

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАНЕСЕННЯ  
НАНОФОТОННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПАКОВАНЬ  
ТРАФАРЕТНИМ СПОСОБОМ ДРУКУ**

© **О. О. Сарапулова**, аспірантка, **В. П. Шерстюк**, д.х.н.,  
професор, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

**В статье определены параметры технологического процесса, которые влияют на качество изготовления нанофотонных элементов упаковок печатными методами. Осуществлено экспериментальное исследование формирования макрообластей, содержащих нанофотонные элементы, трафаретной печатью и исследовано влияние некоторых факторов на фотолюминесцентные свойства этих элементов.**

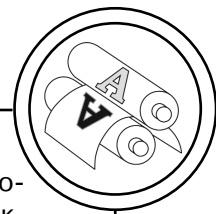
**There are defined the parameters of the technological process that affect the quality of manufacturing nanophotonic elements of packaging by printing techniques. There was carried out the experimental research of formation of areas containing nanophotonic elements by screen printing and the influence of the factors on photoluminescent properties of these elements was studied.**

**Постановка проблеми**

Досягнення нанотехнологій починають активно використовуватися в усіх сферах виробництва, у тому числі в поліграфії та друкованих пакуваннях. У зв'язку зі світовими тенденціями підвищення вимог до безпечності харчових продуктів, розширення функціональності та екологічності пакувань перспективним вбачається використання нанорозмірних речовин, наноматеріалів та нанотехнологій для надання харчовому пакуванню спеціальних властивостей, зокрема створення активних та розумних пакувань [1].

Активні та розумні пакування здатні реагувати на зміну стану запакованого продукту різноманітним чином: перші забезпечують збереження вмісту пако-

вання протягом довшого часу без збільшення термічної або іншої обробки продукту, другі моніторять стан продукту або навколишнього середовища, в якому продукт зберігався, і повідомляють споживача про безпечність споживання продукту [2]. Інформування споживача може здійснюватися зміною певних властивостей елементів пакування, таких як оптичні, електричні, геометричні властивості тощо. Тому має перспективу використання люмінесцентних міток або датчиків, які реагують на зміни у запакованому продукті шляхом зміни інтенсивності або спектрального складу фотолюмінесценції. Такі елементи, наприклад, на основі нанорозмірного оксиду цинку (ZnO), є прикладом використан-



ня нанофотонних систем у друкованих активних та розумних пакуваннях.

Використання наночастинок ZnO має ряд переваг перед використанням інших люмінесцентних речовин, оскільки нано-ZnO є насамперед безпечним, має антимікробні властивості, не пропускає УФ випромінювання [3] і в контакті з продуктами розпаду органічних речовин змінює інтенсивність люмінесценції [4]. Проте при введенні наночастинок у розчинники з метою поліграфічного нанесення шарів на матеріал пакування часто відбувається втрата люмінесцентних властивостей нано-ZnO, тож необхідним є підбір полімерів, які можуть слугувати матрицями для наночастинок ZnO. Нами було визначено, що при введенні колоїдного розчину нанокристалів ZnO в етанолі в полівінілпіролідон (ПВП) — безпечний для споживання полімер — нано-ZnO не втрачає фотолюмінесценції [5]. Однак існує ряд факторів при виготовленні композицій та нанесенні покриттів, які впливають на люмінесцентні властивості отриманих друкованих міток і які слід враховувати при поліграфічному виготовленні фотоактивних елементів пакувань.

#### **Аналіз попередніх досліджень**

Незважаючи на досить широкі дослідження процесів введення люмінесцентних наночастинок в полімерні матеріали, проблеми створення композицій для поліграфічного виготовлення фотоактивних еле-

ментів новітніх пакувань з нанорозмірними речовинами є практично не розкритими в літературних джерелах. Зважаючи на це, дослідження особливостей поліграфічного виготовлення фотоактивних елементів для новітніх пакувань з нанорозмірними люмінесцентними речовинами є важливим і актуальним завданням, вирішення якого надасть можливість використання лако-фарбових композицій на основі нанорозмірного ZnO для виготовлення друкарськими методами новітніх пакувань, які реагують на стан запакованих продуктів шляхом зміни люмінесцентних властивостей.

#### **Мета роботи**

Метою роботи є дослідження факторів і технологічних параметрів виготовлення трафаретним способом друку покриттів на основі нанорозмірного оксиду цинку, які мають фотолюмінесцентні властивості, для активних і розумних пакувань.

#### **Результати проведених досліджень**

*Фактори, що впливають на якість поліграфічного виготовлення нанофотонних елементів новітніх пакувань*

Було розроблено розширену та доповнену причинно-наслідкову діаграму факторів, що впливають на якість поліграфічного виготовлення нанофотонних і фотокаталітичних систем як елементів друкованих пакувань (рис. 1).

Загалом усі фактори можна поділити на шість груп, що включають загальні властивості

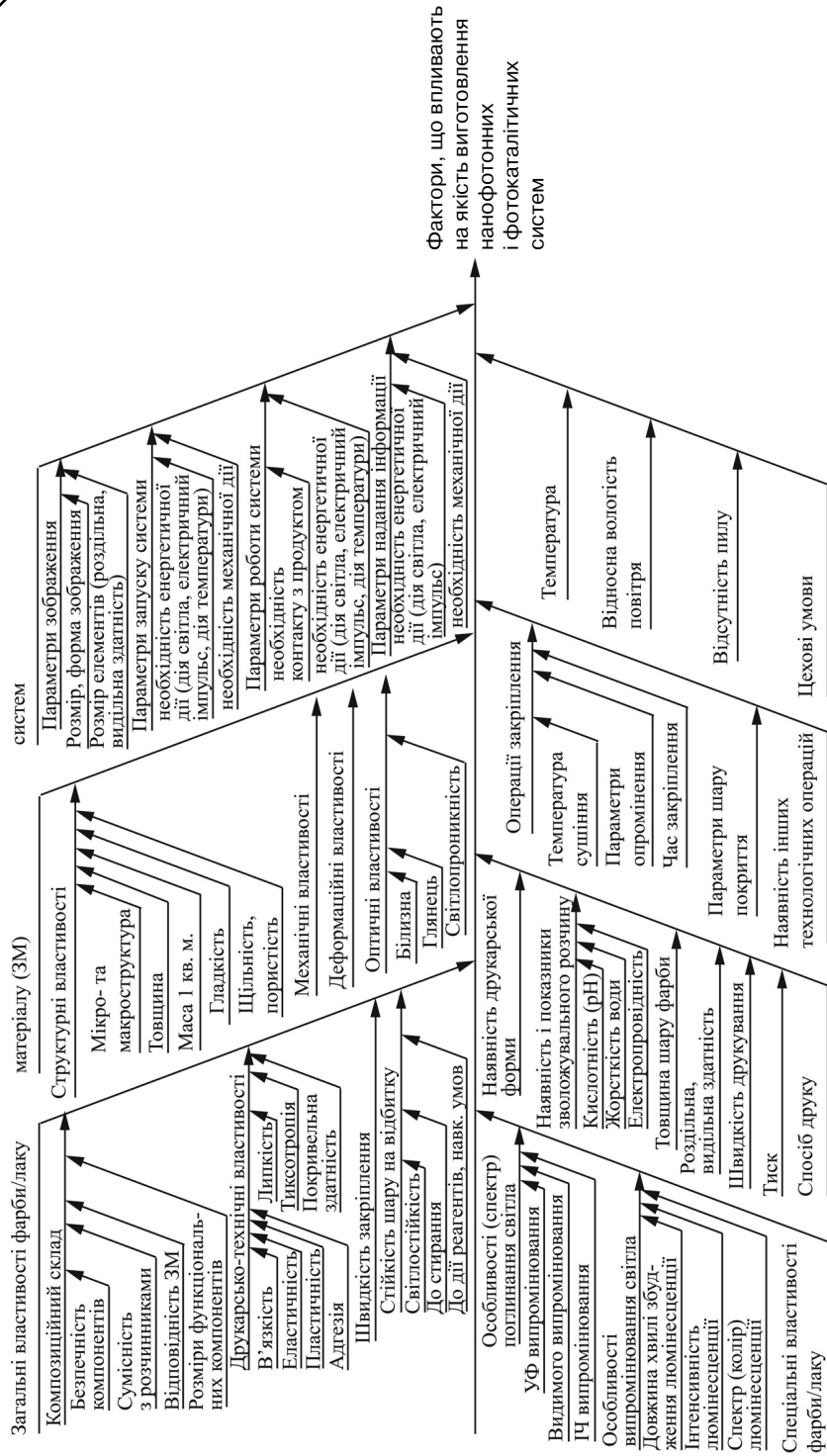
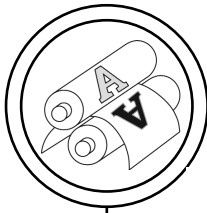
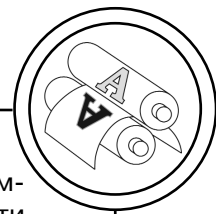


Рис. 1. Фактори, що впливають на якість поліграфічного виготовлення нанофотонних і фотокаталітичних систем



фарби або лаку, властивості задрукованого матеріалу, спосіб друку, наявність інших технологічних операцій (таких як операції закріплення та додаткового покриття шару) і цехові умови. Важливим для нанорозмірних систем, призначених для використання у харчових пакуваннях, є композиційний склад системи, особливо безпечність компонентів. Необхідною умовою якісного виготовлення систем є друкарсько-технічні властивості композицій, призначених для нанесення на матеріал пакування. На кінцевий результат також впливає наявність друкарської форми і проміжного носія, наявність зволожувального розчину. Важливим показником є товщина шару фарби, оскільки від неї залежить інтенсивність і навіть колір люмінесценції нанофотонних систем.

Специфічними саме для друкованих нанофотонних і фотокаталітичних систем групами параметрів є спеціальні властивості фарби або лаку, до яких слід віднести особливості процесів поглинання світла в УФ, видимій та ІЧ ділянках спектру, особливості випромінювальних процесів, а саме довжину хвилі збудження люмінесценції, інтенсивність люмінесценції та спектр люмінесценції. Також важливою є група параметрів, що стосується функціонального призначення систем і включає в себе параметри зображення (розмір та форму зображення, розмір елементів зображення), параметри запуску системи (необхідність енергетичної дії для запуску — наприклад, дії світла,

електричного імпульсу або температури), параметри роботи системи (необхідність прямого контакту системи з запакованим харчовим продуктом, необхідність енергетичної дії), а також параметри надання інформації, тобто необхідність енергетичної дії (дії світла або електричного імпульсу) або необхідність механічної дії для отримання інформації про стан запакованого продукту чи середовища, в якому знаходилося пакування.

#### *Експериментальні дослідження формування нанофотонних елементів новітніх пакувань трафаретним способом друку*

Було досліджено формування за допомогою трафаретного друку покриттів, що містять люмінесцентні наночастинки ZnO в полімері (ПВП) і вплив декількох чинників на інтенсивність фотолюмінесценції цих плівок.

Було виявлено, що при включенні наночастинок ZnO в ПВП і подальшому нанесенні отриманих композицій, у спектрах люмінесценції отриманих плівок спостерігаються два піки: один при 400 нм, а інший при 530 нм (рис. 2, крива 2). Пік при 530 нм характерний для наночастинок ZnO (рис. 2, крива 1), а невеликий пік при 400 нм спостерігається при опроміненні ПВП (рис. 2, крива 3).

Наявність і співвідношення двох піків люмінесценції пояснюється участю функціональних груп на кінцях полімерних ланцюгів ПВП у випромінювальних процесах в полімері, а також ефективного захоплення елек-

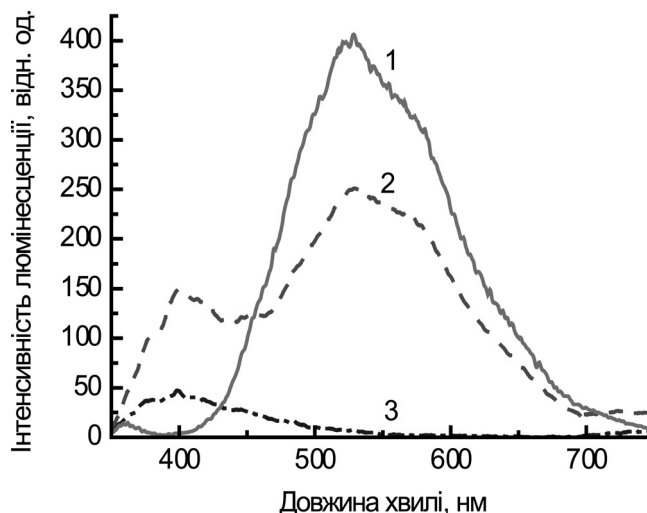
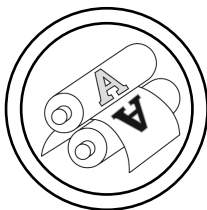


Рис. 2. Спектри люмінесценції колоїдного розчину наночастинок ZnO (1), покриттів з наночастинками ZnO в ПВП (2) та ПВП без наночастинок ZnO (3).  $M(\text{ПВП}) = 360000$  г/моль,  $[\text{ZnO}] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\lambda_{\text{збудж.}} = 330$  нм

тронного збудження наночастинок ZnO кінцевими групами полімерних ланцюгів з подальшим випромінюванням в області власного випромінювання полімеру [5]. Слід відзначити, що зміна співвідношення величин піків люмінесценції при 400 і

530 нм дозволяє змінювати колір люмінесценції плівок від синього до зеленого і жовтого, що може бути корисним для створення систем з різними кольорами люмінесцентного випромінювання для активних та розумних пакувань.

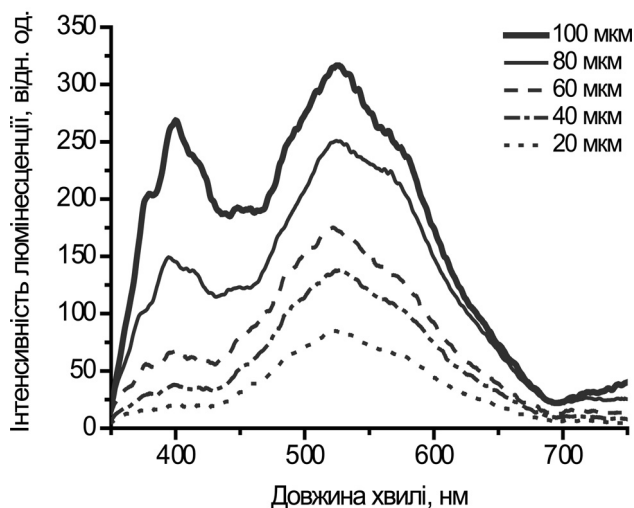
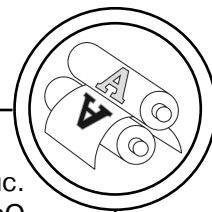


Рис. 3. Спектри люмінесценції покриттів залежно від товщини шару.  $M(\text{ПВП}) = 360000$  г/моль,  $[\text{ZnO}] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\lambda_{\text{збудж.}} = 330$  нм



Вивчення впливу товщини плівки ПВП, що містить нано-ZnO, на інтенсивність люмінесценції плівок, є важливим для використання друкарських методів нанесення плівок на поверхні. Як видно з рис. 3, для того, щоб збільшити інтегральну інтенсивність люмінесценції, має бути збільшена товщина шару покриття. Для цього зручним є використання друкарських методів. Для трафаретного друку це може бути нанесення у декілька шарів або зменшення лініатури друкарської форми. За рахунок збільшення товщини шару можна впливати на співвідношення величин піків люмінесценції і, відповідно, змінювати її колір, збільшуючи пік 400 нм до рівня піку 525 нм. При цьому пік 525 нм при концентрації ZnO  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л завжди вище піку 400 нм (рис. 4).

На рис. 5 показано зміну відносної інтенсивності люмінесценції покриттів залежно від

товщини шару. Як видно з рис. 5, для різних концентрацій ZnO відносна зміна інтенсивності люмінесценції при зміні товщини шару покриття є практично однаковою. Інтегральна інтенсивність люмінесценції покриттів зростає пропорційно збільшенню товщини шару. Тому для отримання найвищої інтегральної люмінесценції плівок доцільно використовувати найбільшу технологічно доцільну товщину шару покриття. Також з рис. 4 можна помітити, що при збільшенні товщини шару покриття величина піку при 400 нм (характерна для полімеру) зростає значно більш виражено, ніж величина піку при 525 нм. Це дозволяє керувати співвідношенням піків люмінесценції і, як наслідок, її кольором за рахунок зміни товщини шару.

Більш виражене зростання піку при 400 нм пов'язане з тим, що збільшення товщини шару відбувається саме за рахунок

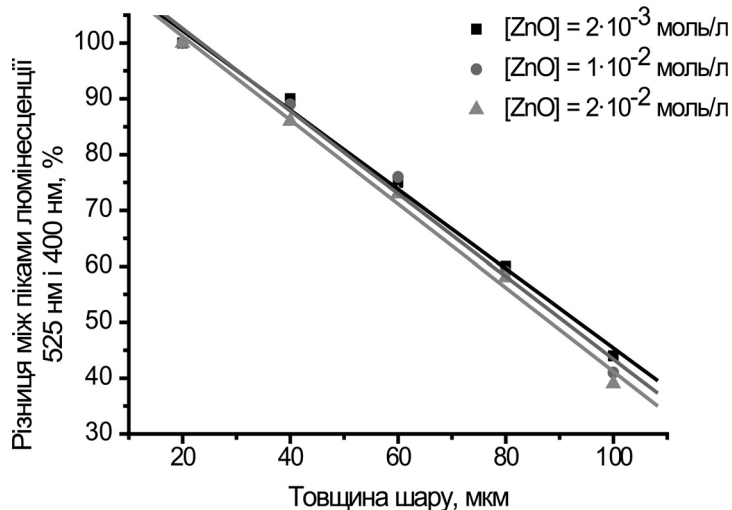


Рис. 4. Вплив товщини шару на співвідношення піків люмінесценції (400 і 525 нм). М(ПВП) = 360000 г/моль,  $\lambda_{\text{збудж.}} = 330$  нм

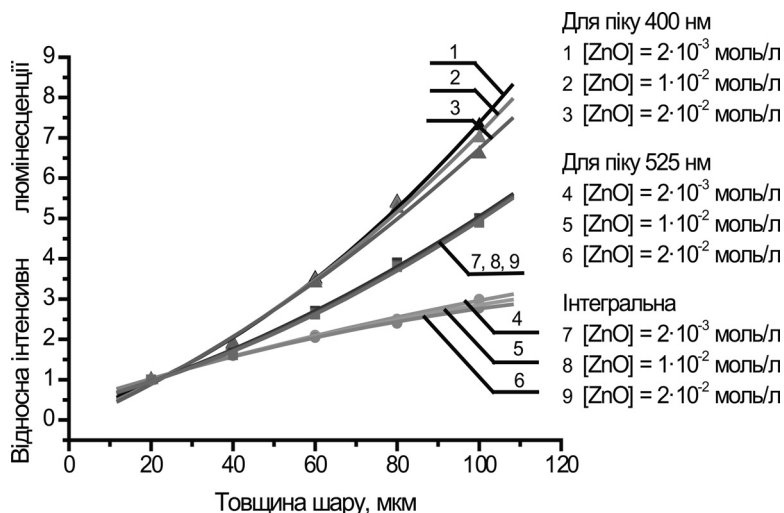
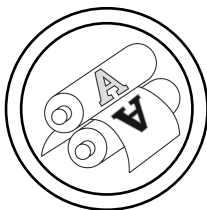


Рис. 5. Вплив товщини шару на інтенсивність люмінесценції покриттів при різній концентрації ZnO.  $M(\text{ПВП}) = 360000$  г/моль,  $\lambda_{\text{збудж.}} = 330$  нм

полімерної складової, як видно з рис. 6.

Це явище може бути пояснене процесами гасіння люмінесценції, викликаними наявністю кисню в нанесених шарах. Як показано на рис. 7, при збільшенні товщини шару покриття інтенсивність поглинання шару в зоні

поглинання ZnO (300 нм) зростає менш виражено, ніж у зоні поглинання полімеру (500 нм).

При цьому збільшення оптичної густини залежно від товщини шару покриття для короткохвильової (300 нм) та довгохвильової (500 нм) ділянок спектру має лінійний характер.

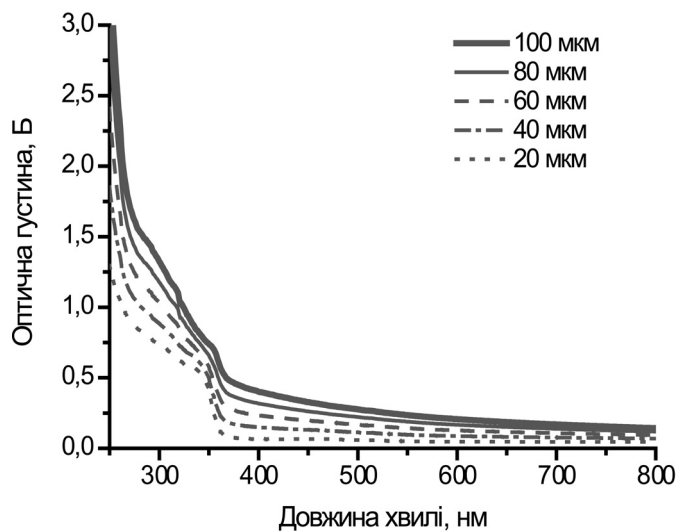


Рис. 6. Спектри оптичної густини покриттів залежно від товщини шару.  $M(\text{ПВП}) = 360000$  г/моль,  $[\text{ZnO}] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л

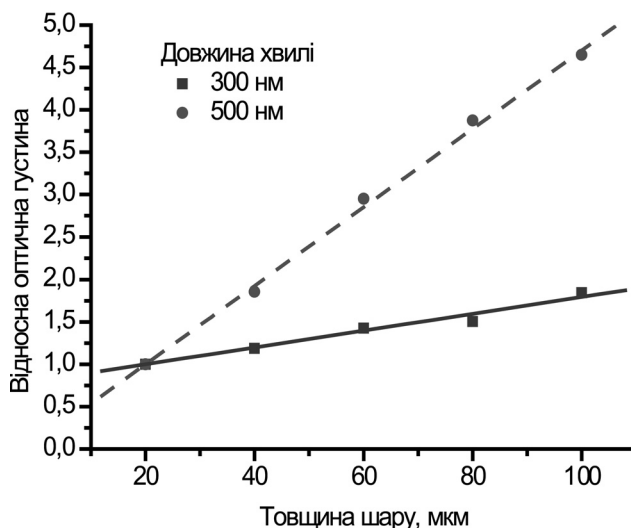
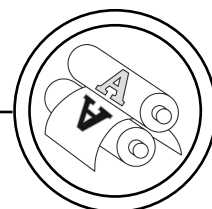


Рис. 7. Вплив товщини шару на зміну оптичної густини покриттів.  
 $M(\text{ПВП}) = 360000 \text{ г/моль}$ ,  $[\text{ZnO}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

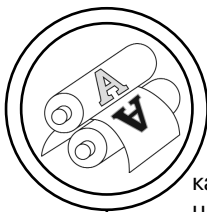
**Висновки**

У результаті проведених досліджень було здійснено формування люмінесцентних покриттів трафаретним друком на поліпропіленових плівках, визначено технологічні параметри нанесення та досліджено фотолюмінесценцію отриманих покриттів. Було визначено оптимальні параметри нанесення покриттів трафаретним друком для отримання максимальної інтегральної інтенсивності люмінесценції. Виявлено, що найбільшу інтенсивність фотолюмінесцен-

ції покриттів можна отримати при збільшенні товщини покриття. Також було виявлено, що зміна товщини шару композицій, які містять нанорозмірний оксид цинку, впливає на співвідношення величини піків люмінесценції при 400 нм і 530 нм, що дозволяє, змінюючи це співвідношення, керувати кольором люмінесценції покриттів від синього до зеленого і жовтого, що є корисним для створення систем з різними кольорами люмінесцентного випромінювання для активних та розумних пакувань.

1. Сарапулова О. О. Проблеми поліграфічного виготовлення новітніх пакувань з нанорозмірними фотоактивними елементами / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк // Технологія і техніка друкарства. — 2013. — № 2. — С. 46–57. 2. Active and intelligent packaging for food: is it the future? / [A. R. Jong, H. Boumans, T. Slaghek et al.] // Food Additives and Contaminants. — 2005. — Vol. 22 (10). — P. 975–979. 3. Preparation and properties of poly (propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications / [J. Seo, G. Jeon, E. Jang et al.] // Journal of Applied Polymer Science. — 2011. — Vol. 122(2). — P. 1101–1108. 4. Сарапулова О. О. Нанофотонні та нанофотокаталітичні системи для друкованих пакувань. Проблеми створення / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк // Упаков-





ка. — 2013. — № 6. — С. 4–8. 5. Сарапулова О. О. Формирование люминесцентных пленок на основе наноразмерного оксида цинка для активной и умной упаковки / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк, В. В. Швалагин, В. М. Гранчак // VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники». Сборник научных трудов. — Харьков : ХНУРЭ, 2013. — 393 с. — С. 258–261.

1. Sarapulova O. O. Problemy polihrafichnoho vyhotovlennia novitnikh pakovan z nanorozmirnymy fotoaktyvnymy elementamy / O. O. Sarapulova, V. P. Sherstiuk // Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva. — 2013. — № 2. — S. 46–57. 2. Active and intelligent packaging for food: is it the future? / [A. R. Jong, H. Boumans, T. Slaghek et al.] // Food Additives and Contaminants. — 2005. — Vol. 22 (10). — P. 975–979. 3. Preparation and properties of poly (propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications / [J. Seo, G. Jeon, E. Jang et al.] // Journal of Applied Polymer Science. — 2011. — Vol. 122(2). — P. 1101–1108. 4. Sarapulova O. O. Nanofotonni ta nanofotokatalitychni systemy dla drukovanykh pakovan. Problemy stvorennia / O. O. Sarapulova, V. P. Sherstiuk // Upakovka. — 2013. — № 6. — S. 4–8. 5. Sarapulova O. O. Formirovanie ljuminescentnyh plenok na osnove nanorozmernogo oksida cinka dlja aktivnoj i umnoj upakovki / O. O. Sarapulova, V. P. Sherstjuk, V. V. Shvalagin, V. M. Granchak // VI Mezhdunarodnaja nauchnaja konferencija «Funkcional'naja baza nanojelektroniki». Sbornik nauchnyh trudov. — Har'kov : HNURJe, 2013. — 393 s. — S. 258–261.

Рецензент — Т. А. Роїк, д.т.н.,  
професор, НТУУ «КПІ»

Надійшла до редакції 29.09.13