



УДК 655.3.026

© О. О. Сарапулова, аспірантка, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

**ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ДРУКАРСЬКОЇ ФОРМИ
НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОФОТОННИХ ДРУКОВАНИХ ПОКРИТТІВ**

У статті досліджено вплив параметрів друкарської форми трафаретного та тампонного способів друку на особливості поліграфічного нанесення покриттів з нанофотонними компонентами та на показники фотолюмінесценції отриманих друкованих покриттів. Виявлено, як за допомогою зміни параметрів технологічного процесу можливо керувати фотолюмінесцентними властивостями друкованих нанофотонних елементів.

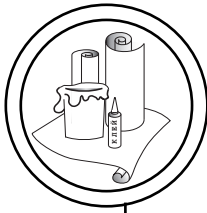
Ключові слова: друкарська форма, нанофотоніка, друк паковань, фотолюмінесценція, трафаретний друк, тампонний друк.

Постановка проблеми

Нанофотонні друковані елементи, що містять нанорозмірні фотоактивні компоненти з люмінесцентними властивостями, призначені для захисту поліграфічної продукції від підробок і для забезпечення функціональності розумних паковань для харчових продуктів. У складі розумних паковань такі елементи реагують на зміни, які відбуваються у внутрішньому або зовнішньому середовищі харчового пакування. Якщо продукт зберігався при неналежних умовах протягом певного часу та/або у продукті утворилися речовини, що свідчать про його псування (продукти розпаду білків, органічні кислоти, спирти, вуглекислий газ тощо), друковані нанофотонні елементи на зовнішній або внутрішній поверхні паковань відповідно під

впливом таких умов протягом певного часу та/або в контакт з вищезазначеними речовинами змінюють свої властивості. Зміни властивостей можуть бути зафіксовані інструментально (якщо нанофотонний елемент є складовою електронного або фотонного датчика) або візуально. В останньому випадку нанофотонні елементи розумних паковань змінюють інтенсивність або колір люмінесценції і повідомляють таким чином споживача про придатність запакованого продукту до споживання.

Поліграфічне виготовлення нанофотонних ділянок на різноманітних поверхнях ускладнене необхідністю враховувати вплив параметрів технологічного процесу на нанофотонні компоненти композицій, які наносяться на поверхню. Однією з важливих груп параметрів [1, 2] є характе-



ристики друкарської форми. Для форм трафаретного друку лініатура сітки, а для форм глибокого друку (у тому числі тампонного) такі фактори, як глибина друкувальних елементів і лініатура растру, визначають товщину отриманого шару та відсоток покриття шару, співвідношення яких може впливати [1–4] на люмінесцентні характеристики отриманих покриттів. Таким чином, для одержання нанофотонних елементів із заздалегідь визначеними показниками люмінесценції (інтенсивність, колір, прогнозовані зміни у процесі функціонування елементів у складі розумних паковань) потрібно враховувати і за необхідності при виготовленні коригувати параметри друкарської форми.

Аналіз попередніх досліджень

В літературі практично немає даних про дослідження, присвячені врахуванню параметрів друкарської форми при нанесенні покриттів з фотонними і нанофотонними елементами. Існують дослідження впливу параметрів нанесення покриттів з нанорозмірними фотоактивними елементами без прив'язки до параметрів друкарської форми [1, 2]. Для трафаретної друкарської форми важливим є вибір сітки, а для тампонної — вибір способу виготовлення (лазерне гравіювання на металевих формах або виготовлення фотополімерних форм), оскільки ці фактори визначають параметри друкарської форми, які суттєво впливають на показники фотолюмінесценції одержува-

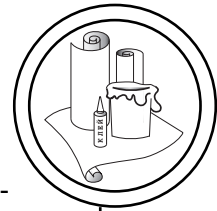
них друкованих покриттів. Таким чином, існує необхідність дослідження впливу параметрів друкарської форми на люмінесцентні характеристики нанофотонних друкованих покриттів з метою одержання ефективних нанофотонних елементів для захисту поліграфічної продукції від підробки та/або виготовлення розумних паковань.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження впливу технологічних параметрів, які стосуються друкарської форми, на процеси нанесення друкованих нанофотонних покриттів та на їхні фотолюмінесцентні властивості, а також визначення оптимальних параметрів друкарської форми для найбільш якісного поліграфічного відтворення нанофотонних елементів.

Результати проведених досліджень

Нанофотонні композиції на основі колоїдного розчину нанокристалів оксиду цинку (ZnO) і полівінілпіролідону (ПВП), розроблені для використання при поліграфічному виготовленні нанофотонних ділянок [3, 4], було нанесено на поліпропіленову плівку трафаретним і тампонним способами друку. Для одержання суцільних друкованих ділянок різної товщини було використано трафаретні друкарські форми з різною лініатурою сітки та шляхом варіювання кількості шарів. Для одержання растрових друкованих ділянок різної товщини з різною лініатурою растру було використано металеві тампонні друкарські



форми, у яких варіювався діаметр растрової точки за сталої лініатури растру (50 лін./см) для одержання плашок 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 67,5 % і 87,5 % із сталою товщиною шару покриття. Також було використано фотополімерні тампонні друкарські форми, у яких варіювалася товщина шару покриття шляхом зміни глибини друкувальних елементів (30–120 мкм) за сталої лініатури растру (50 лін./см) для одержання 100 % (87,5 % за рахунок наявності пробільних ділянок, призначених для опори ракеля) плашок.

Запис спектрів фотолюмінесценції було здійснено на флуоресцентному спектрометрі Perkin Elmer LS 55; довжина хвилі світла, яким збуджувалася люмінесценція, складала λ 330 нм.

Нанофотонні елементи у вигляді друківаних шарів на поліпропіленовій плівці характеризуються спектром люмінесценції, який має два піки — при λ 400 нм і при λ 525 нм (рис. 1, крива 1), товщина шару становить 100 мкм. Пік при λ 525 нм характерний для колоїдного розчину нанокристалів ZnO у складі нанофотонної композиції (рис. 1, крива 2). Пік при λ 400 нм характерний для ПВП у складі нанофотонної композиції та поліпропіленової плівки. Незважаючи на те, що власна люмінесценція ПВП (рис. 1, крива 3) та поліпропіленової плівки (рис. 1, крива 4) незначні, за рахунок переносу енергії нанофотонна композиція характеризується вираженим піком люмінесценції при λ 400 нм. Зміна величини цього піку по відношенню до величини піку

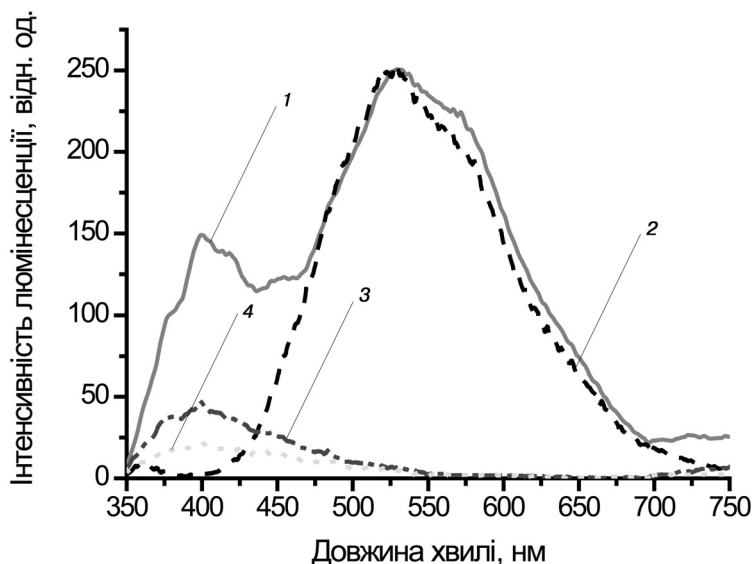
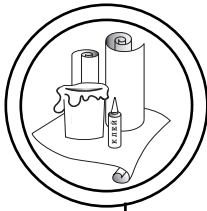


Рис. 1. Спектри люмінесценції: 1 — нанофотонний шар (ПВП і ZnO) на поліпропіленовій плівці (товщина шару 100 мкм); 2 — колоїдний розчин нанокристалів ZnO, $[ZnO] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — шар ПВП без ZnO на поліпропіленовій плівці; 4 — поліпропіленова плівка



при λ 525 нм впливає на колір люмінесценції отриманого покриття, а також на інтегральну інтенсивність його люмінесценції.

Для визначення залежності інтенсивності люмінесценції від товщини шару суцільного покриття було здійснено формування за допомогою трафаретного друку суцільних нанофотонних покриттів з різною товщиною шару на поліпропіленовій плівці. На рис. 2 зображено зміну інтенсивності люмінесценції для піків при λ 400 нм, λ 525 нм та інтегральну.

Отримані в результаті експерименту дискретні дані було переведено у поліноміальні криві другого порядку для отримання аналітичних залежностей, що дозволяють визначити при виготовленні нанофотонного шару певної товщини δ прогнозовану інтенсивність люмінесценції I_{400} піку при λ 400 нм:

$$I_{400} = 0\delta^2 + 0,0032\delta + 0,3003, \quad (1)$$

інтенсивність люмінесценції I_{500} піку при λ 525 нм:

$$I_{500} = 0,00008\delta^2 - 0,00003\delta + 0,3259, \quad (2)$$

а також інтегральну інтенсивність люмінесценції I :

$$I = 0,00005\delta^2 + 0,0015\delta + 0,3055. \quad (3)$$

Ці залежності було використано для прогнозування інтенсивності люмінесценції шарів, одержаних за допомогою трафаретного друку та для пояснення відхилень від залежностей.

Для отримання відбитків тампонним способом друку було використано фотополімерну форму, де для на плашках 25 %, 50 %, 75 % і 100 % (87,5 %) із сталим розміром растрової крапки змінювалася глибина друкувальних елементів i , відповідно, товщина шару по-

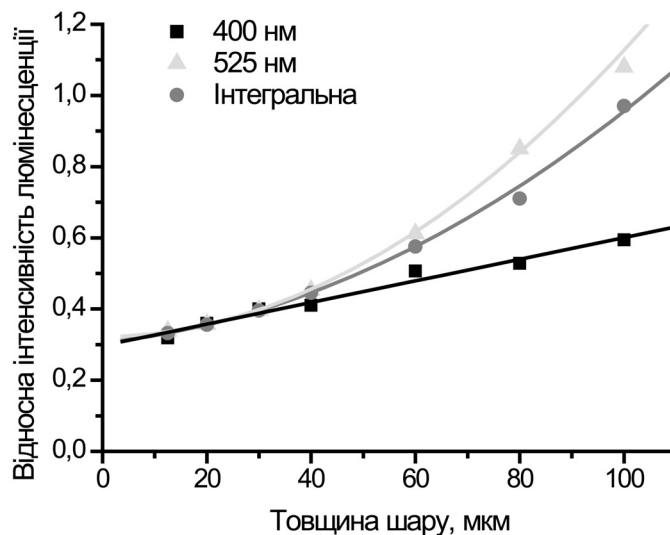
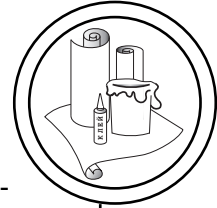


Рис. 2. Залежність інтенсивності люмінесценції від товщини шару суцільного покриття



криття. Було побудовано експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції нанофотонних елементів від товщини шару та порівняно їх із розрахунковими даними (рис. 3).

Розрахункові дані було обчислено із використанням аналітичних залежностей (1) і (2) для піків λ 400 нм і λ 525 нм відповідно при товщині шару покриття 15–100 мкм, а також було враховано люмінесценцію незадрукованих ділянок полімеру — пробільних ділянок форми, на які спирається ракель у процесі друкування, площа яких складала 12,5 % від загальної площі плашки. Як видно з рис. 3, експериментальні дані відповідають розрахованим значенням інтенсивностей люмінесценції.

Для одержання відбитків тампонним способом друку також було використано металеву

форму, виготовлену шляхом лазерного гравіювання, де на плашках 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 67,5 %, 87,5 % із сталою глибиною друкувальних елементів (і, відповідно, отриманою товщиною шару покриття, що складала 80 мкм) змінювався розмір растрової крапки, тобто площа задрукованої поверхні. Було побудовано експериментальні залежності інтенсивності люмінесценції нанофотонних елементів від суцільності покриття, зміною якого регулювався відсоток плашки, та порівняно їх із розрахунковими даними (рис. 4).

Розрахункові дані було обчислено із використанням аналітичних залежностей (1) і (2) для піків λ 400 нм і λ 525 нм відповідно при товщині шару покриття 80 мкм, а також було враховано люмінесценцію неза-

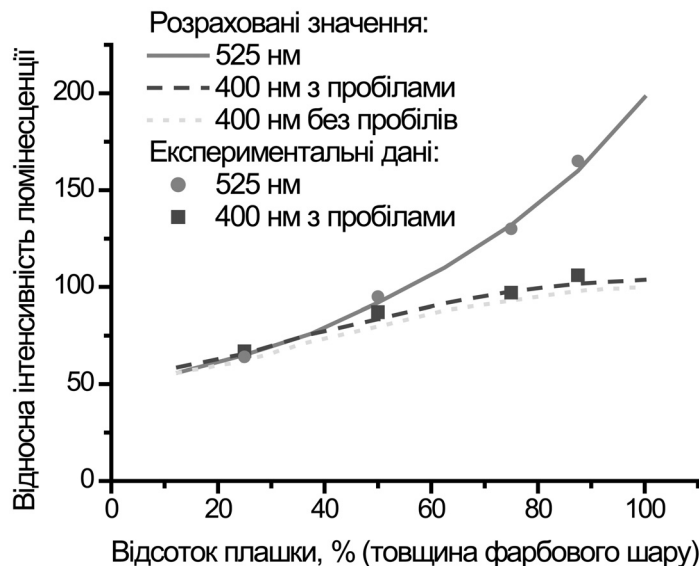


Рис. 3. Залежність інтенсивності люмінесценції нанофотонних елементів від товщини шару, зміною якого регулювався відсоток плашки для відбитків тампонного друку із форм зі сталим розміром растрової крапки та змінною глибиною друкувальних елементів

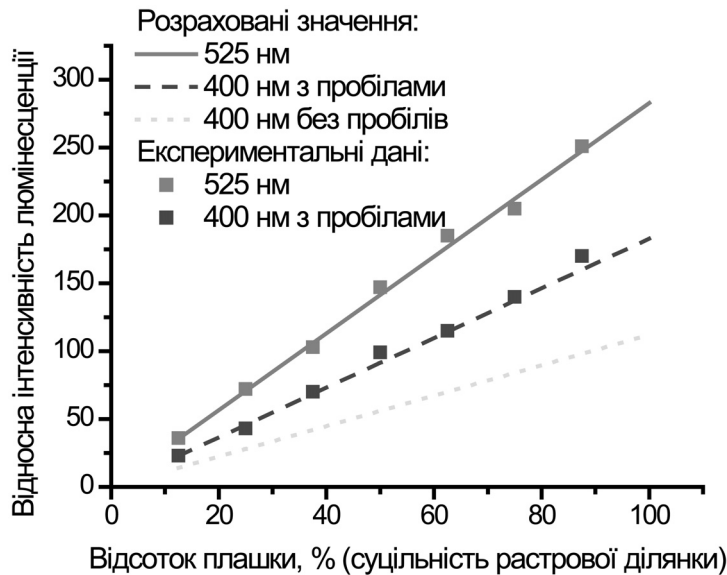
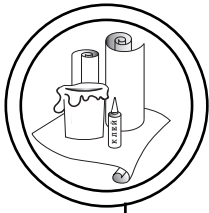


Рис. 4. Залежність інтенсивності люмінесценції нанофотонних елементів від суцільності покриття, зміною якого регулювався відсоток плашки для відбитків тампонного друку із форм зі змінним розміром растрової крапки та сталою глибиною друкувальних елементів

друкованих ділянок полімеру, площа яких змінювалася від 87,5 % для плашки 12,5 % до 12,5 % для плашки 87,5 %. Як видно з рис. 4, експериментальні дані відповідають розрахованим значенням інтенсивностей люмінесценції.

Було обчислено із використанням аналітичної залежності (3) та з урахуванням люмінесценції незадрукованих ділянок полімеру значення інтегральної інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних елементів від відсотку плашки при використанні фотополімерних і металевих форм тампонного друку. Було здійснено порівняння експериментальних даних із розрахованими. Як видно з рис. 5, експериментальні дані відповідають розрахованим значенням інтенсивностей люмінесценції.

Отже, різний характер залежностей інтегральної інтенсивності люмінесценції нанофотонних елементів від відсотку плашки пояснюється тим, що при використанні фотополімерних форм тампонного друку розмір растрової крапки (тобто площа задрукованої поверхні) залишається сталим, визначаючи люмінесценцію при λ 400 нм незадрукованих ділянок плашки за рахунок люмінесценції поліпропіленової плівки і задрукованих ділянок при λ 400 нм за рахунок люмінесценції ПВП, а при λ 525 нм за рахунок люмінесценції ZnO у складі нанофотонної композиції. Змінюється глибина друкувальних елементів (тобто товщина отриманого шару покриття), визначаючи параболічну залежність інтенсивності люмінесценції при λ 400 нм від товщи-

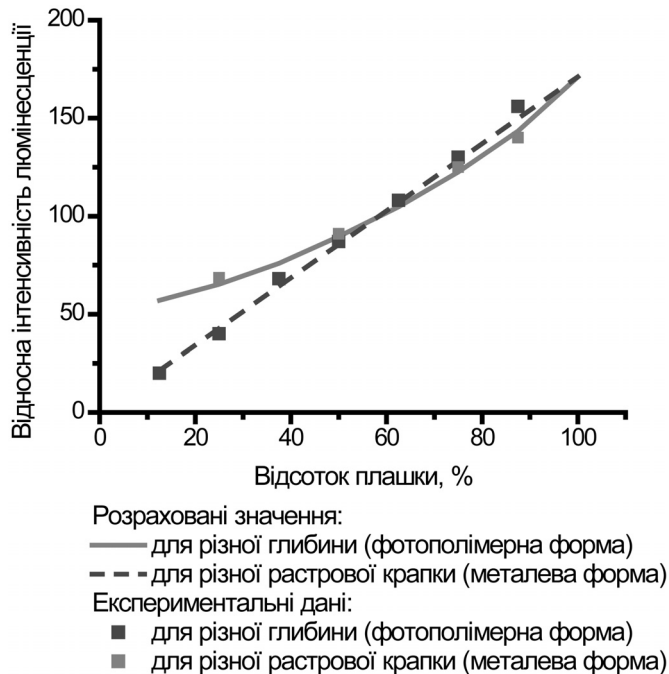


Рис. 5. Залежність інтегральної інтенсивності люмінесценції нанофотонних елементів від відсотку плашки при використанні фотополімерних і металевих форм тампонного друку

ни шару задрукованих ділянок нанофотонного елементу (30–120 мкм) за рахунок люмінесценції полімеру — ПВП у складі нанофотонної композиції і експоненціальну залежність інтенсивності люмінесценції від товщини шару задрукованих ділянок нанофотонного елементу (30–120 мкм) за рахунок люмінесценції ZnO у складі нанофотонної композиції.

При цьому пік при λ 525 нм завжди буде більшим піку при λ 400 нм за рахунок малої площі незадрукованих ділянок плашки і, відповідно, незначного вкладу власної люмінесценції поліпропіленової плівки у збільшення піку при λ 400 нм. Тобто колір люмінесценція буде мати жовті відтінки.

При використанні металевих форм тампонного друку розмір растрової крапки (тобто площа задрукованої поверхні) змінюється, визначаючи лінійну залежність інтенсивності люмінесценції при λ 400 нм від площі незадрукованих ділянок полімеру за рахунок люмінесценції полімеру — поліпропіленової плівки та лінійну залежність інтенсивності люмінесценції при λ 400 нм і при λ 525 нм від площі задрукованої ділянки нанофотонного елементу (12,5–87,5 % площі для плашок 12,5–87,5 % відповідно) за рахунок люмінесценції ПВП та ZnO у складі нанофотонної композиції. Сталою залишається глибина друкувальних елементів (тобто товщина отриманого шару по-



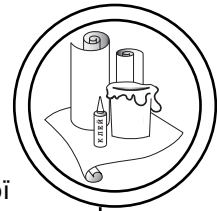
криття), визначаючи люмінесценцію при λ 400 нм і при λ 525 нм задрукованих ділянок нанофотонного елемента (товщина шару 80 мкм) за рахунок

люмінесценції ПВП та ZnO у складі нанофотонної композиції.

При цьому пік при λ 400 нм може бути більшим піку при

Вплив параметрів форм тампонного друку на люмінесцентні характеристики друкованих нанофотонних покриттів

Вид друкарської форми	Фотополімерна	Металева
Стала величина параметру	Розмір растрової крапки (площа задрукованої поверхні)	Глибина друкувальних елементів (товщина отриманого шару покриття)
— характер впливу на пік люмінесценції λ 400 нм	Сталий параметр визначає люмінесценцію незадрукованих ділянок (12,5 % від загальної площі плашки) за рахунок люмінесценції полімеру — поліпропіленової плівки та задрукованих ділянок (87,5 % від загальної площі плашки) за рахунок люмінесценції ПВП у складі нанофотонної композиції	Сталий параметр визначає люмінесценцію задрукованих ділянок нанофотонного елемента (товщина шару 80 мкм) за рахунок люмінесценції полімеру — ПВП у складі нанофотонної композиції
— характер впливу на пік люмінесценції λ 525 нм	Сталий параметр визначає люмінесценцію задрукованих ділянок нанофотонного елемента (87,5 % від загальної площі плашки) за рахунок люмінесценції ZnO у складі нанофотонної композиції	Сталий параметр визначає люмінесценцію задрукованих ділянок нанофотонного елемента (товщина шару 80 мкм) за рахунок люмінесценції ZnO у складі нанофотонної композиції
Змінна величина параметру	Глибина друкувальних елементів (товщина отриманого шару покриття)	Розмір растрової крапки (площа задрукованої поверхні)
— характер впливу на пік люмінесценції λ 400 нм	Змінний параметр визначає залежність (крива 2-го порядку зі сповільненням зростання) інтенсивності люмінесценції від товщини шару задрукованих ділянок нанофотонного елемента (30–120 мкм) за рахунок люмінесценції полімеру — ПВП у складі нанофотонної композиції	Змінний параметр визначає лінійну залежність інтенсивності люмінесценції від площі незадрукованих ділянок полімеру (87,5–12,5 % площі для плашок 12,5–87,5 % відповідно) за рахунок люмінесценції полімеру — поліпропіленової плівки, та задрукованих ділянок за рахунок люмінесценції ПВП у складі нанофотонної композиції
— характер впливу на пік люмінесценції λ 525 нм	Змінний параметр визначає залежність (крива 2-го порядку з прискоренням зростання) інтенсивності люмінесценції від товщини шару задрукованих ділянок нанофотонного елемента (30–120 мкм) за рахунок люмінесценції ZnO у складі нанофотонної композиції	Змінний параметр визначає лінійну залежність інтенсивності люмінесценції від площі задрукованої ділянки нанофотонного елемента (12,5–87,5 % площі для плашок 12,5–87,5 % відповідно) за рахунок люмінесценції ZnO у складі нанофотонної композиції
Характер залежності інтегральної інтенсивності люмінесценції від відсотку плашки	Крива 2-го порядку	Лінійна
Рекомендації щодо використання даного виду друкарської форми	Для отримання більшої інтенсивності люмінесценції при плашках до 55 %; для отримання кольору люмінесценції, що відповідає більшому піку при λ 525 нм (жовті відтінки)	Для отримання більшої інтенсивності люмінесценції при плашках від 55 %; для отримання кольору люмінесценції, що відповідає більшому піку при λ 400 нм (зелені відтінки)



λ 525 нм за рахунок більшої площі незадрукованих ділянок плашки з тим самим відсотком порівняно з фотополімерними формами і, відповідно, значного вкладу власної люмінесценції поліпропіленової плівки у збільшення піку при λ 400 нм. Тобто колір люмінесценція може мати і жовті (при переважанні піку при λ 525 нм над піком при λ 400 нм), і зелені відтінки (при переважанні піку при λ 400 нм над піком при λ 525 нм).

Узагальнені дані досліджень наведено в табл.

Висновки

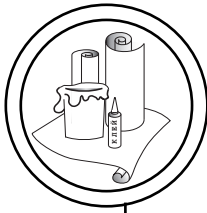
У результаті експериментальних досліджень було здійснено нанесення нанофотонної композиції на основі нанорозмірного ZnO і полівінілпіролідону трафаретним і тампонним способами друку на поліпропіленові плівки для отримання друкованих люмінесцентних елементів, призначених для розумних пакувань та захисту поліграфічної продукції від підробки. Було досліджено

вплив параметрів друкарської форми на фотолюмінесцентні властивості одержаних покриттів. Було визначено, що параметри фотополімерних і металевих форм тампонного друку мають різний характер впливу на люмінесценцію отриманих друкованих елементів, зумовлений тим, що у першому випадку при різних відсотках плашки незмінним є розмір растрової крапки, тобто площа задрукованої поверхні, а змінюється глибина друкувальних елементів, тобто товщина шару на відбитку; у другому випадку — навпаки. Ці фактори спричиняють різний характер зміни фотолюмінесцентних властивостей друкованих нанофотонних покриттів, який слід враховувати для одержання нанофотонних ділянок із наперед заданими фотолюмінесцентними властивостями.

Дослідження проводилися за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України в рамках проекту № Ф54.2/005.

Список використаної літератури

1. Сарапулова О. О. Проблеми поліграфічного виготовлення новітніх пакувань з нанорозмірними фотоактивними елементами / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк // Технологія та техніка друкарства. — 2013. — № 2. — С. 46–57.
2. Сарапулова О. О. Технологічні особливості нанесення нанофотонних елементів пакувань трафаретним способом друку / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк // Технологія і техніка друкарства. — 2013. — № 3. — С. 18–26.
3. 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. — С. 258–261.
4. Шерстюк В. П. Люминесцентные пленки на основе наноразмерного оксида цинка в поливинилпирролидоне и их функциональные характеристики / В. П. Шерстюк, В. В. Швалагин, О. О. Сарапулова,



В. М. Гранчак // VI Международная научная конференция «Функциональная база нанoeлектроники». Сборник научных трудов. — Харьков : ХНУРЭ, 2013. — С. 250–253.

References

1. Sarapulova O. O. Problemy polihrafichnoho vyhotovlennia novitnikh pakovan z nanorozmirnymy fotoaktyvnymy elementamy / O. O. Sarapulova, V. P. Sherstiuk // Tekhnolohiia ta tekhnika drukarstva. — 2013. — № 2. — S. 46–57.
2. Sarapulova O. O. Tekhnolohichni osoblyvosti nanesennia nanofotonnykh elementiv pakovan trafaretnym sposobom druku / O. O. Sarapulova, V. P. Sherstiuk // Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva. — 2013. — № 3. — S. 18–26.
3. Sarapulova O. O. Formirovanie ljuminescentnykh 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 nauchnykh trudov. — Har'kov : HNURJe, 2013. — S. 258–261.
4. Sherstjuk V. P. Ljuminescentnye plenki na osnove nanorozmernogo oksida cinka v polivinilpirrolidone i ih funkcional'nye harakteristiki / V. P. Sherstjuk, V. V. Shvalagin, O. O. Sarapulova, V. M. Granchak // VI Mezhdunarodnaja nauchnaja konferencija «Funkcional'naja baza nanojelektroniki». Sbornik nauchnykh trudov. — Har'kov : HNURJe, 2013. — S. 250–253.

В статье исследовано влияние параметров печатной формы трафаретного и тампонного способов печати на особенности полиграфического нанесения покрытий с нанofотонными компонентами и на показатели фотолюминесценции полученных печатных покрытий. Определено, как с помощью изменения параметров технологического процесса возможно управлять фотолюминесцентными свойствами печатных нанofотонных элементов.

Ключевые слова: печатная форма, нанofотоника, печать упаковки, фотолюминесценция, трафаретная печать, тампонная печать.

In this paper there is investigated the influence of parameters of a printing plate for screen and pad printing on features of printed application of coatings with nanophotonic components and on parameters of the photoluminescence of obtained printed coverings. There is detected how by changing the parameters of the technological process it is possible to control the photoluminescent properties of printed nanophotonic elements.

Keywords: printing plate, nanophotonics, printing of packaging, photoluminescence, screen printing, pad printing.

Рецензент — В. В. Швалагін, к.х.н.,
Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України

Надійшла до редакції 26.03.14