

Нанотехнології в пакувальній індустрії

В.А. Галицький, В.П. Шерстюк, д.х.н., ВПІ НТУУ «КПІ», м. Київ

Початок ХХІ ст. ознаменувався революційним розвитком нанотехнологій і наноматеріалів. Вони використовуються у всіх розвинених країнах світу в найбільш значущих сферах людської діяльності (промисловості, обороні, інформаційній сфері, радіоелектроніці, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині). Аналіз зростання інвестицій, кількості публікацій на цю тему і темпів впровадження фундаментальних та пошукових розробок дає можливість зробити висновок про те, що в найближчі 20 років використання нанотехнологій і наноматеріалів буде одним із визначальних чинників наукового, економічного та оборонного піднесення держав. Такі тенденції не можуть не впливати на впровадження наноматеріалів і нанотехнологій у поліграфію та виробництво паковань.

На сторінках фахових журналів ця тематика знаходить належне висвітлення [1–3]. Так, у публікаціях [2, 4] зазначено проблеми створення нанофотонних систем для друкованих паковань, зокрема на основі оксидів перехідних металів. Коло нанорозмірних систем розширюватиметься за умови використання так званих квантових точок (КТ), якими можуть бути нанорозмірні атомні агрегати кремнію, вуглецю та інших елементів, які мають очевидні переваги з позиції безпечності у полімерних і лакофарбових шарах. Такі КТ мають високу фотостабільність і вузький симетричний пік емісії. Це робить їх перспективними для захисту поліграфічної продукції включно з друкованими пакуваннями від підробки [5]. Не менш важливим є інкорпорування пакувальної індустрії у систему інформаційно-комунікаційних технологій.

Термінологія та класифікація наноматеріалів

У сучасному науково-методичному плані на можливість створення нових матеріалів шляхом збирання малорозмірних об'єктів (атомів, молекул або їхніх груп) вказав Нобелівський лауреат американський фізик-теоретик Р. Фейнман у 1959 р. Термін «нанотехнологія» вперше запропонував японець Н. Танігучи в 1974 р. Можливість створення матеріалів із розмірами зерен менше 100 нм, які повинні мати цікаві та корисні додаткові властивості в порівнянні з традиційними макро- і мікроструктурними матеріалами, помітив німецький вчений Р. Глейтер у 1981 р. Він же пізніше ввів у науковий ужиток терміни «нанокристалічні», «наноструктурні», «нанофазні», «нанокомпозитні і т. д. матеріали» [6]. Термінологія у сфері наноматеріалів і нанотехнологій наразі лише встановлюється. Існує декілька підходів до того, як визначати, що таке наноматеріали. Найпростіший підхід пов'язаний із геометричними розмірами структури таких матеріалів. Згідно з таким підходом матеріали із характерним розміром мікроструктури 1–100 нм називають наноструктурними (або нанофазними, нанокристалічними) (рис. 1).

Вибір такого діапазону розмірів не випадковий, а визначається існуванням ряду розмірних ефектів і збігом розмірів кристалітів із характерними

розмірами для різних фізичних явищ. Нижня межа вважається пов'язаною з нижньою межею симетрії нанокристалічного матеріалу. Річ у тому, що у міру зниження розміру кристала, що характеризується строгим набором елементів симетрії, настає такий момент, коли буде відбуватися втрата деяких елементів симетрії. За даними, для найбільш широко поширених кристалів з об'ємноцентрованими та гранецентрованими ґратками такий критичний розмір дорівнює трьом координаційним сферам. Величина верхньої межі зумовлена тим, що помітні і цікаві з технічного погляду зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцність, твердість, коерцитивна сила й ін.) починаються під час зниження розмірів зерен саме нижче 100 нм.

Другий підхід пов'язаний із визначальною роллю численних поверхонь поділу фаз і, отже, значною величиною поверхневої енергії в наноматеріалах у формування їхніх властивостей. Відповідно до нього розмір зерен (D) у наноматеріалах визначався в інтервалі декількох нанометрів, тобто в інтервалі, коли об'ємна частка (V) поверхонь поділу в загальному об'ємі матеріалу складає близько 50 % і більше. Ця частка наближено оцінюється зі співвідношення $V = 3s/D$, де s — ширина приграничної ділянки. За умови допустимого значення s — близько 1 нм,

50 %-а частка поверхонь поділу досягається, коли $D = 6$ нм.

Так само існує підхід, відповідно до якого для наноматеріалів найбільший розмір одного зі структурних елементів має бути рівним або меншим за розмір, характерний для певного фізичного явища. Так, для міцнісних властивостей це буде розмір бездефектного кристала, для магнітних властивостей — розмір однодомного кристала, для електропровідності — довжина вільного пробігу електронів. Істотними недоліками такого підходу є, по-перше, невідповідність розмірів структурних елементів для різних властивостей і матеріалів, по-друге, відмінність характерних розмірів для різних станів одного і того ж матеріалу (наприклад, окремі частинки нанопорошку та зерна в полікристалі).

Деякі вчені вважають, що якщо під час зменшення об'єму будь-якої речовини за одною, двома або трьома координатами до розмірів нанометрового масштабу виникає нова якість, або ця якість виникає в композиції з таких об'єктів, то ці утворення слід віднести до наноматеріалів, а технології їхнього одержання і подальшу роботу з ними — до нанотехнологій.

Отже, термінологія наразі може бути окреслена у наступний спосіб:

- **нанотехнологія** — сукупність методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим

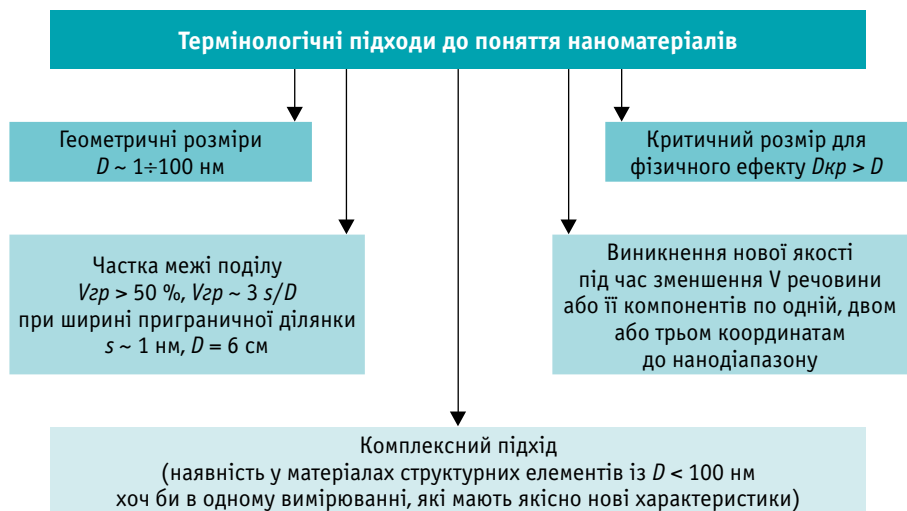
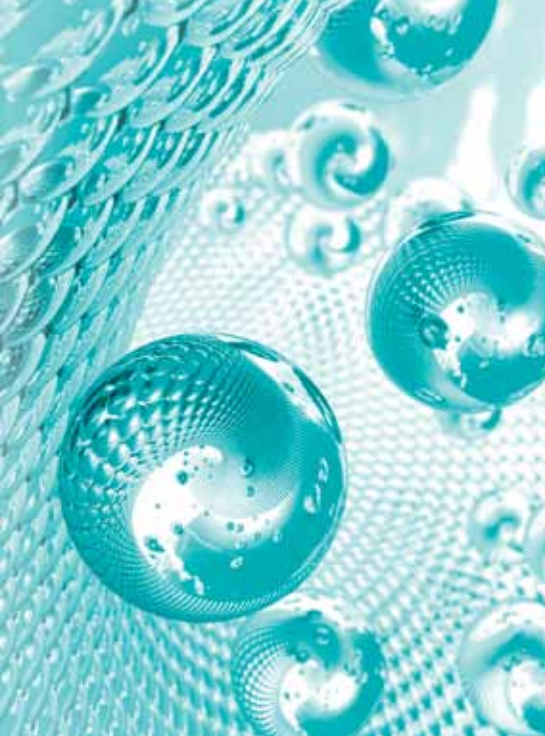


Рис. 1. Термінологічні підходи до поняття наноматеріалів

способом створювати і модифікувати об'єкти, що включають компоненти з розмірами менше 100 нм, з появою принципово нової якості, яка дає змогу здійснювати їхню інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу;

- **наноматеріали** — матеріали, які містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і мають якісно нові властивості, функціональні та експлуатаційні характеристики;
- **наносистемна техніка** — повністю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально закінчені системи та пристрої, характеристики яких кардинально відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених за традиційними технологіями.

Слід зазначити, що разом із терміном «наноматеріали», який до теперішнього часу отримує все більш широке використання, набули поширення також рівноправні терміни «ультрадисперсні матеріали», «ультрадисперсні системи» і «наноструктурні матеріали» [7]. Відповідно до наведеної термінології наноматеріали можна поділити на чотири основні категорії (рис. 2).

Перша категорія включає матеріали у вигляді твердих тіл, розміри яких в

одно-, дво- або тривимірних координатах не перевищують 100 нм. До таких матеріалів можна віднести нанорозмірні частинки (нанопорошки), нанодропи і нановолокна, дуже тонкі плівки (завтовшки менше 100 нм), нанотрубки і т. п. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елемента або кристаліта (для частинок порошку) до декількох їхніх шарів (для плівки). У зв'язку із цим першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малим числом структурних елементів, або наноматеріали у вигляді нановиробів.

Друга категорія включає матеріали у вигляді малорозмірних виробів із характерним розміром у діапазоні 1 мкм — 1 мм. Зазвичай це проволочки, стрічки, фольга. Такі матеріали містять уже значну кількість структурних елементів, їх можна класифікувати як наноматеріали з багатьма структурними елементами (кристалітами), або наноматеріали у вигляді мікроеlementів.

Третя категорія вміщує масивні (або об'ємні) наноматеріали з розмірами виробів із них у макродіапазоні. Такі матеріали складаються з дуже великої кількості нанорозмірних елементів (кристалітів) і фактично є полікристалічними матеріалами з розміром зерна 1—100 нм. У свою чергу, третю категорію наноматеріалів можна поділити на два класи.

До першого класу відносять однофазні матеріали, структура та хімічний склад яких змінюються за об'ємом матеріалу лише на атомному рівні. Їхня структура зазвичай знаходиться у стані, далекому від рівноваги. До таких матеріалів належать, наприклад, скло, гелі, перенасичені тверді розчини. До другого класу можна віднести мікроструктури неоднорідних матеріалів, які складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) із різною структурою та складом. Це багатофазні матеріали, наприклад, на основі складних металевих сплавів.

Друга і третя категорії наноматеріалів підпадають під вужчі визначення нанокристалічних або нанофазних матеріалів.

До четвертої категорії належать композиційні матеріали, що містять у своєму складі компоненти з наноматеріалів. При цьому компонентами можуть бути наноматеріали, віднесені до першої (композити з наночастинками і нановолокнами, вироби зі зміненими йонною імплантацією, поверхневим шаром або тонкою плівкою) і другої категорій (наприклад, композити, зміцнені волокнами і частинками з наноструктурою, матеріали з модифікованим наноструктурним поверхневим шаром або покриттям). Можна виділити також композиційні матеріали зі складним використанням наноконструктивів [8].

Властивості наноматеріалів передусім визначаються характером розподілу, формою і хімічним складом кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються. У зв'язку із цим доцільно класифікувати структури наноматеріалів за цими ознаками. За формою кристалітів наноматеріали можна поділити на шаруваті (пластинчасті), волокнисті (стовпчасті) і рівновісні. Зрозуміло, що товщина шару, діаметр волокна та розмір зерна при цьому набувають значень порядку 100 нм і менше. Виходячи з особливостей хімічного складу кристалітів та їхніх границь, зазвичай виділяють чотири групи наноматеріалів. До першої відносять такі матеріали, в яких хімічний склад кристалітів і межі поділу однакові. Їх також називають однофазними. Прикладами таких матеріалів є чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою і шаруваті полікристалічні полімери. До другої групи належать матеріали, в яких склад кристалітів розрізняється, але границі є ідентичними за своїм хімічним складом. Третя група включає наноматеріали, в яких як кристаліти, так і границі мають різний хімічний склад. Четверту групу представляють наноматеріали, в яких нанорозмірні виділення (частинки, волокна, шари) розподілені в матриці, що має інший хімічний склад. До цієї групи відносяться зокрема дисперсно-зміцнені матеріали [9].

Застосування нанотехнологій у пакувальній індустрії

Нанотехнології декларуються як великий пріоритет інноваційної політики в багатьох державах. За статистичними даними, до 2008 р. світовий ринок нанотехнологій досягав \$ 700 млрд (дані US NanoBusiness Alliance), до 2015 р. передбачається його зростання до \$ 1 трлн. Найбільша частка належить Сполученим Штатам Америки, за підсумками 2009 р. вона становить 27 %, частка Японії — більше 24 %, країн Західної Європи — 25 % із переважаючим внеском Німеччини, Великобританії та Франції. Останнє розподілено між Китаєм, Південною Кореєю, Канадою, Австралією, Росією, Україною й іншими країнами.

Дослідницькі програми з нанотехнологій на національному рівні прийняли вже понад 30 країн. На наноауки



Рис. 2. Класифікація наноматеріалів

в усьому світі зараз витрачається більше \$ 4 млрд.

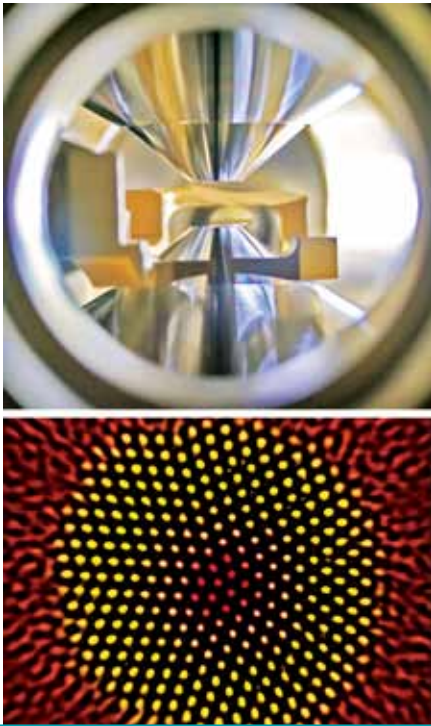
Розглянемо деякі можливості нанотехнологій щодо виробництва пакувань.

Нанокapsули для ліків і отрут. Учені з американської лабораторії Берклі (Berkeley Lab) визначили, що в процесі дифузії твердих матеріалів утворюються ідеальні нанокapsули. Вони проводили досліди з нанокристаллами кобальту (кульки, які налічують лише кілька тисяч атомів), котрі помістили у сірку. На перший погляд, результат був очікуваний — утворилися кульки сульфід кобальту. Але розглянувши їх уважніше під електронним мікроскопом, вчені здивувалися, бо це були не кулі, а порожнисті сфери. Вчені спробували повторити процес з іншими парами матеріалів: кобальт і кисень, залізо та кисень, кадмій і сірка. Цікавим було й те, що в цьому природному виробничому процесі сфери виходили майже однаковими — внутрішні порожнини відрізнялися діаметром не більше, ніж на 13 % [10].

Таким ідеальним сферам нанометрового масштабу можна знайти безліч застосувань. Усередину можна поміщати лікарські препарати для поступового випуску їх у тілі пацієнта, в оптиці й електроніці ці об'єкти також можуть бути корисними, не кажучи вже про хімію. Це готовий хімічний реактор,

нанокolба. При цьому для технології масового виробництва важливо, щоб весь процес здійснювався «в одному резервуарі»: додав інгредієнти — отримав наносфери. Все просто. Але, звичайно, це відносна «простота».

Програмовану ємкість для рідин (Programmable Liquid Container) сконструйовано американською компанією системних інновацій Irifini. Не розкриваючи конкретних технологічних деталей, Irifini демонструє зовнішній вигляд ємкості, на поверхні якої розміщується 20 кнопок, натискання на них призводить до впорскування в рідину різних добавок. Власник такої «пляшки» може за смаком додати в напій різні аромати, смакові добавки, барвники тощо. Покупець, наприклад, зможе самостійно моделювати смак, колір, запах напою, додаючи смак лимона, ванілі з вишневим ароматом, регулюючи вміст кофеїну. Програмована ємкість із фарбою з 20 добавками пігменту дає можливість споживачу вибирати з одного мільйона кольорів. Співатор інновації, Глен Вокл, відзначає, що запропонована технологія дає змогу виробникові однією ємкістю замінити ряд варіантів продукту, а споживачеві змінювати бажані параметри під час його використання. Programmable Liquid Container від Irifini вельми перспективний для використання в харчовій, фармацевтичній промисловості, у



виробництві косметики та парфумерії. Також такі ємкості становлять інтерес для виготовлення картриджів струминного друку.

Нанопаківка з поліпшеними бар'єрними властивостями від німецької хімічної компанії Вауег. Для створення упаковки Вауег працює з наноглинами, поєднуючи їх із полімерами, створюючи звивисті шляхи для небажаних у плівці для харчових продуктів молекул. У компанії пояснюють, що головна проблема в роботі з наноглинами полягає в тому, що сфери повинні відділятися одна від одної. Необхідний ефект може бути досягнутий хімічним шляхом, і Вауег планує застосувати «розумні» компоненти із цією метою. Планується, що плівка буде прозорою, оскільки така властивість дуже важлива для клієнтів компанії.

Пакування з високим рівнем захисту. Компанія Nihتامaki буде застосовувати нанотехнології для створення ідеальної упаковки для харчових продуктів із високим рівнем захисту. Фінська пакувальна компанія збирається використовувати наноматеріали, щоб тверда тонка упаковка могла зрівнятися і навіть перевершити властивості EVOH, який на сьогодні є найкращим бар'єрним покриттям. Рівень кисневого бар'єру EVOH помітно знижується у вологих умовах, тому для деяких продуктів із тривалим терміном

зберігання необхідна інтеграція матеріалу з поглиначем кисню. У компанії вважають, що потенціал нанотехнологій буде зростати у сфері покращення стійкості полімерів до високих температур, а також поліпшення їхніх механічних показників, створення пакування, що зміщується з їжею.

Австралійська фірма Advanced Nanotechnology вивчила вплив абсорбентів ультрафіолету, які містяться в упаковці і призначені продовжувати терміни зберігання харчових продуктів, на стан цих продуктів. Експерти Advanced Nanotechnology встановили, що подібні абсорбенти можуть мігрувати з досить тонких пакувальних полімерних плівок безпосередньо в запаковані харчові продукти, і тепер пропонують замінювати ці хімічні речовини новітніми наночастинками оксиду цинку, які не викликають подібного шкідливого ефекту, але настільки ж дієво перешкоджають проникненню УФ-променів в упаковку. Крім того, наночастинки оксиду цинку (а також магnezії) надають упаковці антимікробної дії. Тепер перед ученими стоїть завдання розробити наночастинки, здатні нейтралізувати шкідливі гази, які можуть проникати зовні через полімерну плівку в харчові продукти [11].

Література

1. *Васютіна В.* Проблеми друкарської та пакувальної галузі у світлі досягнень нанотехнологій / В. Васютіна, В. Шерстюк // *Технологія та техніка друкарства.* — 2010. — № 1 (27). — С. 65–82.
2. *Сарапулова О.О.* Нанопотонні та нанофотокаталітичні системи для друкованих пакувань / Сарапулова О.О., Шерстюк В.П. // *Упаковка.* — 2013. — № 6. — С. 30–34.
3. *Sarapulova O.* Luminescent nanosized composites for indicating and preventing compositional changes of packaged products in modern printed packaging / Sarapulova O., Sherstiuk V., Shvalagin V. // *Nanoscience and Nanotechnology Letters.* — 2013. — Vol. 5. — P. 1141–1146.
4. *Шерстюк В.П.* Упаковка, нанофотоніка та наноелектроніка (сьогодення та майбутнє через Алуштинські конференції) / Шерстюк В.П., Сарапулова О.О. // *Упаковка.* — 2013. — № 6. — С. 60–61.

5. *Рыжонков Д.И.* Лаборатория знаний / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. — М.: БИНОМ, 2011. — 365 с.

6. *Старостин В.В.* Материалы и методы нанотехнологии. Лаборатория знаний / Старостин В.В. — М.: БИНОМ, 2012. — 431 с.

7. *Пул Ч.* Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2005. — 336 с.

8. *Александров И.В.* Введение в нанотехнологии: Практикум / Александров И.В. — Уфа: Центр оперативной полиграфии УГАТУ, 2010. — 114 с.

9. *Скорород В.В.* Консолидированные наноструктурные материалы / В.В. Скорород, А.В. Рагуля. — К: Наукова думка, 2007. — 374 с.

10. *Гулинкина О.* Нанотехнологии в упаковочной отрасли: часть 1-я / О. Гулинкина // *Packaging R&D.* — 2007. — № 11. — С. 19–21.

11. *Гулинкина О.* Нанотехнологии в упаковочной отрасли: часть 2-я / О. Гулинкина // *Packaging R&D.* — 2007. — № 12. — С. 13–15.

(Продовження статті в наступному номері)

Нанотехнологии в упаковочной индустрии

В.А. Галицкий, В.П. Шерстюк, д.х.н.

В статье авторы проанализировали некоторые аспекты применения нанотехнологий в упаковочной индустрии. Склонность экспертов считать наш век временем нанотехнологий демонстрирует важность этого направления научно-технологического прогресса. Также авторы рассматривают терминологические и классификационные подходы к понятиям «нанотехнологии», «наноматериалы», «наносистемы», «нанокомпоненты», «наноструктуры». Авторы демонстрируют применение нанотехнологий в упаковочной индустрии на конкретных примерах разработок в этой сфере.

Ключевые слова: наносистемы; наноматериалы; нанотехнологии; нанокапсулы; «умная» упаковка; барьерные свойства; терминология; классификация.

Nanotechnologies in packaging

V.A. Halytskyi, V.P. Sherstiuk, Dr.

The authors analysis of some aspects of the application of nanotechnologies in packaging. The importance of this area of scientific and technological progress is shown by expert estimation as for our century will be the century of nanotechnologies. Terminology and classification approaches in the field are considered. Applications of nanotechnologies in the packaging industry are discussed. Some examples of developments in the area are demonstrated.

Key words: nanosystems; nanomaterials; nanotechnologies; nanospheres; smart packaging; barrier properties; terminology; classifications.