

# 荧光油墨在防伪领域的研究进展

贾丹丹 樊晶晶 熊泽宇 魏士文 叶卉荣 陈良哲 张荣荣\*

(电子信息工程学院 荆楚理工学院 中国荆门 448000)

**摘要:** 随着商品经济的蓬勃发展,造假现象层出不穷,为了防止造假现象蔓延,防伪技术应运而生,而荧光防伪油墨就是其中一种。本文从荧光防伪材料入手,简要介绍荧光防伪油墨,综述不同种类的荧光防伪材料的工作原理、使用场景和制备方法以及国内外防伪材料的研究进展,还对目前防伪材料在油墨中的应用进行总结,综合荧光防伪油墨的各种优点,对荧光防伪油墨在印刷和防伪领域的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 油墨; 荧光材料; 防伪; 包装

## 0. 引言

近年来,随着数码相机、扫描仪和打印机等家用数码设备的出现和发展,造假者可以利用这些家用设备生产高质量的假货,使得假冒伪劣产品层出不穷,扰乱市场的同时牟取暴利。造假者不仅侵犯了他人的版权,而且对社会的经济造成了极大的危害。目前,常用的防伪技术主要有纸张防伪、激光全息防伪、化学防伪等,然而这些防伪手段有迹可循,容易仿制。因此,开发新型防伪技术至关重要。从材料的角度来看,具有明显化学、物理和光学特性的功能材料本身不易被复制,因而符合防伪技术的应用要求。荧光油墨防伪作为一种新型的防伪技术,利用荧光油墨难以被复制的特性而被广泛应用于纸币、证券、公文、高档的烟、酒、化妆品包装、广告宣传印刷等领域<sup>[1]</sup>。鉴于此,有必要对荧光防伪油墨进行简介,并综述其研究进展。

## 1. 荧光防伪油墨简介

### 1.1 油墨简介

油墨是印刷过程中的重要材料,属于印刷五要素之一,主要由颜料、填料、连结料、助剂和溶剂等组成,可以通过均匀混合的方法制成。油墨在印刷过程中,通过机械或喷绘的方式转移至承印物表面,以此表现所需要传达的图文信息,主要应用于书刊、报纸、商品包装、票证及各种证券票据等各种印刷品。在印刷的过程中,油墨是表现图文信息的重要要素,在印刷过程中作用至关重要,这主要是因为油墨的质量决定印刷品上图文信息的清晰程度、色调、阶调等。随着社会的高速发展,各行各业对于印刷的要求也越来越多,尤其在防伪领域的应用<sup>[2]</sup>。

### 1.2 荧光防伪油墨

荧光油墨通过在普通油墨中添加荧光物质,按照油墨的外观颜色分为无色荧光油墨和有色荧光油墨。

#### 1.2.1 无色荧光防伪油墨

无色荧光防伪油墨又可以称隐形油墨<sup>[3]</sup>,通常情况下肉眼所视为无色或者白色,在承印物的表面不显示颜色,但是通过不同的光源照射,承印物表面会呈现出不同的颜色,这类油墨适用于各种高端产品的防伪,例如奢侈化妆品、票证、药品及烟酒、证书、证件等<sup>[4]</sup>。荧光油墨是一种特殊的墨水,它在紫外线照射下(2000-400nm)发出可见光(400-800nm),根据激发的波长分为长波和短波。短波紫外荧光墨水驱动波长为 254nm,长波紫色荧光墨水驱动波长为 365nm,可分为三种类型的改变颜色:无色、有色和变色<sup>[5]</sup>。国内生产的无色荧光油墨适用于纸张、各种产品的塑料薄膜、金属表面、玻璃和橡胶等材料,可选用胶印、凸印、丝印、凹印等方式进行印刷<sup>[6]</sup>。即便是同类型的油墨,由于印刷生产、防伪设计、纸张选择等方面的差异,油墨标记与荧光效果也有很大的区别。

#### 1.2.2 有色荧光防伪油墨

有色荧光防伪油墨是指在特殊光源刺激下,吸收特定波长的光并发出可见的光的荧光防伪油墨,与其他油墨一样,荧光油墨将荧光颜料与溶剂、聚合物树脂粘合剂和添加剂混合并研磨制成,因此,不同的配方可以产生不同的荧光油墨。荧光颜料是一种特殊的发光材料,它通过吸收太阳光的方式存储能量,然后以热的形式表达,

并以可见光的形式发出能量<sup>[8]</sup>。典型的有色荧光防伪油墨就是将荧光颜料与其他油墨所需的材料混合研磨而得<sup>[9]</sup>。有色荧光油墨材料在自然光下的颜色与紫外线照射的荧光色相同,主要的颜色有红,绿,黄等<sup>[10]</sup>。纸钞印刷中便是使用有色荧光防伪油墨的,在验钞机或紫外线下,荧光防伪油墨所表现的颜色与油墨的原始颜色相同<sup>[11]</sup>。

## 2. 荧光防伪材料

### 2.1 有机荧光材料

有机荧光材料种类繁多,可以分为有机小分子和有机高分子荧光材料。有机小分子发光材料主要构成由共轭杂环和各种发色团,这种材料的结构容易调整,它们被广泛用于 DNA 诊断、荧光涂料、染料、机电致发光器件等领域。然而小分子发光材料在使用过程中容易发生荧光猝灭等问题。

有机高分子材料通常分为三类:侧链型、完全共轭的主链型、部分共轭的主链类型。现有研究的高分子发光材料大多数是共轭聚合物,共轭聚合物当中比较流行的有聚苯、聚噻吩、聚三苯胺及其衍生物等。IANG<sup>[12]</sup>等以乙二胺和磷酸为原料,利用溶剂热法制备了磷光碳点(P-CDs),如图 1 所示,该 P-CDs 在 365 nm 激光照射后可产生长余辉发光,持续时间约为 10s,将 P-CDs 打印的防伪标签加热处理后,利用图案显示差异性实现了信息加密与解密,实现了在防伪和加密上的应用。封伟课题组<sup>[13]</sup>利用 F、P 掺杂聚合物碳点的长余辉发光特性,与下转换发光材料组合,用于条形码和防伪标签。

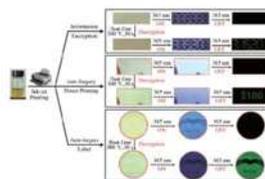


图 2.1 用室温磷光碳点做基础的荧光防伪应用

### 2.2 无机荧光材料

常见的无机荧光材料包括基于硫化物、铝酸盐、氧化物和稀土等。碱土金属硫化物是一种具有广泛应用的发光基质材料,如 CaS 和 SrS 被二价镧  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂后,会被蓝光有效激发并发出红光。在铝酸盐的荧光材料中,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是常用的发光基板,刘阁等<sup>[14]</sup>采用水热沉淀法合成了  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ ,研究发现:荧光粉样品的发射带在 615-683nm 的波长范围内,最大发射峰的波长位于 655nm。稀土离子可表现出独特的荧光特性,通过配体的作用可增强其荧光强度,因此稀土配合物的研究对荧光材料也有很大的作用。Zhang Jun 等<sup>[15]</sup>使用具有荧光发光潜能的 MIL-100(In)@  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  改性后的薄膜实现室温下硫化氢的荧光增强检测,该探头可在 MIL-100(In)膜上实现多色防伪图案。碳点和石墨量子点也是近年来荧光防伪材料领域的热点之一<sup>[16,17]</sup>。王小慧等人<sup>[18]</sup>利用壳聚糖脱水碳化后形成碳量子点,制备出一种食品级的荧光油墨,可以发射较强的蓝色荧光,具备很好的水溶性以及很低的毒性,可以广泛应用于食品包装的防伪中。

### 2.3 高分子荧光防伪材料

高分子荧光材料将荧光物质引入聚合物主链中, 以此获得荧光性能。与荧光小分子材料相比, 荧光高分子是一种新型功能材料, 从现有研究中, 高分子荧光材料的发光性能和导电性能良好, 主要原因在于: 发色团中可以化学键的形式与高分子结合, 发色团分布均匀, 含量稳定。

聚合物荧光材料主要有两种, 一种是有机高分子发光材料, 另一种是稀土高分子荧光材料。有机高分子发光材料具有很多优点, 如热稳定性高、玻璃化转变温度高、不需要复杂的设备等, 因此可以降低器件的制造成本, 实施大面积生产<sup>[19]</sup>。陆瑞才<sup>[20,21]</sup>等人将 SMA 与 2-氨基苯并咪唑反应, 经脱水闭环制得聚苯乙烯马来酰亚胺聚合物(SMI)具有不错的荧光效果。现有报道尚有许多关于含杂环荧光基团和马来酰亚胺聚合物单体的荧光聚合物的研究, 其中使用活性自由基聚合方法-可逆加成断裂链转移聚合将萘环咪唑、咪唑环或咪唑环结构引入聚合物链端, 可以合成一类端基型荧光高分子材料。

### 3. 荧光防伪油墨在防伪印刷中的应用

#### 3.1 票证印刷

目前, 各种证书和票据广泛使用了显性/隐性荧光油墨<sup>[22,23]</sup>, 如 1984 年发行的“1984 年中日青年友谊党”, 是中国第一套印有荧光防伪油墨的邮票, 它使用黄色的荧光防伪油墨。我国第一套使用无色荧光防伪油墨印刷的邮票是 2002 年发行的“青海湖”, 这套邮票的穿孔周围有白色的部分, 这个部分在紫外线的激发下可以发出红色荧光, 因此来进行防伪。

#### 3.2 产品商标印刷

采用荧光防伪油墨进行产品商标印刷, 并且以独特、新颖、独特的包装吸引了大众已经是目前印刷防伪的主要内容, 并且荧光所产生的特殊效果不仅可以使产品和包装看起来十分新颖, 还可以为特殊的产品带来防伪效果。苏绮钿<sup>[24]</sup>等利用自制的稀土基荧光粉制备了一系列透明的塑料薄膜防荧光油墨样品。他们的这个实验获得了透明的荧光防伪油墨, 因此荧光防伪油墨广泛应用于酒、香烟、化妆品等高端产品的透明塑料薄膜包装上的防伪。目前, 国内市场通过印刷鲜明的图案和荧光防伪油墨的结合, 更加关注产品商标的独特性, 而国外专利则更多地集中在文件的安全印刷和产品商标本身上。

#### 3.3 纸钞印刷

纸钞行业用了大量的特殊油墨进行防伪, 最早的荧光墨水诞生于 1950 年, Dame 公司使用荧光色素制造荧光墨水, 而后美国在 1990 年首先将印有荧光墨水的缩影应用到大多数美元钞票上, 从那以后, 世界上许多国家都采用这种方法进行货币防伪。在中国的第五套人民币 100 元和 20 元中, 第一次看到“100”和“20”两个字是在无色荧光油墨和有色荧光油墨在特定波长的紫外线下印刷的。中国的第五套人民币<sup>[25]</sup>使用彩色荧光墨水 and 无色荧光墨水打印图案。

### 4. 结论与展望

随着社会各种各样的需求, 科研者们研究荧光材料的种类越来越多, 研究也越来越深入。防伪作为一个行业开始独立快速发展, 荧光防伪油墨及其构成材料是防伪技术的重要的分支, 涉及化学、光学、电磁学, 光谱学技术, 计算机技术, 印刷技术等诸多领域, 属于跨多个领域学科。荧光防伪油墨的应用也越来越多, 越来越广泛, 我国的荧光防伪材料研究进展飞速进行, 许多荧光防伪油墨不仅能够对证券、钞票、产品商标上很好的防伪, 也能在人们日常的生活中的医药、烟酒、特色包装上做到很好的防伪。但就目前的社会趋势, 绿色环保是人们倡导的理念, 在荧光材料上还需要多发掘, 而且在荧光防伪油墨上也需要不断改进和发展, 同时也应关注国内外荧光防伪油墨的发展趋势, 将更全面更好的防伪油墨应用在方方面面。

#### 参考文献:

[1] 李永梅, 向华, 林木雄等. 市售荧光油墨的初步研究[J]. 中国防伪报道, 2019(05):82-88.

[2] 王猛. LaF<sub>3</sub>:Eu, Tb 荧光纳米粉末的制备及其在手印显现中的应用[J]. 中国刑警学院学报, 2015 (2) :56-58.

[3] 孙建新. 新型紫外荧光防伪油墨的研制及其印刷适性的研究[D]. 解放军信息工程大学, 2001.

[4] 王小慧, 梁梓承, 孙润仓等. 一种生物质荧光油墨及其制备方法和应用: 中国, 105802343A[P]. 2016-07-27.

[5] 赫付涛, 朱维维, 李寒梅等. 发光防伪与加密功能材料研究进展[J]. 化学研究, 2019, 30(03):221-230.

[6] 杜金鹏, 白琳, 王锦等. 纸张对荧光油墨荧光性能的影响[J]. 印刷杂志, 2002(12):64-66.

[7] 陶小伟, 包贤敬, 钟云飞. 基于无色荧光油墨的彩色印刷图像防伪技术研究[J]. 广东印刷, 2015(06):45-48.

[8] Sasakura K, Hanaoka K, Shibuya N, et al. Development of a highly selective fluorescence probe for hydrogen sulfide[J]. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133:18003-18005

[9] 赫付涛, 朱维维, 李寒梅等. 发光防伪与加密功能材料研究进展[J]. 化学研究, 2019, 30(03):221-230.

[10] 肖熙. 防伪墨水功能化学材料的应用[J]. 科技风, 2018(02):5.

[11] 蔺让霞. 有色荧光油墨使用经验谈[J]. 印刷技术, 2016(15):40-41.

[12] JIANG K, WANG Y, CAI C, et al. Conversion of carbon dots from fluorescence to ultralong roomtemperature phosphorescence by heating for security applications[J]. Advanced Materials, 2018:1800783.

[13] LONG P, FENG Y, CAO C, et al. Self-protective roomtemperature phosphorescence of fluorine and nitrogen codoped carbon dots[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(37):1800791.

[14] 刘阁, 梁家和, 邓兆祥等. 新型红色荧光粉 Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的合成和发光性能研究[J]. 无机化学学报, 2002(11):1135-1137.

[15] 张骏, 刘芳, 甘久林等. 基于金属有机框架薄膜材料的硫化氢气体荧光增强型探针和图案防伪(英文)[J]. Science China, Materials, 2019, 62(10):1445-1453.

[16] 聂辉, 李敏杰, 鞠博等. 两类荧光可调碳点的制备及在防伪油墨上的应用[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(02):293-298.

[17] 颜磊, 喻彦林. 微波辅助荧光碳量子点制备及其在防伪墨水中应用[J]. 中国刑警学院报, 2018(06):112-116.

[18] 王小慧, 梁梓承, 孙润仓等. 一种生物质荧光油墨及其制备方法和应用: 中国, 105802343A[P]. 2016-07-27.

[19] BRADLEY D, et al. Efficient light two emitting diodes based on polymers with high electron affinity[J]. Nature, 1993: 628.

[20] 陆瑞才, 夏平, 王康成. 2-氨基苯并咪唑改性苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)的研究[J]. 中国农业大学学报, 2002, 7(4) :9-12.

[21] 胡丽华, 周弟, 纪顺俊等. N-二硫代吡啶甲酸酯的合成及其荧光性能研究[J]. 化学工程师, 2007, 137(2) :55-57.

[22] 周晓庆, 陆涛, 焦强. 基于 QR 码的药品防伪系统[J]. 计算机与现代化, 2015, 233(01):122-126.

[23] 王红伟. 荧光油墨的应用现状与发展前景[J]. 印刷杂志, 2014(1): 47-50.

[24] 苏绮钿, 向华, 蔡锦等. 一种透明荧光防伪印油的研制[J]. 包装工程, 2017, 38(15):207-212.

[25] 夏希鼎. 防伪印刷的最高境界——钞票防伪技术[J]. 广东印刷, 2010(04):46-48.

通讯作者: 张荣荣(79276383@qq.com)

基金项目: 大学生创新创业训练计划(S202111336016, KC2021020), 荆楚理工学院科研项目(Y202102)