

Nghiên cứu chế tạo chất phát quang Nhôm Tris-8 Hydroxy Quinoline (Alq₃) dùng cho mực in offset bảo mật

Research on Fabricating Luminescent Substance of Aluminum Tris-8 Hydroxide Quinoline (Alq₃) for Offset Security Ink

Trần Minh Thế¹, Vũ Quang Ninh¹, Trần Văn Thắng^{2,*}

¹Trung tâm Kỹ thuật tài liệu nghiệp vụ, H57, Tổng cục IV, BCA - Số 145 Chiến Thắng, Tân Triều, Thanh Trì, Hà Nội

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Đến Tòa soạn: 06-7-2017; chấp nhận đăng: 25-01-2018

Tóm tắt

Mực in offset không màu phát quang có ứng dụng quan trọng tạo nên yếu tố bảo mật cho các sản phẩm in ngày càng được ứng dụng rất phong phú. Trong thành phần mực, pigment phát quang quyết định tính chất bảo mật của mực. Một trong những pigment phát quang được sử dụng nhiều là nhôm tris-8 hydroxy quinoline (Alq₃). Đặc điểm của Alq₃ là dưới nguồn ánh sáng kích thích UV 365nm, Alq₃ hấp thụ và phát quang bước sóng từ 510nm-520nm. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu, chế tạo, xác định cấu trúc của Alq₃ sao cho có độ bền nhiệt, khả năng phát quang cao và kích thước hạt Alq₃ nằm trong khoảng 5µm. Bằng việc khống chế các yếu tố công nghệ (chọn Na₂CO₃ là chất tạo môi trường kiềm PH=8 cho phản ứng, CH₃OH là dung môi hòa tan qH, ...) của phản ứng tổng hợp Alq₃ với các phương pháp phân tích hiện đại đã tổng hợp được tinh thể Alq₃ có kích thước hạt chủ yếu nằm trong khoảng 5 µm, có độ tinh khiết 95%-98% phù hợp để làm pigment chế tạo mực in offset bảo mật. Trên cơ sở Alq₃ tổng hợp được đã chế tạo được mực in offset bảo mật từ 10% khối lượng Alq₃ có độ nhớt 24.430 Pa.s, có cường độ phát quang tương đương với cường độ phát quang của mực SICPA-Thụy sỹ nhưng có bước sóng phát quang 514.432 nm, khác bước sóng phát quang của mực Thụy sỹ là 580.086nm.

Từ khoá: Mực in offset, pigment, nhôm tris-8 hydroxy quinoline (Alq₃), phát quang, bảo mật.

Abstract

Having important application to bring security factor for printing products, fluorescent colorless offset printing ink is more and more widely applied. Among the substances of content, fluorescent pigment determines the security property for this kind of ink. One of the most widely used fluorescent pigments is tris-8 hydroxy quinoline aluminum (Alq₃). The characteristic of Alq₃ is absorbing and emitting 510 to 520nm wavelength under 365nm UV light source. This article presents the results of research, fabrication and determination of Alq₃ structure to ensure that the thermal stability, high fluorescence and particle size within 5 µm. By controlling the technological factors (Na₂CO₃ selected as the alkalic medium at PH as 8 for the reaction, CH₃OH selected as the dissolving solvent of qH, ...) for the Alq₃ synthesis reaction with modern analytical methods, the authors synthesized Alq₃ with crystal particle size mainly around 5 µm, the purity 95% -98% that is quite suitable as the pigment for security offset printing ink fabrication. Based on Alq₃ synthesized, it is fabricated security offset printing ink from Alq₃ amount 10% in weight with its viscosity as 24,430 Pa.s, fluorescent intensity the same as SICPA-Swiss ink but its wavelength as 514,432 nm quite different from the wavelength of SICPA-Swiss ink as 580,086nm.

Keywords: Offset printing ink, pigment, Aluminum Tris-8 Hydroxide Quinoline(Alq₃), luminescent, security

1. Giới thiệu

Nhôm tris 8-hydroxy quinoline (Alq₃) lần đầu tiên được sử dụng vào năm 1987 bởi Tang và Van Slyke với ứng dụng phổ biến làm chất phát quang hiệu quả trong các thiết bị phát sáng hữu cơ (OLED). Việc phát hiện ra diot phát sáng hữu cơ dựa trên nền nhôm tris 8-hydroxy quinoline là một bước đột phá công nghệ quan trọng trong nhiều thập kỷ nghiên cứu

về ứng dụng trong phương tiện truyền thông quang học hữu cơ và các thiết bị quang điện. Tính chất quang học của Alq₃ gồm tính chất hấp thụ tia cực tím UV và tính chất phát ra ánh sáng trong vùng nhìn thấy với cường độ phát xạ rất cao và ổn định [1,2,3]. Ở Việt Nam, hiện tại chưa có công trình nào công bố phương pháp nghiên cứu chế tạo Alq₃ để ứng dụng mà chỉ nhập nguồn Alq₃ sẵn có trên thị trường ứng dụng trong chế tạo các thiết bị đèn OLED. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày nội dung nghiên cứu, chế tạo, xác định cấu trúc và tính chất quang học của

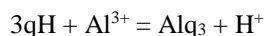
*Địa chỉ liên hệ: (+84) 913.510016

Email: thangcnin@yahoo.com

Alq₃[4,5,6] nhằm ứng dụng trong chế tạo mực in offset bảo mật [7,8].

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tổng hợp Alq₃: Alq₃ được tạo thành từ phản ứng trao đổi giữa 8-hydroxy quilonin (qH) với một nguồn ion Al³⁺ theo phương trình phản ứng:



Đặc điểm của phản ứng: qH hầu như là không tan trong môi trường nước ether, dễ tan trong môi trường ancol và axit như: CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃COOH... Trong đó, qH dễ tan hơn cả trong môi trường CH₃OH. Mặt khác, đây là phản ứng hai chiều, để thu được lượng kết tủa lớn nhất, cần tiến hành cho phản ứng chuyển dịch theo chiều từ trái sang phải. Do đó, phản ứng được thực hiện trong môi trường kiềm (PH>7), môi trường kiềm có thể được tạo bởi một số dung dịch như Na₂CO₃, NH₄OH... Trong phạm vi bài báo này lựa chọn Na₂CO₃ là chất tạo môi trường kiềm và PH của phản ứng bằng 8, nhận biết bằng giấy đo chỉ thị PH, CH₃OH là dung môi hòa tan qH, nguồn Al³⁺ được lấy từ nguồn Al(NO₃)₃.9H₂O hoàn tan trong nước cất hai lần. Kết tủa tạo ra được rửa bằng nước cất một lần đến môi trường trung tính, lọc kết tủa sấy khô ở nhiệt độ 80°C đến khối lượng không đổi.

Như vậy, nguyên liệu tổng hợp Alq₃ gồm qH, CH₃OH, Al³⁺, Na₂CO₃, nước cất một lần, nước cất hai lần.

2.1. Nguyên vật liệu

a. 8-Hydroxy-quinoline (C₉H₇NO)- 99%: viết tắt: qH; xuất xứ Đức - loại hộp nhựa 1kg.

b. Aluminum nitrate nonahydrate (Al(NO₃)₃.9H₂O) - 98%: xuất xứ Đức - loại hộp nhựa 500g.

c. Methanol(CH₃OH): xuất xứ Việt Nam - loại can nhựa 25 lít.

d. Natri cacbonat(Na₂CO₃): xuất xứ Đức - loại hộp nhựa 500g.

e. Nước cất một lần (H₂O): xuất xứ Việt Nam

f. Nước cất hai lần (H₂O): xuất xứ Việt Nam

g. Mực trắng trong suốt: xuất xứ hãng siegwek- Đức (dùng chế tạo mực in bảo mật – mực 3.6)

i. Mực không màu phát quang mã mực 3NY1092 hãng sản xuất Sicpa- Thụy Sĩ

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang tia X (phổ PL) đo cường độ phát quang của pigment tại phòng thí nghiệm Nano Quang-Điện tử (LaNopel),

Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JEOL TEM 5410 NV của Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại-trên máy quang phổ kế hồng ngoại FTIR 4010 (Đức) tại phòng thí nghiệm bộ môn Hóa dầu, Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Phương pháp chế tạo mực in offset phát quang bằng máy nghiền ba trục-SDY2000-Hãng buhler Thụy sỹ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol /mol qH/Al³⁺ đến khả năng tạo kết tủa khi giữ nguyên nồng độ ion Al³⁺, tăng nồng độ qH

Năm mẫu kết tủa được tạo thành từ phản ứng bằng cách giữ nguyên khối lượng Al(NO₃)₃ là 8,7g; tăng khối lượng qH từ 10,1g đến 20,1g sau khi đem phân tích khối lượng kết tủa, kết quả phân tích được thể hiện trong bảng 1 dưới đây:

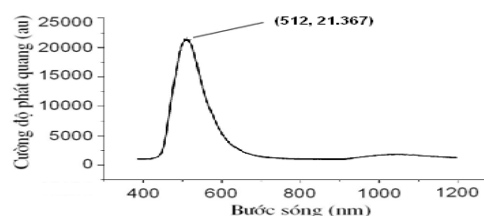
Bảng 1. Khối lượng kết tủa thu được khi giữ nguyên nồng độ Al³⁺, tăng nồng độ qH

TT	Lượng qH (gam)	Lượng Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (gam)	Tỷ lệ mol/mol qH/Al ³⁺	Lượng kết tủa (gam)
1	10,1	8,7	3,00/1	8,06
2	12,6	8,7	3,75/1	9,17
3	15,1	8,7	4,50/1	10,56
4	17,6	8,7	5,25/1	11,44
5	20,1	8,7	6,00/1	11,44

Tại tỷ lệ tối ưu mol/mol qH/Al³⁺= 5,25/1, kết tủa thu được là lớn nhất. Tỷ lệ kết tủa thu được so với lý thuyết là 107,5%.

Kết quả trên cho thấy lượng kết tủa thực tế của phản ứng lớn hơn so với lượng kết tủa tính theo lý thuyết là 7,5%. Điều này được giải thích là do khi sấy khô kết tủa đến khối lượng không đổi nhưng có thể vẫn còn thành phần ẩm chưa bay hơi hết.

3.2. Khảo sát cường độ phát huỳnh quang của Alq₃



Hình 1. Cường độ phát huỳnh quang của mẫu Alq₃ ứng với tỷ lệ mol/mol qH/Al³⁺ tối ưu

3.3. Hình dạng và kích thước hạt kết tủa tris 8-hydroxy quinoline aluminum (Alq₃)

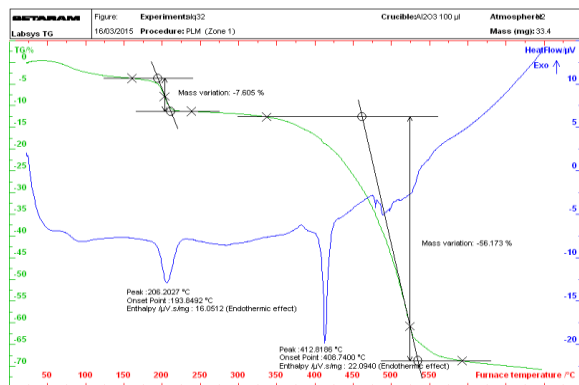


Hình 2. Ảnh chụp SEM mẫu Alq₃ phóng đại 5000 lần

Từ kết quả chụp SEM cho thấy Alq₃ gồm nhiều mảng kết khối lớn, phân bố không đều, kích thước nằm trong dải từ 100 nm đến 10 μm (ô khoan bên trái), kích thước hạt chủ yếu là nằm trong khoảng 5 μm (ô khoan bên phải). Điều này chứng tỏ Alq₃ thu được phù hợp để làm pigment chế tạo mực in offset.

3.4. Độ tinh khiết của sản phẩm:

Kết tủa sau khi được sấy khô đến khối lượng không đổi, Phân tích nhiệt bằng phương pháp TGA. Nhiệt độ quét từ 25-900°C, tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút



Hình 3. Đường cong TGA của Alq₃

- Giai đoạn 1: ở nhiệt độ dưới 160°C, độ giảm khối lượng chậm và đạt 5% khối lượng mẫu tại 160°C. Đây là quá trình bay hơi của nước ẩm có trong mẫu Alq₃

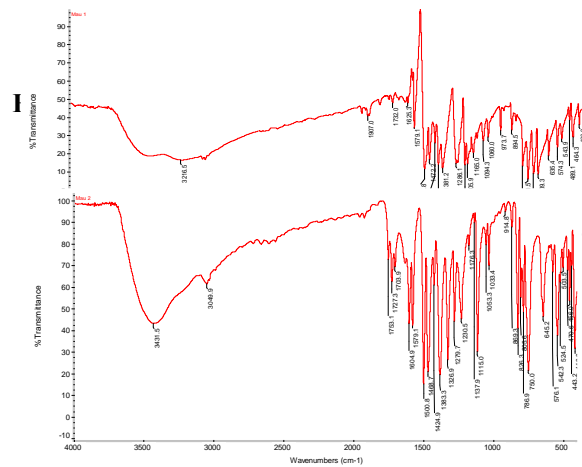
- Giai đoạn 2: từ 160°C đến khoảng 250°C, độ giảm khối lượng nhanh trong vùng nhiệt độ 180°C đến 225°C và xuất hiện một pic thu nhiệt trên đường cong entanpy tại 206,2°C. Độ giảm khối lượng mẫu trong giai đoạn này là 7,605%. Với khối lượng giảm sụt như vậy có giá trị tính được bằng khối lượng của 2 phân tử nước trong mẫu

- Giai đoạn 3: từ nhiệt độ 250°C đến 600°C. Đây là quá trình thu nhiệt mạnh tại nhiệt độ 412,8°C, độ giảm khối lượng mẫu so với ban đầu là khoảng

56,173%. Khi tăng nhiệt từ 600°C trở lên thì khối lượng mẫu không thay đổi. Giải thích về sự sụt giảm khối lượng trong giai đoạn này đó là do quá trình phân hủy của hợp chất Alq₃ thành Al₂O₃, CO₂, NO, H₂O. Khối lượng mẫu còn lại sau giai đoạn 3 khoảng 25% khối lượng mẫu ban đầu, số liệu này tính toán phù hợp với khối lượng Al₂O₃ tạo thành.

Từ các kết quả trên đường cong TGA cho thấy quá trình tổng hợp Alq₃ trong điều kiện dư qH có thể tạo được sản phẩm cuối cùng gồm 95%-98% là Alq₃.2H₂O còn lại tương ứng là 5%-7% ẩm.

3.5. Đánh giá cấu trúc Alq₃ bằng phổ hồng ngoại



Hình 5.Phổ hồng ngoại của Alq₃

Từ hình 4 và 5 phổ hồng ngoại của qH và Alq₃ ta có bản kết quả đọc phổ:

Bảng 2. Bảng kết quả đọc phổ IR của qH và Alq₃

Vị trí nhóm dao động (cm ⁻¹)	qH	Alq ₃
VOH trong nước ẩm	3460,2	3431,5
VOH tự do	1205,9	
VO-Al		503,5
VN-Al		414
VC=C (hệ nhân thơm)	1433,8; 1472,2; 1507,8	1383,3; 1468,7; 1500,7
VC-H (vòng thơm)	3050,7	3049,9
VC-O	1579,1	1579,1
VC-N	1094,3	1115,0

Từ kết quả đọc phổ IR trong bảng 2 cho thấy vị trí dao động của nhóm -OH trong phân tử qH đã không còn sau khi tạo thành Alq₃. Thay vào đó là sự xuất hiện các đỉnh pic đặc trưng mới của -O-Al và -N-Al. Điều này chứng tỏ đã xuất hiện cấu trúc của phức.

3.6. Ứng dụng Alq₃ chế tạo mực in offset bảo mật

Alq₃ tạo ra được đem phân tán trong mực in

offset trắng trong bằng máy nghiền ba trục với tỷ lệ Alq_3 tương ứng là 5%, 7,5%, 10%, 12,5% được đem đi đo độ nhớt bằng máy đo độ nhớt brookfield và đo phổ phát xạ để xác định cường độ phát xạ cao nhất tại bước sóng phát xạ tương ứng và so sánh với 01 mẫu mực phát quang vàng của Thụy Sĩ. Kết quả đo cường độ phát xạ và độ nhớt của mực được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Cường độ phát quang và độ nhớt của mực chế tạo từ phần % khối lượng tương ứng của Alq_3

TT	Phần % Alq_3 trong mực	Độ nhớt (Pa. s)	Cường độ phát quang (au)	Bước sóng phát xạ (nm)
1	5,0	21,815	15.185	513,183
2	7,5	23,122	15.997	514,686
3	10,0	24,430	16.895	514,432
4	12,5	25,737	17.732	514,147
5	Mực Thụy Sĩ	19,200	16.544	580,086

Nhận thấy các mẫu mực in offset phát quang chế tạo từ các tỷ lệ % Alq_3 khác nhau có độ nhớt nằm trong khoảng 21,815 Pa.s đến 25,737 Pa.s nằm trong tiêu chuẩn độ nhớt của mực in offset là từ 20 Pa.s-100 Pa.s, tuy nhiên để thuận tiện khi so sánh với mực của Thụy sĩ, mực in offset bảo an được chế tạo từ 10% khối lượng Alq_3 có cường độ phát quang là 16.895 au tương đương cường độ phát quang 16.544 au của mực Thụy sĩ.

4. Kết luận và kiến nghị

Theo bảng 1, kết quả đã khẳng định tại tỷ lệ tối ưu mol/mol $qH/Al^{3+} = 5,25/1$. Tỷ lệ giữa lượng kết tủa thực tế thu được so với lượng kết tủa tính theo lý thuyết là lớn nhất, đạt 107,5%.

Kết tủa thu được có cường độ phát xạ cao nhất (I-max) bằng 21.367 au ứng với bước sóng phát xạ là 512,078 nm.

Hạt Alq_3 thu được có hình dáng là các khối gò ghề, góc cạnh khác nhau. Kích thước nằm trong dải từ 100 nm đến 10 μm phân bố không đều. Tập trung nhiều nhất trong khoảng 5 μm .

Hạt Alq_3 thu được là các phân tử $Alq_3.2H_2O$ với hàm lượng 95%-98%, còn lại 2%-5% là các thành phần ẩm.

Đã khẳng định được cấu trúc phân tử Alq_3 tạo thành đúng như theo lý thuyết bằng phương pháp phổ hồng ngoại.

Mực in offset bảo mật chế tạo từ 10% khối lượng Alq_3 có độ nhớt 24.430 Pa.s nằm trong khoảng độ nhớt cho phép của mực in offset và có cường độ phát quang tương đương với cường độ phát quang của mực Thụy sĩ. Bước sóng phát quang 514.432 nm

khác với bước sóng phát quang của mực Thụy sĩ là 580.086nm.

Nhóm nghiên cứu khẳng định Alq_3 được chế tạo theo phương pháp trên hoàn toàn chủ động sản xuất và đáp ứng nhu cầu ứng dụng trong nước; Alq_3 tạo ra đáp ứng đủ điều kiện sử dụng làm pigment phát quang cho mực in offset bảo mật.

Tài liệu tham khảo

- [1] Phan Văn Thích, (2001), “Hiện tượng huỳnh quang và kỹ thuật phân tích huỳnh quang”, Đại học tổng hợp Hà Nội.
- [2] Suning Wang, (2000), “Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with donors-Department of chemistry”, Queen`s University, Kingston, ont Canada K7L3N6.
- [3] JG Mahakhoe, SJ Dhoble, CP, Joshi anh V, moharil, (2011) “Blue-shifed photoluminescence of Alq_3 dispersed in PMMA”.
- [4] GS. TSKH. Từ Văn Mặc, (2003), “Phân tích hóa lý: Phương pháp phổ nghiệm nghiên cứu cấu trúc phân tử”, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
- [5] Tiến sĩ Hoàng Đông Nam, (2011), “Các phương pháp phân tích nhiệt – phương pháp DTA”, giáo trình trường Đại học Bách khoa Hồ Chí Minh.
- [6] Rajeswaran, M; Blanton, T, N; Klubek, K, P, (2003), “Refinement of the crystal structure of the δ -modification of the tris (8-hydroxyquinoline) aluminum(III), δ -Al(C₉H₆NO)₃, the blue luminescent Alq_3 ”, Z, Kristallogr, NCS218: 439-440.
- [7] Chu Thế Tuyên, (2010), “Công nghệ in offset”, nhà xuất bản văn hóa thông tin
- [8] Nguyễn Văn Chất, (2002), Nghiên cứu chế tạo mực in offset có kỹ thuật bảo vệ dùng trong tài liệu bảo an, Báo cáo đề tài khoa học cấp bộ.