

天然多糖基室温磷光油墨的制备及防伪应用

陈国健^{1,2,3}, 林铿豪^{1,2,3}, 潘洵^{1,2,3}, 胡心宽^{1,2,3}, 王红蕾^{1,2,3},
张雪琴^{1,2,3}, 肖乃玉^{1,2,3*}, 肖更生^{1,2,3}

(1.仲恺农业工程学院 轻工食品学院, 广州 510225; 2.广东省高校中央厨房绿色制造开发中心, 广州 510225; 3.农业农村部岭南特色食品绿色加工与智能制造重点实验室, 广州 510225)

摘要: 目的 为解决常规发光防伪油墨环境不友好, 防伪性能单一等问题, 以生物基材料为刚性主体结构, 芳香磺酸类化合物为客体分子制备水性生物基室温磷光油墨, 探索其性能调控因素及包装防伪应用性能。**方法** 将生物基材料与芳香磺酸类化合物溶于水中获得室温磷光油墨, 调控油墨组分、含量等因素, 研究其对油墨黏度、油墨层磷光性能的作用机理, 并套印不同发光颜色、余辉时长的防伪油墨, 获得多色、动态发光的防伪图案, 挖掘其包装防伪应用潜力。**结果** 实验表明, 在水性油墨中, 生物基材料添加的质量分数为 8%, 芳香磺酸类化合物添加量为 0.16%时, 油墨干燥后获得最佳的长余辉发光效果; 使用模板刮涂方式印刷防伪图案, 模板厚度为 0.5 mm 时, 防伪图案综合效果最佳。**结论** 具有丰富氨基、羟基等基团的生物基材料(如羧甲基壳聚糖、海藻酸钠), 能形成具有强氢键作用的刚性结构, 有效抑制芳香磺酸类化合物的非辐射跃迁, 提升了所制备油墨的发光寿命和效率, 有效提升了包装防伪油墨的环境友好度及防伪性能。

关键词: 包装防伪; 生物基材料; 印刷油墨; 室温磷光

中图分类号: TB48 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)23-0044-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.23.006

Preparation of Polysaccharide-based Room Temperature Phosphorescent Ink and its Application in Packaging Anti-counterfeiting

CHEN Guo-jian^{1,2,3}, LIN Keng-hao^{1,2,3}, PAN Xun^{1,2,3}, HU Xin-kuan^{1,2,3}, WANG Hong-lei^{1,2,3},
ZHANG Xue-qin^{1,2,3}, XIAO Nai-yu^{1,2,3*}, XIAO Geng-sheng^{1,2,3}

(1. College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Guangdong Province University Central Kitchen Green Manufacturing Development Center, Guangzhou 510225, China; 3. Lingnan Special Food Green Processing and Intelligent Manufacturing Key Laboratory, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare hydrobiobased room temperature phosphorescent ink with bio-based materials as rigid matrix and aromatic sulfonates as luminescent molecules, to explore its performance control factors and anti-counterfeiting application in packaging, to solve the problem that the conventional luminous anti-counterfeiting ink is not environmental friendly, has single anti-counterfeiting performance. The room temperature phosphorescent ink was obtained by dissolving the bio-based materials and aromatic sulfonates in water. The components and contents of bio-based materials and aromatic sulfonates in the ink were modulated, to study their effects on the ink's viscosity and the afterglow time after printing. Through overprinting a series of luminescent inks with different colors and afterglow

收稿日期: 2023-10-16

基金项目: 广东省教育厅青年创新人才项目(2021KQNCX030); 广东省基础与应用基础研究基金联合基金项目(2022A1515110363); 广东丹青印务有限公司横向项目(D122222G909)

*通信作者

time, the colorful anti-counterfeiting patterns with dynamic luminescence were achieved to explore its potential in anti-counterfeiting application. The experiment results demonstrated that, in the water-based ink, when the optimal content of bio-based material was 8% and the optimal content of aromatic sulfonates was 0.16%, the afterglow time was the longest after drying. In stenciling printing, when the thickness of stencil was 0.5 mm, optimal printing performance of the anti-counterfeiting pattern could be acquired. In conclusion, bio-based materials with abundant amino and hydroxyl groups (such as carboxymethyl chitosan and sodium alginate) can form rigid structures with strong hydrogen bonding, effectively inhibit the non-radiative transition of aromatic sulfonic sulfonates, improve the afterglow time and luminous efficiency of the prepared ink, and effectively improve the environmental friendliness and anti-counterfeiting performance of anti-counterfeiting ink for packaging.

KEY WORDS: packaging anti-counterfeiting; bio-based materials; printing inks; room temperature phosphorescence (RTP)

磷光是一种在离开激发光源后仍能保持较长时间发光的光致发光现象。基于磷光现象开发发光防伪油墨, 相较于传统荧光油墨, 可实现动态的发光效果, 从而获得更大的防伪复杂度。但由于环境氧气对磷光分子的猝灭作用, 以及非辐射衰减的存在, 纯有机磷光分子在室温下往往难以产生磷光现象。解决途径之一是将磷光分子客体掺杂于聚合物网络主体中, 利用聚合物刚性网络限制磷光分子的非辐射衰减, 同时隔绝外部氧气等引发磷光淬灭的因素, 从而实现室温磷光 (Room-Temperature Phosphorescence, RTP) [1-2]。

有机室温磷光材料在智能防伪^[3]、生物成像^[4]、化学传感^[5]、信息加密^[6]等领域展现了极具潜力的应用前景, 且材料本身具有独特的光物理性质、低生物毒性、易于制备和加工等特点, 近年来逐渐成为了包装防伪领域的一个研究热点^[7-11]。近年来, 大量研究利用聚乙烯醇^[12]、聚丙烯酰胺^[13]、聚丙烯酸^[14]等聚合物构筑刚性主体结构, 利用聚合物分子间强氢键作用限制掺杂客体分子的非辐射衰减, 以实现室温磷光。除了能提供刚性主体外, 这些聚合物都具有良好的水溶性, 有利于制备水性 RTP 油墨。然而, 目前构筑主体结构的聚合物大多是非生物基的, 在环境友好性及可持续性方面, 仍有提升空间。生物基材料是提供 RTP 主体材料并有待进一步挖掘的巨大宝藏, 如壳聚糖、海藻酸钠、纤维素、淀粉等生物基材料及其衍生物, 这些分子都有较强的分子间氢键作用^[15-17], 有望在磷光客体分子掺杂后实现高效 RTP。

本研究将芳香族磺酸类磷光分子作为客体, 掺杂到生物基聚合物主体结构中, 研究了主客体材料种类、含量等因素对其 RTP 性能的影响。在此基础上, 制备了生物基室温磷光油墨, 探索了利用该油墨印刷多彩、动态防伪图案的可能性。旨在开拓生物基聚合物材料在新一代包装防伪技术中的新应用, 为绿色包装、绿色印刷的发展提供具体案例及理论参考。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 海藻酸钠, 分析纯, 来自天津市福晨

化学试剂厂; 羧甲基壳聚糖, BR, 分析纯, 来自上海麦克林生化科技有限公司; 可溶性淀粉, 分析纯, 来自天津市福晨化学试剂厂; 阿拉伯树胶, 分析纯, 来自西陇科学股份有限公司; 羧甲基纤维素钠, 分析纯, 来自上海麦克林生化科技有限公司; 苯胺-2,5-二磺酸单钠盐, 纯度 $\geq 98\%$, 来自上海麦克林生化科技有限公司; 4,4'-联苯二磺酸, 纯度为 98%, 来自上海麦克林生化科技有限公司; 2-萘磺酸, 纯度为 98%, 来自上海麦克林生化科技有限公司; 4-氨基-1,5-萘二磺酸单钠盐, 纯度为 98%, 来自上海麦克林生化科技有限公司; 荧光素钠, C.I.酸性黄 73, 来自山东优素化工科技有限公司; 荧光桃红, C.I.酸性红 92, 来自山东优素化工科技有限公司; 双圈定性滤纸, $\Phi=11$ cm, 来自思拓凡生物科技(杭州)有限公司; 一次性塑料培养皿, 90 mm \times 15 mm, 来自湖南比克曼生物科技有限公司。

主要仪器: 79-1 磁力加热搅拌器, 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂; DLJ-K1-20TF 实验室超纯水机, 迪乐嘉生物科技有限公司; NDJ-1 旋转式黏度仪, 上海庚庚仪器设备有限公司; WOM-150E 液晶程控恒温恒湿箱, TOMOs 生命科学集团; ZF-8 型暗箱式四用紫外分析仪, 温州铭仁电子仪器有限公司; AFA-IV 自动涂布机, 东莞市大来仪器有限公司; F-380 荧光分光光度计, 天津港东科技股份有限公司。

1.2 制备与表征

1.2.1 生物基室温磷光油墨的制备

称取一定质量的芳香磺酸类磷酸分子及生物基材料溶于 80 °C 超纯水中, 冷却后获得一系列 RTP 油墨。

1.2.2 生物基荧光油墨的制备

参照 1.2.1 节步骤, 将质量分数为 0.16% 的荧光染料 (荧光素钠、酸性黄 73、荧光桃红) 和质量分数为 8% 的羧甲基壳聚糖加热溶于超纯水中, 冷却后得到生物基荧光油墨。

1.2.3 生物基室温磷光薄膜的制备

取 15 mL 所制备油墨, 倒入 90 mm \times 15 mm 的一次性塑料培养皿中, 置于温度为 50 °C、相对湿度为 5% 恒温恒湿箱中 12 h, 烘干后制得生物基室温磷光薄膜。

1.2.4 生物基室温磷光薄膜的磷光余辉测试

将所得磷光薄膜置于紫外光暗箱分析仪中,分别用 254 nm (功率为 16 W)、302 nm (功率为 8 W) 的激发光激发 5 s 后,关闭激发光源,观察并记录激发前后薄膜的发光情况,录制视频。将测试视频导入电脑版剪映软件(v3.5.0.9238),拖动视频时间滑块,观察调色示波器,当分量图和波形图近似趋于一条直线且矢量图趋于原点时,可视作磷光熄灭。自激发光关闭至磷光熄灭的时长,为薄膜样品的磷光余辉时长。

1.2.5 模板刮涂印刷防伪图案

1) 单色磷光防伪图案的印刷:以 11 mm 双圈定性滤纸为承印物,覆盖以镂空模板,使用自动涂布机刮涂生物基室温磷光油墨,油墨透过模板镂空处印刷到承印物上。印刷后滤纸参照上述条件,烘干后通过紫外光暗箱分析仪观察并记录发光情况。

2) 多色动态磷光防伪图案的印刷:将带有不同文字或图案的镂空模板(厚度为 0.5 mm)依次放置于滤纸上,使用不同种类的生物基室温磷光/荧光油墨进行刮涂,使不同区域印刷上不同种类油墨。印刷后将滤纸烘干并分析其发光情况。

1.2.6 磷光光谱及寿命表征

1) 磷光光谱测试。将磷光油墨膜置于石英比色皿中,放入荧光分光光度计中,使之与激发光路和发射光路均成 45°,选取磷光强度测试模式,激发波长为 254 nm,扫描范围为 300~900 nm,激发和发射狭缝均为 20 nm, PMT 电压为 400 V,曝光时间为 300 ms。

2) 磷光寿命测试。如上放置油墨膜样品,选择磷光寿命测试模式,激发波长为 254 nm,发射波长选取该油墨磷光强度最大处波长,激发和发射狭缝均为 5 nm, PMT 电压为 230 V,曝光时间为 300 ms,扫描时间为 5 000 ms。

2 结果与分析

2.1 生物基材料对油墨性能的影响

常规印刷油墨一般包括连接料、颜料、溶剂等组分。本研究中,生物基材料充当连接料的作用,使油墨获得与印刷相匹配的流动性与黏度,以在印刷后形成均匀的薄层^[1]。更重要的是,利用生物基材料分子间强氢键作用,为磷光分子提供刚性主体结构,以实现室温磷光。本实验中,分别对以下几种生物基材料进行研究:海藻酸钠、羧甲基壳聚糖、阿拉伯树胶、羧甲基纤维素钠、可溶性淀粉。

实验中选取质量分数为 0.02% 的苯胺-2,5-二磺酸单钠盐(磷光分子),与质量分数为 2%~10% 的生物基材料溶于水制得一系列 RTP 油墨。具体实验结果如下所述。

2.1.1 海藻酸钠基 RTP 油墨

2.1.1.1 海藻酸钠含量对油墨黏度的影响

海藻酸钠(Sodium Alginate, SA)是从褐藻类中提取的天然多糖,来源丰富,安全无毒,在食品行业中广泛用作增稠剂、稳定剂、乳化剂等^[18]。本研究中,首先考察 SA 含量对油墨黏度的影响。如图 1a 所示,随着 SA 质量分数从 2% 逐渐增加至 10%,可实现油墨黏度从 50 mPa·s 到 20 000 mPa·s 范围内的调控。对数据拟合发现,油墨黏度(η_{SA})与 SA 质量分数(w_{SA})之间,存在明显非线性关系($R^2 > 0.99$),见式(1)。

$$\eta_{SA} = 16w_{SA}^4 + 364.67w_{SA}^3 - 2487.7w_{SA}^2 + 7032.8w_{SA} - 6720 \quad (1)$$

式中: η_{SA} 为 SA 的基油墨黏度, mPa·s; w_{SA} 为油墨中 SA 的质量分数, %。

因此,可通过调控油墨中 SA 含量,获得具有不同黏度的油墨,以满足不同印刷需求。

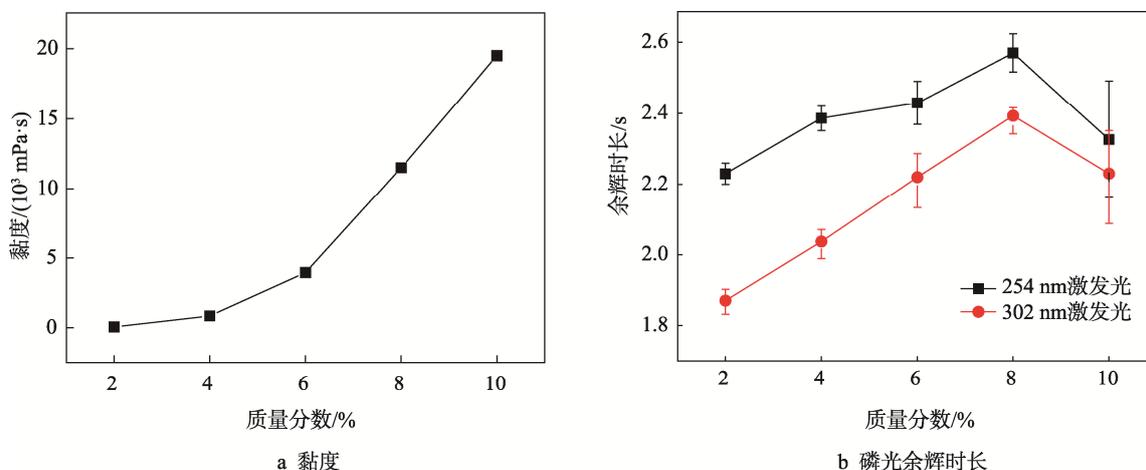


图1 油墨中海藻酸钠质量分数对其黏度与磷光余辉时长的影响
Fig.1 Effect of sodium alginate's mass fraction on ink's viscosity and phosphorescence afterglow time

2.1.1.2 海藻酸钠含量对油墨磷光余辉时长的影响

对 RTP 防伪油墨而言,其磷光的余辉(Afterglow)时长是判断其防伪性能的最重要指标之一。本研究将不同 SA 含量的 RTP 油墨干燥制膜,利用紫外分析仪分析其余辉时长。

实验结果显示,SA 基油墨,在 254 nm 和 302 nm 激发光下,均能产生 RTP 现象,即激发光关闭后,仍能维持发光一定时长。随着油墨中 SA 含量的增加,油墨成膜后的余辉时长呈现先升后降的趋势(图 1b),并在 SA 质量分数为 8%时,油墨膜层获得最长的余辉时长(254 nm 激发光下,余辉时长为 2.57 s;302 nm 激发光下,余辉时长为 2.39 s)。

上述实验中,油墨中 SA 含量越高,薄膜中生物基材料成分堆积越紧密,越能有效隔绝外部氧气的淬灭作用,同时能避免磷光分子因聚集诱导淬灭(Aggregation-Induced Quenching, AIQ)导致 RTP 性能衰减^[19],从而实现更长的余辉时长。但过高的 SA 含量(超过 8%)将导致所制备的油墨黏度进一步升高(如图 1a),不利于磷光分子的有效分散,反而引起磷光分子聚集诱导淬灭。综上,选取 8%为该油墨最佳的 SA 质量分数。

2.1.2 羧甲基壳聚糖基 RTP 油墨

2.1.2.1 羧甲基壳聚糖含量对油墨黏度的影响

羧甲基壳聚糖(Carboxy Methyl Chitosan, CMC)是一种水溶性壳聚糖衍生物,具有安全无毒、有效抑菌等优点,广泛应用在包装、食品等领域^[20]。如图 2a 所示,本研究中,将 CMC 质量分数从 2%增加至 10%,油墨黏度可从 25 mPa·s 提升至 6 800 mPa·s。对数据拟合发现,油墨黏度(η_{CMC})与 CMC 质量分数(w_{CMC})之间存在明显非线性关系($R^2>0.99$),见式(2)。

$$\eta_{\text{CMC}} = 1.0286w_{\text{CMC}}^4 + 43.906w_{\text{CMC}}^3 - 389.64w_{\text{CMC}}^2 + 1361.9w_{\text{CMC}} - 1475 \quad (2)$$

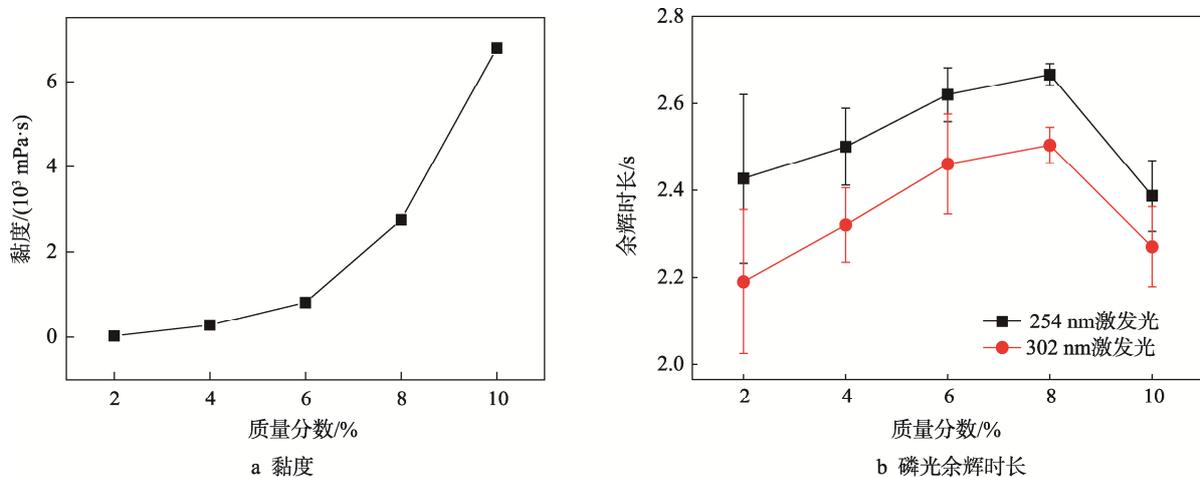


图 2 油墨中羧甲基壳聚糖质量分数对其黏度与磷光余辉时长的影响
Fig.2 Effect of carboxymethyl chitosan's mass fraction on ink's viscosity and phosphorescence afterglow time

式中: η_{CMC} 为 CMC 基油墨黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; w_{CMC} 为油墨中 CMC 质量分数, %。

类似地,可调控 CMC 基油墨中 CMC 的含量,获得不同黏度的油墨,以满足印刷需求。

2.1.2.2 羧甲基壳聚糖含量对油墨磷光余辉时长的影响

将不同 CMC 含量的油墨干燥制膜后,观察其余辉可发现,油墨膜层在 254 nm 和 302 nm 激发光下,均能产生 RTP 现象,且随着油墨中 CMC 含量的增加,油墨膜的磷光余辉时长均先升后降(图 2b)。在 CMC 质量分数为 8%时,CMC 基油墨也取得最佳长余辉效果,余辉分别为 2.67 s(在 254 nm 激发光下)和 2.50 s(在 302 nm 激发光下)。

从印刷效果而言,CMC 质量分数大于等于 10%时,油墨成膜产生明显开裂现象,故选取 8%作为 CMC 添加量为佳。

因余辉差异较小,CMC 基油墨膜层在实际包装防伪应用中,选取 254 nm 或 302 nm 激发光均可。

2.1.3 其他生物基材料制备室温磷光油墨探索

在本研究中,也对阿拉伯树胶、纤维素钠、可溶性淀粉等制备室温磷光油墨进行了探索。但由于成膜性差(阿拉伯树胶)、油墨黏度过低(纤维素钠、可溶性淀粉)等问题,不适用于制备室温磷光防伪油墨。

2.2 磷光分子对油墨性能的影响

2.2.1 磷光分子含量对油墨发光性能的影响

选取苯胺-2,5-二磺酸单钠盐作为客体磷光分子,对其与 CMC 溶于水制备 RTP 油墨。油墨中 CMC 质量分数为 8%,磷光分子质量分数为 0.04%~0.20%。将不同磷光分子含量的油墨干燥制膜后,分析其余辉时长。

随着油墨中磷光分子含量的增加,油墨膜的磷光余辉时长先升后降(图3)。在磷光分子质量分数超过0.12%后,其余辉时长趋于平稳,在质量分数为0.16%时,余辉达到最长,随后略有回落。实验表明,磷光分子在油墨中仅需极少用量(0.12%~0.16%)就可实现显著的RTP现象,进一步增加其用量,并不会显著提升其发光强度及余辉时长,反而可能会导致聚集诱导淬灭,反影响其RTP性能^[19]。

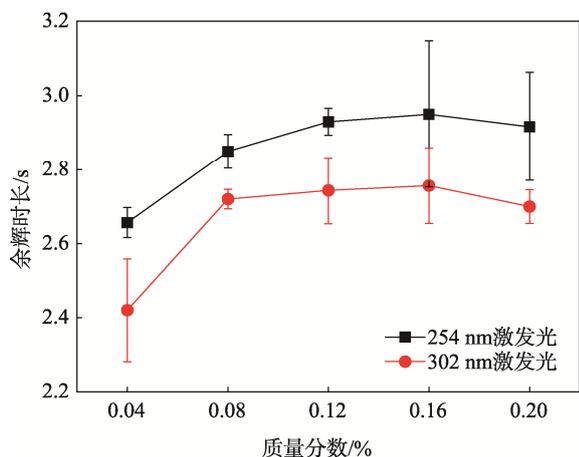


图3 油墨中磷光分子质量分数对余辉时长的影响

Fig.3 Effect of phosphorescent molecule's mass fraction on phosphorescence afterglow time



图4 3种芳香磺酸化合物制得油墨印刷后室温磷光效果及其磷光光谱

Fig.4 Room temperature phosphorescence of printed inks based on three aromatic sulfonates and their phosphorescence spectra

2.2.2 磷光分子种类对油墨发光性能的影响

选取苯胺-2,5-二磺酸单钠盐、4,4'-联苯二磺酸、2-萘磺酸、4-氨基-1,5-萘二磺酸单钠盐4种芳香磺酸类分子,均以0.16%的质量分数分别与质量分数为8%的CMC混合制备4种油墨。借助厚度为0.5 mm镂空模板,将制得油墨印刷于滤纸上,干燥后分析其余辉时长、磷光光谱及寿命。

实验中,4-氨基-1,5-萘二磺酸单钠盐制得油墨未显示RTP现象,仅具有荧光特性,故不适用于制备RTP油墨。其余3种芳香磺酸类分子制得油墨,分别呈现不同的磷光颜色与余辉(见图4、图5)。4,4'-联苯二磺酸呈蓝绿色磷光(≈ 493 nm),余辉时长为7.37 s,磷光寿命为0.917 s;2-萘磺酸呈蓝绿色磷光(≈ 523 nm),余辉时长为4.59 s,磷光寿命为0.563 s;苯胺-2,5-二磺酸单钠盐呈蓝紫色磷光(≈ 480 nm),余辉时长为3.28 s,磷光寿命为0.517 s。油墨肉眼可观察到余辉时长与其磷光寿命呈正相关。

3种芳香族磺酸分子的分子结构,对其发射磷光颜色具有重要影响。随着芳香族磺酸分子的共轭度上升(共轭度:苯胺-2,5-二磺酸单钠盐<4,4'-联苯二磺酸<2-萘磺酸),其发射磷光的波长逐渐红移(磷光波长:苯胺-2,5-二磺酸单钠盐(≈ 480 nm)<4,4'-联苯二磺酸(≈ 493 nm)<2-萘磺酸(≈ 523 nm)),如图4b所示。可根据实际防伪印刷需求,选取具有不同磷光寿命及发射波长的客体分子制备油墨^[21]。

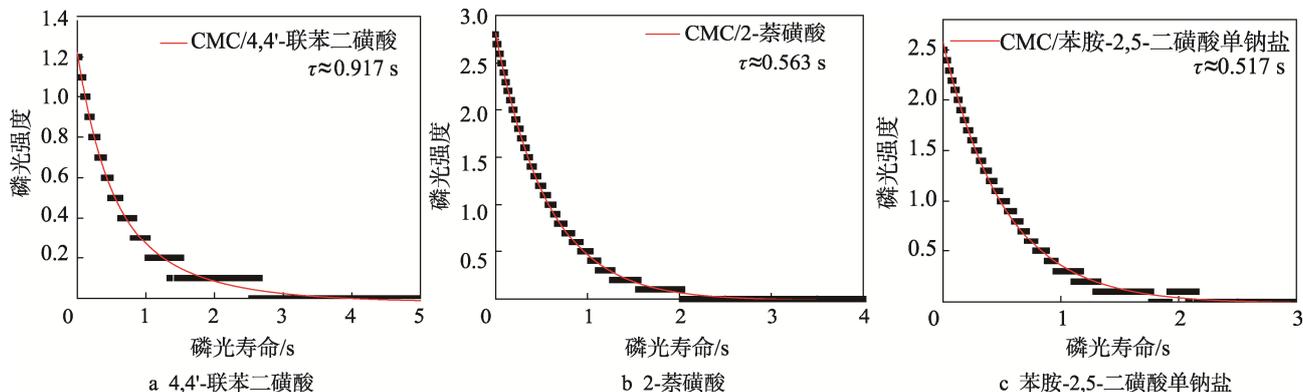
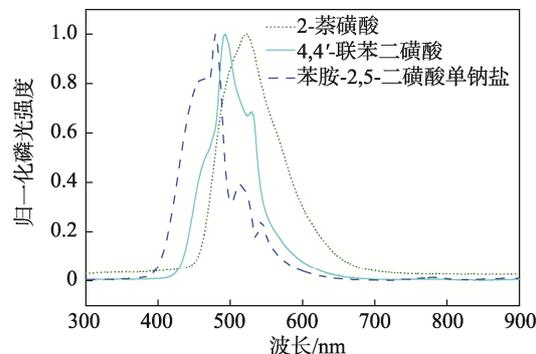


图5 3种芳香磺酸化合物制得油墨印刷后室温磷光寿命

Fig.5 RTP lifetime of printed inks based on three aromatic sulfonates

综上, 通过改变油墨中芳香磺酸分子种类, 可获得具有不同磷光色彩及余辉时长的 RTP 油墨。

2.2.3 墨层厚度对 RTP 油墨印刷效果的影响

在本研究中, 通过改变镂空模板厚度, 获得不同厚度的印刷墨层, 以观察其对图案印刷效果的影响。选取 CMC 质量分数为 8%, 苯胺-2,5-二磺酸单钠盐质量分数为 0.16% 的 RTP 油墨进行印刷实验。

实验表明 (图 6), 随着墨层厚度的增加, 所获得图案的余辉时长逐渐增加。分析是由于更厚的墨层能更好地抵御氧气的渗透, 从而获得更佳的 RTP 性能。但墨层过厚会导致印刷后油墨的横向流动, 造成图案扩大、边缘模糊等问题, 影响印刷效果。

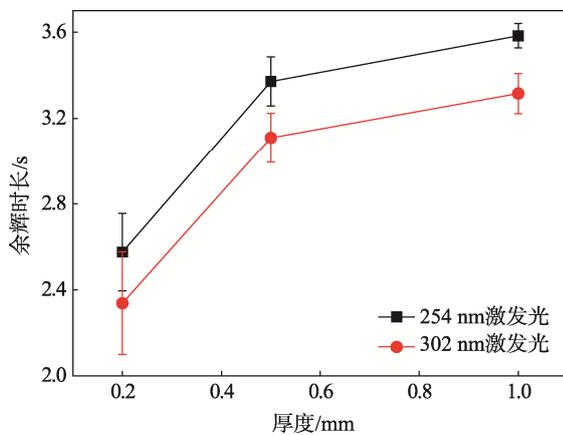


图 6 模板厚度对印刷成品磷光余辉时长的影响
Fig.6 Effect of stencil thickness on phosphorescence afterglow time

综上, 后续选取厚度为 0.5 mm 镂空模板进行印刷。

2.3 多色动态防伪图案的印刷

利用不同磷光分子与荧光分子, 制备了一系列 CMC 基油墨, 对“ZHKU”字样进行套印, 制作了 3 种多色动态防伪图案, 其发光分子组成分别如下:

1) 1 号样品。Z 为 4,4'-联苯二磺酸、H 为 2-萘磺酸、K 为苯胺-2,5-二磺酸单钠盐、U 为 4-氨基-1,5-萘二磺酸单钠盐。

2) 2 号样品。Z 为 4,4'-联苯二磺酸、H 为 2-萘磺酸、K 为苯胺-2,5-二磺酸单钠盐、U 为荧光素钠。

3) 3 号样品: Z 为 4,4'-联苯二磺酸、H 为 2-萘磺酸、K 为苯胺-2,5-二磺酸单钠盐、U 为荧光桃红。

如图 7 所示, 在紫外激发下, 含不同发光分子的 4 个字母分别呈不同发光颜色, 而撤去激发光后, 4 个字母从右至左依次停止发光, 实现了发光文字图案的多色动态显示效果。

类似地, 也可实现多色动态花朵图案的套印, 油墨组合一共有 4 种, 其发光分子组成如下:

1) 4 号样品。花梗、花瓣、叶子、花托分别为

4,4'-联苯二磺酸、2-萘磺酸、苯胺-2,5-二磺酸单钠盐和荧光桃红。

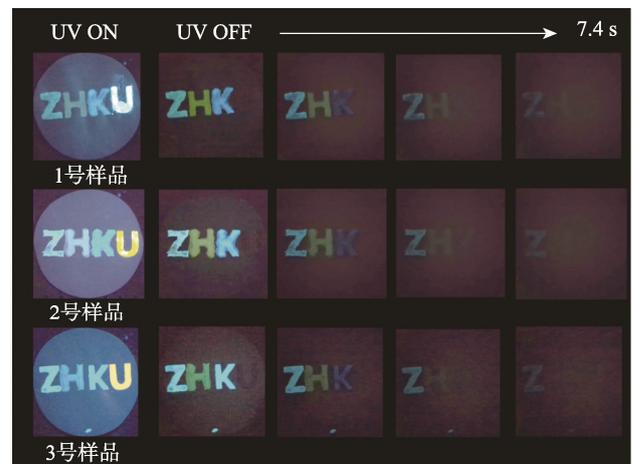


图 7 “ZHKU” 字样四色动态防伪图案
Fig.7 "ZHKU" four-color dynamic security patterns

2) 5 号样品。花梗、花瓣和叶子同上, 花托为荧光素钠。

3) 6 号样品。花梗、花瓣和叶子同上, 花托为 4-氨基-1,5-萘二磺酸单钠盐。

4) 7 号样品。花托、叶子和花梗分别为 4,4'-联苯二磺酸、2-萘磺酸和苯胺-2,5-二磺酸单钠盐, 3 片花瓣分别为荧光桃红、荧光素钠和 4-氨基-1,5-萘二磺酸单钠盐。

如图 8 所示, 在紫外激发下, 花朵图案各部分分别呈不同色彩, 撤去激发光后, 图案中花瓣、花托等部位先后停止发光, 实现了发光图案的多色动态效果。



图 8 花朵样多色动态防伪图案
Fig.8 Multi-color dynamic flower security patterns

3 结语

为解决包装防伪印刷污染较大、防伪效果单一等问题,本研究以海藻酸钠和羧甲基壳聚糖等生物基材料作为主体结构,芳香磺酸分子为磷光分子制备了生物基室温磷光油墨。生物基材料的刚性结构有效抑制了磷光分子的非辐射跃迁,降低了淬灭效应,使 RTP 油墨实现了肉眼可见的长余辉发光。研究表明,生物基材料质量分数为 8%、磷光分子质量分数为 0.16% 的 RTP 油墨具有最佳的发光及印刷性能。通过改变生物基油墨中的发光分子种类,可制备一系列不同发光色彩和余辉时长的油墨,并以套印手段,成功印刷了多色动态防伪图案,显示了其在包装防伪领域的应用潜力。

在未来研究中,应进一步挖掘生物基材料作为 RTP 油墨基材的潜力,同时通过化学改性等手段继续优化油墨印刷性能,使之能满足更广泛的包装防伪印刷需求,以期在绿色包装、智能包装方面发挥更大作用。

参考文献:

- [1] ZHANG Guo-qing, CHEN Jian-bin, PAYNE S J, et al. Multi-Emissive Difluoroboron Dibenzoylmethane Polylactide Exhibiting Intense Fluorescence and Oxygen-Sensitive Room-Temperature Phosphorescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(29): 8942-8943.
- [2] GAN N, SHI H F, AN Z F, et al. Recent Advances in Polymer-Based Metal-Free Room-Temperature Phosphorescent Materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(51): 1802657.
- [3] 李季, 王玉玉, 张苑, 等. 长余辉室温磷光碳点的制备及其防伪应用[J]. *陕西科技大学学报*, 2021(6): 103-109.
LI Ji, WANG Yu-yu, ZHANG Yuan, et al. Preparation and Anti-Counterfeiting Application of Carbon Dots with Long Lifetime Room Temperature Phosphorescence[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2021(6): 103-109.
- [4] ZHOU Qing, WANG Zi-yi, DOU Xue-yu, et al. Emission Mechanism Understanding and Tunable Persistent Room Temperature Phosphorescence of Amorphous Nonaromatic Polymers[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2019, 3(2): 257-264.
- [5] 邱方舟. 平面型铂配合物的磷光化学传感研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2018: 3-4.
- QIU Fang-zhou. Investigation on Phosphorescent Chemodosimeter Based on Planar Pt(II) Complexes[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018: 3-4.
- [6] PARK M, KIM H S, YOON H, et al. Controllable Singlet-Triplet Energy Splitting of Graphene Quantum Dots through Oxidation; From Phosphorescence to TADF[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(31): 2616-2620.
- [7] LI Qi-jun, LI Yu-chen, MENG Shuai, et al. Achieving 46% Efficient White-Light Emissive Carbon Dot-Based Materials by Enhancing Phosphorescence for Single-Component White-Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(21): 6796-6801.
- [8] LU B, GAO Q, LI P, et al. Natural Ultralong Hemicelluloses Phosphorescence[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(9): 2666-3864.
- [9] ZHANG T, WU Y, MA X. Tunable Multicolor Room-Temperature Phosphorescence Including White-Light Emission from Amorphous Copolymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 1385-8947.
- [10] ZHANG Yong-feng, SU Yan, WU Hong-wei, et al. Large-Area, Flexible, Transparent, and Long-Lived Polymer-Based Phosphorescence Films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(34): 13675-13685.
- [11] SUN H, ZHU L. Achieving Purely Organic Room Temperature Phosphorescence in Aqueous Solution[J]. *Aggregate*, 2023, 4(1): 253.
- [12] ZHANG Yue-fa, ZHANG Shi-guo, LIU Guan-yu, et al. Rational Molecular and Doping Strategies to Obtain Organic Polymers with Ultralong RTP[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(19): 5177-5181.
- [13] XU Y, ZHU Y, KONG L, et al. Efficient Ultralong and Color-Tunable Room-Temperature Phosphorescence from Polyacrylamide Platform by Introducing Sulfanilic Acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139753.
- [14] GU Long, YE Wen-peng, LIANG Xiao, et al. Circularly Polarized Organic Room Temperature Phosphorescence from Amorphous Copolymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(44): 18527-18535.
- [15] GAO Y, Li A, CHEN J, et al. Quaternized Sodium Alginate-g-Ethyl-Oxazoline Copolymer Brushes and Their

- Supramolecular Networks via Hydrogen Bonding[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2022, 8(8): 3424-3437.
- [16] 王宗乾, 杨海伟. pH 值对海藻酸钠溶液黏度及体系中氢键的影响规律[J]. 材料导报, 2019, 33(8): 1289-1292.
- WANG Zong-qian, YANG Hai-wei. Impact of pH Values on Viscosity of Sodium Alginate Solution and Hydrogen Bonds in the System[J]. Materials Review, 2019, 33(8): 1289-1292.
- [17] JING Hui-juan, HUANG Xin, DU Xiao-jing, et al. Facile Synthesis of PH-Responsive Sodium Alginate/Carboxymethyl Chitosan Hydrogel Beads Promoted by Hydrogen Bond[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 278: 118993.
- [18] WU P, CHEN L, CHEN M, et al. Use of Sodium Alginate Coatings to Improve Bioavailability of Liposomes Containing DPP-IV Inhibitory Collagen Peptides[J]. Food Chemistry, 2023, 414: 135685.
- [19] WANG J, LOU X Y, TANG J, et al. Color-Tunable Room Temperature Phosphorescence Mediated by Host-guest Chemistry and Stimuli-responsive Polymer Matrices[J]. Journal of polymer science, 2023, 61(10): 903-911.
- [20] GENG Y, XUE H, ZHANG Z, et al. Recent Advances in Carboxymethyl Chitosan-based Materials for Biomedical Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 305: 120555.
- [21] SUN Chen, RAN Xue-qin, WANG Xuan, et al. Twisted Molecular Structure on Tuning Ultralong Organic Phosphorescence[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, 9(2): 335-339.

责任编辑: 曾钰婵