

# FTIR 光谱法快速测定紫外光固化绿油涂层的反应率

FTIR-029

**摘要：**使用傅里叶变换衰减全反射红外光谱（ATR-FTIR）分析技术，分析印刷品油墨在紫外光固化中的反应率。通过光固化前后谱图对比，出峰数目和位置一致，重现性良好，光固化前的样品在 610 cm<sup>-1</sup>，910 cm<sup>-1</sup>，1406 cm<sup>-1</sup> 的相对标准偏差 RSD (n=5) 分别为 3.36%，2.07%，1.70%；光固化之后在以上波数的 RSD (n=5) 分别为 4.39%，1.34%，1.16%。该方法用于油墨制品紫外光固化的反应率测定，操作简捷，快速，准确，结果令人满意。

**关键词：**傅里叶变换红外光谱 衰减全反射附件 油墨 反应率

紫外光（UV）固化油墨是指在紫外线照射下，利用不同波长和能量的紫外光使油墨成膜和干燥的油墨。本文所用的绿油成分主要是丙烯酸低聚物和丙烯酸单体，涂覆在印制电路板不需焊接的线路和基材上，用于保护线路。材料中的丙烯酸聚合物中一般都含有多个乙烯基，固化时形成交联产物，使许多分析方法由于制样困难而无法进行。而红外光谱法可以对丙烯酸类单体聚合固化进行直接分析，即使在较高转化率下也不受影响。由于样品在紫外光照射下固化，用红外光谱检测，以 C=C 双键来表征体系的双键含量，会由于样品及测试时的差异（如厚度，仪器条件等）而产生实验误差。为了解决这一问题，实验中采用内标法，以 610 cm<sup>-1</sup> 为参比标准，通过测定紫外光照射前后 910 cm<sup>-1</sup>，1406 cm<sup>-1</sup> 处的红外特征吸收峰的高度，分别以两者的比值来表征双键转化率。ATR-FTIR 作为一种快速分析技术，具有操作简单，前处理方便，不破坏样品的优点，本文将其用于测试油墨样品的光反应率和热反应率来判断油墨的光固化程度，结果稳定，快速，令人满意。

## 原理

(1) 紫外光固化材料绿油的主要成分是丙烯酸低聚物和丙烯酸单体，一般都含有多个乙烯基，固化时形成交联产物，而使得双键峰强度降低，根据朗伯 - 比尔

定律，其他条件一定时，吸光度 A 随着含量变化而线性相关。定义峰高因反应而缩减的比率为反应率。

理论上，印刷后油墨在预烤后曝光前，尚未发生任何光反应和热反应（预烤温度只足以提供溶剂挥发，并无法提供任何热反应发生），故以其为零反应率来计算。测试其某波数下的峰高度，作为对照油墨（零反应率）。

(2) 计算。

A. 因油墨中 610 cm<sup>-1</sup> 处官能团在印刷曝光制程中不发生反应，故为比较基础。（各次测定前取样，因无法准确控制实际样品量，故以 610 cm<sup>-1</sup> 处峰高比，作为样品量的比值）

$$H_{a,610}/H_{b,610} = W_a/W_b$$

所以，a 样品换算为与对照油墨（reference）之相同取样量时：

$$W_a/W_{ref} = H_{a,610}/H_{ref,610} \quad (W \text{ 为样品量})$$

B. 光反应率。以 1406 cm<sup>-1</sup> 附近的峰高度计算。

光反应率 = 1 - 残存峰高 / 反应前峰高

$$= 1 - H_{a,1406}/H_{a',1406}$$

$$= 1 - H_{a,1406}/[(H_{ref,1406} * H_{a,610}/H_{ref,610})]$$

$$= 1 - (H_{a,1406} * H_{ref,610}) / (H_{ref,1406} * H_{a,610})$$

$$H_{a',1406} = H_{ref,1406} * W_a/W_{ref}$$

$$= H_{ref,1406} * H_{a,610}/H_{ref,610}$$

$H_{a,1406}$  为样品零反应率时应有的峰高（换算成与对照油墨相同取样量时）， $H_{a,1406}$  为测试样品曝光后的峰高。

C. 热反应率。热反应率以  $910\text{cm}^{-1}$  处峰高计算。

热反应率 = 1 - 残存峰高 / 反应前峰高

$$= 1 - H_{a,910} / H_{a',910}$$

$$= 1 - H_{a,910} / [H_{\text{ref},910} * H_{a,610} / H_{\text{ref},610}]$$

$$= 1 - H_{a,910} * H_{\text{ref},610} / H_{\text{ref},910} * H_{a,610}$$

$$H_{a',910} = H_{\text{ref},910} * W_a / W_{\text{ref}}$$

$$= H_{\text{ref},910} * H_{a,610} / H_{\text{ref},610}$$

$H_{a,910}$  为零反应率时应有的峰高（换算成与对照油墨相同取样量时）， $H_{a,910}$  为测试样品曝光后的峰高。

## 实验部分

### 2.1 仪器

岛津 IRPrestige-21 红外分光光度计，ATR 附件（Ge 晶体）

### 2.2 材料及处理

尚未曝光处理的绿油丝印油墨板，紫外光下曝光后的绿油丝印油墨板

## 结果讨论

### 3.1 谱图

曝光前后的红外光谱图重叠图（蓝黑色：曝光前；红色：曝光后）。从图中可以看出  $610\text{cm}^{-1}$  处两种物质的吸光度没有显著差异，故作不反应波数；而  $1406\text{cm}^{-1}$  和  $910\text{cm}^{-1}$  处有显著变化，以此来分别计算曝光固化后的反应率。

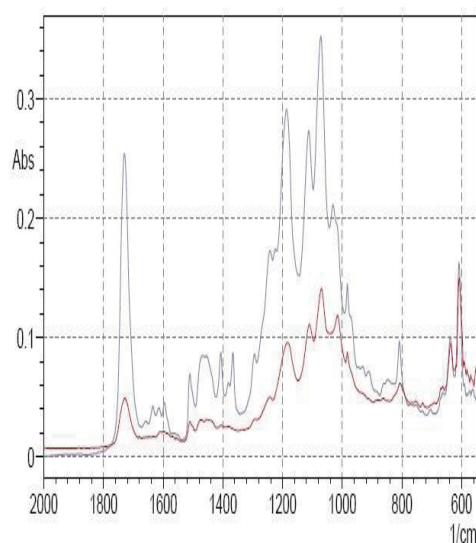


图 1 曝光前后的丝印油墨板的红外光谱重叠图  
(黑色：曝光前；红色：曝光后)

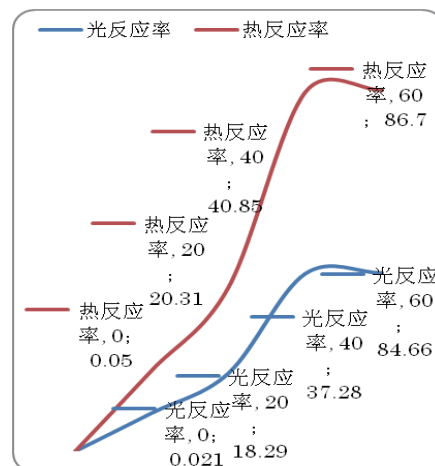


图 2 不同曝光固化时间转化率 (%) 图  
(图中数值分别为: 时间/min 及对应的反应率 %)

### 3.2 计算结果。

(1) 360 nm 紫外光波长下曝光 60 min 的固化测试结果 (n=5)。

表 1 数据分析结果

波数(cm <sup>-1</sup> )	曝光前吸光度 (A)		曝光后吸光度 (A)		热反应率 (%)	光反应率 (%)
	平均值	RSD %	平均值	RSD %	---	---
610	0.1184	3.36	0.0868	4.39	---	---
910	0.0059	2.07	0.0006	1.34	86.13	---
1406	0.0338	1.70	0.0038	1.16	---	84.66

光反应率 = 1 - 残存峰高 / 反应前峰高

$$= 1 - H_{a,1406} / H_{a,1406}^*$$

$$= 1 - (H_{a,1406} * H_{ref,610}) / (H_{ref,1406} * H_{a,610})$$

$$= 1 - (0.0038 * 0.1184) / (0.0338 * 0.0868)$$

$$= 84.66\%$$

热反应率 = 1 - 残存峰高 / 反应前峰高

$$= 1 - H_{a,910} / H_{a,910}^*$$

$$= 1 - H_{a,910} * H_{ref,610} / H_{ref,910} * H_{a,610}$$

$$= 1 - (0.0006 * 0.1184) / (0.0059 * 0.0868)$$

$$= 86.13\%$$

## 结论

本文根据红外吸收峰强度的变化来计算紫外 (UV) 固化的反应效率, 即以油墨印刷制程中不发生反应的官能团 610 cm<sup>-1</sup> 作为比较基础, 而以 1406 cm<sup>-1</sup> 附近的峰高变化计算光反应的效率, 910 cm<sup>-1</sup> 附近的峰高变化计算热反应的效率, 该方法简单易行, 能快速测得不同紫外光 UV 条件下的油墨固化反应程度, 且结果稳定, 重复性好。