



Нанотехнології в пакувальній індустрії

В.А. Галицький, В.П. Шерстюк, д.х.н., ВПІ НТУУ «КПІ», м. Київ
Закінчення, початок в №2 (С. 34–37), №3 (С. 70–74) 2014 р.

У попередніх частинах статті проаналізовано сучасний стан використання нанотехнологій у пакувальній індустрії [1–3]. Надзвичайно важливими є дослідження і розробки систем захисту продукції та її пакувань від підробки.

Прибуток від реалізації контрафактної продукції продовжує зростати при низькому рівні ризиків. Організація економічного співробітництва та розвитку оцінює щорічний збиток, що наноситься 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, що не викликає сумнівів. Таким чином розрізнити оригінал та його копію найчастіше майже неможливо. Необхідність у захисті бренду також з'являється через наявність попиту на захищені від підробок пакування та етикетки на ринку товарів масового споживання. Обсяги таких пропозицій щорічно сягають більше € 30 млрд [3, 4].

Серед наноматеріалів привабливими є люмінесцентні напівпровідникові нанокристали, або так звані квантові точки, які мають унікальні оптичні властивості, зокрема мають високу фотостабільність та вузькі піки флуоресценції, положення яких залежить від розміру нанокристалів. Це свідчить про їхню перспективність для застосування у найрізноманітніших галузях, зокрема й для захисту друкованих пакувань.

Теоретичні аспекти

Нагадаємо, що люмінесценція є випромінювальним переходом електронно-збуджених станів у основний, не збуджений стан однакової (флуоресценція) або різної (фосфоресценція) орбітальної природи цих станів. Тривалість флуоресценції значно менша за фосфоресценцію. Це спричиняє додаткові ускладнення в реєстрації спектрів флуоресценції.

Відмінність флуоресцентної спектроскопії від інших спектроскопічних методик полягає в тому, що спектральна залежність, яка реєструється, є функцією двох змінних — довжини хвилі збудження (λ_{ex}) і довжини хвилі власне люмінесценції (λ_{em}). Якщо λ_{ex} підтримується постійною, а λ_{em} сканується, то реєструється спектр флуоресценції I (λ_{em}) (спектральна залежність інтенсивності флуоресцентного випромінювання від довжини хвилі). Якщо сканується λ_{ex} при постійній λ_{em} , то фіксують спектр збудження флуоресценції I (λ_{ex}) (спектральна залежність ефективності збудження флуоресценції від довжини хвилі). Якщо оптичне поглинання світла невелике, а спектральний розподіл світла збудження враховується коректно, спектр збудження буде близький за формою до спектру поглинання.

Для дослідження спектрального розподілу світла, що випромінюється зразком, використовують спектрофлуориметри, що складаються з джерела

збуджуючого світла; пристроїв для виділення спектральних інтервалів збудження люмінесценції та її реєстрації (в універсальних приладах це монохроматори) та фотоприймача з електронною системою реєстрації сигналу. Особливістю спектрофлуориметрів є те, що флуоресцентне випромінювання виникає у внутрішньому обсязі зразка й ізотропно розповсюджується у всі напрямки (у повному тілесному куті 4π). Умови збирання цього випромінювання на фотоприймач і геометрична форма зразків суттєво позначаються на інтенсивності зареєстрованих спектрів флуоресценції.

Якщо спектри поглинання і флуоресценції перекриваються і оптична щільність зразка в області перекривання велика, то спостерігається поглинання світла власної флуоресценції самим флуоресціюючим компонентом — реабсорбція або вторинне поглинання. Тому важливим є реєстрація поглинання світла, дифузного відбиття та інтенсивності люмінесценції. Таким чином, в експериментальних дослідженнях флуоресценції важливим моментом є оцінка частки світла, що збуджує люмінесценцію (частина його поглинається, а частина відбивається), та частки світла, що є власне флуоресценцією.

Методика дослідження

Об'єктом дослідження було обрано нанокompatитний склад для трафаретного друку з вмістом силіціе-

вих (кремнієвих) квантових точок QDLight російського виробника ТОВ «Нанотех-Дубна», технічна характеристика яких наведена в табл. 1. Розмір квантових точок знаходився в межах 4,8–7 нм.

Вимірювання спектрів збудження флуоресценції проводили за допомогою спектрофлуориметра Hitachi 850, спектрів поглинання і флуоресценції — за допомогою флуоресцентного мікроскопу Люам-3. Як джерело випромінювання використовували ртутну лампу НВО-100W/2. У роботі з лампою зі спектра випромінювання виділяли світлофільтром СЗС-24 частину світла, яка відповідає спектру поглинання квантових точок. Реєстрацію зворотнорозсіяних сигналів, сигналів відбиття та флуоресценції здійснювали за допомогою спектрометра високої роздільної здатності HR 4000 (Ocean Optics) (спектральний діапазон 195–1100 мкм, схема Черні-Тернера, дифракційна решітка 300 штр./мм, вхідна щілина 25 мкм). Вхід аналізованого випромінювання здійснювався за допомогою світловода.

У процесі експериментального дослідження кількісно оцінена інтенсивність флуоресценції квантових точок різних розмірів. Було зареєстровано спектри збудження, оптичного поглинання, дифузного відбиття, флуоресценції. У наведених спектрах по осі абсцис зазначена довжина хвилі в нм, а по ординатах — інтенсивність

та її різниця у відносних одиницях. Для флуоресцентного зразка в області поглинання було отримано його справжній спектр відбиття, в області максимуму відбиття — суму відбиття і флуоресценції. З використанням різної геометрії вимірювання було реєстровано спектр, який характеризує суму відбиття і флуоресценції.

Зіставлення спектрів дало змогу кількісно оцінити флуоресценцію та графічно навести залежність спектрів флуоресценції та дифузного відбиття від довжини хвилі опромінювання та різницю цих спектрів.

Результати досліджень

Результати оброблення зареєстрованих спектрів збудження, оптичного поглинання, дифузного відбиття та флуоресценції квантових точок з різними розмірами, розрахунками різниці спектрів флуоресценції та дифузного відбиття зводились у таблиці та рисунки. Зокрема, дані досліджених квантових точок розміром 6,5 нм представлено на рис. 1–2.

З наведених даних видно, що основні максимуми полос дифузного відбиття для квантових точок QDLight розміром 6,5 нм приходяться на 525, 630 та 700 нм, зона з мінімальним дифузним відбиттям λ 450–480 нм. Реєстрація флуоресценції у цій спектральній ділянці дає об'єктивну інформацію про люмінесценцію. Тоді як дані про інтенсивність люмінесценції та світла, що поглинається і відбивається, є такими, що не дають змоги без спеціальної процедури оцінювати ефективність люмінесценції.

Спектральне представлення різниці спектрів флуоресценції та дифузного відбиття для досліджуваних наночастинок розміром 6,5 нм представлено на рис. 2.

Максимум флуоресценції спостерігається при довжині хвилі 600–646 нм. Для квантових точок з розміром 6,5 нм характерно зміщення максимуму в довгохвильову область і поява бімодальності. Це пов'язано з тим, що спостерігач сприймає випромінювання як результат адитивного зміщення світлових потоків випромінювання і розсіювання світла частинками певного кольору. Квантові точки з розміром 6,5 нм випромінюють лимонне світло і зміщення максимуму яскраво не виражено. Звертають на себе увагу дані різниці інтенсивностей флуоресценції та дифузного відбиття для діапазону λ 515–578 нм (рис. 2), коли відбиття фактично екранує люмінесценцію і на різністному спектрі у цій ділянці спостерігається мінімум інтенсивності, який при переході до зони λ 600–700 нм змінюється на певне переважання люмінесценції, що узгоджується з даними рис. 1. Подібним чином були досліджені квантові точки інших розмірів. Так, для наночастинок розмірами 5,0–7,0 нм на основі аналізу числових даних побудована різниця спектрів флуоресценції та дифузного відбиття квантових точок розміром 5,0 нм, 6,0 нм, 6,8 нм та 7,0 нм (рис. 3). На цих спектрах характерними є мінімуми у спектральній ділянці λ 500–650 нм, аналогічні розглянутим спектральним особливостям детальніше описаних квантових точок розміром 6,5 нм (рис. 2).

У випадку квантових точок розміром 5,0 нм максимум флуоресценції та дифузного відбиття припадає на хвилю з довжиною λ 515 нм, а для квантових точок розміром 6,8 нм — на хвилю з довжиною λ 600 нм з додатковим мінімумом λ 630 нм (рис. 3). Відповідно, їх різниці на цих довжинах хвилі мають мінімуми. Тобто квантові точки з розміром 5,0 нм відрізняються висо-

кою ефективною чистотою флуоресценції зеленого кольору, а наявність у спектрі квантових точок розміром 6,8 нм додаткової смуги у червоній ділянці спектру пояснює помаранчевий колір світіння цих наночастинок. Квантові точки з розміром 4,8 нм (спектри їх тут не наведено) також мають високу ефективність флуоресценції, але синього кольору. Загальний аналіз представлених на рис. 3 різністних спектрів дає підстави вважати, що чистота кольору світіння залежить від розподілу частинок за розмірами. Зі збільшенням розміру наночастинок силіцієвих квантових точок чистота кольору світіння зменшується. Водночас є можливість отримати біле світло світіння, чого не можна досягнути, застосовуючи індивідуальні звичайні люмінофори, зокрема органічні барвники. Максимум флуоресценції квантових точок розміром 6,0 нм спостері-

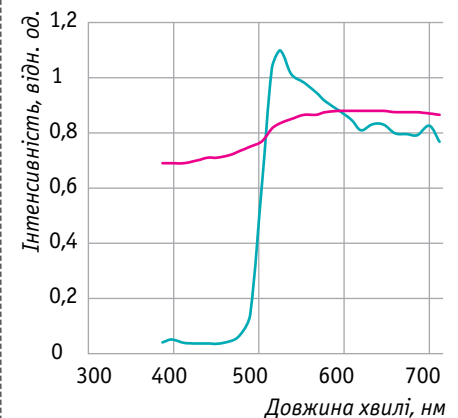


Рис. 1. Спектри флуоресценції (—) та дифузного відбиття (—) квантових точок QDLight розміром 6,5 нм



Рис. 2. Різниця спектрів флуоресценції та дифузного відбиття квантових точок QDLight розміром 6,5 нм

| Таблиця 1. Технічні характеристики нанокompatного складу для трафаретного друку із вмістом силіцієвих квантових точок QDLight [5] | |
|--|---|
| Характеристика | Значення |
| Кількість створюваних кодів маркування, шт. | понад 1 млн |
| Термін збереження та ідентифікації заданого коду на об'єкті маркування | до 20 років |
| Стійкість до прямої тривалої дії сонячного світла й інших несприятливих чинників довкілля | + |
| Діапазон режимів температурної вологості, при яких зберігається задана кодова впізнаність | від $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| Робочий діапазон спектру | УФ, ІЧ |

гається на середніх хвилях довжини видимого спектру, що відповідають діапазону λ 500–700 нм, тобто без блакитної складової білого поліхроматичного світла. Низький же рівень шуму флуоресценції дає можливість отримати високу чистоту кольору світіння білий холідей.

Квантові точки розміром 6,7 нм мають жовтий колір флуоресценції і чотири мінімуми різниці спектрів флуоресценції та дифузного відбиття. Тобто у квантових точках з розміром 6,7 нм більше розсіювання світла.

Зсув максимуму флуоресценції квантових точок з розміром 6,8 нм доволі великий, відповідно спостерігається значне зниження чистоти флуоресценції помаранчевого кольору. Максимум флуоресценції квантових точок розміром 7,0 нм характеризується довгохвильовою ділянкою і помаранчево-червоним кольором флуоресценції.

Квантові точки з розміром 4,8–6 нм мають вищу чистоту кольору флуоресценції, що обумовлено максимумом флуоресценції на середніх хвилях та низьким шумом флуоресценції. Квантові точки з розміром 6,3–6,7 нм мають дещо гіршу чистоту кольору, а з розміром 6,8–7 нм — значний зсув максимуму флуоресценції в довгохвильову область, що зумовлює найнижчу чистоту кольору. Тобто квантові точки при збудженні джерелами випромінювання з різними довжинами хвиль емісії можуть розпізнаватися в різних діапазонах спектру, зокрема й видимому, але чим менша точка, тим більша енергія її флуоресценції, тобто частота квантів випромінювання та, відповідно, менша довжина хвилі. При цьому необхідно зазначити, що досліджені нанокристали мають більш вузькі та симетричні смуги люмінесценції, ніж інші, широко вживані люмінофори — органічні барвники.

Узагальнені результати дослідження з даними про розміри та колір люмінесценції наведені в табл. 2. Можна зробити висновок, що колір флуоресценції залежить від розміру квантових точок.

Висновки та рекомендації

Проведені дослідження свідчать, що квантові точки QDLight певного розміру можна використовувати як наномітки, що за визначеним кольором можуть слугувати свідченням приналежності до автентичної продукції, а не сфальшованої. Отже, нанесення друкарськими методами лакофарбових композицій з введеними до їхнього складу квантовими точками може бути використано для захисту пакування. За результатами досліджень можна зробити такі висновки:

- зареєстровано спектри збудження, оптичного поглинання, дифузного відбиття;
- розраховано різницю спектрів флуоресценції та дифузного відбиття;
- визначено колір люмінесценції наночастинок (силіцієвих квантових точок) різного розміру і показано можливість варіювання кольору люмінесценції за допомогою зміни розмірів наночастинок;
- обґрунтовано можливість використання квантових точок для захисту пакування від підробки.

Проведені експериментальні дослідження виявили, що напівширина піків флуоресценції наночастинок QDLight складає величину 20–30 нм, тобто вона менше, ніж у відомих органічних барвників (35–40 нм і більше). Це говорить про те, що на основі квантових точок можна створювати більшу кількість кодових комбінацій захисних міток.

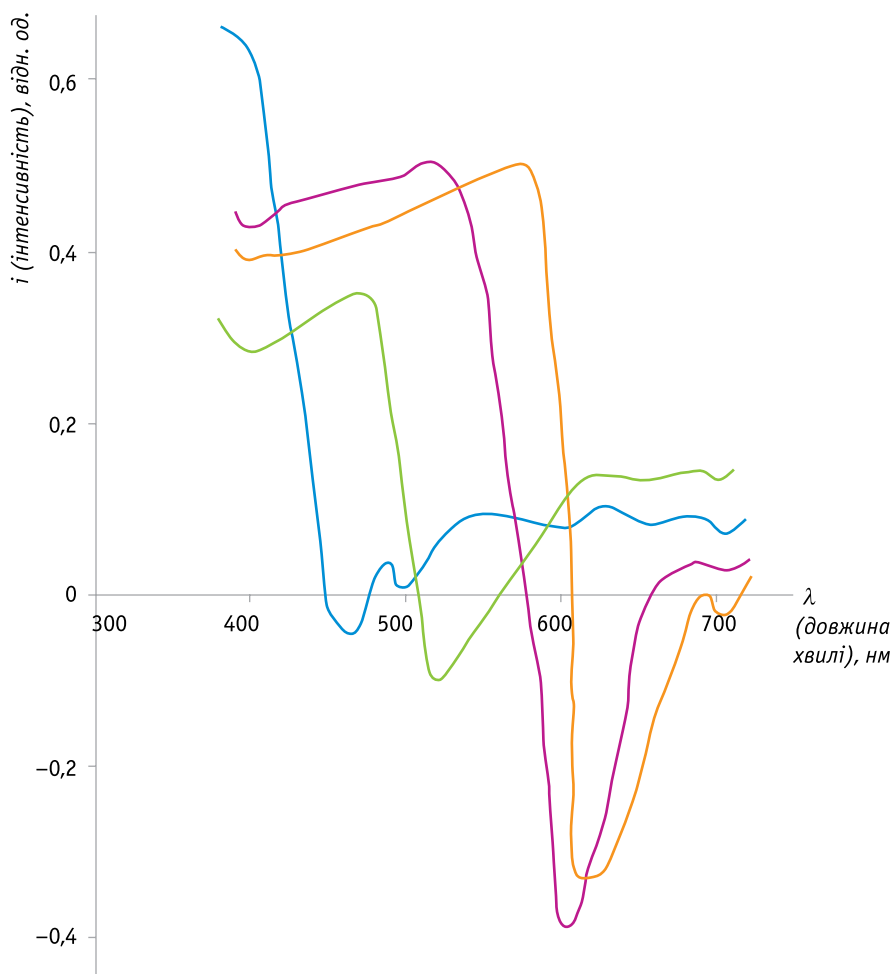


Рис. 3. Різниця спектрів флуоресценції та дифузного відбиття квантових точок QDLight розміром 5,0 нм (—), 6,0 нм (—), 6,8 нм (—) та 7,0 нм (—)

| Розмір квантових точок, нм | Кольори флуоресценції |
|----------------------------|-----------------------|
| 4,8 | синій |
| 5 | зелений |
| 6 | білий холідей |
| 6,3 | білий |
| 6,5 | лимонний |
| 6,7 | жовтий |
| 6,8 | помаранчевий |
| 7 | помаранчево-червоний |

Мы предлагаем:

- более 200 наименований полимерной пищевой упаковки
- разработку и изготовление индивидуальной упаковки, согласно заказа клиента
- нанесение красочной полноцветной печати на стаканы
- этикетирование продукции заказчика
- разработку и нанесение рельефного логотипа заказчика на упаковку
- изготовление полистирольных и полипропиленовых пленок для термоформовки

www.ukrpakline.com.ua

ЧП "Трейд-Пак"

Украина, 49022, г. Днепропетровск, ул. Молодогвардейская, 6
тел.: +38 (056) 790-50-81/82/83; факс: +38 (056) 790-50-65/66
e-mail: info@ukrpakline.com.ua

дустрії // Упаков-
ка. — 2014. — № 3. —
С. 70–74.

3. Галицький В.А.
Виготовлення пако-
вань на основі до-
сягнень нанотехно-
логії: Магістерська
дисертація. НТУУ
«КПІ», ВПІ. — К.,
2013. — 124 с.

4. Технологии за-
щиты брендов от
подделки [Элек-
тронный ре-
сурс]. — Режим до-
ступа: <http://www.heidelberg.com>.

5. ООО «НТИЦ
«Нанотех-Дубна»
[Электронный ре-
сурс]. — Режим до-
ступа: <http://www.qdlight.ru>.

Поєднання унікальних спектрів поглинання з симетричністю і малою напівшириною піків флуоресценції люмінофорів ускладнює підробку маркувальних фарб на їх основі за допомогою використання будь-яких органічних барвників.

Тому у виробництві поліграфічно оформлених пакувань пропонується використовувати захисні наномітки на основі квантових точок QDLight у складі трафаретної фарби. На цьому етапі досліджень і розробок можна припустити, що зображення буде оброблятися відповідно до потреб клієнтів із застосуванням спеціального програмного забезпечення, яке запрограмує приховані зображення по запатентованому алгоритму кодування і внесе їх у вихідні файли клієнтів. Піксельні та оптичні сегменти будуть змінені таким чином, щоби внесена інформація не могла розпізнаватися неозброєним оком. Декодер робить зображення видимим і підтверджує автентичність продукту.

Квантовий вихід флуоресценції нанокристалів QDLight дуже високий (складає 90 %), що забезпечує можливість детектування малих кількостей (не видимих оком) нанесених маркувальних фарб. Флуоресцюючі наночастинки QDLight також суттєво перевершують всі відомі барвники-

люмінофори за фотостабільністю, що гарантує збереження корисних властивостей при будь-яких довготривалих умовах експлуатації.

Сукупність описаних оптичних властивостей напівпровідникових нанокристалів QDLight робить їх ідеальними кандидатами для створення високо захищених друківаних пакувань для певної категорії продукції. Використання у виробництві пакувань наноміток вельми ускладнить підробку промислової продукції. Власники брендів будуть забезпечені додатковим захистом, безпечністю та надійністю продукції, що підвищить лояльність споживачів і скоротить обсяги виробничих збитків. Одночасно запропонована технологія дає можливість точно маркувати і відстежувати продукцію, що спрощує вирішення потенційних питань, пов'язаних із відповідальністю.

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

Література

1. Галицький В.А., Шерстюк В.П. Нанотехнології в пакувальній індустрії // Упаковка. — 2014. — № 2. — С. 34–37.
2. Галицький В.А., Шерстюк В.П. Нанотехнології в пакувальній ін-

Нанотехнологии в упаковочной индустрии – экспериментальное исследование

В.А. Галицкий, В.П. Шерстюк, д.х.н

В статье представлены результаты экспериментальных исследований люминесцентных квантовых точек – кремниевых нанокристаллов. Приведено теоретико-методическое рассмотрение вопроса регистрации люминесценции, выделение численных данных поглощения, диффузного отражения света и флуоресценции. Выявлена зависимость цвета свечения квантовых точек от размеров нанокристаллов. Показана возможность применения нанотехнологий в упаковочной индустрии путём введения разноразмерных нанокристаллов с изменением цвета свечения в печатные композиции и покрытия.

Ключевые слова: наноматериалы; нанотехнологии; люминесценция; флуоресценция; квантовые точки; кодирование информации; защита от подделки.

Nanotechnologies in packaging – experimental study of quantum dots

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

In the article there is carrying out the experimental study of luminescent quantum dots – silicon nanocrystals of variable size. Some theoretical and methodological questions of fluorescent spectra registration are discussed to select emission data from absorbance and diffuse reflection ones in experimental measurements. There is shown the dependence of color of fluorescence from size of nanocrystals that may be used in printed packaging by coding the information corresponding to color of narrow lines of fluorescence bands.

Keywords: nanomaterials; nanotechnologies; luminescence; fluorescence; information coding; security printing; smart packaging.