

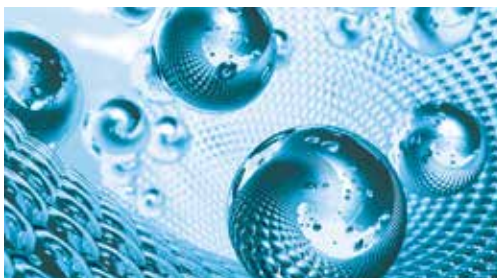
Виготовлення нанофотонних маркувань для розумних пакувань

О.О. Гриценко, Д.С. Гриценко, к.т.н., КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ

Сучасні пакування для харчових продуктів, окрім захисту запакованого товару від дії зовнішнього середовища, виконують ще цілий ряд функцій. Зокрема, пакування інформують споживача про стан запакованого продукту і, відповідно, його придатність до споживання. Функціональні речовини в складі спеціального маркування на поверхні пакування реагують на внутрішній вміст пакування і в разі псування продукту інформують про це споживача шляхом зміни своїх властивостей (оптичні, механічні, електричні, геометричні тощо) [1]. Найзручнішим для сприйняття споживачем є візуальний (оптичний) відгук маркування розумного пакування. Перспективними речовинами для використання в мітках з оптичним відгуком є нанофотонні компоненти, тобто нанорозмірні речовини, які мають унікальні оптичні властивості [2]. Наприклад, наночастинки срібла (Ag), що є безпечним матеріалом для організму людини [3], завдяки своїм люмінесцентним властивостям (світяться червоним під дією ультрафіолетового світла) можуть слугувати пігментом у фарбовій композиції, призначеній для нанесення на поверхню полімерного пакування струминним способом друку.

У сучасному пакувальному виробництві для нанесення маркувань на пакування для харчових продуктів широко використовують струминний друк [4]. Такі маркування зазвичай наносяться на підприємстві, яке запаковує продукцію, та містять інформацію про дату і/або час виготовлення запакованого харчового продукту, термін його придатності, номер партії тощо. Струминний друк має численні переваги: низька вартість фарб; висока продуктивність і, як наслідок, можливість швидко і в промислових масштабах наносити маркування; велика роздільна здатність; відсутність контакту із задруковуваним матеріалом і тому невибагливість до структури поверхні та навіть форми задрукованого виробу; низький рівень шуму; порівняно невисока вартість обладнання для друку. Струминний друк є одним з оптимальних для нанесення спеціальних маркувань на розумні пакування також завдяки тому, що він дає змогу наносити спеціальні маркування на пакування безпосередньо перед пакуванням продукту. Це сприяє уникненню впливу на спеціальне маркування сторонніх чинників, які не потрібно враховувати при аналізі оптичного відгуку маркування, оскільки даний вплив було здійснено на порожнє пакування, а не на запакований продукт у процесі зберігання. Крім того, нанесення маркувань на розумні пакування за допомогою струминного друку на тих самих лініях, на яких наноситься дата виготовлення та інша інформація, допоможе уникнути необхідності дорогого переобладнання виробництва.

Поліпропіленова плівка є одним із найбільш розповсюджених матеріалів для виготовлення полімерних пакувань [5]. При використанні полімерних пакувань функціональні мітки можна розміщувати на внутрішній поверхні пакування, а оптичний відгук отримувати крізь шар полімерного матеріалу, на зовнішній поверхні пакування, без його відкриття.



Існують дослідження процесів виготовлення маркувань для розумних пакувань струминним способом друку з використанням фарбових композицій на основі нанорозмірного оксиду цинку (ZnO) на паперових матеріалах [6], а також іншими способами друку [7, 8]. На даний час у літературі практично не розкриті проблеми виготовлення маркувань

з нанофотонними елементами для розумних пакувань на полімерних матеріалах струминним способом друку. Тому актуальними є дослідження, направлені на встановлення закономірностей і розроблення рекомендацій для відтворення люмінесцентних зображень з нанофотонними елементами струминним способом друку на полімерних пакувальних матеріалах.

Мета роботи

Метою роботи є встановлення закономірностей відтворення тонових люмінесцентних зображень струминним способом друку на поліпропіленових плівках фарбовими композиціями з наночастинками срібла для виготовлення нанофотонних маркувань розумних пакувань для харчових продуктів.

Результати проведених досліджень

Для виготовлення струминним способом друку зразків у вигляді растрових полів розмірами 2×2 см було використано:

- фарби з наночастинками срібла (Ag) у вигляді водних розчинів, що були отримані за відомою методикою шляхом взаємодії водних розчинів AgNO_3 та боргідриду натрію в присутності α -ліпоєвої кислоти як стабілізатора [9];
- два типи поліпропіленової плівки, різних за оптичними властивостями і шорсткістю поверхні, — з матовою і глянцевою поверхнями;

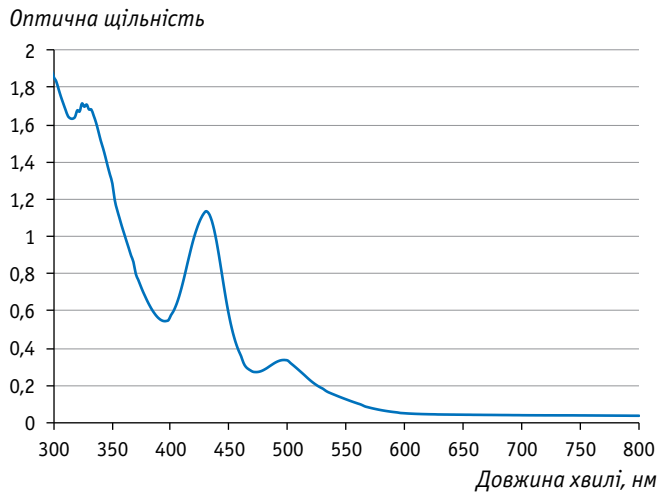


Рис. 1. Спектр поглинання розчину наночастинок Ag. $[Ag] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ мм

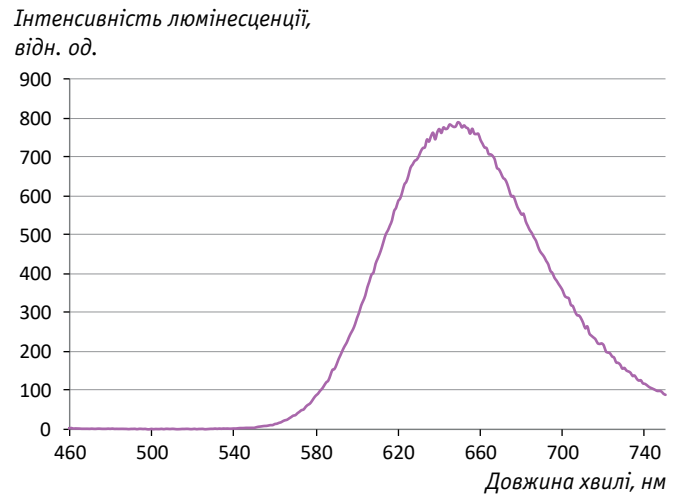


Рис. 2. Спектр люмінесценції розчину наночастинок Ag. $[Ag] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda_{збудж} = 435$ нм

- струминний принтер Epson Stylus SX 4300 з роздільною здатністю 600 dpi.

Для запису спектрів люмінесценції зразків було використано флуоресцентний спектрометр Perkin Elmer LS 55, умови вимірювань: довжина хвилі світла збудження люмінесценції $\lambda_{збудж} = 435$ нм.

На люмінесцентні характеристики одержаних струминним друком зображень впливає низка факторів, які варіювалися в даному дослідженні таким чином:

- склад фарби (концентрація вихідного розчину наночастинок Ag) – $2 \cdot 10^{-3}$, $4 \cdot 10^{-3}$ та $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
- відносна площа растрових елементів растрового поля (у випадку нанесення маркування, що містить градації) – 20, 40, 60, 80 та 100 %;
- тип поліпропіленової плівки – глянцева і матова.

Як видно з рис. 1, в спектрі поглинання розчину наночастинок Ag, стабілізованих α -ліпоєвою кислотою, спостерігається інтенсивна смуга з максимумом при $\lambda = 435$ нм. У зв'язку із цим збудження люмінесценції розчину наночастинок срібла (Ag) проводили світлом з довжиною хвилі $\lambda_{збудж} = 435$ нм. У спектрі люмінесценції розчину наночастинок срібла спостерігається інтенсивна смуга випромінювання з максимумом при $\lambda = 640$ нм (рис. 2).

На рис. 3 наведено спектри люмінесценції обраних поліпропіленових плівок. Матова поліпропіленова плівка в області спектру $\lambda > 560$ нм має більшу інтенсивність люмінесценції, ніж глянцева (в середньому на 64,5 %), а в області спектру $\lambda < 560$ нм – меншу інтенсивність люмінесценції, ніж глянцева плівка (в середньому на 21,6 %). При цьому характер спектрів є подібним, з максимумом люмінесценції при $\lambda = 580$ нм. Подібно до люмінесценції алюмінієвої фольги, дослідженої в [10], поява люмінесценції матової поверхні в області спектру $\lambda > 560$ нм може бути обумовлена люмінесценцією сорбованих на поверхні органічних домішок.

Вигляд деяких відбитків струминного друку при ультрафіолетовому (УФ) світлі зображено на рис. 4.

Дослідження спектрів люмінесценції друкованих зразків на полімерних плівках показали, що вони в цілому є зсунутими в довгохвильову область відносно спектра поліпропіленових плівок, на яких здійснювався друк. Інтенсивність люмінесценції зразків при цьому за тих самих умов є вищою на матовій плівці. Це пояснюється більшою інтенсивністю люмінесценції задрукованого матеріалу – матової плівки – порівняно з глянцевою плівкою (рис. 3). При збільшенні концентрації люмінесцентної складової (розчину наночастинок срібла) у фарбовій композиції відбувається зростання максимуму люмінесценції при $\lambda = 640$ нм, у зв'язку з відповідним збільшенням кількості люмінофора на друкованому відбитку.

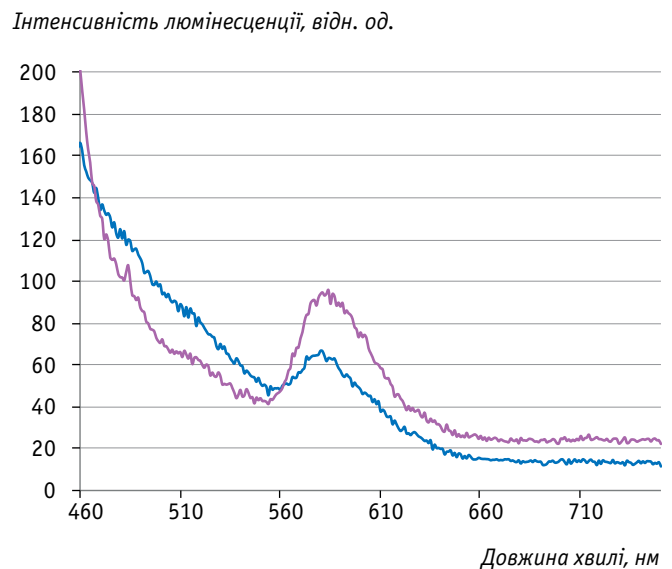


Рис. 3. Спектри люмінесценції глянцевої (—) та матової (—) поліпропіленових плівок. $\lambda_{збудж} = 435$ нм

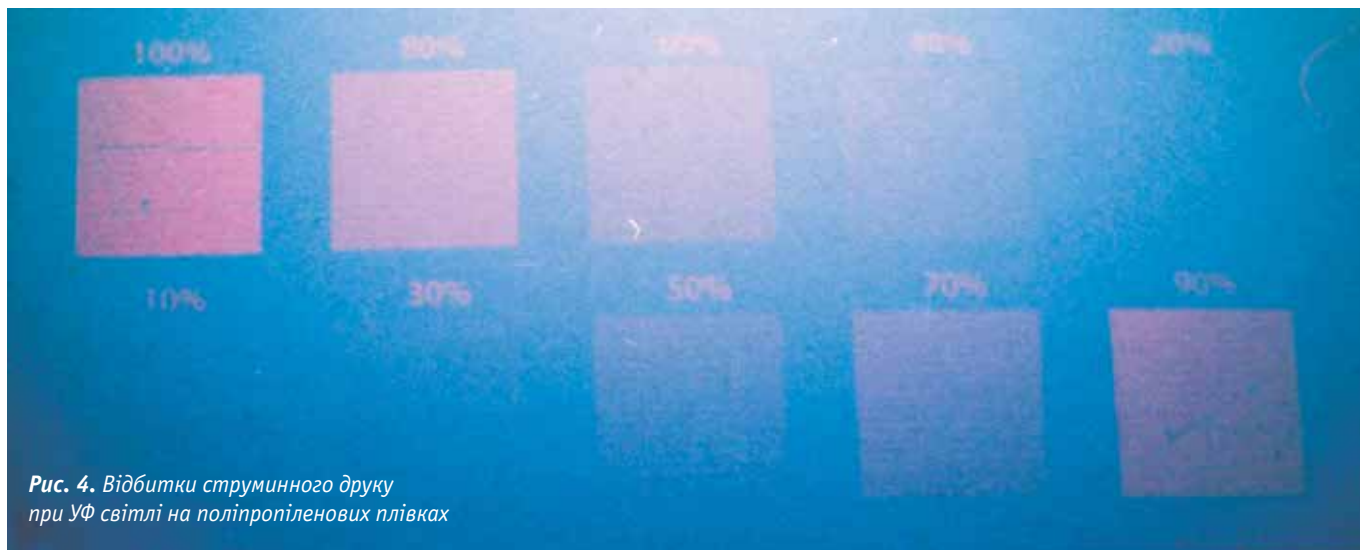


Рис. 4. Відбитки струминного друку при УФ світлі на поліпропіленових плівках

Для більш детального аналізу даних явищ було обчислено спектри власної люмінесценції друківаних зразків (рис. 5). Інтенсивність власної люмінесценції зразків на матовій плівці характеризується вищими значеннями в довгохвильовій області спектра порівняно з інтенсивністю люмінесценції в області при $\lambda < 560$ нм. Натомість зразки на глянцевої плівці мають менші значення інтенсивності максимумів люмінесценції при $\lambda = 640$ нм, ніж максимальні значення люмінесценції в області $\lambda = 460\text{--}560$ нм, які лише на 100%-му растровому полі при концентрації люмінесцентної складової $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л і на 80–100%-х растрових полях при концентрації люмінесцентної складової $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л досягають чи дещо перевищують інтенсивність люмінесценції при $\lambda < 560$ нм. Різниця інтенсивностей власної люмінесценції фарбових шарів на відбитках пояснюється впливом задрукованого матеріалу.

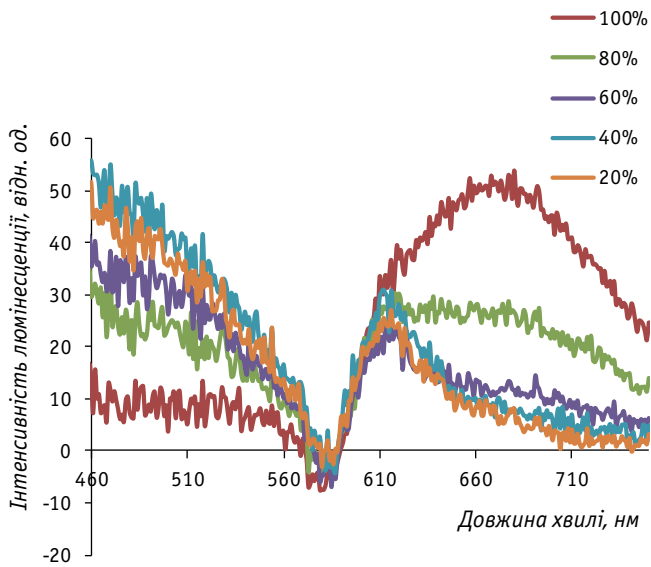
Одержані дані зведено на рис. 6, де представлено залежності інтенсивності люмінесценції друківаних зразків на глянцевої і матовій поліпропіленових плівках у середньохвильовій і довгохвильовій областях спектра від відносної площі растрових елементів растрового поля. Для кожного зразка було проведено 5 вимірювань, з яких були визначені усереднені значення, на основі яких і були побудовані залежності. Вони ілюструють вказані закономірності про співвідношення піків люмінесценції друківаних зразків. При збільшенні відносної площі растрових елементів відбувається незначне підвищення інтенсивності люмінесценції друківаних зразків у середньохвильовій області спектра при $\lambda = 510$ нм. У довгохвильовій області спектра при $\lambda = 640$ нм на глянцевої поліпропіленовій плівці спостерігається деяке підвищення інтенсивності люмінесценції, яке має нелінійний характер. На матовій поліпропіленовій плівці це підвищення відбувається більш стрімко. Різниця інтенсивностей люмінесценції відбитків на матовій і глянцевої плівці пояснюється впливом люмінесценції задрукованого матеріалу і має наступний характер. На матовій плівці відбитки демонструють більшу інтенсивність люмінесценції в області $\lambda > 560$ нм (в середньому на 71,3 %), а на глянцевої – в області $\lambda < 560$ нм (в середньому на 26,9 %). Такі різниці є співставними з різницями інтенсивностей люмінесцен-

ції задрукованих матеріалів (64,5 % і 21,6 % відповідно). Дані явища варто враховувати при прогнозуванні кольору люмінесценції відбитка, який одержують струминним способом друку на поліпропіленових плівках як пакувальному матеріалу.

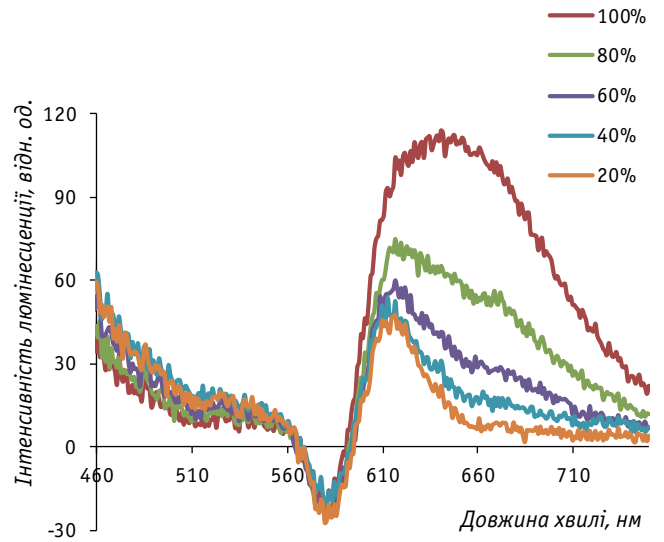
Для практичного використання результатів дослідження слід враховувати, що люмінесцентне зображення чітко сприймається оком людини при використанні найбільш поширених УФ ламп для перевірки банкнот при інтенсивності люмінесценції відбитків від 30–40 відн. од. за даних умов вимірювань. Отже, для візуальної реєстрації наявності люмінесценції нанофотонних маркувань для розумних пакувань, виготовлених з використанням фарб на основі наночастинок срібла, рекомендується використовувати матову поліпропіленову плівку для відтворення тонових зображень з відносною площею растрових елементів від 20 %, а також фарби з концентрацією люмінесцентної складової від $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При використанні глянцевої поліпропіленової плівки рекомендується відтворювати тонові зображення з відносною площею растрових елементів не менше 80 % і використовувати фарби з концентрацією люмінесцентної складової не менше $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При виготовленні нанофотонних маркувань для розумних пакувань з використанням фарб з наночастинками срібла рекомендується досягати максимальних значень інтенсивності люмінесценції відбитків у межах 60–140 відн. од., хоча за даних умов вимірювань око людини може реєструвати зміни в інтенсивності люмінесценції до 800 відн. од. Максимальні значення інтенсивності люмінесценції відбитків (у даному випадку до 140 відн. од.) дають змогу детальніше аналізувати стан запакованого продукту. Якщо ж маркування має невелику початкову інтенсивність люмінесценції, то незначне її зменшення, яке свідчить про початок процесу псування харчового продукту, може бути сприйняте як її відсутність (тобто свідчити про непридатність продукту до споживання).

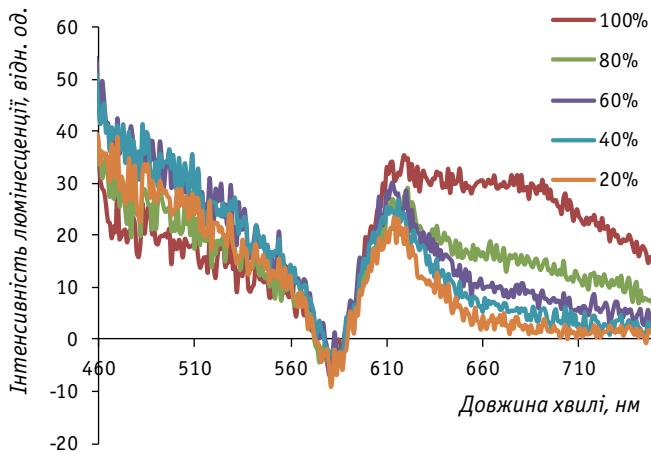
Наявність люмінесценції апаратно реєструється люксметром при інтенсивності люмінесценції від 10 відн. од. Отже, для апаратної реєстрації наявності люмінесценції друківаних маркувань можна виконувати друк як на глянце-



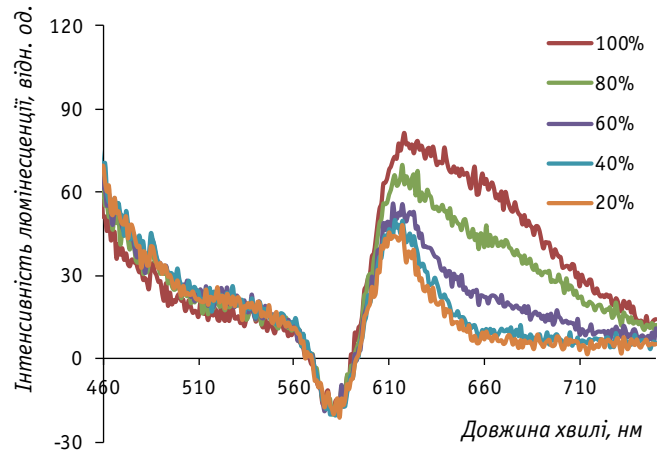
а)



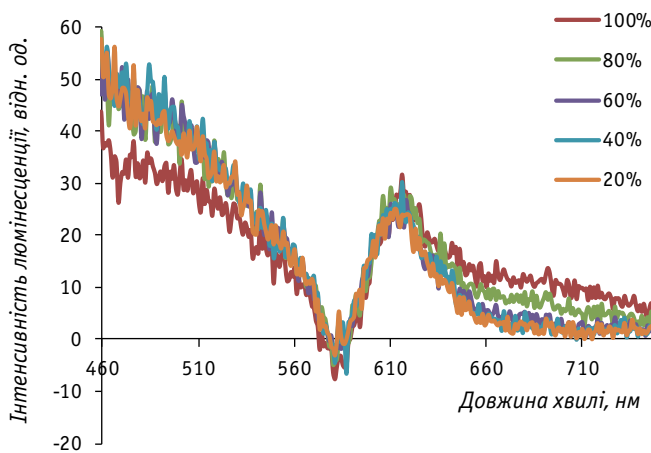
г)



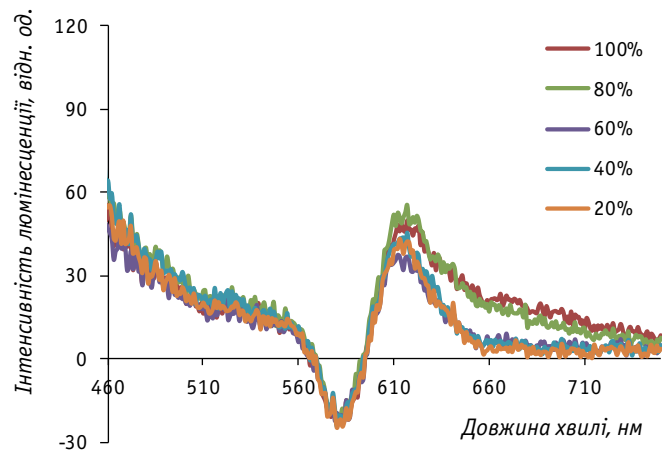
б)



д)



в)



є)

Рис. 5. Спектри власної люмінесценції виготовлених струминним друком зразків на гляцевій (а, б, в) та матовій (г, д, є) полімерних плівках при концентрації люмінесцентної складової: $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а, г), $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (б, д), $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в, є). $\lambda_{збудж} = 435$ нм

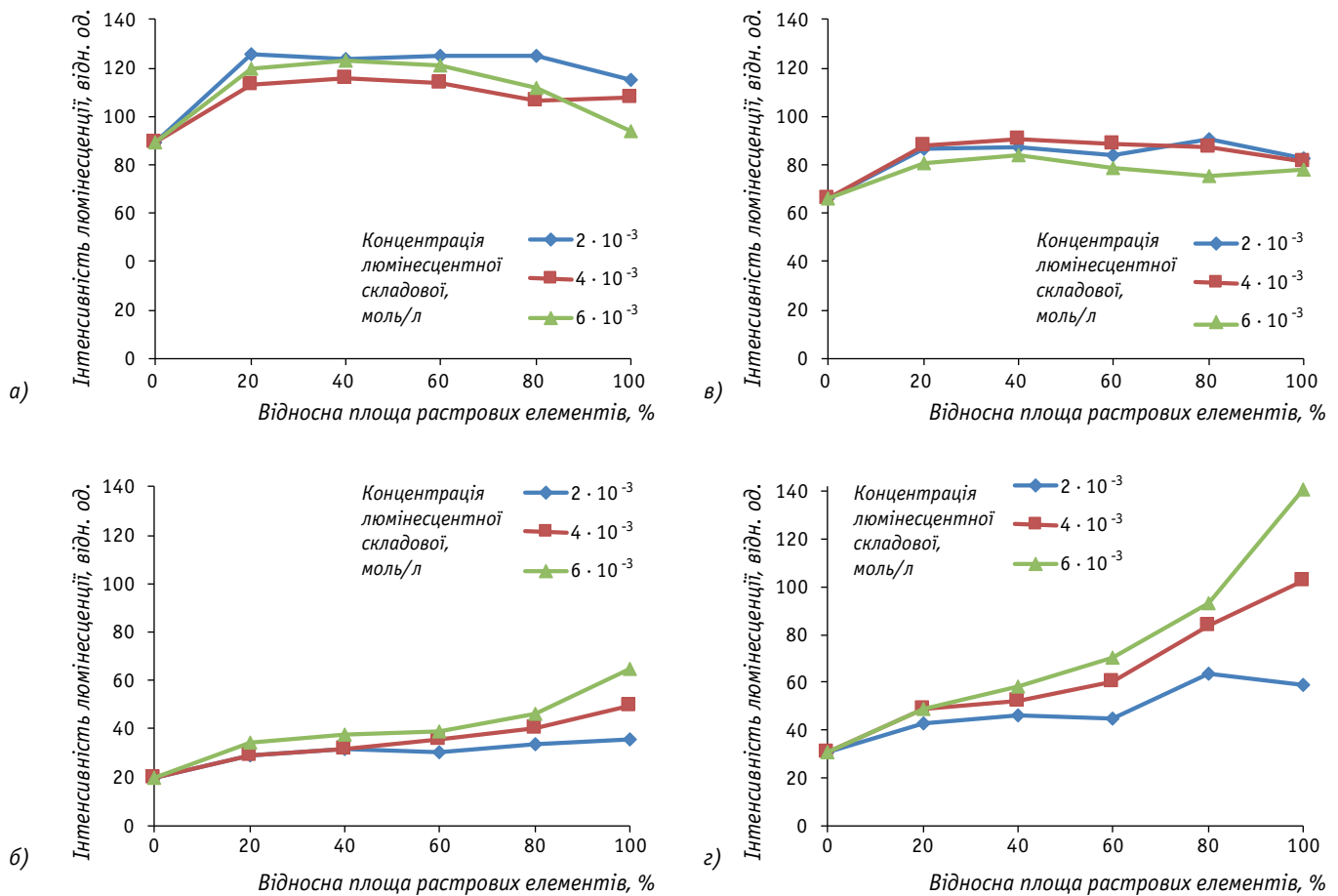


Рис. 6. Залежність інтенсивності люмінесценції друкованих зразків при довжині хвилі $\lambda = 510$ нм (а, в) і $\lambda = 640$ нм (б, г) на глянцевій (а, б) і матовій (в, г) полімерних плівках від відносної площі растрових елементів растрового поля. $\lambda_{збудж} = 435$ нм

цевій, так і на матовій поліпропіленовій плівці фарбами на основі наночастинок срібла з концентрацією люмінесцентної складової від $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л за відносної площі растрових елементів тонового зображення від 10 %.

На основі наведених досліджень розроблено наступні рекомендації:

1. Для одержання друкованих зображень з найвищою інтенсивністю люмінесценції рекомендується використовувати найбільш технологічно допустиму концентрацію люмінесцентної складової у фарбовій композиції ($6 \cdot 10^{-3}$ моль/л).
2. Для одержання друкованих зображень з найвищою інтенсивністю люмінесценції рекомендується використовувати полімерні плівки з матовою поверхнею і, відповідно, більшою інтенсивністю люмінесценції полімерної плівки.
3. При відтворенні градацій (переходів від світлого до темного) друкованого люмінесцентного зображення на полімерній плівці слід враховувати, що при збільшенні відносної площі растрових елементів на глянцевій поліпропіленовій плівці спостерігається незначне підвищення інтенсивності люмінесценції у довгохвильовій області спектра при $\lambda = 640$ нм. На матовій поліпропіленовій плівці таке підвищення інтенсивності люмінесценції значно вище.

Іншим важливим технологічним аспектом використання фарбових композицій на основі наночастинок срібла для струминного друку є вибір технології струминного друку. Технологія струминного друку із безперервною подачею чорнил передбачає вибіркове зарядження крапель електродом. На відміну від фарб на основі нанорозмірного оксиду цинку, для яких дана технологія не може бути використана [11], фарби на основі наночастинок срібла вірогідно можуть отримувати заряд, тому для них немає обмежень у використанні технології струминного друку із безперервною подачею чорнил. Технологія друку з періодичною подачею чорнил передбачає вибіркове формування крапель. Причому створення і прямування краплі до задрукованого матеріалу відбувається за рахунок короткочасного тиску. Для створення імпульсного тиску використовують п'єзоелектричні та термоелектричні перетворювачі. Робота п'єзоелектричних перетворювачів базується на ефекті виникнення механічної деформації п'єзоелектрика під дією електричного струму, і саме вони рекомендуються для нанесення фарб з нанофотонними елементами [11], у тому числі на основі наночастинок срібла. Робота термоелектричних перетворювачів базується на принципі розширення нагрітого газу: у результаті нагрівання чорнила в соплі утворюється газова бульбашка, яка виштовхує краплю із сопла. Оскільки для більшості



нанофотонних фарб дія високих температур є небажаною, то використання такої технології для нанесення фарб із нанофотонними елементами не рекомендоване. Отже, на пакувальних лініях для виготовлення маркувань для розумних пакувань фарбами на основі наночастинок срібла рекомендується встановлювати струминні пристрої, які використовують п'єзоелектричну технологію або технологію друку із безперервною подачею чорнил.

Висновки

Розроблено фарбові композиції на основі наночастинок срібла, призначені для виготовлення люмінесцентних нанофотонних маркувань для розумних харчових пакувань. Визначено, що для одержання друкованих зображень з використанням розроблених фарбових композицій з найвищою інтенсивністю люмінесценції слід використовувати найбільш технологічно допустиму концентрацію люмінесцентної складової у фарбовій композиції, а також поліпропіленові плівки з матовою поверхнею. Встановлено, що при відтворенні градацій друкованого люмінесцентного зображення на полімерній плівці слід враховувати, що при збільшенні відносної площі растрових елементів відбувається незначне підвищення інтенсивності люмінесценції друкованих зразків у середньохвильовій області спектра, а у довгохвильовій області спектра на глянцевої поліпропіленовій плівці при цьому спостерігається деяке підвищення інтенсивності люмінесценції відбитків, яке має нелінійний характер; на матовій поліпропіленовій плівці це підвищення відбувається більш стрімко. Встановлені закономірності відтворення тонових зображень на поліпропіленових плівках з використанням фарбових композицій на основі наночастинок срібла дають змогу отримувати друковані зображення з нанофотонними елементами із наперед заданою інтенсивністю та кольором люмінесценції, враховуючи властивості поверхні полімерної плівки і змінюючи концентрацію люмінесцентної складової у фарбовій композиції та відносну площу растрових елементів тонового зображення на відбитку. Надано рекомендації щодо вибору технології струминного друку для виготовлення маркувань для розумних пакувань фарбами на основі наночастинок срібла на пакувальних лініях.

Література

1. *Sekhon B.S.* Food nanotechnology – an overview / B.S. Sekhon // Nanotechnology, Science and Applications. – 2010. – Vol. 3. – P. 15.
2. *Sarapulova O.* Photonics and nanophotonics and information and communication technologies in modern food packaging / O. Sarapulova, V. Sherstiuk, V. Shvalagin, A. Kukhta // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10. – P. 229–336.
3. *Marambio-Jones C.* A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment / C. Marambio-Jones, E.M.V. Hoek // Journal of Nanoparticle Research. – 2010. – Vol. 12(5). – P. 1531–1551.
4. *Ярема С.М.* Етикетка : навчальний посібник / С.М. Ярема, О.М. Гавва. – К. : Ун-т «Україна» : НУХТ, 2007. – 640 с.
5. *Кривошей В.М.* Упаковка в нашому житті / В.М. Кривошей. – К. : Упаковка, 2001. – 160 с.
6. *Гриценко О.О.* Маркування пакувань мітками з нанофотонними елементами. Технічні та дизайнерські аспекти

/ О.О. Гриценко, В.П. Шерстюк // Упаковка. – 2016. – № 5. – С. 53–57.

7. *Sarapulova O.O.* Технологічні особливості нанесення нанофотонних елементів пакувань трафаретним способом друку / О.О. Сарапулова, В.П. Шерстюк // Технологія і техніка друкарства. – 2013. – № 3. – С. 18–26.
8. *Sarapulova O.* Особливості відтворення нанофотонних міток тампонним способом друку / О. Сарапулова, В. Шерстюк // Матеріали доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції з проблем видавничо-поліграфічної галузі. – 2014. – С. 56–58.
9. *Enhanced luminescence of Ag nanoclusters via surface modification* / [P.T. Chin, M. van der Linden, E.J. van Harten, A. Barendregt et al.] // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24(7). – P. 075703.
10. *Морозов А.С.* Виготовлення маркувань розумних пакувань з використанням нанофотонних фарбових композицій на алюмінієвій фользі трафаретним способом друку / А.С. Морозов, О.О. Гриценко, В.В. Швалогін, Г.Я. Гродзюк // Технологія і техніка друкарства. – 2016. – № 3(53). – С. 49–60.
11. *Гриценко Д.* Особливості використання технологій струминного друку для виготовлення маркувань для розумних пакувань / Д.С. Гриценко, О.О. Гриценко // Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, 17–18 листоп. 2016) / М-во освіти і науки України, Терн. націон. техн. ун-т ім. І. Пулюя [та ін]. – Тернопіль : ТНТУ, 2016. – 432 с. – С. 226–227.

Автори висловлюють подяку науковим співробітникам відділу фотохімії Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України к.х.н. Гродзюк Г.Я. і к.х.н. Швалогіну В.В. за надані зразки люмінесцентних наночастинок Ag. Автори висловлюють подяку відділу фотохімії Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за надані реактиви та обладнання для проведення досліджень.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф64/10-2016 від 28.03.16.

Изготовление нанофотонных маркировок для умных упаковок

О.О. Гриценко, Д.С. Гриценко, к.т.н.

В статье представлены результаты исследований, направленных на установление закономерностей воспроизведения тоновых люминесцентных изображений струйным способом печати на полимерных материалах для изготовления маркировок умной упаковки для пищевых продуктов. Разработаны рекомендации по изготовлению люминесцентных печатных изображений струйным способом печати с помощью красочных композиций на основе наночастиц серебра на полимерных материалах.

Ключевые слова: струйная печать, маркировка упаковок, умная упаковка, наночастицы серебра, полипропиленовая пленка, нанофотонные элементы, фотолюминесценция.

Production of nanophotonic labels for smart packaging

O.O. Hrytsenko, D.S. Hrytsenko, PhD

The paper presents the results of research aimed at establishing patterns of reproduction of tone luminescent images by ink jet printing technique on plastic materials for the manufacture of markings for smart food packaging. Recommendations are created for production of luminescent printed images by ink jet printing technique using ink compositions based on silver nanoparticles on polymeric materials. **Keywords:** ink jet printing, marking packaging, smart packaging, Ag nanoparticles, polypropylene film, nanophotonic elements, photoluminescence.

