

中国纺织工程学会
染整专业委员会
94年雕刻、制网学术讨论会

上海论文、交流资料 号

水性感光胶的理论探索和发展

单位 中国纺织大学 作者 周 钊

内 容 提 要

本文作者总结了二十多年从事水性感光胶的经验教训提出对水性感光胶的基本设计思想,由光敏体系和粘合体系组成,分别对重铬酸盐体系及非铬型体系作了理论探索,并对影响感光的若干因素作了讨论。进一步介绍了AR系列感光胶的配方、制造方法以及影响感光胶质量的因素。最后作者介绍了研制新一代感光胶120系列的设想并对其产品作了介绍。

一九九四年五月

水性感光胶的理论探索与发展

周 钹

中国纺织大学纺化助剂发展中心

周钹纺织化学科技实业公司

一、前 言

圆网印花是六十年代后兴起的印花技术，正以独特优势取代传统滚筒印花，并以方兴未艾之势继续发展；它的应用范围很广，可以用于纺织品、塑料薄膜及合成皮革。

感光胶作为圆网印花的主要助剂，它应具有下述三个必要条件：

1、它为水分散性；显像剂又是水，经济安全。

2、它作为成膜剂，其薄膜性能应具有下列性能：

(1) 与筛网有很高的粘合力；

(2) 能忍受刮刀切力而不致剥落、分离；

(3) 薄膜要求坚韧、耐疲劳、耐酸、耐碱、耐化学药品。

3、它具有较高的解象力，印花效果精细鲜明。

目前，国外主要是荷兰Stork公司的系列SCR感光胶，二十多年垄断国内市场。德国、瑞士、法国、意大利、日本等国也有感光胶问世。

七十年代中，上海第三印染厂从荷兰引进了我国第一台圆网印花机，作者当时的厂长马东侠总工程师的协作，组成了华纺、三印、常州东风印染厂、苏州丝绸印花厂的攻关小组。经过半年多的努力，由纺工部组织鉴定，达到荷兰SCR51、SCR55水平，填补了国内空白。一直到八十年代中期还是国内唯一的商品。在这同时，荷兰第二代感光胶SCR100问世，作者则也相应地研制了AR105、AR110胶。北京、南通、成都等地先后也制成了感光胶，形成竞争局面。AR系列感光胶得一些好评，但也听到了很多批评意见。在新的形势下，作者认为有必要研制新一代感光胶。今天则向大会推荐第三代AR120感光胶。

众所周知，雕刻制网为印染工业中的高技术，随着照相制板、激光制板、电子

配色等高精技术的发展,该行业成为引进国际最新高精技术的最好最快的行业,走在时代前列。随着科技的提高和发展,必然伴随体制改革。1986年华诚公司在深圳建立了制网中心,集中先进仪器、设备组成精优专才,为印染技术服务。作者曾参观过深圳该公司,深信这朵奇葩,必将蓬勃发展,并带动印染工业现代化,其意义是深远的。事实已经证明了这一点。

二十年来,作者先后制成AR系列感光胶外,还制成AR301绝缘树脂,AR200干法重氮感光胶片,AR207湿法重氮感光胶片,AR209重氮感光树脂、AR217平网感光胶以及配套系列助剂。获得国家发明专利、部、市级奖多项。在此同时建立感光材料新学科,培养了多名感光学科研究生,进行了系统的理论研究。

随着改革开放的深入,作者吸取了经验教训,为了更好地开发新产品,参与市场竞争,成立中纺大纺织助剂发展中心,创办了周纺纺织助剂科技实业公司,并与著名的国家二级企业,上海热处理厂联合成立周纺纺织感光材料公司,针对AR105及AR110不足之处,研制成功AR120系列感光胶,经过数十家工厂的试用,已达到预期效果,并已正式投产,竭诚欢迎诸同仁多层次、多方位合作,共同为我国印花工业更上一层楼而努力。

在本文中,作者从设计思想,主要组成,影响感光质量若干因素作了介绍,并回顾AR系列感光胶的发展过程。藉此抛砖引玉,欢迎协作易教。

二、基本设想

水溶性感光胶以聚乙烯醇重铬酸盐及聚乙烯醇重氮体系使用最为广泛^{[1][2]},但它们经烘焙后膜变脆,不能应用于圆网印花工艺。为了解决上述矛盾,笔者认为以聚乙烯醇为外相,选择一个憎水性粘合剂作为内相,这种复合材料有可能既有水溶性又具有优良的物理性能,其示意图设想如图1所:

水相感光胶一般是由感光体系和粘合剂体系通过乳化技术研制而成,随着粘合剂不同,可制成不同产品。

我们设计圆网感光胶,粘合剂采用环氧树脂,平网感光胶采用聚醋酸乙烯酯及其共聚物,绝缘树脂则采用酚醛型环氧树脂,重氮感光胶片则采用1608树脂。

感光体系一般是由光敏剂和有机胶体组成的，以水为介质，藉紫外光灯（380~420 μm ）为光源，在光的照射下，通过光敏交链，成为不溶性网状结构，从而达到制板目的。

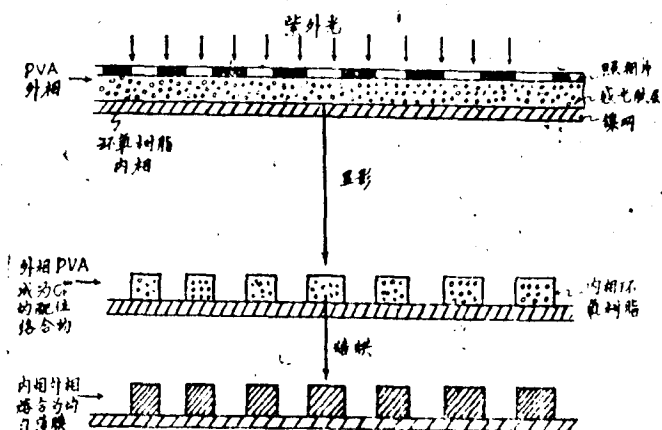


图1 水溶性感光高分子成膜过程示意图

(1) 感光体系的选择原则，光敏剂和有机胶体，却应该是水溶性的，曝光时间应控制在一分钟之内，要有一定的分辨率，容易被水显影，储藏稳定性要好。

(2) 粘合体系的选择原则：这类体系选择的原则，主要视感光材料的要求而不同。例如金属圆网的要求是对金属要有强的粘合力，耐上百次的应力的作用后，膜不破不裂及耐化学腐蚀。

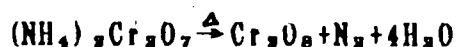
(3) 乳化条件的选择：乳液必须稳定，外相是PVA，内相是环氧树脂，阴干后仍旧保持内相被外相包围成稳定的乳液体系，这样才能显象清晰，没有塞网现象。

三、重铬酸盐型感光体系

重铬酸盐、聚乙烯醇体系，目前仍广泛应用于圆网感光胶，荷兰Stork公司SCR体系，法国的FR感光胶及意大利感光胶，却是采用重铬酸铵作光敏剂，这是很明显的，重铬酸盐与PVA光敏生成以铬离子为中心的配位化合物能与金属镍网生成很强的离子键粘合力。

(1) 重铬酸盐及其光敏机理

感光用的重铬酸盐，最常用的是铵盐 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，加热到180 $^{\circ}\text{C}$ ，激烈分解成 Cr_2O_3 及 N_2 。



重铬酸铵，其结晶对光、热并无反应，其水溶液在15℃时，每100cc溶解30.8克，在30℃每100cc溶解89克，其溶解度相当大，则有利于镀层干燥时，不致结晶而出。此外，重铬酸铵的pH值为4.5，也低于Na、K盐。

重铬酸钾溶解时需加 H_2SO_4 ，光敏速度低于铵盐。

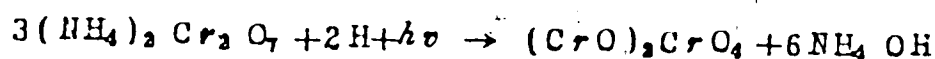
重铬酸钠一般不常用，纯度不高，灵敏度也差，Cox等人作了下列试验。

表1 不同重铬酸盐的光敏效果

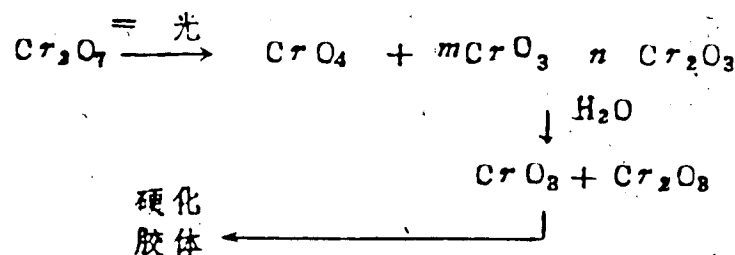
重铬酸盐	阿拉伯树脂	蛋白	鱼胶
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100	100	100
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	72	100	100
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	46	20	65
K_2CrO_4	0	0	12
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	100	28	100
Na_2CrO_4	0	0	12

从上表可知，重铬酸盐的形式不同，则光敏效果也不同。

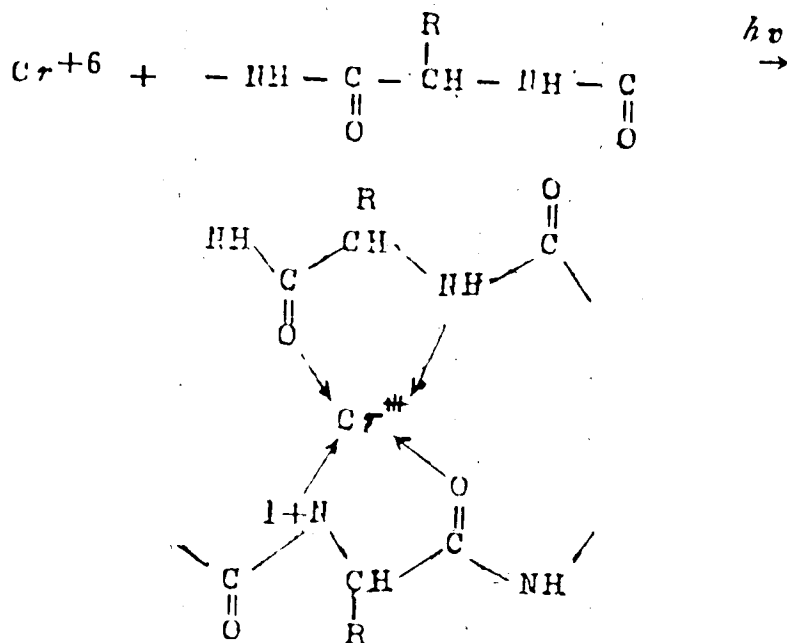
Eder关于重铬酸铵光硬化的机理作了大量研究工作，提出了下列论点。



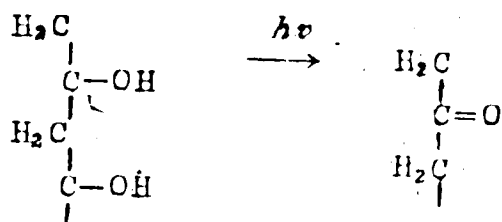
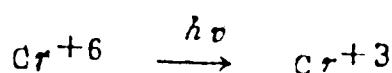
生成的 $(\text{CrO})_2\text{CrO}_4$ 与有机胶体生成络合物而成不溶物。



日本菊池等人研究了明胶 + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 光敏机理



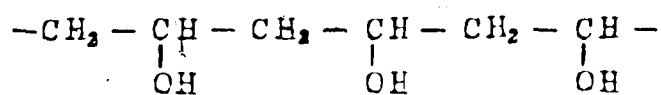
关于聚乙烯醇 + $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 光敏机理，尚未明了，但下列过程，还是可信的。



Cr^{+3} 与 PVA 生成配位络合物，不溶于水。

(2) 聚乙烯醇 [6] [7]

聚乙烯醇的分子结构



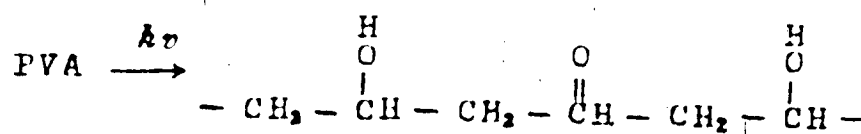
实际上是并不这样简单，分子结构有头头结构、头尾结构、枝链、空间规整性

等等。

聚乙烯醇是从聚醋酸乙烯水解而得，如控制水解，可得各种用途的聚乙烯醇，例如醇解度99.5%以上作为纺织原料，醇解度86-88%左右，可作浆料。

作为感光作用^[14]要求醇解度78.8-89%，聚合度200-2300。较好的范围醇解度86-89mol%，聚合度在1400-2300。

关于PVA与重铬酸盐起反应时Duncall作了研究^[15]，在PVA分子结构上通过紫外光发现有 $C=O$ ，而没有 $-COOH$ 。因此PVA感光过程中：



含有少量羰基结构，同时在氧化过程中，发现 $-C-C$ 链断裂。

关于PVA作为乳化剂的机理迄今尚未全部清楚，但部分水解的PVA，是具有降低表面张力的能力^[16]。

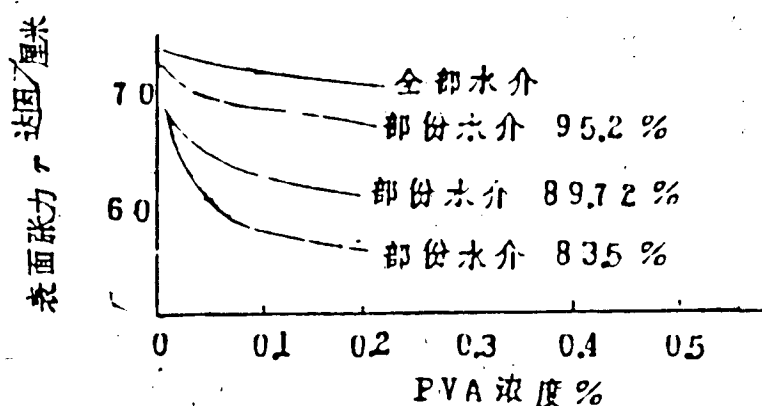


图2 不同PVA浓度的表面张力

从上图2可知水解度愈大，则表面张力下降也较大，Nayuchi^[16]发表了论文，证明在PVA大分子结构上剩余乙酰基团的分布对表面张力的下降也有关系，嵌段

共聚结构较无结构的表面张力大为下降。

关于PVA的保护胶体的性质，减少水解度和增加剩余乙酰基基团的嵌段分布，都能达到增加PVA的保护胶体性质。

表2 不同水解条件PVA规格性

	皂化所用溶剂			乙酰基团 mol%	碘吸附 光密度	保护胶 体性质
	甲醇	苯	水			
A	80.7	0	3.2	10.28	0.05	1.4
B	64.8	16.1	3.2	10.15	0.01	2.5
C	48.5	32.2	3.2	9.23	0.15	3.3
D	32.5	48.3	3.2	10.45	0.41	3.3

关于聚乙烯醇的粘度稳定性^[10]完全水解的聚乙烯醇在储藏期间，粘度逐渐增大，最后成凝胶。随温度的降低，浓度增加，则粘度增加。

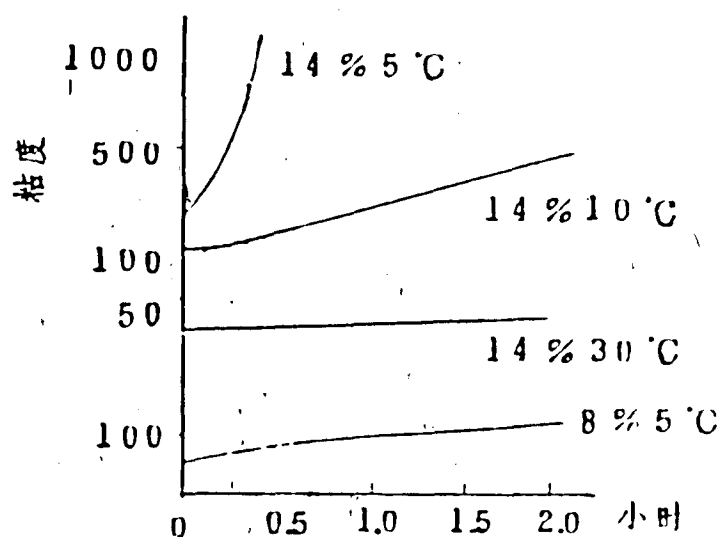


图3 不同水解度PVA的粘度行为

聚乙烯醇的粘度稳定性还决定于溶液的热行为。

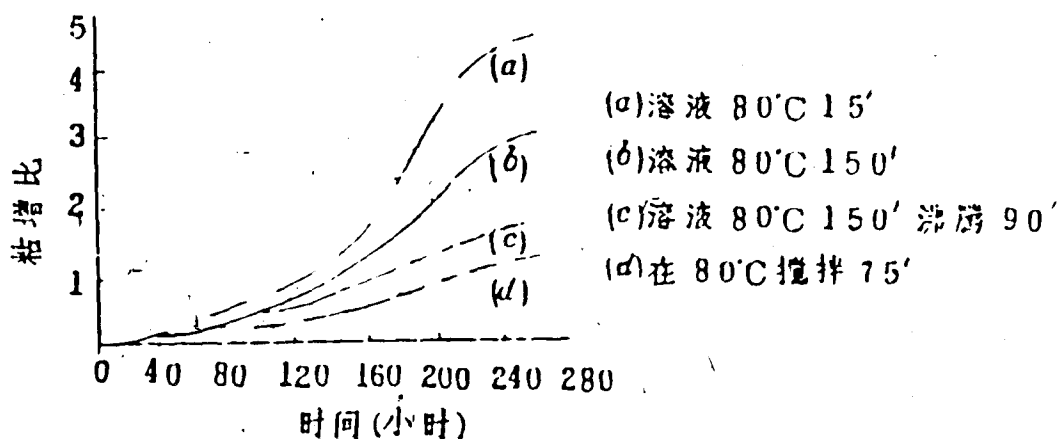


图4 PVA溶液的热行为与粘增比关系

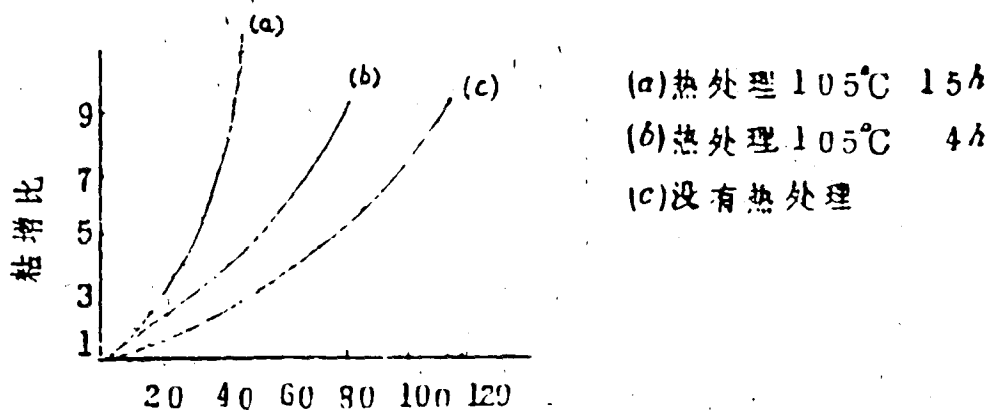


图5 PVA热处理温度与粘增比关系

从上述二图可知，PVA溶液在80°C加热时间愈长，则粘度愈稳定，搅拌效果更见显著，说明PVA大分子链的-OH互相形成的H键交联点被打碎，而自由存在。

热处理条件愈激烈，则溶液愈不稳定，这也说明PVA在溶解前大分子链的分布情况及结晶度对溶液的粘度稳定性是有影响的。

为了维持PVA溶液粘度稳定性，可添加稳定剂，添加有机试剂如甲醇、丙酮、乙二醇、DMSO将减少粘度的稳定性，但异丙醇和丙醇，证明有一定的稳定性，其他如异丁醇、正丁醇、吡啶、环己酮及苯酚，都有明显的粘度稳定性，无机物如NaCl、Na₂SO₄、NaH₂PO₄、NaOCOCH₃是不利粘度稳定性，但Ca(SCN)₂、NaSCN及N

H_4SCN 有明显的粘度稳定效果。硼酸和硼砂，能使PVA增稠及凝胶化。

(3) 影响感光的几个因素

a) 重铬酸铵的效应

重铬酸离子对光敏效应有明显的影响，灵敏度的增大与铬酸浓度成正比。

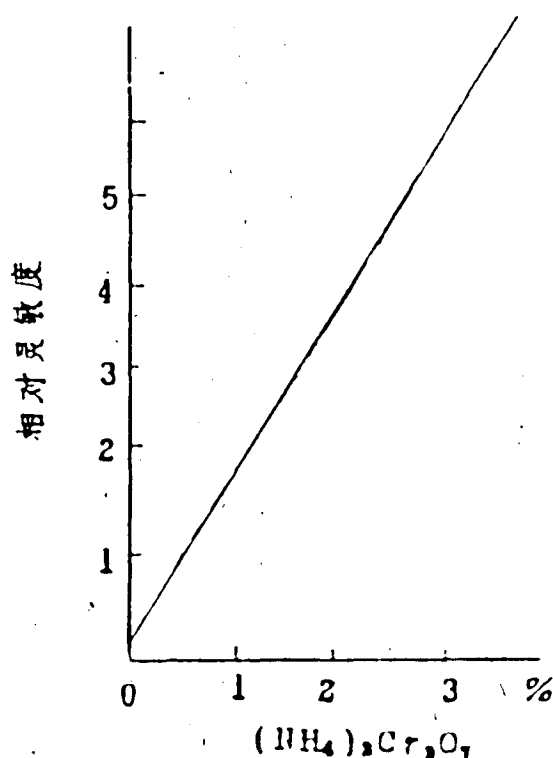


图6 重铬酸铵溶液浓度不同的相对灵敏度

在实际应用中，重铬酸铵和PVA的比例在1:20到1:2之间，如果浓度太大往往产生表面结晶，此种表面结晶，往往阻止光敏交链继续进行，为此应洗去表面结晶。

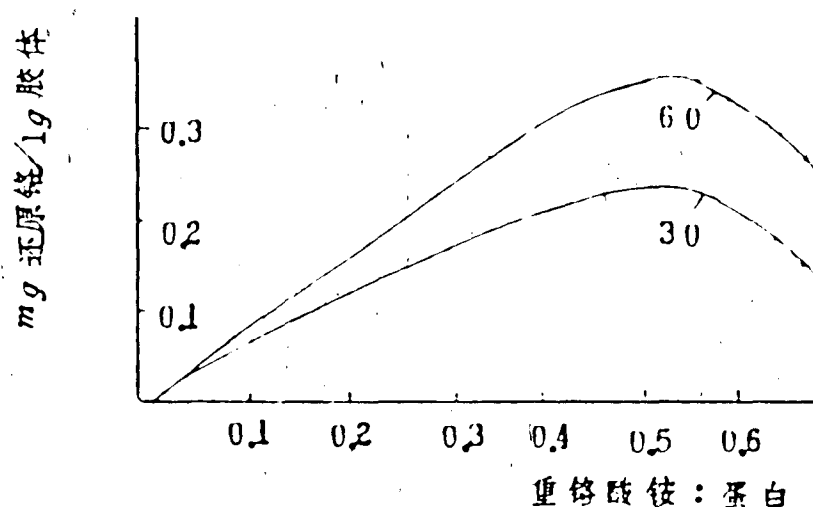
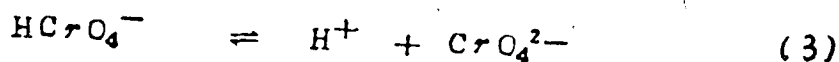
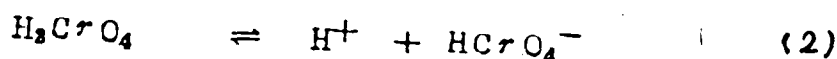
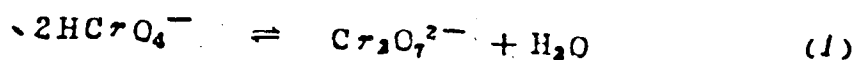


图7 重铬酸铵与蛋白不同比例对光敏速度的关系

上图说明，重铬酸铵：蛋白 = 1 : 1 时，光敏速度最快，之后逐渐下降。光照射时间长，还原铬的量也增加了。

b) pH 效应



从 (2) (3) 式知 HCrO_4^- 浓度取决于 pH 值。重铬酸铵胶体的光硬化反应主要取决于 HCrO_4^- 的浓度，因此 H^+ 浓度影响光敏速度。

如在重铬酸盐中加 NaOH 时，反应如下式：

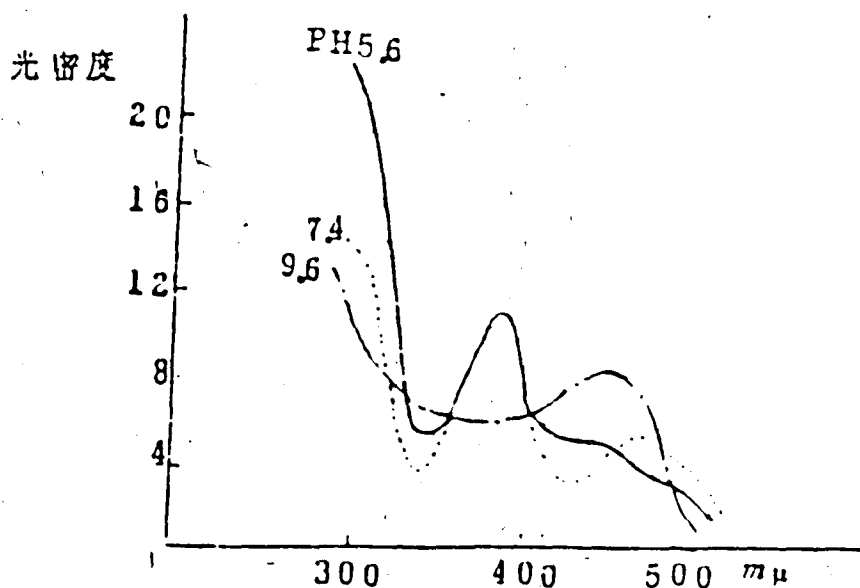
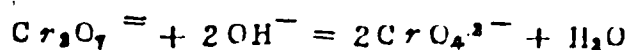


图 8 不同 pH 下重铬酸盐、PVA 的紫外光谱图

从上图在紫外光区域 360 ~ 400 mμ 之间，pH 值愈低，则有较大的吸收

值，pH到9.6时已无吸收峰，说明此时已无感光作用了。

c) 涂层的厚度

涂层的厚薄对感光影响很大，配制的感光胶粘度大时，涂布所成薄膜，其厚度也较大，因为不溶化是从表面开始到深处，表面在光敏固化后，形成一过滤层，吸收了部分入射光，由于吸收光的削弱，而导致曝光时间大大拉长，如超过一定厚度则内部深处无法固化，而表面固化过度，形成剥皮现象。为了缩短感光时间，膜应该薄一些为是。

d) 相对湿度含量

重铬酸盐的还原反应是一个离子反应，因此光硬化反应需要少量水份，在干燥过程中，看上去所有水份都蒸发，实际上还存在微量水份，相对湿度愈大，则相对灵敏度也愈高。但是相对湿度过份大时，薄膜结构相应地松懈，薄膜的牢度也差。光硬化的速度，在60%相对湿度时较30%几乎大一倍，完全脱水和完全膨化的涂层，是几乎没有任何光的灵敏反应。

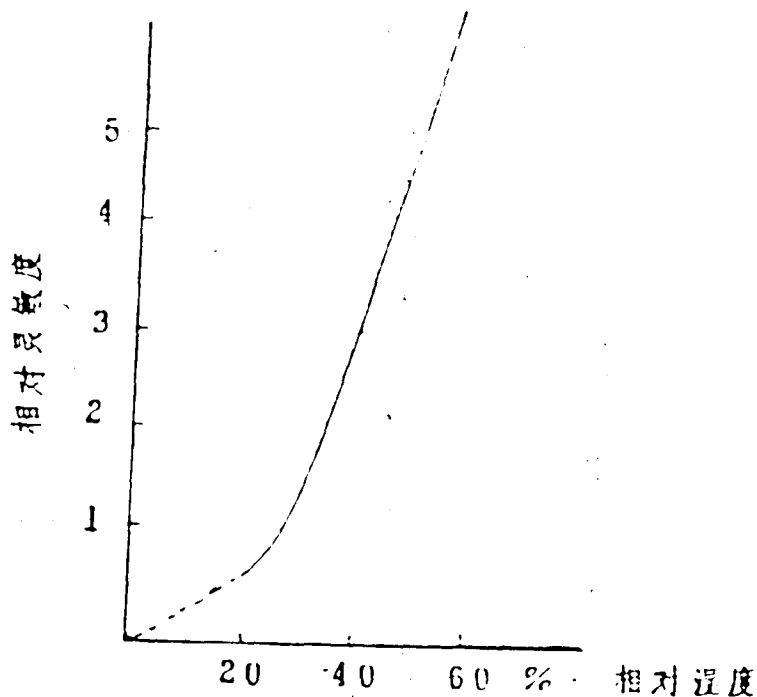


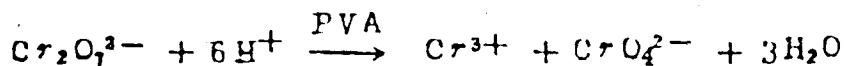
图9 在不同相对湿度下光敏体系的灵敏度

影响感光效果，除了上述四个因素之外，与温度的影响也很大，如在高温高湿的环境下，感光速度快，暗流也快，往往导致塞网。总之在进行感光操作时，辩证

地控制温度、相对湿度、重铬酸铵浓度、涂层厚度以及pH值等五个因素，是搞好感光的关键。

(4) 暗流效应

重铬酸铵、聚乙烯醇溶液，在暗处也能发生反应，此反应可以用下式表示：



在正常情况下，此反应相当慢，但pH对暗流影响很大，pH值小，则暗流效应将增加。

(5) 影响光硬化速度的因素

$$\text{反应速率} = \frac{kTf(C_1 C_2 C_3 \dots)}{h.f(C_A C_B \dots)} e^{-\frac{E}{RT}}$$

k、h、R为物理常数

T为绝对温度

C_1 、 C_2 反应物的浓度函数

C_A 、 C_B 反应产物的浓度函数

E活化能

从上式可知，光硬化速率与温度成正比，与反应物的浓度成正比，与反应产物的浓度成反比。

光敏交链时， H^+ 离子和 H_2O 都参加了反应，因此 H^+ 离子的浓度和 H_2O 的浓度，都与光硬化速度成正比。

如果在一定浓度的条件下，提高pH值，降低温度和相对湿度，则光硬化速度将减少。

在感光过程中掌握pH值、温度、相对湿度三个值的任何一值，都可减少暗流，暗流对工艺是有害的。

(6) 提高灵敏度的方法

为了提高灵敏度，往往加入各种试剂可以达到目的，但是当提高光硬化的灵敏度时，相应加快了暗流的速度，因此限制了它的应用。

加入金属盐，氯化镁、氯化铜等，也可加入苯胺盐酸盐，甲基胺盐酸盐等，都能加快速度倍数。

吡啶重铬酸盐是将吡啶加重铬酸以不同比例混合，可得到不同灵敏度的感光材料，缩短曝光时间 $1/3$ 。

采用还原剂，也可加快速度，如采用亚硫酸钠，则直接还原重铬酸离子而失效，但采用温和的还原剂如同苯二酚、氢醌、硫脲及甲醛等，则可达到提高灵敏度的目的。

Osten研究了不同金属离子在光还原染料存在下，在可见光照射下就能发生光还原反应，例如亚甲基兰还原成醌型，它可作为重铬酸离子的还原剂，它能再氧化到正常状态，电子来源于螯合剂EDTA，就可在全部可见光谱下，发生光硬化反应。

(7) 降低灵敏度的方法

重铬酸-PVA的感光速度是比较慢的，一般情况下不需再降低灵敏度，但是我们在工作中，发现在某些情况下由于光敏速度快，而导致塞网，水洗不清等疵病，则可采用下列各法之一来解决。

(a) 提高pH值，最好缓冲溶液。

(b) 降低重铬酸的浓度。

如上法失效的话，还可加入一种可以和铬盐成结合物的盐，一般是碱金属柠檬酸盐，是可以收效的。

四、非铬型感光体系

为了赶超世界水平，我们必须进一步提高感光胶的质量，对目前用重铬酸盐的光敏体系是不理想的，环氧树脂作为粘合剂工艺也较烦琐，而且需高温焙烘。今后努力方向应该是研究：(1) 无公害的 (2) 低能耗的 (3) 高效而稳定的感光材料。并进一步扩大应用范围。

(A) 光敏体系的设计

重铬酸铵-PVA感光体系，为目前应用得最多的体系，荷兰SCR101、SCR100，法国的ER胶，意大利进口胶，都是PVA-重铬酸铵体系，前

面已经讨论过，铬离子是公害而且对温度、湿度有敏感性不能长期保存，为了解决和提高感光胶的质量，应从下列几方面着手。

(1) 光敏剂的选择

- a) 重氮化合物
- b) 重氮盐、甲醛化合物
- c) 丙烯酸化合物

(2) 有机胶体的选择

- a) 聚酰胺
- b) 聚乙烯醇的接枝变性

(3) 进一步提高乳化质量

乳化技术是一个复杂技术，掌握好温度、二相的粘度、加料速度及搅拌速度等都是重要的因素。为了提高乳化效率，添加一些表面活性剂，也是努力方向。

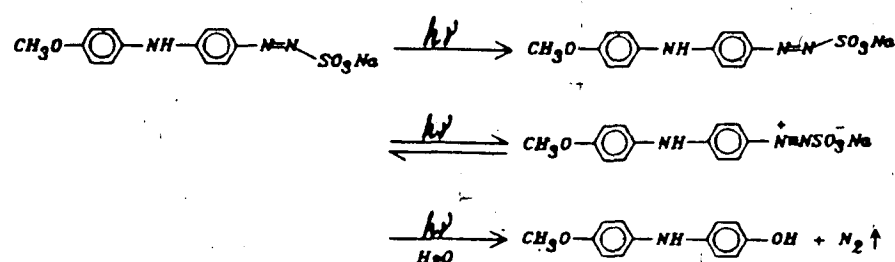
(一) 光敏剂的选择

a) 重氮盐化合物

一般重氮盐和聚乙烯醇或明胶制成薄膜，经过紫外光照射，能使PVA硬化成不溶性PVA。

Yamaoka^{[15][16]}发现单官能团重氮盐虽然具有光硬化性，但光硬化程度较双官能团重氮盐效率差得多。

聚乙烯醇与重氮化合物的光交链反应，是自由基反应。作者研究4-甲苯二苯胺-4-偶氮磺酸盐的光敏机理，通过层析、UV、IR以及DTA-TG，证明反应历程如下：



作者还研究重氮盐金属复盐稳定性，证明光分解反应是异裂反应，并认为铈盐和镉盐更为稳定，进一步研制成功系列重氮胶片，已大批量生产，该项工作得到国

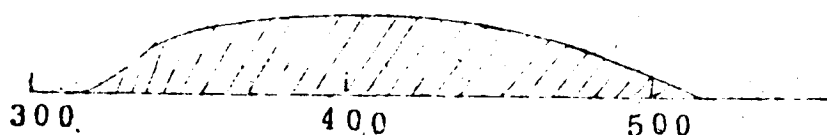
家发明奖，并填补了国家空白。

(b) 重氮树脂

重氮盐与多聚甲醛的缩聚物，目前已广泛应用于平网感光胶，作者试制对-重氮二苯胺与多聚甲醛缩聚物，AR209重氮树脂，已在南汇感光胶片厂与平网胶配套供应。

作者通过IR、NMR研究AR209重氮树脂的大分子结构，认为属于酚醛树脂型。还研究了AR209重氮树脂的溶解性、感光性、热稳定性与分子结构的关系，并从电子云密度分布加以讨论。

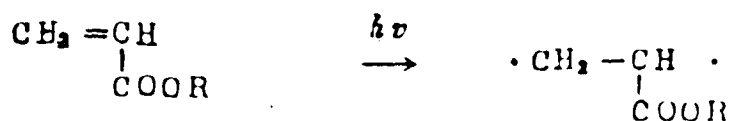
对-重氮二苯胺的多聚甲醛缩聚物的感光区域较宽，从340~520 μ m的范围内，都具有感光性。



作为感光材料，受到光照射部份，重氮盐分解失去亲水性，如果用水显像，则该部份被保留下来，此为正-正拷贝。如果用磷酸，磷酸等预先在金属表面涂布，再涂上重氮盐，则重氮盐与磷酸反应生成水不溶性重氮盐，此种重氮盐经紫外光照射后，分解的重氮盐可溶于正丙醇+水的混合溶剂中，以此混合溶剂为显像剂，即正-负拷贝。

(c) 丙烯酸酯化合物

丙烯酸酯受光照射后，共轭双键激发双键被打开形成自由基交联

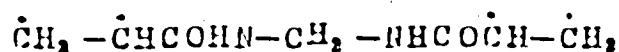


Kodak^[20]采用丙烯酸酯作为光交链剂

它的主要组成是PVA， β -甲基丙烯酸羟乙酯是光交链剂，苯偶姻异丙醚是光敏剂等，由于它是用PVA作为基底，所以是水溶性感光胶。

日本的一份公开专利^[23]，它的配方是：（1） Cr^{+6} ，（2）PVA，（3）单体2-羟乙基甲基丙烯酸酯，（4）胶体砂，这个专利的特点，也是以PVA作为基底，重铬酸盐是光敏剂，较易上马。

应用二个或二个以上的丙烯酰基团，作为光敏交链剂，是目前常用的光敏交链剂，已广泛用于醇溶性变性尼龙的感光材料中。



感光材料的配方^[24]

明胶 15% 水溶液	1.5 ml
单体溶液	
丙烯酰胺	18.0 克
N, N'-亚甲基二丙烯酰胺	0.7 克
水	12 克
氢醌	0.2 克
Fe^{+6} (0.01 M)	4 ml
十二烷基磺酸钠	0.1 克

由于明胶是水溶性树脂，所以可用水显像。

（二）有机胶体的选择

a) 聚酰胺

聚酰胺种类很多，我们采用的是醇溶性尼龙，醇溶性尼龙主要有两大类：一类是将尼龙羟甲基化，另一类将二元酸和二元胺以一定比例缩聚。

我们采用的是由尼龙6，尼龙66及MXD-10等单体缩聚而成，

