

高性能水性上转换荧光油墨的制备及包装防伪应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.05.003

杨 玲 朱锋利
谭海湖 王 帆
王正祥 刘跃军

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南省先进包装材料与
技术重点实验室
湖南 株洲 412007

摘 要: 将一步合成法制备的氨基修饰类沸石咪唑酯骨架晶体原位引入水性聚氨酯 (WPU) 基体中, 结合酮肟交联改性, 制备室温自交联 WPU 分散液。以水热法合成的稀土掺杂 NaYF_4 上转换晶体为颜料、改性 WPU 分散液为连接料, 制备水性上转换荧光油墨, 并探讨其在包装防伪中的应用。结果表明: 综合改性 WPU 涂膜的抗水性能和热稳定性明显提高, 三基色油墨具备良好的印刷适性和稳定性; 印制的防伪标签, 自然光下不可见, 在 980 nm 激光照射下呈现出精细的多色荧光团花图案。基于高性能水性上转换荧光油墨, 结合印刷工艺防伪技术实现综合防伪, 为绿色高端包装防伪提供了新的思路。

关键词: 包装防伪; 上转换荧光; 水性聚氨酯; 类沸石咪唑酯骨架晶体

中图分类号: TQ422

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)05-0016-11

引文格式: 杨 玲, 朱锋利, 谭海湖, 等. 高性能水性上转换荧光油墨的制备及包装防伪应用 [J]. 包装学报, 2021, 13(5): 16-26.

1 研究背景

稀土掺杂上转换荧光油墨具有荧光性能稳定、发射峰窄、无背景荧光干扰等优点, 备受研究人员的关注^[1-3]。然而, 单一形式的荧光防伪具有低复杂性和高可预测性, 难以实现高端包装的防伪应用。上转换荧光油墨与印刷工艺防伪 (如版纹设计) 相结合, 有望提高荧光标签的防伪强度, 但同时也对油墨性能提出了更高的要求。

近年来, 研究人员基于上转换荧光材料开发了多种防伪油墨, 并通过各种图案化方式将其转移到纸张、薄膜、陶瓷等包装基材上, 使其在特定的条件下呈现出预设的防伪效果。T. Blumenthal 等^[4]提出以

聚甲基丙烯酸甲酯和苯甲酸甲酯作为黏合剂, 将上转换纳米颗粒分散在甲苯中, 进而制成上转换荧光油墨, 并通过丝网印刷和气溶胶直写打印系统, 获得了具有绿色上转换荧光特性的防伪文字、线条和二维码。但该荧光油墨中含有苯, 环保性能较差, 限制了其实际应用。Yao W. J. 等^[5]以聚丙烯酸为连接料、乙醇为溶剂, 制备了高黏度、高稳定性的红 (red, R)、绿 (green, G)、蓝 (blue, B) 三基色上转换荧光油墨, 再通过旋涂、印章和丝网印刷方式, 构建了一系列透明性高、发光强的荧光标签, 有效提高包装的安全性能。然而, 印章或丝网印刷防伪标识分辨率低、套印精度不高, 难以实现高精度、高复杂度的多色荧光防伪。You M. 等^[6]以聚丙烯酸为连接料, 十二烷

收稿日期: 2021-05-22

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (20B181, 20B169); 湖南省自然科学基金资助项目 (2021JJ40179)

作者简介: 杨 玲 (1989-), 女, 湖南益阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 硕士生导师, 主要从事功能包装材料与防伪技术研究, E-mail: yangling00002@163.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事包装新材料与技术研究, E-mail: yjliu_2005@126.com

基磺酸钠为助剂,乙醇、丙三醇为溶剂制备三基色荧光油墨,再经喷墨印刷得到了上转换荧光加色颜色环,并以多色叠印码的形式用于药品防伪。为了弥补墨层太薄引起的防伪特征不明显的缺陷,工艺人员通常需要进行多次重复喷印,这难免会降低防伪码的输出精度与可读性。因此,环保、印刷适性好、输出防伪图像精度高的上转换荧光防伪油墨亟待研发。

连接料是上转换荧光油墨中最关键的组分之一,其结构与性能关系到荧光油墨的印刷适性、成膜性能和耐抗性,并影响最终呈现的防伪效果。水性聚氨酯(waterborne polyurethane, WPU)以水为介质,具有有机挥发物排放低、安全系数高、低温柔韧性好等优点,是水性油墨最理想的连接料^[7]。受原材料本身结构及制备工艺的限制,现有WPU的性能仍然无法与溶剂型的相比拟,特别是在抗水、耐热、印刷适性等方面存在不足。针对这一现状,研究人员主要通过交联改性^[8-9]、树脂改性^[10-11]、纳米粒子改性^[12-13]、杂化材料改性^[14]等方法开发高性能WPU。然而,成熟的市场化产品并不多见,单一改性方法难以取得理想效果。创新复合改性研究,探究新的合成、改性方法势在必行。

针对目前上转换荧光油墨环保性能差、印刷适性差、印制防伪图像精度低导致实际应用效果差的问题,本研究拟将杂化材料改性与交联改性相结合,以氨基修饰类沸石咪唑酯骨架晶体(amino-modified zeolitic imidazolate framework-8 crystals, $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$)与酮肼交联协同改性WPU分散液,以水热法制备的稀土掺杂上转换 NaYF_4 晶体为颜料,配制印刷适性优异的三基色水性上转换荧光油墨,通过凹版印刷印制具有特殊版纹设计效果的荧光标签。结合上转换荧光材料与印刷工艺防伪特性,荧光标签实现高安全性、难以复制的双重防伪功能。

2 实验

2.1 试剂及仪器

1) 试剂

$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为99.99%,下同)、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 NaF (AR, 98%)、二水柠檬酸三钠 (AR, 99%)、2-甲基咪唑 (98%)、2-氨基苯并咪唑 (97%)、甲酸钠 (99.99%)、丙烯酸羟乙酯 (96%)、N,N-

二甲基甲酰胺 (AR, 99.5%)、双丙酮丙烯酰胺 (diacetone acrylamide, DAAM, 99%)、二乙醇胺 (diethanolamine, DEA, 99%)、二月桂酸二丁基锡 (ditin butyl dilaurate, DBTL, 95%)、异佛尔酮二异氰酸酯 (isophorone diisocyanate, IPDI, 99%)、2,2-双(羟甲基)丙酸 (dimethylol propionic acid, DMPA, 98%)、三乙胺 (triethylamine, TEA, AR, 98%)以及己二酸二酰肼 (adipic acid dihydrazide, ADH, HPLC, 不低于99%)购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚碳酸酯二元醇 (polycarbonate diols, PCDL, $M_w=1000$) 购置于日本宇部兴产株式会社;丙酮 (AR, 不低于99.5%) 购置于长沙市天祥石化仪器设备有限公司;甲醇 (AR, 不低于99.5%)、乙醇 (AR, 不低于95%)、异丙醇 (AR, 不低于99.7%) 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR, 质量分数为25~28%) 购置于国药集团化学试剂有限公司; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 购置于天津市科密欧化学试剂有限公司;蒸馏水, 购置于屈臣氏集团有限公司。

2) 仪器

傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet IS/10 型, 美国赛默飞世尔科技公司;核磁共振谱仪, AvanceIII400M 型, 瑞士布鲁克集团;X射线衍射分析仪, Ultima IV 型, 日本理学株式会社;场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscopy, FESEM), NovaNano SEM230 型, 美国FEI公司;荧光/磷光分光光度计, F-4500 型, 株式会社日立制作所;980 nm 连续激光器, MDL-III-980nm 型, 长春新产业光电技术有限公司;数码单反相机, EOS 600D 型, 佳能株式会社;纳米粒度及Zeta电位分析仪, Zetasizer Nano-ZS900 型, 英国马尔文仪器有限公司;旋转流变仪, AR 2000ex 型, 美国TA仪器;热重分析仪 (thermal gravimetric analyzer, TGA), TGA/DSC1/110SF 标准型 JYH-85, 瑞士梅特勒集团;接触角测试仪, DSA100 型, 德国KRÜSS; pH计, PHS-3CB 型, 上海越平科学仪器有限公司;刮板细度计, 量程为0~100 μm , 上海魅宇仪器设备有限公司;凹版制版打样机, HJ DY-01 型, 上海典翔自动化设备有限公司。

2.2 三基色稀土掺杂 NaYF_4 上转换晶体的制备

三基色稀土掺杂 NaYF_4 上转换晶体是以WPU预聚体和二水柠檬酸三钠为复合配体,采用一步水热法制备,详细步骤参见课题组前期研究^[15]。

2.3 NH_2 -ZIF-8 改性 WPU 分散液的制备

1) 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为锌源, 2-甲基咪唑为配体, DMF 为溶剂, 采用一步法快速制备类沸石咪唑酯骨架 (zeolitic imidazolate framework-8, ZIF-8) 晶体。

2) 引入第二配体将 ZIF-8 功能化, 通过 2-氨基苯并咪唑与 Zn^{2+} 配位, 对金属-有机框架进行氨基修饰, 形成 NH_2 -ZIF-8 晶体^[16-17]。

3) 利用 Michael 加成反应 ($T=80\text{ }^\circ\text{C}$, $t=5\text{ h}$) 和层析法提纯得到 N-[(1,1-二甲基-2-乙酰基)乙基]- β -二羟乙氨基丙酰胺 (N-[(1,1-dimethyl-2-acetyl)ethyl]- β -dihydroxyethylamine, DDP)^[9,18]。

4) 以 IPDI、PCDL 和 DMPA 为单体, 逐步聚合制备室温自交联 WPU/ NH_2 -ZIF-8 分散液, 制备原理如图 1 所示。

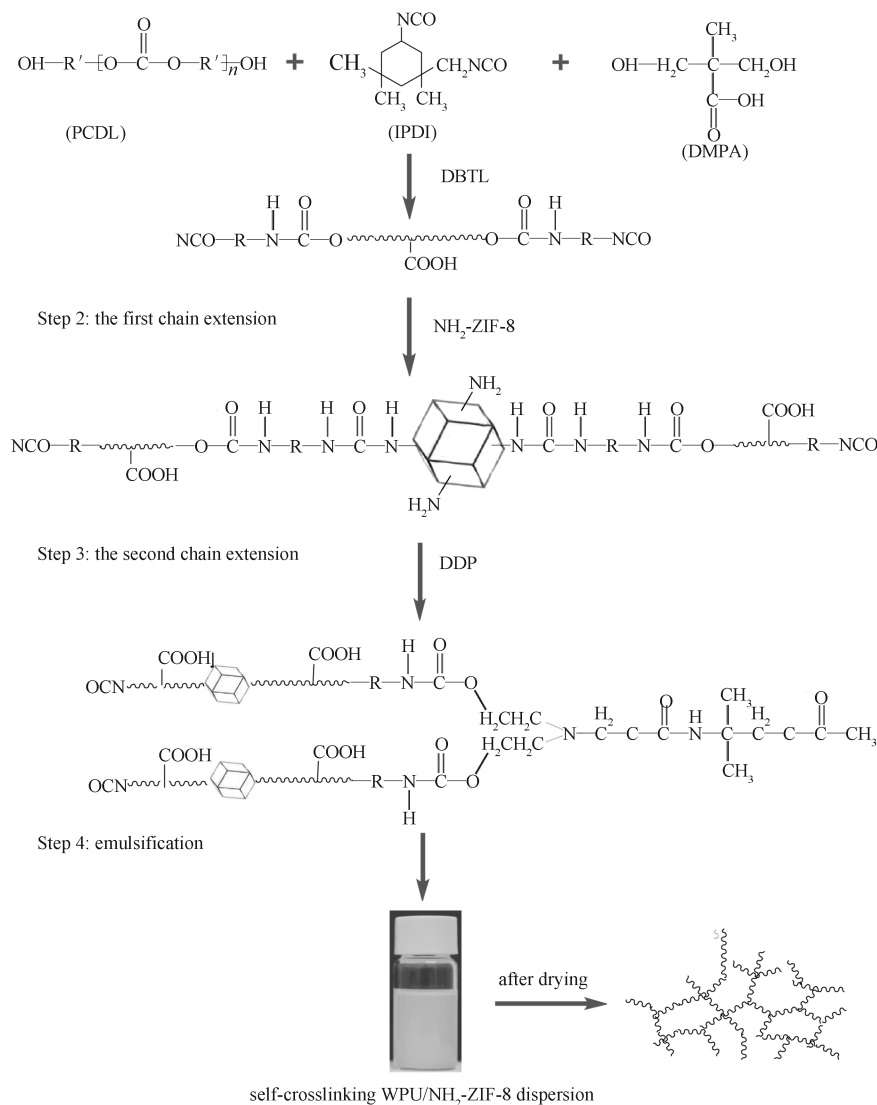


图 1 自交联 WPU/ NH_2 -ZIF-8 分散液的制备原理图

Fig. 1 Schematic illustration of self-crosslinking WPU/ NH_2 -ZIF-8 dispersion

具体步骤如下: 按物质的量比 ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}=1.2$) 将适量 IPDI 逐滴滴入 PCDL 的丙酮溶液中, 再加入质量分数为 0.06% 的 DBTL, 在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 氛围下反应 1 h; 依次添加质量分数为 12% 的 DMPA 和 0.03% 的 DBTL, 升温至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h, 得到相对分子质

量较低的 WPU 预聚体; 逐滴滴入质量分数为 1% 的 NH_2 -ZIF-8 丙酮分散液, 冰浴搅拌 2 h, 升温至 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 h; 依次添加质量分数为 10% 的 DDP 和 0.03% 的 DBTL, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h; 滴加异丙醇封端, 再添加强碱性蒸馏水 (含少量 TEA 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 乳化,

调节 pH 值至 7~9, 加入计量的 ADH, 获得固含量为 30% 的室温自交联 WPU/NH₂-ZIF-8 分散液。

为考察 NH₂-ZIF-8 对 WPU 的改性效果, 以 ZIF-8 共混改性 WPU 作为对比实验。直接将质量分数为 1% 的 ZIF-8 加入 WPU 分散液中, 充分搅拌 12 h, 直至形成分散均一的 WPU/ZIF-8 纳米复合材料。

2.4 WPU 分散液涂膜的制备

在洁净、水平的玻璃板上平铺无表面处理的聚对苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET) 转移膜, 然后将 WPU 分散液注入置于 PET 上的镂空聚四氟乙烯模具 (厚度为 2 mm) 中, 自然干燥 3 d 后, 将其转移至真空烘箱中, 60 °C 干燥 24 h, 再从 PET 上揭下涂膜, 存放于干燥塔中待用。

2.5 水性上转换荧光油墨的制备及防伪标签印制

将质量分数为 1% 的绿色上转换晶体 (up-conversion particles, UCPs) 超声分散在蒸馏水中, 再逐滴滴加到质量分数为 70% 的 WPU 分散液中, 充分搅拌 2 h, 均质 30 min, 然后加入计量的混合溶剂 (水与乙醇体积比为 9:1) 和少量的消泡剂, 高速研磨 6 h (转速为 3200 r/min), 添加适量的 TEA, 调节体系的 pH 值至 7~9, 得到绿色水性上转换荧光油墨 (green up-conversion fluorescent ink, G-i)。按相同的方法, 分别采用质量分数为 3% 的红色 UCPs 和 2% 的蓝色 UCPs 制备红色荧光油墨 (R-i) 和蓝色荧光油墨 (B-i)。

利用方正超线绘制团花, 由 Adobe Illustrator 软件生成测试文件, 采用激光雕刻制版, 通过凹版制版打样机将制备的三基色荧光油墨转移至白卡纸上。

3 结果与讨论

ZIF-8 兼具沸石和金属-有机框架的有机-无机杂化特性, 具有水稳定性好、耐热性优、孔道结构可调节等优点^[19]。经表面氨基修饰形成的 NH₂-ZIF-8 晶体, 可通过化学键合改善与聚合物基体的相容性。本研究对 NH₂-ZIF-8 及 ZIF-8 晶体的结构和形貌进行了表征, 并对改性 WPU 分散液、涂膜以及荧光油墨的性能进行了分析, 探讨了三基色荧光油墨在包装防伪中的应用。

3.1 NH₂-ZIF-8 的表征

3.1.1 化学结构

ZIF-8 及 NH₂-ZIF-8 的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱如图 2 所示, 其中插图为衍

射主峰位置为 7.4° 的放大 XRD 图谱。

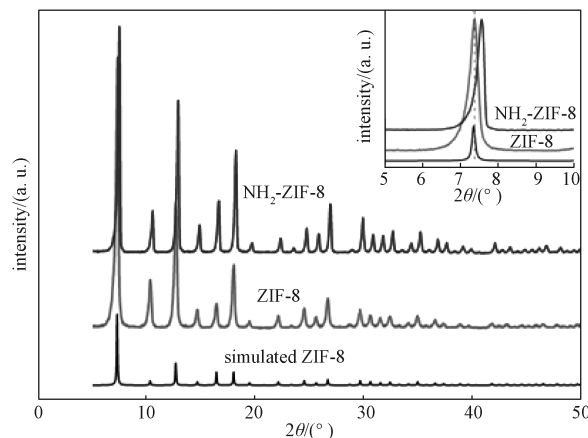


图 2 ZIF-8 及 NH₂-ZIF-8 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of ZIF-8 and NH₂-ZIF-8

从图 2 可以看出, 制备的 ZIF-8 及 NH₂-ZIF-8 晶体的特征峰位均与模拟图谱一致, 衍射峰强且无明显杂峰, 由此说明两者均为典型的 ZIF-8 结构, 具有较高的结晶度, 且一步法氨基修饰过程中没有发生副反应。从衍射主峰局部放大的图谱中可见, NH₂-ZIF-8 晶体特征峰位发生偏移, 说明氨基修饰可能引起了 ZIF-8 笼状结构的重构^[20]。

通过核磁共振氢谱 (nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy, ¹H NMR) 对 ZIF-8 及 NH₂-ZIF-8 的化学结构进行了表征, 结果如图 3 所示。

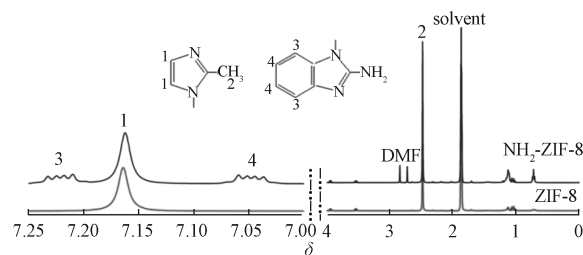


图 3 ZIF-8 和 NH₂-ZIF-8 的核磁共振谱

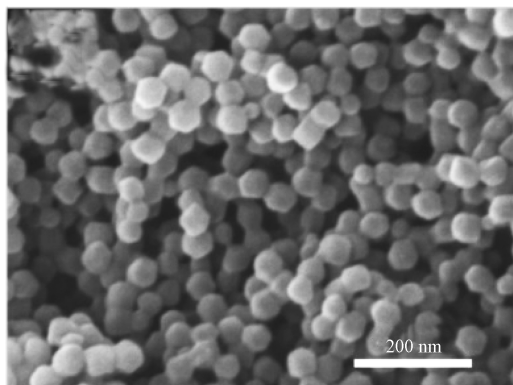
Fig. 3 ¹H NMR spectra of ZIF-8 和 NH₂-ZIF-8

从图 3 可以看出, ZIF-8 晶体的主峰 (7.16 和 2.48) 与 2-甲基咪唑的特征质子峰一致; NH₂-ZIF-8 晶体在 7.05 和 7.22 处出现新的特征峰, 这归因于 2-氨基苯并咪唑分子中氢的核磁共振效应。2-甲基咪唑和 2-氨基苯并咪唑分子的共同作用, 进一步证实了氨基成功修饰 ZIF-8 晶体^[21]。

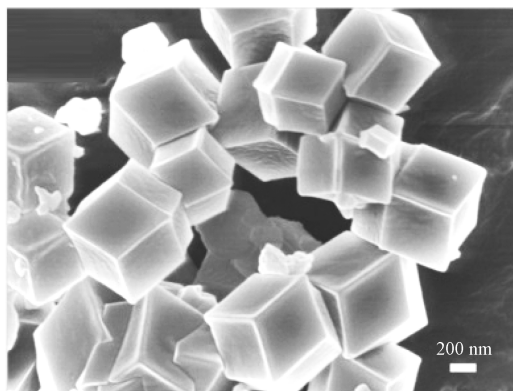
3.1.2 微观形貌

通过 FESEM 对 ZIF-8 及 NH₂-ZIF-8 晶体的微观

形貌进行表征,结果如图4所示。



a) ZIF-8



b) NH₂-ZIF-8

图4 ZIF-8、NH₂-ZIF-8的FESEM图

Fig. 4 FESEM images of ZIF-8 and NH₂-ZIF-8

从图4a可以看出,制备的ZIF-8晶体为典型的菱形十二面体结构^[22],颗粒尺寸为50~60 nm,且分布均匀,晶体表面光滑、结晶度高。从图4b可以看出,合成的NH₂-ZIF-8为结晶度高、类金刚石形貌的微米晶体,其尺寸远大于WPU层的厚度,有利于构建穿过WPU层的分子运输通道^[23],这与XRD的表征结果相印证,氨基修饰引起了晶体结构的重构。

3.2 NH₂-ZIF-8改性WPU的表征

3.2.1 化学结构

WPU、WPU/ZIF-8和WPU/NH₂-ZIF-83种涂膜的傅里叶变换红外光谱(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)如图5所示。

从图5可以看出,3种涂膜样品的谱图相似,在2270 cm⁻¹附近均无明显的振动吸收峰,说明体系中的异氰酸酯基团已完全反应。2948, 1257 cm⁻¹处特征峰分别归因于C—H和—COOH的伸缩振动,3320,

1729, 1546 cm⁻¹处的特征峰分别归因于N—H、—C=O的伸缩振动以及N—H的弯曲振动,说明样品分子链上含有氨基甲酸酯基或脲基,由此证实了NH₂-ZIF-8改性后,WPU仍然保持原有的结构。

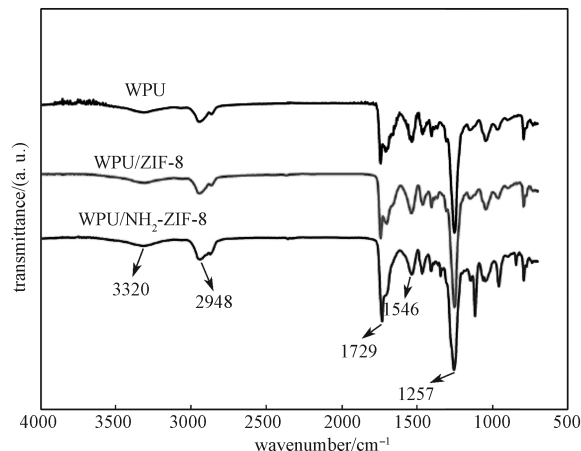


图5 WPU、WPU/ZIF-8和WPU/NH₂-ZIF-8的FTIR图

Fig. 5 FTIR spectra of WPU, WPU/ZIF-8, and WPU/NH₂-ZIF-8

为了验证制备的NH₂-ZIF-8与WPU预聚体链端的异氰酸酯基团发生反应,将质量分数为1%的NH₂-ZIF-8超声分散在少量的丙酮中,取计量的IPDI单体逐滴滴入,冰浴搅拌2 h,再缓慢升温至45℃充分反应5 h,取样并对其进行FTIR分析。IPDI、NH₂-ZIF-8和NH₂-ZIF-8/IPDI的FTIR如图6所示。

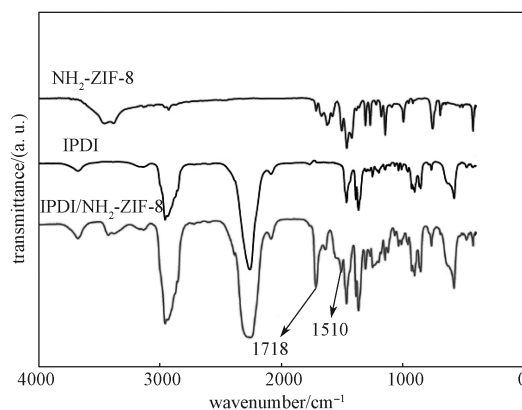


图6 IPDI、NH₂-ZIF-8和NH₂-ZIF-8/IPDI的FTIR图

Fig. 6 FTIR spectra of IPDI, NH₂-ZIF-8, and NH₂-ZIF-8/IPDI

从图6可以看出,1718, 1510 cm⁻¹处出现特征吸收峰,分别归因于—C=O的伸缩振动和N—H的

弯曲振动, 即 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 与 IPDI 反应生成了脲基, 由此证明 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 与 WPU 链段通过共价键形成了 WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 复合材料。这种化学键合的改性方式, 将为 WPU 带来更加稳定的改性效果。

3.2.2 粒径及其分布

分散液的粒径及其分布在一定程度上能够反映体系的分散性和存储稳定性, 也制约成膜过程中粒子的堆砌方式, 从而影响涂膜性能。WPU 及其改性分散液的粒径分布如图 7 所示。

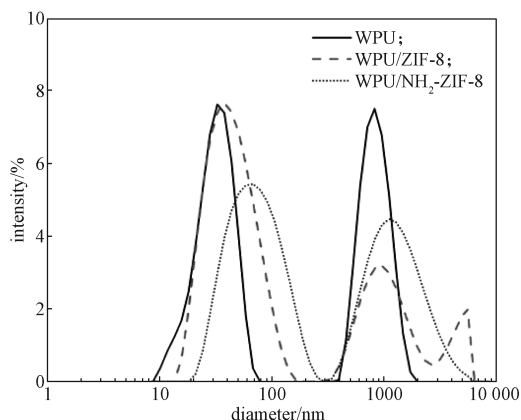


图 7 WPU、WPU/ZIF-8 和 WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 分散液的粒径分布

Fig. 7 Particle size distribution of WPU, WPU/ZIF-8, and WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$

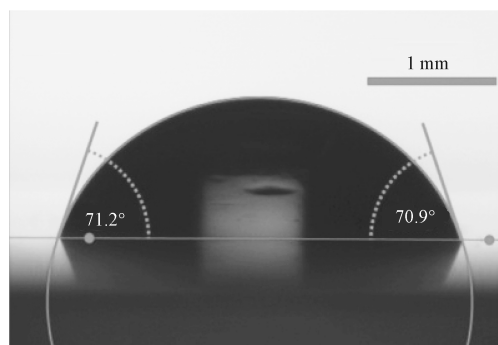
从图 7 可以看出, WPU 和 WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 分散液的粒径均呈双峰分布, 后者分布更宽, 且朝大尺寸方向偏移, 但未出现新的分布峰, 说明原位聚合改善了改性剂与基体之间的相容性。大小粒子相嵌形成的紧密堆积状态, 使得分散液具备“高固低黏”的特性, 有利于改善印刷适性、成膜性及涂膜的干燥性。而 WPU/ZIF-8 分散液的粒径呈现三峰分布, 峰值也朝大粒径方向偏移, 这归因于 WPU 与 ZIF-8 分子间形成的氢键与 $\pi\text{-}\pi$ 堆叠效应。两者作用促进了分散液中大分子链之间交叉缠绕, 致使颗粒分散性变差, 趋向形成大尺寸颗粒。约 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 处新出现的粒径分布峰, 可能是由于在 ZIF-8 与 WPU 分散液的共混体系中出现了轻微的粒子团聚或交联。因此, $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 对 WPU 的改性效果更好。

3.3 改性 WPU 分散液涂膜的性能

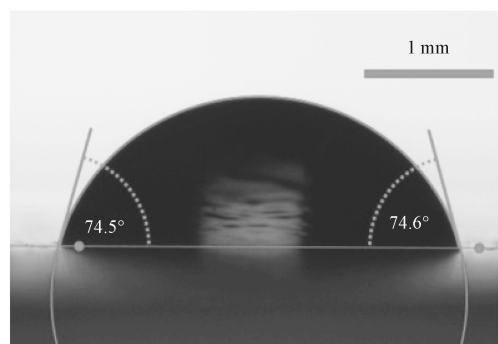
3.3.1 抗水性能

接触角和吸水率是两种表征涂膜抗水性能的有效方式。图 8 为 WPU、WPU/ZIF-8 和 WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$

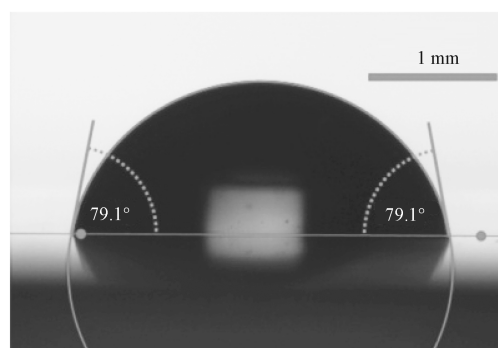
涂膜的水接触角。



a) WPU



b) WPU/ZIF-8



c) WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$

图 8 WPU、WPU/ZIF-8 和 WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 涂膜的水接触角

Fig. 8 Water contact angles of WPU, WPU/ZIF-8, and WPU/ $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ films

由图 8 可知, $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 改性 WPU 涂膜的接触角由原来的 71.1° 增大至 79.1° , 而 ZIF-8 改性后的 WPU 涂膜接触角为 74.5° , 由此说明 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 改性的杂化 WPU 涂膜形成了更疏水的表面。这是因为: 首先, 杂化涂膜表面形成的微纳结构容易捕获大量的气体分子, 进而形成与液滴隔离的空气层, 提高疏水

性能^[24-25]；其次，体系中富集的锌原子趋向迁移至杂化涂膜表面，使得杂化涂膜的表面能降低、疏水性能增强^[26]；再次，原位聚合改善了NH₂-ZIF-8与WPU之间的相容性，并且形成了交联网状结构，提高了涂膜层的致密性，进一步阻挡了水分子的入侵，使得疏水性能加强。

图9为WPU、WPU/ZIF-8和WPU/NH₂-ZIF-8涂膜的吸水率随浸泡时间的变化关系曲线。从图中可以看出，3种涂膜的吸水率随浸泡时间的延长呈现先逐渐上升后稳定的趋势，当浸泡48 h后吸水率基本趋于稳定。NH₂-ZIF-8改性WPU涂膜的最大吸水率比未改性WPU的降低了约68%，而ZIF-8改性的WPU涂膜的吸水率降低仅为44%，说明NH₂-ZIF-8的引入削弱了涂膜分子链与水分子间的相互作用，提高了改性WPU涂膜的抗水性能。

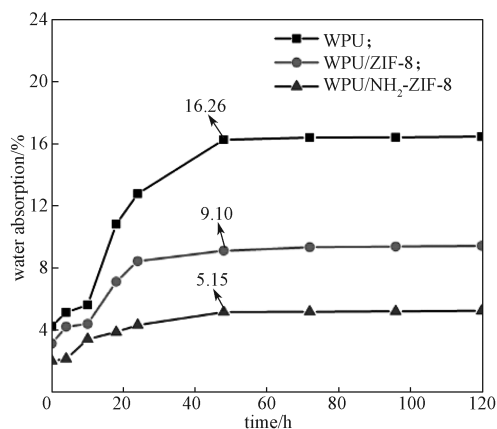


图9 WPU、WPU/ZIF-8和WPU/NH₂-ZIF-8涂膜在不同浸泡时间下的吸水率

Fig. 9 Water absorption for WPU, WPU/ZIF-8, and WPU/NH₂-ZIF-8 films with different soak time

3.3.2 热稳定性

图10为WPU、WPU/ZIF-8和WPU/NH₂-ZIF-8涂膜的TGA曲线。从图中可知，NH₂-ZIF-8（或ZIF-8）改性WPU涂膜的初始分解温度由265℃升高至285℃（或273℃）。一方面，NH₂-ZIF-8和ZIF-8晶体为典型的多孔笼状结构，具有良好的吸附能力，延缓了热解产物的扩散和传质；另一方面，分子间氢键与 π - π 堆叠效应，促进NH₂-ZIF-8或ZIF-8微纳粒子在WPU基体中均匀、定向分布，使涂膜的热稳定性提高；再者，NH₂-ZIF-8与WPU预聚体间的共价键合，使得分子链间的作用力增大、分子运动受阻，进一步提高了改性WPU涂膜的热稳定性。

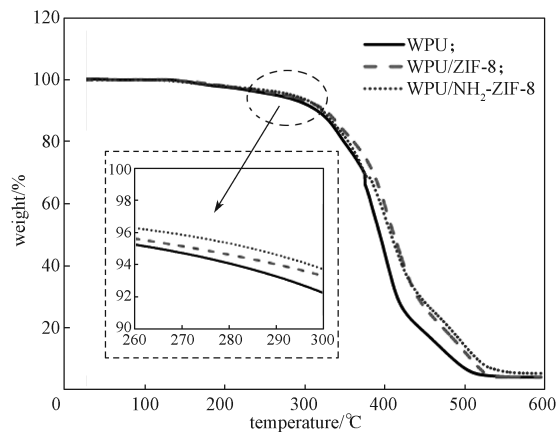


图10 涂膜样品的TGA曲线

Fig. 10 TGA curves of sample films

3.4 三基色水性荧光油墨的性能

理想的三基色荧光油墨在相同的激发条件下呈现相似的视觉亮度。然而，蓝色上转换荧光发射为“三光子”或“四光子”上转换进程，红色上转换荧光发射能级的电子布局大多源于更高能级的无辐射弛豫，这些不同的上转换发光进程决定了蓝、红光的上转换荧光效率普遍低于绿光上转换荧光效率。因此，制备油墨时须依据三基色荧光材料的发光效率比值对加入三色荧光油墨中的荧光颜料添加量进行调节。本研究以WPU/NH₂-ZIF-8为连接料，分别以质量分数为3%的红色UCPs、1%的绿色UCPs和2%的蓝色UCPs为颜料^[15]，制备三基色水性上转换荧光凹印油墨。

3.4.1 发光性能

三基色荧光油墨凹印实地色块（网点面积率为100%）的上转换荧光光谱（激发光功率密度为4.5 W/cm²）如图11所示。

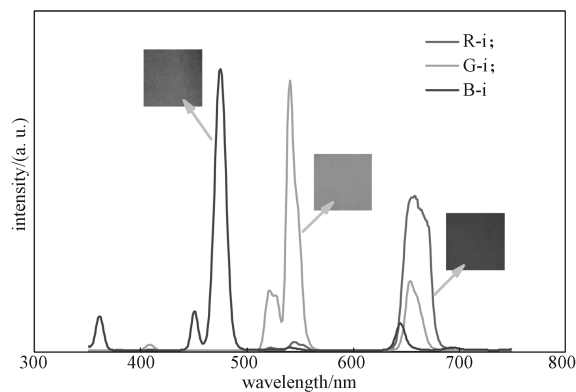


图11 R-i、G-i和B-i的上转换荧光光谱

Fig. 11 Up-conversion emission spectra of R-i, G-i, and B-i



彩图

从图 11 可以看出, 在相同的激发条件下, R-i、G-i 和 B-i 印品的荧光发射主波段范围分别为 600~700, 500~600, 400~500 nm, 且荧光强度在对应主波段的积分面积近似相等。结合印品在 980 nm 激光照射下的数码照片 (见插图), 说明制备的三基色油墨在激发光下能获得视觉亮度感知相当的 R、G、B 三色荧光。

3.4.2 流变行为

流变是研究油墨流动行为的一种有效方式, 反映包覆体系中颜料粒子在外力作用下的分散情况。三基色荧光油墨在恒温剪切下的流动行为如图 12 所示。

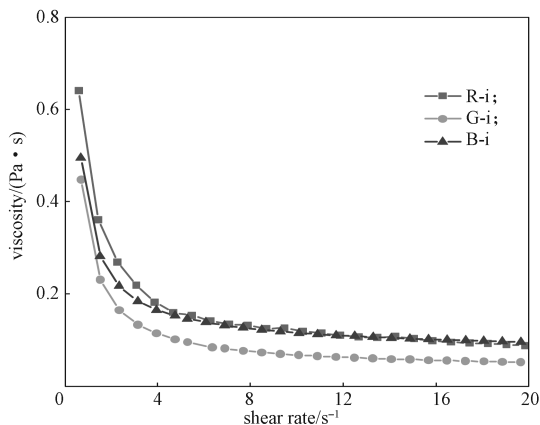


图 12 R-i、G-i 和 B-i 的黏度曲线

Fig. 12 Viscosity versus shear rate for R-i, G-i, and B-i

从图 12 可以看出, 油墨样品的零剪切黏度由大到小依次为 R-i、B-i、G-i, 即荧光材料的添加比例越高, 维系结构稳定的缠结点数量越多, 则分子间相互作用力更强, 体系黏度更大。三基色荧光油墨均为假塑性流体, 在 $0\sim 20\text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内呈现剪切变稀行为, 即黏度随剪切速率的增大先急剧降低后逐渐趋于稳定, 归因于长链分子的缠结、解缠结、延伸和取向。由于油墨的“剪切变稀”特性, 在高速印刷过程中剪切速率快, 其黏度降低, 流动性提高, 网穴中的墨滴更易转移, 从而实现小网点、细线条的清晰再现^[27]。

3.4.3 印刷适性

为了更好地呈现荧光的防伪特征, 荧光油墨不仅需要具备优异的发光性能, 其稳定性、印刷适性等还必须满足大规模、大批量、快速的实际印刷生产需求。油墨的分散稳定性是确保印刷质量稳定的前提, 印刷适性是衡量水性油墨质量的关键指标^[28]。

室温放置 30 d 后, 将 R-i、G-i 和 B-i 三基色荧光油墨分别置于 D65 光源 (分图左) 和 980 nm 激光 (分图右) 照射下进行观察, 数码照片如图 13 所示。从图中可以看出, 三基色荧光油墨的外观上无明显结块或沉降, 且上下层液面发光强度均一, 说明油墨体系较稳定。

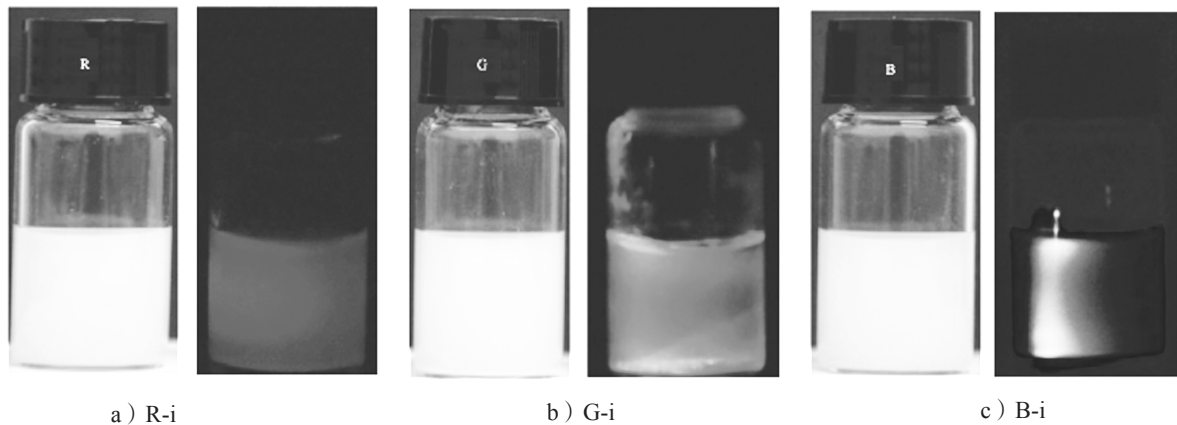


图 13 R-i、G-i 和 B-i 油墨在 D65 光源和 980 nm 激光照射下的数码照片

Fig. 13 Photographs of R-i, G-i, and B-i inks under D65 light and the 980 nm excitation

室温放置 30 d 后, R-i、G-i 和 B-i 荧光油墨黏度 (采用黏度杯测试) 分别为 32, 23, 28 s, 初干性依次为 25, 20, 22 mm/30 s, 附着牢度均大于 98%, pH 值分别为 8.42、8.66 和 8.84, 其性能均已达到水性凹印油墨的印刷适性要求^[29]。油墨附着力很强, 且未出现反黏和“假干”

现象, 说明体系中添加的少量 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 多孔材料对油墨的干燥性和印刷效果无明显影响。

3.5 包装防伪应用

防伪团花是以 $0\sim 0.1\text{ mm}$ 的渐变线宽, 弧度、疏密随机调节的线条形成的花朵图案, 目前广泛应



用于证券、票据、标签、高端礼盒等防伪领域的元素之一。团花精细复杂，利用线型的随机性、高精度以及图案造型的特殊性提高伪造难度，达到防伪目的。

本研究采用凹版制版打样机印制荧光标签，在标准光源（D65）下以及暗场条件下对标签进行 980 nm 激光照射，通过单反相机获取荧光图像（见图 14），运用荧光图像质量分析系统定量分析线属性。

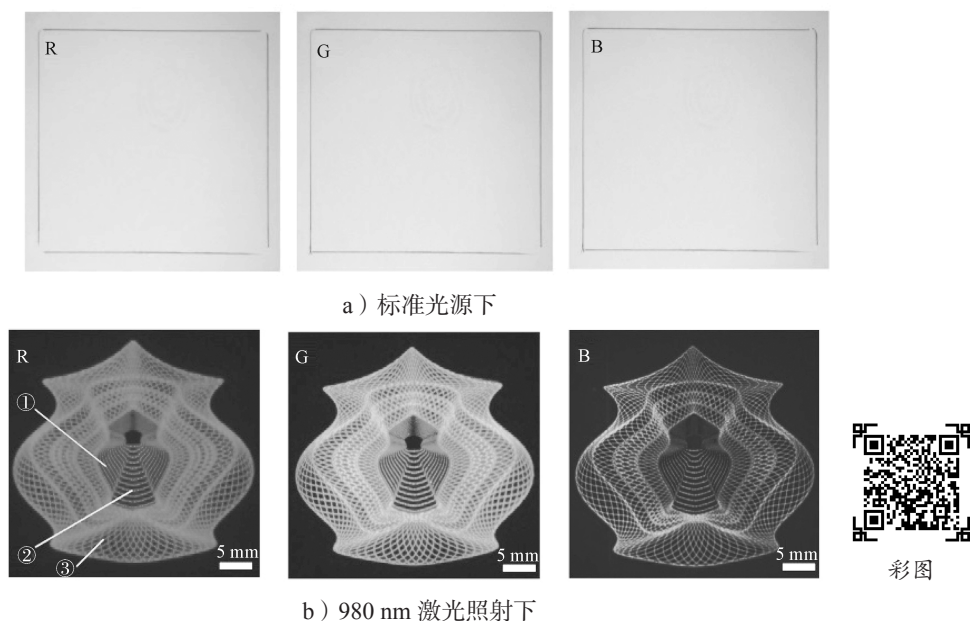


图 14 R、G 和 B 荧光标签分别在标准光源以及 980 nm 激光照射光下呈现的效果

Fig. 14 Patterns of R, G, and B luminescent labels under the standard condition and 980 nm excitation

从图 14 可以看出，制备的荧光标签在标准光源（D65）下显示无色，在 980 nm 激光照射下标签可呈现出色彩饱和度高、颜色明亮、线条粗细清晰可辨的团花图案，既具有良好的视觉效果，又能有效提高防伪信息的安全性。图 14b 中红色荧光团花①、②、③所指为不同线宽的 3 个典型区域，线宽均值依次为 43.513, 54.716, 108.320 μm ，线宽的测量值与理论值（分别为 40.000, 50.000, 100.000 μm ）接近（偏差低于 10%，测量误差低于 1%），具有较好的线条清晰度，能满足版纹防伪的精度需求。

4 结语

本研究运用一步快速合成法制备 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 三维多孔笼状结构晶体，通过原位聚合将 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 与酮肟交联改性，制备了改性 WPU 分散液，当体系中添加质量分数为 1% 的 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 晶体，改性 WPU 涂膜的水接触角增大 8° ，最大吸水率降低约 68%，初始分解温度升高约 20°C 。再以 $\text{NH}_2\text{-ZIF-8}$ 改性 WPU 分散液为连接料， NaYF_4 上转换晶体为颜料，采用优

化的油墨配方制备了三基色水性荧光油墨，该油墨具有良好的荧光性能、稳定性及印刷适性。结合版纹防伪，采用三基色水性荧光油墨印制的荧光标签，在 980 nm 激光照射下呈现出高精度的多色荧光团花图案。这种防伪标签继承了上转换荧光防伪的隐蔽性，印刷工艺防伪的安全性，同时具备一定的艺术展现力，在高端包装防伪领域有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHAO S C, GAO M, LI J F. Lanthanides-Based Luminescent Hydrogels Applied as Luminescent Inks for Anti-Counterfeiting[J]. Journal of Luminescence, 2021, 236: 118128.
- [2] YANG L, WANG Z X, ZHAO T, et al. Facile Synthesize of Upconversion $\beta\text{-NaYF}_4$ Capped with Waterborne Polyurethane Prepolymer for Packaging Anti-Counterfeiting[J]. Materials Express, 2018, 8(3): 199-210.
- [3] 谭海湖, 谢少文, 李娜, 等. 色彩可调 Yb, Er 共掺杂 NaYF_4 上转换荧光材料的合成及包装防伪应用[J]. 包装学报, 2018, 10(3): 16-24.

- TAN Haihu, XIE Shaowen, LI Na, et al. Synthesis of Yb, Er Co-Doped NaYF₄ with Tunable Up-Conversion Emission for Anti-Counterfeiting Application[J]. Packaging Journal, 2018, 10(3): 16–24.
- [4] BLUMENTHAL T, MERUGA J, STANLEY MAY P, et al. Patterned Direct-Write and Screen-Printing of NIR-to-Visible Upconverting Inks for Security Applications[J]. Nanotechnology, 2012, 23(18): 185305.
- [5] YAO W J, TIAN Q Y, LIU J, et al. Large-Scale Synthesis and Screen Printing of Upconversion Hexagonal-Phase NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺/Eu³⁺ Plates for Security Applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(26): 6327–6335.
- [6] YOU M, LIN M, WANG S, et al. Three-Dimensional Quick Response Code Based on Inkjet Printing of Upconversion Fluorescent Nanoparticles for Drug Anti-Counterfeiting[J]. Nanoscale, 2016, 8(19): 10096–10104.
- [7] ZHOU X, DENG J R, FANG C Q, et al. Preparation and Characterization of Lysozyme@Carbon Nanotubes/Waterborne Polyurethane Composite and the Potential Application in Printing Inks[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105600.
- [8] ZHU J T, WU Z M, XIONG D, et al. Preparation and Properties of a Novel Low Crystallinity Cross-Linked Network Waterborne Polyurethane for Water-Based Ink[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 161–168.
- [9] 沈一丁, 郭丹慧, 王海花, 等. 酮肼交联改性水性聚氨酯 / 聚丙烯酸酯的制备与性能研究 [J]. 陕西科技大学学报 (自然科学版), 2016, 34(5): 77–82.
SHEN Yiding, GUO Danhui, WANG Haihua, et al. Study on Properties and Synthesis of Ketone Hydrazine Crosslinking Modified Waterborne Polyurethane/Polyacrylate Emulsion[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology (Natural Science Edition), 2016, 34(5): 77–82.
- [10] CAI Q, HUANG J M, WENG R, et al. Preparation and Surface Properties of Silicon-Containing Waterborne Polyurethane Functionalized with Fluorine-Containing Acrylate and Micro-Nano Silica[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2018, 33(1): 233–241.
- [11] LEE C R, JEONG E Y, JO N J. Waterborne Polyurethane Acrylic Copolymer for Anti-Corrosion Resin[J]. Polymer Korea, 2018, 42(2): 320–329.
- [12] GAO X Y, MAO Y, NI L L, et al. Comparative Study of Reinforcement of Nano-SiO₂ Modified by Poly(Propylene Glycol) Phosphate Ester Versus Oleic Acid for Waterborne Polyurethane[J]. Materials Research Express, 2018, 5(6): 065316.
- [13] 欧阳思, 任长靖, 程 俊, 等. TiO₂/ 石墨烯纳米复合材料对 UV 固化水性聚氨酯的改性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12): 13–19.
OUYANG Si, REN Changjing, CHENG Jun, et al. Modification of UV Waterborne Polyurethane by TiO₂/ Graphene Composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(12): 13–19.
- [14] CHEN S Y, GUO L H, DU D X, et al. Waterborne POSS-Silane-Urethane Hybrid Polymer and the Fluorinated Films[J]. Polymer, 2016, 103: 27–35.
- [15] YANG L, WANG Z X, FAN S H, et al. Color Halftone Quick Response Code Based on Gravure Printing of Upconversion Hexagonal-Phase NaYF₄ Crystals for Multilevel Anti-Counterfeiting[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2019, 11(4): 451–463.
- [16] XIAO F, WANG B, HU X Y, et al. Thin Film Nanocomposite Membrane Containing Zeolitic Imidazolate Framework-8 via Interfacial Polymerization for Highly Permeable Nanofiltration[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 83: 159–167.
- [17] ISANEJAD M, ARZANI M, MAHDAVI H R, et al. Novel Amine Modification of ZIF-8 for Improving Simultaneous Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions Using Supported Liquid Membrane[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 225: 800–809.
- [18] YU Y T, ZHANG Q S, LI P, et al. Synthesis of N-[(1, 1-Dimethyl-2-Acetyl)Ethyl]-β-Dihydroxyethylamine and Study of the Kinetics of the Michael Addition Reaction of Diacetone Acrylamide with Diethanolamine[J]. Research on Chemical Intermediates, 2009, 35(2): 209–217.
- [19] SAMADI-MAYBODI A, GHASEMI S, GHAFARI-RAD H. Application of Nano-Sized Nanoporous Zinc 2-Methylimidazole Metal-Organic Framework for Electrocatalytic Oxidation of Methanol in Alkaline Solution[J]. Journal of Power Sources, 2016, 303: 379–387.
- [20] YU S W, LI S C, HUANG S L, et al. Covalently Bonded Zeolitic Imidazolate Frameworks and Polymers with Enhanced Compatibility in Thin Film Nanocomposite Membranes for Gas Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540: 155–164.
- [21] CHEONG L Z, WEI Y Y, WANG H B, et al. Facile Fabrication of a Stable and Recyclable Lipase@Amine-Functionalized ZIF-8 Nanoparticles for Esters Hydrolysis and Transesterification[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(8): 1–11.
- [22] MD NORDIN N A H, RACHA S M, MATSUURA T, et al. Facile Modification of ZIF-8 Mixed Matrix

- Membrane for CO₂/CH₄ Separation: Synthesis and Preparation[J]. RSC Advances, 2015, 5(54): 43110–43120.
- [23] WONG K C, GOH P S, ISMAIL A F. Thin Film Nanocomposite: The Next Generation Selective Membrane for CO₂ Removal[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(41): 15726–15748.
- [24] LIU H, GAO S W, CAI J S, et al. Recent Progress in Fabrication and Applications of Superhydrophobic Coating on Cellulose-Based Substrates[J]. Materials, 2016, 9(3): 124.
- [25] HU L, JIANG P P, BIAN G, et al. Effect of Octa(Aminopropyl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (OapPOSS) Functionalized Graphene Oxide on the Mechanical, Thermal, and Hydrophobic Properties of Waterborne Polyurethane Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(6): 44440.
- [26] YANG H C, GUO X J, CHEN R R, et al. Enhanced Anti-Biofouling Ability of Polyurethane Anti-Cavitation Coating with ZIF-8: A Comparative Study of Various Sizes of ZIF-8 on Coating[J]. European Polymer Journal, 2021, 144: 110212.
- [27] 黄 璠. CL-20、TATB 基复合装药结构的 3D 打印成型及安全性研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2019.
- HUANG Jin. Study on 3D Printing Forming and Safety of CL-20 and TATB Matrix Composite Charge Structure[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2019.
- [28] 曾 慧, 张诗浩, 谢 勇, 等. 聚噻吩基导电油墨的制备及其印刷适性研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(3): 58–67.
- ZENG Hui, ZHANG Shihao, XIE Yong, et al. Preparation of Polythiophene-Based Conductive Ink and Its Printability[J]. Packaging Journal, 2019, 11(3): 58–67.
- [29] 张 彪, 胡更生, 李 阳. 凹版水性油墨的制备及印刷适性分析 [J]. 现代涂料与涂装, 2012, 15(1): 19–21.
- ZHANG Biao, HU Gengsheng, LI Yang. Preparation and Printability Analysis of Intaglio Water-Based Ink[J]. Modern Paint & Finishing, 2012, 15(1): 19–21.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation of High-Performance Waterborne Up-Conversion Fluorescent Inks for Packaging Anti-Counterfeiting Application

YANG Ling, ZHU Fengli, TAN Haihu, WANG Fan, WANG Zhengxiang, LIU Yuejun

(Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The amino-modified zeolitic imidazolate framework crystals, synthesized by the one-step synthesis method, were introduced into the waterborne polyurethane (WPU) matrix in situ for preparing self-crosslinking WPU dispersion combined with modification of ketone-hydrazine crosslinking. Water-based gravure printing inks were formulated with hydrothermal synthesized rare-earth-doped NaYF₄ up-conversion crystals as the pigments and the obtained WPU dispersion as the binder, and their applications in anti-counterfeiting packaging were discussed. The results showed that the water resistance and thermal stability of the WPU coating film with composite modification were improved obviously, and trichromatic inks also presented satisfactory printability and stability. In addition, the obtained anti-counterfeiting labels were invisible in natural light and could produce a fine guilloche with multicolor fluorescence under the 980 nm excitation. Therefore, the comprehensive anti-counterfeiting technology was achieved by combining high-performance waterborne up-conversion fluorescent inks with the anti-counterfeiting printing processes, providing new ideas for the eco-friendly and high-end packaging anti-counterfeiting.

Keywords: packaging anti-counterfeiting; up-conversion fluorescence; waterborne polyurethane; zeolitic imidazolate framework-8 crystals