

铈配合物的合成及其荧光防伪油墨的制备

孟婕^{1,2}, 孙诚², 王建清¹, 孙文顺², 郝晓秀²

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

摘要: 选用苯甲酸(BA)、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、邻菲咯啉(Phen)作为配体合成了Eu(BA)₃Phen三元配合物、Eu(BA)(TTA)₂Phen四元配合物, 将其作为荧光剂, 制备了稀土荧光防伪油墨。红外光谱的分析表明配体与铈离子发生了配位。测定了配合物和荧光防伪油墨的荧光性能, 发射波长为614 nm, 制备的稀土荧光防伪油墨在可见光下印迹无色, 在紫外灯下呈现明显红色荧光。

关键词: 荧光防伪油墨; 铈配合物; 荧光性能

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)01-0050-04

Synthesis of Europium Complexes and Preparation of Fluorescent Falsification-resistant Ink

MENG Jie^{1,2}, SUN Cheng², WANG Jian-qing¹, SUN Wen-shun², HAO Xiao-xiu²

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

Abstract: Ternary europium complex Eu(BA)₃Phen and quaternary europium complex Eu(BA)(TTA)₂Phen were synthesized with ligands of benzoic acid, α -thenoyltrifluoroacetone (TTA), and o-phenanthroline. Rare earths fluorescent falsification-resistant ink was prepared with the synthesized fluorescent agents. IR spectrum analysis showed that these complexes collocate with Eu ions. Luminescence properties of the inks and the complexes were determined. The results showed that the emission wavelength is 614 nm; the ink is invisible under visible light, and appears red under UV light.

Key words: fluorescent falsification-resistant ink; europium complex; fluorescent property

稀土光致变色配合物以其发光强度高、单色性好等优势, 日益受到人们的重视, 广泛地应用在工业、农业、生物学等领域^[1-2]。其中在包装印刷荧光防伪油墨方面, 作为荧光材料, 具有发射光谱窄、色纯度高、荧光效率高、稳定性好、环保等特性^[3-4]。因此选用性能优良的芳香羧酸^[5]苯甲酸、发光强度高的 β -二酮噻吩甲酰三氟丙酮作为主要配体, 邻菲咯啉作为协同配体, 合成Eu(BA)₃Phen三元配合物以及Eu(BA)(TTA)₂Phen四元配合物; 研究其红外光谱和荧光性能; 最后制备相应荧光防伪油墨, 并研究其荧光性能和印刷适性。

1 实验

1.1 试剂

主要试剂: 氧化铈(Eu₂O₃); 苯甲酸(BA); 噻吩甲酰三氟丙酮(TTA); 邻菲咯啉(Phen); 醇酸树脂; 钴催干剂; 矿油酒精液; 分散剂。

1.2 仪器

主要仪器: WH7401-50B型电动搅拌机; 电热恒温水浴锅; 电子分子天平; 刮板细度计; 流动度仪; NDJ-79型旋转式粘度计; 彩邦CB225A展色仪; BRUKER TENSOR 27傅里叶红外光谱仪; 日本岛

收稿日期: 2010-10-15

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, 博士研究生, 天津科技大学讲师, 主要从事包装印刷材料方面的教学和研究。

津公司生产的 RF-5301 荧光分光光度计。

1.3 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 三元配合物的合成

按照 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 化学式比例,准确称取 1 mol Eu_2O_3 溶解到 6 mol 稀盐酸中,不断搅拌,溶液由浑浊变成透明液体,调节 pH 值为 6~7,制得 EuCl_3 的水溶液。

将苯甲酸(BA)和邻菲咯啉按照物质的量比 3 : 1 溶于一定量无水乙醇中,调节 pH 值至 6 左右,搅拌下加入 EuCl_3 的水溶液,加入适量催化剂,保持温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,不断搅拌,溶液中逐渐析出沉淀,继续搅拌 2~3 h,静置,冷却至室温,过滤,分别用水和 95%乙醇洗涤数次,恒温干燥得浅红色固体粉末。

1.4 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 四元配合物的合成

将制得 EuCl_3 的水溶液与 TTA 按照物质的量比 1 : 2 混合,调节 pH 值至 5.5,水浴加热、搅拌 40 min,接着按照化学式 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 物质的量组成比,把 Phen, BA 滴加到反应混合液中,调节 pH 为 7.0,转入密闭容器中, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 高温反应 8 h,冷却后取出产物,并用乙醇、蒸馏水洗涤 2 次,恒温干燥得浅桔黄色固体粉末。

1.5 稀土荧光防伪油墨的制备

配方见表 1,先将醇酸树脂、矿油酒精液、分散剂

表 1 荧光防伪油墨配方

Tab.1 Fluorescence falsification-resistant printing ink formula

原料	醇酸树脂	矿油酒精液	分散剂	荧光颜料	其它助剂	合计
质量分数 /%	76	15	1	6	2	100

等混合搅拌均匀,经研磨分散至细度合格后,再加入荧光颜料和助剂(这主要是避免荧光颜料在研磨中受到过大压力,会破坏发光晶体,降低亮度,因而荧光颜料通常是在研磨后加入),继续搅拌均匀,制得稀土铈荧光防伪油墨 I 和 II,油墨 I 和 II 的配方中除荧光颜料不同外,其它配方成分均相同。

2 结果和讨论

2.1 配合物的红外光谱

$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的红外光谱见图 1。 $1\ 534\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 422\ \text{cm}^{-1}$ 属于羧基的伸缩振动吸收峰,表明配体 BA 中羧酸脱掉质子以酸根形式参与了配位。

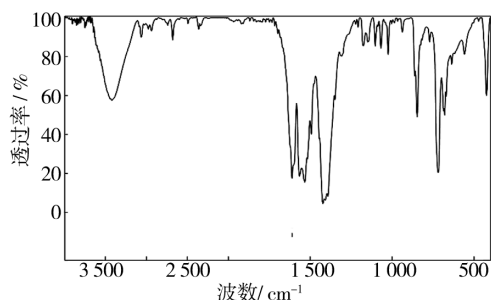


图 1 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$

$\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的红外光谱见图 2, 1539 和

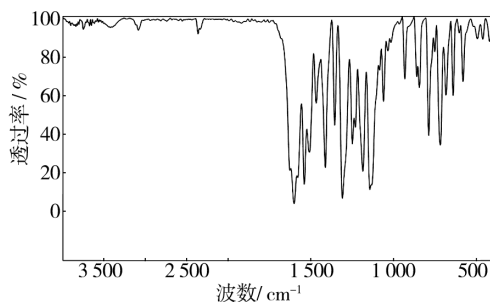


图 2 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

$1309\ \text{cm}^{-1}$ 属于羧基的伸缩振动吸收峰,表明配体 BA 中羧酸脱掉质子以酸根形式与铈离子发生了配位, $1601\ \text{cm}^{-1}$ 归属于配体 TTA 中羰基伸缩振动吸收峰,表明配位成功。

2.2 配合物的荧光性能

室温下,激发狭缝为 3 nm,发射狭缝为 1.5 nm 的条件下用荧光分光光度计测定了 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的荧光性能^[6],见表 2。

表 2 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 和 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的荧光发射光谱数据

Tab.2 Fluorescence emission spectrum data of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ and $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

配合物	激发波长/nm	发射波长/nm	相对荧光强度	能级跃迁
$\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$	378	580.0	12.255	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
		592.0	36.852	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
		614.0	158.015	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
		651.0	1.441	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
$\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$	383	591.0	46.711	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
		614.0	422.355	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
		652.0	4.297	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$

$\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的发射光谱见图 3, 发射

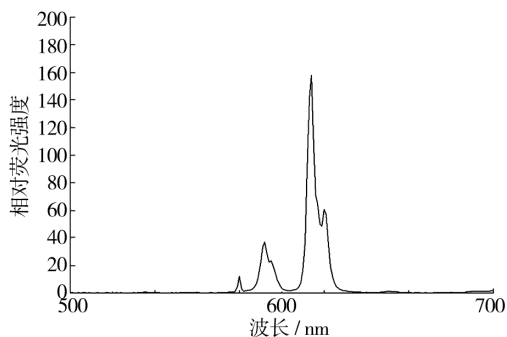


图 3 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的发射光谱

Fig. 3 Emission spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$

峰位于 580, 592, 614 和 651 nm, 分别归属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁, 其相对荧光强度分别是 12.255, 36.852, 158.015 和 1.441, 其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁对应的相对荧光强度最强, 它是一个电偶极跃迁, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 次之, 是磁偶极跃迁。

在发射波长为 614 nm 下测定的 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的激发光谱见图 4, 测定的 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的

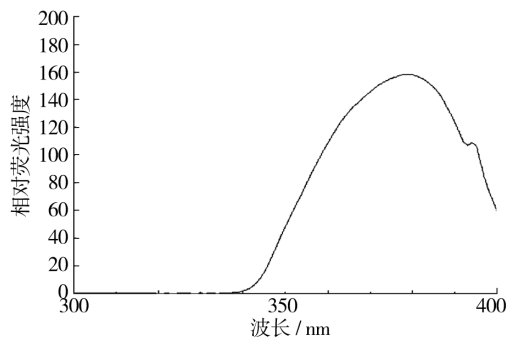


图 4 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的激发光谱

Fig. 4 Excitation spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$

激发光谱见图 5, 可以看出, 激发光谱均为带状光谱, 配体将吸收的能量有效地传递给了铕离子^[7]。

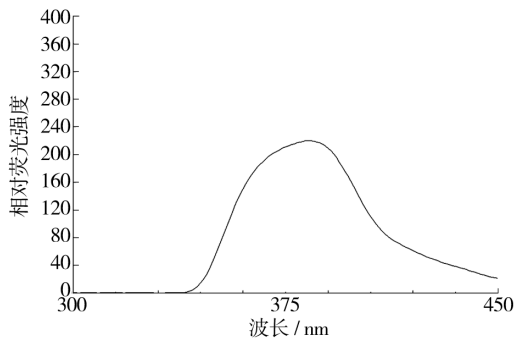


图 5 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

$\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的发射光谱见图 6, 可以

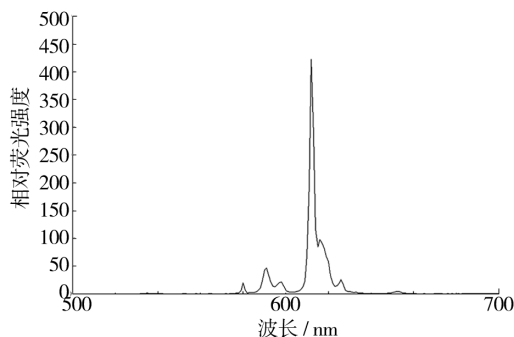


图 6 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 的发射光谱

Fig. 6 Emission spectrum of $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$

看出随着配体 TTA 的加入, 发射峰位置并没有发生变化, 位于 591, 614 和 652 nm, 分别归属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁, 对应强度是 46.711, 422.355, 4.297。其中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁对应的相对荧光强度最强, 它是一个电偶极跃迁, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 次之, 是磁偶极跃迁。电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 远大于磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 表明中心铕离子所处的配位环境对称性低, 因此具有较好的单色性。另外从该配合物的发射光谱中也可以看出, 铕离子在 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0\sim 4)$ 的各个跃迁发射峰均没有峰的劈裂, 也表明配合物的低对称性。

2.3 稀土荧光防伪油墨荧光性能

制备的荧光防伪油墨 I 和 II 外观为浅乳白色粘稠液体, 印刷测试样条在可见光下无色, 在紫外灯下观察发出明显的红色荧光。

在最佳激发波长下测定了该荧光防伪油墨 I 和 II 的发射光谱, 与对应配合物的发射光谱形状相同, 发射峰位与相应配合物的也相同, 最大发射波长均为 614 nm, 相对荧光强度分别是 98.235 和 108.762, 比相应配合物的有所降低, 表现为铕离子的特征荧光发射。

2.4 稀土荧光防伪油墨印刷适性分析

对上述制备的荧光防伪油墨相关印刷适性进行测定^[8], 结果见表 3。测试结果基本符合荧光防伪油

表 3 稀土荧光防伪油墨的印刷适性

Tab. 3 Printability result of the rare earth fluorescent ink

测试项目	流动度 /mm	细度 / μm	黏度 /($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	耐热性	耐光性	耐乙醇性
油墨 I	38	16	17.823	≥ 3 级	$\geq \text{F2}$ 级	≥ 3 级
油墨 II	37	16	18.105	≥ 3 级	$\geq \text{F2}$ 级	≥ 3 级

墨要求, 但也发现荧光剂与油墨连结料分散不是十分均匀, 需要进一步研究。

3 结论

1) 合成了 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 三元配合物以及 $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 四元配合物,利用红外光谱仪测定了其红外光谱,表明配体与中心离子发生了配位。

2) 利用荧光分光光度计测定了 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 三元配合物的最佳激发波长为 378 nm,发射波长为 614 nm; $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 四元配合物最佳激发波长为 383 nm,发射波长为 614 nm; $\text{Eu}(\text{BA})(\text{TTA})_2\text{Phen}$ 相对荧光强度 422.355,远大于 $\text{Eu}(\text{BA})_3\text{Phen}$ 的相对荧光强度 158.015。

3) 制备了 2 种稀土铈荧光防伪油墨,测定了其荧光光谱,与相应配合物的发射光谱形状相同,发射峰位相同,仅强度有所降低,表现为铈离子的特征荧光发射。在可见光下印迹无色,在紫外灯下呈现明显红色荧光。通过对制备油墨印刷适性的测定,结果表明其符合荧光防伪油墨要求。

(上接第 4 页)

[32] RUIZ-HERRERO J L. Prediction of Cushion Curves for Closed Cell Polyethylene-based Foams. Part I: Experimental[J]. Cellular Polymers, 2005, 24(6): 329-346.

[33] RUIZ-HERRERO J L. Prediction of Cushion Curves for Closed Cell Polyethylene-based Foams. Part II: Experimental[J]. Cellular Polymers, 2006, 25(3): 159-175.

[34] 李俊,高德,王振林.低密度聚乙烯泡沫塑料压缩本构关系的研究[J].包装工程,2008,29(12):25-26.

[35] 卢富德.发泡聚乙烯缓冲与隔振性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2010.

[36] 李俊.发泡聚乙烯缓冲性能的研究[D].杭州:浙江大学,2010.

[37] CHEN J Y, HUANG Y, ORTIZ M. Fracture Analysis of Cellular Materials: A Strain Gradient Model[J]. J Mech Phys Solids, 1998, 46: 789-828.

[38] WANG X L, STRANGE W J. Micropolar Theory for Two-dimensional Stresses in Elastic Honeycomb [J]. Proc R Soc Lond, 1999, 455: 2091-2116.

[39] PARK S K, GAO X L. Micromechanical Modeling of Honeycomb Structures Based on a Modified Couple Stress Theory[J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2008, 15: 574-593.

[40] 王冬梅,廖强华.蜂窝纸板静态压缩力学性能建模研究[J].包装工程,2006,27(4):129-132.

[41] 王梅,李克天,赵荣丽.蜂窝纸板力学模型的建立和缓冲

参考文献:

- [1] 陈野,蔡伟民.铈、钆-苯甲酸-1,10-菲咯啉的合成及荧光性质[J].稀有金属,2005,29(6):865-870.
- [2] 宝金荣,朱晓伟,王智亮.铈、钆-2-噻吩甲酸-1,10-菲咯啉三元配合物的合成及荧光性质的研究[J].稀土,2007,28(3):38-41.
- [3] 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.
- [4] 孙建新.新型紫外荧光防伪油墨的研究及其印刷适性的研究[D].郑州:中国人民解放军信息工程学院,2001.
- [5] 王正祥,陈洪,谭美军,等.铈-苯甲酸-邻菲咯啉掺杂配合物体系的合成与荧光性能研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(7):1106-1109.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 孙建新.新型紫外荧光防伪油墨的研究及其印刷适性的研究[D].郑州:中国人民解放军信息工程学院,2001.
- [9] 孙建新.新型紫外荧光防伪油墨的研究及其印刷适性的研究[J].包装工程,2008,(29)8:29-31.
- [42] HOFFMANN John. Compression and Cushioning Characteristics of Moulded Pulp Packaging[J]. Packag Technol Sci, 2000, 13: 211-220.
- [43] MA X, SOHL A K, WANG B. A Design Database for Moulded Pulp Packaging Structure[J]. Packag Technol Sci, 2004, 17: 193-204.
- [44] 田羽.纸浆模塑衬垫力学性能的测试与仿真研究[D].北京:北京印刷学院,2007.
- [45] 张业鹏.纸浆模塑包装结构的缓冲性能及其可靠性研究[D].武汉:武汉理工大学,2007.
- [46] 王怀文,计宏伟,苗惠.纸浆模塑材料压缩力学行为及其本构关系的研究[J].机械强度,2009,31(3):382-386.
- [47] 高德,刘壮,孙智慧.秸秆纤维 EPS 缓冲包装材料性能的研究[J].农业机械学报,2006,37(8):201-204.
- [48] 高德,景全荣.植物秸秆包装容器压缩性能分析[J].农业机械学报,2009,40(3):201-204.
- [49] GAO De, WANG Yu, LIU Zhuang. A Set of Constitutive Models for a Corn Stover Fiber-based Composite Cushioning Packaging Material[J]. Advanced Materials Research, 2011, 174: 513-516.
- [50] 刘壮.植物纤维发泡聚苯乙烯缓冲包装材料及其性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2006.
- [51] 常江.植物秸秆包装材料缓冲性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2007.