

可溶性酚醛树脂的合成及其在热交联 CTP 版材中的应用

陈仲仁 张育川 张默君

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 文中仅用一种可溶性酚醛树脂制得通常需用两种酚醛树脂才能制得的热交联 CTP 版。研究了合成反应条件对可溶性酚醛树脂的相对分子质量和羟甲基指数的影响及该版材的热敏涂层配方。结果显示适合于这种体系的可溶性酚醛树脂的羟甲基指数为 3 左右, 固有黏度为 8 左右; 热敏涂层最佳配方为 $m(\text{可溶性酚醛树脂}) : m(\text{二苯基碘鎓盐}) : m(\text{红外吸收染料}) = 1 : 0.31 : 0.26$ 。

关键词: 热交联; CTP; 可溶性酚醛树脂

中图分类号: TQ577

计算机直接制版 (CTP) 版材的研究是全球印刷界一项十分引人注目的课题。热敏 CTP 版材是 21 世纪最具方向性的版材^[1]。自 1996 年 1 月, 柯达公司的热交联 CTP 印版商品化以来, 掀起了世界范围内的热敏 CTP 高潮。热交联型 CTP 版材是最早开发出来的热敏 CTP 版材, 至今仍然是技术较为成熟、市场销售量较大的版材^[2]。这种版材的基本结构是由表面经粗化与阳极氧化的铝版基及其上涂覆的热敏成像层组成。热敏成像层由四种主要组份组成: 可溶性酚醛树脂、线型酚醛树脂、产酸源和红外吸收染料。其基本制版原理为当用 830 nm 的红外激光扫描曝光时, 曝光部分的红外吸收染料把光能转化成热能, 使产酸源产生酸。产生的酸催化两种酚醛树脂交联, 形成稳定的潜像。后经预热处理, 使图像部分进一步交联, 不溶于碱水溶液, 而非曝光部分可溶于碱水, 故经碱水显影可形成印版^[3]。

一般国内外所报道的这种热交联型 CTP 版材所用的树脂必须是两种不同结构的酚醛树脂^[4-6], 而本文仅使用一种可溶性酚醛树脂就可制得热交联型版材。目前, 不仅在实验室小版试验成功, 而且已经在 Creo 热敏阴图直接制版机上试验得到了阴图图像。这方面的研究国内外还未见有报导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

间甲酚酚醛树脂, 工业品; 二苯基碘鎓盐、红外吸收染料, 首都师范大学制; 双酚 A, 北京海淀区新星试剂厂; 甲醛, 济南鲁康化学工业有限公司; 95 % 乙醇, 北京世纪红星化工有限公司; 氢氧化钠, 北京世纪红星化工有限公司; 盐酸, 北京北化精细化学品有限公司; 丙酮, 北京益利精细化学品有限公司; 1-甲氧基-2-丙醇, 美国进口分装; 以上试剂均为分析纯。

KW-5 型台式匀胶机, 中科院微电子中心; 830 nm 红外激光曝光仪, 首都师范大学制; E11140 型电子分析天平, 美国 CHAUS 公司; 国华 852 型磁力搅拌器, 常州国华电器有限公司; FTIR-210 红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司。

1.2 可溶性酚醛树脂的合成

将一定配比的双酚 A、甲醛及氢氧化钠溶液加入到装有搅拌器、冷凝管及温度计的三口烧瓶中, 用恒温水浴将其加热至 95 ℃, 反应一定时间后, 自然冷却, 即得到可溶性酚醛树脂, 产物呈固体状。用氢氧化钠溶液溶解反应产物得到树脂溶液, 一边搅拌树脂溶液一边向其中缓慢滴加盐酸溶液, 树脂便逐渐析出, 然后, 过滤, 将滤出的树脂用蒸馏水反复洗涤后晾干, 即得到所需要的可溶性酚醛树脂。

1.3 可溶性酚醛树脂性能表征

1.3.1 固有黏度的测定^[7] 固有黏度在一定程度

收稿日期: 2004-05-13

基金项目: 北京市自然科学基金 (2022006)

第一作者: 男, 1976 年生, 硕士生

E-mail: instantmail@163.com

上反映了相对分子质量的大小,本文通过测定固有黏度来表征相对分子质量的大小。准确称取 0.2 g 可溶性酚醛树脂,用少量 95 % 乙醇将其完全溶解,然后倒入 25 mL 的容量瓶中并稀释至刻度,在恒温水槽中((25 ± 0.1) °C)用乌氏黏度计测定溶液的流出时间 t 。再用溶剂代替溶液测定溶剂的流出时间 t_0 。树脂的固有黏度按下式计算

$$\text{固有黏度} = (\ln(t/t_0))/c$$

式中, c 为树脂的质量浓度,单位是 g/mL。

1.3.2 羟甲基指数的测定^[8] 测定可溶性酚醛树脂的红外光谱,根据谱图上羟甲基吸收带(1 010 cm^{-1})的吸光度 A_1 和苯基吸收带(1 610 cm^{-1})的吸光度 A_0 ,按下式计算酚醛树脂的羟甲基指数 I 。羟甲基指数越大,表示羟甲基含量越多。

$$I = A_1 / A_0$$

1.4 热交联型 CTP 版材的制备

将可溶性酚醛树脂、二苯基碘鎓盐(产酸源)和红外吸收染料等分别用溶剂配制成一定浓度的溶液,把三种溶液按一定比例配制成感光液,用匀胶机甩涂在 80 cm^2 铝基版上,经自然晾干便制得热敏 CTP 版。CTP 版经红外激光器(电流为 0.3 A)扫描曝光后在 130 °C 烘箱中预热一定时间,再经碱性显影液显影即制得热敏 CTP 印版。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对可溶性酚醛树脂的相对分子质量和羟甲基指数的影响

2.1.1 甲醛与双酚 A 摩尔比对可溶性酚醛树脂的相对分子质量和羟甲基指数的影响 固定 NaOH 用量为双酚 A 用量的 2.2 %,反应温度为 95 °C,反应时间为 25 min。考察甲醛与双酚 A 的摩尔比($n(\text{FD}) : n(\text{BPA})$)与产物相对分子质量和羟甲基指数的关系。图 1 表示了 $n(\text{FD}) : n(\text{BPA})$ 对产物羟甲基指数和产物相对分子质量的影响规律。

由图 1 可见,随着 $n(\text{FD}) : n(\text{BPA})$ 的增加,羟甲基指数明显增大,固有黏度增加。当 $n(\text{FD}) : n(\text{BPA})$ 从 2 增加至 4 时,羟甲基指数变化幅度在 1.5 以上。而随着甲醛用量的增加,羟甲基化程度增大,分子中有更多的官能团参与缩合反应。因此,缩合程度更大,相对分子质量更大。

2.1.2 反应时间对可溶性酚醛树脂相对分子质量和羟甲基指数的影响 固定 $n(\text{FD}) : n(\text{BPA})$ 为 4, NaOH 用量为双酚 A 用量的 2.2 %,反应温度为 95 °C。

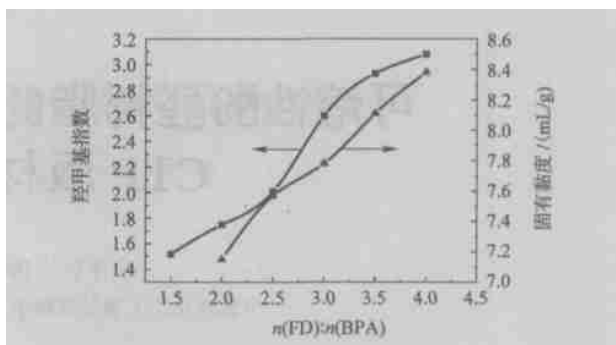


图 1 $n(\text{FD}) : n(\text{BPA})$ 对产物羟甲基指数和固有黏度的影响

Fig. 1 Effect of ratio of phenol to formaldehyde on methylol group content and viscosity of the product

反应进行到 5, 10, 25, 40, 55 min 时分别取样。样品经后处理,彻底脱除其中的水分和氢氧化钠等杂质以后,测定样品的固有黏度和羟甲基指数。考察反应时间对固有黏度和羟甲基指数的影响。图 2 表示反应时间对树脂羟甲基指数和相对分子质量的影响规律。

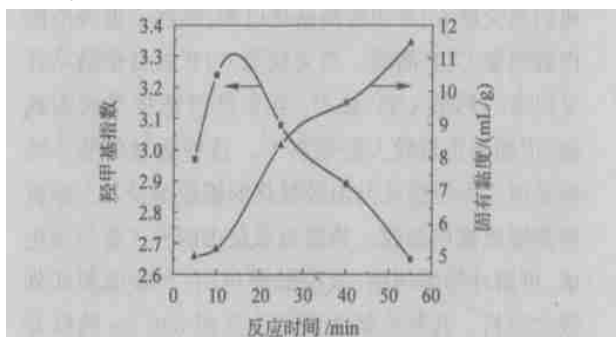


图 2 反应时间对产物羟甲基指数和固有黏度的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on methylol group content and viscosity of the product

由图 2 可见,反应时间由 5 min 增加到 10 min 时,产物羟甲基指数增加很快,但随着反应时间增加,产物羟甲基指数又会很快减小,这是因为:在反应体系中,羟甲基化反应和缩合反应同时进行。羟甲基化反应速度较快,在反应初期就可以大量完成,所以初期羟甲基指数增加很快。随着反应的进行,甲醛不断消耗,羟甲基化反应速度逐渐减小,同时缩合反应速度逐渐增加,当两者反应速度相同时,羟甲基指数达到最大值。缩合反应速度进一步增加时,消耗的羟甲基量大于增加的羟甲基量,羟甲基指数开始减小。随着反应时间的增加,固有黏度逐步增加,表明相对分子质量逐步增加。这符合缩聚反应一般规律。

2.2 热交联型 CTP 版涂层组分的确定

2.2.1 可溶性酚醛树脂的选择 固定热交联型 CTP 版材涂层中的红外吸收染料和二苯基碘鎓盐(产酸源)的用量不变,考察不同条件下制得的可溶性酚醛树脂对版材成像性能的影响。试验结果列于表 1。

表 1 版材的成像效果

Table 1 Imaging results of the plates of group A

$n(\text{FD})$ $n(\text{BPA})$	反应时 间/min	固有黏度 /(mL/g)	羟甲基 指数	显影成像效果
4.0	10	5.25	3.24	图像较清晰,线条较虚
4.0	25	8.38	3.08	图像很清晰,线条饱满
4.0	40	9.64	2.89	图像不太清晰,线条较虚
4.0	55	11.45	2.42	图像不太清晰,难显影
2.5	10	5.11	2.30	图像不太清晰,线条较虚
2.5	25	7.57	2.01	图像清晰,线条较实
2.5	40	8.77	1.86	图像较清晰,线条有点虚
2.5	55	10.40	1.45	图像不太清晰
1.5	10	4.96	1.73	易显影,图像很模糊
1.5	25	6.83	1.51	易显影,图像模糊
1.5	40	8.05	1.33	图像模糊
1.5	55	9.56	0.95	基本无图像

从总体上比较表 1 版材的成像效果可以看出,随着 $n(\text{FD})$ $n(\text{BPA})$ 的增加,羟甲基指数的增多,制得的版材的成像效果变好。成像效果又以 $n(\text{FD})$ $n(\text{BPA})$ 为 4,反应 25 min 得到的树脂,即羟甲基指数为 3 左右,固有黏度为 8 左右的树脂,成像效果最好。所得的图像示于图 3 中。



图 3 热交联型 CTP 版的印版图像

Fig. 3 Image of the thermocrosslinking CTP plate

2.2.2 热交联型 CTP 版涂层中各组分用量的确定 热交联型 CTP 版材的涂层中,主要组分为可溶性酚醛树脂、二苯基碘鎓盐和红外吸收染料,其用量对版材的成像效果有一定的影响。实验采用了 n

(FD) $n(\text{BPA})$ 为 4,反应时间 25 min 得到的可溶性酚醛树脂,配方中固定可溶性酚醛树脂的加入量,改变二苯基碘鎓盐和红外吸收染料的用量,考察版材的成像效果,试验结果列于表 2 中。

表 2 不同配方的感光液制得的版材的成像效果

Table 2 Imaging results of the prepared by photo-sensitive liquid of different compositions

配方	质量/g			版材显影,成像效果
	可溶性酚 醛树脂溶 液	二苯基 碘 盐 溶液	红外吸 收染料 溶液	
(1)	0.078 0	0.012 0	0.006 9	无图像
(2)	0.078 0	0.012 0	0.010 3	易显影,有图像,但较模糊
(3)	0.078 0	0.012 0	0.013 7	易显影,有图像,但不清晰
(4)	0.078 0	0.012 0	0.017 2	较易显影,有图像,但不清晰
(5)	0.078 0	0.018 0	0.013 7	易显影,图像不太清晰
(6)	0.078 0	0.024 0	0.013 7	易显影,图像较清晰
(7)	0.078 0	0.024 0	0.017 2	较易显影,图像很清晰
(8)	0.078 0	0.030 0	0.017 2	较难显影,版面有点脏
(9)	0.078 0	0.024 0	0.020 6	版面脏,难显影

由表 2 可知,随着红外染料用量的增加,与(1)号版相比,(2),(3),(4)号版都出现了图像。表明随着红外染料用量的增加,吸收的光能转化成的热能也增加,故能使较多的二苯基碘鎓盐分解产酸,进而使可溶性酚醛树脂交联。(5),(6),(7)号版涂层中增加了二苯基碘鎓盐的用量,成像效果明显变好,其中 7 号版的成像效果最佳。当在 7 号版涂层配方的基础上进一步增加二苯基碘鎓盐或红外吸收染料时,版材的显影性能变差。因此本研究中,热交联型 CTP 版的涂层中各组分质量比应为 $m(\text{可溶性酚醛树脂})$ $m(\text{二苯基碘鎓盐})$ $m(\text{红外吸收染料}) = 1$ 0.31 0.26

3 结论

(1) 热敏涂层中只用可溶性酚醛树脂、产酸源和红外吸收染料同样能制得热交联型阴图 CTP 版材。

(2) 适合于该体系的可溶性酚醛树脂的羟甲基指数为 3 左右,固有黏度为 8 左右。

(3) 热敏涂层的最佳配方为: $m(\text{可溶性酚醛树脂})$ $m(\text{二苯基碘鎓盐})$ $m(\text{红外吸收染料}) = 1$ 0.31 0.26

(下转第 69 页)

pling agent were investigated. Scan electric microphotograph, rubber processing analyzer and bound rubber testing were also applied to further testify the distribution and dispersion of agglomerates, the filler-filler interactions network and the filler-polymer interactions in the rubber matrix, respectively. The relations between the dynamic mechanical properties and the morphology of the filler in the matrix were discussed. It is shown, from the experimental results, that compared with those of the composite reinforced by untreated silica, the dispersion of the silica and the silica-rubber interaction are both improved by the dispersant and the silane coupling agent, respectively. The better dispersion and the improved bound rubber are responsible for the lower dynamic storage modulus and the better rolling resistance of the rubber composites. A greater improvement in the dynamic mechanical properties of the composites is obtained in the composite treated by the dispersant together with the silane coupling agent. Their effects are additive to some extent.

Key words: dispersant; silane coupling agent; silica; dynamic mechanical properties; filler-filler interaction; filler-polymer interaction; bound rubber

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 63 页)

参 考 文 献

- [1] 赵伟建,余尚先.由专利看柯达公司热交联 CTP 版的发明及改进过程[J].感光材料,1999,增刊:66-69
- [2] 余尚先,杨金瑞,顾江楠,等.热敏 CTP 版材用感热成像材料[J].今日印刷,2002(10):13-16
- [3] 赵伟建,余尚先.热敏 CTP 版材的研究与产业化概述[J].印刷技术,1998(8):20-23
- [4] Kodak. Radiation-sensitive composition containing a resole resin and a novolac resin and use thereof in lithographic printing plates[P]. USA, 5340699. 1994-10-23
- [5] Kodak. Radiation-sensitive composition containing a resole resin, a novolac resin, a latent bronsted acid, an infrared absorber and terephthalaldehyde and use thereof in lithographic printing plates [P]. USA, 5466557. 1995-11-14
- [6] Kodak. Radiation-sensitive composition containing a resole resin, a novolac resin, an infrared absorber and a triazine and use thereof in lithographic printing plates [P]. USA 5663037. 1997-09-02
- [7] 复旦大学化学系高分子教研室. 高分子实验技术[M]. 上海:复旦大学出版社,1983
- [8] 冀克俭,邓卫华,尤瑜升,等.红外光谱法测定酚醛树脂的羟甲基指数[J].化学分析计量,2002,11(5):21-23

Synthesis of resole resin and its application in thermo-crosslinking CTP plate

Chen Zhong-ren Zhang Yu-chuan Zhang Mo-jun

(College of materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A thermo-crosslinking CTP plate was prepared with only one resole resin, which is usually prepared by two different types of phenolic resins. Effects of reaction conditions on the molecular weight and methylol group content of the resole resin were studied, and the composition of the plate's thermo-sensitive layer was also studied. The results show that the resole resin whose methylol group index is about 3 and inherent viscosity is about 8 satisfies this system. The optimum composition of the thermo-sensitive layer is m (resole resin) m (diphenyliodonium salt) m (IR absorbing dye) = 1 0.31 0.26.

Key words: thermo-crosslinking; computer to plate; resole resin

(责任编辑 朱晓群)