

UV 电磁吸收油墨光聚合动力学研究

徐英杰^{1,2}, 赵优², 袁晨阳², 韩雪², 曹云峰¹, 王琪¹, 魏先福²

(1.南京林业大学, 南京 210037; 2.北京印刷学院, 北京 102600)

摘要:目的 研究电磁吸收剂的加入对 UV 光固化体系光聚合动力学的影响。方法 采用实时红外光谱技术研究光照强度、光引发剂含量、电磁吸收剂种类及其含量对光聚合动力学的影响。结果 光强增加既可以提高聚合体系反应速率, 又可以提高最终双键转化率。随着引发剂含量的增加, 最终双键转化率从 76% 提高到 100%, 但过高的引发剂含量会降低相对反应速率。以氧化石墨烯为电磁吸收剂的油墨最终双键转化率较高, 以 Fe_3O_4 为电磁吸收剂的油墨相对反应速率较高, 达到最大相对反应速率时间在 10 s 内。电磁吸收剂含量增大会降低油墨最终双键转化率, 对油墨反应速率到达最大值的时间影响不显著。结论 光照强度、光引发剂含量、电磁吸收剂种类及其含量对 UV 电磁吸收油墨光聚合过程均有较大影响。

关键词: 电磁吸收; 油墨; UV; 光聚合动力学

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)19-0218-05

Photopolymerization Kinetics of UV Electromagnetic Absorption Ink

XU Ying-jie^{1,2}, ZHAO You², YUAN Chen-yang², HAN Xue², CAO Yun-feng¹, WANG Qi¹, WEI Xian-fu²

(1.Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of the addition of electromagnetic absorber on photopolymerization kinetics of UV photocuring system. The effects of light intensity, photoinitiator content, type and content of electromagnetic absorbers on photopolymerization kinetics were researched by real-time infrared spectroscopy (RT-IR). The reaction rate of the polymerization system and the final double bond conversion rate were improved with the increase in the light intensity. With the increase in the initiator content, the final double bond conversion rate was improved from 76% to 100%; however, the relative reaction rate would be reduced with excessive initiator content. The final double bond conversion rate of the ink was higher with the oxidized graphene as the electromagnetic absorber. The relative response rate of the ink was higher with Fe_3O_4 as the electromagnetic absorber. The maximum relative reaction rate was reached within 10 s. When the content of electromagnetic absorber was increased, the final double bond conversion rate would be decreased, and the time for the ink reaction rate to reach the maximum value was subject to no significant influence. Light intensity, content of photoinitiator, type and content of electromagnetic absorber have great influence on the photopolymerization process of UV electromagnetic absorption ink.

KEY WORDS: electromagnetic absorption; ink; UV; photopolymerization kinetics

电磁吸收材料是一种使入射电磁波进入材料内部, 并能有效衰减入射电磁波, 将其转化成热能等其他形式的能量的一种功能材料^[1-3]。电磁吸收材料的

广泛应用, 可以很好地解决电子产品给人们生活带来的电磁污染问题, 其作为隐身技术的核心部分, 在军事材料领域也有重要应用^[4-7]。电磁吸收油墨, 即具

收稿日期: 2017-06-12

基金项目: 北京印刷学院校级项目

作者简介: 徐英杰 (1985—), 男, 北京印刷学院讲师, 南京林业大学博士生, 主要研究方向为先进油墨。

通讯作者: 曹云峰 (1965—), 男, 南京林业大学教授, 主要研究方向为纸张物化性能与印刷适性。

有电磁波吸收功能的油墨。电磁吸收油墨的研制将提高电磁吸收材料的生产效率,拓展电磁吸收材料的应用领域和适用性^[8-10]。UV 光聚合技术由于具有快速、高效、环保等特点,广泛用于各种油墨的固化^[11]。UV 电磁吸收油墨中含有电磁吸收剂,因此需重点研究电磁吸收剂的加入对 UV 光固化体系光聚合动力学的影响。电磁吸收剂通常分为磁损耗型和电损耗型,这里对常用的电损耗型吸收剂氧化石墨烯、磁损耗型吸收剂纳米四氧化三铁,以及两者的复合物进行研究^[8]。

光聚合动力学是一种通过测试光固化过程中反应官能团或生成官能团的浓度变化,计算得到光固化体系的固化速率和转化率的研究方法,由于光固化反应过程非常快,因此对光固化体系中官能团浓度的测试非常困难。随着现代仪器测试水平的发展,用于研究光聚合动力学的方法有很多,实时红外光谱技术较之其他方法具有明显的优势,可以连续检测光聚合材料反应基团含量变化,感应灵敏,适合定量计算^[12-14]。这里采用实时红外研究一种 UV 电磁吸收油墨的光聚合动力学,探讨光照强度、光引发剂含量、电磁吸收剂种类及其含量对光聚合动力学的影响。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂:超支化丙烯酸酯,美国氰特工业公司;苯甲酰甲酸甲酯,上虞禾润化工有限公司;氧化石墨烯(GO),Hummers 法制备^[15];纳米四氧化三铁(Fe_3O_4),溶剂热法制备^[16];不同比例氧化石墨烯/四氧化三铁复合纳米材料($\text{GO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$),根据课题组前期发表的复合型电磁吸收剂制备方法制得^[17]。

主要仪器:iS50 型实时傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力仪器公司;Omicure Series 1000 型紫外点光源,加拿大爱斯福光电工程公司;UV-A 型紫外辐照度计,北京师范大学光电仪器厂。

1.2 样品制备方法

将光固化树脂、电磁吸收剂、光引发剂按照一定比例加入烧杯中,放置在恒温磁力搅拌器中搅拌 30 min。将预分散好的油墨倒入研磨机,并加入相应体积的锆珠,启动研磨机并在 2000 r/min 的转速下高速研磨 120 min,使吸收剂在光固化树脂中被充分润湿分散,得到 UV 电磁吸收油墨。

1.3 光聚合动力学测定

首先,用 UV-A 型紫外辐照计测试到达样品台上的紫外辐射能量,调整 UV 点光源功率,确定每次实验的 UV 光照强度。然后,将 UV 电磁吸收油墨均匀涂布在溴化钾晶片上制成样品,将该样品放置于样品台的中央位置。最后,开启 UV 点光源,进行测试。

随着固化时间的增加,丙烯酸酯双键的特征吸收峰的面积逐渐变小,这说明随着光聚合反应程度的加深,丙烯酸酯双键转变为单键结构。使用实时红外光谱仪软件中的峰面积范围选择工具,选取 $830\sim 790\text{ cm}^{-1}$ 作为丙烯酸酯双键面积的计算范围,通过软件处理,利用公式计算出光聚合反应中丙烯酸酯双键的最终转化率 P_c :

$$P_c = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 , A_t 分别为固化前和固化后双键的红外特征吸收峰的峰面积。

相对反应速率 R_p 的计算为:

$$R_p = (\delta A / \delta t) / A_0 \quad (2)$$

式中: $\delta A / \delta t$ 为红外特征吸收峰的峰面积随时间的变化规律。

2 结果与讨论

2.1 光照强度

不同光照强度条件下,质量分数为 0.2% 的电磁吸收剂 ($m_{\text{GO}} : m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1:1$) 的 UV 光固化体系转化率-时间曲线见图 1a。随着光照强度的增加,油墨中双键的最终转化率增大。辐射强度为 $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ 时,油墨双键转化率只有 43%,这是因为在低光照强度下,聚合反应速率较慢,随着油墨粘度增加,丙烯酸

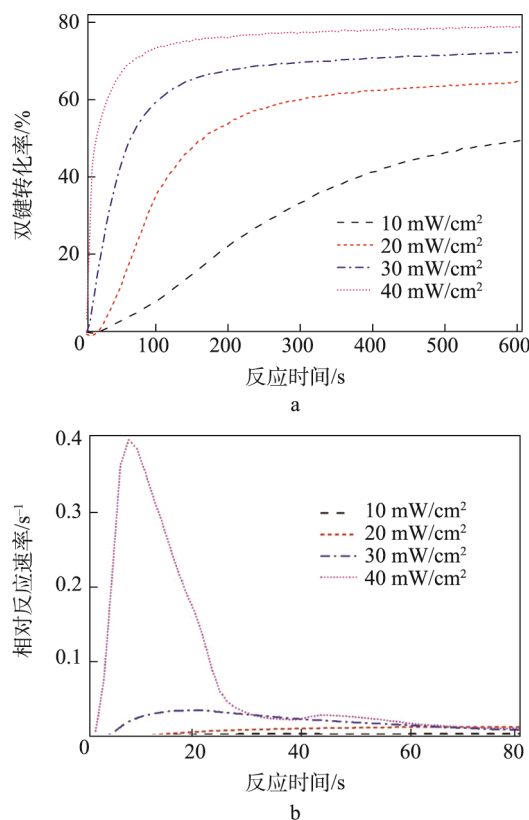


图 1 光照强度对油墨双键转化率和相对反应速率的影响
Fig.1 Effects of light intensity on the conversion rate of double bond and relative reaction rate

酯分子和自由基的扩散受到抑制,系统中存在未反应的丙烯酸酯分子,导致最终双键转化率不高。当辐射强度为 40 mW/cm^2 时,油墨双键转化率大幅提高,这是因为紫外光强增大,油墨能在较短的时间内产生大量的自由基,氧阻聚在较短时间内被克服,充分引发聚合反应。此时,对于光聚合体系,光化学反应速度比固化体系的体积收缩速度快得多,这导致了油墨体系体积收缩的延迟,使得自由基和丙烯酸酯分子有充分的空间接触并发生反应,油墨双键转化率增大。光照强度对油墨相对反应速率的影响见图 1b,可以看出,随着光照强度的增加,达到最大的相对反应速率所需时间缩短,相对反应速率增大。这是因为光照强时,油墨中单位时间内的光引发自由基数量增多,体系固化速度大幅提高。

2.2 光引发剂含量

电磁吸收剂 ($m_{\text{GO}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=1:1$) 质量分数为 0.2%, 引发剂的质量分数不同 (4%, 8%, 12%, 16%) 时的油墨转化率-时间曲线见图 2a。当引发剂含量增大时,油墨最终双键转化率由 76% 提高至 100%。这是因为当体系中引发剂的含量较少时,光照产生的自由基数量不足以使丙烯酸酯全部双键打开,光固化反应不彻底。相对反应速率-时间曲线见图 2b, 引发剂

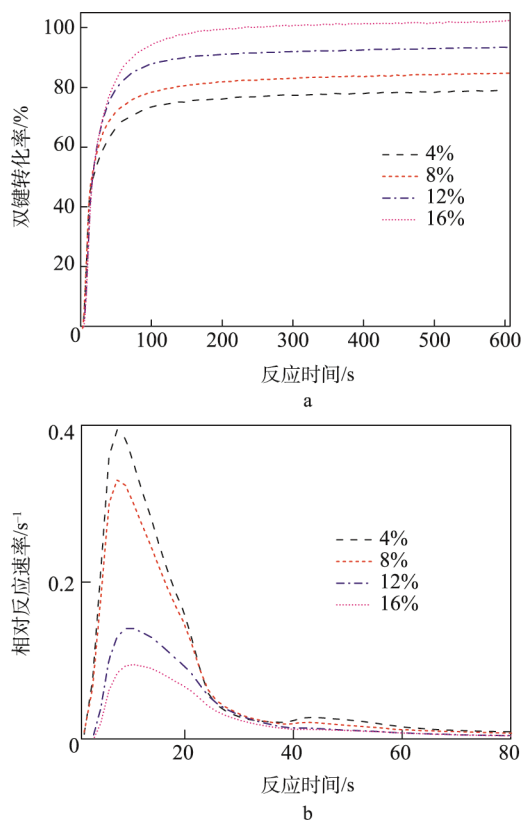


图2 引发剂质量分数对油墨双键转化率和相对反应速率的影响

Fig.2 Effects of photoinitiator mass fraction on the conversion rate of double bond and relative reaction rate

含量过高,会影响光聚合反应的相对反应速率。这是因为体系中高浓度的引发剂会引发自淬灭和内光阻效应,导致光引发效率的下降。

2.3 电磁吸收剂种类及其含量

质量分数为 0.2% 的电磁吸收剂, 质量比不同时 (纯GO , $\text{纯Fe}_3\text{O}_4$, $m_{\text{GO}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=7:3$, $m_{\text{GO}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=1:1$, $m_{\text{GO}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=3:7$) 的油墨转化率-时间曲线见图 3a。电磁吸收剂为 GO 的油墨最终双键转化率可达到 100%, 高于其他电磁吸收剂油墨的转化率, 但是含有 GO 的油墨诱导期较长。电磁吸收剂种类对油墨相对反应速率的影响见图 3b, 可以看出, 含有 GO 油墨的相对反应速率较小, 而含有 Fe_3O_4 的油墨的相对反应速率最大。这是因为氧化石墨烯的片层结构影响聚合体系对紫外线的吸收, 使得体系中自由基的产生速度减慢, 相对反应速率变小; 但是氧化石墨烯片层结构的存在, 使得油墨体系在聚合过程中自由体积增加, 自由基和丙烯酸酯分子有充分的空间接触并发生反应, 提高了双键的转化率。 Fe_3O_4 纳米颗粒对紫外线吸收的影响较小, 因此聚合体系自由基产生速度较快, 反应时间较短, 相对反应速率较大。2 种吸收剂按不同质量比复合的聚合体系, 聚合效率在两者之间。

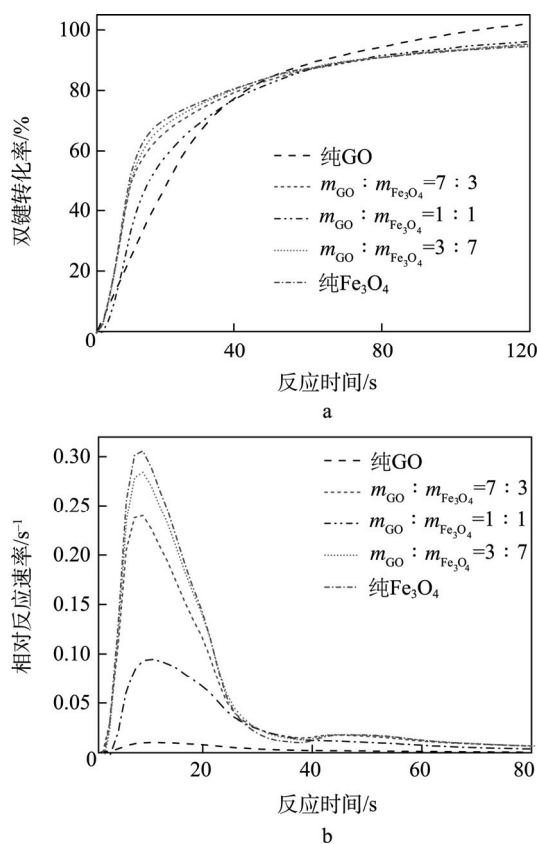


图3 电磁吸收剂种类对油墨双键转化率和相对反应速率的影响

Fig.3 Effects of electromagnetic absorber type on the ink conversion rate of double bond and relative reaction rate

电磁吸收剂 ($m_{GO}:m_{Fe_3O_4}=1:1$) 质量分数不同时 (0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%) 的油墨转化率-时间曲线见图 4a, 油墨的最终双键转化率随着吸收剂含量的增大逐渐变小。这是由于随着吸收剂含量的增大, 聚合体系粘度增大, 不利于自由基的迁移, 因此降低了双键转化率。油墨相对反应速率-时间曲线见图 4b, 电磁吸收剂含量对油墨相对反应速率到达最大值时间的影响不显著, 电磁吸收剂质量分数为 0.4% 的油墨具有最大相对反应速率, 这是因为该体系在紫外线吸收强度、粘度、自由基迁移效率的综合影响下, 具有最大的光引发效率。

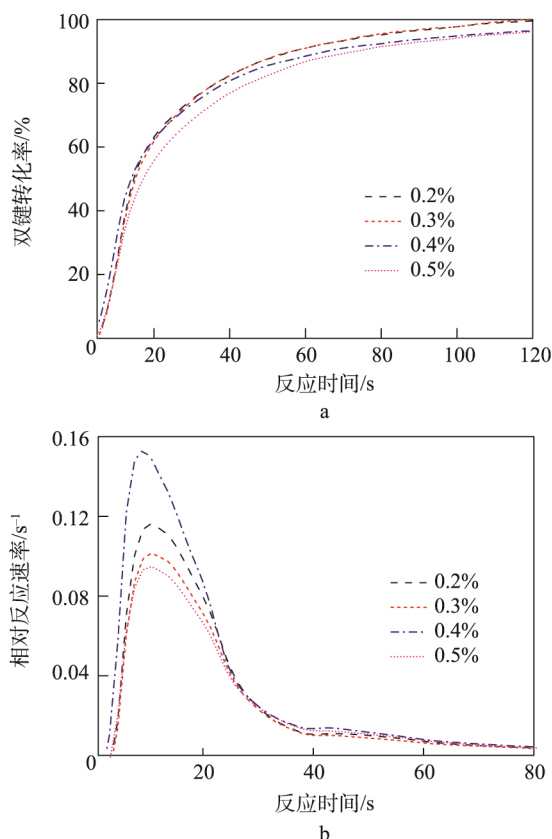


图4 电磁吸收剂质量分数对油墨双键转化率和相对反应速率的影响

Fig.4 Effects of electromagnetic absorber mass fraction on the ink conversion rate of double bond and relative reaction rate

3 结语

利用实时红外技术研究了 UV 电磁吸收油墨光聚合动力学过程, 实验结果表明, 光强增加既可以提高聚合体系反应速率, 又可以提高最终双键转化率。随着引发剂含量的增加, 最终双键转化率从 76% 提高到 100%, 但是过高的引发剂含量会降低相对反应速率。含有电磁吸收剂 GO 的油墨最终双键转化率较高, 相对反应速率较低, 含有 Fe_3O_4 纳米颗粒的油墨相对反应速率较高, 达到最大相对反应速率的时间在 10 s 内, 但油墨双键转化率略低。2 种吸收剂按不同质量

比组合的聚合体系, 聚合效率在两者之间。随着电磁吸收剂含量的增大, 油墨最终双键转化率降低, 对油墨反应速率到达最大值时间的影响不显著。

参考文献:

- [1] PAN Hong-xing, YIN Xiao-wei, XUE Ji-mei, et al. In-Situ Synthesis of Hierarchically Porous and Polycrystalline Carbon Nanowires with Excellent Microwave Absorption Performance[J]. Carbon, 2016, 107: 36—45.
- [2] CHENG Chuan-bing, YAN Ke-lan, FAN Run-hua, et al. Negative Permittivity Behavior in the Carbon/Silicon Nitride Composites Prepared by Impregnation-Carbonization Approach[J]. Carbon, 2016, 96: 678—684.
- [3] LIU Jia, CAO Wen-qiang, JIN Hai-bo, et al. Enhanced Permittivity and Multi-Region Microwave Absorption of Nanoneedle-Like ZnO in the X-Band at Elevated Temperature[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015(3): 4670—4677.
- [4] ZHAO Hai-bo, FU Zhi-bing, CHEN Hong-bing, et al. Excellent Electromagnetic Absorption Capability of Ni/Carbon Based Conductive and Magnetic Foams Synthesized Via a Green One Pot Route[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016(8): 1468—1477.
- [5] LUO Ju-hua, XU Yang, YAO Wei, et al. Synthesis and Microwave Absorption Properties of Reduced Graphene Oxide-Magnetic Porous Nanospheres-polyaniline Composites[J]. Composites Science & Technology, 2015, 117(23): 315—321.
- [6] KUZHIR P P, PADDUBSKAYA A G, SHUBA M V, et al. Electromagnetic Shielding Efficiency in Ka-band: Carbon Foam Versus Epoxy/Carbon Nanotube Composites[J]. Journal of Nanophotonics, 2012, 6(1): 715—718.
- [7] ZHANG Long, ZHANG Xiao-hui, ZHANG Guang-jie, et al. Investigation on the Optimization, Design and Microwave Absorption Properties of Reduced Graphene Oxide/Tetrapod-Like ZnO Composites[J]. Rsc Advances, 2015, 5(14): 197—203.
- [8] WANG Jia-cheng, ZHOU Hu, ZHUANG Jian-dong, et al. Magnetic $\gamma-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , and Fe Nanoparticles Confined within Ordered Mesoporous Carbons as Efficient Microwave Absorbers[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2015, 17(5): 3802.
- [9] WANG Lei, HUANG Ying, LI Chao, et al. A Facile One-Pot Method to Synthesize a Three-Dimensional Graphene/Carbon Nanotube Composite as a High-Efficiency Microwave Absorber[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(3): 2228.
- [10] ZHAO Shi-chao, GAO Zhe, CHEN Chao-qiu, et al. Alternate Nonmagnetic and Magnetic Multilayer

- Nanofilms Deposited on Carbon Nanocoils by Atomic Layer Deposition to Tune Microwave Absorption Property[J]. Carbon, 2016, 98: 196—203.
- [11] ALIG I, LELLINGER D, AGARWAL S, et al. Monitoring of Photopolymerization Kinetics and Network Formation by Combined Real-time Near-Infrared Spectroscopy and Ultrasonic Reflectometry[J]. Reactive & Functional Polymers, 2013, 73(2): 316—322.
- [12] 齐亚龙, 徐婷, 张清华. 光热双重固化胶粘剂的热固反应动力学研究[J]. 热固性树脂, 2016(5): 5—9.
QI Ya-long, XU Ting, ZHANG Qing-hua. Study on the Thermal Curing Kinetics of UV and Heat Dual Curing Adhesives[J]. Thermosetting Resin, 2016 (5): 5—9.
- [13] 凌俊杰, 王克敏, 聂俊, 等. 可光聚合的高官能度甲基丙烯酸酯单体的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(12): 7—12.
LING Jun-jie, WANG Ke-min, NIE Jun, et al. Synthesis and Characterization of Highly Reactive Poly Methyl Methacrylate Monomers with Photopolymerization[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(12): 7—12.
- [14] SCHUCHARDT P, SIESLER H W. Real-time Analysis of the Polymerization Kinetics of 1, 4-Butanediol and 4, 4-Diphenylmethanediisocyanate by Fiber-Coupled Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2016 (1): 1—7.
- [15] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [16] DENG Hong, LI Xiao-lin, PENG Qing, et al. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres[J]. Angewandte Chemie, 2005, 44(18): 2782—2785.
- [17] XU Ying-jie, WANG Qi, CAO Yun-feng, et al. Preparation of a Reduced Graphene Oxide/SiO₂/Fe₃O₄ UV-Curing Material and Its Excellent Microwave Absorption Properties[J]. RSC Advances, 2017(7): 172—177.