

会议报导

辐射固化的国际现状

第一届亚洲地区国际辐射固化会议简介

陈文琇

(北京师范大学, 北京)

摘要 辐射固化技术是辐射加工技术的分支, 八十年代以来发展迅速, 年增长率在10%以上。用辐射固化的产品种类很多, 而磁性介质, 隔离涂层, 陶瓦瓷砖的装饰面, 石膏板装饰表层、印刷板、光纤保护层, 电子技术、蚀刻技术、压敏粘合剂等等。实现辐射固化首先要考虑好有关的化学问题。为发展辐射固化技术也应介绍UV/EB固化的安全操作、工业操作规程及专利法等, 有关该领域的设备及工业获得很大的进展。

关键词 辐射固化; 磁性介质; 隔离涂层; 蚀刻技术(石刻术); 电子束(EB); 紫外线(UV); 丙烯酸酯; 超大规模集成电路(ULSI); 压敏粘合剂; 光导纤维(光纤)。

辐射固化技术是辐射加工技术的分支, 辐射加工自70年代初由于它在国民经济中广泛应用而得到迅速的发展, 辐射固化则是在八十年代以来受到重视的, 欧洲地区已开过两次辐射固化专业会议, 1987年5月在慕尼黑又将召开第三届会议, 与亚洲地区会议几乎同时(即1986年9月)在美国巴尔的摩召开了西方的辐射固化会议。本次会议虽是以亚洲地区为主, 实际上分别介绍了世界各地的进展情况, 会议于1986年10月在日本东京举行, 会议发表论文约60篇, 而实际参加会议的人数为347人。日本本国参加者占288人, 可见对该技术的发展动态十分重视。

辐射固化(Radiation curing)一词, 原先只限于涂层材料被辐照后引起的固化作用。近年来已不限于此, 印刷的油墨、蚀刻材料、粘合剂等以及如表1所列的产品也都采用辐射固化方法。由表1可知, 至1990年紫外线(UV)固化的产品仍为电子束(EB)固化的4倍, 这是由于UV设备低廉并容易操作。但电子束固化的涂料、粘合剂、印刷油墨、电子器件以及其他产品都将会有较大的增长, 产品的总用量年增长率约等于10%, 与其他产品相比, 这已是很高的增长率了; 而且每年ESI(Energy Sciences Inc.)加速器的售出增长率为此数值的2倍, 因此, EB固化潜在的增长率十分可观。不论是UV或EB辐射固化产品增长快的原因是:(1)涂层、粘合剂、印刷油墨、电子器件等是生活和生产中的日常用品, 耗量大, 品种多, 要求多样。辐射固化在改善产品性能方面有利的因素多, 如磁性介质的辐射固化在节省工序, 提高产品质量上有独特的优势。(2)除紫外光源外固化用的低能量的加速器在管理上, 投资上比其他辐射加工容易常用150~300 kV(非扫描, 自屏蔽的射线束), 束流在300 mA以上, 能满足吸收剂量1 kG, 线速度1000 m/min, 能得到幅宽2 m的产量。

下面介绍当前采用辐射固化有工业意义的几种产品。

1. 磁性介质

随着计算机技术在企业管理, 生产控制上的广泛应用, 音响影视装置的发展, 使磁性材料

表 1 辐射固化产品
Table 1. Radiation Curing Products

分 类	1985 年用量*			1990 年用量			年增长率		
	UV	EB	总	UV	EB	总	UV	EB	总
各种涂层 (木、金属、纸、塑料、其它①)	65	9	74	93	23	116	7	21	9
印刷用油墨	10	0.3	10.3	20	3	23	15	大	17
光聚合物(印刷、板片)	30	—	30	45	—	45	9	—	9
粘合剂(压敏薄层, 其它②)	0.7	5.8	6.5	2	14	16	24	19	20
电子器件 (丝网印刷, 干膜电阻、微电子, 其它③)	3.7	0.1	3.7	7.2	2.4	7.4	14	大	15
光纤维, 光化学	2.6	—	2.6	2.5	—	2.5	32	—	32
其它应用④	1	0.1	1	3	2	5	25	大	38
总 用 量	112	15	127	173	42	215	9	23	11

* 只限于美国的用量, 单位 453592 kg(10⁶ 磅)

① 磁性介质、玻璃、陶器、织物、皮革、网膜材料、抗磨涂层

② 接触粘合剂、隔离涂层、产品组装图

③ 适形涂层、混杂迴路特制品、光罩、软片

④ 三维部件(如成片的化合物构件、轮盘)牙科用具及医用假肢、电绝缘、微孔膜、真空冶金或喷溅作业

(卷盘、带、片)的年增长率高达 25~40%，1983 年世界上售出的软、硬盘已超过 83 亿美元，用 EB 固化磁性材料可以减少废品，涂层耐久。在加速器的冷却鼓上实现辐照使软磁盘(floppy disk 即计算机上的磁盘存贮器)表面光滑能满足大容量的要求。1982 年日本已有 12 台加速器用于磁性材料的生产与开发。美国经实验室及示范厂试产后已有若干台大功率的加速器用来交联磁盘。欧洲只有 2~3 台加速器用于研制磁性材料的固化。会上涉及磁性介质固化中氧效应及丙烯酸聚氨酯的 EB 固化各有一篇论文。

2.、板、片、膜、箔的固化

各种带有溶剂的硅氧烷热固化隔离涂层(Release coatings)已有 30 年的历史，80 年代初由 Th. Goldschmit AG 最先发展的辐射固化工业，可以实现不加任何催化剂又无溶剂的隔离涂层体系，对保护环境起非常重要的作用，这方法可以做到使纸类基体材料不改变湿度，从而保持成品平整，又能用于强度好，薄、廉价的热敏基体，也免去催化剂对基体组份及固化设备的损害，或与粘合剂发生不好的化学反应。用 EB 固化隔离涂层的生产速度可达 300 m/min(吸收剂量 25 kGy, 幅宽 2.4 m)，而 UV 的固化速度慢，还伴随发热。提高隔离涂层对底物的粘着性及耐老化性仍是十分必要的。其它产品如装饰纸、标签纸、铸模纸、抗静电装置、多层金属膜、铝箔等在使用适当的化学涂料及粘合剂情况下都可用 EB 固化，用 EB 和 UV 处理的微孔膜可做医院的挂帘，手术衣，尿布，妇女用品及高级不烂的纸巾。

EB 处理的特点是表面致密，光泽好，硬度增强，从而抗划易去污，ESI 提供的 EB 固化的表层金属膜急救保温毯(First-aid thermal blanket)实物，面积大(1.42×2.1 m)重量小(<50 g)有实用价值。增加 TiO₂ 也能增强涂膜硬度，EB 增强表层固化膜形成牢固的保护层，尤其对有机玻璃(PMMA)及聚碳酸酯(PC)的汽车窗玻璃有重要意义，但采用有机原料的涂层在抗划伤，抗磨方面仍不及玻璃，因此企图采用硅酸盐为原料，它在低粘度，良好透明性及粘合性方面仍存在问

题,但可预见将有一天将使陶瓦、水泥板及石膏砖瓦等材料具有釉道而不必经过高温炉焙烧。

UV 与 EB 结合起来处理颜料含量高的面漆表面光泽好,而且刨花板粘贴上装饰纸与面漆的固化采用 EB 辐照,这两个步骤可以同时进行,其质量优于中压薄板和高压薄板而进入市场。欧洲现有 25 套 EB 处理板,膜箔的生产线,包括食品包装的涂层。木板的处理有 8 套 EB 生产线,UV 的生产线为 1500 套,处理三维空间的产品(其中意大利占 900 套)生产线速度为 70~240 m/min。

有三篇论文涉及钢片上的涂层固化,主要解决丙烯酸酯类涂层与金属的粘合性,提高室外耐候性,发展阳离子固化的化学材料,否则这方面的快速发展将受局限。

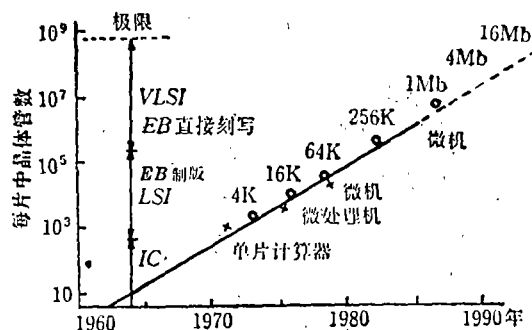


图 1 超大规模集成电路技术的发展趋势

Fig. 1 Trend of the VLSI Technologies

VLSI = Very large-scale integrated circuit.

3. 用 EB 实现扩大的石印术

60 年代以来超大规模集成电路 (Very large-scale integrated circuit) 技术有了迅速发展,集成板的记忆密度几乎每三年增长四倍如图 1 所示,因此该项电子工业的发展与蚀刻技术(石印术 Lithography)的发展分不开,当前双层的或三层的蚀刻技术可使图象厚度小于 $0.8 \mu\text{m}$,用 249 nm 紫外激光蚀刻技术可得到 $0.35 \mu\text{m}$ 的图模,大大提高了印刷板的容量。

4. 粘合剂

压敏粘合剂已有 12 种以上聚酯类原料推荐为基料,皆为低臭,低刺激值*(0.1~0.3)的材料。

日本高崎所宣读一篇用 EB 固化不饱和聚酯做压敏粘合剂,用电子帘加速器,产品无溶剂,生产速度快。同时也有 UV 固化的压敏粘合剂及配方研究论文。

5. 光导纤维的涂层

光导纤维问世后按需要用 UV 解决光导纤维涂层的固化已有十年历史,近五年来大量工作都采用 UV 固化光纤的保护层,现在 75% 的硅光纤用此方法。会上有六篇论文从改进涂层配方,粘合剂以及改进 UV 固化工艺,提高效率等着手,例如含氟环氧树脂能使涂层粘合并部分的光折射度与石英或 BK-7 玻璃匹配,改进光学性能,热性能及机械性能。该方法的加工过程如图 2 所示。改进 UV 固化所用的树脂还用于其他方面共有 8 篇论文。

6. 绘图、印刷

解决包装“烫金”、汽车窗边的着色等也都用 UV 或 EB 的固定化技术。

1. 辐射固化的化学

在实现固化技术的先决条件是选择好可行的化学材料,用户对产品或原料的要求是多样化的,但共同都希望低毒性,低臭,低刺激性,高反应活性和最佳的物性。就固化成膜的机理而言自人类社会使用表面涂料或油漆以来,即已有所了解。因此,随着品种不同,反应的种类也是多样的,如大漆的酶化学反应,桐油漆的空气氧化,硝基清漆的溶剂蒸发;乳化涂料的粒子组分间的

* 刺激值又称初级刺激指数 (Primary irritation index) 是指化学物擦在皮层上引起红肿的程度,分级为: 0 (无刺激性); $>0 \sim 2$ (轻度); $>2 \sim 5$ (中等程度); $>5 \sim 8$ (严重刺激性), 也称为 Draize 体系分级。采用 Draize, J. H. (1969) Association of the Food and Drug Officials in the U. S., Austin, Texas "The Appraisal of the Safety of Chemical in Food, Drugs and Cosmetics."

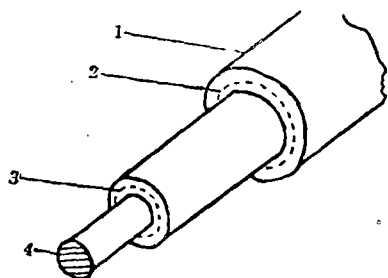


图 2-1 单股缓冲

1. 外壳双涂层 $\phi 900 \mu$, 2. 二级缓冲 $\phi 250 \sim 400 \mu$, 3. 初级缓冲, 4. 光纤 $\phi 125 \mu$

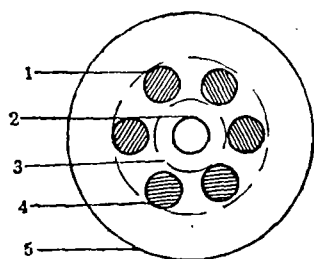


图 2-3 对称环形电缆

1. 有涂层的光纤共 6 根, 2. 增位的芯, 3. 第一层 UV 固化树脂 4. 第二层 UV 固化树脂 5. 第三层 UV 固化树脂

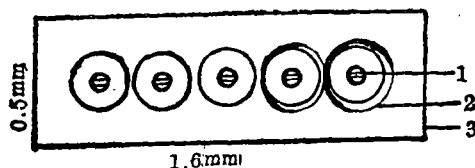
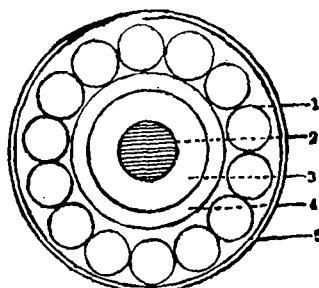


图 2-2 带状电缆

1. 光纤
2. 第一二层缓冲 $\phi 300 \mu$
3. 本体树脂 UV 固化

图 2-4 粗光纤电缆 $\phi = 2$ mm

1. S 玻璃丝 2. 光纤, 3. 第一层 UV 固化层 4. 第二层 UV 固化层 5. 增强树脂 UV 固化

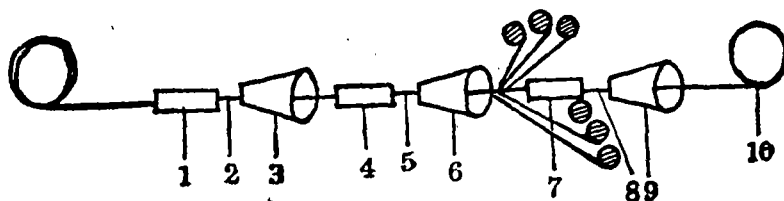


图 2-5

图 2 UV 固化树脂的加工流程图(对称环形电缆)

Fig. 2. Manufacture of Symmetrically Circula Cable

1. 4. 7. 紫外灯; 2. 5. 8. 反射屏; 3. 6. 9. 供树脂; 10. 增强的芯

粘合, 氨基醇酸涂料的热化学反应, 粉末涂层的熔融或熔化, 聚氨酯酸固化的催化反应或化学反应。辐射固化是新的研究领域, 但也是属于已有固化成膜的一种类型, 涉及的固化反应应有三种: (1) 丙烯酸类(Acrylate type)的自由基聚合。(2) 硫醇类(Thiol type)的加成聚合, (3) 阳离子类(Cationic type)的离子聚合。在 UV 作用下自由基聚合或加成聚合常用的光引发剂有苯偶姻乙醚(Benzoin ether), 二苯(甲)酮(Benzophenone), 苯乙酮(Acetophenone), 噻吨酮(Thioxanthone), 2-羟-2 甲基苯基乙基(甲)酮(2-hydroxy-2-methylpropiophenone)等等。而阳离子聚合则由组分中的酸引发, 因此痕量的水及硷都会抑制固化。典型的烯不饱和基的预聚物如表 2 所示。表 3 是不

表 2 典型的不饱和预聚物
Table 2. Typical Unsaturated Prepolymer

反 吸	树 脂	特 性
(1) 环氧化加成 $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 + \text{HO—C(=O)—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OC—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	丙烯酸树脂	低温下加成 90~120℃
(2) 羧酸缩聚 $\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{HO—C(=O)—CH—CH}_2 \longrightarrow \text{—CH}_2\text{O—C(=O)—CH—CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	聚酯树脂	强 酸
(3) 异氰酸酯—羟基反应 $\begin{array}{c} \text{—NCO} + \text{HO—CH}_2\text{CH}_2\text{O—C(=O)—H—CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—NC—OCH}_2\text{CH}_2\text{O—C(=O)—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	聚氨酯	氧效应小
(4) 氨环氧基加成 $\begin{array}{c} \text{—NH—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OC—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—N—CH}_2\text{—CH—O—C(=O)—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$	聚酰胺树脂 三聚氰胺树脂	低温反应
(5) 酯交换反应 $\begin{array}{c} \text{—N—CH}_2\text{—OR} + \text{HO—CH}_2\text{CH}_2\text{O—C(=O)—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—N—CN}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{O—C(=O)—CH—CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} + \text{HOR}$	三聚氰胺树脂 丙烯酸树脂 脲树脂	氧效应小

饱和树脂的类型及性质，树脂中的不饱和基，分子量，分子结构等等都对固化产品性质有影响。图3是不饱和树脂的分子量与辐射固化涂层耐候性的关系。

聚合过程中还要用反应稀释剂加以调整，常用以下几种：丙烯酸酯单体，乙烯酯、乙烯醚，乙烯芳香烃，乙烯杂环化合物。调整剂按要求考虑粘度，毒性，臭味，溶解性，挥发性，反应性

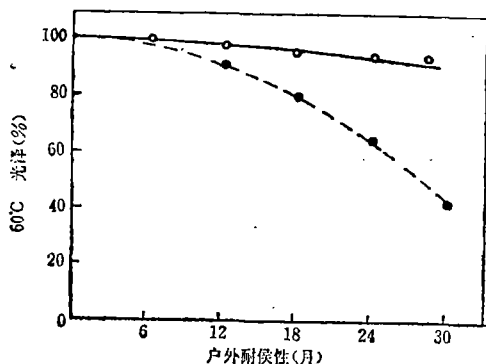


图3 不饱和树脂的分子量与耐候性的关系
 Fig. 3. The Relation Between Molecular Weight of Unsaturated resin and Weathering

及其它添加物。

着色及添加物会直接影响固化产品的性能,包括耐久性,抗化学,耐候,抗腐,抗热,抗紫外,抗电子,改变粘度等等。颜料的作用有促进固化或干扰固化两种。此外,还要加分散剂、调平剂,抗下沉,抗发泡,抗漂浮等试剂(或称抗沉淀剂,消泡剂,抗浮剂等等),要防止颜料与树脂之间产生热反应或化学反应。

固化化学也包括无溶剂下高速粘合的机理研究,减少毒性和臭味的种种途径,去除未反应的丙烯酸以减少对皮肤的刺激,以及在涂料配方中加捕氧剂或蜡,节省氮耗量等等。

不论是实验室用的加速器或示范性的加速器用于辐射固化之前都需要开发化学原料,如油墨

表3 不饱和树脂的类型和性质
 Table 3. Unsaturated-resin Types and their Characteristics

类 型	结 构	性 质
不饱和聚酯	$\left(\text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \right)_n$	价廉,低活性
环氧丙烯酸酯	$\text{C}=\text{C} \text{---} \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_n \text{CH}_2 \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \equiv \text{C}$	粘性好,抗化学污染
丙烯酸聚氨酯	$\text{C}=\text{C} \text{---} \left(\text{---} \text{NH} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \right)_n \text{C}=\text{C}$	挠曲性,抗磨擦
聚酯丙烯酸酯	$\text{C}=\text{C} \text{---} \left(\text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \text{---} \right)_n \text{C}=\text{C}$	硬,抗污染
聚醚丙烯酸酯	$\text{C}=\text{C} \text{---} \left(\text{---} \text{O} \text{---} \right)_n \text{C}=\text{C}$	挠曲,延伸
不饱和丙烯酸树脂	$\text{C}=\text{C} \text{---} \left(\text{---} \text{C}(\text{C}=\text{C}) \text{---} \right)_n \text{C}=\text{C}$	耐候性抗化学污染

等材料的研究。在日本当前趋势是油性涂料和硝基清漆、混合的防锈漆用量下降,而环氧树脂涂层,乳化漆,电子工业用漆的用量上升,寻找非丙烯酸类涂料,新的催化剂和阳离子聚合的树脂始终是需要开发的课题。

辐射固化的设备

为适应EB固化的发展,对低能加速器的辐照配套装置如上涂料的滚涂、流涂、喷涂、刮涂、旋转涂等装置,以及滚筒的冷却,照射位置,充氮的迴路等装置都有不少关键的改进和设计。

UV固化装置的改装,有用水冷代替空气冷却,用金属卤化物灯代替汞灯,改进反射镜,加滤光器等有四篇论文。

辐射固化的安全操作及防护化学工业法规及专利法

辐射固化工作即将有较快的发展,按当前最广泛用的丙烯酸类单体容易与蛋白质中的硫醇及

伯氨基发生加成反应,对皮肤,眼睛有刺激作用,有臭味,反应中还产生臭氧和有害挥发物,会议安排了一篇安全操作的报告,详细说明生产,运输过程中避免溅、撒,生产容器,人员服装、手套、纸巾的废弃以及事故时采取紧急措施等等。

法规及专利保护方面也各作一篇报告。

结束语

辐射固化与国民经济有关的许多产品密切相关,是应用技术的重要方面和竞争焦点之一,注意吸取已有的经验和信息至关重要。会上还介绍了等离子体化学在固化上的应用,如表4所列,值得重视,而且现实上完全有可能从我国实际情况出发合理而迅速地开展辐射固化在各方面的应用,迎头赶上当前各国的水平。

表4 等离子体的主要应用

Table 4. Potential Application of Plasma Treatment

电子学方面:集成电路,大规模集成电路,无定形半导体,无定型精陶刻蚀。

电学方面:绝缘,薄层介电,电池隔膜。

化学加工:反向渗透膜,选择渗透膜,气体分离膜,不溶作用。

表面改性:粘性改进,防护涂层,抗磨涂层,改进透明度,光纤维,光波导,激光和光窗,接触透镜

纺织:抗燃,抗静电处理,亲染料亲水性的改进,水的排斥性,防收缩

生物医疗:酶固定化,细胞类脂质,细胞的固定,抗凝血,药和农药的慢释放,灭菌,巴氏消毒,人工肾,血管,牙,血袋

参 考 文 献

- [1] Proceedings of Conference on Radiation Curing Asia, Tokyo, Japan, October 20~22, 11~381 (1986).

(稿件收到日期:1987年2月7日)

THE SITUATION OF RADIATION CURING A BRIEF INTRODUCTION OF THE CONFERENCE ON RADIATION CURING ASIA

Chen Wenxiu

(Department of Chemistry, Beijing Normal University)

ABSTRACT Radiation curing is a branch of radiation processing. It has developed significantly and increased over 10% annual growth rate in the nineteen eighties. Several products were manufactured by radiation curing, such as magnetic media, release coating, floor tile, printing plates, optical fiber, electronics, lithography and pressure sensitive adhesives etc. The chemistry of radiation curing is often considered ahead. The safe handling of UV/EB curable material, the regulation of industrial and the patent protection for development in radiation curing were introduced. The equipment and processes of this field have got progress recently.

KEY WORDS Radiation curing; Magnetic media; Release coating; Etching (Lithography); Electron beam (EB); Ultraviolet ray (UV); Acrylate; Very large-scale integrated circuit (VLSI); Pressure sensitive adhesives; Optical fiber.