

# 液体光敏树脂紫外光交联 反应历程的探讨

化学系高分子教研室“感光树脂”研究小组

## 一、前言

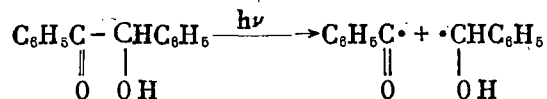
光敏树脂是近几年来迅速发展起来的一类高分子材料，已经在印刷及其他方面得到实际应用。用光敏树脂制作印刷版，是印刷工业的一项重大技术革新<sup>[1]</sup>。

目前世界各国应用的感光树脂印刷版，以其化学成份来看，有以醇溶性聚酰胺为主体的西德Nylprint<sup>[2]</sup>，美国的Tilon<sup>[3]</sup>，日本的Toplon<sup>[4]</sup>，我国的尼龙版；有以聚乙烯醇衍生物为主体的日本NAPP版<sup>[5]</sup>；有以不饱和聚氨酯为主体的日本KPM 2000和美国的Letterflex<sup>[6]</sup>；有以不饱和聚酯为主体的日本APR<sup>[7]</sup>和我国的感光（液体）树脂。

感光（液体）树脂印刷版，是以液态不饱和聚酯树脂与交联剂、光敏剂及稳定剂等组成的混合物，在紫外光照射下制成。

这种光敏树脂，在波长为2000Å—7000Å的光线照射时，光敏剂（一般使用安息香）首先被光激化，引起光致交联反应而生成交联的弹性体。波长短于2000Å的紫外光，会分解光敏树脂中的组份，而7000Å以上的光线则能量太低，难以引起光致交联反应。

安息香受紫外光照射，按下式分解为游离基：



游离基一旦产生，就引起不饱和化合物发生连锁聚合反应，按一般的不饱和单体热聚合时的链增长和终止的方式进行，在聚酯分子间产生交联而使液体物料变成弹性固体。

关于不饱和化合物光聚合反应方面的描述，已在许多著作上被论述过<sup>[8,9,10,11,12]</sup>。但是不饱和聚酯与交联剂，以安息香等为光敏剂的紫外光交联反应

\* 1974.10.25接稿

的反应历程，尚未见有明确的描述。

弄清液态聚酯光敏树脂的紫外光交联反应历程，对于提高液体光敏树脂的质量和树脂版的物理机械性能方面，是有作用的。本文的目的，即在于探讨液态不饱和聚酯树脂与交联剂在安息香等光敏剂存在下受紫外光照射交联的反应历程。

## 二、实验部份

### 1. 不饱和化合物在安息香等存在下紫外光照聚合的试验

将容积约为2ml的安瓿，分别充入预先溶有2.5%安息香的不饱和聚酯树脂、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯酰胺（先加热熔融）、醋酸乙烯，丙烯酸甲酯，再向安瓿内通入氮气，以排除安瓿内的氧气，然后封闭管口。

用400瓦高压水银灯照射，灯距30公分，照射时间8小时，不时转动安瓿，使均匀受光。照射过程不断吹风使安瓿保持温度不高于35℃。

经照射后之样品倾倒在培养皿内，在室温让其自由蒸发，观察残留物之形状及数量，对聚酯树脂则检验其粘度有无增大。丙烯酰胺样品则倾入蒸馏水中观察其溶解速度。

### 2. 树脂版材试样的制备

配方一律按表1。

将液态光敏树脂在两片醋酸纤维透明片间倒成厚度为1mm到1.5mm平版，夹在两块厚度为6mm的普通玻璃之间，一面用两盏平列的400W高压水银灯，灯距30公分，照射3分钟；另一面用8支密列的20W紫外黑光灯，距离5公分，照射5分钟，取出硬化样品，直接用太阳光曝光4小时，使充分硬化。

表1 树脂版材试样配方

成 份	用 量 (克)
不饱和聚酯树脂	100
交 联 剂	10—100
安 息 香	2.5
对 苯 二 酚	0.1

### 3. 树脂版样品的溶剂抽提

将硬化样品先置CaCl<sub>2</sub>干燥器中一昼夜，取出10g左右，切成1mm×2mm×2mm之小粒。置于250ml碘量瓶中，用移液管加入50ml蒸馏水，塞紧瓶盖，在恒温水浴中70°±1℃浸提48小时，不时摇动，浸提液用滤纸过滤，并准确稀释到250ml，以备化学分析。

如交联剂是非水溶性的，则用有机溶剂同样浸提48小时，此时应装上水冷迴流冷凝管，或在索氏抽提器中抽提。

#### 4. 浸提液中高聚物的检出

将浸提液20ml滴加在表面皿上，用红外光灯照射加热，使水或有机溶剂挥发，观察残余物之形状。

#### 5. 浸提液内不饱和化合物含量的化学分析（树脂版内残留交联剂定量分析）

采用三溴化合物溴化法测定不饱和化合物含量。

将浸提液25ml吸移于碘量瓶中，加10ml NaBr 饱和溶液及 4—6gNaBr，再加入20ml三溴化物(0.2N之三溴化物溶液，在500ml无水甲醇中加入100g NaBr，过滤后再加5.5mlBr<sub>2</sub>，储于棕色瓶中备用)后，静置30—60分钟。然后加入75ml 甲醇，10ml 15%KI溶液，用0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>滴定，出现黄色时，加入淀粉液，滴到无色。另外，同时做一空白试验，残留交联剂量按下式计算：

$$\text{残留交联剂}\% = \frac{(V - V')N \cdot M}{2000W} \times 100 = \frac{(V - V')N \cdot M}{20W}$$

其中V—滴定空白试样所用Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>液的毫升数。

V'——滴定试样液所用Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>液的毫升数。

N——硫代硫酸钠溶液的当量浓度。

M——被测化合物的分子量。

W——树脂版试样的重量。

### 三、结果及讨论

#### 1. 不饱和聚酯树脂的紫外光交联反应机理

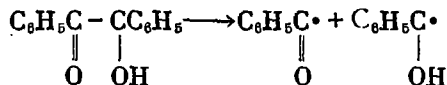
在不饱和聚酯树脂的光敏配方中，有不饱和聚酯上的不饱和双键：



及交联剂的双键：

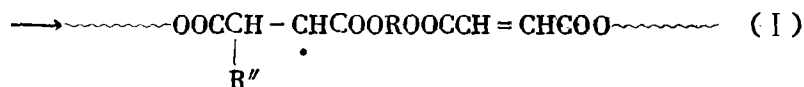


安息香在紫外光作用下，裂解为两个游离基：

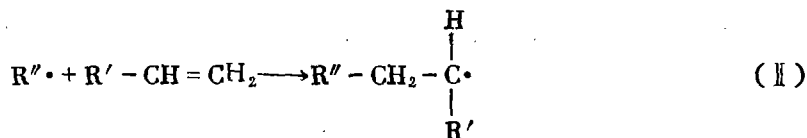


(以R''·表示)，这时便开始了不饱和化合物的聚合反应，反应的第一步有两种可能：一种是进攻聚酯上的不饱和键，使聚酯分子链上出现游离基，形成大分子上的活性中心：



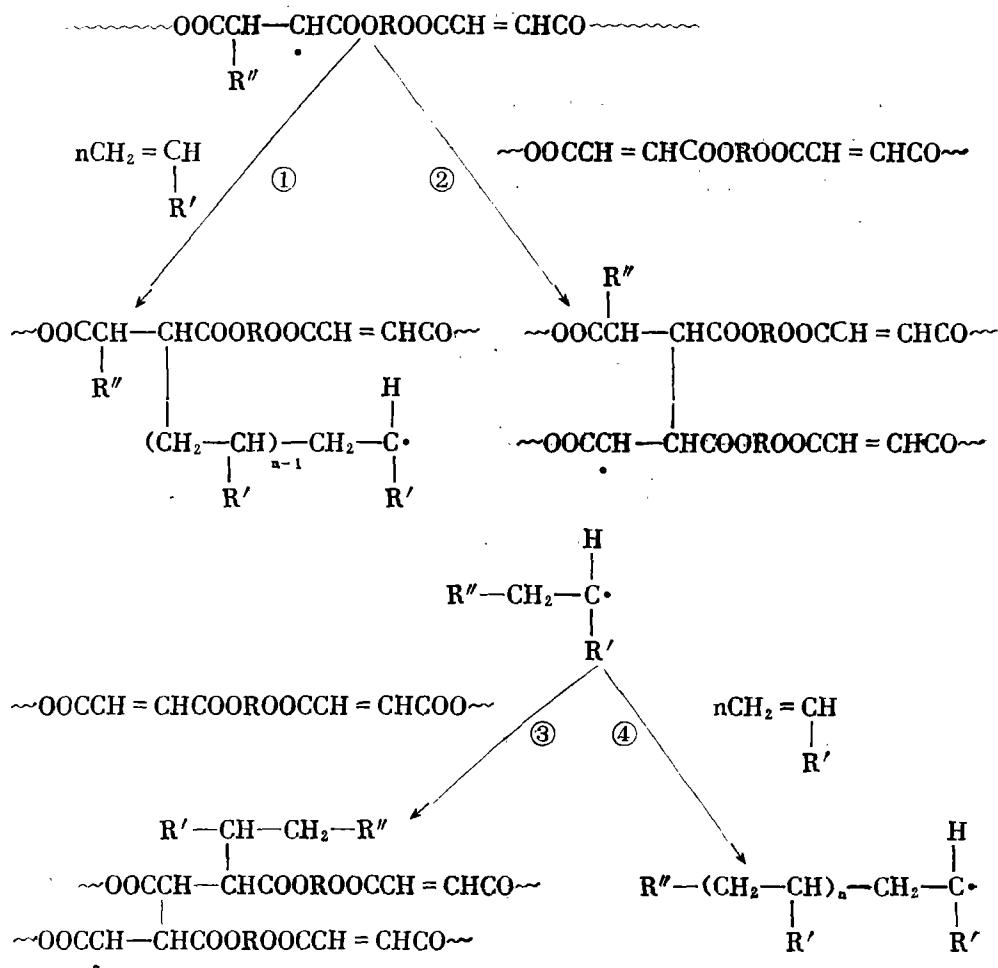


另一种是 $\text{R}''\cdot$ 进攻交联剂，形成活性中心：



生成的活性中心，接着就迅速地进行链增长反应，使不饱和化合物聚合而形成分子量更大的高分子链。

如果上述第一步反应的两种可能性都存在，则在链增长过程中就会有四种反应，生成三种不同结构的高分子链：



第一种分子链是在聚酯分子链上生长出交联剂聚合构成的支链；第二种则是聚酯分子本身形成的网状结构；第三种亦如第二种反应一样，形成聚酯本身聚合的网状结构；第四种反应则会形成单独由交联剂聚合而成的线型均聚物。

假若(1)(2)(3)(4)反应都可以进行，那么硬化后的产物中就包含着极其复杂的分子结构，不但有聚酯和交联剂的共聚物，而且还有纯聚酯树脂本身的交联产物和纯交联剂均聚物。

倘若仅反应(1)易进行，而反应(2)(3)(4)难以进行，那么，硬化产物则是聚酯树脂与交联剂的共聚物。即是说，纯树脂与安息香，或纯交联剂与安息香难以进行光聚合反应，只有当树脂与交联剂混在一起时，方能借安息香迅速进行光聚合；若只有反应(2)或(3)易于进行，而反应(1)(4)难于进行，则硬化产物主要是树脂本身的均聚物，也就是说纯树脂加安息香就很容易进行反应，纯交联剂与安息香则难以反应，树脂与交联剂的混合物与安息香光照的结果是树脂单独均聚合，而交联剂未参加反应；又若只有反应(4)易于进行，反应(1)(2)(3)难于进行，则结果是生成交联剂的均聚物，树脂则无论是单独或与交联剂掺合在一起，都难于反应，而纯交联剂则很易光照聚合。

根据这样的分析，我们进行了试验，分别将不饱和聚酯树脂、丙烯酰胺、丙烯酸、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯及醋酸乙烯酯等配入2.5%安息香，置于封管中用高压水银灯照射八小时，以研究每种不饱和化合物的紫外光照均聚合的可能性，结果列于表2。

表2. 含2.5%安息香的不饱和化合物的紫外光照射

不饱和化合物	外观粘度	照射后物料检查结果
不饱和聚酯树脂	未见明显变化	未发现交联产物
丙烯酰胺	——	在水中仍可迅速溶解
丙烯酸	未见明显变化	——
甲基丙烯酸甲酯	同 上	全部挥发，未发现聚合物膜
苯乙烯	同 上	同 上
醋酸乙烯酯	同 上	同 上

上列试验结果表明，在实验条件内，各种不饱和化合物经紫外光照射，仍未出现显著的聚合反应。

但是，只要按实验部份2的方法，将上述各种不饱和单体分别混合到不饱和聚酯树脂里，加入安息香之后，就能在紫外光照射下，在五分钟到一小时之内交联硬化，各种不饱和单体反应速度有所不同，但都能较快地进行反应。

再进一步，将掺入不同单体所制得的硬化产品，即树脂版进行溶剂抽提试验，试图将树脂版中的可溶线型交联剂均聚物分离，并将未进入反应的交联剂分离，分析其含量，测得该交联剂在树脂版中的聚合反应转化率。其结果列于表3、4、5。（未反应的低分子量聚酯也可能被抽提而出，但其量对比于交联剂则甚微，可忽略不计）

表3. 使用丙烯酸为交联剂的树脂版溶剂抽提结果

每百克树脂掺用的丙烯酸克数	树脂版所含残留丙烯酸(%)	丙烯酸转化率(%)	浸提液中均聚物檢驗結果
40	0.0123	99.9	只发现有安息香结晶而无聚合物
50	0.0856	99.7	同上

表4. 使用丙烯酰胺为交联剂的树脂版溶剂抽提结果

每百克树脂掺用的丙烯酰胺克数	树脂版所含残留丙烯酰胺(%)	丙烯酰胺的转化率(%)	浸提液中均聚物的檢驗結果
10	0.122	98.6	只发现安息香结晶而无聚合物
20	0.207	98.7	同上
30	0.231	99.0	同上
40	0.507	98.2	同上
50	0.407	98.8	同上
60	0.507	98.6	同上

表5. 使用苯乙烯为交联剂的树脂版溶剂抽提结果

每百克树脂掺用的苯乙烯克数	树脂版所含残留苯乙烯(%)	苯乙烯的转化率(%)	浸提液中均聚物的檢驗結果
20	3.03	81.4	只发现安息香结晶而无聚合物
30	3.18	86.0	同上
40	2.63	90.6	同上

树脂版的溶剂抽提试验表明：树脂及掺入的交联剂均进入了反应，交联剂大部份或绝大部份转化为体型聚合物，未发现可为溶剂抽提分离的交联剂均聚物。

试将上面各项试验结果与反应(1)(2)(3)(4)所表现的特征的对照列于表6：

表6. 四类反应的特征和实验结果的对照

初级游离基的形成方式	链增长反应的方式	该类反应表现的特征	实验结果	结论
安息香裂解生成的游离基进攻不饱和聚酯分子链, 形成大分子游离基	(1)交联剂在聚酯活性中心上起加聚反应, 形成由交联剂均聚的链型侧链	聚酯+安息香光照不硬化	+	反应能顺利进行
		交联剂+安息香光照不硬化	+	
		聚酯+交联剂+安息香光照迅速硬化	+	
		硬化物无交联剂均聚物可抽提	+	
	(2)聚酯本身交联成为网状结构大分子	聚酯+安息香光照可硬化	-	反应难进行
		硬化物可抽提出未反应的交联剂	-	
安息香裂解生成的游离基进攻交联剂, 形成“低分子”初级游离基	(3)游离基转移到聚酯上, 继续反应生成聚酯本身的网状结构大分子	聚酯+安息香光照可硬化	-	反应难进行
		硬化物可抽提出大量未反应的交联剂	-	
	(4)生成纯由交联剂构成的链型均聚物	交联剂+安息香光照可硬化	-	反应难进行
		硬化物可分离出交联剂均聚物和未反应聚酯	-	

注: + 表示实验结果与该反应的表现特征一致。

- 表示实验结果与该反应的表现特征不一致。

从表6的对照中可以明显地看出: 反应(2)(3)(4)都未能为实验事实所支持, 不饱和聚酯及各种交联剂都难以单独进行紫外光照聚合, 硬化物亦未检验到有均聚物的存在, 亦未有未反应的聚酯树脂, 分离出的未反应交联剂其量也甚微。由此可见, 安息香受光裂解生成的游离基与交联剂结合而成初级游离基的反应(I)不是液体不饱和聚酯光敏树脂紫外光交联的主要反应, 原因可能是这种初级游离基的活性比较低的原故。反应(1)却为各实验事实所证明, 只有不饱和聚酯、交联剂同时存在的情况下, 方能藉安息香的作用而迅速和充分地进行紫外光交联反应。亦即证明主要以反应(I)的方式进行, 初级游离基形成于不饱和聚酯大分子上, 这种游离基对某些烯类单体的活性更大。

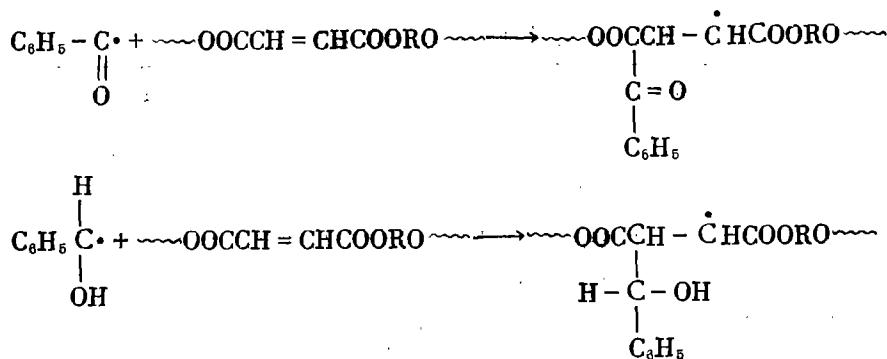


表6中所列实验事实,进一步说明形成于聚酯分子链上的活性中心,不能引起另一聚酯分子链上的不饱和双键反应,即不饱和聚酯分子之间不能均聚,这和顺、反丁烯二酸或酸酐不能生成均聚物的事实相符,原因是空间阻挡作用太大的原故。聚酯分子参与链增长反应因而也只能是与交联剂起共聚合反应。

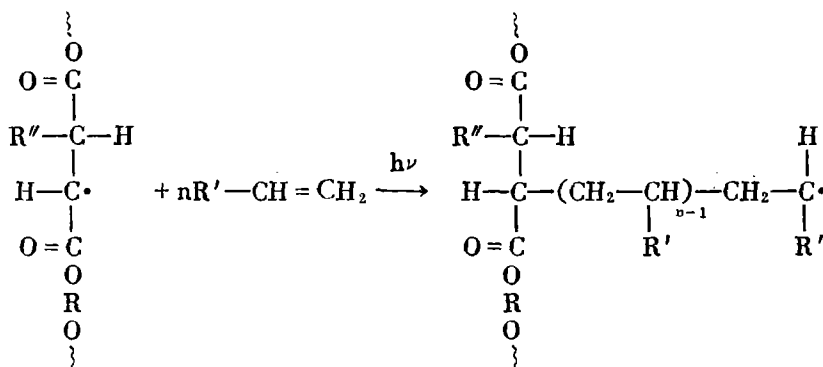
表3、4、5列出的数据还说明:不论交联剂与树脂用量比例大小,交联剂都大部份或绝大部份进入反应,而且,同一种交联剂的转化率大致相等。即无论是交联剂的不饱和键的“克分子数”小于或大于不饱和聚酯上的不饱和键的“克分子数”,交联剂都以几乎一样的转化率大部份或绝大部份地进入反应。因此,聚酯和交联剂生成的共聚合大分子链上,当交联剂用量比例较大时,交联剂所构成的均聚链段的比例也就较大,聚酯分子间的交联桥也较密;当交联剂用量较少时,交联剂所构成的均聚链段比例也就较小,聚酯分子间所形成的交联桥也就较稀疏。表7列出聚酯树脂与丙烯酸各种配合量所得树脂版的性状也证明了这一点,当丙烯酸用量低于10克时,树脂版具有明显的硬化不足的特征,当用量在三十克以上时,树脂版交联较充分,不再有发粘的现象出现。用丙烯酰胺,苯乙烯及其他不饱和单体做同样的实验,也有同样的规律。

表7 聚酯树脂与丙烯酸不同配合量所得树脂版性状

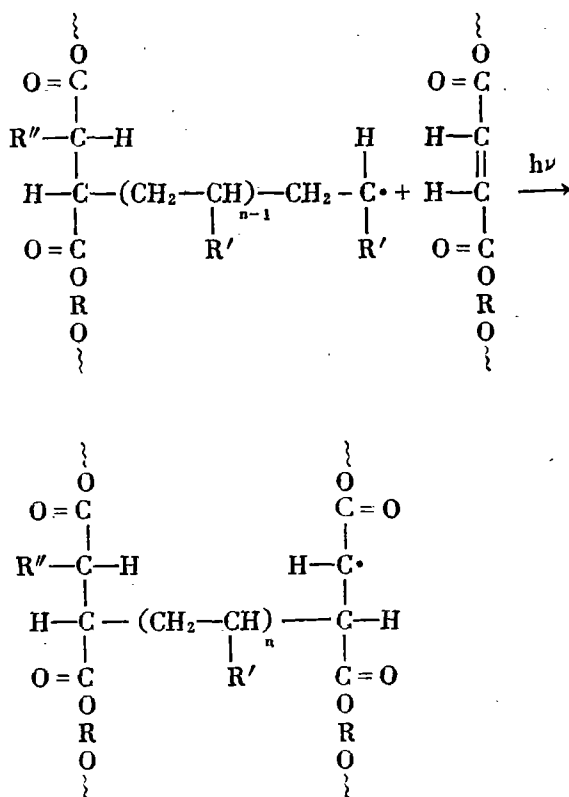
聚酯树脂用量(克)	丙烯酸用量(克)	树脂版性状*
100	<10	硬化不足,表面粘糊
100	10	硬化不足,表面发粘
100	20	硬化略好,表面仍粘
100	30	硬化好,表面粘性低
100	40	硬化好,表面不粘
100	50	硬化好,表面不粘
100	80	硬化好,表面不粘
100	100	硬化好,表面不粘

\*指经干燥处理后的树脂版,以排除吸潮影响

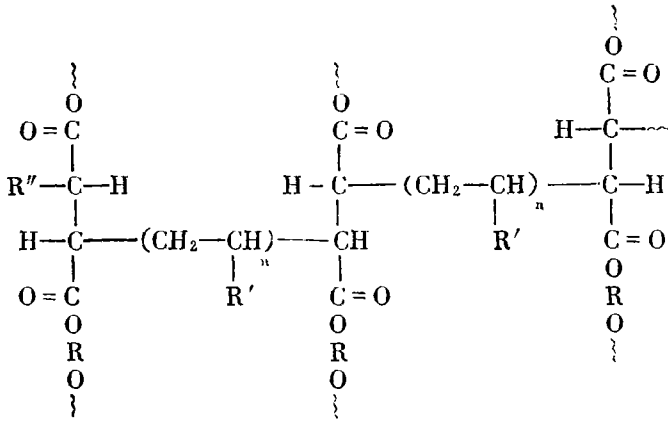
因此，链增长反应中不饱和和聚酯树脂与交联剂的共聚合反应可以表示为：



接着，增长中的分子链与聚酯树脂上的不饱和键反应，就产生了交联结构：



参加共聚的聚酯分子链上的新活性中心又可重复进行上面的反应，使聚酯分子之间产生由交联剂聚合构成的交联桥：



生长链端上的游离基的消失，即链终止的方式可以是链结合、链岐化，两个生长链互相中止，也可以是链转移，即游离基向聚酯、交联剂、掺入树脂中的对苯二酚或其他杂质分子转移而中止。

上述的链引发、链增长和链中止等反应在光敏树脂紫外光照硬化过程中不断地进行，直到光敏剂安息香分解完毕或交联剂反应完毕才告停止。实际上，光敏剂都是过量的，因此反应是在交联剂大部份或绝大部份消耗以后才应当停止。但交联反应的速度，随未反应交联剂量的减少而逐渐减慢，到树脂版曝光的后期，剩余的交联剂在树脂版里的浓度较低，交联反应进行也就更慢。制版工艺中的后曝光这一步骤，即将树脂版置强紫外光下照射一段时间，可使版材的强度和硬度都增大，就是利用补充光照的方法，使交联反应再深入进行以提高交联剂的转化率，加深树脂版的交联度。然而由于剩余交联剂的浓度太低和分子运动变得困难，即使后曝光时间再延长也不可能使树脂版里的交联剂的转化率达到100%（表3、4、5的数据亦证明了这一点），新制备的树脂版总散发一股交联剂的气味就是这个原因引起的。

光敏树脂的感光速度与反应历程中的第一步，即链引发反应速度有很大关系，亦即是与安息香在紫外光能量激发下裂解成游离基的速度有很大的关系。安息香产生游离基速度快，感光速度即光交联硬化速度也就快。在单位时间内安息香分裂出游离基的数量，在一定程度上随安息香用量增加而增加，也随着紫外光的光强度增加而增加，清彻透明浅颜色的光敏树脂感光速度比深颜色混浊的光敏树脂感光速度要快，原因就在于紫外线在后一种树脂层内的透过率低，降低了安息香分解为游离基的速率。

#### 四、结 论

1 本文提出了关于不饱和聚酯光敏树脂紫外光交联反应的反应历程，在链引发阶段，首先是被紫外光激发裂解成游离基的安息香碎片连接到聚酯分子中不饱和双

链的碳原子上,形成聚酯大分子初级游离基。在链增长阶段,是交联剂在初级游离基上发生链锁聚合,并与聚酯共聚,构成了聚酯分子间的交联桥。最后以一般方式进行链终止反应。

2 在紫外光照射下,掺有安息香的纯不饱和聚酯树脂,可以形成初级游离基,但由顺、反丁烯二酸构成的聚酯树脂上的不饱和双键,不能互相聚合交联。

3 由于初级游离基只能借安息香分解的游离基进攻聚酯大分子中不饱和双键才能生成,安息香分解的游离基难以和交联剂分子形成初级游离基,故此在硬化后的光敏树脂版里,不存在交联剂均聚而成的线型分子。

4 必须是有不饱和聚酯树脂、交联剂及光敏剂同时存在的情况下,才具有受紫外光照射而快速交联固化的性能。照射的结果是使聚酯树脂与交联剂共聚,形成聚酯分子间以交联剂均聚链段为交联桥的网状结构大分子。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 广东省、广州市光敏树脂试验小组:《感光不饱和聚酯树脂及其在印刷中的初步应用》广州化工, 2(1973)
- 〔2〕 Belg. P 685, 013; 685, 315; 特公昭45-7, 330.
- 〔3〕 特公昭 32-7,111; 35-14, 719; 35-15, 513.
- 〔4〕 特公昭 38-24, 417.
- 〔5〕 Belg. P 727, 168.
- 〔6〕 U. S. P 2, 760, 863.
- 〔7〕 特公昭 43-19,125; B.P 1,250,802.
- 〔8〕 Jaromir Kosar: LIGHT-SENSITIVE SYSTEMS: Chemistry and Application of No-silver Halide Photographic Processes, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1965.
- 〔9〕 長谷川正木: 高分子, 19,102(1970)
- 〔10〕 西島安則, 山本雅英: 化工, 72,31 (1969)
- 〔11〕 G. Oster, Nah-Loh Yong: Chem. Rev. 68, 125(1968)
- 〔12〕 J. F. Rabeck: Photochem. and Photobiol. 7, 5 (1968)