

# 可逆温变转色 UV 油墨及其变色特性

宋词<sup>1,2</sup>, 童盛智<sup>1</sup>, 吕勇<sup>1</sup>, 余玉生<sup>2</sup>

(1. 义乌工商职业技术学院, 义乌 322000; 2. 深圳臻彩雅丽科技有限公司, 深圳 518106)

**摘要:** **目的** 制备环保、适用范围广的温变转色防伪油墨。**方法** 利用隐色染料(热敏黑)、显色剂(双酚 A)及溶剂(十四醇)组成可逆温变转色复配物,然后用原位聚合法对复配物进行微胶囊包覆,最后将微胶囊加入 UV 连接料体系中制成可逆温变转色 UV 油墨,分析油墨的色度学特性。**结果** 当乳化转速为 16 000 r/min、pH 值为 2~3、乳化温度为 45 ℃、乳化时间为 30~40 min 时,微胶囊粒径较小,显色效果较好。对该可逆温变转色 UV 油墨样品进行 CIE-Lab 色度学特性分析,在整个加热/冷却循环后,温变转色油墨又回到初始明度值,油墨样品明度发生滞后现象,整个过程中样品的明度值形成一个闭环的回路。**结论** 该法制备的可逆温变转色油墨具有检测方便、变色效果明显等优点,在包装防伪印刷中具有广阔的应用前景。

**关键词:** 可逆温变转色; 微胶囊; UV 油墨; 变色特性

**中图分类号:** TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0076-05

## Colorimetric Properties of Reversible Thermo Chromic UV Ink

SONG Ci<sup>1,2</sup>, TONG Sheng-zhi<sup>1</sup>, LYU Yong<sup>1</sup>, YU Yu-sheng<sup>2</sup>

(1. Yiwu Industrial & Commercial College, Yiwu 322000, China;

2. Shenzhen Zhencai Yali Technology Co., Ltd., Shenzhen 518106, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare the environmentally-friendly thermo-chromic anti-counterfeit ink with extensive application scope. The reversible thermo-chromatic compound was prepared with leuco dye (thermosensitive black), developer (Bisphenol A) and solvent (tetradecyl alcohol), and then the microcapsule was covered through in-situ polymerization. Finally, the microcapsules were added to UV system of binders to prepare the reversible thermo-chromic UV inks and analyze the colorimetric properties of ink. The microcapsule grain size was smaller and the color developing effect was better when the emulsification speed was 16 000 r/min, pH value of 2~3, emulsification temperature of 45 ℃ and emulsification time of 30~40 min. The CIE-Lab colorimetric properties of the reversible thermo-chromatic UV ink samples were analyzed. After the whole heating/cooling circle, the lightness ( $L^*$ ) of the ink was changed back to the original value and the lightness change of the ink was delayed. In the whole process, the lightness values of samples were formed as a closed loop. The reversible thermo-chromic ink prepared in such method characterized by convenient detection and significant color change effect, etc. has broad application prospects.

**KEY WORDS:** reversible thermochochromic; microcapsule; UV ink; colorimetric properties

可逆温变转色油墨具有检测方便、快速、准确、不需要额外辅助设备等优点,在包装防伪印刷中具有

广阔的应用前景。有机类可逆温变转色材料,在变色温度、变色颜色组合、变色前后颜色反差等方面都具

收稿日期: 2016-07-19

基金项目: 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)(2016R476005); 义乌工商职业技术学院横向课题(2015005); 义乌工商职业技术学院印刷媒体技术研究中心支持项目

作者简介: 宋词(1987—),女,义乌工商职业技术学院讲师,主要研究方向为印刷包装设计及其工艺。

有显著特点,是最具发展前景的可逆温变转色材料体系<sup>[1-2]</sup>。有机类可逆温变转色材料主要由发色剂、显色剂和溶剂组成<sup>[3]</sup>。为了减少变色过程中其他副反应和环境因素等的影响,往往对温变转色材料进行微胶囊包覆处理,来扩展温变转色材料体系的应用范围<sup>[4-5]</sup>。微胶囊制备工艺对温变转色微胶囊粒径和变色温度有重要影响<sup>[6-8]</sup>。在干燥过程中,UV 连接料体系无溶剂挥发、固化温度低、固化速度快,在印刷领域已经有广泛应用<sup>[9-13]</sup>。利用微胶囊技术对温变转色复配物进行包覆,将包覆后的微胶囊作为颜料加入 UV 连接料中,来制备可逆温变转色 UV 油墨。该油墨常温下就能固化,能减少外界温度对转色体系的干扰,同时在纸张、塑料、金属等承印物上都具有出色的附着力,能极大扩展可逆温变转色材料在包装防伪印刷中的应用。目前,虽然对可逆温变转色材料有不少研究,但对于可逆温变转色 UV 油墨体系及升温 and 降温过程中的色度学变化研究较少。文中利用隐色染料(热敏黑)、显色剂(双酚 A)及溶剂(十四醇)为可逆温变转色材料体系,并选用原位聚合法对转色材料体系进行微胶囊包覆,然后将微胶囊加入 UV 连接料体系中制备可逆温变转色 UV 油墨,分析微胶囊制备工艺对温变转色微胶囊粒径和变色温度的影响,探讨可逆温变转色 UV 油墨印刷样张在升温 and 降温过程中的变色机理。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

主要材料:热敏黑,  $C_{31}H_{28}N_2O_3$ , 常熟染料化工厂;双酚 A(结构式为  $HO(C_6H_4)C(CH_3)_2(C_6H_4)OH$ )、苯乙烯马来酸酐树脂(SMA),均为化学纯,天津大茂化学试剂有限公司;三乙醇胺、十四醇、尿素、甲醛、氯化铵,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚酯丙烯酸酯(Viajet100),比利时 UCB 公司;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO),天津天骄化工有限公司;三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA),天津天骄化工有限公司;分散剂 BYK9077,流平剂 BYK-306,消泡剂 BYK-070,德国 BYK 公司。

主要仪器:D-8401 型数显温度水浴,北京长风仪器仪表公司;JJ-I 型机械搅拌器,常州国华电器有限公司;WL750CY 型高剪切乳化机,上海威宇机械电子有限公司;Microtrac S3500 激光粒度仪,美国 Microtrac 公司;SYP6 型平面丝印机,深圳市联合工程实业有限公司;DZ47-63 型紫外光固化机,保定融达电子设备有限公司;HGJR-01 恒温红外加热炉,河南中良科学仪器有限公司;X-Rite528 分光光度计,美国 X-Rite 公司。

### 1.2 方法

1)可逆温变转色复配物的制备。将隐色染料(热

敏黑)、显色剂(双酚 A)及溶剂(十四醇)按照质量比为 1:2:50 混合均匀,在 65 °C 下,以 700 r/min 低速机械搅拌 90 min,使其全部溶解,自然条件下冷却,制得可逆温变转色复配物。

2)可逆温变转色复配物的微胶囊制备。首先,将 240.2 g 尿素加入 500 mL 质量分数为 37%的甲醛溶液中溶解分散,利用三乙醇胺控制混合液 pH 值为 8.0,恒温水浴 70 °C 下低速搅拌持续反应 1 h,反应结束后加入 1 L 去离子水溶解稀释,即得到脲醛预聚体溶液。将前述制得的复配物加入脲醛预聚体溶液中(质量比为 1:5),再加入乳化剂 SMA,利用高剪切乳化机进行乳化分散,通过氯化铵调节整个乳化体系的 pH 值。乳化后,70 °C 下持续反应 1.5 h,冷却后进行抽滤、水洗,将固体在 4 °C 下进行真空干燥,即得可逆温变转色微胶囊。

3)可逆温变转色 UV 油墨制备及打样。经过前期研究,按照可逆温变转色微胶囊、聚酯丙烯酸酯、TPGDA、引发剂 TPO、分散剂 BYK9077、流平剂 BYK-306、消泡剂 BYK-070 的质量分数分别为 19.8%, 53.6%, 20%, 4%, 2%, 1%, 0.4%进行混合,利用三辊研磨机进行可逆温变转色 UV 油墨的制备。以每英寸(1 英寸=2.54 cm)200 线的涤纶网版为印版,在 157 g/m<sup>2</sup>的铜版纸上进行丝网印刷,利用紫外光固化机固化干燥,得到可逆温变转色 UV 油墨印刷样张。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 微胶囊粒度分析及变色温度测定

采用 Microtrac S3500 激光粒度仪对微胶囊进行粒径分析。将可逆温变转色微胶囊水悬浮液放入密封塑料袋中,利用恒温水浴进行加热,测试颜色温度,起始温度为 25 °C,每上升 1 °C 时保持 10 min,通过颜色变化测出温变转色温度,测量 3 次取平均值。

#### 1.3.2 可逆温变转色 UV 油墨印刷样张色度学分析

将印好的样张使用恒温红外加热炉进行水浴测试,在 100 W 的功率下加热,使测试温度缓慢、均匀地上升,测试温度范围为 15~45 °C,利用 X-Rite528 分光光度计测定其颜色变化。

选用 CIE 1976( $L^*a^*b^*$ )色差公式,来计算可逆温变转色 UV 油墨色差  $\Delta E^*$ <sup>[14]</sup>:

$$\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化转速

不同制备工艺对温变转色微胶囊粒径及变色温度的影响见图 1。在微胶囊制备工艺中,微胶囊粒径

受乳化转速影响较大。较大的乳化转速能增大对液滴的剪切应力,液滴受剪切应力作用就会被分散得越细,微胶囊粒径越小。为了研究不同乳化转速对微胶囊粒径的影响,设置工艺条件中 pH 值为 2.5,乳化温度为 40 °C,乳化时间为 30 min。从图 1a 可以看到,随着乳化转速从 8000 r/min 增加到 16 000 r/min,微胶囊粒径从 62.6 μm 降低到 18.1 μm,此时继续增大乳化转速,对粒径影响较小。对变色温度进行分析得到,当乳化转速在 8000 r/min 时,由于微胶囊粒径较大,有结块现象,变色温度较高、误差较大。当乳化转速从 8000 r/min 增加到 18 000 r/min 时,变色温度有略微降低,但不明显。同时发现,提高乳化转速可以缩短变色过程中所需的时间。这主要是因为随着乳化转速的提高,可以降低微胶囊粒径,更小的粒径具有更大的比表面积,能提高微胶囊的传热性能。考虑到动力能耗及微胶囊粒径,乳化转速为 16 000 r/min 时较为合适。

## 2.2 乳化 pH 值

尿素和甲醛的缩聚反应过程中, pH 值对羟基—OH 和氨基—NH<sub>2</sub> 活性有重要影响,一般要求在酸性条件下进行。从图 1b 可以看出,较低的 pH 值有利于缩聚反应的进行,当 pH 值小于 2 时,反应过快,导致微胶囊粒径较大,且囊壁结构较疏松。当 pH 值大于 3 时,过高的 pH 值会大大降低缩聚反应的速度,会使微胶囊无法完全包覆温变转色复配物,使微胶囊粘连,粒径较大,同时导致变色温度增大,变色灵敏度降低。考虑微胶囊粒径和变色性能,较适合的反应 pH 值为 2~3。

## 2.3 乳化温度

在体系 pH 值为 2.5,乳化时间为 30 min,乳化转速为 16 000 r/min 的条件下,乳化温度对微胶囊性能的影响见图 1c,可以看到,当乳化温度小于 45 °C 时,由于交联固化反应较慢,微胶囊强度较低,在剪切力作用下,微胶囊会出现形状不规则、粒径较大的现象。当温度过高时,反应过快,形成大量的脲醛树脂粒子,来不及覆盖温变转色复配物表面。较优的乳化温度为 45 °C,此时形成的微胶囊形态规整,粒径分布较窄,变色性能较好。

## 2.4 乳化时间

在体系的 pH 值为 2.5,乳化温度为 45 °C,乳化转速为 16 000 r/min 下,乳化时间对温变转色微胶囊粒径及变色温度的影响见图 1d。乳化时间为 0~30 min 内,延长乳化时间能增强剪切作用的效果,微胶囊粒径逐渐降低,当乳化时间超过 30 min 后,由于微胶囊粒径较小,表面能增大,继续增大乳化时间不能降低微胶囊粒径。考虑制备工艺及能耗,较优的

乳化时间为 30~40 min。

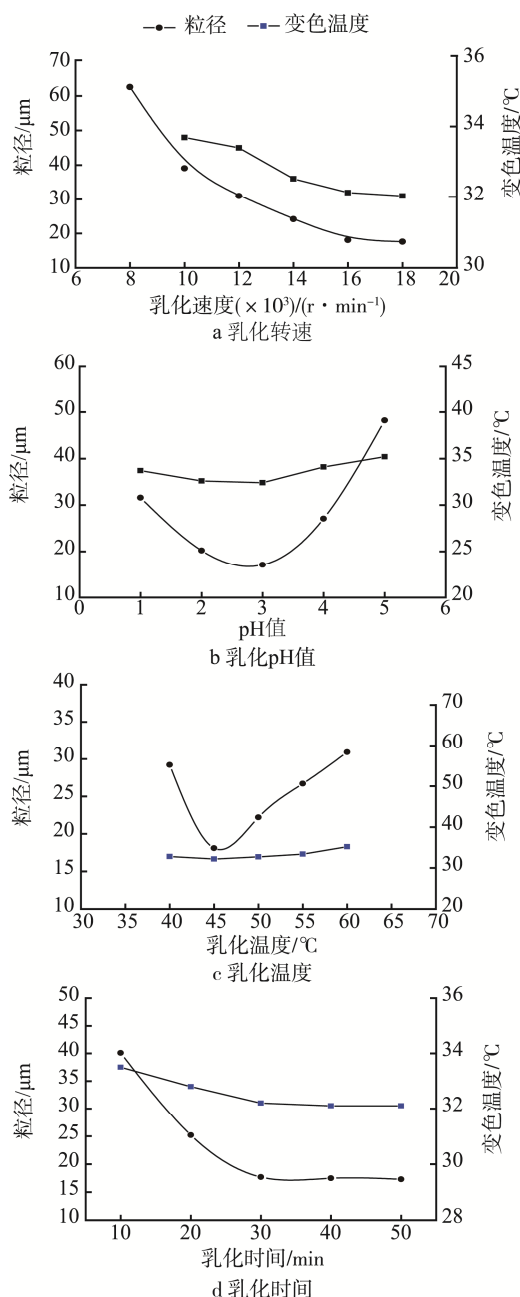


图 1 不同的制备工艺对温变转色微胶囊粒径及变色温度的影响

Fig.1 Effect on the grain diameter of the reversible thermochromic microcapsules and activation temperature with different preparation process

## 2.5 色度学分析

可逆温变转色 UV 油墨打样样张随温度变化的明度  $L^*$  变化曲线见图 2a。对于热敏黑可逆温变转色 UV 油墨,颜色变化主要体现在明度  $L^*$  的变化上。从图 2a 中可以看到,在整个加热/冷却循环后,温变转色油墨又回到初始明度值,加热变化过程中变色起始温度为 32.3 °C,冷却过程中复色变化起始温度为 30.1 °C。整个加热冷却过程中,升温过程的明度变化

曲线和降温过程中的明度变化曲线不重合, 样品的明度值变化形成 1 个闭环的回路, 存在滞后现象, 滞后现象与隐形染料和显色剂的反应以及隐形染料和溶剂的反应这 2 个对抗反应有关。样品处在低温时, 染料与显色剂之间的反应占主导, 两者生成着色配对复合物; 加热过程中, 溶剂与显色剂的反应占主导, 染料与显色剂生成着色物的反应受阻。反应滞后现象与加热冷却过程中的固体溶剂熔化和微胶囊壁对热量阻碍作用有关<sup>[15]</sup>。可逆温变转色 UV 油墨打样张在升温 and 降温过程中, 在相同温度下的样张色差见图 2b。由图 2b 中可以看出, 在温度为 31.2 °C 时, 色差最大。31.2 °C 可作为热敏黑可逆温变转色 UV 油墨的参考转变温度。在反复多次加热冷却过程中发现, 由于温度升降缓慢, 变色时间对于颜色明度值的变化几乎没有影响。样品在每次加热冷却后, 在 0 °C 下保持 3 h, 循环过程中保留的色差值小于变化过程中终点状态的色差值。这表明连续多次循环变化过程对变化初始色差值没有影响, 每个循环变化过程可认为是独立的。

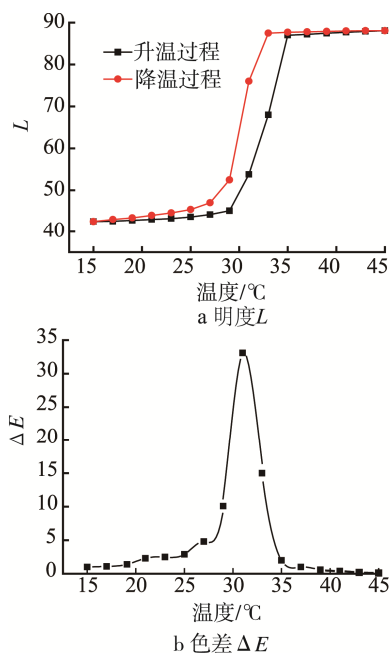


图 2 升温降温过程中可逆温变转色 UV 油墨 CIELAB 明度和色差随温度变化的曲线

Fig.2 CIELAB lightness  $L^*$  and total color difference ( $\Delta E$ ) of reversible thermochromic UV printing ink in dependence on temperature at heating and cooling

### 3 结语

在微胶囊制备过程中, 当乳化转速为 16 000 r/min, pH 值为 2~3、乳化温度为 45 °C、乳化时间为 30~40 min, 微胶囊粒径较小, 分散显色效果较好。热敏黑可逆温变转色 UV 油墨在整个加热/冷却循环

后, 油墨明度值又回到初始明度值, 整个过程中样品明度值形成 1 个闭环的回路, 存在滞后现象。

### 参考文献:

- [1] KAMPHAN A, TRAIPIHOL N, TRAIPIHOL R. Versatile Route to Prepare Reversible Thermochromic Polydiacetylene Nanocomposite Using Low Molecular Weight Poly (Vinylpyrrolidone)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016(7): 370—377.
- [2] 魏娜, 孙诚, 郝晓秀, 等. 可逆温致变色胶印油墨的制备及其印刷性能[J]. 包装工程, 2010, 31(17): 145—147.
- [3] WEI Na, SUN Cheng, HAO Xiao-xiu, et al. Preparation and Printing Performance of Reversible Thermochromism Offset Printing Ink[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 145—147.
- [4] GU Y, CAO W, ZHU L, et al. Polymer Mortar Assisted Self-assembly of Nanocrystalline Polydiacetylene Bricks Showing Reversible Thermochromism[J]. Macromolecules, 2008, 41(7): 2299—2303.
- [5] LEE C H, KIM J S, PARK S Y, et al. A Polydiacetylene Supramolecular System that Displays Reversible Thermochromism[J]. Chemistry Letters, 2007, 36(5): 682—683.
- [6] GUO H, ZHANG J, PORTER D, et al. Ultrafast and Reversible Thermochromism of a Conjugated Polymer Material Based on the Assembly of Peptide Amphiphiles[J]. Chemical Science, 2014, 5(11): 4189—4195.
- [7] TANIOKU C, MATSUKAWA K, MATSUMOTO A. Thermochromism and Structural Change in Polydiacetylenes Including Carboxy and 4-carboxyphenyl Groups as the Intermolecular Hydrogen Bond Linkages in the Side Chain[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(3): 940—948.
- [8] BAO S, FEI B, LI J, et al. Reversible Thermochromic Switching of Fluorescent Poly (Vinylidene Fluoride) Composite Containing Bis (Benzoxazolyl) Stilbene Dye[J]. Dyes and Pigments, 2013, 99(1): 99—104.
- [9] BAEK J, JOUNG J F, LEE S, et al. Origin of the Reversible Thermochromic Properties of Polydiacetylenes Revealed by Ultrafast Spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(2): 259—265.
- [10] 韩玄武. UV 油墨光引发剂与颜料匹配的研究[J]. 包

- 装工程, 2009, 30(4): 48—50.
- [11] HAN Xuan-wu. Research on Matching between Photoinitiator and Pigment of UV Ink[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(4): 48—50.
- [12] MENDOZA K L, ORTEGA A, KIM N S. Optimization of UV LED-curable Ink for Reverse-offset Roll-to-Plate (RO-R2P) Printing[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44(3): 784—791.
- [13] 陈文, 杨双明, 彭学军, 等. UV自由基固化油墨的研究[J]. 包装工程, 2005, 26(2): 26—28.
- [14] CHEN Wen, YANG Shuang-ming, PENG Xue-jun, et al. Study on UV Free Radical Curable Ink[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(2): 26—28.
- [15] 杨耀, 杨成克, 吕彩虹, 等. 水性UV油墨的制备及表征[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 55—60.
- [16] YANG Yao, YANG Cheng-ke, LYU Cai-hong, et al. Preparation and Characterization of Water-Borne UV-Curable Ink[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 55—60.
- [17] 张鹏飞, 王建清, 王玉峰, 等. UV油墨光引发剂在食品包装材料中的残留分析[J]. 包装工程, 2016, 37(15): 89—94.
- [18] ZHANG Peng-fei, WANG Jian-qing, WANG Yu-feng, et al. Residues of UV Ink Photoinitiators in Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(15): 89—94.
- [19] 刘浩学. CIE均匀颜色空间与色差公式的应用[J]. 北京印刷学院学报, 2003(3): 3—8.
- [20] LIU Hao-xue. The Main Parameter Effecting UV Curing Coatings Dryness Properties: the Lowest Effective Curing Energy[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2003(3): 3—8.
- [21] MACLAREN D C, WHITE M A. Competition between Dye-Developer and Solvent-Developer Interactions in a Reversible Thermochromic System[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(7): 1701—1704.