

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.01.005

热敏（温变）油墨的变色原理及其在包装领域的应用

赵东柏^{1,2}, 唐少炎^{1,2}, 孔繁辉², 颜爱国^{1,2}, 朱新连^{1,2}

(1. 湖南工业大学 先进包装材料与技术省重点实验室, 湖南 株洲 412007;
2. 常德金鹏印务有限公司, 湖南 常德 415000)

摘 要: 阐述了不可逆和可逆热敏（温变）油墨的变色原理，及不可逆热敏（温变）油墨的示温功能在食品、药品等包装领域的应用，可逆热敏（温变）油墨在包装防伪领域的应用。展望了热敏（温变）油墨的发展方向，即开发出适合于胶印与凹印、成本较低、变色温度灵敏的热敏（温变）油墨。

关键词: 热敏（温变）油墨；变色原理；示温；防伪

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)01-0022-04

Coloring Principle of Thermosensitive (Heat) Ink and the Application in the Area of Packaging

Zhao Dongbai^{1,2}, Tang Shaoyan^{1,2}, Kong Fanhui², Yan Aiguo^{1,2}, Zhu Xinlian^{1,2}

(1. Provincial Key Lab of Advanced Packaging Materials and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Changde Jinpeng Printing Co., LTD, Changde Hunan 415000, China)

Abstract: The irreversible and reversible thermosensitive (heat) ink coloring principle is summarized. The temperature indicating function of the irreversible thermosensitive (heat) ink is expounded in the fields of food and medicine packaging while the application of reversible thermosensitive (heat) ink in packaging anti-counterfeiting is analyzed as well. The development direction of thermosensitive (heat) ink is prospected as developing the thermal (heat) ink for offset and gravure printing which is of low cost and high color sensitivity for temperature.

Key words: thermosensitive (heat) ink; coloring principle; temperature indicating; anti-counterfeiting

热敏（温变）材料是指物质因受热或冷却时其吸收的可见光谱发生改变的功能材料，其颜色具有随温度变化而改变的特性。其在国外的研究较早，1938年，德国已研制出示温涂料，日本及欧美国家紧随其后，现已研发出无机、有机、液晶、聚合物等热敏材料，及适合作油墨用的低温热敏变色颜料^[1]。我国对热敏变色材料的研究始于20世纪60年代，最初研究的基本上是不可逆热敏变色材料，主要在示温

涂料中使用^[2]。其后，1992年，黄宏发等^[3]申请了热敏（温变）油墨专利（CN1062744A），胡贵友、宋宗生、金桢华、徐端钧分别在1993和1994年申请了相关专利，在这些专利中，油墨变色温度的范围更大，对变色温度的灵敏性也有明显改善^[4]。随着研究的不断深入，热敏（温变）油墨在包装领域的防伪应用也不断扩大，但其示温应用还不多见，应加强示温功能方面的研究与应用。

收稿日期：2012-09-06

作者简介：赵东柏（1967-），男，湖南邵东人，湖南工业大学副教授，主要从事印刷材料与工艺方面的教学与研究，

E-mail: dongbai_007@163.com

1 热敏(温变)油墨的变色原理

热敏(温变)油墨是指在温度变化(升温或降温)时,所印刷的图文信息能够根据不同的温度而表现出不同颜色效果的油墨。从热力学角度,可将热敏(温变)油墨分为不可逆和可逆2类。

1.1 不可逆热敏(温变)油墨的变色原理

不可逆热敏(温变)油墨(irreversible thermosensitive ink)是指材料加热至一定温度,印刷的图文颜色发生变化,冷却后不能恢复到原色的油墨。不可逆热敏变色颜料种类繁多,常用的有镉、锶、钴、铅、镍、铬、锌、铁、镁、钡、钼、锰等的硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、氧化物、硫化物以及甲基紫、苯酚化合物等。其变色原理主要有:热分解、氧化、热升华、固相反应、熔融反应等。这些热敏材料的变色温度高,且大部分含有重金属元素,不符合HJ/T 370—2007《环境标志产品技术要求 胶印油墨》与HJ/T371—2007《环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨》的环保标准,因此,不适合作热敏(温变)油墨的颜料。能用于热敏(温变)油墨的颜料主要是铵盐、碳酸盐、草酸盐及含有易挥发的小分子配体(NH_3 , CO 和 O_2)的有色金属配合物或可脱结晶水的热敏无机材料,其热分解会生成新的有色物质,导致颜色发生改变^[1]。

1.2 可逆热敏(温变)油墨的变色原理

可逆热敏(温变)油墨(reversible thermosensitive ink)是指材料加热到某一温度时,印刷的图文颜色发生明显变化(产生新的颜色),而当温度降至原始温度时,又能恢复到原来颜色的油墨。根据变色颜料的成分差异,可逆热敏(温变)油墨可分为无机可逆、有机可逆与液晶可逆3种。

1.2.1 无机可逆热敏油墨的变色原理

早期无机可逆热敏变色材料多选用金属和金属卤化物(如Ag, Cu, Zn及 HgI , Pb_2HgI_4 , Ti_2HgI_4 等)、金属氧化物的多晶体(如 Fe_2O_3 , PbO , HgO , VO_2 等)。适用于作低温可逆热敏变色颜料的主要有银、汞、铜的碘化物、铬合物及复盐类等^[5-6]。

引起无机可逆热敏材料变色的原因主要有:晶型转变,如在温度达344 K时,红色 CuHgI_4 四方晶系变为黑色 Cu_2HgI_4 立方晶系,即因晶型的改变而发生了颜色的变化;得失结晶水,如在温度达314 K时,红色 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 失水后变为天蓝色的 CoCl_2 ,即是由于失水而导致的颜色变化;配位体几何构型变化,如在温度达316 K时, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ 的颜色在绿色和黄色之间可逆变化,这主要是由于结构或配位数的

变化而引起的。

1.2.2 有机可逆热敏油墨的变色原理

有机可逆热敏变色颜料按组分可分为2类:一类是由一种化合物受热后发生组分或结构改变而导致变色,为单一组分变色材料,可直接作为热敏变色颜料;另一类为一些受热时本身并不变色的化合物,当它与其他合适的化合物混合后,发生化学反应而产生热敏变色现象,称为多组分复配变色颜料。有机可逆热敏颜料的变色机理为:

1) 电子转移(得失)机理。体系主要由发色剂、显色剂和溶剂3种成分组成。发色剂是变色材料中的电子供体,向电子受体给出电子,是热敏变色色基,决定复配物体系的颜色,其本身不能直接产生热敏变色现象^[3]。常用的发色剂有结晶紫内酯、孔雀绿内酯、甲基红等。显色剂是变色材料中的电子受体,是引起热敏变色的有机化合物,是能否使材料变色及颜色变化深浅的决定因素,它接受发色剂提供的电子而产生颜色变化反应。常用的显色剂有:酚羟基化合物及其衍生物,如双酚A、月桂醇酸酯、8-羟基喹啉、对羟基苯甲酸苄酯、4-羟基香豆素、 α -萘酚、 β -萘酚等;羧基化合物及其衍生物,如硬脂酸、己酸、对苯二甲酸、辛酸等^[6-7]。溶剂决定着热敏材料的变色温度,一般通过改变所用溶剂来改变热敏变色温度。常用的溶剂为醇类溶剂,如正十二醇、正十四醇、正十六醇、正十八醇等,醇类溶剂具有熔点较低、价格便宜、性能稳定等优点。相较而言,以上4种醇类溶剂中,正十六醇性能最优^[7-8]。

2) pH值变化机理。此体系的发色剂主要是酸碱指示剂,如酚酞、酚红等。显色剂为使pH值发生变化的羧酸类及胺类的熔融性化合物。化合物随着温度变化而熔化或凝固时,由于介质的酸碱变化或受热引起分子结构变化,从而引起颜色的可逆变化^[9]。

3) 分子结构变化机理。当温度变化时,体系由闭环变成开环和分子结构异构(顺反异构、互变异构、构象异构),引起颜色发生变化。体系分子中含有多个杂环和芳环结构的螺环化合物,如螺吡喃类、螺噻类衍生物,俘精酸酐类、二芳杂环基乙烯类、吡啶啉啉啉类衍生物,偶氮类、席夫碱类和色酮类化合物等。这些化合物性能稳定,耐热性能好,变色明显,变色温度较低^[10]。

1.2.3 液晶可逆热敏油墨的变色原理

液晶可分为近晶液晶、向列液晶和胆甾液晶3类。热敏变色液晶主要是胆甾醇及其衍生物,因此,热敏变色液晶通常是指胆甾液晶,它主要依靠温度使其变色,其分子呈扁平状,排列成层,层内分子

相互平行,分子长轴平行于层面。多层分子逐渐扭转成螺旋线,并沿着层的法线方向排列成螺旋状结构,其周期性的层间距称为螺距,螺距起衍射光栅的作用。螺旋结构还能选择性地反射光的偏振组分,给出彩虹图像。随着温度升高,螺距逐渐变小,散射光波长向短波移动,颜色相应从红色变为紫色,当温度降低时,颜色又从紫色变为红色,这就是胆甾液晶的热变色机理^[11]。

2 热敏(温变)油墨在包装领域的应用

2.1 示温功能在包装领域的应用

早在二战时期,德、美、英、日等国相继研制出热敏变色示温涂料,而我国对热敏(温变)油墨的关注主要体现在防伪功能及其应用上,对示温功能及其在包装领域的应用则关注不多^[1-5,11]。

2005 年,荷兰 Bavaria 啤酒厂生产的 300 mL 装 Pilsner 啤酒的标签就是使用热敏(温变)油墨来印刷的。在适当的冷却温度下,标签会显示出 Tatjana Simic 的性感图片(见图 1b);如果冷却温度不正确(过低或过高),则不显示任何图像信息。随后,比利时将 Jupiler Beer 标签的品牌商标使用热敏(温变)油墨来印刷,只有在正确的温度条件下,才显示黑色品牌字母,否则为无色^[12]。



图 1 Pilsner 啤酒瓶
热敏油墨标签

Fig. 1 Thermo-sensitive
ink label for Pilsner bottles

在国内,有关热敏(温变)油墨在包装印刷示温方面应用的报道较少见,因此,热敏(温变)油墨在我国具有广泛的应用前景,尤其是在食品和药品包装领域。如从超市购买的正规生产厂家生产的水饺、馄饨等袋装速冻食品,在其包装袋上标示的保质期之内,而袋内食品出现了变质、变味甚至发臭等现象,这给消费者和商家都带来了不必要的麻烦。究其原因,可能是这些食品在运输、贮存和销售过程中的某个环节温度过高,导致其在保质期内出现变质、变味等现象,消费者和商家又不能在外包装上看出其是否变质。如果采用不可逆热敏(温变)油墨,在其外包装上印上“可能已变质”的字样,当外界温度超过食品适宜储存的最高临界值,此警示字样即会出现,而在外界温度处于食品适宜储存的

温度范围之内时,此字样就不会出现。这样,就可提醒消费者和商家不再购买或出售显示已变质的食品,从而避免消费者与商家之间产生不必要的矛盾。再如乙肝疫苗这类需低温储存的药品,如低温储存设备因停电或其他故障,导致疫苗的储存温度升高,超过其允许的储存温度范围,这时,药品就会失效甚至使用后还可能产生副作用。如果采用不可逆热敏(温变)油墨印上警示语或其他图样,超过药品允许的储存温度范围时,显示警示语或图样颜色变化,以提示药品已失效,从而避免对患者的伤害。

2.2 防伪功能在包装领域的应用

近年来,假冒伪劣产品泛滥,严重损害了消费者和企业的利益。如何利用产品包装进行有效防伪,成为研究者们关注的重要课题。

因设备成本昂贵,激光全息防伪的应用受到限制;而基于热敏变色原理的化学防伪方法具有检测方便、迅速、准确、简单,且不需任何特殊辅助仪器,较适合于普通消费者,因此,在烟标等包装印刷领域具有广泛的应用前景。图 2 为可逆热敏(温变)油墨在烟标印刷方面的应用。

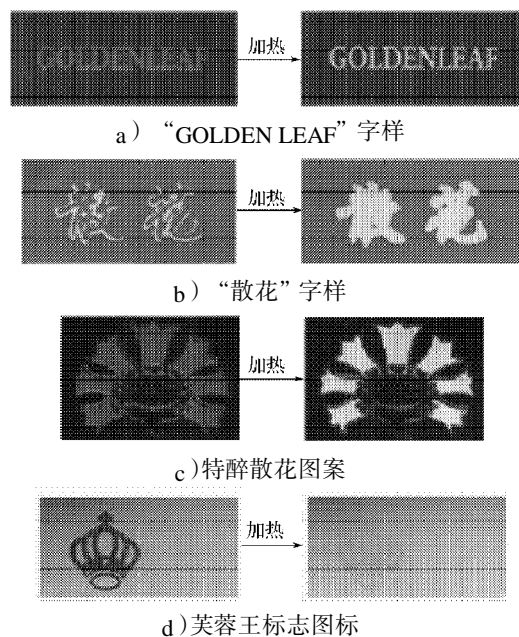


图 2 可逆热敏(温变)油墨印刷烟标效果图

Fig. 2 Reversible thermosensitive (heat)
color ink printing tobacco label

郑州黄金叶印务有限责任公司采用不可逆热敏(温变)油墨印制的“GOLDEN LEAF”字样(见图 2a)、“散花”字样(见图 2b)及特醉散花图案(见图 2c),加热后,“GOLDEN LEAF”字样与“散花”字样的颜色就会发生改变,由原来的红色变为白色,而特醉散花图案的颜色则由紫色变为白色;常德金鹏印务有限公司采用热敏(温变)防伪油墨印制的芙蓉王

标志图标(见图2d),加热后,图标就会由深红色变为无色;湖北广彩印刷股份有限公司采用热敏(温变)油墨印制的烟标“金芒果”,当加热至323 K时,烟标的颜色就会由绿色变为白色。这样,可通过加热的方法,观察印刷文字或图案颜色的变化,以识别产品真伪。

热敏防伪油墨印刷成本较高,因此,较少用于产品主体文字或者主体图案的印刷^[5,12],通常情况下,仅应用于某些品牌的英文、中文或中文拼音、品牌标志或其主题图案的局部,如图2所列举的烟标字样或图案,这样,不仅能达到识别产品真伪的目的,还能降低包装印刷成本。

通过热敏(温变)油墨印刷的防伪标识,能简单、方便、准确地辨别产品真伪,但这种防伪标识图像的制作印版与印刷非常简单,热敏(温变)油墨的购置也非难事,如何防止不良厂商的复制、仿制成为一个重要问题。可将热敏(温变)油墨印刷的防伪图像与普通网点图像叠合在一起,扫描时一般无法将普通图像与防伪图像彻底分开,而手工制作普通网点图像几乎是不可能的,从而增加复制、仿制的难度。

3 结语

热敏(温变)油墨的防伪功能在包装领域已有广泛的应用和较深入的研究,但在食品、药品包装安全方面示温功能的研究与应用还未引起足够的重视与关注,应重点加强这方面的研究与应用。

热敏(温变)油墨(特别是液晶油墨)价格昂贵,印刷方式主要采用丝网印刷,以满足墨层厚度的要求,达到足够的变色强度。丝网印刷速度较慢,一般为3 000张/h,人工成本也较高,一些中低档的包装产品一般不能接受这种高价格的热敏(温变)油墨和丝网印刷方式。因此,开发出适合胶印与凹印、成本较低、变色温度灵敏度较高的热敏(温变)油墨成为今后的发展方向。

参考文献:

- [1] 吴玉鹏,高虹.热致变色材料的分类及变色机理[J].节能,2012(1): 17-20.
Wu Yupeng, Gao Hong. Classification of Thermochromic Materials and Its Color-Changing Mechanism[J]. Energy Conservation, 2012(1): 17-20
- [2] 王旭东,徐伟箭.可逆热致变色材料的应用新进展[J].化工进展,2000,19(3): 42-45.
Wang Xudong, Xu Weijian. Progress in the Novel Application of Reversible Thermochromic Materials[J].

- Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 19(3): 42-45.
- [3] 黄发宏,王彬.液晶热变色印刷油墨:中国,CN1062744A[P].1992-07-15.
Huang Fahong, Wang Bin. Liquid Crystal Thermal Color Printing Ink: China, CN1062744A[P]. 1992-07-15.
- [4] 朱明,杨代军.一种新型的低温可逆变色油墨的研制[J].四川师范大学学报:自然科学版,2002,25(5): 518-520.
Zhu Ming, Yang Daijun. Research and Preparation of a Reversible Thermo-Color Printing Ink at Lower Temperature [J]. Journal of Sichuan Normal University: Natural Science Edition, 2002, 25(5): 518-520.
- [5] 李景伟.热敏防伪在烟标印刷中的应用[J].今日印刷,2006(8): 84-86.
Li Jingwei. The Application of Thermosensitive Anti-Counterfeiting in Cigarette Label Printing[J]. Print Today, 2006(8): 84-86.
- [6] Valmalette J C, Gavarri J R. Vanadium Dioxide/Polymer Composites: Thermochromic Behaviour and Modeling of Optical Transmittance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 33(2): 135.
- [7] Hong Tang, Douglas C MacLaren, Mary A White. New Insights Concerning the Mechanism of Reversible Thermochromic Mixtures[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2010, 88: 1063-1070.
- [8] 张宝砚,李远明,姜功臣,等.以孔雀绿内酯为变色剂的可逆示温涂料的研究[J].化工新型材料,1996(10): 37-38.
Zhang Baoyan, Li Yuanming, Jiang Gongchen, et al. Development of Reversible Temperature Indicating Paint Based on Malachite Green Lactone as Color Indicator[J]. New Chemical Materials, 1996(10): 37-38.
- [9] 唐紫蓉,张燮.可逆有机热变色材料[J].华东地质学院学报,2002,25(1): 50-54.
Tang Zirong, Zhang Xie. Reversible Organic Thermochromic Materials[J]. Journal of East China Geological Institute, 2002, 25(1): 50-54.
- [10] 席喆,管萍,胡小玲.示温材料的制备及示温原理[J].化学工业与工程,2009,26(6): 547-553.
Xi Zhe, Guan Ping, Hu Xiaoling. Development and Application of Thermochromic Materials[J]. Chemical Industry and Engineering, 2009, 26(6): 547-553.
- [11] 庞冬梅,王志伟,王雷.热致变色液晶材料在防伪包装领域的应用[J].包装工程,2006,27(6): 124-125.
Pang Dongmei, Wang Zhiwei, Wang Lei. Brief Introduction on the Applications of Thermochromic Liquid Crystal in Anti-Counterfeiting Packaging[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(6): 124-125.
- [12] Maarten Van der Pas. Ink Permits New Packaging Patterns [J]. Food Engineering & Ingredients, 2006, 30(6): 42-43.