用于塑料薄膜的荧光凹印油墨的制备与性能研究

向华[1]，龚逸仙[2]，李军[2]，林木雄[1]，欧建志[1]
（1. 广东轻工职业技术学院，广州 510300；2. 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室，广州 510640）

摘要：目的 采用自制荧光粉一步法制备系列无苯无酮荧光凹印油墨，并研究其性能。**方法** 用荧光发射光谱初步表征自制荧光粉，并探究荧光粉含量对油墨黏度、细度和附着牢度的影响，研究所制油墨印刷样张的荧光性能，筛选与市售荧光凹印油墨性能接近的配方。**结果** 自制荧光粉为一种稀土铽配合物，油溶性佳、分散性好、亮度高；所制油墨印刷样张在自然光下无色，紫外中波下呈明亮绿色；随着荧光粉含量的增加，油墨黏度增大，细度和附着牢度无明显变化；附着牢度高，耐光性和耐热性强。**结论** 当荧光粉质量分数为2%时，其印刷样张最强发射峰的荧光强度与市售荧光凹印油墨最强发射峰的荧光强度相近，配方无苯无酮符合食品包装要求，且其细度、黏度、附着牢度、耐光性和耐热性均符合国标要求，可作为优选配方。

关键词： 凹印油墨；荧光性质；印刷适性；防伪；无苯无酮
中图分类号： TS802.3　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1001-3563(2015)23-0024-06

Preparation and Properties of Fluorescence Gravure Ink for Plastic Films

XIANG Hua[1], *GONG Yi-xian*[2], *LI Jun*[2], *LIN Mu-xiong*[1], *OU Jian-zhi*[1]
(1. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 2. National Key Laboratory of Pulping and Papermaking, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: A series of environment-friendly fluorescent gravure inks based on self-prepared phosphor were prepared by one-step process, and the properties of these inks were studied. Primary characterization of the phosphor was done, and the effect of the content of phosphor on the viscosity, fineness and adhesion of ink samples was explored, and the fluorescence properties of printed samples were also investigated in order to screen a formula whose properties were close to the commercial fluorescent gravure ink. The results showed that the phosphor was a kind of terbium complexes with nice performance of oil solubility, dispersibility and brightness. The printed samples were colorless under natural light, but showed bright green under ultraviolet light B. The viscosity of printed samples increased as the content of the phosphor increased, while the fineness and adhesion were not affected. All the sample inks showed high adhesion, strong heat resistance and light resistance. When the content of the phosphor was 2%, the fluorescence intensity of the strongest emission peak of printed samples was close to that of the commercial fluorescent gravure ink. In addition, the fineness, viscosity, adhesion degree, light resistance and heat resistance of the formula, without the introduction of benzene and ketone substances, matched the requirements of the national standards, thus it could be considered as the preferred formula.

KEY WORDS: gravure ink; fluorescence properties; printability; anti-counterfeiting; benzene-free and ketone-free

随着经济的蓬勃发展，大量假冒伪劣产品涌现出来，严重损害了消费者和商家的利益，因而防伪技术

收稿日期： 2015-09-10
基金项目： 广东省自然科学基金(2014A030313692)；惠州市产学研结合项目(2014B050013020)；广东轻工职业技术学院创新强校项目(1A20601，2A10505，1A20201)
作者简介： 向华(1976—)，女，土家族，湖南桑植人，博士，广东轻工职业技术学院副教授，主要从事稀土荧光配合物及其在环保油墨/涂料中的应用研究。

显得日益重要。其中防伪油墨技术占据着相当重要的位置,尤其是紫外荧光防伪油墨(以下简称荧光油墨)。荧光油墨中常用的荧光材料按其组成主要分为3类[1]:有机荧光材料,具有大共扼体的不饱和分子,荧光稳定性差,易氧化分解;无机氧化物荧光材料,高温合成,抗辐射好,稳定性高,但在油性介质中难以分散,制备油墨难度较高,工艺费时,生产效率较低;稀土配合物荧光材料,稀土配合物兼具无机物稳定性好和有机物荧光量子效率高的优点,荧光性质优异,制备简便,在油性介质中易分散,生产效率较高[1—2]。

迄今,荧光油墨的研究较多集中在胶印油墨[3—9]和喷墨[10—11]。市场上各类高级烟、酒、药品、食品和化妆品等名牌产品的防伪标记大多印在塑料薄膜包装上,需要大量使用凹印荧光防伪油墨,但相关的研究及报道相当少。杨江曾报道一类凹印荧光防伪油墨,使用甲苯等芳香烃溶剂,通过加热溶解荧光红GG\酸性曙红\荧光黄YG51等有机荧光材料,该系列荧光油墨透明、隐蔽性强,有较好的防伪效果[12]。在油墨绿色化的今天,苯类溶剂已经在油墨中被限制使用,尤其禁止在与食品药品包装密切相关的凹印油墨中使用[13—14]。目前,市场上塑料软包装所用的环保类凹印油墨溶剂主要是醇酯类[15],对大共扼体的有机荧光材料溶解度有限,影响了其所制荧光油墨的光稳定性和荧光强度。冯文等人报道了一系列凹版荧光黑墨,在365 nm紫外光下发出红、绿、蓝等色荧光,但需采用质量分数高达15%~40%的荧光材料,不仅容易带来塞版,降低印刷速度,而且成本较高[16]。

文中采用一种自制稀土配合物作为荧光粉,基于已售无苯无酮的环保油墨光油配方,用一步法获得了系列低含量紫外荧光凹印油墨,研究其印刷适性和荧光性质。

1 实验

1.1 试剂

试剂:六水合稀土硝酸铽、氢氧化钾、2,6-二羟基苯甲酸、乙醇、正丁醇,分析纯;聚酰胺树脂(PA)、玻璃珠、芥酸酰胺树脂(EA)、蜡粉,工业级;某市售凹印荧光油墨(以下简称市售墨),均从市场购买后未经处理直接使用。

1.2 仪器

主要仪器:SFZ-2震荡器,北京四方立恒;WFH-203B暗箱式三用紫外分析仪(短波254 nm,长波365 nm,日光),上海精科;便携式紫外检测灯(中波302 nm)ZF-7D,上海光豪;RF-5301荧光分光光度计,日本岛津;体式荧光显微镜,德国徕卡;CBIO-UV6AI紫外分析仪,北京赛百奥;涂4号杯,凹印油墨打样机,上海现代;刮板细度仪,天津永利达;胶粘带压滚机,广州标际公司;合适大小的经单面电晕处理18 μm厚BOPP薄膜,表面张力为38×10^{-5} N/cm。

1.3 荧光粉的制备

将1份六水合稀土硝酸铽溶于水后,加入3份氢氧化钾和2,6-二羟基苯甲酸的去离子水溶液中,常温搅拌,即得白色沉淀,抽滤,少量去离子水洗涤,干燥,得白色粉末作为油墨荧光粉(以下简称荧光粉)。

1.4 荧光防伪凹印油墨的制备

采用全醇溶剂,利用变量控制法通过改变乙醇含量设计4组油墨配方,见表1。

“一步法”制备工艺:按照上述配方,准确称量自制荧光粉、聚酰胺树脂、芥酸酰胺树脂、蜡粉和乙醇-正丁醇混合溶剂于油墨制样铁罐中,加入适量制墨特用玻璃珠,置于SFZ-2震荡器室温分散0.5 h,300目网过滤,得油墨样品。

使用RDS18棒(油墨墨层厚度约为41 μm)制备耐光性、耐热性用印刷样张,使用OSP15棒(油墨墨层厚度约15 μm)制备荧光粉含量对光强的影响用印刷样张和市售墨印刷样张,均按国标要求在BOPP膜电晕面刮制成样,样张尺寸为25 mm × 40 mm[17]。拍照用样品(150线,网孔密度100%)使用凹印油墨打样机在20 m/min速度下制得。

1.5 测试方法

油墨的细度按照GB/T 13217.3—2008测定,黏度按照GB/T 13217.4—2008测定,附着牢度按照GB/T 13217.7—2009测定,油墨耐热性按照GB/T 17001.1—2011测定,耐光性按相关文献测定[12]。荧光防伪油墨与市售油墨印刷样张的荧光性能采用RF-5301荧光分光光度计测得(室温,激发狭缝和发射狭缝1.5 nm)。

2 结果和讨论

2.1 荧光粉荧光表征

在365 nm紫外光激发下,荧光粉和硝酸铽粉末的

表1 各油墨配方

Tab.1 The formula of each ink %

	质量分数					
	荧光粉	乙醇	正丁醇	PA	EA	蜡粉
配方1	1	38	30	30	0.5	0.5
配方2	2	37	30	30	0.5	0.5
配方3	3	36	30	30	0.5	0.5
配方4	4	35	30	30	0.5	0.5
对比样(光油)	0	39	30	30	0.5	0.5

发射光谱见图1。荧光粉的发射峰强度显著高于硝酸铽粉末的各发射峰强度,表明荧光粉中稀土铽离子与配体2,6-二羟基苯甲酸形成了配合物。荧光粉的发射光谱为稀土铽离子的特征发射光谱,489,544,586,621 nm等4个发射峰分别对应Tb^{3+}离子的$^5D_4\rightarrow{}^7F_J$(J为6,5,4,3)跃迁[18-19]。有关该荧光粉的深入表征及性质研究正在进行中,将另文专述,文中着重于基于该荧光粉油墨的研究。

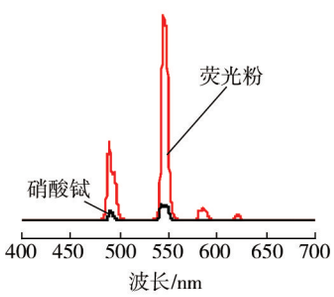

图1 荧光粉和硝酸铽粉末的发射光谱

Fig.1 The emission spectra of the phosphor powder and the terbium nitrate powder

2.2 油墨的印刷适性研究

按照国标要求,对各配方油墨印刷适性的重要指标黏度、细度和附着牢度进行了测试,结果见表2。

表2 各配方油墨的黏度、细度和附着牢度

Tab.2 The viscosity, fineness and adhesion of each formula

	黏度/s	细度/μm	附着牢度/%
配方1	23	<12	97
配方2	26	<12	97
配方3	30	<12	97
配方4	35	<12	96
对比样(光油)	22	<11	

与光油相比,加入荧光粉后,黏度增大,且随着荧光粉含量的增加,黏度也随之增大。当荧光粉的质量分数为1%时,黏度低于国标要求,其他含量下均符合国标要求(25~70 s)[17];随着荧光粉含量的增加,黏度的增长速率加快。在光油中,连接料大分子之间的相互作用力使光油具有一定的黏度,加入荧光粉粒子后,油墨中各分子之间的相互作用力得到加强,受到外力剪切作用时内部阻力增大,油墨的黏度增加[20-22];且荧光粉加入量越多,这种相互作用越明显,黏度增长速率也越快。

虽然一步制备分散时间仅0.5 h,但各配方油墨的细度远远优于国标要求(≤25 μm)[17],细度几乎不随荧光粉含量的改变发生变化,且仅比光油细度稍大。可见荧光粉含量的增加对油墨细度的影响相当小,说明自制荧光粉油溶性佳,在油墨中的分散性好。为进一步了解分散情况,将配方2用打样机所制样品在体式荧光显微镜下观察((350±25) nm滤光片),拍摄放大240倍的照片(见图2),发现绿色荧光粉分散较均匀,且尺寸均远低于25 μm。图2中灰色光圈中的黑色部分推测为蜡粉颗粒,荧光粉附着在蜡粉上,导致各配方油墨的细度稍高于光油。自制荧光粉优秀的油溶性和分散性使得所制油墨在印刷过程中不易造成塞版,有助于提高印刷质量和效率,也有助于提高印版的耐印率[23]。

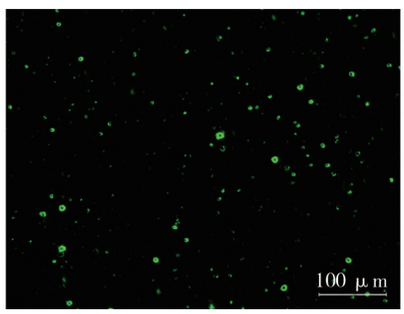

图2 配方2的样品放大照片((350±25) nm滤光片)

Fig.2 The enlarged photo of the sample of Formula 2 ((350±25) nm filter)

荧光粉的含量对附着牢度基本没有影响,所制各配方油墨均有优良的附着力,附着牢度均满足国标要求(≥85%)[17]。这是因为荧光粉的含量不高,因而基础配方油墨的附着牢度没有受到影响。

2.3 油墨的荧光性能研究

2.3.1 荧光防伪效果

配方荧光油墨在BOPP膜上所制样品在自然光下无色透明,在紫外中波下呈现明亮的绿色荧光(见图3),隐蔽性较强,防伪效果佳。

2.3.2 耐热性

根据国标取各配方油墨印刷样张(油墨墨层厚度

a 自然光　　b 紫外中波

图3　配方2样品在自然光和紫外中波下的照片

Fig.3 The photos of the sample of Formula 2 under lamp and UVB

约41 μm)各6张进行耐热性研究[17],测试加热前后印刷样张的荧光最强发射峰(544 nm)荧光强度,并计算其平均值。通过式(1)计算相对荧光强度,确定防伪油墨的耐热性级别(见表3),发现各配方的油墨印刷样张热稳定性非常好,耐热性均达到最高级5级,远超过国标的基本要求(≥3)。

$$S=(B/A)\times 100\% \quad (1)$$

式中:S为相对荧光强度(%);A为加热/光照前印刷样张的荧光强度;B为加热/光照后印刷样张的荧光强度。

表3　油墨耐热性结果

Tab.3 Ink heat-resistant results

	未加热印刷样张荧光强度	加热后印刷样张荧光强度	相对荧光强度/%	耐热性级别
配方1	364	341	93.54	5
配方2	515	479	93.07	5
配方3	581	542	93.20	5
配方4	660	651	98.64	5

2.3.3　耐光性

根据文献方法取各配方油墨印刷样张(油墨墨层厚度约41 μm)各6张进行耐光性研究[12],测试光照前后印刷样张的荧光最强发射峰(544 nm)荧光强度,并其计算平均值。通过式(1)计算相对荧光强度确定防伪油墨的耐光性级别(见表4),可见各配方油墨印刷样张的耐光性均达到最高级5级,光稳定性非常好。

2.3.4　荧光粉含量对荧光强度的影响

一般来说,荧光粉的含量越高,荧光效果越好。由于从经济性来说,又希望能使用较少的荧光粉,因此选择荧光粉含量适中的配方很重要。为筛选出荧光粉含量适中的配方,文中测试了各配方油墨的印刷样张(油墨墨层厚度约为15 μm,因为塑料薄膜上凹版印刷品厚度以此厚度居多)在544 nm发射峰的荧光强度(见图4),可见当荧光剂的质量分数不超过3%时,荧光强度会随着荧光剂含量的增加持续上升。当荧光剂质量分数超过3%时,这种上升趋势减缓,推测是由于单位体积荧光粉颗粒数增加,提高了颗粒碰撞几率,引起部分荧光淬灭所致[25]。

表4　油墨耐光性结果

Tab.4 Ink light-resistant results

	光照前印刷样张荧光强度	光照后印刷样张荧光强度	相对荧光强度/%	耐光性级别
配方1	346[注]	322	93.06	5
配方2	543	526	96.87	5
配方3	611	573	93.78	5
配方4	648	594	91.67	5

注:各配方油墨印刷样张未加热/光照前的数据存在偏差的原因分析,该系列荧光油墨的高透明性导致荧光强度对薄膜厚度比较敏感,薄膜越厚荧光强度越大,拉棒由钢丝缠绕形成,在薄膜上刮制成膜时,厚度难以绝对均匀;从图2也可以观察到荧光粉分布虽然比较均匀,但也有部分区域的荧光粉颗粒较大,荧光强度较高。

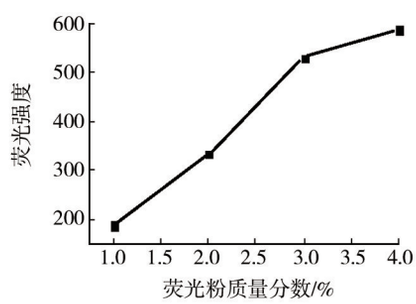

图4　荧光粉含量与荧光强度的关系

Fig.4 Relationship between the content of phosphor and the fluorescence intensity

配方1—4油墨印刷样张最强发射峰的荧光强度分别为188,334,530,587(荧光强度数值明显低于耐性数据,源于厚度的显著降低),而市售墨印刷样张最强发射峰的荧光强度为330,可见配方2油墨印刷样张的荧光强度已接近市售墨印刷样张的荧光强度,可满足市场要求。

综上所述,除配方1的黏度不符合国标要求,各配方油墨的黏度、细度、附着牢度、耐光性、耐热性均符合国标要求,当荧光剂质量分数达到2%时,印刷样张在最强发射峰的荧光强度已接近市售墨。考虑到荧光剂的增加会加大荧光油墨的成本,因此配方2(荧光粉质量分数为2%)可作为优选配方。

3 结语

采用自制荧光粉获得了一系列无苯无酮荧光凹印油墨，通过对所制得荧光粉和荧光油墨进行研究发现：自制荧光粉为一种稀土铕配合物，油溶性佳、分散性好、亮度高；无需加热，一步法0.5 h即可制得荧光油墨，工艺简单高效、节能环保；所制荧光油墨的印刷样张在自然光下无色透明，紫外中波下呈明亮绿色，隐蔽性强，防伪效果佳；随着荧光粉含量的上升，荧光油墨的黏度增加，细度与附着牢度几乎不发生变化，附着牢度高，耐光性和耐热性强；

荧光粉占油墨总质量的2%时，油墨印刷样张在最强发射峰544 nm的荧光强度达到可售水平，其黏度、细度、附着牢度及耐性符合市场要求，可为优选配方。该配方油墨无苯无酮，安全环保，有望用于烟、酒、化妆品及食品等塑料软包装的防伪。

参考文献：

[1] 李瑞，孟迪. 防伪油墨—防伪技术领域的主力军[J]. 印刷世界，2010(6)：34—36.
LI Rui，MENG Di. Security Inks-the Main Force in the Field of Anti-counterfeiting Technology[J]. Print World，2010(6)：34—36.

[2] 李志杰. 常见的几种防伪油墨在防伪技术中的应用[J]. 广东印刷，2009(1)：45—47.
LI Zhi-jie. The Application of the Common Anti-counterfeiting Inks in the Anti-counterfeiting Technology[J]. Guangdong Print，2009(1)：45—47.

[3] 杨寅，许文才，孙家跃，等. 紫外荧光防伪胶印油墨制备及其性能研究[J]. 中国印刷与包装研究，2010(S1)：346—350.
YANG Yin，XU Wen-cai，SUN Jia-yue，et al. Preparation and Properties of UV Fluorescent Security Offset Printing Ink [J]. China Printing and Packaging Study，2010(S1)：346—350.

[4] 王正祥. 稀土(铕、铽)荧光配合物及其荧光防伪油墨的制备、荧光性能研究[D]. 长沙：中南大学，2004.
WANG Zheng-xiang. Research on Preparing and Fluorescent properties of rare earth (Eu，Tb) Fluorescent Complexes[D]. Changsha：Central South University，2004.

[5] 孟婕，孙诚，王建清，等. 铕配合物对胶印荧光防伪油墨荧光性能的影响[J]. 包装工程，2012，33(7)：21—23.
MENG Jie，SUN Cheng，WANG Jian-qing，et al. Effect of Europium Complex on Fluorescence Property of Fluorescene Anti-forgery[J]. Packaging Engineering，2012，33(7)：21—23.

[6] 孟婕，孙诚，王建清，等. 铕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—52.
MENG Jie，SUN Cheng，WANG Jian-qing，et al. Synthesis of Europium Complexes and Preparation Fluorescent Security Ink [J]. Packaging Engineering，2011，32(1)：50—52.

[7] 蒲冬华. 胶印荧光防伪油墨印刷适性的研究[D]. 西安：西安理工大学，2008.
PU Dong-hua. Research on Offset Fluorescent Security Ink Printability[D]. Xi'an：Xi'an University of Technology，2008.

[8] 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. Effects of additive on luminescence properties of UV fluorescent ink-jet ink[J]. Packaging Engineering，2013，34(23)：111—115.

[9] 邬旭杰，魏先福，梁丽娟，等. 蓝色荧光喷墨油墨稳定性的研究[J]. 北京印刷学院学报，2011(2)：19—21.
WU Xu-jie，WEI Xian-fu，LIANG Li-juan，et al. Study on the Stability of Blue Fluorescent Inkjet Ink[J]. Beijing Institute of Graphic Communication，2011(2)：19—21.

[10] 何勇，钱建平. 一种荧光油墨及其制备方法：中国，2012105354431[P]. 2014-09-17.
HE Yong，QIAN Jian-ping. A Fluorescence Ink and Its Preparation Method：China，2012105354431[P]. 2014-09-17.

[11] 张磊. 一种喷墨打印机用荧光墨水：中国，103102739A[P]. 2013-05-15.
ZHANG Lei. An Fluorescence Ink for Inkjet Printer：China，103102739A[P]. 2013-05-15.

[12] 杨江. 塑料用凹印防伪油墨的研制[J]. 涂料工业，1998(12)：11—12.
YANG Jiang. Study on Anti-imitation Gravure Ink[J]. Paint Industry，1998(12)：11—12.

[13] GB/T 10004—2008，包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合[S].
GB/T 10004—2008，Plastic Laminated Films and Pouches for Packaging Dry Lamination and Extrusion Lamination[S].

[14] GB 9685—2008，食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685—2008，Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].

[15] 向华，唐晖然，欧建志，等. 用于食品软包装的塑料凹版印刷油墨的研制[J]. 包装工程，2013，34(9)：95—98.
XIANG Hua，TANG Hui-ran，OU Jian-zhi，et al. Development of Gravure Ink for Plastic Films Applied to Food Flexible Packages[J]. Packaging Engineering，2013，34(9)：95—98.

[16] 冯文，夏春，柴立新，等. 黑色荧光油墨：中国，2005100430208[P]. 2007-05-23.
FENG Wen，XIA Chun，CHAI Li-xin，et al. Black Fluorescence Ink：China，2005100430208[P]. 2007-05-23.

[17] GB/T 18754—2002，凹版印刷紫外激发荧光防伪油墨[S].
GB/T 18754—2002，Gravure UV excitation fluorescence se-

curity ink[S].

[18] 王莹. 铕铽有机配合物的制备与金属离子掺杂及荧光性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
WANG Ying. Preparation and Metal Ions Doping of Eurpium and Terbium Organic Complexes and Their Luminescence Properties[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2014.

[19] RITTER Benjamin, KRSHL Thoralf, RURACK Knut et al. Nanoscale CaF_2 Doped with Eu^{3+} and Tb^{3+} through Fluorolytic Sol-gel Synthesis[J]. J Mater Chem C,2014(2):8607—8613.

[20] 钟泽辉,卞喻,徐军,等. 以改性丙烯酸酯乳液为连接料的水性油墨的制备[J]. 包装工程,2013,34(21):95—99.
ZHONG Ze-hui, BIAN Yu, XU Jun, et al. Preparation of Water-based Ink Based on Modified Acrylic Emulsion[J]. Packaging Engineering,2013,34(21):95—99.

[21] 汪焕心. 概述在塑料凹印中如何控制油墨的印刷粘度问题[J]. 广东印刷,2009(1):39—40.
WANG Huan-xin. Overview of How to Control the Plastic Gravure Printing Ink Viscosity Problem[J]. Guangdong Print, 2009(1):39—40.

[22] 秦承红,宁元元,白春燕,等. 影响柔性版印刷水基油墨粘度的因素分析[J]. 包装工程,2009,30(2):87—89.
QIN Cheng-hong, NING Yuan-yuan, BAI Chun-yan, et al. Analysis of Factors Influencing the Viscosity of Flexographic Water-based ink[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(2): 87—89.

[23] 康启来. 油墨细度与印刷品质量[J]. 印刷世界,2002(2):11.
KANG Qi-lai. Ink Fineness and Print Quality[J]. Print World, 2002,2:11.

[24] 陈跃涛,魏先福,黄蓓青,等. 塑料水性凹印油墨附着性能的研究[J]. 信息记录材料,2008(2):22—25.
CHEN Yue-tao, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Plastic Gravure Ink Adhesion Properties[J]. Information Recording Material,2008(2):22—25.

[25] 杨国涛,曾庆光,张梅,等. Eu^{3+}掺杂$Lu_2(MoO_4)_3$红色荧光粉的制备与表征[J].人工晶体学报,2014,43(10):2605—2610.
YANG Guo-tao, ZENG Qing-guang, ZHANG Mei, et al. Preparation and Characterization of Eu^{3+}-doped $Lu_2(MoO_4)_3$ Red Phosphor[J]. J Syn Cryst,2014,43(10):2605—2610.

(上接第23页)

(2):50—57.

[53] MIYASAKA K. Conductive Mechanism of Conductive Composites[J]. International Polymer Science and Technology, 1986,13:41.

[54] ZOU Jun-feng, YU Zhong-zhen, PAN Yu-xun, et al. Conductive Mechanism of Polymer/Graphite Conducting Composites with Low Percolation Threshold[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,2002,40:954—963.

[55] 汤浩,陈欣方,罗云霞. 复合型导电高分子材料导电机理研究及电阻率计算[J]. 高分子材料科学与工程,1996,12(2):1—7.
TANG Hao, CHEN Xin-fang, LUO Yun-xia. Conductivity Mechanism Study and Electrical Resistivity Calculation of Carbon Black Filled Polymers[J]. Polymeric Materials Science and Engineering,1996,12(2):1—7.

[56] SINAR D, KNOPF GK, NIKUMB S. Graphene-based Inkjet Printing of Flexible Bioelectronic Circuits and Sensors[C]// Proc. SPIE 8612, Micromachining and Microfabrication Process Technology XVIII, San Francisco, California, 2013.

[57] SHIN KY, HONG JY, JANG J. Micropatterning of Graphene Sheets by Inkjet Printing and Its Wideband Dipole-Antenna Application[J]. Advanced Materials,2011,23:2113—2118.

[58] KONG D, LE LT, LI Y, et al. Temperature Dependent Electrical Properties of Graphene Inkjet-Printed on Flexible Materials[J]. Langmuir,2012,28:13467—13472.

[59] PRATIMA Labroo, YUE Cui. Graphene Nano-ink Biosensor Arrays on A Microfluidic Paper for Multiplexed Detection of Metabolites[J]. Analytica Chimica Acta 813,2014:90—96.

[60] SHIN KY, HONG JY, JANG J. Flexible and Transparent Graphene Films as Acoustic Actuator Electrodes Using Inkjet Printing[J]. Chemical Communications,2011,47:8527—8529.

[61] LE LT, ERVIN MH, QIU Hong-wei, et al. Graphene Supercapacitor Electrodes Fabricated by Inkjet Printing and Thermal Reduction of Graphene Oxide[J]. Electrochemistry Communications,2011,13:355—358.

[62] ERVIN MH, LE LT, LEE WY. Inkjet Printed Flexible Graphene-Based Supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2014, 147:610—616.

[63] XU Yan-fei, HENNIG I, FREYBERG D, et al. Inkjet-printed Energy Storage Device Using Graphene/Polyaniline Inks[J]. Journal of Power Sources,2014,248:483—488.

[64] GRANDE L, CHUNDI VT, WEI D, et al. Graphene for Energy Harvesting/Storage Devices and Printed Electronics[J]. Particuology,2012,10:1—8.