

Нанотехнології в пакувальній індустрії

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

Продовження, початок в №2 (С. 34-37) 2014 р.

Початок XXI століття став революційним у розвитку нанотехнологій і наноматеріалів. Їх уже використовують у всіх розвинених країнах світу в найбільш значущих сферах людської діяльності (промисловості, обороні, радіоелектроніці, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині, інформаційній сфері). Аналіз зростання інвестицій, кількості публікацій з цієї теми і темпів впровадження науково-дослідних розробок свідчить про те, що в найближчі 20 років використання нанотехнологій і наноматеріалів буде одним із визначальних чинників наукового, економічного і оборонного розвитку держав. Деякі експерти навіть передбачають, що XXI ст. буде століттям нанотехнологій (за аналогією до того, як XIX ст. називали століттям пари, а XX ст. — століттям атома і комп'ютера). Такі тенденції не можуть не впливати на впровадження наноматеріалів і нанотехнологій у поліграфію та виробництво паковань.

Пакувальні матеріали

Наноцелюлоза. Дослідники з Тихоокеанської (США) північно-західної національної лабораторії (PNNL) виростили кристали металів небаченої раніше форми, підібравши і закристалізувавши відповідні за формою волокна бавовняної целюлози. Отримані кристали можна використовувати в багатьох галузях нанотехнології [1].

Використовуючи оброблені кислотою волокна целюлози як природний шаблон, група з PNNL змогла виростити однорідні за розміром нанокристали золота, срібла, паладію, платини, міді, нікелю та інших металів, а також їхніх оксидів. Отримані нанокристали виявляють каталітичні, електричні та оптичні властивості, не характерні для великих чи різнорозмірних кристалів. Кислотна обробка підвищує ступінь кристалічності целюлози, руйнуючи її аморфні ділянки. До отриманих зразків нанокристалічної целюлози, диспергованої у воді, додають солі металів, поміщають систему в автоклав і нагрівають при температурі від 70 до 200 °С протягом 4–16 год. Таке оброблення призводить до утворення однорідних кристалів металів на целюлозному шаблоні.

Дослідники стверджують, що розроблений ними процес можна з впевненістю назвати «зеленим», адже все, що потрібно для отримання нанокристалів — нанокристалічна целюлоза, солі металів та нагрівання, не завдає шкоди довкіллю [1].

Нанопапир. Дослідники університету з Арканзасу (США) розробили новий матеріал — папір з нановолокна.

І хоча його так само можна складати, м'яти, різати, інші властивості мало нагадують звичайний целюлозний продукт.

Використовуючи метод гідротермального нагріву, вчені, під керівництвом професора Райана Тяня, створили довгі нанонитки з діоксиду титану, з яких потім зробили плоскі мембрани. Вони отримали білий матеріал, схожий на папір, з якого легко можна робити тривимірні предмети найширшої функціональності. Експериментатори заради інтересу спробували зробити з нього пробірки, тарілки, чашки. Вони стверджують, що для цього потрібні тільки ножиці.

Побачивши, що матеріал справді зручний, вони вирішили протестувати його з більш серйозними цілями і затіяли випробування, які дали можливість окреслити ймовірну область застосування.

Як з'ясувалося, папір можна використовувати у військовому обмундируванні як вогнетривкий матеріал, для фільтрації рідин, дозування лікарських препаратів і навіть для розкладання небезпечних речовин — від звичайних забрудників середовища до хімічної зброї. Усі ці функції можливі завдяки хімічній інертності і вогнетривкості. Матеріал витримує температуру до 700 °С, що відрізняє його від паперу [1-3].

Нанодослідження Євросоюзу в целюлозно-паперовій промисловості проводяться в напрямку нових виробничих стратегій — нанотехнологій та наноматеріалів. На думку фахівців, нанотехнології допоможуть зробити робочі поверхні паперороб-

них машин чистішими, поліпшати взаємодію між друкарськими фарбами і папером, скоротять використання хімікатів. Цілком можливо, що результати досліджень будуть додатково стимулювати розвиток упаковки з «розумних» матеріалів на основі паперу і картону. Така упаковка інформуватиме споживача про термін придатності, а виробники з її допомогою зможуть стежити за транспортуванням і станом продукції [4].

Полімер в композиції з нанотрубками. Вчені з університету штату Пенсільванія і університету Райса (США) зробили новий важливий крок у створенні надміцних полімерів.

Новий матеріал є композиційним, в ньому використані звичайний нейлон та вуглецеві нанотрубки. Композит отримують методом міжфазної полімеризації, за допомогою якого нанотрубки рівномірно розподіляються по довжині макромолекули. Крім того, дослідники навчилися модифікувати властивості полімеру шляхом введення алкільних сегментів, або вуглецевих спейсерів. Спейсери відіграють роль сполучних сегментів, що забезпечують ковалентний зв'язок між нанотрубками і макромолекулами. Цей зв'язок визначає міцнісні і пружні властивості композиційного матеріалу.

Спроби створити композицію нейлону з нанотрубками без спейсерів були невдалими — матеріали виявилися дуже крихкими. Однак, важливим результатом дослідження стала можливість отримувати матеріали із заданими властивостями, адже регулювати можна не тільки механічні, але й електричні та термічні властивості.

Останнім часом набувають актуальності дослідження не тільки карбонових нанотрубок, а нанотрубок іншої природи, наприклад титанатних — на основі фотонапівпровідникового діоксиду титану [2].

Біорозкладальні полімери. В інституті машинобудування Університету Вісконсін-Медісон розробляють біополімери з поновлюваних природних ресурсів (кукурудза і соєві боби). Ці матеріали після закінчення терміну використання при відповідних умовах розпадаються на вуглекислий газ, воду та інші біоматеріали. Вуглекислий газ поглинається рослинами, відповідно зберігається баланс вуглекислого газу, надлишок якого викликає парниковий ефект і глобальне потепління. Вчені вважають, що 30 % всіх вироблених полімерів використовуються в індустрії пакування. Якщо замінити їх біополімерами, то можна значно поліпшити стан навколишнього середовища. Проте існуючі на сьогодні біополімери мають здатність до біологічного розкладання, але не є при цьому міцними і термостійкими, що обмежує їх застосування у виготовленні упаковок. Для покращення міцності і термостійкості вчені додають до складу біополімерів такі домішки, як наноглина, вуглецеві нанотрубки і природні волокна. Крім того, вони планують використовувати такі процеси, як екструзія і пресування під тиском для змінювання властивостей і мікроструктури біополімерів, і ведуть дослідження в цьому напрямку [3,4].

Біорозкладальні нанокompозити. Шведські вчені з Королівського інституту високих технологій вважають, що додавання наночастинок у полімери підвищує бар'єрні властивості матеріалів, а також їх водонепроникність. Нові матеріали герметичніші, ніж традиційні полімерні аналоги. Проведені в Інституті дослідження підтверджують: наноматеріали на основі пшениці перевершують своїми якостями традиційні види упаковки і полегшують процес утилізації відходів, адже набувають властивості біорозкладального матеріалу [4].

Допоміжні матеріали для виробництва пакувальних матеріалів та пакувань

Наноклей розробили дослідники з Rensselaer Polytechnic Institute (США). Вони знайшли спосіб, як склеїти

два матеріали, що звичайно не прилипають один до одного. Новий зв'язувальний матеріал складається з нанорозмірних самозбірних шарів полімерних ланцюгів. Клей складається з полімерних ланцюгів, кінці яких модифіковано такими елементами, як сірка, кремній або кисень. Наприклад, сульфур використовується для кріплення до мідних поверхонь. Зазвичай подібні модифіковані полімерні ланцюги самозбираються в шари, утворюючи «ліс». Однак нагрівання швидко руйнує зв'язки Cu-S, і зчеплення пропадає.

Дослідники розмістили на протилежному кінці полімерного «лісу» О-групи і зробили «сандвіч» мідь-полімер-оксид кремнію. При кімнатних температурах полімерні ланцюги не прилипають до поверхні SiO₂, але при нагріванні вище 400 °С утворюються водневі зв'язки і міцні силосанові містки, які не руйнуються і при охолодженні. Таким чином, «ліс» не руйнується, а зв'язок міді та оксиду кремнію зміцнюється.

Такий наноклей виявився доволі дешевим (близько \$ 35 за 100 г) і використовується в надзвичайно малих кількостях. При цьому він здатний витримати набагато вищі температури (до 700 °С), ніж раніше застосовувані полімерні адгезиви. При нагріванні зчеплення навіть стає міцнішим. Суперклей може використовуватися в електроніці для кріплення мікросхем, а також для створення жароміцних фарб і покриттів. За описаною технологією можна розробити клей і для інших матеріалів [1].

Наноклей із зворотною властивістю. Донедавна правило було таке: чим важче роз'єднати склеєне, тим краще клей. І ще менше було шансів видалити клей з упаковки без залишку. Зламати тра-

дицію вирішили вчені з бременського Дослідницького інституту виробничих розробок і прикладних матеріалів імені Фраунгофера (IFAM) спільно з хімічним концерном Degussa. Вони розробили «клей майбутнього», який здатний набувати або втрачати склеювальні властивості при натисканні кнопки. Відбувається це так: у звичайний клей додають оксид заліза, поміщений в шар наночасток оксиду кремнію. Під впливом високочастотного магнітного поля частинки коливаються в такт з полем, і за лічені секунди маса твердіє. Для розклеювання знову знадобиться високочастотне магнітне поле, причому такої ж частоти, тільки дещо більшої інтенсивності. Технологія вже була випробувана в лабораторних умовах, і до випуску продукту на ринок залишилося провести лише фінальні тести. Поки є тільки одна умова: щоби склеєна річ працювала, одна зі склеюваних частин не повинна проводити електрику. Проведені експерименти свідчать: процес наноманітного склеювання діє при з'єднанні найрізноманітніших поєднань матеріалів.

Нанофотокаталіз. У цьому ж Інституті Фраунгофера проводяться дослідження і розробки фотокаталітичних систем, які знайдуть застосування і в пакувальній індустрії (рис. 1) [5]. Слід відзначити, що нанофотокаталітичні системи досліджуються також в Україні та Білорусі [2, 6].

Оскільки використання карбонових (вуглецевих) нанотрубок може достатньо гостро поставити питання безпечності упакованих харчових продуктів, видаються актуальними дослідження титанатних нанотрубок [2], які за хімічним складом є дозволеними в Україні системами на основі діоксиду титану. Тим паче, що виготовлення темплатним синтезом на-

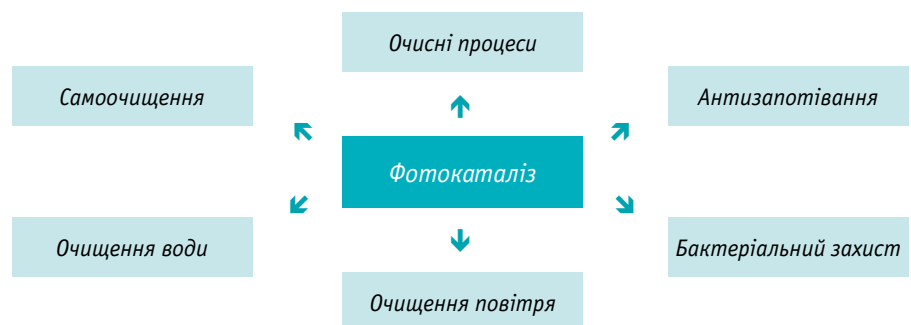


Рис. 1. Напрями досліджень Інституту Фраунгофера (ФРН) з використанням фото- і нанофотокаталітичних систем

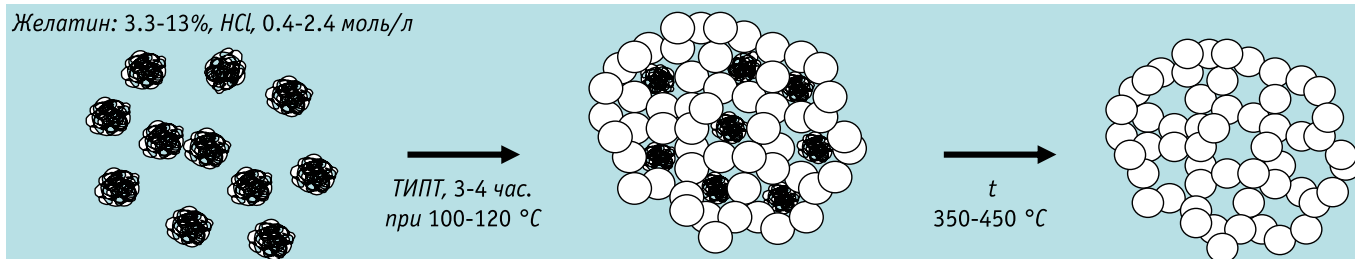


Рис. 2. Синтез мезопоруватого TiO_2

нотрубок, наносфер і нанокомпозитів проводиться з використанням желатину (рис. 2, 3) [2].

Формування наночастинок TiO_2 проводили гідролізом тетраізопропоксиду титану (IV) в розчині полімерного темплату з подальшим його видаленням. Головними вимогами до синтетичної процедури були доступність темплату, його нешкідливість, а також простота, швидкість та відтворюваність синтезу.

З наведених даних випливає, що властивості наноматеріалів можна варіювати в широких межах, досягаючи високих функціональних даних.

Нанолаци і нанокомпозити. Саратовське підприємство «Москатель» єдине в Росії підприємство, що впровадило у виробництво лакофарбових (ЛФМ) і композиційних матеріалів досвід молекулярної нанотехнології [3,4]. Перехід виробничого підприємства «Москатель» на молекулярне виробництво (використання молекулярної нанотехнології замість макротехногенної технології з її енерго- і металоємким обладнанням) дав можливість зменшити енергоємність виробництва за рахунок роботи не електродвигунів, а спеціальних компактних нанороботів - асемблерів.

Причому підприємство самостійно забезпечує себе асемблерами – функціональними молекулярними утвореннями для нанотехнологічних робіт, – і продає їх іншим лакофарбовим підприємствам. Частка асемблерів в обсязі продажів зростає, тоді як виробництво ЛФМ залишається приблизно на одному рівні. Підприємства все більше переходять на виробництво і продаж наукоємкої продукції елементів для молекулярної нанотехнології.

Розроблені асемблери-збирачі молекулярного нановиробництва дали можливість практично за хвилину виготовляти лак (розчин полімеру в розчиннику), на відміну від відомих технологій, що передбачають тривале розчинення навіть бісеру полімеру, практично за добу повітряного висушування отримувати стійку до змивання фарбову плівку з вододисперсних композицій. Для порівняння: аналогічні імпорتنі фарби потребують десятиденного терміну для досягнення стійкості хоча би до атмосферних опадів.

Слід відмітити зазначену вище можливість отримання з відомих молекул, за допомогою зміни програми асемблера або введенням в його структуру інших заміників, нових молекул з новими властивостями, що відрізняються від відомих не лише кількісно, але і якіс-

но. За вдалого збігу обставин на базі «Москатель» передбачається створення лабораторно-промислового комплексу молекулярного виробництва будівельних, лакофарбових і матеріалів специфічного призначення для низки галузей промисловості [4].

Захисні можливості нанотехнологій

Прибуток від реалізації контрафактної продукції продовжує зростати при незмінно низькому рівні ризиків. Організація економічного співробітництва та розвитку оцінює щорічний збиток, що спричинений контрафакцією світовій торгівлі, в сумі від € 200 до 300 млрд. За даними митних органів вартість контрафактних товарів становить близько € 800 млрд.

Якість і обсяг підробок постійно зростають. Особи, що виробляють контрафактні товари, спрямовують основні зусилля не на відтворення оригінального змісту, а на створення максимально автентичної упаковки або етикетки. Таким чином розрізнити оригінал та його копію найчастіше майже неможливо. Необхідність захистити бренд пояснюється чималим попитом на захищені від підробок упаковки та етикетки на ринку товарів масового споживання, обсяги яких щорічно становлять понад € 30 млрд [3,4].

Усе це свідчить про доцільність проведення відповідних досліджень під час проектування нового поліграфічного підприємства, завданням якого є визначення можливості впровадження сучасних наноматеріалів та нанотехнологій (квантових точок) в поліграфічне виробництво для захисту пакувальної продукції від підробки.

Флуоресцентні напівпровідникові нанокристали, або квантові точки, мають унікальні оптичні властивості, які роблять їх перспективним матеріалом для застосування в різних галузях, зокрема й для захисту поліграфічної

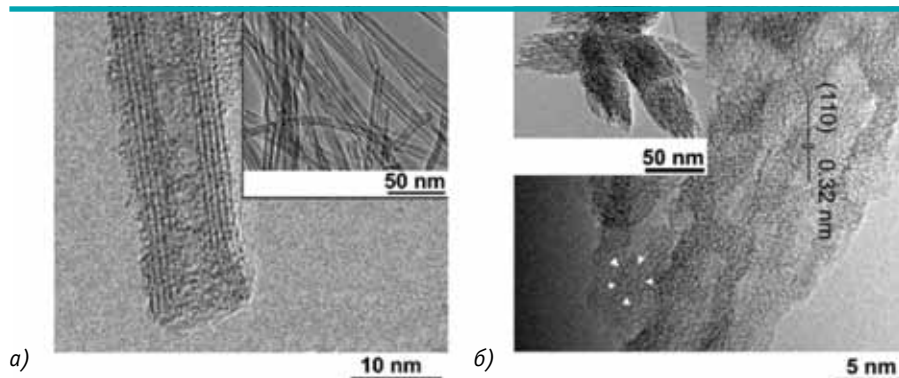


Рис. 3. Мікрофотографії (а) вихідних титанатних нанотрубок і (б) отриманих обробкою нанотрубок 0,1 моль H_2SO_4 протягом 3-х місяців при 25 °C. На вставках наведено зображення при більшому масштабі



продукції. Наприклад, квантові точки мають вузькі піки флуоресценції, положення яких залежить від розміру нанокристалів, широкі спектри поглинання, високу фотостабільність [7].

Захист від підробки. Нову технологію для боротьби з підробками розробило ЗАТ «Рімо-ХХІ» в 2001 р. Суть цієї технології полягає ось у чому: на упаковку наноситься невидима для ока мітка, яка містить унікальну за складом суміш, що включає макро- і наноматеріали, названі авторами технології магнітно-резонансними метал-транспондерами (МРМТ). Останні можуть бути виявлені за допомогою методу ядерного магнітного резонансу (ЯМР) і мають принаймні дві резонансні частоти. Фахівцям «Рімо-ХХІ» також вдалося створити компактний прилад — детектор, названий ними «зчитувачем метал-транспондерів» (МРМТ-детектором, який по суті є невеликим — масою не більше 400 г і розмірами не більше 170 x 70 x 30 мм) радіоспектрометром, який стійко працює при температурі навколишнього середовища від -15 до $+70$ °С. МРМТ-мітки — це легкорозчинний порошок, який можна тим або іншим способом наносити на упаковку. При цьому замовник за допомогою тільки йому відомого набору цифр (свого роду PIN-коду) сам обирає «формулу» МРМТ-мітки. Таким чином, з одного боку, гарантується таємниця мітки, а з другого — можливість, у разі потреби, виготовити нову порцію МРМТ-міток за відомою лише замовнику формулою. При цьому сам метал-транспондер коштує недорого, а собівартість МРМТ-детектора, як і будь-якого електронного пристрою, залежить від його тривалості.

Радіочастотні індикатори. RFID (Radio Frequency Identification) — ярлики набувають перспектив використання і можливої заміни у майбутньому штрих-кодування (рис. 4) [1, 8-10]. Штрих-коди і дані виготовлення і продажу незабаром будуть у минулому для пакування харчових продуктів, адже будуть замінені RFID-мітками.

Джерело живлення для RFID. Нанотехнологічна компанія mPhase Technologies працює над створенням нової версії своєї енергетичної системи Smart Nanobattery, яка як джерело енергії дасть можливість суттєво збільшити тривалість роботи RFID-міток. Виробник планує інтегрувати

в Smart Nanobattery систему безпеки, що дасть можливість використовувати новий продукт для відстеження товарів під час далеких перевезень.

Майже всі джерела відзначають, що інновації в галузі упаковки продуктів харчування є наразі найбільш перспективним способом, який найближчим часом дозволить нанотехнологіям увірватися в повсякденне життя людей [1-3,8].

Люмінесцентні квантові точки. В 2009 р. компанія QDLight в м. Дубні (РФ) розпочала виробництво **квантових точок** — нанорозмірних кристалів напівпровідників, що відрізняються унікальними хімічними і фізичними властивостями від своїх макромасштабних аналогів. Залежно від розміру кристала, квантові точки випромінюють світло різного кольору. Завдяки важливій відмінній здатності такої люмінесценції цих об'єктів порівняно з іншими флуоресцентними молекулами (велика яскравість і тривалість), квантові точки мають широкий спектр застосування.

Як елемент системи криптозахисту квантові точки використовують для створення великої кількості різних комбінацій (кодуючих міток) з метою нанесення на різні об'єкти (папір, метал, кераміка, дерево, тканини) і наступного дистанційного або контактного зчитування.

Така технологія маркування призначена для захисту особливо важливих документів і об'єктів від підміни або підробки за рахунок унікальних спектральних характеристик квантових точок. Продукцією компанії QDLight є нанокompatивний склад, що виявляє унікальні оптичні властивості. При опроміненні УФ, фіолетовим, синім, зеленим світлом спостерігається складно утворений сигнал люмінесценції. Винятковою особливістю мітки є поєднання оригінального кольору самої мітки і кольору флуоресценції при опроміненні УФ або видимим джерелом світла (зокрема вузько- і ширококутовим).

Крім візуального контролю, можливе зчитування флуоресцентного коду за допомогою портативного приладу. Реалізовані варіанти простих кодових комбінацій у поєднанні з недорогим і компактним пристроєм визначення кодів, а також складні маркування дають можливість зашифрувати ін-



Рис. 4. Варіанти наведення інформації на упаковці

формацію про захищений об'єкт при використанні спектрометричних засобів зчитування [7].

Проведений аналіз досягнень нанотехнологій, їх використання у пакувальній індустрії та проведені дослідження показують, що розширення і покращення властивостей пакувальних матеріалів пропонує для пакувальної галузі та, зокрема, пакування харчових продуктів, нові можливості, деякі з яких вже реалізовані на практиці. Переваги, які відкривають підсилені і гнучкіші плівки, «розумні» та активні пакування з використанням каталітичних і нанофотокаталітичних процесів та впровадженням нанофотонних, мікро- і наноелектронних та магнітоактивних систем у пакувальне виробництво обіцяє подальший прогрес пакувальної індустрії, підвищення безпечності і якості упакованих продуктів і товарів. Разом з тим залишаються цілком не з'ясованими і не вивченими ризики, які несуть наноматеріали і наноконпоненти, котрі можуть потрапляти у довкілля і в живі організми. Так як у цій сфері застосовують наносистеми та наноконпоненти продовжують вивчатися, можна з впевненістю стверджувати, що найближчі роки принесуть важливі і захопливі розвиток нанотехнологій у пакувальній індустрії, зокрема, харчових продуктів, який може розглядатися як модель прогресу в усіх комерційних застосуваннях нанотехнологій [5].

Література

1. *Скоруход В.В., Рагуля А.В.* Консолидированные наноструктурные материалы. — К.: Наукова думка, 2007. — 374 с.
2. *Швалагин В.В., Андрушина Н.С., Строук А.Л., Кучмий С.Я.* Фотоката-

литические системы на основе наноструктурированных образцов TiO_2 (мезопористые порошки, нанотрубки, микросферы) для очистки воздуха от летучих органических примесей. – В кн.: Международный симпозиум «Нанопотоника – 2011», 03-08 октября, 2011. Казивели (Крым), Украина. Тезисы докладов (Презентации). – К.: ИФХ НАН Украины-2011. У-21. www.nanophotonics.kiev.ua.

3. Гулинка О. Нанотехнологии в упаковочной отрасли (часть 1-я) – Packaging R&D – 2007. – N11. – С.19-21.

4. Гулинка О. Нанотехнологии в упаковочной отрасли (часть 2-я) – Packaging R&D – 2007. – N12. – С.13-15.

5. Soutter W. Nanotechnology in Food Packaging [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3035>.

6. Стрюк О., Шерстюк В. Перспективы применения нанопотокатализа при разработке полимерной печатной упаковки нового поколения. – В кн.: Международный симпозиум «Нанопотоника – 2011», 03-08 октября, 2011. Казивели (Крым), Украина.

Тезисы докладов (Презентации), К.: ИФХ НАН Украины-2011. – С.55. www.nanophotonics.kiev.ua.

7. Галицкий В. Виготовлення пакувань на основі досягнень нанотехнології. Магістерська дисертація. НТУУ «КПІ», ВПІ, Київ, 2013. – 124 с., 23 рис., 76 табл.

8. Chamorn Maneerat, Yasuyoshi Hayata. Antifungal activity of TiO_2 photocatalysis against *Penicillium expansum* in vitro and in fruit tests. International Journal of Food Microbiology. Volume 107, Issue 2, 15 March 2006, Pages 99–103.

9. Шерстюк В.П., Гуменюк О.В. Мікроі наноконтактні процеси та RFID-технології у друкарстві і пакуванні. В кн.: Пакувальна індустрія України (стан та перспективи): Матеріали III Науково-практичної конференції (19-21 травня 2009 р. м. Алушта, Україна). – Додаток до часопису «Упаковка». – 2009. – №3. – К., 2009. – 188 с.; С. 86-94.

10. Sarapulova O., Sherstiuk V. Nanophotonic, Electro- and Magnetoactive Nanocomposites for Printing and Packaging. Molecular Crystals and Liquid Crystals, Volume 590, Issue 1, 2014. ✓

Нанотехнологии в упаковочной индустрии

В.А. Галицкий, В.П. Шерстюк, д.х.н.

Проведен анализ применения нанотехнологий в упаковочной индустрии. Это направление научно-технологического прогресса соответствует тенденциям использования достижений нанонаук и нанотехнологий в разнообразных сферах человеческой деятельности. Рассмотрены примеры использования нанотехнологий в упаковке и упаковочной индустрии с разработкой новых материалов и технологий.

Ключевые слова: наносистемы; наноматериалы; нанотехнологии; «умная» упаковка; активная упаковка; барьерные свойства; наноцеллюлоза; нанотрубки; наносферы.

Nanotechnologies in packaging industry

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

There is carrying out analysis of some applications of nanotechnologies in packaging industry. The direction of scientific and technological progress in this field corresponds to the trends of nanoscience and nanotechnology using in the different areas. 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; active packaging; barrier properties; nanocellulose; nanotubes; nanospheres.

interCHARM
УКРАЇНА 2014
GLOBAL BEAUTY EVENT

XIII Міжнародна виставка парфумерії та косметики

17-19 вересня
МВЦ, Київ, Україна

РОЗДІЛИ ВИСТАВКИ:

- **InterCHARMpack** – виставка сировини, етикетки, упаковки та обладнання для виробництва парфюмерно-косметичної продукції
- **Beauty Lab** – професійна косметика та косметологічне обладнання, меблі та аксесуари для салонів краси, естетична медицина, солярії, засоби для засмаги, обладнання для SPA-центрів
- **Hairdressing** – професійні засоби для догляду за волоссям, перукарське обладнання та приналежності, усе для нарощування волосся та вій, школи перукарського мистецтва
- **Nail Service Studio** – професійні засоби для догляду за нігтями
- **Усе для пірсингу і татуажу**
- **Парфумерія, косметика, декоративна косметика**