

吸收剂含量对电磁吸收喷墨油墨印刷适性的影响

徐英杰¹, 彭莱¹, 赵优¹, 韩雪¹, 袁晨阳¹, 张婉¹, 魏先福¹, 黄蓓青¹, 王琪²

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

摘要: **目的** 制备性能优异的电磁吸收喷墨油墨, 研究电磁吸收剂含量对油墨印刷适性的影响。**方法** 测试吸收剂含量不同时的电磁吸收油墨的粒径、表面张力、粘度、光固化速度, 研究电磁吸收剂含量的变化对电磁吸收喷墨油墨印刷适性的影响规律, 获得最合适的电磁吸收剂用量。**结果** 当吸收剂质量分数为 0.025%, 0.05% 或 0.1% 时, 油墨粒径在 200~300 nm 范围内呈现正态分布; 当吸收剂质量分数为 0.2% 时, 大部分油墨的粒径超过 500 nm, 分散性相对较差。随着电磁吸收剂质量分数的增加, 油墨表面张力和粘度均呈下降趋势。当吸收剂质量分数为 0.025% 和 0.05% 时, 油墨表面张力分别为 25.76, 25.94 mN/m, 油墨粘度分别为 0.1354, 0.1083 Pa·s, 均与喷墨 3D 打印机专用树脂表面张力和粘度接近。此外, 该 2 种油墨光固化过程中的相对反应速率与 3D 打印机专用树脂也较接近。**结论** 经综合考虑, 当吸收剂质量分数为 0.05% 时的油墨印刷适性和固化速度最佳。

关键词: 电磁吸收; 喷墨油墨; 印刷适性; 电磁吸收剂

中图分类号: TS852 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0137-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.024

Effect of Absorbent Content on the Printability of Electromagnetic Absorbing Ink-jet Ink

XU Ying-jie¹, PENG Lai¹, ZHAO You¹, HAN Xue¹, YUAN Chen-yang¹, ZHANG Wan¹,
WEI Xian-fu¹, HUANG Bei-qing¹, WANG Qi²

(1.Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China;

2.Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the electromagnetic absorbing ink-jet ink with excellent performance, and study the influence of electromagnetic absorbent content on the printability of the ink. The particle size, surface tension, viscosity and light curing speed of electromagnetic absorbing ink were tested when the content of absorbent was different. The influence rule of the content of electromagnetic absorbent on the printability of electromagnetic absorbing ink-jet ink was studied, and the most suitable content of electromagnetic absorbent was obtained. When the mass fraction of the absorbent was 0.025%, 0.05% or 0.1%, the particle size (ranging from 200~300 nm) of the ink was in the normal distribution. When the mass fraction of the absorbent was 0.2%, the particle size of most ink was more than 500 nm, which had relatively poor dispersion. With the increase of electromagnetic absorbent's mass fraction, the surface tension and viscosity of the ink showed a downward trend. When the mass fractions of the absorbent were respectively 0.025% and 0.05%, the surface tensions of the ink were respectively 25.76 mN/m and 25.94 mN/m, and the viscosities of the ink were respectively 0.1354 Pa·s and 0.1083 Pa·s, which were close to those of the special resin for ink-jet 3D printer. Moreover, the relative reaction rates of these two kinds of ink during the light curing were quite close to those of the special resin for 3D printer. Based on the comprehensive consideration, the printability and curing rate of the ink are the best when the mass fraction of absorbent is 0.05%.

KEY WORDS: electromagnetic absorbing; ink-jet ink; printability; electromagnetic absorbent

收稿日期: 2018-03-13

基金项目: 北京市教委一般项目 (KM201810015003, KM201810015012); 北京印刷学院校级项目

作者简介: 徐英杰 (1985—), 男, 博士, 北京印刷学院讲师, 主要研究方向为印刷材料与技术、电磁吸收材料制备及机理。

应用电磁波吸收材料,可以有效解决用电设备给人类生产和生活带来的电磁污染问题^[1-4]。另外,电磁吸收技术已经成为世界各国军事装备研发中最重要的技术手段^[5-8]。

3D 打印技术又称 3D 快速成型技术,是一种增材制造技术。首先在计算机中使用 3D 建模软件设计出模型结构,然后以不同的技术手段,通过精准的 3D 堆积成型,快速制造出具有复杂结构的 3D 物体。UV 固化喷墨 3D 打印机能够在 0.01 mm 的单层厚度上实现 600 dpi 的精细分辨率^[9-10]。使用 3D 打印技术能够制作出非常复杂的、有利于增加涂层电磁波吸收效率的微细结构。要使用 3D 打印技术制备电磁吸收材料,首先要制备适合 3D 打印机使用的电磁吸收喷墨油墨^[10-11]。

由于电磁吸收型喷墨油墨是通过 3D 打印机喷墨头的喷嘴喷射到基材表面,而喷嘴直径非常小,这就要求电磁吸收喷墨油墨粒径在纳米级,一般粒径尺寸小于 500 nm,最好小于 100 nm^[12],因此,电磁吸收型喷墨油墨只能使用纳米电磁吸收材料来制备。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器:实时傅立叶变换红外光谱仪 iS50 FT-IR (KBr 分束器, MTC/A 检测器,分辨率为 4),美国;紫外点光源, Omnicure Series 1000, 德国; UV-A 型紫外辐照度计, 北京师范大学光电仪器厂;激光粒度仪, Microtrac S3500, 美国;表面张力仪 Kruss K100, 德国;流变仪 TA AR200, 美国。

试剂:超支化丙烯酸酯(V100), 美国氰特工业公司;苯甲酰甲酸甲酯(MBF), 上虞禾润化工有限公司;氧化石墨烯/四氧化三铁复合纳米材料(GO/Fe₃O₄), 采用课题组前期发表的复合型电磁吸收剂制备方法制得^[13]。

1.2 电磁吸收喷墨油墨样品制备方法

将一定比例的 UV 光固化树脂、光引发剂与不同含量的电磁吸收剂混合,加入烧杯中,室温下放置在磁力搅拌器上搅拌 30 min。再将预分散之后的油墨加入研磨机中,加入适量的锆珠,研磨机转速在 2000 r/min,研磨时间为 120 min,使吸收剂在光固化树脂中被充分润湿分散,得到 UV 电磁吸收喷墨油墨。

1.3 油墨分散性测定

检测角度为 0.02°~163°,分析精度小于 0.6%。测试时将待测油墨逐滴滴加到样品槽中,在 1 次测试周期中,仪器对样品进行 3 次重复测量,最终显示的结果是这 3 次测量的平均值,文中选用 95%的体积

平均粒径和粒径分布图作为评价油墨分散性优劣的标准。

1.4 油墨表面张力测定

测量分辨率:0.1 mN/m (K11), 0.01 mN/m (K11HRX)。具体步骤:量取约 5 mL 的待测样品,每个样品测试 3 次,取平均值。

1.5 油墨粘度测定

在恒温 25 °C 的条件下,量取 1 mL 样品,使用直径为 60 mm 的铝质转子夹具,剪切速率为 0.1~100 s⁻¹ 范围测试样品的流变曲线,取仪器测量时样品在剪切速率为 1 s⁻¹ 处的粘度值为样品的粘度。

1.6 油墨光固化速度测定

分束器类型为 KBr 分束器,检测器类型为 MTC/A 检测器,分辨率为 4,数据采样间隔为 0.3988 次/s。文中选取 830~790 cm⁻¹ 作为丙烯酸双键面积的计算范围^[14-15]。

2 结果与讨论

2.1 油墨分散性分析

改变油墨中吸收剂质量分数(0.025%, 0.5%, 0.1% 或 0.2%),制备油墨,测试油墨的分散性,并与 3D 打印机专用树脂分散性进行比较。由图 1 可知,当电磁吸收剂收剂质量分数为 0.025%, 0.05% 或 0.1% 时,油墨粒径图呈峰值在 200~300 nm 的正态分布,与 3D 打印机专用树脂分散性基本一致(见图 1a),能够满足 3D 打印要求。当吸收剂的质量分数为 0.2% 时(见图 1e),大部分油墨粒径超过 500 nm,分散性相对较差,无法满足 3D 打印要求。从表 1 中可以看出,随着电磁吸收剂质量分数的增加,喷墨油墨体系粒径也逐渐增加。这是因为当电磁吸收剂的质量分数增大时,油墨中纳米吸收剂之间的距离则逐渐缩小;当吸收剂之间的范德华力大于油墨中树脂的阻力时,纳米吸收剂就会聚集在一起,从而导致粒径变大。从表 1 能够看出,吸收剂质量分数为 0.025% 或 0.05% 的油墨,分散性与 3D 打印机专用树脂分散性比较接近。

2.2 油墨表面张力分析

改变油墨中吸收剂质量分数(0.025%, 0.05%, 0.1% 或 0.2%),制备油墨,测试油墨的表面张力,并与 3D 打印机专用树脂的表面张力进行比较。如图 2 所示,随着电磁吸收剂含量增加,油墨表面张力呈下降趋势。这是因为表面张力是液体抵抗重力的能力,体系中纳米电磁吸收剂含量的升高,会降低树脂溶液中分子间的相互作用,从而使得液体抵抗重力的能力降低,表面张力下降。

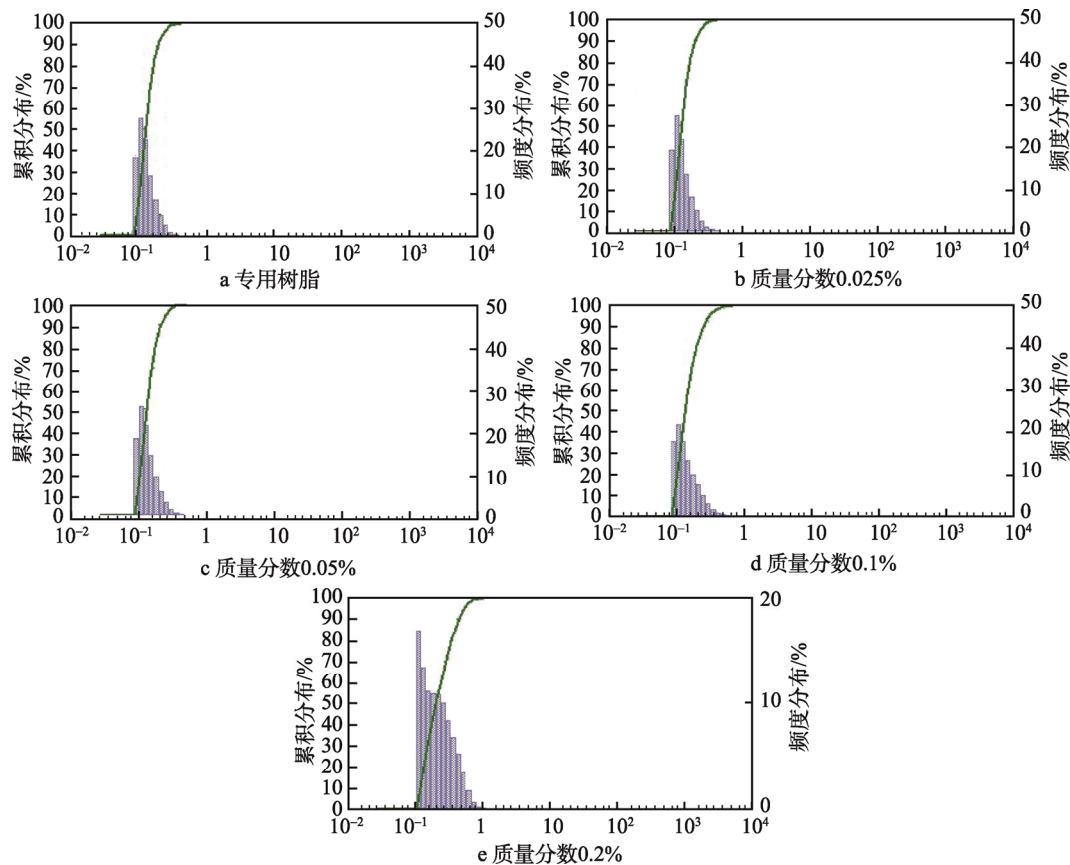


图 1 电磁吸收剂质量分数不同时油墨的粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of inks containing different mass fractions of electromagnetic absorbers

表 1 电磁吸收剂质量分数不同时油墨的粒径
Tab.1 Particle size of inks containing different mass fractions of electromagnetic absorbers

电磁吸收剂质量分数/%	粒径/nm
0	230
0.025	248
0.050	252
0.1	309
0.2	513

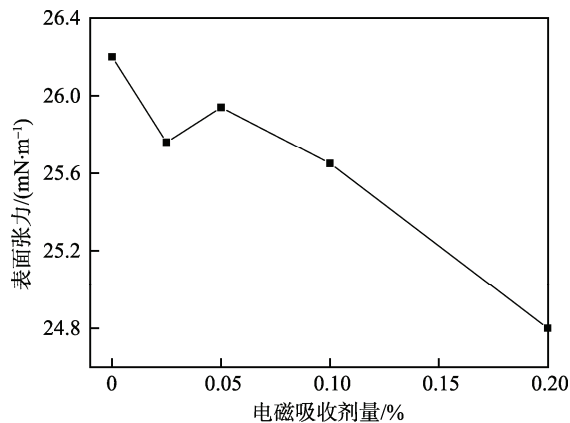


图 2 电磁吸收剂质量分数不同时油墨的表面张力
Fig.2 Surface tension of inks containing different mass fractions of electromagnetic absorbers

吸收剂质量分数为 0.025%或 0.05%的油墨表面张力分别为 25.76 mN/m 和 25.94 mN/m,与 3D 打印机专用树脂表面张力比较接近,基本满足 3D 打印要求。

2.3 油墨粘度分析

改变油墨中吸收剂质量分数 (0.025%, 0.05%, 0.1%或 0.2%) 来制备油墨,测试油墨的粘度,并与 3D 打印机专用树脂表面张力进行比较。如图 3 所示,吸收剂质量分数为 0.05%或 0.1%的油墨的流变曲线基本呈牛顿流体,与 3D 打印机专用树脂比较接近。吸收剂质量分数为 0.025%或 0.2%的油墨的流变曲线基本呈非牛顿流体。如图 4 所示,随着电磁吸收剂含量增加,油墨粘度呈下降趋势,这是因为粘度是流体流动力对其内部摩擦现象的一种表示,内部摩擦力越大,液体流动性越差,粘度较大。当电磁吸收剂质量分数增加时,石墨烯的片层结构会降低树脂内部层与层之间的摩擦力,从而使油墨粘度逐渐降低。

吸收剂质量分数为 0.025%或 0.05%的油墨粘度分别为 0.1354 Pa·s 和 0.1083 Pa·s,与 3D 打印机专用树脂粘度比较接近,基本满足 3D 打印要求。

2.4 油墨光固化性能分析

改变油墨中吸收剂质量分数 (0.025%, 0.05%, 0.1%或 0.2%),制备油墨,测试油墨的固化性能,并

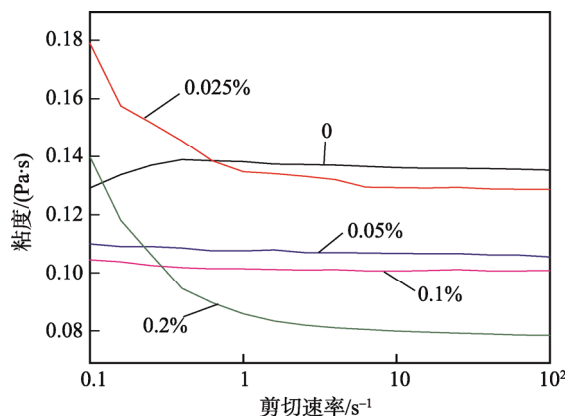


图3 电磁吸收剂质量分数不同时油墨的流变曲线
Fig.3 Rheological curve of inks containing different mass fractions of electromagnetic absorbers

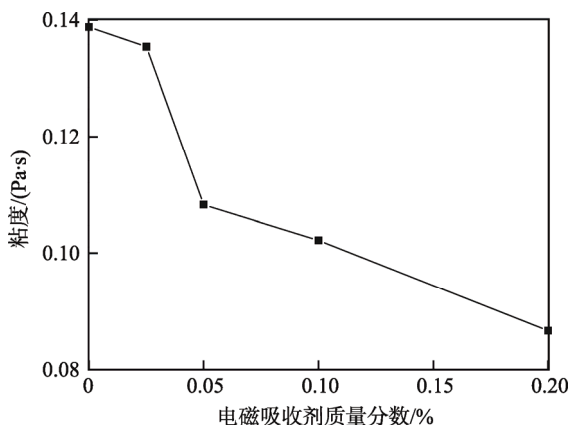


图4 电磁吸收剂质量分数不同时油墨的粘度
Fig.4 Viscosity of inks containing different mass fractions of electromagnetic absorbers

与3D打印机专用树脂进行比较。油墨转化率时间曲线见图5,吸收剂质量分数为0.025%或0.05%的油墨双键转化率与3D打印机专用树脂比较接近,吸收剂质量分数为0.1%或0.2%的油墨双键转化率较低,这是因为随着吸收剂含量增大,不利于自由基的迁移,因此降低了双键转化率。如图6所示,吸收剂质量分

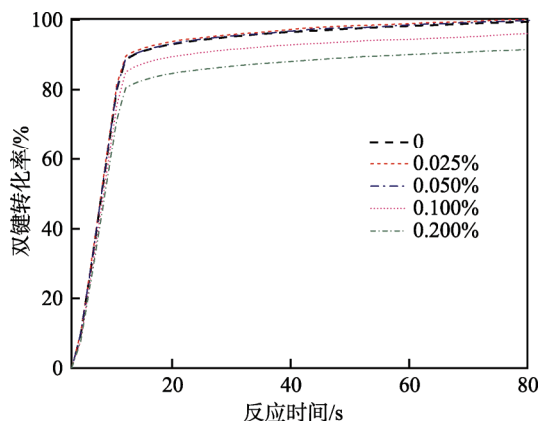


图5 电磁吸收剂质量分数对油墨双键转化率的影响
Fig.5 Effects of electromagnetic absorber's mass fraction on the conversion rate of ink's double bond

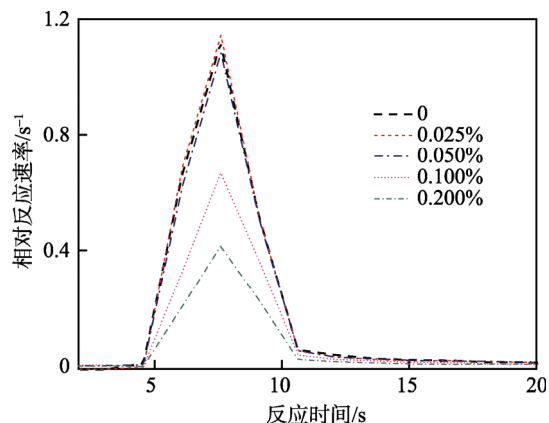


图6 电磁吸收剂质量分数对油墨相对反应速率的影响
Fig.6 Effects of electromagnetic absorber's mass fraction on the relative reaction rate of the ink

数为0.025%或0.05%的油墨相对反应速率与3D打印机专用树脂比较接近。

3 结语

研究了电磁吸收剂含量变化对电磁吸收喷墨油墨印刷适性及固化速度的影响规律,优选合适的电磁吸收剂用量,以保证喷墨油墨的印刷适性和固化速度同时满足3D打印要求。实验结果表面,当吸收剂在油墨中的质量分数为0.025%、0.05%或0.1%时,油墨粒径在200~300 nm范围内呈现正态分布,与3D打印机专用树脂分散性基本一致;当吸收剂质量分数为0.2%时,大部分油墨的粒径超过500 nm,分散性相对较差,无法满足3D打印要求。随着电磁吸收剂含量的增加,油墨表面张力和粘度均呈下降趋势;当吸收剂质量分数为0.025%或0.05%时,油墨表面张力分别为25.76 mN/m和25.94 mN/m,油墨粘度分别为0.1354 Pa·s和0.1083 Pa·s,均与3D打印机专用树脂表面张力和粘度接近。2种油墨光固化过程中的相对反应速率与3D打印机专用树脂也比较接近,可满足3D打印要求。综合考虑,吸收剂质量分数为0.05%的油墨印刷适性和固化速度最佳。

参考文献:

- [1] 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 Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 1468—1477.
- [2] JIN Lun, ZHAO Xiao-min, XU Jian-feng, et al. The Synergistic Effect of a Grapheme Nanoplate/Fe₃O₄@BaTiO₃ Hybrid and MWCNTs on Enhancing Broadband Electromagnetic Interference Shielding Performance[J]. RSC Adv, 2018, 8(4): 2065—2071.
- [3] 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.
- [4] WANG Xiao-liang, ZHANG Min-wei, ZHAO Jian-ming, et al. Fe_3O_4 Polyaniline Yolk-shell Micro/Nanospheres as Bifunctional Materials for Lithium Storage and Electromagnetic Wave Absorption[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 427: 1054—1063.
- [5] 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.
- [6] LI Jin-song, XIE Yun-zhu, LU Wei-bang, et al. Flexible Electromagnetic Wave Absorbing Composite Based on 3D RGO-CNT- Fe_3O_4 Ternary Films[J]. *Carbon*, 2018, 129: 76—84.
- [7] SHAO Yi-qin, LU Wei-bang, CHEN Hang, et al. Flexible Ultra-thin $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ Core-Shell Decorated CNT Composite With Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 144: 111—117.
- [8] 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.
- [9] 江洪, 康学萍. 3D 打印技术的发展分析[J]. *新材料产业*, 2013(10): 30—35.
- JIANG Hong, KANG Xue-ping. Analysis of the Development of 3D Printing Technology[J]. *Advanced Materials Industry*, 2013(10): 30—35.
- [10] 张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 等. 3D 打印技术研究现状和关键技术[J]. *材料工程*, 2016, 44(2): 122—128.
- ZHANG Xue-jun, TANG Si-yi, ZHAO Heng-yue, et al. Research Status and Key Technology of 3D Printing Technology[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(2): 122—128.
- [11] 施建平, 杨继全, 李静波, 等. 异质材料的建模与数字化微滴喷射技术研究[J]. *南京师范大学学报(工程技术版)*, 2012, 12(1): 10.
- SHI Jian-ping, YANG Ji-quan, LI Jing-bo, et al. Modeling of Heterogeneous Materials and Research on Digital Micro Droplet Spray Technology[J]. *Journal of Nanjing Normal University(Engineering and Technology Edition)*, 2012, 12(1): 10.
- [12] 吴晓军, 刘伟军, 王天然. 基于三维体素模型的功能梯度材料信息建模[J]. *计算机集成制造系统*, 2004, 10(3): 270—275.
- WU Xiao-jun, LIU Wei-jun, WANG Tian-ran. Functional Gradient Material Information Modeling Field Based on Three-Dimensional Voxel Model[J]. *Computer Integrated Manufacturing Systems*, 2004, 10(3): 270—275.
- [13] XU Ying-jie, WANG Qi, CAO Yun-feng, et al. Preparation of a Reduced Graphene Oxide/ $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ UV-curing Material and Its Excellent Microwave Absorption Properties[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(29): 18172—18177.
- [14] 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.
- [15] 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, 409(3): 1—7.