

造纸助留剂在光致变色防伪纸中的应用研究

郝晓秀^{1,2}, 尹兴^{1,2}, 孙诚^{1,2}, 杨淑惠²

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

摘要: **目的** 研究不同造纸助留剂 CPAM, APAM, 高取代度淀粉和变性淀粉对紫外光致变色防伪纸的物理性能和防伪性能的影响。 **方法** 系统研究了4种常用造纸助留剂对光致变色材料在防伪纸中的留着量的影响, 评定防伪纸的物理性能和防伪性能, 从而确定了不同助留剂在浆料中的最佳用量。 **结果** 光致变色防伪纸的抄造特性和防伪性能与纸料体系中所用助留剂的种类和性能密切相关。在一定的光致变色材料体系下, 不同助留剂的最佳加入量为变性淀粉的质量分数1.5%, CPAM的质量分数0.005%, APAM的质量分数0.015%, 高取代度淀粉的质量分数0.15%。 **结论** 在浆料中加入助留剂后, 紫外光致变色材料在防伪纸中的留着量显著增加, 且加入助留剂的种类不同时, 其纸张的相对荧光强度值也不同, 从而保证了紫外光致变色纸张的防伪效果。

关键词: 防伪纸; 助留剂; 光致变色材料

中图分类号: TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)03-0006-04

Application of Papermaking Retention Agent in Photochromic Anti-counterfeiting Paper

HAO Xiao-xiu^{1,2}, YIN Xing^{1,2}, SUN Cheng^{1,2}, YANG Shu-hui²

(1. Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China;

2. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: To study the effects of adding different retention aid agents including CPAM, APAM, starch of high substitution degree and modified starch on the physical properties and anti-counterfeiting performance of ultraviolet photochromic anti-counterfeiting paper. Four kinds of commonly used retention aid agents were used to systematically study the dosage of photochromic material in anti-counterfeiting paper, and the physical properties and anti-counterfeiting performance of the anti-counterfeiting paper were evaluated, to determine the optimal dosages of different retention agents in the pulp. The physical and anti-counterfeiting performances of the photochromic anti-counterfeiting paper were closely related to the types and dosage of retention agent in the pulp system. In a certain photochromic material system, the optimal dosages of different retention agents were starch 1.5%, CPAM 0.005%, APAM 0.015%, starch of high substitution degree 0.15%. The retention of ultraviolet photochromic materials in anti-counterfeiting paper increased significantly after addition of retention agent in the slurry. Moreover, the types and dosage of the retention agent determined the relative intensity of fluorescence of the paper, and therefore ensured the anti-counterfeiting effect of ultraviolet photochromic anti-counterfeiting paper.

KEY WORDS: anti-counterfeiting paper; retention agent; photochromic material

光致变色材料是在光源下颜色会发生不可逆变化或可逆变化的一类材料的总称^[1-3]。光致变色防伪纸张在酒类标签、票据以及证券等防伪中的应用越来越广泛^[4-5]。不同造纸助留剂会使光致变色防伪纸的相对荧光强度值不同, 从而起到防伪效果。文中以4种常用的造纸助留剂为对象, 研究其对紫外光致变色

越广泛^[4-5]。不同造纸助留剂会使光致变色防伪纸的相对荧光强度值不同, 从而起到防伪效果。文中以4种常用的造纸助留剂为对象, 研究其对紫外光致变色

收稿日期: 2014-11-24

作者简介: 郝晓秀(1965—), 女, 山西人, 博士, 天津职业大学教授, 主要研究方向为印刷包装材料。

防伪纸的物理性能和防伪性能的影响,以确定4种助留剂在浆料中的最佳用量。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料:浆料由漂白针叶木浆和阔叶木浆按照1:4的质量比配制而成,打浆度为37° SR;变性淀粉为阳离子型,取代度为0.025;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),相对分子质量为300万~400万;阴离子聚丙烯酰胺APAM,相对分子质量为1200万~1500万;高取代度淀粉为自制,取代度为0.45;紫外光致变色材料为稀土配合物。

实验仪器:抄片器,德国 Frank Rapid Kothen;SE-062抗张强度测定仪,瑞典L&W公司;YQ-Z-20纸张撕裂度仪,四川宜宾长江造纸仪器厂;VECTOR22型红外光谱仪,美国不鲁克(BRUKER)公司;标准纤维疏解器,瑞典L&W公司;荧光分光光度计,日本岛津公司;裂断长测定仪,SE 062 969921型,瑞典L&W公司,按GB/T 453—89测试;撕裂指数测定仪(爱利门道夫撕裂仪),SE 009 970290型,瑞典L&W公司。

1.2 方法

1.2.1 不同助留剂加入量对纸张物理性能的影响

助留剂通常分为三大类^[6-16]:无机助留剂(包括硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铝、膨润土和胶体二氧化

硅等)、天然有机聚合物(包括阳离子淀粉和两性淀粉等)和合成的水溶性聚合物(包括聚丙烯酰胺系列、聚乙烯亚胺和聚氧化乙烯)等。文中采用4种助留剂,分别为变性淀粉、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和高取代度淀粉。防伪材料均预先配好,固含量为10.96%,为了对比,用量都为2 mL(绝干质量为0.2443 g)。

1.2.2 不同助留剂及助剂量对纸张防伪性能的影响

在给定光致变色材料加入量的前提下,纸页中光致变色材料留着量越多,则纸页在紫外光的作用下,防伪纸张的荧光相对强度值越高,即防伪性能越好。取光致变色纸样尺寸为2 cm×3 cm,每个样品测4次,相对荧光强度取平均值。

1.2.3 扫描电镜观察

用日立S-530扫描电子显微镜对所测纸样进行扫描电镜观察,并摄取电镜照片。

2 结果与分析

2.1 变性淀粉用量对纸张物理性能及防伪性能的影响

变性淀粉自身有利于纸页物理性能和防伪性能的提高。从表1可以看出,变性淀粉促进了光致变色材料在纸页中的留着量,随着淀粉用量的增加,纸页裂断长、撕裂指数、耐破指数、荧光相对强度值也随之增加(淀粉加入量以绝干浆为基准)。综合考虑,变性淀粉的质量分数为1.5%为宜。

表1 变性淀粉用量对纸张物理性能及防伪性能的影响

Tab.1 The influence of the dosage of modified starch on the physical properties and anti-counterfeiting performance of paper

序号	定量/(g·m ⁻²)	淀粉质量分数/%	裂断长/m	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	荧光相对强度值(发射波长为616 nm)
1	64.2	0	2730	8.07	1.90	242.21
2	63.2	0.5	3400	8.86	2.26	348.39
3	67.8	1.0	3510	8.70	2.71	390.98
4	67.0	1.5	3700	9.09	2.74	463.76
5	66.5	2.0	3810	8.73	2.77	378.34

2.2 CPAM对纸张性能物理性能及防伪性能的影响

从表2中可以看出,CPAM适宜的用量有利于纸页性能的改善,在质量分数为0.005%和0.01%时,纸页的裂断长有所增加,当CPAM的质量分数为0.005%时纸页的性能较理想(助剂加入量以绝干浆为基准)。尽管CPAM可以提高特殊功能材料体系在纸页

中的留着量,但由于其自身的增强作用,纸页的物理性能指标在光变材料加入后并无明显降低,且裂断长指标有上升趋势。荧光相对强度值在CPAM的质量分数为0.005%时最好。

2.3 APAM对纸张物理性能及防伪性能的影响

由表3可以看出,APAM的质量分数为0.015%时,

表2 CPAM用量对纸张物理性能及防伪性能的影响

Tab.2 The influence of the dosage of CPAM on the physical properties and anti-counterfeiting performance of paper

序号	定量/(g·m ⁻²)	CPAM质量分数/%	裂断长/m	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	荧光相对强度值(发射波长为616 nm)
1	64.2	0	2730	8.07	1.90	242.21
2	64.0	0.005	3190	9.01	2.16	780.11
3	64.0	0.01	3180	8.03	2.08	724.70
4	63.5	0.015	2950	7.76	2.16	722.07
5	67.7	0.02	2750	7.48	1.77	746.34

光致变色材料在纸页中的留着量最高,防伪纸防伪性能最佳,但其自身对于纸页强度的提高并不明显。实验中,硫酸铝的质量分数为2%。

质量分数为0.15%时,光致变色材料的留着量最高,防伪纸的荧光相对强度值最高,即纸的防伪性能最好。实验中,硫酸铝的质量分数为2%。

2.4 高取代度淀粉对纸张物理性能及防伪性能的影响

2.5 扫描电镜观察防伪纸中功能材料的留着情况

由表4可知,随着高取代度淀粉质量分数的提高,光致变色材料的留着量逐渐提高。当高取代度淀粉助留剂加入前后纸页的扫描电镜对比见图1(放大倍数为1000)。由图1可知,随着纸料体系中助留剂

表3 阴离子聚丙烯酰胺(APAM)用量对纸张物理性能及防伪性能的影响

Tab.3 The influence of the dosage of APAM on the physical properties and anti-counterfeiting performance of paper

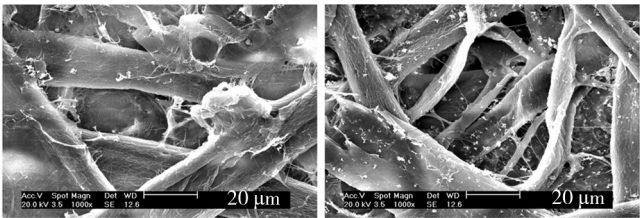
序号	定量/(g·m ⁻²)	APAM质量分数/%	裂断长/m	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	荧光相对强度值(发射波长为616 nm)
1	64.2	0	2730	8.07	1.90	242.21
2	68.2	0.005	2450	7.45	1.55	330.45
3	68.5	0.010	3140	8.47	1.61	343.77
4	63.0	0.015	3270	8.02	1.81	585.13
5	71.8	0.020	2900	7.89	1.46	320.63

表4 高取代度淀粉用量对纸张物理性能及防伪性能的影响

Tab.4 The influence of the dosage of starch of high substitution degree on the physical properties and anti-counterfeiting performance of paper

序号	定量/(g·m ⁻²)	A淀粉质量分数/%	裂断长/m	撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	耐破指数/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	荧光相对强度值(发射波长为616 nm)
1	64.2	0	2730	8.07	1.90	242.21
2	64.7	0.05	2790	8.02	1.51	348.39
3	66.5	0.10	2860	7.68	1.52	390.98
4	68.6	0.15	2930	7.32	1.55	463.76
5	69.3	0.20	2850	6.94	1.52	378.34

的加入,大部分光致变色材料的填料粒子以预先絮聚的小填料絮团形式吸附和固着到纸页纤维上。这说明纸料间发生絮聚是助留剂直接形成的桥联絮聚,填料粒子与助留剂之间的结合,以及填料粒子与纤维组分之间的桥联絮聚作用的结果。助留剂实际上起到一种类似粘结剂的作用,也可以说在纤维之间起到了桥梁和纽带的作用,当纤维结合到一定程度,纤维层达到一定密度时,就会对微细化后的功能材料起到机械截留作用,从而使特种功能材料牢固地与植物纤维



a 加助留剂前

b 加助留剂后

图1 助留剂加入前后防伪纸的扫描电镜对比

Fig.1 The SEW contrast figure of anti-counterfeiting paper with adding glidant or not

结合,形成紫外光致变色防伪纸。

3 结语

1) 助留剂可以使大部分光致变色材料粒子以絮团形式存在,并固着到纸页纤维上。同时,从微观来看,助留剂起到了纸页纤维之间的桥梁和纽带作用,从而实现了光致变色材料的留着。

2) 光致变色防伪纸的物理性能和防伪性能与纸料体系中所用助留剂的种类和用量密切相关。经实验验证,各种助留剂的最佳加入量:变性淀粉的质量分数为1.5%,CPAM的质量分数为0.005%,APAM的质量分数为0.015%,高取代度淀粉的质量分数为0.15%。在此条件下,光致变色材料留着率最高,防伪纸荧光相对强度值最大,纸张防伪性能最好。

参考文献:

- [1] 孙家跃,纪毅东,杜海燕,等. 有机光致变色材料及其在防伪技术中的应用[J]. 化工新型材料,2009,37(8):4—6.
SUN Jia-yue, JI Yi-dong, DU Hai-yan, et al. Applications of Organic Photochromic Materials in Anti-counterfeiting Technology[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8): 4—6.
- [2] 马先锋. 光致变色防伪材料及其应用[J]. 广东科技, 2010(7):69—70.
MA Xian-duo. The Photochromic Anti-counterfeiting Materials and Its Application[J]. Guangdong Science and Technology, 2010(7): 69—70.
- [3] 焦国豪,杨辉,余爱民,等. 无机光致变色材料研究进展[J]. 陶瓷, 2014(7):49—54.
JIAO Guo-hao, YANG Hui, YU Ai-min, et al. A Review of the Inorganic Photochromic Materials[J]. Ceramics, 2014(7): 49—54.
- [4] 杨淑蕙,郝晓秀,冯群策,等. 光致变色涂布防伪纸及防伪性能研究[J]. 中国造纸学报,2004(6):85—91.
YANG Shu-hui, HAO Xiao-xiu, FENG Qun-ce, et al. The Photochromic Coated Anti-counterfeit Paper and Its Anti-counterfeiting Performance[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2004(6): 85—91.
- [5] BIANCO A, PERISSINOTTO S, GARBUGLI M, et al. Control of Optical Properties through Photochromism: a Promising Approach to Photonics[J]. Laser and Photonics Reviews, 2011(5):711—736.
- [6] 王玉峰,欧海龙. 混合的两性聚丙烯酰胺用作高效助留剂[J]. 国际造纸,2008(6):37—39.
WANG Yu-feng, OU Hai-long. World Pulp and Paper Blended Amphoteric PAMs: High Performance as Retention Aids[J]. World Pulp and Paper, 2008(6): 37—39.
- [7] 李新平,孙丽红,叶世城,等. 新型改性聚丙烯酰胺助留剂性能的研究[J]. 陕西科技大学学报,2007(5):26—30.
LI Xin-ping, SUN Li-hong, YE Shi-cheng, et al. Study on Performance of a New Modified Polyacrylamide Retention Aid[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2007(5): 26—30.
- [8] 刘士亮. 助留剂在造纸中的应用[J]. 黑龙江造纸,2014(2):19—20.
LIU Shi-liang. The Application of the Retention Aid in Papermaking[J]. Heilongjiang Pulp and Paper, 2014(2): 19—20.
- [9] 陈华,陈克复,杨仁党,等. 阳离子季铵盐类复合共聚物助留剂在涂布白纸板生产中的应用[J]. 中华纸业,2011(6):51—54.
CHEN Hua, CHEN Ke-fu, YANG Ren-dang, et al. Application of a Retention Aid of Cationic Quaternary Ammonium Salt Polymer in Production of Coated Whiteboard[J]. China Pulp & Paper Industry, 2011(6): 51—54.
- [10] 李天虎,安俊健,宋燕婷. 阳离子淀粉/氢氧化铝二元助留体系的研究[J]. 湖北造纸,2014(3):32—36.
LI Tian-hu, AN Jun-jian, SONG Yan-ting. The Research on Binary Retention System of Cationic Starch/Aluminum Hydroxide[J]. Hubei Papermaking, 2014(3): 32—36.
- [11] PRAKASH S, SAGAR P, VIJAYKUMAR R, et al. Amphoteric Amylopectin: a Novel Polymeric Flocculant[J]. Carbohydrate Polymers, 2013(1):294—299.
- [12] PAL S, SEN G, GHOSH S, et al. High Performance Polymeric Flocculants Based on Modified Polysaccharides—microwave Assisted Synthesis[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 82: 336—342.
- [13] 万朝雨,付建生,周扬,等. 两性聚合物的应用及其絮聚原理[J]. 湖北造纸,2013(4):19—23.
WAN Chao-yu, FU Jian-sheng, ZHOU Yang, et al. The Application and Flocculant Poly Principle of Amphoteric Polymer[J]. Hubei Papermaking, 2013(4): 19—23.
- [14] 晏溶,万金泉. 纳米级两性聚丙烯酰胺造纸助剂的合成及其性能研究[J]. 造纸科学与技术,2010(1):50—53.
YAN Rong, WAN Jin-quan. The Synthesis and Application of Amphoteric Nano-polyacrylamide as Papermaking Additive[J]. Paper Science & Technology, 2010(1): 50—53.
- [15] 邹燕. 两性聚丙烯酰胺分散体系的合成及絮凝性能研究[D]. 武汉:湖北大学,2013.
ZOU Yan. Preparation and Flocculation Property of Aqueous

(下转第21页)

- [4] RENNIE T J, TAVOULARIS S. Perforation-mediated Modified Atmosphere Packaging Part I: Development of a Mathematical Model[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2009, 51:1—9.
- [5] MONTANEZ J C, FERNANDA A S, PRAMOD V M, et al. Modelling the Effect of Gas Composition on the Gas Exchange Rate in Perforation-mediated Modified Atmosphere Packaging[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 96:348—355.
- [6] XANTHOPOULOS G, KORONAKI E D, BOUDOUVIS A G. Mass Transport Analysis in Perforation-mediated Modified Atmosphere Packaging of Strawberries[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 111:326—335.
- [7] 盛娜, 刘晔. 果蔬气调包装(MAP)数学模型研究现状[J]. *包装工程*, 2009, 30(1):30—33.
SHENG Na, LIU Ye. Current Status of Research on Mathematical Models of Fruits and Vegetables Modified Atmosphere Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(1):30—33.
- [8] MAHAJAN P V, OLIVEIRA F R A, MONTANEZ J C, et al. Development of User-friendly Software for Design of Modified Atmosphere Packaging for Fresh and Fresh-cut Produce[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2007, 8:84—92.
- [9] 段华伟. 鲜果气调包装的理论与试验研究[D]. 无锡:江南大学, 2010.
DUAN Hua-wei. Theoretical and Experimental Research on Modified Atmosphere Packaging for Fresh Fruits[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.
- [10] 徐文达. 食品软包装材料与技术[M]. 北京:机械工业出版社, 2003.
XU Wen-da. Food Flexible Packaging Material and Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2003.
- [11] RACIO R A, JORGE C O, MONTANEZ J C, et al. Gas Exchange Dynamics in Modified Atmosphere Packaging of Soft Cheese[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 95:438—445.
- [12] 万森. 菠菜气调包装数学模型的理论与试验研究[D]. 天津:天津科技大学, 2012.
WAN Sen. Theoretical and Experimental Research on Modeling of Modified Atmosphere Packaging for Spinacia Oleracea[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2012.
- [13] 李霞. 双孢蘑菇气调包装呼吸速率模型与品质变化试验研究[D]. 淄博:山东理工大学, 2009.
LI Xia. Studies on Respiration Rate and Quality of Atmosphere Packaged Agaricus Bisporas[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2009.
- [14] 雷桥, 徐文达. 青花菜气调包装材料的选择[J]. *食品与机械*, 2007, 23(3):98—101.
LEI Qiao, XU Wen-da. Material Selection of Modified Atmosphere Packaging for Broccoli[J]. *Food and Machine*, 2007, 23(3):98—101.
- [15] 肖功年, 张懋, 汤坚. 气调包装条件下草莓、平菇呼吸特性变化规律[J]. *无锡轻工大学学报*, 2003, 22(5):25—29.
XIAO Gong-nian, ZHANG Min, TANG Jian. Respiration Characteristics Research of Strawberry and Mushroom under Modified Atmosphere Packaging[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry*, 2003, 22(5):25—29.
- [16] 刘颖, 李云飞. 基于 Michaelis-Menten 型呼吸速率模型的实验研究[J]. *上海交通大学学报*, 2004, 6(1):1170—1173.
LIU Ying, LI Yun-fei. Experimental Study on Michaelis-Menten Type Respiration Model[J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University*, 2004, 6(1):1170—1173.
- [17] 卢立新, 陶瑛. 青豌豆呼吸速率的测定与模型表征[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25(2):33—36.
LU Li-xin, TAO Ying. Respiration Rate Measurement and Mathematical Modelling for Pea[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 25(2):33—36.
- [18] 李霞, 王相友, 王娟. 温度对气调包装薄膜透气性的影响[J]. *农业机械学报*, 2010, 41(2):113—116.
LI Xia, WANG Xiang-you, WANG Juan. Effects of Temperature on Gas Permeability of Films for Modified Atmosphere Packaging[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2010, 41(2):113—116.

(上接第9页)

Dispersion of Amphoteric Polyacrylamide[D]. Wuhan: Hubei University, 2013.

- [16] 李国栋, 赵金琴, 张方东, 等. 填料在助留剂作用下的絮聚

行为研究[J]. *中华纸业*, 2013(12):20—24.

LI Guo-dong, ZHAO Jin-qin, ZHANG Fang-dong, et al. A Study on Filler Flocculation Behavior Induced by Retention Aid[J]. *China Pulp & Paper*, 2013(12):20—24.