

УДК 655.3.026

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

**ВПЛИВ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАДРУКОВУВАНОВОГО МАТЕРІАЛУ  
НА ВИГОТОВЛЕННЯ ДРУКОВАНИХ  
НАНОФОТОННИХ СИСТЕМ**

**Досліджено вплив властивостей задрукованого матеріалу (паперів та плівок) на особливості поліграфічного виготовлення нанофотонних систем і на фотолюмінесцентні властивості одержаних друкованих покриттів з нанорозмірними фотоактивними елементами. Показано, як підібрати оптимальні параметри технологічного процесу для забезпечення необхідних показників фотолюмінесценції друкованих нанофотонних систем залежно від типу і властивостей задрукованого матеріалу.**

**Ключові слова: задруковуваний матеріал, друк паковань, нанофотонні системи, фотолюмінесценція.**

**Постановка проблеми**

Друковані нанофотонні системи, тобто покриття, які містять у своєму складі нанорозмірні частинки, що випромінюють або поглинають кванти світла, мають перспективу використання для захисту цінних паперів і документів суворого обліку, а також для виготовлення активних і розумних паковань, що надають інформацію про стан продукту шляхом зміни оптичних властивостей, а саме інтенсивності, кольору люмінесценції тощо.

При виготовленні таких систем необхідно забезпечити потрібні початкові показники фотолюмінесценції, а саме колір та інтенсивність, і їхні передбачені зміни в процесі роботи системи (у випадку нанесення на матеріал для виготовлен-

ня активних і розумних паковань). Одним із найважливіших чинників, які впливають на якість поліграфічного виготовлення нанофотонних систем і на вищевказані показники, є задруковуваний матеріал (ЗМ). Його властивості можуть як покращити інтенсивність люмінесценції, так і знизити її до неприпустимого рівня, а також вплинути на колірні показники люмінесценції нанофотонних покриттів. Крім того, правильний підбір параметрів технологічного процесу нанесення друкованих покриттів з нанофотонними властивостями на ЗМ може допомогти не лише уникнути необхідності його заміни, а й значно покращити люмінесцентні характеристики готових покриттів з нанорозмірними фотоактивними компонентами.



### **Аналіз попередніх досліджень**

В літературі практично відсутні дані про взаємодію властивостей ЗМ і люмінесцентних властивостей друкованих шарів з нанорозмірними компонентами. Наночастинки (НЧ) часто мають властивості, які значно відрізняються від властивостей тих самих матеріалів у макромасштабі, завдяки своїм малим розмірам і великому співвідношенню площі до об'єму [1]. Хоча ця специфіка надає нанорозмірним речовинам унікальні характеристики, вона ж призводить до значного впливу на їхні властивості (зокрема фотолюмінесцентні) різноманітних чинників при нанесенні НЧ на поверхні, зокрема складу і властивостей композиції, в якій розподілені НЧ, властивостей ЗМ, способу друку та технологічних параметрів друкарського процесу, наявності інших технологічних операцій, цехових умов тощо [2]. Серед цих чинників властивості ЗМ здійснюють чи не найбільш вагомий вплив на якість виготовлення нанофотонних систем, оскільки можуть як забезпечити відповідність властивостей систем вимогам, так і спричинити некоректну роботу систем або взагалі унеможливити їхнє функціонування.

Проміжною ланкою між НЧ і ЗМ служить середовище, в якому НЧ розподілені для нанесення. Це можуть бути різноманітні полімерні речовини, такі як полівініловий спирт, поліметилметакрилат тощо [3, 4]. Склад композиції, яка містить НЧ, також обумовлює характер взаємодії НЧ із ЗМ, отже слід розгля-

дати комплексну систему «нанофотонна композиція — ЗМ».

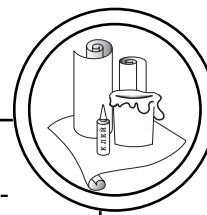
Тому актуальними є дослідження впливу властивостей ЗМ на люмінесцентні характеристики друкованих нанофотонних шарів, а також методів компенсації негативного впливу властивостей ЗМ, які не можна або недоцільно змінити, шляхом зміни параметрів технологічного процесу.

### **Мета роботи**

Метою роботи є дослідження впливу властивостей задрукованого матеріалу на фотолюмінесцентні характеристики друкованих нанофотонних покриттів та визначення оптимальних параметрів технологічного процесу для забезпечення необхідних показників фотолюмінесценції друкованих нанофотонних систем відповідно до використовуваного задрукованого матеріалу.

### **Результати проведених досліджень**

Було виготовлено композиції на основі полівінілпіролідону (ПВП), де в якості люмінесцентної складової було використано нанорозмірний оксид цинку (ZnO). Композиції було нанесено трафаретним друком на різноманітні ЗМ: папери та поліпропіленову плівку. Було вивчено вплив низки властивостей ЗМ на параметри фотолюмінесценції отриманих покриттів. Спектри фотолюмінесценції були записані за допомогою флуоресцентного спектрометра (Perkin Elmer, LS 55) і збуджувалися світлом з довжиною хвилі 330 нм. Спек-



три поглинання (оптичної щільності) були записані за допомогою спектрофотометра (Analytic Jena, Specord 210).

Оскільки найголовнішими параметрами, які мають бути забезпеченими при виготовленні нанофотонних систем, є параметри фотолюмінесценції (інтенсивність, колір, передбачені зміни інтенсивності та кольору під впливом певних речовин і умов), то оптичні властивості ЗМ обов'язково мають бути врахованими. У зв'язку з додаванням у більшість паперів для підвищення оптичної білизни паперу оптичних відбілювачів, які люмінесціюють під дією УФ випромінювання, було записано спектри фотолюмінесценції використаних паперів (рис. 1). Деякі полімери можуть люмінесцювати під дією УФ світла, тому на рис. 1 також представлені спектри фотолюмінесценції поліпропіленових плі-

вок, на які наносилися нанофотонні композиції.

Таким чином, як видно з рис. 1, білий папір люмінесціює найбільш інтенсивно з піком при 430 нм, менш інтенсивно люмінесціює калька (пік при 450 нм). Власна люмінесценція жовтого паперу і матової поліпропіленової плівки є незначними з піком при 450 нм, а глянцева поліпропіленова плівка практично не має люмінесценції під дією УФ світла.

Ще одним фактором, який слід враховувати при аналізі люмінесцентних характеристик друкованих шарів, є власна люмінесценція полімеру у складі нанофотонної композиції. Для її визначення від заміряних спектрів люмінесценції композицій без нано-ZnO, нанесених на ЗМ, віднімалися спектри люмінесценції ЗМ. Отримані дані представлено на рис. 2.

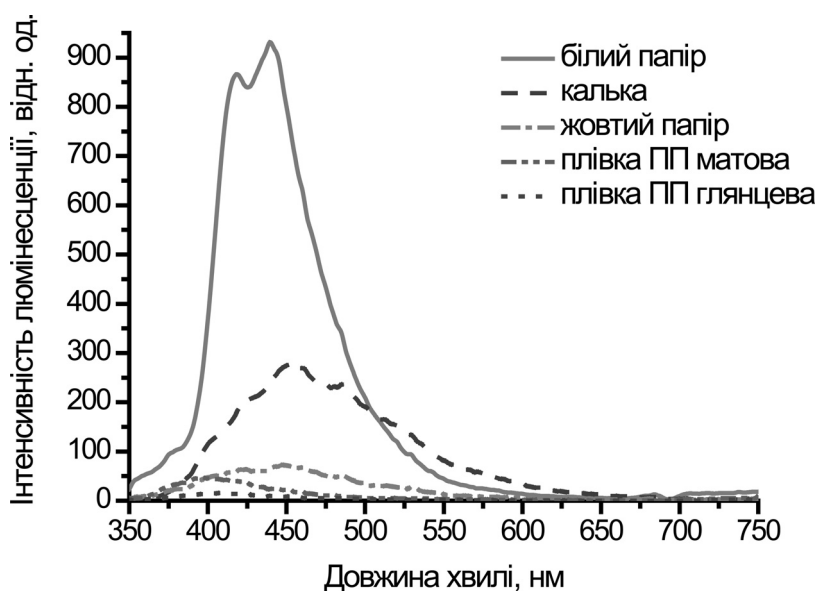


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції ЗМ

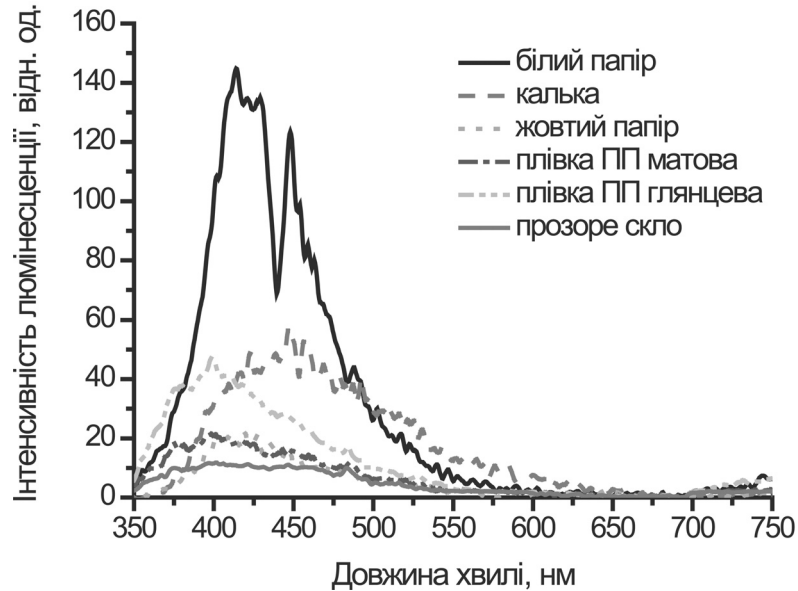
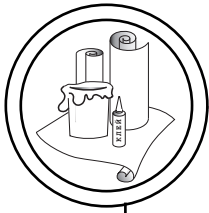


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції полімерної складової нанофотонної композиції на різних типах ЗМ

Як видно з рис. 2, незважаючи на те, що шари полімерної композиції мали однакову товщину, на різних матеріалах полімерна композиція (ПВС) люмінесцює по-різному. На ідеально гладкій поверхні без власної люмінесценції (прозоре скло) ПВС має низьку смугу люмінесценції з максимумом при 400 нм. При нанесенні ПВС на поліпропіленові плівки ця смуга зберігає положення максимуму, але збільшує інтенсивність: на матовій плівці у 2 рази, а на глянцевої у 4 рази. При нанесенні ПВС на паперові матеріали найменше люмінесценція ПВС зростає у випадку жовтого паперу (у 2 рази), у випадку кальки зростає в 4,5 рази, а на білому папері — у 13 разів. Отже, на найбільш гладких матеріалах, які мають власну люмінесценцію (білий папір, калька, глянцева поліпропілено-

ва плівка), люмінесценція ПВС значно зростає, тоді як на більш шорстких матеріалах це зростання незначне. При цьому на паперових матеріалах пік люмінесценції ПВС зсувається в довгохвильову зону на 50 нм (жовтий папір), 70 нм (білий папір) і 100 нм (калька), що свідчить про втрату енергії.

Вплив ЗМ на люмінесцентні характеристики нанофотонних композицій можна проаналізувати з рис. 3, де від спектрів люмінесценції нанесених композицій віднімали спектри люмінесценції відповідних ЗМ.

Як видно з рис. 3, порівняно із люмінесценцією композиції на прозорому склі, жовтий папір призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції, а на кальці та на білому папері інтенсивність люмінесценції нанофотонної композиції збільшується. На глянцевої та ма-

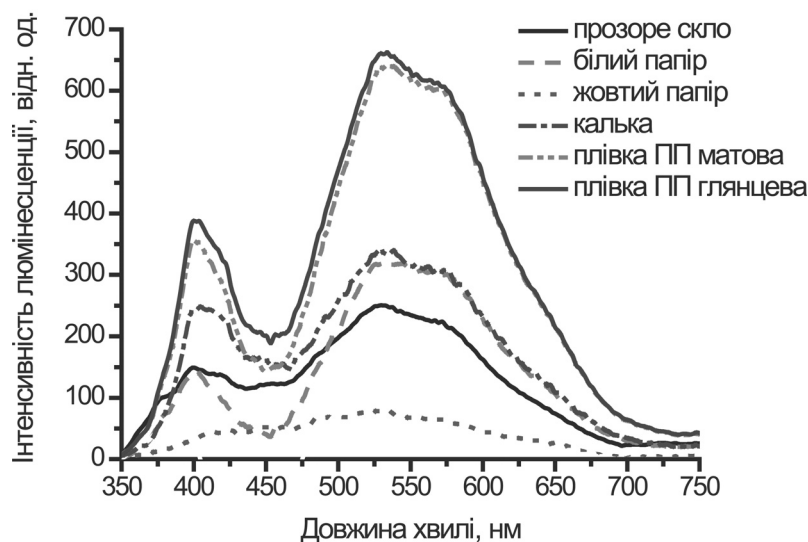
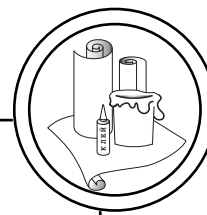


Рис. 3. Вплив ЗМ на люмінесцентні характеристики нанофотонних композицій

товій поліпропіленовій плівці інтенсивність люмінесценції найбільша. Це явище пояснюється тим, що плівка має найбільш гладку поверхню і, на відміну від скла, власну люмінесценцію. Крім того, плівка має інші характеристики поглинання УФ світла, а оскільки збудження люмінесценції відбувається в УФ діапазоні з довжиною хвилі 330 нм, такі характеристики впливають на енергетичні процеси, що відбуваються в друкованому нанофотонному шарі.

Люмінесценція паперу, яка має синій колір (пік при 430 нм), разом із люмінесценцією ZnO зеленувато-жовтого кольору (пік при 525 нм) даватиме зелений колір нанофотонної системи на даному типі ЗМ. Це може бути використано не тільки для зміни початкового кольору люмінесценції нанофотонної системи. У результаті роботи системи у складі розумного пакування, при зміні інтенсивності

люмінесценції ZnO відбуватиметься також зміна відтінку кольору люмінесценції за рахунок того, що інтенсивність синьої складової випромінювання залишатиметься сталою, а інтенсивність жовтої складової змінюватиметься.

Оскільки для роботи нанофотонної системи у складі розумного пакування може бути необхідним прямиий її контакт із запакованим продуктом, можливе друкування нанофотонного шару на внутрішній поверхні пакування. Тоді люмінесцентні характеристики такого шару будуть зніматися (зчитуватися візуально або інструментально) крізь шар полімеру, з якого виготовлене все пакування або його частина. Вплив цього шару на інтенсивність люмінесценції нанофотонної системи обов'язково слід враховувати для правильного аналізу даних, які надає система. Було досліджено вплив товщини полі-



пропіленої плівки на інтенсивність люмінесценції нанофотонних шарів, виміряну крізь плівку (рис. 4).

Як видно з рис. 4, із збільшенням товщини поліпропіленої плівки, крізь яку відбувається реєстрація фотолюмінесценції нанофотонного шару, інтенсивність люмінесценції шару збільшується до певної товщини плівки (у випадку матової — при 200 мкм, у випадку глянцевої — при 250 мкм). Із подальшим збільшенням товщини плівки інтенсивність люмінесценції шару не змінюється. Це явище пояснюється наявністю власної люмінесценції плівки та процесами передачі енергії збудження від плівки до люмінесцентної складової нанофотонного шару. При збільшенні шару полімеру кількість енергії, яка передається від полімеру, зростає.

При збільшенні товщини полімерної плівки починаються втрати енергії у зв'язку з тим, що оптична щільність полімерної плівки із збільшенням її товщини зростає (рис. 5).

При вищевказаних товщинах плівки зростання інтенсивності люмінесценції внаслідок явища передачі енергії повністю компенсується втратами енергії випромінювання внаслідок збільшення оптичної густини полімерної плівки. При подальшому збільшенні товщини плівки (матової — більше 300 мкм, глянцевої — більше 350 мкм) ці втрати енергії збільшуються, що призводить до поступового зменшення інтенсивності люмінесценції (рис. 4).

Із збільшенням вологості повітря в друкарському цеху після акліматизації паперу збільшується і його вологість. Вміст води в папері, на який на-

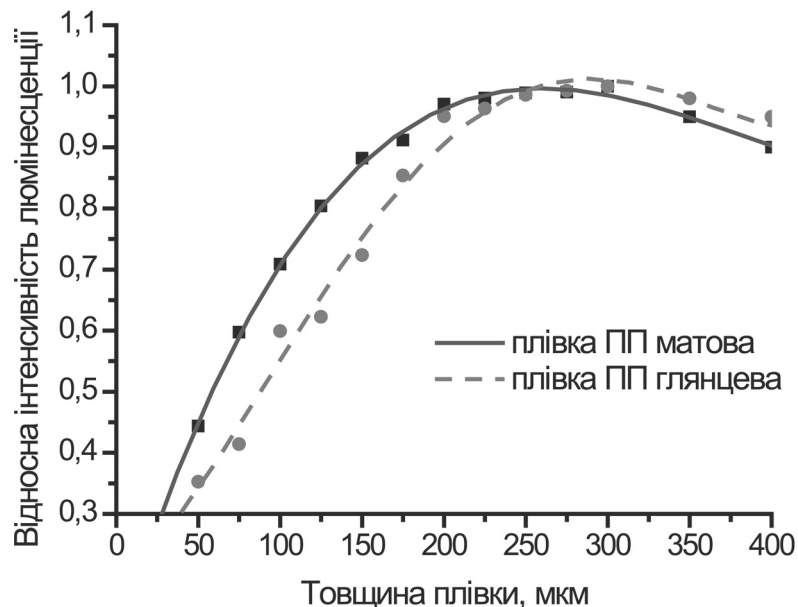
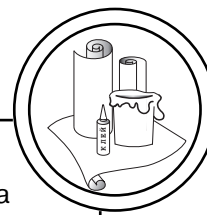


Рис. 4. Вплив товщини поліпропіленої плівки на інтенсивність люмінесценції нанофотонних шарів, виміряну крізь плівку



носиться нанофотонна композиція, може впливати на інтенсивність люмінесценції отриманих друкованих шарів, оскільки в незакріпленому стані при контакті нанорозмірного ZnO з водою він переходить у гідратовану форму ( $H_2ZnO_2$  або  $Zn(OH)_2$ ) і втрачає люмінесцентні властивості. Оскільки незначна кількість нанокристалів ZnO контактує з молекулами води, цей вплив на інтенсивність люмінесценції невеликий. Тому для отримання максимальної люмінесценції нанофотонного шару в зоні випромінювання нано-ZnO (525 нм) бажано підтримувати мінімально можливу вологість у друкарському цеху при нанесенні на папір нанофотонних шарів відповідно до нормативних вимог до цехових умов. У той же час при друкуванні на полімерній плівці вологість

повітря практично не впливає на інтенсивність люмінесценції.

Таким чином, на основі експериментальних даних було визначено оптимальні значення показників ЗМ для найбільш якісного поліграфічного відтворення нанофотонних систем, а також визначено параметри технологічного процесу, за допомогою яких можна компенсувати небажаний вплив показників ЗМ на якість виготовлених систем (табл.).

Як видно з табл., наявність практично всіх небажаних значень показників ЗМ, які призведуть до зменшення інтенсивності люмінесценції друкованих нанофотонних шарів, можна компенсувати збільшенням товщини нанесення шару та підвищенням концентрації люмінесцентної складової в композиції, тобто вдатися до способів

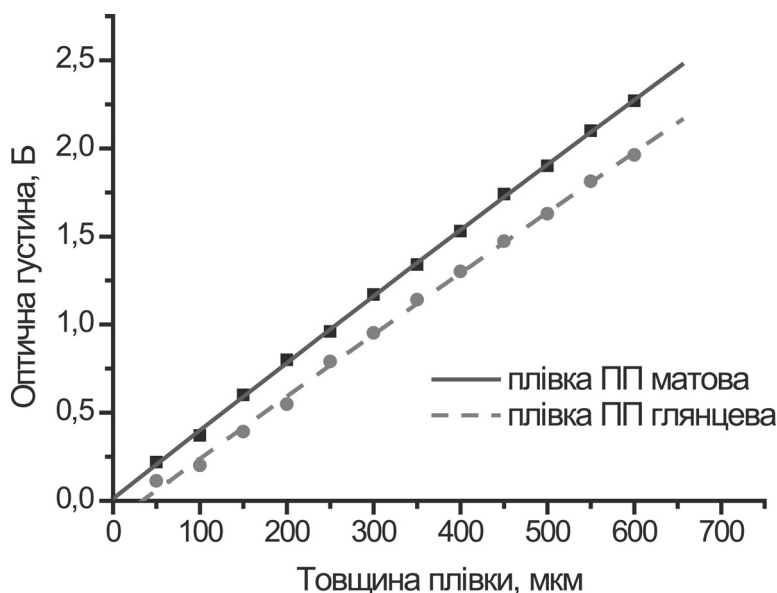
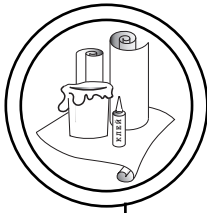


Рис. 5. Зміна оптичної густини поліпропіленової плівки залежно від її товщини





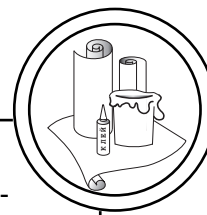
Властивості ЗМ, які впливають на параметри фотолюмінесценції нанофотонних друкованих покриттів

Властивості ЗМ (показник)	Параметри фотолюмінесценції, на які впливають властивості	Характер впливу	Оптимальна зміна значення показника	Параметри технологічного процесу, які можна скоригувати
Мікроструктура поверхні (гладкість)	Інтенсивність	Із збільшенням розмірів мікронерівностей інтенсивність люмінесценції зменшується	Підвищення гладкості	Збільшення товщини нанесення шару, збільшення концентрації люмінесцентної складової в композиції
Всотування (пористість, всотуваність паперу)	Інтенсивність	Із збільшенням всотування композиції в папір інтенсивність її люмінесценції зменшується	Зменшення пористості, всотуваності	Збільшення товщини нанесення шару, зменшення швидкості друкування
Наявність оптичних відбілювачів (білізна паперу)	Колір, інтенсивність	Власна люмінесценція паперу в зоні 400 нм впливає на результуючий колір люмінесценції композиції з люмінесценцією ZnO в зоні 525 нм	Зменшення або підвищення білизни залежно від запланованого кольору	Зміна товщини нанесення шару, зміна концентрації люмінесцентної складової в композиції
Товщина прозорого ЗМ	Колір, інтенсивність	Із збільшенням товщини поліпропіленової плівки, крізь яку відбувається реєстрація фотолюмінесценції, інтенсивність люмінесценції шару збільшується до певної товщини плівки завдяки процесам перерозподілу енергії, а з певної товщини плівки починає зменшуватися в результаті поглинання плівкою випромінювання	Для матової ПП плівки 200–300 мкм, для глянцевої 250–350 мкм	Збільшення товщини нанесення шару, збільшення концентрації люмінесцентної складової в композиції
Вологість, вміст води в ЗМ (відносна вологість повітря)	Інтенсивність	Із збільшенням вологості збільшується контакт нанокристалів ZnO з молекулами води, що призводить до його переходу в нелюмінесцентну форму і зниження інтенсивності люмінесценції	Зменшення	Збільшення товщини нанесення шару, збільшення концентрації люмінесцентної складової в композиції

підвищення інтенсивності люмінесценції нанофотонного шару. Проте використання ЗМ з оптимальними характеристиками дозволить знизити норми витрат і люмінесцентного нанома-

теріалу, і нанофотонної композиції загалом, що дозволить підвищити безпечність системи для використання в харчовому пакуванні у зв'язку із зменшенням кількості речовини, що мо-





же мігрувати до складу запакованого продукту, а також зменшити собівартість друкованої продукції за рахунок зменшення витрат на нанофотонну композицію.

#### Висновки

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив властивостей задрукованого матеріалу на фотолюмінесцентні характеристики нанофотонних друкованих шарів, призначених для розумних пакувань і для захисту друкованої продукції від підробки. Було експериментально визначено

характер впливу мікроструктури поверхні, пористості, білизни паперу, товщини полімерної плівки, вологості задрукованого матеріалу на люмінесцентні характеристики отриманих друкованих нанофотонних систем та показано, за допомогою зміни яких технологічних параметрів друкарського процесу можна компенсувати неоптимальні значення показників задрукованого матеріалу з метою отримання запроєктованих характеристик фотолюмінесценції друкованих нанофотонних шарів.

#### Список використаної літератури

1. Nanoparticles applications for improving the food safety and food processing / [V. Vasilache, C. Popa, C. Filote et al.] // *Materials Science and Engineering*. — 2011. — Vol. 12 (1.31). — P. 77–81.
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. — 393 с. — 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. — 393 с. — С. 250–253.

#### References

1. Nanoparticles applications for improving the food safety and food processing / [V. Vasilache, C. Popa, C. Filote et al.] // *Materials Science and Engineering*. — 2011. — Vol. 12 (1.31). — P. 77–81.
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. — С. 18–26.
3. Sarapulova O. O. Formirovanie ljuminescentnyh plenok na osnove nanorazmernogo 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.



4. Sherstjuk V. P. Ljuminiscentnyye plenki na osnove nanorazmernogo 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 nauchnyh trudov. — Har'kov : HNURJe, 2013. — 393 s. — S. 250–253.

**Исследовано влияние свойств запечатываемого материала (бумаг и пленок) на особенности полиграфического изготовления нанофотонных систем и на фотолюминесцентные свойства полученных печатных покрытий с наноразмерными фотоактивными элементами. Показано, как подобрать оптимальные параметры технологического процесса для обеспечения необходимых показателей фотолюминесценции печатных нанофотонных систем в зависимости от типа и свойств запечатываемого материала**

**Ключевые слова:** запечатываемый материал, печать упаковки, нанофотонные системы, фотолюминесценция.

**There is investigated the influence of the properties of printing material (papers and films) on features of printing production of nanophotonic systems and on photoluminescent properties of obtained printed coatings with nanoscale photoactive elements. There is shown how to choose the optimal parameters of the technological process to provide the necessary parameters of photoluminescence of printed nanophotonic systems depending on the type and properties of a printing material.**

**Keywords:** printed material, printing of packaging, nanophotonic systems, photoluminescence.

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

Надійшла до редакції 15.09.14