

环保防伪包装用蒽类喷墨油墨制备及性能研究

张婉^{1,2}, 魏先福^{1,2}, 王琪¹, 冯星², 熊晓桐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 为了制备环保防伪喷墨油墨, 选用蒽类衍生物作为荧光染料, 并研究油墨的各项性能。方法 首先研究此荧光化合物的光物理性能和溶剂化显色效应, 接着选用合适溶剂制备环保荧光喷墨油墨, 通过改变树脂种类和溶剂含量制备不同油墨样品, 并测试油墨的荧光性能, 探讨树脂和溶剂对荧光材料荧光性能的影响, 确定油墨的最优配方, 最后根据最优配方制备油墨, 进行上机印刷, 获得印刷样张, 并对印刷样张的印刷质量进行评价。结果 9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽具有较好的光物理性能, 并能溶解于乙醇溶液中, 符合环保油墨制备的要求。结论 9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽可以发出550 nm的绿光, 并具有高量子产率(0.68)、高荧光寿命(4.56 ns); 选用丙烯酸树脂, 且溶剂质量分数为85%时, 制备的荧光喷墨油墨具有较好的荧光性能和印刷质量。

关键词: 荧光喷墨油墨; 蒽类衍生物; 光物理性能; 印刷质量

中图分类号: TS802.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2015)23-0007-05

Preparation and Characterization of Inkjet Ink Based on Anthracene Derivative Applied in Environment-friendly Anti-counterfeiting Packaging

ZHANG Wan^{1,2}, WEI Xian-fu^{1,2}, WANG Qi¹, FENG Xing², XIONG Xiao-tong²

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

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

ABSTRACT: Anthracene-based derivative was selected as fluorescent dye as so as to prepare environment-friendly anti-counterfeiting inkjet ink and the properties of the ink were studied. Firstly, the photophysical properties and solvatochromism of the compound 9-(N, N-di (4-methylphenyl) amino) anthracene were studied, and then suitable solvent was selected to prepare the environment-friendly fluorescent anti-counterfeiting inkjet. Different ink samples were prepared by altering the type of resin and the content of solvent, and the fluorescent properties of the ink were tested. The effects of different resins and solvent quantities on the fluorescent properties of the fluorescent dye were explored, and the optimal formula was determined. Finally, the proofs were obtained by Epson 35 using the fluorescent inkjet ink prepared with the optimal formula, and the printing quality was evaluated by digital printing quality system. Compound 9-(N, N-di (4-methylphenyl) amino) anthracene had good photophysical properties and could be dissolved in ethanol, meeting the requirement of environment-friendly ink preparation. Compound 9-(N, N-di (4-methylphenyl) amino) anthracene could emit green light (550 nm) and possessed high quantum yield (0.68) and fluorescent lifetime (4.56 ns). The fluorescent inkjet ink prepared using resin B817 and a solvent quantity of 85% had perfect fluorescent properties and printing quality.

KEY WORDS: fluorescent inkjet ink; anthracene derivatives; photophysical properties; printing quality

收稿日期: 2015-07-30

基金项目: 北京市教委项目(18190115/008)

作者简介: 张婉(1983—), 女, 河南人, 在读博士生, 北京印刷学院讲师, 主要研究方向为喷墨油墨的制备及机理研究。

通讯作者: 魏先福(1963—), 男, 江苏人, 南京林业大学博士生导师, 北京印刷学院教授, 主要研究方向为印刷材料的制备及产业化。

荧光油墨是指在油墨体系中加入有机或无机荧光材料,经特殊工艺加工而成的特种油墨,其印刷品在紫外光(200~400 nm)的照射下,油墨中的荧光材料会吸收光子而发出可见光(400~800 nm),呈现出绚丽的色彩。利用这种特性,荧光油墨比普通油墨印刷品的色彩更为鲜艳饱满,可应用于防伪包装上,满足高防伪功能的要求^[1-2]。目前,荧光油墨主要应用在传统印刷方式上,比如胶版印刷^[3]、丝网印刷^[4]等。由于传统印刷采用网点叠合的方式势必会影响荧光油墨的发光,因而可采用网点并列成像的喷墨印刷方式。喷墨印刷属于数字印刷的一种印刷方式,在印刷行业已经得到了广泛的应用^[5],因此将荧光油墨应用于喷墨印刷方式具有实施简单、色彩鲜艳、检验方便等优点。

荧光油墨能发光主要依靠荧光材料的荧光性能。目前,稀土类荧光化合物在荧光油墨中的应用较多,但是主要以传统印刷方式为主,因为喷墨油墨对颜料的粒径及分散稳定性有较高的要求^[6]。由于有机小分子荧光材料具有优异的溶解性和高量子效率等性能,因而比较适用于作为喷墨油墨的染料^[7-8]。蒽是一类具有共轭 π 键的有机小分子蓝色荧光化合物,具有高荧光量子产率、分子结构易修饰性及高稳定性等特点,已成为非常重要的一类发光材料,Pope等^[9]于1963年首次发现蒽单晶具有有机电致发光现象,但由于驱动电压高达400 V,因而并未得到足够重视。1982年蒽类化合物被首次应用于有机电致发光器件中^[10],蒽系列化合物的合成及其在发光器件中的应用获得了广泛关注,并深入研究了不同的蒽系列衍生物的物化性能^[11-14]。另外,蒽类衍生物具有较好的溶解性,可用于喷墨油墨体系中。

为了制备新型、环保荧光喷墨油墨,文中选用9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽作为荧光材料制备喷墨油墨。首先研究了此荧光化合物的光物理性能和溶解性,接着选用合适溶剂制备环保荧光喷墨油墨,通过改变树脂种类和溶剂含量制备不同油墨样品,并测试了油墨的荧光性能,探讨了树脂和溶剂对荧光材料荧光性能的影响,确定了油墨最优配方,最后根据最优配方制备油墨,并进行上机印刷获得印刷样张,对印刷样张的印刷质量进行评价。

1 实验

1) 材料:9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽、二氯甲烷、乙醇、二甲基甲酰胺、乙腈、环己烷、丙烯酸树脂

B817、丙烯酸酯成膜树脂B819、聚乙烯酮树脂、硫酸奎宁。

2) 仪器:SHIMADZU UV-2501PC紫外-可见光谱仪、SHIMADZU RF-5301PC荧光光谱仪、Edinburgh FL920荧光光谱仪、KRUSS100表面张力测试仪、TA AR2000流变仪、Epson Me35、数字印刷质量评价系统。

3) 油墨制备方法。将树脂与溶剂按照配比混合,磁力搅拌20~40 min(可加热,温度为30~55℃),在此基础上加上荧光材料,继续磁力搅拌30~60 min,最后加入助剂搅拌10~25 min,制得荧光喷墨油墨。

4) 荧光喷墨油墨的打样及印刷质量评价方法。按照最优配方使用Epson Me35喷墨打印机进行打样,具体参数:最小墨滴4 pL;最高分辨率5760 dpi×1440 dpi;黑白的打印速度为每分钟28页,彩色的为每分钟15页;纸张为林肯纸(100 g,米白)。使用数字印刷质量评价系统对样张的印刷质量进行评价,包括线宽、粗糙度、模糊度和圆度。

2 结果及分析

2.1 蒽类衍生物的性能研究

2.1.1 蒽类衍生物的光物理性能

在室温下,用二氯甲烷作溶剂,分别测定了化合物9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽在溶液状态下的紫外吸收光谱和荧光光谱,见图1。在UV-vis吸收光

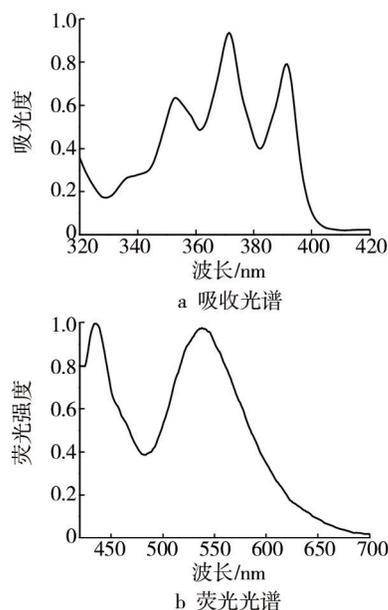


图1 化合物的UV-vis吸收和荧光光谱

Fig.1 UV-vis absorption and fluorescence (FL) spectra of the compound

谱中,化合物在 348~400 nm 出现了三指峰,分别为 352, 372, 386 nm, 吸收波段较宽,呈现出较好的吸收性能。在荧光光谱中,发射光谱主要集中在 400~600 nm 段,有波峰为 450 nm 的尖峰和 550 nm 的宽峰,可发出明亮的绿光,说明 4,4'-二甲基二苯胺基作为助色基团较大地影响了蒽类衍生物的光物理性能。进一步测试了该化合物的量子产率(0.68)和荧光寿命(4.56 ns),表明化合物 9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽具有较高的量子产率和较长的荧光寿命。

2.1.2 溶剂化显色效应的研究

为了调查化合物在不同溶液中的溶剂效应,选取二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙腈、环己烷和乙醇等 5 种溶剂,测试化合物的紫外吸收光谱和荧光光谱,获得了一些有意义的实验结果。化合物具有溶剂化显色效应,见图 2 和表 1。表 1 表明溶剂的极性对蒽类衍生物溶液的光谱性质具有显著影响,随着溶剂的极性变大,UV-vis 光谱和荧光光谱光谱均逐渐向长波移动。从图 2 可以看出化合物在环己烷中的最大发射波长为 543 nm,在强极性溶剂乙腈中,最大发射波长则移动到 558 nm,发生很大的红移(约 15 nm),这与化合物本身带有强极性基团有关^[15]。

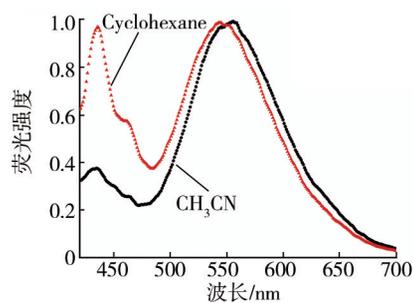


图2 化合物在不同溶剂中的荧光光谱

Fig.2 The fluorescence (FL) spectra of the compound in different solvents

2.2 荧光喷墨油墨荧光性能研究

2.2.1 不同种类树脂对荧光喷墨油墨荧光性能的影响

采用树脂丙烯酸 B817、丙烯酸 B819、聚乙烯烷酮

分别制备油墨,并测试油墨的紫外吸收光谱和荧光光谱,探讨不同种类树脂对油墨荧光性能的影响,见图 3。从图 3a 可以明显地看出,3 种树脂所制备油墨的紫外吸收光谱呈现出相似的吸收波段和最大峰值,吸收波段为 340~400 nm 的三指峰,峰值为 352, 369, 389 nm,与化合物在二氯甲烷中的紫外吸收光谱基本相似,说明不同树脂对油墨的紫外吸收光谱影响不大。进一步测试了油墨的荧光光谱,并且在测试时保证在同一浓度下。不同树脂所制备油墨的荧光光谱有所差异(见图 3b),相对于树脂丙烯酸 B817,丙烯酸 B819、聚乙烯烷酮都发生了较小的红移。相对于化合物的荧光光谱发生了较大红移,约 15 nm。树脂的结构不同会影响油墨的荧光光谱,并且化合物在油墨体系中的荧光光谱发生了较大红移。在保证浓度相同的测试条件下,丙烯酸 B817 所制备油墨的荧光强度相对较强。

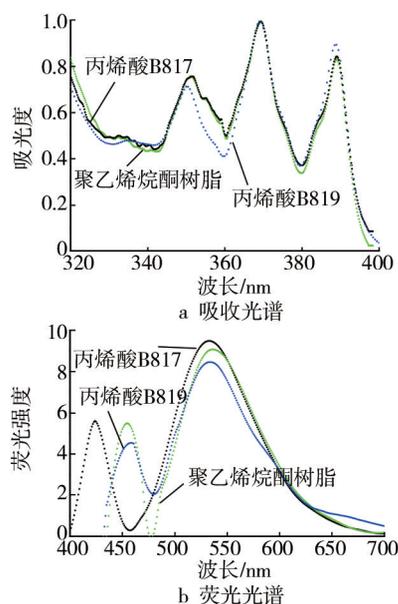


图3 不同树脂所制备油墨的 UV-vis 吸收和荧光光谱

Fig.3 UV-vis absorption and fluorescence (FL) spectra of inks prepared with different resins

2.2.2 不同溶剂含量对荧光喷墨油墨荧光性能的影响

该化合物能够很好地溶解于乙醇,根据环保要

表 1 化合物在不同溶剂中的光物理性质

Tab.1 The photophysical properties of the compound in different solvents

溶剂	极性	最大吸收波长/nm	最大发射波长/nm	斯托克斯位移/nm
二氯甲烷	0.2171	353, 372, 391	455, 550	178
DMF	0.2744	354, 372, 392	435, 548	176
乙腈	0.3055	352, 370, 381	438, 558	188
环己烷	0.0074	352, 369, 389	437, 543	174
乙醇	0.2887	350, 369, 389	431, 554	185

求,选用乙醇为溶剂,分别在溶剂的质量分数为80%,82%,85%,88%,90%时制备荧光喷墨油墨,并测试了油墨的紫外吸收光谱和荧光光谱,探讨不同溶剂含量对油墨荧光性能的影响,见图4。从图4a可以看出,改变溶剂含量对油墨的紫外吸收光谱影响不大,波形和峰值基本相同(350,369,389 nm),但是当溶剂质量分数为88%时的吸收峰有少量变化。从图4b可以看出,在同一浓度油墨样品条件下,随着溶剂含量的增大,油墨荧光光谱的波段基本没有变化,都发出明亮的绿光,但是最大发光强度发生了明显变化,呈现出先增大后减小的趋势,说明溶剂含量对油墨的荧光光谱有一定影响,这与溶剂显色性影响有很大关系,其中当溶剂质量分数为85%时,油墨荧光光谱强度最大。

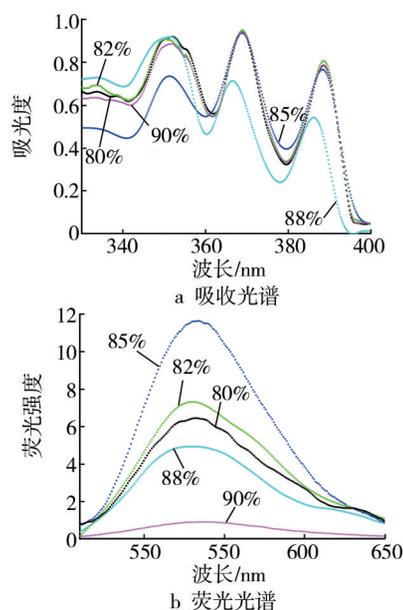


图4 不同溶剂含量所制备油墨的UV-vis吸收和荧光光谱
Fig.4 UV-vis absorption and fluorescence (FL) spectra of inks prepared with different quantities of solvent

3 荧光喷墨油墨印刷质量评价

3.1 荧光喷墨油墨的最优配方和性能

由以上实验可以得出基于蒽类化合物的荧光喷墨油墨最优配方:9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽、溶剂、树脂、助剂的质量分数分别为0.1%,85.0%,10.0%,4.9%。根据最优配方制备油墨并测试油墨性能,其中,黏度为8.58 mPa·s,表面张力为22.55 mN/m,pH值为5.03,满足上机印刷的要求。

3.2 荧光喷墨油墨印刷质量评价

使用所制备的荧光喷墨油墨,通过Epson 35进行打样,并利用数字质量检测系统测量对样张上的线条与圆点印刷质量进行评价,见图5。通过对线条线宽的印刷质量进行评价(见图5a),可以看出基本与理想值接近。通过对线条的粗糙度进行评价(见图5b),可以看出随着线宽的增加,粗糙度变大。通过对圆点圆度进行评价(见图5c),可以看出随着圆点直径增大,圆度变化不大。综上所述,荧光喷墨油墨的印刷品质量较好。

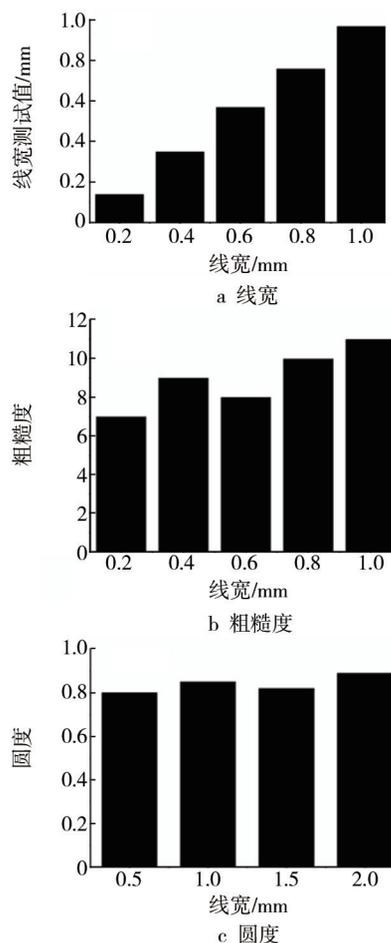


图5 油墨印刷质量评价

Fig.5 The printing quality evaluation of ink

4 结语

9-取代(4,4'-二甲基二苯胺基)蒽可以发出550 nm明亮绿光,并具有高量子产率(0.68)和高荧光寿命(4.56 ns),且随着溶剂极性的增大,会发生明显的红移。不同树脂和溶剂含量对油墨的荧光性能有一定影响,选用丙烯酸B817,溶剂质量分数为85%时所制

备油墨的荧光强度最大。将油墨用于喷墨打印机打出样张,通过对样张上线条线宽和粗糙度,以及圆点圆度进行评价,表明印刷质量较好。

参考文献:

- [1] 李善吉,黄敏文. 可用于防伪包装的新型荧光材料的合成与发光性能研究[J]. 包装工程,2010,31(9):37—40.
LI Shan-ji, HUANG Min-wen. Synthesis and Luminescence Properties of Novel Fluorescent Material Used in Anti-counterfeiting Packages[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(9): 37—40.
- [2] 杨玲,魏先福,黄蓓青,等. 助剂对紫外荧光喷墨油墨发光性能的影响[J]. 包装工程,2013,34(23):111—115.
YANG Ling, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Effect of Additive on Luminescence Property of UV Fluorescent Inkjet Ink[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(23): 111—115.
- [3] 虞峰,周清河. 使用无色荧光油墨印刷彩色防伪图像的方法:中国,102514408A[P]. 2012-06-27.
YU Feng, ZHOU Qing-He. The Method of Printing Anti-fake Color Image with Colorless Fluorescent Ink: China, 102514408 A[P]. 2012-06-27.
- [4] COUDRAY M A. Boosting Process-color Ink Gamut with Fluorescents[J]. Screen Printing, 2004, 94(6): 28—32.
- [5] 胡朝丽,李路海,张小军. 水性蓝色喷印墨水的研制及性能研究[J]. 包装工程,2008,29(10):40—42.
HU Zhao-li, LI Lu-hai, ZHANG Xiao-jun. Preparation and Study of the Water-based Cyan Ink for Ink-jet Printer[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 40—42.
- [6] 王娜,魏先福,黄蓓青,等. UV 喷墨油墨分散性评价方法的研究[J]. 包装工程,2008,29(10):99—101.
WANG Na, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Study of the Dispersion Evaluation Methods of UV-curable Inkjet Ink [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 99—101.
- [7] 黎强,刘朝阳,刘雷静,等. 可溶液加工的D-A-D型有机小分子的烷基链效应及光电性能[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(1): 182—187.
LI Qiang, LIU Zhao-Yang, LIU Lei-Jing, et al. Alkyl Chain Effect and Photoelectric Properties of D-A-D Structural Solution Processable Organic Small Molecules[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(1): 182—187.
- [8] 陆天华,霍延平,方小明. 可湿法加工有机小分子发光材料研究进展[J]. 有机化学,2013,33:2063—2079.
LU Tian-hua, HUO Yan-ping, FANG Xiao-ming. Progress of Solution-processable Organic Small Molecular for Light Emitting Materials[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2013, 33, 2063—2079.
- [9] POPE M, KALLMANN H, MAGNANTE P. Electroluminescence in Organic Crystals[J]. Chemical Physics, 1963, 38(8): 2042—2043.
- [10] VINCETT P S, BARLOW W A, HANN R A, et al. Electrical Conduction and Low Voltage Blue Electroluminescence in Vacuum-deposited Organic Films[J]. Thin Solid Film, 1982, 94: 171—183.
- [11] ZHANG G Q, YANG G Q, WANG S Q, et al. A Highly Fluorescent Anthracene-containing Hybrid Material Exhibiting Tunable Blue-green Emission Based on the Formation of An Unusual "T-Shaped" Excimer[J]. Chemistry—A European Journal, 2007, 13: 3630—3635.
- [12] CAO D R, DOBIS S, MEIER H. Intramolecular Photocycloaddition of Anthracene and Benzene Ring Systems[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43: 6853—6855.
- [13] YE S, CHEN J, DI C, et al. Phenyl-substituted Fluorine-dimer Cored Anthracene Derivatives: Highly Fluorescent and Stable Materials for High Performance Organic Blue-and White-light-emitting Diodes[J]. Materials Chemistry, 2012, 20: 3186—3194.
- [14] ZHENG C, ZHAO W, WANG Z, et al. Highly Efficient Non-doped Deep-blue Organic Light-emitting Diodes Based on Anthracene Derivatives[J]. Materials Chemistry, 2010, 20: 1560—1566.
- [15] SCIANO J C. Handbook of Organic Photochemistry[M]. Boca Raton: CRC Press, 1989.