

УДК 655.3.026

© **О. О. Сарапулова**, аспірантка, **В. П. Шерстюк**, д.х.н.,
професор, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

**ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФІКСУВАННЯ
НАНОФОТОННИХ ДРУКОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА ЇХНІ
ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

У статті здійснено дослідження впливу технологічних режимів сушіння/закріплення покриттів на основі полівінілпіролідону з нанофотонними компонентами на їхні фотолюмінесцентні характеристики. Виявлено можливості покращення фотолюмінесцентних характеристик покриттів шляхом використання оптимальних параметрів сушіння/закріплення друківаних нанофотонних елементів, які можуть бути використані для забезпечення функціональності розумних пакувань та захисту поліграфічної продукції від підробки.

Ключові слова: нанофотоніка, сушіння, закріплення, друк пакувань, фотолюмінесценція, оптична густина.

Постановка проблеми

Нанофотонні друківані покриття є перспективними для використання в розумних пакуваннях для підвищення терміну придатності запакованих харчових продуктів та/або стеження про стан і безпечність споживання запакованих продуктів в режимі реального часу, а також як люмінесцентні мітки для захисту цінних паперів і документів суворого обліку (ЦПДСО) від підробки [1].

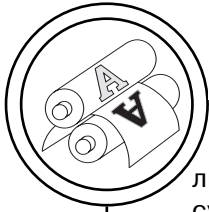
Використання нанорозмірних компонентів, які забезпечують наявність фотолюмінесценції, у складі фарбових і лакових композицій призводить до необхідності врахування впливу параметрів технологічного процесу на фотолюмінесцентні характеристики одержуваних покриттів. Шляхом зміни цих параметрів можна керувати фото-

люмінесцентними характеристиками нанофотонних друківаних шарів, змінюючи колір та інтенсивність люмінесценції [2]. До таких параметрів належать як параметри додрукарського (у тому числі параметри друкарської форми) [3] і друкарського процесу, так і післядрукарського процесу, зокрема режими сушіння/закріплення і наявність та параметри шару покриття. Тож забезпечення оптимальних технологічних параметрів процесів сушіння/закріплення нанофотонних шарів є важливим, оскільки таким чином можна підвищити інтенсивність люмінесценції нанофотонних друківаних елементів.

Аналіз попередніх досліджень

В літературі практично відсутня інформація про дос-

ISSN 2077-7264. — Технологія і техніка друкарства. — 2014. — № 4(46)



лідження впливу режимів сушіння/закріплення на фотолюмінесцентні характеристики покриттів з нанорозмірними фотоактивними елементами, виготовленими друкарськими методами. Отже, необхідними є дослідження впливу технологічних параметрів сушіння/закріплення на фотолюмінесцентні характеристики друкованих покриттів з нанофотонними компонентами, які мають перспективу використання в системах розумних харчових паковань і для захисту ЦПДСО від подробики.

Мета роботи

Метою роботи є дослідження впливу технологічних параметрів на етапі сушіння/закріплення друкованих нанофотонних шарів на їхні фотолюмінесцентні характеристики, зокрема визначення оптимальних параметрів сушіння/закріплення для забезпечення максимальної фотолюмінесценції друкованих нанофотонних елементів.

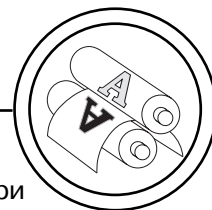
Результати проведених досліджень

Для отримання суцільних друкованих нанофотонних шарів було нанесено за допомогою трафаретного друку нанофотонні композиції, виготовлені з використанням нанорозмірного оксиду цинку (ZnO) і полівінілпіролідону (ПВП) [4, 5], на поліпропіленову плівку і папір. Для варіювання товщини нанесених шарів використовувалися трафаретні друкарські форми з різною лініатурою сітки, а також нанесення у декілька шарів.

Спектри фотолюмінесценції було записано на флуоресцентному спектрометрі (Perkin Elmer, LS 55); довжина хвилі світла, яким збуджувалася люмінесценція, становила λ 330 нм. Спектри поглинання (оптичної густини) було записано на спектрофотометрі (Analytic Jena, Specord 210).

Нанофотонні композиції на основі ПВП, який використовується для стабілізації колоїдного розчину нанокристалів ZnO, закріплюється шляхом випаровування розчинника (етанолу), а також за рахунок реакції окиснення ПВП. У попередніх дослідженнях [5] було виявлено, що лише з використанням ПВП можливо отримати стабільні люмінесцентні композиції, які зберігають люмінесцентні властивості після нанесення на поверхню і висихання, тоді як використання в якості полімерної матриці ряду інших доступних полімерів — поліметилметакрилату, полівінілового спирту, желатину — призводить до часткової або повної втрати нанокристалів ZnO своїх люмінесцентних властивостей після нанесення нанофотонної композиції на поверхню і висихання. Сушіння одержаних зразків здійснювалося конвективним методом — шляхом обдуву гарячим повітрям. Для досліджень використовувалася лабораторна шафа TermoLab.

Було вивчено вплив температури сушіння та часу сушіння на інтенсивність люмінесценції зразків на папері та поліпропіленовій плівці. На рис. 1 зображено зміну інтег-



ральної інтенсивності люмінесценції нанофотонних покриттів, товщина яких становила 100 мкм, нанесених на поліпропіленову плівку, від часу сушіння, який варіювався від 1 с до 15 с за фіксованих температур сушіння (40–100 °С).

Було виявлено, що під впливом температури з часом інтегральна інтенсивність люмінесценції покриттів зростає до певного максимального значення, причому найбільше зростання відбувалося за температури сушіння 60 °С (за 10 с для шару товщиною 100 мкм) — на 32 % (рис. 1). Як видно з рис. 1, за меншої температури сушіння (40 °С) за довший час сушіння (15 с) можна було досягти підвищення інтенсивності люмінесценції максимум на 15 %, за більшої температури

сушіння (70 °С) — на 25 %. При підвищенні температури сушіння до 80 °С максимальне зростання інтенсивності люмінесценції становило лише 10 %, тоді як при подальшому підвищенні температури сушіння (90–100 °С) спостерігалось утворення пухирців на поверхні нанофотонного шару внаслідок кипіння ПВП, що супроводжувалося втратою шарам люмінесцентних властивостей. Аналогічні дослідження було проведено для інших товщин нанофотонних шарів (25 і 150 мкм), в результаті чого було отримано аналогічні підвищення інтенсивностей люмінесценції. Таким чином, було встановлено оптимальну температуру сушіння нанофотонних шарів — 60 °С.

Друковані нанофотонні шари мають спектр люмінесценції,

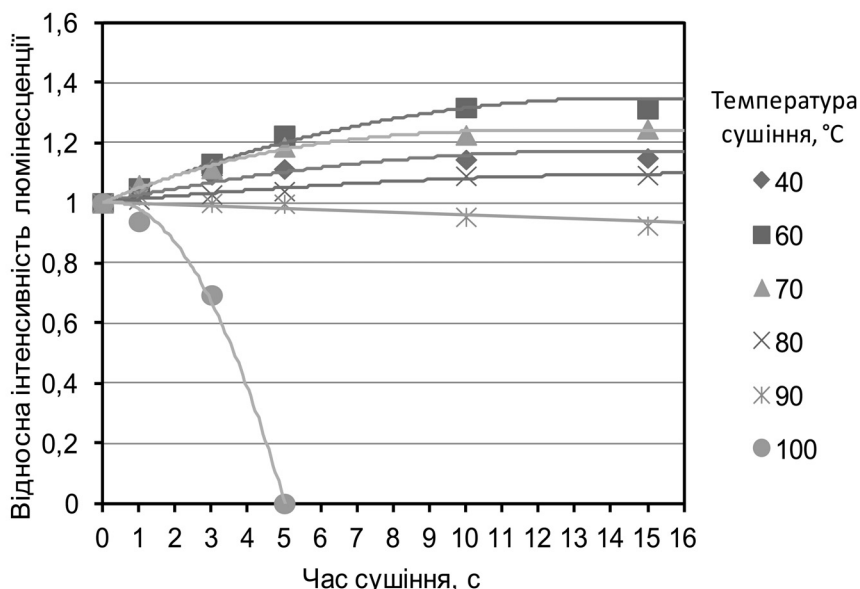
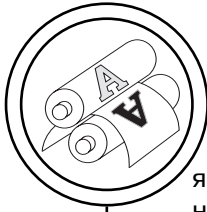


Рис. 1. Залежність інтенсивності люмінесценції нанофотонних покриттів (товщина 100 мкм) від часу сушіння за фіксованих температур сушіння



який характеризується наявністю двох піків — при λ 400 нм і при λ 525 нм (рис. 2, криві 1–3). Наявність невеликого першого піку (в синій зоні спектру) не є характерною для нанорозмірного ZnO і пояснюється власною люмінесценцією ПВП, а також спричинена переносом енергії випромінювання нанорозмірного ZnO, а саме участю функціональних груп на кінцях полімерних ланцюгів ПВП у випромінювальних процесах в полімері, а також ефективним захопленням електронного збудження наночастинок ZnO такими кінцевими групами з подальшим випромінюванням в області власного випромінювання полімеру. Другий пік у зеленій зоні спектру є характерним для нанокристалів ZnO [4], і саме за рахунок випромінювання в цій зоні спектру можна збільшувати

інтенсивність люмінесценції друкованих нанофотонних шарів.

Проаналізувавши спектри люмінесценції нанофотонних покриттів (рис. 2), можна помітити, що зростання інтенсивності люмінесценції відбувається за рахунок зростання піку при λ 525 нм, тобто за рахунок зростання випромінювання нанокристалів ZnO; величина піку при λ 400 нм залишається практично незмінною, тобто ПВП під дією температури не змінює інтенсивності власної люмінесценції.

Для визначення причин явища зростання інтенсивності люмінесценції нанофотонних покриттів внаслідок сушіння/закріплення під дією температури було вивчено спектри поглинання зразків на поліпропіленовій плівці з метою

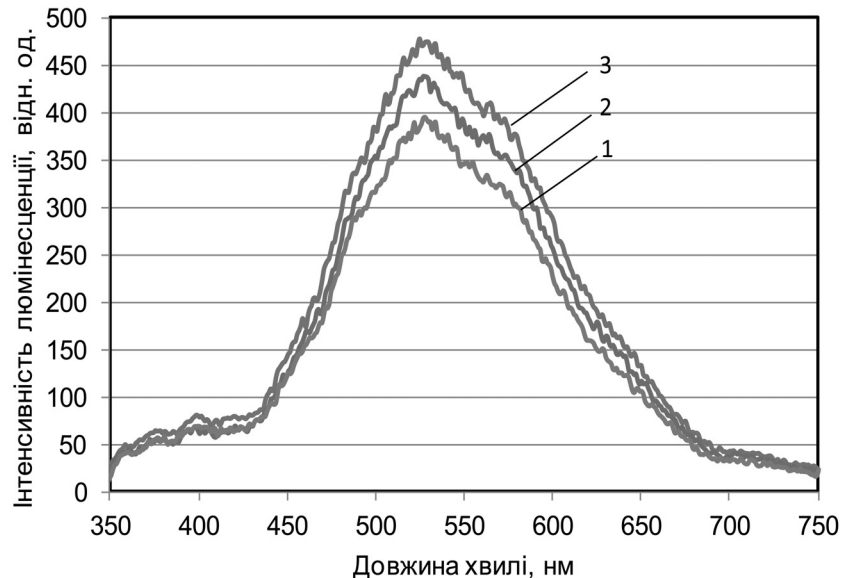


Рис. 2. Спектри люмінесценції нанофотонних шарів (ПВП і нано-ZnO) на поліпропіленовій плівці, товщина шару 100 мкм. Температура сушіння 60 °С. Час сушіння: 1 — 1 с; 2 — 3 с; 3 — 5 с

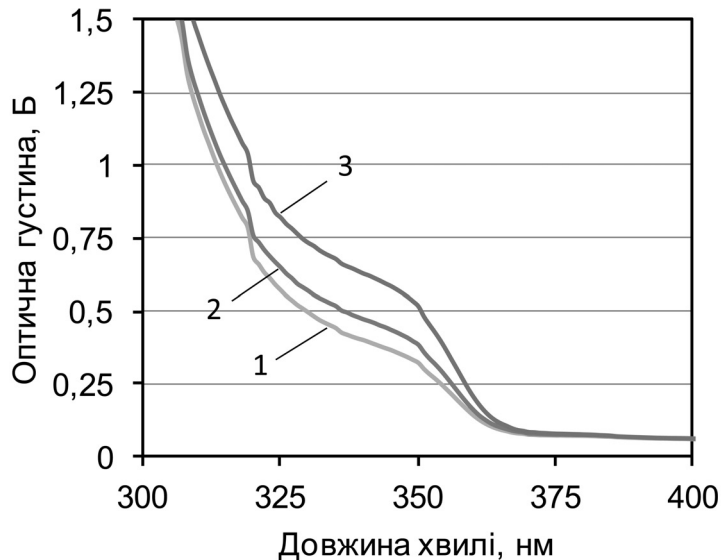
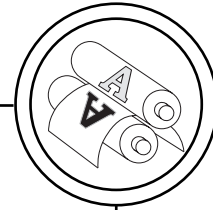


Рис. 3. Спектри поглинання нанофотонних шарів (ПВП і нано-ZnO) на поліпропіленовій плівці, товщина шару 100 мкм. Температура сушіння 60 °С. Час сушіння: 1 — 1 с; 2 — 3 с; 3 — 5 с

пояснення процесів, які відбуваються з нанорозмірним ZnO в нанофотонних друкованих шарах під дією температури. На рис. 3 наведено спектри поглинання досліджених зразків.

Як видно з рис. 3, інтенсивність поглинання досліджуваних шарів в УФ зоні спектру, характерна для нанокристалів ZnO, з часом під дією температури зростає, при цьому зсуву довгохвильового краю смуги поглинання наночастинок ZnO не відбувається, тобто агрегації (укрупнення) наночастинок не відбувається. Таке зростання інтенсивності поглинання пояснює зростання інтенсивності люмінесценції шарів під дією температури з часом.

При оптимальній температурі сушіння нанофотонних ша-

рів, яка складає 60 °С, було проведено визначення оптимального часу сушіння для отримання найбільш можливої інтенсивності люмінесценції. На рис. 4 наведено експериментальні дані залежності інтегральної інтенсивності люмінесценції нанофотонних шарів різної товщини від часу сушіння. Зрозуміло, що із збільшенням товщини шару час сушіння зростає. При цьому максимальне збільшення інтенсивності люмінесценції відносно інтенсивності люмінесценції тих самих шарів, висушених за кімнатної температури, складає 31–32 % незалежно від товщини шару.

Для встановлення оптимальних параметрів сушіння/закріплення нанофотонних шарів було виявлено оптимальний час

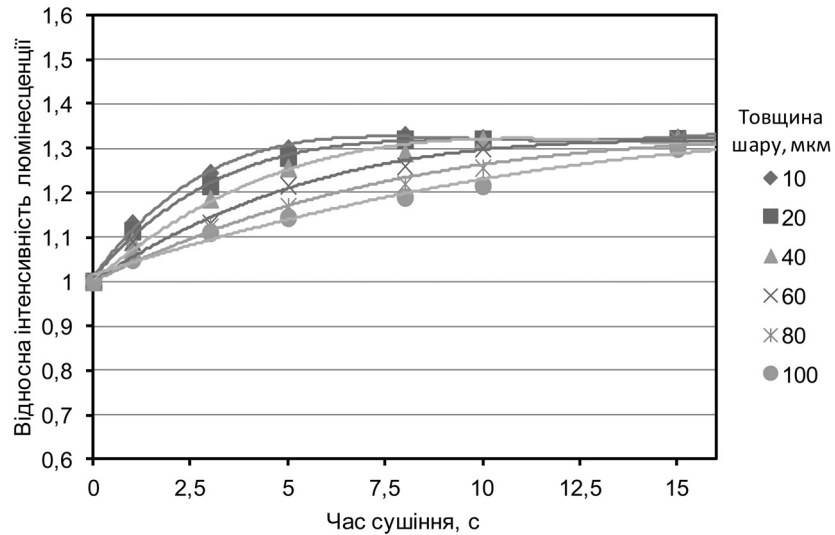
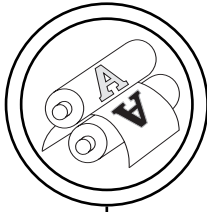


Рис. 4. Залежності інтенсивності люмінесценції нанофотонних шарів різної товщини від часу сушіння, температура сушіння 60 °С

сушіння, при якому досягається максимально можлива інтенсивність люмінесценції, за температур 50, 60 і 70 °С для шарів товщиною 2–100 мкм. Отримані дані наведено на рис. 5 і в табл.

Висновки

У результаті проведених досліджень було виявлено вплив технологічних параметрів сушіння/закріплення нанофотонних друкованих шарів на їхні фотолюмінесцентні характе-

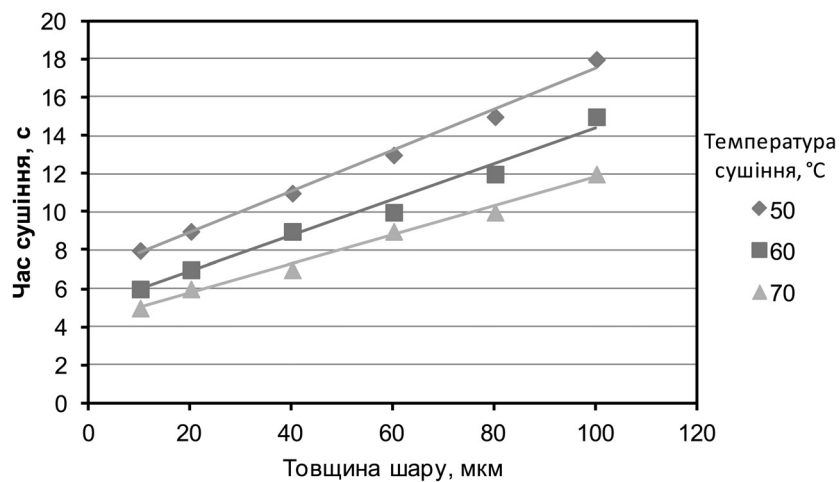
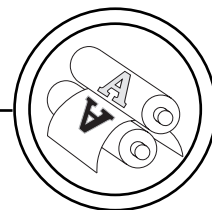


Рис. 5. Залежність часу сушіння, при якому досягається максимально можлива інтенсивність люмінесценції нанофотонних шарів, за температур 50, 60 і 70 °С для шарів товщиною 2–100 мкм



ристики. Було визначено, що під дією конвективного сушіння при використанні температури із діапазону 40–80 °С відбувається збільшення інтенсивності люмінесценції одержуваних нанофотонних шарів до 32 % порівняно з тими самими шарами, сушіння яких відбувалося за природних умов. Було пояснено механізм зростання інтенсивності люмінесценції шарів за рахунок нанокристалів ZnO. Було виявлено, що максимально можливе зростання інтенсивності люмінесценції відбувається за температури 60 °С. На основі експериментальних даних було встановлено оптимальні параметри сушіння/закріплення на-

Оптимальний час сушіння нанофотонних шарів за температур 50, 60 і 70 °С для шарів товщиною 2–100 мкм, с

Товщина шару, мкм	Температура сушіння, °С		
	50	60	70
2	6	4	3
5	7	5	4
10	8	6	5
20	9	7	6
40	11	9	7
60	13	10	9
80	15	12	10
100	18	15	12

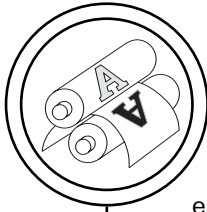
нофотонних друкованих шарів різної товщини для одержання максимально можливих показників збільшення інтенсивності люмінесценції шарів.

Список використаної літератури

1. Сарапулова О. О. Нанофотонні та нанофотокаталітичні системи для друкованих паковань. Проблеми створення / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк // Упаковка. — 2013. — № 6. — С. 30–34.
2. Сарапулова О. О. Технологічні особливості нанесення нанофотонних елементів паковань трафаретним способом друку / О. О. Сарапулова, В. П. Шерстюк // Технологія і техніка друкарства. — 2013. — № 3. — С. 18–26.
3. Сарапулова О. О. Вплив параметрів друкарської форми на люмінесцентні характеристики нанофотонних друкованих покриттів / О. О. Сарапулова // Технологія і техніка друкарства. — 2014. — № 1(43). — С. 97–106.
4. 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.
5. 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. Sarapulova O. O. Nanofotoni ta nanofotokatalitychni systemy dlia drukovanykh pakovan. Problemy stvorennia / O. O. Sarapulova, V. P. Sherstiuk // Упаковка. — 2013. — № 6. — С. 30–34.



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. — S. 18–26.

3. Sarapulova O. O. Vplyv parametriv drukarskoi formy na liuminestsentni kharakterystyky nanofotonnykh drukovanykh pokryttiv / O. O. Sarapulova // Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva. — 2014. — № 1(43). — S. 97–106.

4. Sarapulova O. O. Formirovanie ljuminescentnykh 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 nanoelektroniki». Sbornik nauchnykh trudov. — Har'kov : HNURJe, 2013. — 393 s. — S. 258–261.

5. Sherstjuk V. P. Ljuminescentnyye 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 nanoelektroniki». Sbornik nauchnykh trudov. — Har'kov : HNURJe, 2013. — 393 s. — S. 250–253.

В статье осуществлено исследование влияния технологических режимов сушки/закрепления покрытий на основе поливинилпирролидона с нанофотонными компонентами на их фотолюминесцентные характеристики. Исследовано возможности улучшения фотолюминесцентных характеристик покрытий путем использования оптимальных параметров сушки/закрепления печатных нанофотонных элементов, которые могут быть использованы для обеспечения функциональности умной упаковки и защиты полиграфической продукции от подделки.

Ключевые слова: нанофотоника, сушка, закрепление, печать упаковки, фотолюминесценция, оптическая плотность.

The article studies the impact of technological regimes of drying/fixing of coatings based on polyvinylpyrrolidone with nanophotonic components on their photoluminescent properties. There are investigated the possibilities of improving of photoluminescent characteristics of the coatings by using the optimal parameters of drying / fixing of printed nanophotonic elements, which can be used to provide the functionality of smart packaging and forgery-proof printing products.

Keywords: nanophotonics, drying, fixing, printing of packaging, photoluminescence, optical density.

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

Надійшла до редакції 11.12.14