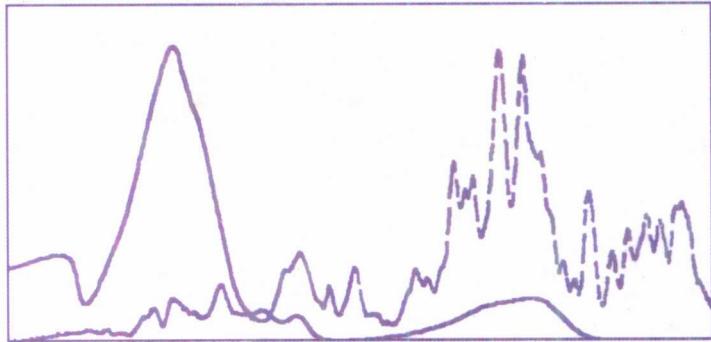


紫外光固化材料

——理论与应用

王德海 江 楠 编著



科学出版社



紫外光固化材料

——理论与应用

王德海 江 根 编著

科学出版社
2001

内 容 简 介

本书以紫外光固化材料的组分及品种为主线,系统地论述紫外光固化的化学原理及应用问题,同时介绍国内外在这一领域的最新研究成果.全书共两篇10章:基础理论篇包括光引发剂、单体、预聚物和主要添加剂等成分的作用原理及特点;应用篇包括紫外光固化的涂料、油墨、黏合剂的研究和应用以及固化设备等内容.

本书可供从事辐射固化的涂料和油墨领域研究、开发、生产、应用的科技人员及高等学校相关专业的高年级学生、研究生、教师参考.

图书在版编目(CIP)数据

紫外光固化材料——理论与应用/王德海,江 楠编著.-北京:
科学出版社,2001

ISBN 7-03-009294-5

I . 紫… II . ①王…②江… III . 涂料-交联剂
IV . TQ630.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 15014 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮 政 编 码: 100717

<http://www.sciencep.com>

西 原 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 8 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

2001 年 8 月第一次印刷 印张: 11

印数: 1—2 500 字数: 300 000

定 价: 28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

序 言

紫外(UV)固化技术是一项节能和环保型新技术. 它完全符合“3E 原则”. 所谓 3E, 即 Energy, 节省能源, 在紫外固化中不必对基材进行加热, 一般紫外固化能耗为热固化的 1/5; Ecology, 生态环境保护, 紫外固化材料中不含或只含少量溶剂, 同时紫外固化所用能源为电能, 不燃油或燃气, 无 CO₂ 产生, 故紫外固化被誉为“绿色技术”; Economy, 经济, 紫外固化装置紧凑, 流水线生产, 加工速度快, 因而节省场地空间, 劳动生产率高, 紫外固化工艺保证涂层更薄, 并有优良的性能, 从而减少原材料消耗, 有利于降低经济成本. 紫外固化技术由于具有上述优点, 在生产应用中显示出强大的生命力. 自 1946 年美国 Inmont 公司取得第一个紫外固化油墨专利, 1968 年德国 Bayer 公司开发了第一代紫外固化木器涂料, 紫外固化技术在世界上获得迅速发展. 目前已广泛地应用在涂料、油墨、黏合剂、印刷版材、电子工业、微细加工和快速成型等许多领域.

我国虽在 20 世纪 70 年代初就开始了紫外固化木器涂料的研究和开发工作, 但由于当时原材料缺乏, 光源和固化设备不能配套, 加上有关技术人员对紫外固化的专业知识和经验比较缺乏等原因, 研究开发工作困难重重, 不久即相继下马. 进入 90 年代, 由于改革开放, 引进了国外先进的紫外固化技术、材料和设备, 推动和促进了我国

紫外固化产业的发展.据1998年不完全统计,国内引进和国产带有紫外固化装置的竹木地板生产线和PVC装饰板生产线各有200多条,印刷品紫外上光生产线400多条,其他各种不同类型的涂装生产线近百条.1999年以后,由于环保意识的加强及高新技术的发展,紫外固化技术发展势头更猛,生产量以翻番的速度增长,研制和生产单位也愈来愈多.许多人迫切需要学习紫外固化知识,掌握紫外固化技术.

1993年辐射固化分会成立后,为了给欲进入此领域的技术人员提供紫外固化的基本知识,满足在紫外固化领域内工作的科技工作者进一步学习紫外固化技术的要求,分会曾举办过多次学习班,取得了很好的效果.但我们也发现有关紫外固化的专业参考书太少,不利于自学和工作时参考,这对光固化技术的迅速推广是十分不利的.王德海教授和江棟教授在紫外固化领域工作近20年,积累了丰富的资料和经验,精心编写成《紫外光固化材料——理论与应用》一书,弥补了这一不足.本书理论和实践相结合,系统地论述了紫外固化的化学原理及应用问题,并介绍了国内外的一些最新研究成果,内容十分丰富,是从事紫外固化工作的科技人员,特别是从事紫外固化涂料和油墨的科技人员的一本极有价值的参考书,它的出版将对紫外固化事业在我国的发展作出应有的贡献.

我十分高兴地将此书推荐给读者.

洪啸吟

2001年4月

于清华大学

前　　言

自 1985 年起,本书部分编者与原电子部第八研究所的同志合作,对 UV(ultraviolet, 紫外光)固化技术在光通信领域的应用开展了广泛而深入的研究,并且成功地开发出了石英光导纤维系列涂料,该系列涂料已在国内外的多个工程及研究项目上加以实际应用。虽然由于种种原因,到目前为止该系列涂料还没有形成规模化生产能力,但自此以后,在包括国家“九五”攻关项目“金属、塑料基 UV 固化涂料的研制”和安徽省教育厅重点科研项目“UV 固化光纤着色涂料的研制”在内的若干科研项目的支持下,10 多年来,不间断地进行着 UV 固化材料领域的研究和开发工作,也取得了一定的成果。与此同时,也积累了许多相关资料。自 1998 年 10 月至 1999 年 9 月,本书主编王德海博士作为公派高级访问学者赴德国 Forschungsinstitut fuer Pigmente und Lacke 进行了为期一年的与 UV 固化及颜料改性有关的研究工作,颇有心得,也带回了国外在该领域研究、开发的最新动态。

进入 20 世纪 90 年代以后,UV 固化在我国已形成了迅速发展的良好局面;然而,另一方面,我们在实践中也发现国内至今尚无一本适合我国国情的 UV 固化材料方面的专门著作。这同 UV 固化技术的蓬勃发展和应用领域的不断扩大的形势是非常不协调的。由此,编者产生了将自己的科研心得与所收集的资料整理成书,与广大 UV 固化技术工作者分享的想法。这得到了科学出版社的大力支持与关心。

本书主要是作者根据国内外近 20 多年来在 UV 固化材料方面的研究资料整理而成,也适当介绍了编者自己的研究成果。编者衷心地期望,本书能够为感兴趣的读者提供及时而富有意义的信息。

全书分二篇共十章。前五章为理论部分，在介绍了 UV 固化的基础知识以后，对 UV 固化材料的几个主要组分——光引发剂、活性稀释单体和齐聚物进行了系统的讨论。该篇内容以理论为主，同时也介绍了相关的应用知识及国内外厂商开发的典型产品。后五章为应用部分，第六至第八章分别阐述 UV 固化的涂料、油墨和黏合剂。其中列举了若干国内外在相关领域成功应用的实例，相信会对从事 UV 固化材料研究和开发工作者有一定的帮助。第九章则介绍了 UV 固化所用的光源设备。作为附录，第十章列入了一些编者认为有参考价值的内容。

应说明的是，尽管编者希望尽可能全面、系统地介绍与 UV 固化有关的理论特别是实际应用方面的知识，也希望本书对 UV 固化材料研究与开发的实际工作者、管理人员以及包括高年级大学生和研究生在内的不同层次的读者均有所帮助，但由于 UV 固化材料是一门涉及化学（辐射化学、高分子化学、高分子物理、表面化学、有机化学、分析化学）、物理（光学、颜色学、流变学、力学）、材料科学和相关工艺学的综合性很强的学科，对于仅仅约 30 多万字的一部专著来说，它不可能是包罗万象的，只能摘其要而舍其次。同时，因为编者水平所限，加之时间仓促，错误之处，在所难免。编者热忱希望读者提出批评和建议，以便再版时改正。

需要强调的是，尽管编者力求向广大读者提供尽可能详细准确的数据、结论及其来源，但是由于众所周知的原因，本书编者无法保证所有的数据都准确可靠，尽管所引用的文献资料绝大部分都来自国内外公开出版物。事实上，编者已经发现一些报道内容相互不一致的现象，比如对于某公司紫外灯的能量分布情况的报道就有不同的说法。这一方面说明，有关 UV 固化研究还有很多的内容值得深入进行下去；另一方面，也给读者带来了相当的困惑。遇到这样的情况，编者将尽可能地全面反映实际情况；但是很显然，编者不可能对所有的引用数据都加以核实。因此，本书所提供的数据和配方仅仅只有借鉴和参考的价值，这一点要请读者特别注意。

本书第一、五、六、八、九章由王德海撰写，第二、三、四、七章由

江根撰写,第九章的部分内容及第十章由江哲撰写.全书由王德海最后定稿.

本书的出版得到了原煤炭部跨世纪学术带头人基金及安徽省教育厅对王德海教授的部级跨世纪学术带头人计划的大力支持.可以说,没有这些支持,本书的出版是不可能的.在此深表感谢.

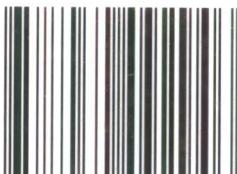
作 者

2000年2月于淮南

(O-1355.1101)

责任编辑：操时杰 封面设计：王 浩

ISBN 7-03-009294-5



9 787030 092946 >

ISBN 7-03-009294-5 / O · 1355

定 价：28.00 元

目 录

序言

前言

第一篇 基础理论

第一章 绪 论	1
1.1 什么是 UV 固化材料	1
1.2 UV 固化材料的应用领域	3
1.3 UV 固化的工艺特点	6
1.4 UV 固化的研究方法及内容	7
1.5 UV 固化的研究、应用现状及前景	9
参考文献	10
第二章 光引发剂	11
2.1 预备知识	11
2.1.1 原子光谱与原子结构	11
2.1.2 分子结构	15
2.1.3 辐射与物质的相互作用	25
2.1.4 化学反应和自由基	27
2.1.5 光引发剂和光敏剂	28
2.2 光引发剂的引发机制	29
2.2.1 分裂型引发剂	30
2.2.2 提氢型引发剂	36
2.2.3 含硫及其他原子引发剂	40
2.3 常用的光引发剂	60
2.4 阳离子光引发体系简介	60
2.4.1 引言	60

2.4.2 阳离子光引发剂	63
2.5 影响光引发效果的若干因素.....	66
2.5.1 光引发剂浓度和涂层厚度的影响	66
2.5.2 活化剂的影响	68
2.5.3 敏化作用.....	69
2.5.4 选择光引发剂的原则	69
2.6 氧的抑制作用及其克服方法.....	70
2.6.1 氧抑制的原理	71
2.6.2 解决氧抑制的几条途径	72
2.6.3 小结	75
2.7 光引发剂的发展方向.....	76
2.7.1 可见光光引发剂	76
2.7.2 高分子型光引发剂	80
2.7.3 水基光引发剂	81
2.7.4 混合引发体系	82
2.7.5 小结	83
参考文献	83
第三章 单 体	85
3.1 概述.....	85
3.2 非活性单体.....	87
3.3 活性单体.....	87
3.4 选择单体的基本原则.....	88
3.5 单官能单体.....	89
3.5.1 乙烯基单体	89
3.5.2 单官能丙烯酸酯	90
3.6 双官能单体.....	92
3.6.1 二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	93
3.6.2 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)	93
3.6.3 双酚 A 二丙烯酸酯(DDA)	94
3.6.4 三缩四乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)	94

3.6.5 其他双丙烯酸酯	94
3.7 三官能单体	94
3.7.1 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	95
3.7.2 季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)	95
3.8 官能度更高的单体	96
3.9 常用单体小结	96
3.9.1 常用单体的一般性质及其影响因素	96
3.9.2 烷氧基化的丙烯酸酯类单体	98
3.10 乙烯基醚类单体	99
3.10.1 常见乙烯基醚的结构与性能	99
3.10.2 乙烯基醚的应用	100
参考文献	105
第四章 预聚物	106
4.1 概述	106
4.2 环氧丙烯酸酯	107
4.2.1 双酚 A 环氧丙烯酸酯	108
4.2.2 酚醛环氧丙烯酸酯	110
4.2.3 环氧化油丙烯酸酯	112
4.2.4 酸及酸酐改性环氧丙烯酸酯	113
4.3 聚氨酯丙烯酸酯(PUA)	117
4.3.1 PUA 的制备	117
4.3.2 PUA 的性能	120
4.3.3 PUA 的特点及应用	127
4.4 聚酯丙烯酸酯	128
4.4.1 聚酯丙烯酸酯的制备	128
4.4.2 聚酯丙烯酸酯的应用	129
4.5 不饱和聚酯(UPE)	130
4.5.1 UPE 的制备	130
4.5.2 影响因素	131
4.5.3 UPE 的应用	132

4.6 聚醚丙烯酸酯	132
4.7 其他类型的预聚物	133
4.7.1 有机硅预聚物	133
4.7.2 超支化预聚物	136
4.7.3 阳离子光固化体系的预聚物	137
参考文献.....	140
第五章 UV 固化有色体系的基本性能	142
5.1 颜色与颜料	142
5.1.1 颜色与化学结构	142
5.1.2 颜色物理学	144
5.1.3 着色料的种类	151
5.1.4 颜料特性综述	153
5.2 流变性能	156
5.2.1 黏度与流体	156
5.2.2 影响黏度的因素	157
5.3 分散	158
5.3.1 分散原理	159
5.3.2 基料的影响	160
5.3.3 温度的影响	161
5.3.4 分散过程中的黏度变化	162
5.3.5 分散的技术和设备	162
5.4 UV 固化材料的着色	163
5.4.1 着色料混合原理	163
5.4.2 色彩配方准则	166
5.4.3 UV 固化用颜料	167
5.4.4 白色颜料的紫外固化	169
5.4.5 含有酞菁蓝颜料的 UV 固化	173
5.4.6 含有其他颜料的 UV 固化	173
5.5 颜色体系的贮存稳定性	174
参考文献.....	176

第二篇 应用

第六章 UV 固化涂料	178
6.1 概述	178
6.2 木器用 UV 固化涂料	179
6.2.1 不饱和聚酯体系	180
6.2.2 丙烯酸酯体系	181
6.3 纸基 UV 固化罩光清漆	186
6.4 UV 固化金属基涂料	189
6.5 UV 固化光纤涂料	191
6.5.1 引言	191
6.5.2 光纤涂料的类型及配方设计	194
6.5.3 UV 固化的光纤着色涂料	200
6.6 塑料基 UV 固化涂料	204
6.6.1 汽车工业上的应用	204
6.6.2 耐磨涂料	205
6.6.3 金属化层的底漆和面漆	206
6.6.4 典型配方示例	206
6.7 音像工业用辐射固化涂料	210
6.8 阳离子 UV 固化涂料体系	210
6.8.1 阳离子涂料的应用	210
6.8.2 应用阳离子涂料需注意的问题	212
6.8.3 阳离子光固化的发展趋势	214
6.9 UV 固化粉末涂料简介	214
6.9.1 引言	214
6.9.2 UV 粉末涂料的制造和应用	216
6.10 水性 UV 固化涂料	218
6.10.1 水性 UV 固化涂料的分类及特性	219
6.10.2 水性 UV 固化涂料的一般组成	219
6.10.3 水性 UV 固化涂料的应用领域	223

参考文献	223
第七章 UV 固化油墨	225
7.1 概述	225
7.1.1 油墨的组成和类型	225
7.1.2 UV 固化油墨的优点与不足	226
7.2 UV 固化油墨主要组分的选择	228
7.2.1 树脂的选择	229
7.2.2 活性稀释单体的选择	230
7.2.3 光引发剂的选择	232
7.2.4 活化剂的选择	234
7.2.5 稳定剂的选择	235
7.2.6 颜料的选择	235
7.2.7 添加剂的选用	236
7.3 UV 源的选择	236
7.4 不同用途的 UV 固化油墨	239
7.4.1 纸基 UV 固化油墨	239
7.4.2 UV 固化丝网油墨	244
7.4.3 塑料基材用 UV 固化油墨	247
7.4.4 金属装饰用 UV 固化油墨	250
7.4.5 若干 UV 固化油墨和涂料配方	252
7.5 印刷品罩光用 UV 固化涂料	257
7.5.1 齐聚物和单体的选择	260
7.5.2 光引发剂的选择	261
7.5.3 光活化剂的选择	262
7.5.4 UV 固化罩光清漆用的其他原料	262
参考文献	263
第八章 UV 固化的黏合剂	264
8.1 黏合与破坏	264
8.1.1 黏附的本质	264
8.1.2 黏接的破坏形式	267

8.1.3 影响黏合强度的因素	267
8.1.4 影响聚合物强度的因素	269
8.2 UV 固化黏合剂	272
8.2.1 影响 UV 黏合剂性能的因素	274
8.2.2 反应性单体的影响	275
8.2.3 吸收水分的影响	277
8.2.4 添加剂的影响	278
8.2.5 丙烯酸酯预聚物的影响	279
8.3 UV 固化黏合剂的应用	281
8.3.1 装配黏合剂	281
8.3.2 压敏黏合剂	283
8.3.3 层压黏合剂	285
8.3.4 喜氧黏合剂	289
8.4 小结	290
参考文献.....	290
第九章 UV 固化设备	291
9.1 UV 光源与 UV 固化	291
9.1.1 灯具与 UV 固化	291
9.1.2 影响固化的灯因素	292
9.1.3 固化介质的光学特性	293
9.2 UV 固化设备组件	293
9.2.1 UV 光源	294
9.2.2 反射器	304
9.2.3 冷却	307
9.2.4 辅助设备	309
9.3 固化设备的选择	310
9.3.1 灯效率	311
9.3.2 运行费用	311
9.3.3 红外的生产	313
9.3.4 灯具启动时间	313

9.3.5 波长变化	313
9.3.6 灯具长度-功率的可变性.....	313
9.3.7 能量	314
9.4 UV 固化设备的发展趋势	314
参考文献.....	315
第十章 附录.....	316
10.1 辐射固化的毒性问题.....	316
10.1.1 UV 固化技术的人身伤害	316
10.1.2 UV 固化材料	317
10.1.3 降低刺激的危险性	319
10.2 原料和产品的储存及安全使用问题.....	319
10.2.1 储存	320
10.2.2 使用	321
10.3 有关性能测试.....	322
10.3.1 酸值	322
10.3.2 碘值	323
10.3.3 环氧值.....	326
10.3.4 异氰酸酯	329
10.3.5 固化程度	331
10.4 重要名词英文缩写和索引.....	332
参考文献.....	335