

助剂对紫外荧光喷墨油墨发光性能的影响

杨玲, 魏先福, 黄蓓青, 张婉, 郑春柳

(北京印刷学院, 北京 102600)

摘要: 为了获得衰减不明显的高荧光强度的紫外荧光喷墨油墨, 选用乙醇和三乙醇胺分别作为干燥剂和 pH 值调节剂, 配制油墨样品, 探讨了乙醇和三乙醇胺含量对荧光强度的影响; 选用不同种类及含量的紫外吸收剂, 分别制备油墨样品, 探讨了紫外吸收剂种类和含量对荧光强度、荧光衰减的影响。结果表明, 随着乙醇含量的增加, 三乙醇胺含量的降低, 荧光强度显著增强; 紫外吸收剂 UV-7292 对荧光强度影响较小, 且能改善油墨的耐光性能。在满足其它性能的前提下, 当乙醇、三乙醇胺和紫外吸收剂 UV-7292 的质量分数分别为 15%、0.6% 和 0.5% 时, 紫外荧光喷墨油墨发光性能最佳。

关键词: 紫外荧光喷墨油墨; 荧光强度; 干燥剂; pH 值调节剂; 紫外吸收剂

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)23-0111-05

Effect of Additive on Luminescence Property of UV Fluorescent Inkjet Ink

YANG Ling, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, ZHANG Wan, ZHENG Chun-liu

(Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: In order to obtain fluorescence inkjet ink with high fluorescence intensity and inapparent attenuation, ethanol and triethanolamine were chosen as desiccant and pH regulator respectively to prepare ink samples. The influences of ethanol and triethanolamine contents on fluorescence intensity were discussed. Different types and contents of ultraviolet absorbent were chosen to prepare ink samples respectively. Effects of type and content of ultraviolet absorbent on the fluorescence intensity and attenuation were discussed. The results showed that with increase of ethanol content and decrease of triethanolamine content, fluorescence intensity enhances significantly; ultraviolet absorbent UV-7292 has a little effect on fluorescence intensity and it can improve light resistance of the printing ink. On the premise of meeting other performances, when the content of ethanol, triethanolamine and ultraviolet absorber UV-7292 was 15%, 0.6%, and 0.5% respectively, UV fluorescent inkjet ink shows best luminescence property.

Key words: UV fluorescent inkjet ink; fluorescence intensity; desiccant; pH regulator; ultraviolet absorbent

假冒伪劣商品的千变万化及屡禁不止的现状, 使得安全防伪印刷越来越受到人们的重视, 尤其是一些印刷品, 更是追求各种独特的艺术效果, 其给印刷防伪技术提出了更高的要求。紫外荧光喷墨油墨是在喷墨油墨中加入相应的可见荧光化合物而制成的, 其印刷品在紫外光(200 ~ 400 nm)作用下, 可激发出可见光(400 ~ 800 nm)^[1-2]。紫外荧光喷墨油墨以实施简单、成本低、隐蔽性好、色彩鲜艳、检验方便、能增强印刷品的艺术效果并提高附加值等特点, 越来越受到人们的青睐。日本 Seiko Epson 公司 Shuhei Mori, Mat-

sumoto 等人^[3]研究了一种具有高荧光强度的水基型荧光油墨, 该油墨具有识别简便、荧光颜色稳定等特性, 能用于条码信息的防伪。北京印刷学院的张文官等人^[4]对防伪油墨用荧光剂的合成及发光性能进行了研究, 合成了中性双齿螯合配体二(2-二苯氧基)二苯醚以及配合物 Eu(TTA)3DPEPO, 增强了钕配合物的荧光性能和热稳定性。

尽管紫外荧光喷墨作为功能性防伪油墨在防伪中得到了应用, 且国内外对荧光材料做了大量的基础研究, 却鲜有人从助剂的选材和用量上研究其对

荧光油墨发光性能的影响。目前国内研制的紫外荧光喷墨油墨荧光强度较低,且随时间的推移荧光逐步减弱乃至消失。助剂有利于改善荧光喷墨油墨性能,且对发光性能有较大的影响。由此研究干燥剂、pH 值调节剂和紫外吸收剂的种类及含量对发光性能的影响具有实际意义,为研究和开发出衰减不明显的高荧光强度的紫外荧光喷墨油墨提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料

实验原料:染料为蓝色紫外荧光粉(工业产品);试剂为乙酸丁酯、丙二醇甲醚、乙醇、三乙醇胺(天津光复精细化工研究所);树脂为丙烯酸树脂(天津阿托兹精细化工有限公司);紫外吸收剂为 UV-531, UV-328, UV-7292(天津利安隆新材料股份有限公司)。

1.2 仪器

实验仪器: HJ-6A 型数显恒温多头磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司); pH 计(pHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司); RF-5301PC 荧光光谱仪(日本岛津公司); 气候老化试验箱(ATLAS MTT GMBH); 机动涂布机(RK Print Coat Instruments Ltd.,)。

1.3 油墨及涂布样品制备方法

将树脂预先分散在有机溶剂中,磁力搅拌至完全溶解,静置一定时间,形成分散均匀的稳定载体。再将紫外荧光粉、助剂等加入该载体中,水浴并磁力搅拌至完全溶解,经过滤,得到紫外荧光喷墨油墨^[5]。

选择 1 号丝棒,将油墨均匀地涂布在承印物上后,裁切成 4.5 mm×13 mm 的长方形样品块。

1.4 荧光强度的测试方法

1) 溶液荧光强度的测试方法。测定溶液样品的荧光光谱时,使用 10 mm×10 mm 的石英比色皿,激发波长设定在 365 nm 左右,激发和发射的狭缝宽度均为 1.5 nm,扫描速度为“中”,灵敏度为“高”。

2) 涂布样条荧光强度的测试方法。测定涂布后的纸张的荧光强度时,直接将表面涂有油墨的样条固定于荧光光谱仪的测试槽中,调整位置使涂布面对准光源进行测试,测试参数同溶液荧光强度测试方法。

1.5 耐光性的实验方法

采用耐老化仪,设定参数:板体温度为(60±5)

℃;箱体温度为(40±10)℃;辐射能量为 60, 80, 100 W/m²;相对湿度为(40±5)%; Rain = NO; Number of phases time(max 12)= 8。

2 结果与分析

2.1 干燥剂对紫外荧光喷墨油墨荧光强度的影响

在溶剂型荧光喷墨油墨制备过程中,为了避免溶剂挥发速度太慢,使得油墨喷射到承印材料表面后干燥过慢而影响打印质量^[6],通常需要加入一些挥发性的低沸点有机溶剂有助于图像的迅速干燥,从而不至于沾污与之接触的物质,常用的催干剂为乙醇、丙醇、小分子量的醚、环己基吡咯烷酮等^[7]。在荧光喷墨油墨体系中,采用乙醇为干燥剂。固定油墨体系的其他成分,改变乙醇的含量,考察乙醇的质量分数对荧光喷墨油墨发光强度的影响,其结果见图 1。

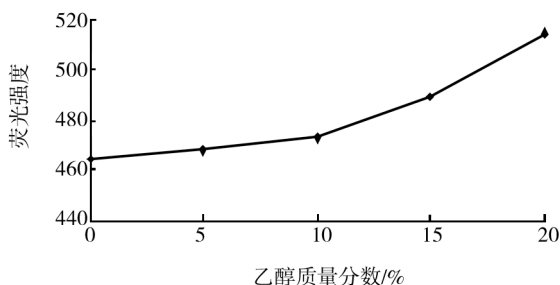


图 1 乙醇质量分数对荧光喷墨油墨荧光强度的影响

Fig. 1 Influence of ethanol content on the fluorescence intensity of fluorescent inkjet ink

由图 1 可知,随着乙醇质量分数的增加,荧光喷墨油墨的荧光强度呈现逐渐递增的趋势。在乙醇的结构中含有荧光助色团羟基,含有这种取代基的荧光体,其激发态常由环外的羟基或氨基上的 n 电子激发转移到环上而产生,它们的 n 电子的电子云几乎与苯环上的 π 轨道平行,从而共享了 π 电子结构,扩大了共轭双键体系,导致荧光的增强。随着乙醇质量分数的增加,荧光粉容易析出,体系不稳定,受荧光粉溶解度的限制,当乙醇质量分数为 15% 时,在保证体系稳定性的同时能增强油墨的荧光强度。

2.2 pH 值调节剂对紫外荧光喷墨油墨荧光强度的影响

pH 值是喷墨油墨的重要性能指标,其对油墨和打印机都有很大影响。若 pH 值过低,墨水会腐蚀墨盒;若 pH 值过高,会产生额外的盐而降低墨盒的使用

寿命,并提高了油墨的电导率,从而限制了其在压电式喷墨印刷机上的应用^[8]。为了探讨体系 pH 值调节剂对荧光喷墨油墨荧光强度的影响,固定油墨其他成分,选用不同质量分数的三乙醇胺配制油墨样品,测试其 pH 值和荧光强度,其结果见图 2。

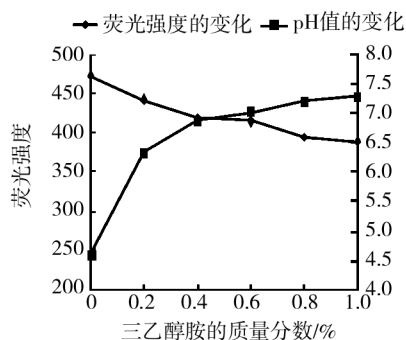


图2 三乙醇胺质量分数对荧光喷墨油墨 pH 值及荧光强度的影响

Fig. 2 Influence of triethanolamine content on pH and fluorescence intensity

由图 2 可知,随着三乙醇胺质量分数的增加,荧光喷墨油墨体系的碱性上升,荧光强度显著下降。三乙醇胺的结构中含有一CN 给电子基团,会消弱或抑制荧光的产生,且荧光粉中含有酸性基团,加入碱性调节剂后,油墨体系碱性随之增加,使得荧光粉的分子结构发生变化,从而使荧光强度降低^[9]。由此,在保证体系处于中性环境的同时,应尽量少添加三乙醇胺,即三乙醇胺质量分数为 0.6% 时最佳。

2.3 紫外吸收剂种类对紫外荧光喷墨油墨荧光强度的影响

为了提高荧光喷墨油墨的耐光性,可以在体系中加入适量的紫外吸收剂。紫外吸收剂的分子含有能吸收波长小于 400 nm 紫外光的发色团,如 $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{O}$ 等,主要通过发色团吸收紫外线并将其转化为化学能、热能或者非紫外光能而实现紫外屏蔽功能^[10]。为了探讨紫外吸收剂种类对荧光强度的影响,选用 3 种不同类型的紫外吸收剂制备涂布样品,并测试其荧光强度和不同光照时间后的荧光强度,其结果见图 3—4。

由图 3—4 可知,含紫外吸收剂的油墨样品,其荧光强度降低,随着光照时间的延长,荧光强度衰减缓慢,耐光性能较好,且紫外吸收剂的种类不同,对荧光强度及荧光强度衰减的影响不同。受阻胺类 HALS 紫外线吸收剂(UV-7292)反应生成的氮氧自由基不

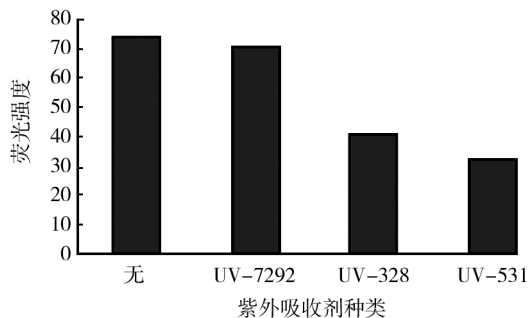


图3 紫外吸收剂种类对油墨样品荧光强度的影响

Fig. 3 Influence of types of ultraviolet absorbent on fluorescence intensity

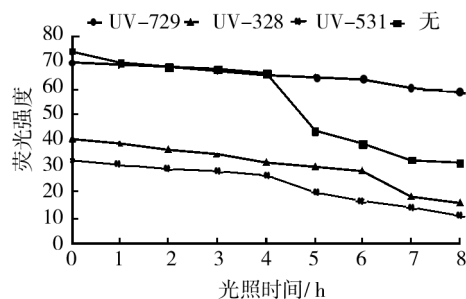


图4 不同种类紫外吸收剂样品的荧光强度和光照时间的关系

Fig. 4 Relationship between fluorescence intensity and illumination time of samples with different kinds of ultraviolet absorbent

仅可以吸收 300 ~ 320 nm 的紫外光,降低激发光功率,而且在光稳定化过程中具有再生功能,光稳定效果优于 UV-328 及 UV-531^[11-12],且其光谱吸收范围避开了红色荧光油墨样品的最佳激发波长(371 nm),因此其对荧光强度的影响不明显。二苯甲酮类紫外吸收剂(UV-531)和苯并三氮唑类紫外吸收剂(UV-328)结构中存在分子内氢键螯合环,分别吸收 300 ~ 375 nm 和 270 ~ 380 nm 的紫外光后,光致互变使光能转为热能,将吸收的能量消耗而恢复到初始分子,能降低荧光强度衰减速率,也降低了荧光强度。

2.4 紫外吸收剂的质量分数对紫外荧光喷墨油墨荧光强度的影响

紫外吸收剂(UV-7292)对油墨的荧光强度影响较小,且能显著提高荧光喷墨油墨的耐光性能。为了考察紫外吸收剂质量分数对荧光强度的影响,制备质量分数的不同紫外吸收剂(UV-7292)荧光喷墨油墨涂布样品,测试其荧光强度和不同光照时间后的荧光强度,其结果见图 5—6。

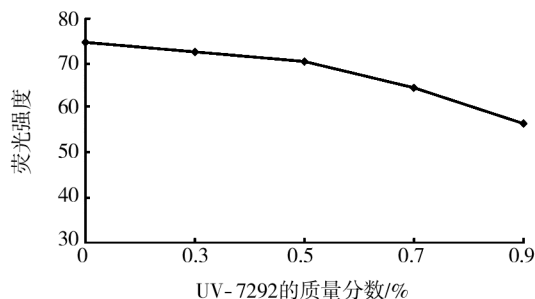


图5 紫外吸收剂(UV-7292)质量分数
对油墨样品荧光强度的影响

Fig. 5 Influence of contents of ultraviolet absorbent
(UV-7292) on fluorescence intensity

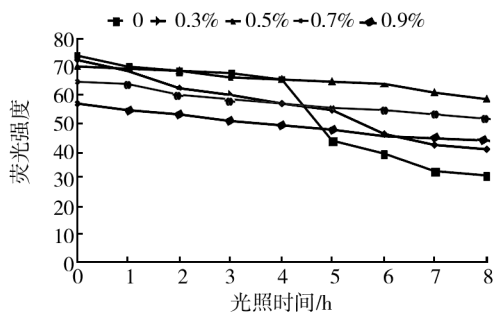


图6 质量分数不同紫外吸收剂(UV-7292)样品
的荧光强度和光照时间的关系

Fig. 6 Relationship between fluorescence intensity
and illumination time of samples with
ultraviolet absorbent (UV-7292)

由图5—6可知,随着紫外吸收剂(UV-7292)质量分数的增加,荧光强度逐渐下降,但随光照时间的延长,荧光强度衰减速率降低,当其质量分数超过0.5%时,荧光强度衰减速率变化较小。随着紫外吸收剂(UV-7292)质量分数的增加,生成的自由基增多,对激发光功率的削减程度加大,荧光分子能被激发的次数增加,荧光强度衰减得到改善。当其质量分数增大到一定程度时,体系荧光强度太低,且对紫外线吸收能力的限制使得荧光强度衰减速率不再变化。综合考虑,当紫外吸收剂(UV-7292)的质量分数为0.5%,效果最佳。

3 结语

1) 随着乙醇质量分数的增加,荧光喷墨油墨的荧光强度呈现逐渐递增的趋势。三乙醇胺质量分数

的增加有利于体系碱性的提高,但削弱或抑制了荧光的产生,导致荧光强度逐渐下降。当乙醇质量分数为15%,三乙醇胺质量分数为0.6%时,在保证油墨其他性能的同时,发光效果最佳。

2) 含紫外吸收剂的样品荧光强度较低,但荧光随着光照时间的延长衰减速率降低。紫外吸收剂的种类对荧光强度衰减速率有显著影响,其中UV-7292对荧光强度影响较小,且荧光强度衰减不明显。

3) 随着紫外吸收剂(UV-7292)质量分数的增加,荧光强度明显下降,荧光强度衰减速率缓慢,当其质量分数超过0.5%时,荧光强度衰减速率变化较小。由此,当紫外吸收剂(UV-7292)的质量分数为0.5%,紫外荧光喷墨发光性能最佳。

参考文献:

- [1] 王玉鑫. 防伪印刷油墨的类型及应用[J]. 中国包装工业, 2003, 12(1): 43-44.
WANG Yu-xin. Type and Application of Anti-counterfeiting Printing Inks[J]. China Packaging Industry, 2003, 12(1): 43-44.
- [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, 31(1): 45-47.
LI Zhi-jie. Application of Common Anti-counterfeit Printing Inks in Anti-counterfeiting Technology [J]. Guangdong Printing, 2009, 31(1): 45-47.
- [3] SHUHEI M M. Water-based Fluorescent Ink Composition: America, US7789954[P]. 2010.
- [4] 张文官, 秦练, 赵生敏. 荧光剂二(2-二苯氧化膦基)二苯醚配合物的合成及发光研究[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 5-9.
ZHANG Wen-guan, QIN Lian, ZHAO Sheng-min. Study of the Synthesis and Fluorescent Properties of Eu-complexed Bis (2-(diphenylphosphino) phenyl) Ether Oxide[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 5-9.
- [5] 梁丽娟, 黄蓓青, 魏先福. 蓝色荧光喷墨油墨的配方设计[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(S1): 379-381.
LIANG Li-juan, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu. Formulation Design of the Blue Fluorescent Ink-jet Ink[J]. China Printing and Packaging Study, 2010, 2(S1): 379-381.
- [6] 魏先福, 黄蓓青, 李媛媛. 溶剂/颜料型喷墨油墨的制备及其性能的研究[J]. 信息记录材料, 2008, 9(3): 3-6.
WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, LI Yuan-yuan. Preparation and Performance Research of Inkjet Ink with Type of Sol-

- vent/Pigment[J]. Information Recording Materials, 2008, 9(3): 3-6.
- [7] 胡朝丽, 李路海, 张小军. 水性蓝色喷印墨水的研制及性能研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 40-42.
HU Zhao-li, LI Lu-hai, LI Xiao-jun. Preparation and Study of the Water-based Cyan Ink for Ink-jet Printer[J]. Packaging Engineering, 2008, 28(10): 40-42.
- [8] 周奕华. 数字印刷[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2006.
ZHOU Yi-hua. Digital Printing[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2006.
- [9] 高少红, 魏先福, 黄蓓青, 等. pH 值对绿色荧光喷墨油墨发光性能的影响[J]. 北京印刷学院学报, 2011, 19(4): 17-19.
GAO Shao-hong, WEI Xian-fu, HUANG Bei-qing, et al. Effect of pH on the Luminescent Properties of the Green Fluorescent Inks for ink-jet Printing[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2011, 19(4): 17-19.
- [10] 李强林, 黄方千, 冯西宁. 纺织品中有机紫外吸收剂综述[C]//中国纺织工程学会. 第四届中国(广东)纺织助剂行业年会论文集. 广东: 中国纺织工程学会, 2012, 123-131.
- LI Qiang-lin, HUANG Fang-qian, FENG Xi-ning. Review of Organic Ultraviolet Absorber in the Textile [C]//China Textile Auxiliaries Industrial Association. The 4th Annual Technical Conference of China Textile Auxiliaries Industrial Association. Guangdong: China Textile Engineering Society, 2012, 123-131.
- [11] 莽佑, 李雷, 陈立功. 受阻胺类光稳定剂的研究进展[J]. 精细化工, 2013, 30(4): 385-390.
MANG You, LI Lei, CHEN Li-gong. Research on the Development of Hindered Amine Light Stabilizer[J]. Fine Chemicals, 2013, 30(4): 385-390.
- [12] 郭振宇, 王玉民, 宁培森, 等. 受阻胺光稳定剂(HALS)在聚合物材料上的应用[J]. 塑料助剂, 2011, 15(2): 18-25.
GUO Zhen-yu, WANG Yu-ming, NING Pei-sen, et al. Application of Hindered Amine Light Stabilizer (HALS) in Polymeric Material[J]. Plastics Additives, 2011, 15(2): 18-25.

(上接第 79 页)

- LI Xiao-gang, LIU Jin-hao. Research and Application Situation, Problems and Solutions of Palletizing Robots [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 96-102.
- [3] 张明, 何庆中, 郭帅. 酒箱码垛机器人的机构设计与运动仿真分析[J]. 包装工程, 2013, 34(1): 83-87.
ZHANG Ming, HE Qing-zhong, GUO Shuai. Mechanical Design and Motion Simulation Analysis of Liquor Automated Production Line Palletizing Robot[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(1): 83-87.
- [4] 王明超, 何庆中, 赵献丹. 码垛机械手末端执行器挡板静态分析及优化[J]. 制造业自动化, 2011(5): 22-24.
WANG Ming-chao, HE Qing-zhong, ZHAO Xian-dan. Static Analysis and Optimizing for Left Board of Palletizing Robots[J]. Manufacturing Automation, 2011(5): 22-24.
- [5] 梅江平, 曹家鑫, 张新, 等. 采用 SolidWorks 的高速重载码垛机器人的静力学分析和结构优化[J]. 现在制造工程, 2012(10): 18-22.
MEI Jiang-ping, CAO Jia-xin, ZHANG Xin, et al. Static Analysis and Structure Optimization of the High-speed Heavy-load Palletizing Robot Based on SolidWorks [J]. Modern Manufacturing Engineering, 2012(10): 18-22.
- [6] 李金泉, 段冰蕾, 南倩. TH50 型码垛机器人动态静力学分析[J]. 北京科技大学学报, 2011, 30(4): 504-505.
LI Jin-quan, DUAN Bing-lei, NAN Qian. Kineto-static Analysis on a TH50 Type Palletizing Robot[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 30(4): 504-505.
- [7] 石亦平, 周玉蓉. ABAQUS 有限元分析实例详解[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
SHI Yi-ping, ZHOU Yu-rong. The Finite Element Analysis Example Explanation [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2006.
- [8] 芮执元, 马占义. 铝锭码垛机械手框架的应力分析与优化[J]. 机械设计与制造, 2010(5): 141-143.
RUI Zhi-yuan, MA Zhan-yi. Stress Analysing and Optimizing to Frame Aluminum Ingot Palletizing Robot [J]. Machinery Design & Manufacture, 2010(5): 141-143.
- [9] 张松, 乔凤斌, 张华德, 等. 基于 ANSYS 的搅拌摩擦点焊机器人的有限元分析[J]. 机械传动, 2012, 36(3): 81-83.
ZHANG Song, QIAO Feng-bin, ZHANG Hua-de. Finite Element Analysis of Friction Stir Spot Welding Robot Based on ANSYS[J]. Mechanical Drive, 2012, 36(3): 81-83.