

镧配合物对胶印荧光防伪油墨荧光性能的影响

孟 婕^{1,2}, 孙 诚², 王建清¹, 魏俊青¹

(1. 天津科技大学, 天津 300222; 2. 天津职业大学, 天津 300410)

摘要: 分别选用镧-β-二酮类三元配合物、镧-芳香羧酸类三元配合物、镧-β-二酮-芳香羧酸类四元配合物作为荧光剂, 制备了荧光防伪胶印油墨, 研究了荧光剂种类、荧光剂用量对油墨荧光性能的影响。结果表明: 镧-β-二酮-芳香羧酸类四元配合物具备有发光强度高、热、光稳定性好等优点, 适合制备荧光防伪油墨; 该类油墨中荧光剂质量分数在 8% 左右较为适宜。

关键词: 镧配合物; 胶印荧光防伪油墨; 荧光性能

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)07-0021-03

Effect of Europium Complex on Fluorescence Property of Fluorescence Anti-forgery Offset Ink

MENG Jie^{1,2}, SUN Cheng², WANG Jian-qing¹, WEI Jun-qing¹

(1. Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2. Tianjin Professional University, Tianjin 300410, China)

Abstract: Fluorescence anti-forgery offset printing ink was prepared using europium β-diketone ternary complex, europium ternary complexes of aromatic carboxylic acids, and europium β-diketone-aromatic carboxylic acid complexes as fluorescent agents. The influence of fluorescent agent types, fluorescent agent dosage on fluorescence properties of the fluorescent ink was studied. The results showed that europium β-diketone-aromatic carboxylic acid complexes has high luminous intensity, good heat stability, and good light stability, which is suitable for preparation of fluorescent security ink; the suitable fluorescent agent dosage of the ink is about 8% mass fraction.

Key words: europium complex; fluorescence anti-forgery offset ink; fluorescent property

随着市场经济的发展, 防伪技术越来越受到商家的重视。防伪油墨是一种极其重要的防伪技术, 而荧光防伪油墨又是防伪油墨中的一大类, 被广泛地应用在票据、有价证券、药品包装、商品包装等领域^[1-3]。目前荧光防伪油墨的荧光剂大多为有机荧光体, 该类荧光剂发射的荧光为宽带谱, 色纯度低, 稳定性差。而稀土配合物作为光致发光材料, 具有发光强度高、发射光谱窄、荧光效率高、稳定性好、环保等优点, 可应用于荧光防伪油墨及防伪标识等领域。

1 实验

1.1 主要试剂

3 种稀土荧光剂为实验室自制^[4-5], 包括镧-β-二酮

类三元配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ (荧光剂 Y-I)、镧-芳香羧酸类三元配合物 $\text{Eu}(\text{PTA})_3\text{Phen}$ (荧光剂 Y-II)、镧-β-二酮-芳香羧酸类四元配合物 $\text{Eu}(\text{PTA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ (荧光剂 Y-III)。此外还用到树脂油 TN218、胶质油 TN-588-1、长油度醇酸树脂 307、油墨油、蜡、分散剂、干燥剂等。

1.2 主要仪器

电子分析天平、日本岛津公司生产的 RF-5301 荧光分光光度计、三辊研磨机、分散机等。

1.3 油墨制备

按表 1 的油墨配方及图 1 所示的油墨制备工艺, 制得稀土胶印荧光防伪油墨, 产品呈乳黄色, 为黏稠状液体。

收稿日期: 2011-11-07

基金项目: 天津自然科学基金项目(09JCYBJC02700)

作者简介: 孟婕(1981—), 女, 天津人, 博士生, 主要从事包装印刷材料方面的教学和研究。

表 1 稀土荧光防伪胶印油墨配方

Tab.1 Formula of the fluorescence fanti-forgery offset printing ink

原材料	树脂油	胶质油	长油度醇	油墨	蜡	荧光剂	助剂
	TN218	TN-588-1	酸树脂 307	油			
质量分数/%	55~65	15~25	3~5	3~5	2~4	6~10	2~3

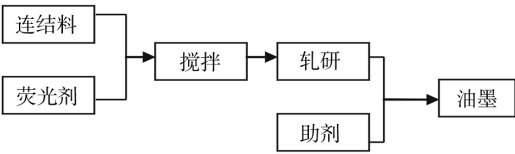


图 1 荧光防伪胶印油墨的制备工艺

Fig. 1 Preparation process of fluorescence anti-forgery offset printing ink

2 实验结果和讨论

2.1 荧光剂种类对油墨荧光性能的影响

稀土配合物中配体种类对配合物的荧光性能影响很大,常用的配体有 β -二酮、芳香羧酸类^[6-7],为考察不同荧光剂对油墨相对荧光强度的影响,按照表 1 中的油墨配方制备荧光防伪胶印油墨,测试等量荧光剂 Y-I, Y-II, Y-III 制得的油墨样张的荧光性能^[8-9],结果见表 2。

表 2 油墨的荧光光谱数据

Tab.2 Fluorescence spectral data of inks

荧光剂 类型	λ_{ex} /nm	相对荧光强度			
		$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
Y-I	346	14.316	301.188	5.341	2.564
Y-II	352	10.612	105.267	3.014	1.125
Y-III	349	19.367	159.989	3.512	1.247

对各荧光剂制得的油墨样张的耐老化性能进行测试,结果见表 3。测试条件如下:室温,激发狭缝为 3 nm,发射狭缝为 1.5 nm。

表 3 油墨老化前后的荧光光谱数据

Tab.3 Fluorescence spectral data of inks before and after aging

荧光剂 类型	相对荧光强度(612 nm)	
	老化前	老化后
Y-I	301.188	126.751
Y-II	105.267	99.246
Y-III	159.989	151.561

结果表明:Y-I 荧光剂具有高的发光强度,但稳定性较差,荧光强度衰减严重;Y-II 荧光剂发光效果

一般,但具有好的热、光稳定性,荧光强度衰弱;而 Y-III 荧光剂将 β -二酮、芳香羧酸类配体各自的优势结合起来,发光强度和热、光稳定性良好。因此选用 Y-III 荧光剂制备油墨,进而保证所配油墨的光致变色及抗性能。

2.2 荧光剂含量对胶印荧光防伪油墨荧光性能的影响

依次按照 Y-III 荧光剂占油墨总质量的 2%,4%,6%,8%,10%进行配墨,制备了不同 Y-III 荧光剂含量的胶印荧光防伪油墨体系。在室温,激发狭缝为 3 nm,发射狭缝为 1.5 nm 的条件下,利用荧光分光光度计测定了所配制荧光防伪油墨印刷样张的荧光性能。表 4 列出了在最佳激发波长下测定的该系列油墨

表 4 不同荧光剂含量的油墨体系荧光光谱数据

Tab.4 Fluorescence spectral data of ink with different fluorescent agent dosage

荧光剂的 质量分数/%	λ_{ex} /nm	相对荧光强度			
		$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
0	0	0	0	0	0
2	329	3.472	21.416	1.259	0.852
4	329	6.364	50.642	1.961	0.925
6	329	11.241	116.700	2.496	1.026
8	329	19.367	159.989	3.512	1.247
10	329	13.752	160.410	3.671	1.259

的发射光谱数据,并作 612 nm 发射峰的相对荧光强度与荧光剂含量的关系曲线,见图 2。

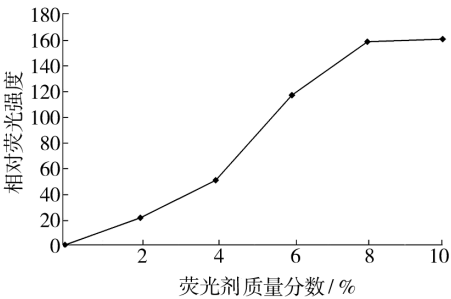


图 2 相对荧光强度随荧光剂含量的变化

Fig.2 Relation between relative fluorescence intensity and fluorescent agent content

从图 2 可以看出,制备的胶印荧光防伪油墨,最佳发射波长 612 nm 对应的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁,其相对荧光强度随着荧光剂含量的增加先是明显提高,荧光剂质量分数增加到 8%后,油墨相对荧光强度不再明显增加,而且没有发生荧光猝灭现象。结合油墨成本,选用 8%的荧光剂质量分数来制备油墨,相对荧光强

度满足国家及行业标准要求。

该油墨印刷样张的激发光谱见图 3,最佳激发波

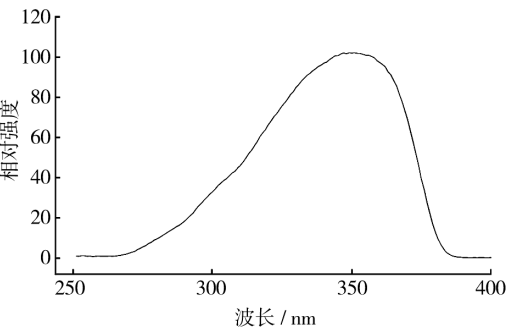


图 3 油墨印刷样张的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of ink sample sheet

长是 329 nm。在最大激发波长下测定的该油墨印刷样张的发射光谱见图 4。该印刷样张在日光照射下

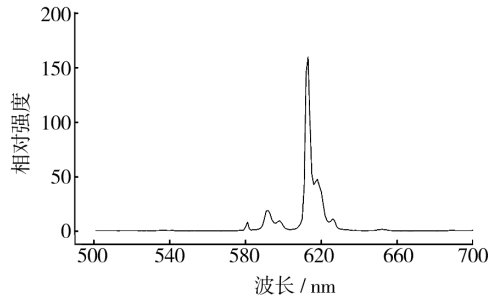


图 4 油墨印刷样张的发射光谱

Fig. 4 Emission spectrum of ink sample sheet

无色,在紫外灯下发出明显的红色荧光,表现为 Eu^{3+} 的特征荧光发射。

从该油墨样张的发射光谱中也可以看出, Eu^{3+} 在其跃迁发射峰只有一个主峰,而没有裂峰,同时电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 远远大于磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$,表明该荧光防伪油墨发射光谱窄、荧光效率高,具有良好的紫外光致变色防伪性能。

2.3 研磨前后对胶印荧光防伪油墨荧光性能的影响

为考察自制荧光剂在油墨研磨后是否发生荧光猝灭,进行了研磨前后油墨样张的荧光性能测试,结果见表 5。

表 5 研磨前后油墨的荧光光谱数据

Tab. 5 Fluorescence spectral data of ink before and after grinding

条件	相对荧光强度			
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
研磨前	2.524	45.817	1.312	0.725
研磨后	19.367	159.989	3.512	1.247

由表 5 数据可知,研磨前,该油墨的相对荧光强度很低,这主要是因为荧光剂在连结料中分散均匀性不好,产生颗粒聚集,降低了荧光强度;而研磨后,油墨的相对荧光强度得到很大的提高,原因是经过研磨,荧光剂在连结料中分散很好,并没有由于研磨而产生荧光猝灭现象。

3 结论

1) 荧光剂铈-β-二酮类发光强度高,但稳定性差;铈-芳香羧酸类发光强度一般,但稳定性好;而铈-β-二酮-芳香羧酸类综合了二者优点,具有高的发光强度和稳定性,用于荧光防伪油墨较为合适。

2) 油墨最佳发射波长的相对荧光强度随着荧光剂含量的增加先是明显提高,当荧光剂质量分数增加到 8%后,油墨相对荧光强度不再明显提高。考虑到成本因素,选择 8%较为合适。

3) 制备油墨的荧光发射表现为铈离子的特征荧光发射,最佳发射波长在 612 nm,该油墨发射光谱窄,紫外光致变色防伪性能良好。

4) 荧光防伪胶印油墨研磨后,相对荧光强度得到很大提高,没有发生荧光猝灭。

参考文献:

[1] 周震,凌云星,赵诗华. 油墨研发新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
ZHOU Zhen, LING Yun-xing, ZHAO Shi-hua. Ink Research and Development of New Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[2] 钱军浩. 油墨配方设计与印刷手册[K]. 北京:中国轻工业出版社,2004.
QIAN Jun-hao. Ink Formula Designing and Printing Handbook[K]. Beijing: China Light Industry Press, 2004.

[3] 张逸新. 防伪印刷原理与工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
ZHANG Yi-xin. Security Printing Principle and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.

[4] 孟婕,孙诚,王建清,等. 铈配合物的合成及其荧光防伪油墨的制备[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 50-53.
MENG Jie, SUN Cheng, WANG Jian-qing. Synthesis of Europium Complexes and Preparation of Fluorescent Falsification-resistant Ink [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 50-53.

(下转第 117 页)

247(5):178—180.

- [3] 陈昭霓. 视频媒体中的动态版式设计[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 99—102.
CHEN Shao-ni. Dynamic Typography Design in Video Media[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 99—102.
- [4] 张富强. 基于四元数奇异值分解的视频质量评价方法[J]. 电子学报, 2011, 39(1): 219—223.
ZHANG Fu-qiang. Video Quality Assessment Based on Quaternion Singular Value Decomposition[J]. Acta Electronica Sinica, 2011, 39(1): 219—223.
- [5] 朱大鹏, 周世生, 张志昆. 基于改进的 Prony 方法的包装系统参数识别[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 84—86.
ZHU Da-peng, ZHOU Shi-sheng, ZHANG Zhi-kun. Parameter Identification of Packaging System with Modified Prony Method[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 84—86.
- [6] 申健明. 剪辑·特效·字幕·压制全攻略[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2009.
SHEN Jian-ming. All Strategy of Montage, Special

Effects, Subtitle, and Suppression[M]. Beijing: People's Post and Telecommunication Press, 2009.

- [7] 胡媛, 司占军. 压缩格式和码率对视频质量的影响及应用研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2011, 3(3): 21—26.
HU Yuan, SI Zhan-jun. Study on Effect of Compression Format and Code Rates on Video Quality and Application[J]. China Printing and Packaging Study, 2011, 3(3): 21—26.
- [8] 宋慧慧, 赵秀萍, 司占军. 基于主观评价法对高光泽喷墨打印纸图像质量的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(5): 39—42.
SONG Hui-hui, ZHAO Xiu-ping, SI Zhan-jun. Research on Image Quality of Glossy Ink Jet Paper Based on Subjective Evaluation[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(5): 39—42.
- [9] 尚晓明. 信息时代背景下视觉传达设计的新语境[J]. 包装工程, 2009, 30(11): 241—242.
SHANG Xiao-ming. New Context of Visual Communication Design under the Background of Information Age[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(11): 241—242.

(上接第 23 页)

- [5] 孟婕, 孙诚, 王建清, 等. 包装印刷中稀土荧光防伪油墨的研究[C]//第十三届全国包装工程学术会议. 2010: 704—707.
MENG Jie, SUN Cheng, WANG Jian-qing. The Study of Rare-earth Fluorescent Falsification-resistant Ink in Packaging and Printing[C]//The 13th National Academic Conference of Packaging Engineering, 2010: 704—707.
- [6] 湛雪辉, 赵学辉, 湛含辉. 苯甲酸及其衍生物和噻吩甲酰三氟丙酮配合物的合成与荧光性质[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2008, 31(1): 82—84.
ZHAN Xue-hui, ZHAO Xue-hui, ZHAN Han-hui. Synthesis and Fluorescent Properties of the Complexes of Benzoic Acid or Its Derivatives with α -thenoyltrifluoroacetone Europium (III) [J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2008, 31(1): 82—84.

- [7] NAKAMURA Kazuki, HASEGAWA Yasuchika. Enhanced Lasing Properties of Dissymmetric Eu (III) Complex with Bidentate Phosphine Ligands[J]. J Phys Chem A, 2007, 111: 3029—3037.
- [8] 江祖成, 蔡汝秀, 张华山. 稀土元素分析化学[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2000.
JIANG Zu-cheng, CAI Ru-xiu, ZHANG Hua-shan. Analytical Chemistry of Rare Earth Elements[M]. 2nd Edition. Beijing: Science Press, 2000.
- [9] 郝晓秀, 杨淑蕙, 孙诚. 荧光防伪包装纸荧光强度的测定技术[J]. 包装工程, 2007, 28(9): 24—26.
HAO Xiao-xiu, YANG Shu-hui, SUN Cheng. Fluorescent Intensity Determination Technology for Anti-counterfeit Packing Paper[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(9): 24—26.

(上接第 100 页)

- [3] 李军, 高德, 卢富德. 包装机中曲柄滑块机构给定两对相应位移的解析法设计[J]. 农机化研究, 2008(7): 111—112.
LI Jun, GAO De, LU Fu-de. The Design of the Analytical Method on Slider-crank Mechanism in Given the Two Related Displacements[J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2008(7): 111—112.

- [4] 陈杰, 梁爱锋, 吴淑芳. 裹包机中的曲柄-摇杆机构优化设计[J]. 包装工程, 2012, 33(3): 75—76.
CHEN Jie, LIANG Ai-feng, WU Shu-ang. Optimization Design of Crank-rocker Mechanism of Packaging Machine[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(3): 75—76.