

一种胶版防伪油墨稀土发光材料制备的研究及应用

郭凌华^{1,2,3}, 龙浩^{1,2,3}, 姜慧娥^{1,2,3}, 李小海^{1,2,3,4}

(1.陕西科技大学 a.轻工科学与工程学院 b.轻化工程国家级实验教学示范中心, 西安 710021;
2.中国轻工业纸基功能材料重点实验室, 西安 710021; 3.陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室,
西安 710021; 4. 西安西正印制有限公司, 西安 710021)

摘要: **目的** 制备吡啶二甲酸铕的稀土配合物, 将其加入胶版油墨中, 并对荧光性能进行检测和分析。**方法** 以稀土材料 Eu 盐为主要原料, 在一定条件下与 2,6-吡啶二甲酸反应形成一种光致发光的稀土配合物, 并通过红外光谱和荧光光谱对物质结构进行表征。将合成的稀土配合物添加到白色胶印油墨中, 通过印刷适性仪将油墨打印在纸张上。**结果** 通过荧光检测确定了该物质的主要激发波长为 365 nm, 发射波长为 617 nm; 在紫外灯照射下, 加入质量分数为 3%~4% 发光材料的油墨所打印图案的油墨颜色接近于稀土材料的荧光颜色; 在 D65 光源下, 该油墨的色度与之前相比变化不大, 且可以在加网的条件下完成印刷。**结论** 稀土发光材料在胶印油墨中发光性稳定, 且稀土材料荧光体在油墨中可发光, 实现了稀土发光油墨对有机荧光油墨的替代, 有利于环境的保护。

关键词: 稀土发光材料; 印刷; 紫外荧光防伪

中图分类号: TS852 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)13-0137-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.13.020

Preparation and Application of Rare Earth Luminescent Material for Printing Anti-counterfeiting

GUO Ling-hua^{1,2,3}, LONG Hao^{1,2,3}, JIANG Hui-e^{1,2,3}, LI Xiao-hai^{1,2,3,4}

(1a.School of Light Industry Science and Engineering b.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2.Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China Light Industry, Xi'an 710021, China;
3.Shaanxi Key Laboratory of Papermaking Technology and Special Paper Development, Xi'an 710021, China;
4.Xi'an Xizheng Printing Co., Ltd., Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the rare earth complex of europium pyridine dicarboxylic acid and add it to offset ink to detect and analyze the fluorescence properties. A photoluminescence rare earth complex was formed by the reaction of rare earth material Eu salt with 2,6-pyridine dicarboxylic acid under certain conditions. The structure of the material was characterized by IR and fluorescence spectra. The synthesized rare earth complex was added to the white offset printing ink, and the ink was printed on the paper by printing suitability instrument. Through fluorescence detection, the main excitation wavelength of the substance was determined to be 365 nm and the emission wavelength was 617 nm. Under the irradiation of an ultraviolet lamp, the ink color of the pattern printed by the ink added with the luminescent material with the mass fraction of 3%~4% was close to the fluorescent color of the rare earth material and the chromaticity of the ink did not change much compared with the previous one under D65 light source, and the printing could be completed under the

收稿日期: 2018-12-01

基金项目: 西安市科技局 2017068CG/RC031 (SXKD008); 西安市未央区科技计划 (201825)

作者简介: 郭凌华 (1970—), 女, 博士, 陕西科技大学教授, 主要研究方向为防伪印刷和颜色科学。

condition of screening. The rare earth luminous materials are stable in offset printing ink, and the rare earth fluorescent materials can emit light in the ink. The substitution of rare earth luminous ink for organic fluorescent ink is realized, which is beneficial to the protection of the environment.

KEY WORDS: rare earth luminescent materials; printing; ultraviolet fluorescence anti-counterfeiting

2,6-吡啶二甲酸类配体和 Eu^{3+} , Tb^{3+} 的配合物具有较好的稳定性、较长的荧光寿命, 并且荧光强度较大, 因此, 2,6-吡啶二甲酸配合物常用来标记蛋白质, 应用于时间分辨免疫分析等领域。近十年来, 2,6-吡啶二甲酸配体作为敏化剂也越来越多地被用来与稀土离子配位, 与其他有机配体相比, 2,6-吡啶二甲酸为刚性配体, 且具有配位模式多样性、易于形成稳定配合物等优势, 因此得到了广泛应用^[1-2]。2,6-吡啶二甲酸与稀土形成的荧光性能配体可赋予印刷油墨一定的防伪功能。虽然荧光油墨当今已经得到了较好发展和普遍应用, 但目前使用的荧光防伪胶印油墨大多数属于溶剂型油墨, 而发光的机体大多数为有机物, 因此具有一定的缺点和不足^[3-5]。

1) 溶剂型油墨含有有机溶剂, 不利于有机挥发 (VOC) 的控制, 而且挥发的溶剂具有毒性, 对人和环境都有危害。

2) 有机荧光体的制备十分复杂, 且生产成本较高、稳定性差。

3) 有机荧光体所发射的荧光带谱较宽, 因此色纯度较低。

4) 有机荧光体易与油墨中的树脂发生荧光猝灭。

稀土荧光防伪胶印油墨可以在较大程度上改变上述的缺陷。稀土配合物荧光体毒性很低, 在光固化树脂中有较好的分散性, 还具有较高的稳定性, 可以直接添加到油墨的连接料中制成荧光油墨, 且没有任何污染物排放, 符合环保要求。此外, 油墨对于配合物的需求量较小, 生产成本较低, 因此稀土荧光油墨具有环保、成本低的特点, 符合当代荧光油墨的发展趋势。

吡啶环可以满足镧系离子高配位的要求, 对此文中拟通过吡啶二羧酸与醋酸铕合成一种具有发光性

能的配合物^[6-8], 并对该配合物进行红外光谱和荧光光谱表征。随后将合成的配合物发光材料与现有的印刷油墨相结合, 再加入一系列的助剂使油墨的印刷性能满足印刷要求, 将所合成的油墨通过印刷适性仪进行实地印刷打样和加网印刷打样。

1 稀土配体的制备、检测及应用

近年来, 稀土与有机配体配合物的研究受到了广泛关注, 其常用于各种化学和生物的发光探针研究。 $\text{Eu}(\text{III})$ 与 2,6-吡啶二甲酸衍生物的配合物稳定性好、荧光强度高, 可作为蛋白质标记物。此外, 稀土的荧光寿命长, 一些稀土配合物被用作生物探针医学诊断和药物开发, 还有一些稀土荧光探针被提出在 DNA 分析上很有发展潜力, 因此稀土配合物的荧光性在防伪和生物标记等应用上具有很大价值^[9-11]。

文中 2,6-吡啶二甲酸与醋酸铕的物质的量之比为 3:1, 将其在 pH 为 6~7、油浴温度为 60 °C 的无水乙醇溶液中发生反应, 冷凝回流、真空干燥后得到稳定的具有发光性能的稀土配合物。再通过红外、荧光、XRD 等对配合物的结构、发光效果等进行了表征。最后将该配合物添加在印刷的胶印油墨中, 对其印刷性能作出一系列的检测, 发现稀土配合物对油墨的防伪具有重要作用。

2 稀土铕配合物的制备

2.1 实验方法

稀土铕配合物是一类具有很大应用潜力的光致发光材料, 他的发光色纯、发光时间长, 因此在未来的产业中占据十分重要的地位。其合成方法见图 1^[12-14]。

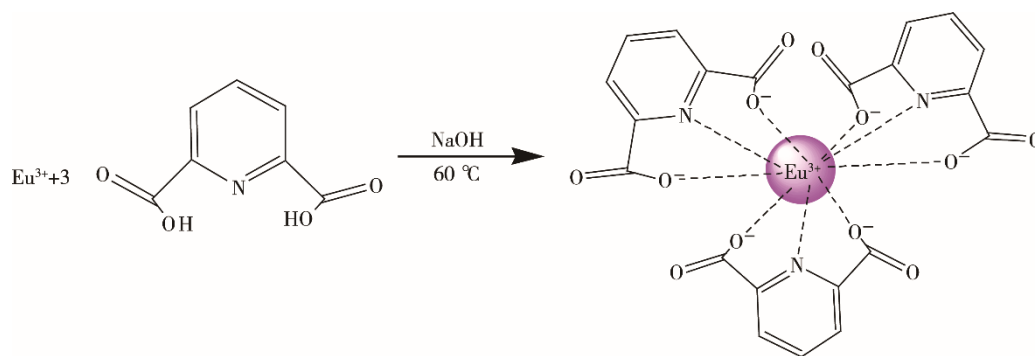


图 1 稀土铕配合物合成方法

Fig.1 Synthesis method of rare earth europium complex

2.2 实验设备及仪器

试剂主要有醋酸铕水合物 ($C_6H_9EuO_6$) (质量分数为 99.9%, AR)、2,6-吡啶二甲酸 ($C_7H_5NO_4$) (质量分数为 99%, AR)、氢氧化钠、无水乙醇、蒸馏水等, 陕西省西安科洛化波仪器公司。

仪器主要有真空干燥箱、DF-101s 集热式加热恒温磁力搅拌器、电子天平、SHB-III 循环水式真空泵。

2.3 稀土铕配合物的合成

$Eu(CH_3COO)_3 \cdot EtOH$ 溶液 (0.1 mmol/mL) 的制备: 称取醋酸铕水合物 1.75 g (5 mmol), 在烧杯中用乙醇溶解, 随后转移到 50 mL 的容量瓶中。

NaOH-EtOH 溶液 (0.5 mmol/mL) 的制备: 称取 1 g 的 NaOH, 用乙醇溶解, 随后转移到 50 mL 的容量瓶中定容。

$Eu(L)_3$ 的配合物的制备: 向 100 mL 的圆底烧瓶中加入 1 g 2,6-吡啶二甲酸 (6 mmol), 用 15 mL 的无水乙醇溶解, 随后取 20 mL 预先配置好的 $Eu(CH_3COO)_3 \cdot EtOH$ 溶液, 缓慢加入到烧瓶中。取预先配置好的 NaOH-EtOH 溶液, 加入烧瓶中, 将 pH 控制在 6~7, 并在油浴锅中搅拌加热, 加热温度设置为 60 °C, 冷凝回流 4 h, 可以观察到烧瓶中有白色固体析出。对其进行抽滤, 并用去离子水洗涤 3 次, 真空干燥获得白色固体^[7-8]。通过 WRR 熔点仪测得该配合物的熔点为 218.3~225.8 °C, 熔点温度间隔小于 10 °C, 证明该配合物的纯度较好。

3 稀土铕配合物的表征

3.1 稀土铕配合物红外光谱表征

稀土铕配合物红外光谱见图 2。由图 2 可知, 配体 2,6-吡啶二甲酸 a 和配合物 b 在 3541 cm^{-1} 处的吸收峰为结晶水分子—OH 的伸缩振动, 1695 cm^{-1} 和 1414 cm^{-1} 是羧基的特征吸收峰, 1575 cm^{-1} 是吡啶环上的 C=N 吸收峰, 吡啶环的特征吸收峰在 1456 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 996 cm^{-1} , 752 cm^{-1} 处。观察图 2 中 b 曲线, 可以看到羧酸盐的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰分别在 1641 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 处, 通过文献查询可知, 配体已经参与了铕离子的配位作用^[13-15]。

3.2 稀土铕配合物荧光性能的表征

稀土铕配合物荧光发射光谱见图 3。选取 365 nm 作为激发波长, 由图 3 可知, 稀土配合物在 596, 617, 653, 700 nm 处出现特征吸收峰, 其中 617 nm 的吸收峰的荧光强度远大于其他吸收峰, 且发光带谱窄, 因此可以证明该配合物发红光, 且发光性能良好^[13-15]。

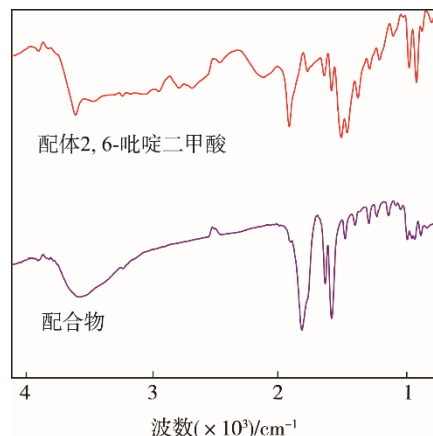


图 2 稀土铕配合物结构红外光谱
Fig.2 IR spectra of rare earth europium complex

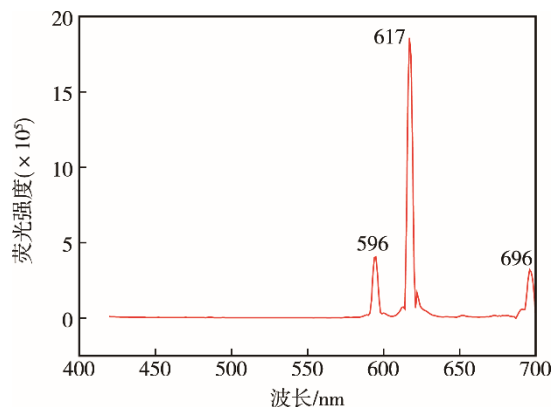


图 3 稀土铕配合物荧光发射光谱
Fig.3 Fluorescence emission spectra of rare earth europium complex

3.3 稀土铕配合物 XRD 表征

稀土铕配合物和 2,6-吡啶二甲酸配体的 XRD 光谱见图 4, 稀土铕三元配合物的 XRD 光谱与自由配体吡啶二甲酸的 XRD 光谱不同, 表明有新的配合物生成^[15-16]。

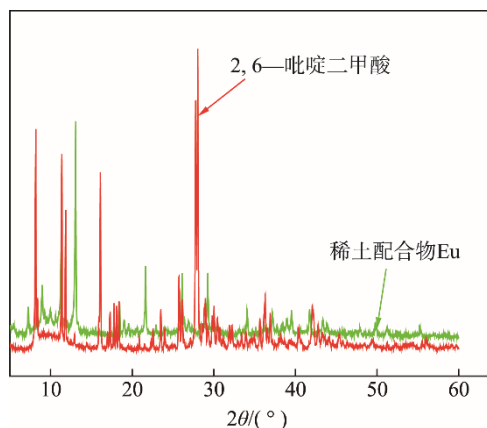


图 4 稀土铕配合物 XRD 光谱
Fig.4 XRD spectra of rare earth europium complex

4 稀土铈配合物在胶印油墨中的应用研究

4.1 实验材料及设备

材料主要有稀土铈配合物 $\text{Eu}(\text{L})_3$ 、胶印油墨(白)和 6#调墨油(改性的植物油和煤油合成),均来自广州市帝天印刷材料有限公司;分散剂(脂肪醇聚氧乙烷醚)来自陕西省西安科洛化波仪器公司。

仪器主要有石英研钵、印刷适性仪、电子天平、粘度计及流动度测定仪。

4.2 实验过程

4.2.1 胶印防伪油墨制作过程

用石英研钵将 $\text{Eu}(\text{L})_3$ 研磨,再称取 0.7311 g 白色胶印油墨。将 $\text{Eu}(\text{L})_3$ 粉末加到油墨中,直到油墨总质量达到 0.76 g ($\text{Eu}(\text{L})_3$ 质量分数为 4%),随后加入 0.7 mL 分散剂并用玻璃棒搅拌 3 min。

4.2.2 印刷样张过程

1) 实地印刷。将上述油墨转移到印刷适性仪的匀墨辊筒上,匀墨 2 min 后,再将油墨转移到实地印刷辊筒上,设置印刷压力为 250 N,随后打印在铜版纸上,干燥 6 h。

2) 加网印刷。将上述油墨转移到印刷适性仪的匀墨辊筒上,匀墨 2 min 后,再将油墨转移到加网印刷辊筒上,设置印刷压力为 250 N,随后打印在铜版纸上,干燥 6 h。

4.3 印刷实验结果评价与讨论

4.3.1 印刷样张评价方法

将实地印刷样张和加网印刷样张放置于 D65 光源下,用色度计测量白色油墨的色度值,观察稀土发光材料是否影响白色油墨色度值。

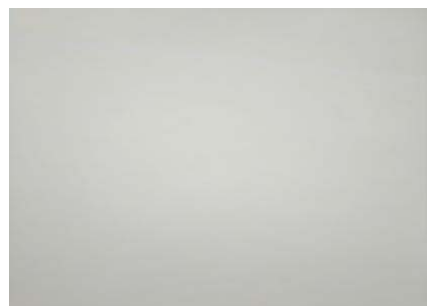
再将样张置于激发波长为 365 nm 的光源下,观察实地印刷品的颜色均匀程度,判断稀土配合物颗粒是否和油墨具有良好的相容性,且是否较好地分散于油墨中。观察加网样张网点的分布情况,通过网点分布均匀程度确定油墨是否可以应用于胶版印刷,并判定稀土配合物的发光性能^[15,17]。

4.3.2 实地印刷实验结果与分析

添加 4% (质量分数) 稀土配合物的油墨实地印刷结果见图 5。白色胶印油墨实地印刷实验结果见图 6。实地印刷品的油墨颜色分布比较均匀,证明稀土配合物与该胶印油墨具有良好的相容性,见图 5a。

1) 紫外灯条件下实地印刷样张呈现出荧光效果,材料在质量分数为 4% 左右时可以使得印刷油墨呈现稀土发光颜色,见图 5b。

2) 用色度计测量 D65 光源下图 5a 的 Lab 值,分别得出 $L=95, a=-2, b=4$ 。用色度计测量 D65 光源下图 6a 的 Lab 值,分别得出 $L=97, a=-2, b=3$,两者色差不大,因此可以得出,稀土配合物对该胶印油墨在 D65 光源下的色度值不会产生影响。

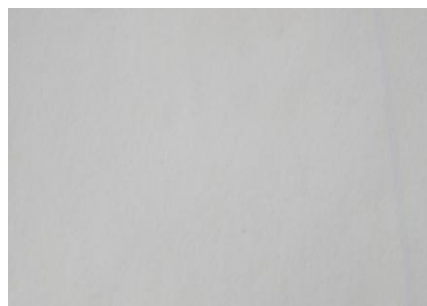


a D65 光源照射

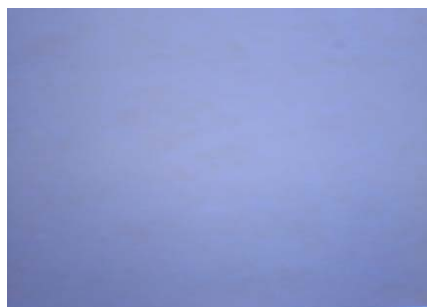


b 365 nm 紫外灯照射

图 5 添加质量分数为 4% 稀土配合物油墨实地印刷结果
Fig.5 Field printing results of ink added with 4% rare earth complex



a D65 光源照射



b 365 nm 紫外灯照射

图 6 白色胶印油墨实地印刷实验结果
Fig.6 Experimental results of field printing of white offset printing ink

4.3.3 加网印刷实验结果与分析

添加 4% (质量分数) 稀土配合物的油墨加网印刷结果见图 7。由图 7b 可知, 在 365 nm 的紫外灯照射下, 网点面积为 50%~100% 的印刷品网点分布均匀, 表明该油墨可以应用于胶版印刷中。

4.3.4 稀土配合物含量与荧光效果分析

质量分数为 0~4% 稀土配合物材料的胶印油墨实

地印刷结果见表 1。由表 1 可以看出, 随着稀土配合物含量的不断升高, 印刷品在 365 nm 波长的照射下颜色越来越接近红色, 越来越接近于稀土钬配合物材料的荧光颜色。可以得出在稀土含量为 3%~4% 左右时, 白色油墨可以达到稀土材料的荧光颜色效果, 且成本最小; 稀土含量在 1%~2% 时, 颜色差别较大, 其原因是稀土配合物用量较低, 且白色油墨会吸收紫外光, 这导致在油墨中的发射波长偏差较大。

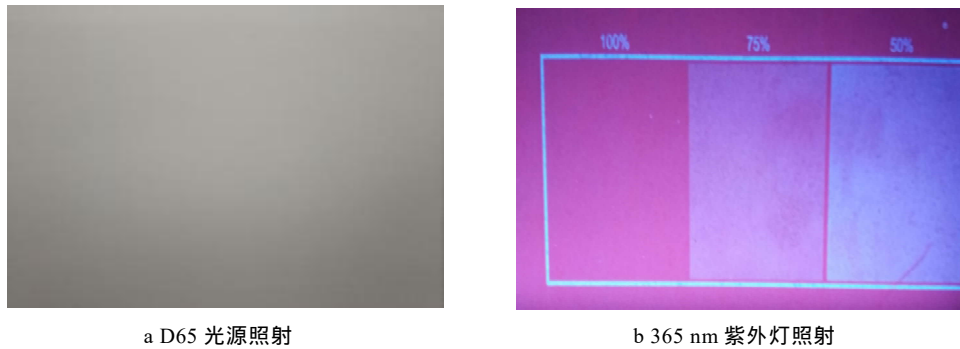


图 7 添加质量分数为 4% 稀土配合物油墨加网印刷结果
Fig.7 Screening printing results of ink added with 4% rare earth complex

表 1 质量分数为 0~4% 稀土配合物材料的胶印油墨实地印刷结果
Tab.1 Field printing results of offset printing ink added with 0~4% rare earth complex

颜色	转印油墨质量/g	稀土配合物质量/g	稀土配合物质量分数/%	365 nm 波长的紫外灯照射结果
白色	0.7546	0	0	
	0.7403	0.0075	1	
	0.7352	0.0150	2	
	0.7846	0.0240	3	
	0.7311	0.0300	4	

5 结语

综合以上研究, 文中得出以下结论。

1) 完成了稀土钬配合物的制备, 发现稀土钬与 2,6-吡啶二甲酸合成的配合物在 365 nm 紫外灯照射下可以发射出 617 nm 的红光, 且发光性能比较好、化学性质稳定, 可以与印刷油墨相结合, 使油墨具备稀土材料的荧光性能。

2) 适量的配合物 $\text{Eu}(\text{L})_3$ 不会影响油墨在 D65 光源下的色度值, 可以作为油墨添加剂使用, 且在加网印刷中, 网点分布均匀, 适用于印刷中的防伪应用。

3) 胶版印刷油墨中, 在 365 nm 波长的照射下,

只需要加入质量分数为 3%~4% 左右的稀土材料便可使印刷品较好地呈现出稀土荧光的颜色, 其色光单一、色泽纯度高、发光性质稳定。此外, 稀土材料可以弥补有机荧光体带谱宽、性质不稳定等缺陷。

文中通过对稀土钬材料进行配合反应, 制备了一种荧光油墨机体, 并对该机体的结构和发光性能作了表征, 提出了一种实现稀土发光机体与印刷油墨结合的方法。结果表明, 通过白色油墨印制的印刷品在紫外灯照射下的颜色与该稀土荧光材料发射的波长颜色接近, 且该发光材料不会影响该油墨的色度和印刷适性, 操作简单、成本较低, 并能弥补有机荧光机体的危害人体和环境等缺陷。

参考文献:

- [1] 王正祥. 稀土(铈、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. Preparation of Rare Earth (Europium, Terbium) Fluorescent Complex and Its Fluorescent Anti-counterfeiting Ink, Study on Fluorescence Properties[D]. Central South University, 2004.
- [2] 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, 2(S1): 346—350.
YANG Yin, XU Wen-cai, SUN Jia-yue, et al. Preparation and Properties of UV Fluorescent Offset Printing Ink[J]. Chinese Printing and Packaging Research, 2010, 2(S1): 346—350
- [3] 杨寅. 光致显色胶印防伪油墨的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2010.
HONG Yan. Progress in Rare Earth Luminescent Materials[J]. Journal of Intraocular Lens, 2015, (10): 2641—2651
- [4] 王姝婷, 杨继凯. 稀土发光材料的发光机理及其应用[J]. 科技展望, 2015, 25(36): 132—137.
WANG Shu-ting, YANG Ji-kai. Luminescence Mechanism and Application of Rare Earth Luminescent Materials[J]. Science and Technology Outlook, 2015, 25(36): 132.
- [5] SABBATIN N, GRARDIGLE M, LEHN J M. Luminescent Lanthanide Complexes as Photochemical Supramolecular Devices[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1993, 13: 201—208.
- [6] HAN S C, WANG Y H, ZENG W. An Outlook of Rare-earth Activated Persistent Luminescence Mechanisms[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(3): 245—250.
- [7] 胡继明, 陈观铨, 曾云鹞. 稀土配合物的发光机理和荧光分析特性研究(I)——钐、铈、铽和镝配合物的发光机理[J]. 高等学校化学学报, 1990(8): 817—821.
HU Ji-ming, CHEN Guan-yuan, ZENG Yun-e. Studies on the Luminescence Mechanism and Fluorescence Analytical Properties of Rare Earth Complexes (I) the Luminescence Mechanism of Samarium, Europium, Terbium and Dysprosium Complexes[J]. Journal of Chemistry of Colleges and Universities, 1990(8): 817—821.
- [8] 周忠诚. 光致发光稀土(铈、铽)配合物的合成、荧光性能及理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
ZHOU Zhong-cheng. Synthesis, Fluorescence Properties and Theoretical Studies of Photoluminescence Rare Earth (Europium, Terbium) Complexes[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [9] WANG Q X, XUE S F. Dual Lanthanide-doped Complexes: the Development of a Time-resolved Ratiometric Fluorescent Probe for Anthrax Biomarker and a Paper-based Visual Sensor[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2017, 94: 388—393.
- [10] TANG K, MA Q. An Intelligent Copper (II) Luminescent Sensor Using Europium Narrow Emissions Based on Titania Hybrid Material[J]. Optical Materials, 2014, 36(9): 1520—1524.
- [11] 李维. 稀土铈离子-吡啶-2,6-二甲酸衍生物配合物的合成及性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
LI Wei. Synthesis and Properties of Complexes of Rare Earth Europium Ions with Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid Derivatives[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016.
- [12] LEE I, OH W K, JANG J. Screen-printed Fluorescent Sensors for Rapid and Sensitive Anthrax Biomarker Detection[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 252/253: 186—191.
- [13] MA B L, ZENG F, ZHENG F Y. Fluorescent Detection of an Anthrax Biomarker Based on PVA Film[J]. Analyst, 2011, 136: 3649—3655.
- [14] PEMBERTON R, M, COX T, TUFFIN R, et al. Microfabricated Glucose Biosensor for Culture Well Operation[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2013, 42: 668—677.
- [15] 李洒, 臧永华, 许英, 等. 铜版纸和涂布白卡纸平版胶印印刷质量的影响因素[J]. 中国造纸, 2011, 30(6): 64—68.
LI Sa, ZANG Yong-hua, XU Ying, et al. Factors Affecting the Quality of Offset Printing of Coated Paper and Coated White Card Paper[J]. Chinese Paper-making Mound, 2011, 30(6): 64—68.
- [16] MEHDI M. Irani, Farahnaz Nourmohammadian, Saeed Bastani, Farhood Najafi, Development of Novel Fluorescent Offset Ink Based on Coumarin Dyes[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 1351—1359.
- [17] 胶印油墨的技术指标有哪些?[J]. 当代化工, 2015, 44(11): 2531—2532.
What Are the Technical Specifications of Offset Printing Ink?[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 44(11): 2531—2532.