



**UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
W LUBLINIE**

**Wydział Chemii
Instytut Nauk Chemicznych**

mgr Przemysław Nowakowski

*Badania migracji wybranych fotoinicjatorów (4-PBZ
i TPO-L) z pokrytych poliakrylowymi lakierami opakowań przeznaczonych
do kontaktu z żywnością*

*Migration studies of selected photoinitiators (4-PBZ
and TPO-L) from polyacrylic varnishes coated packagings
to food contact*

Rozprawa doktorska wykonana
w Katedrze Chromatografii
pod kierunkiem
prof. dr hab. Andrzeja L. Dawidowicza

Lublin 2020

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu opiekunowi Panu prof. dr hab. Andrzejowi L. Dawidowiczowi za cenne wskazówki, opiekę merytoryczną oraz poświęcony czas i wsparcie podczas tworzenia niniejszej rozprawy doktorskiej.

Chciałbym podziękować również właścicielom firmy Print Coatings Polska Sp. Z o.o. Pani Annie Szubartowskiej-Paszkowskiej oraz Panu Wiesławowi Paszkowskiemu, jak również wszystkim współpracownikom za wsparcie, nieocenioną pomoc, a także cenne sugestie w trakcie tworzenia niniejszej rozprawy doktorskiej.

Składam również serdecznie podziękowania mojej narzeczonej Patrycji, moim rodzicom i całej rodzinie za okazane wsparcie, motywację i wiarę, podczas tworzenia niniejszej rozprawy doktorskiej.

SPIS TREŚCI.....	3
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	6
WSTĘP	7
CZEŚĆ TEORETYCZNA.....	9
1. Poligrafia w produkcji materiałów opakowaniowych	10
1.1. Historia poligrafii w zarysie.....	10
1.2. Współczesna Poligrafia.....	13
2. Surowce wykorzystywane w produkcji opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością.....	17
2.1. Podłoża.....	17
2.1.1. Papier	18
2.1.2. Folie	20
2.2. Farby drukowe	24
2.3. Lakiery poligraficzne	28
2.3.1. Lakiery dyspersyjne	28
2.3.2. Lakiery olejowe	31
2.3.3. Lakiery utrwalane promieniowaniem UV.....	31
3. Kompozycje lakierów UV	33
3.1. Wysokocząsteczkowe oligomery	33
3.2. Monomery oraz aminy	33
3.3. Dodatki do lakierów UV	35
3.4. Niskocząsteczkowe fotoinicjatory	35
3.4.1. Proces fotopolimeryzacji.....	36
3.4.2. Podział fotoinicjatorów	37
3.4.3. Fotoinicjatory do kontaktu z żywnością	39
4. Zalecenia dotyczące składników wykorzystywanych w produkcji opakowań jak i badań ich migracji do żywności	41
4.1. Dyrektywy dotyczące badań materiałów wykorzystywanych w produkcji opakowań do żywności	41
4.2. Dyrektywy dotyczące badań migracji do żywności składników wykorzystywanych w produkcji opakowań	42
4.3. Normy dotyczące badań migracji.....	45
CEL PRACY.....	49
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	52
5. Materiały i odczynniki	53
6. Sprzęt i aparatura laboratoryjna	54
7. Preparatyka próbek i ich analiza fizykochemiczna	55
7.1. Przygotowanie lakieru.....	55

7.1.1.	Lakiery z fotoinicjatorem 4-PBZ	55
7.1.2.	Lakiery z fotoinicjatorem TPO-L	56
7.2.	Przygotowanie przedruków.....	56
7.3.	Badania migracji	58
7.4.	Badanie statycznego i dynamicznego współczynnika tarcia (COF)	58
7.5.	Badania chropowatości powierzchni.....	60
7.6.	Destrukcja zewnętrznej powierzchni warstwy utrwalonego lakieru.....	62
8.	Analizy chromatograficzne.....	62
8.1.	Analiza chromatograficzna z wykorzystaniem GC-MS/MS.....	62
8.2.	Analiza chromatograficzna z wykorzystaniem GC-MS.....	63
8.3.	Chromatografia wykluczania (SEC)	63
9.	Spektrometria w podczerwieni FTIR.....	64
WYNIKI I Dyskusja		65
10.	Wpływ dawki promieniowania na wybrane właściwości poliakrylowych powłok poligraficznych	66
10.1.	Wpływ dawki promieniowania na stopień migracji 4-PBZ z poliakrylowego lakieru.....	66
10.2.	Wpływ czasu ekstrakcji na ocenę stopnia migracji 4-PBZ.....	69
10.3.	Wpływ dawki promieniowania UV na zmiany struktury powierzchni utrwalonej powłoki	71
10.3.1.	Badania powierzchni utwardzonej warstwy lakieru za pomocą SEM.....	71
10.3.2.	Badania powierzchni utwardzonej warstwy lakieru za pomocą AFM	73
11.	Migracja fotoinicjatora do żywności z lakierów pokrywających różne typy materiałów opakowaniowych	78
11.1.	Wpływ stężenia fotoinicjatora na jego migrację do żywności z opakowań pokrytych poligraficznymi lakierami	79
11.2.	Wpływ stężenia fotoinicjatora w lakierze utrwalonym na wybranych materiałach opakowaniowych na statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia lakieru	80
11.3.	Obrazy AFM powierzchni lakierów zawierających różne stężenie fotoinicjatora i utrwalonych na różnych materiałach opakowaniowych	83
11.4.	Badania etanolowych ekstraktów z materiałów opakowaniowych.....	85
11.4.1.	Wpływ czasu wylugowania folii PE na stopień migracji 4-PBZ z utworzonej na niej warstwy lakierowej	89
12.	Wpływ dawki promieniowania na wybrane właściwości poliakrylowych poligraficznych powłok utworzonych na różnych rodzajach podłoży	91
12.1.	Wpływ dawki promieniowania na stopień migracji 4-PBZ z warstwy poliakrylowego lakieru utrwalonego na wybranych podłożach drukowych	91
12.2.	Wpływ dawki promieniowania UV na statyczny i dynamiczny COF poligraficznych warstw utworzonych na stosowanych materiałach drukowych.....	98
12.3.	Wpływ dawki promieniowania UV na obraz AFM powierzchni poligraficznych warstw utworzonych na stosowanych materiałach drukowych.....	102
12.4.	Badania etanolowych ekstraktów z folii PE oraz PP	109

13. Wpływ źródła promieniowania UV na wybrane właściwości poligraficznych powłok	112
13.1. Wpływ źródła i mocy promieniowania na stopień migracji TPO-L	114
13.2. Wpływ dawki UV na statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia warstw lakieru utrwalanych klasyczną lampą UV i LED-395	117
13.3. Wpływ dawki UV na obraz AFM powierzchni warstwy lakieru utrwalonej przy użyciu LED-395 i klasyczną lampą UV	120
13.4. Wpływ uszkodzenia powierzchni lakieru utrwalonego klasyczną lampą UV i LED-395 na stopień migracji TPO-L	123
13.5. Dodatkowe dowody wskazujące na różny stopień usieciowania poligraficznych warstw utrwalanych klasyczną lampą UV i LED-395	127
13.5.1. Analiza chromatograficzna SEC ekstraktów z warstw lakieru utwardzonego klasyczną lampą UV i LED-395	127
13.5.2. Analiza FTIR warstw lakieru utworzonego klasyczną lampą UV i LED 395	128
13.6. Widmo TPO-L	129
PODSUMOWANIE	131
LITERATURA	135
SPIS RYSUNKÓW	144
SPIS TABEL	147
SUPLEMENT	
STRESZCZENIE	148
SUMMARY	150
WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH- PUBLIKACJE OBJĘTE ROZPRAWĄ ...	152

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

- 4-PBZ** – (od ang. 4-phenylbenzophenone) – fotoinicjator 4-fenylobenzofenon
- AFM** – (od ang. Atomic Force Microscopy) – mikroskop sił atomowych
- Al** – aluminium
- ASTM** – (od ang. American Society for Testing and Materials) - Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów
- ATR** – (od ang. Attenuated Total Reflectance) – spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni)
- COF** – (od ang. Coefficient of Friction) statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia
- ELSD** – (od ang. evaporative light scattering detector) detektor rozpraszania światła przez odparowanie
- FTIR** – (od ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
- GC/MS** – (od ang. Gas Chromatography coupled with Mass Detector) – chromatografia gazowa sprzężona z spektrometrią mas
- GC-MS/MS** – (od ang. Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry) chromatograf gazowy sprzężony z tandemowym spektrometrem mas;
- HPLC** – (od ang. High Performance Liquid Chromatography) - wysokociśnieniowa chromatografia cieczowa
- LC** – (od ang. Liquid Chromatography) – chromatografia cieczowa
- LED** – (od ang. Light Emitting Diode) dioda elektroluminescencyjna
- LVSED** – (od ang. Low Vacuum Secondary Electron Detector) detektor elektronów wtórnych o niskiej próżni
- MOAH** – (od ang. Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons) oleje mineralne będące mieszaniną węglowodorów aromatycznych
- MOSH** – (od ang. Mineral Oil Saturated Hydrocarbons) oleje mineralne będące mieszaniną węglowodorów nasyconych
- PE** – polietylen
- PET** – poli(tereftalan etylenu)
- PP** – polipropylen
- SIM** – (od ang. Selected Ion Monitoring) – funkcja monitorowania wybranych jonów;
- SEC** – (od ang. Size-exclusion Chromatography) – chromatografia wykluczania;
- SEM** – (od ang. Scanning Electron Microscope) – skaningowy mikroskop elektronowy
- SML** – (od ang. Limit of Specific Migration) – limit migracji specyficznej;
- THF** – (od ang. Tetrahydrofurane) – tetrahydrofuran
- TPO-L** – (od ang. ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphinate) – fotoinicjator (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinian etylu
- UE** – Unia Europejska
- UV** – (od ang. Ultraviolet) – promieniowanie ultrafioletowe

WSTĘP

Poligrafia jest jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu zarówno w Polsce jak i na Świecie. Jej głównym zadaniem jest tworzenie kompletnego druku na różnych podłożach przy użyciu farb, lakierów, klejów i innych niezbędnych materiałów. Wyjątkowym sektorem wykorzystującym możliwości współczesnej poligrafii jest przemysł opakowaniowy. Głównym zadaniem opakowania posiadającego odpowiednią formę czy określoną konstrukcję jest zabezpieczenie towaru w trakcie jego transportu jak i magazynowania. W przypadku opakowań do kontaktu z żywnością chroni ono także zawarty w nim towar przed zewnętrznymi czynnikami (ciepło, światło, wilgoć, tlen, ciśnienie, enzymy, zapachy, mikroorganizmy, owady, cząsteczki brudu i pyłu) przyczyniającymi się do pogorszenia jego jakości. Opakowanie jest przeważnie zadrukowane stosowną grafiką. Stąd też pełni ono funkcję informacyjną i marketingową, zachęcając poprzez swój estetyczny wygląd do nabycia towaru. Dlatego przemysł poligraficzny specjalizujący się w produkcji opakowań, także tych do kontaktu z żywnością, bardzo dużo uwagi poświęca temu ostatniemu aspektowi wprowadzając coraz to nowsze, wyrafinowane techniki druku, nowsze materiały opakowaniowe, a także ulepszone farby, kleje czy lakiery. Należy w tym miejscu zauważyć, iż dużo uwagi poświęca się tym ostatnim, gdyż zawierają one w swoim składzie związki chemiczne, które mogą migrować do żywności powodując zagrożenie dla potencjalnego jej konsumenta.

Szczególną rolę w poligraficznym wyrobie opakowaniowym pełnią poligraficzne lakiery. Jako ostatnia powłoka materiałów opakowaniowych chronią je przed czynnikami zewnętrznymi, ale także nadają opakowaniom większą wyrazistość i głębię kolorów. Poligraficzne lakiery można podzielić różnie. Najczęściej wyróżnia się podział na lakiery dyspersyjne, olejowe, oraz lakiery UV. Ze względu na możliwość uzyskania wysokiego połysku powierzchni opakowania oraz bardzo dużą odporność na zarysowania i ścieranie w ostatnim czasie coraz częściej w zakładach poligraficznych do produkcji opakowań wykorzystywane są te ostatnie. Istotnym składnikiem lakieru UV jest fotoinicjator. Jego zadaniem jest zapoczątkowanie procesu polimeryzacji lakierowej warstwy. Należy zauważyć, że fotoinicjatory to niskocząsteczkowe związki, które stanowią znaczne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Obecność ich pozostałości w utrwalonej warstwie lakieru niesie ze sobą wspomniane wyżej niebezpieczeństwo gdyż fotoinicjatory mogą bardzo łatwo, w sposób bezpośredni lub pośredni, migrować poprzez poligraficzne

warstwy do zapakowanej żywności. Dlatego na świecie prowadzone są szeroko zakrojone badania nad migracją fotoinicjatorów z opakowań do żywności. Ich celem jest poznanie czynników wpływających na stopień migracji tych związków jak i opracowanie sposobów jej ograniczenia, a nawet całkowitej eliminacji.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. Poligrafia w produkcji materiałów opakowaniowych

1.1. Historia poligrafii w zarysie

Poligrafia to jedna z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu. Jej zadaniem jest tworzenie kopii po uprzednim przygotowaniu matryc druków tekstów i rysunków. Nazwa tej dziedziny działalności człowieka wywodzi się z języka greckiego i oznacza „wielokrotne pisanie”.

Warto wspomnieć, iż pierwsze wzmianki o druku datuje się na VI w. n.e. kiedy to na terenie Chin zaczęto tworzyć formy z drewna z wrytym tekstem. Alternatywą były formy kamienne, w których wykuwano odpowiednie znaki. Tak przygotowane formy pokrywano tuszem, bądź farbą, a następnie odciskano na materiale. Taki sposób druku powszechny był w Chinach aż do momentu wynalezienia w XI wieku ruchomych czcionek. Za autora tego pomysłu uznaje się chińskiego kowala Pi-Sheng, który wytworzył je z gliny. Jednakże to w Korei w 1234 r. wydrukowano pierwszą książkę za pomocą ruchomych czcionek wykonanych z mosiądzu [1-3].

W Europie podstawowym, pierwotnym sposobem powielania oryginalnych tekstów było ich ręczne przepisywanie. Zajmowali się tym początkowo głównie duchowni, a z upływem czasu także osoby świeckie. Wprawdzie utrwalił się zawód kopisty, ale w okresie tym znane już były płyty drzeworytnicze, które coraz powszechniej stosowano przy powielaniu ksiąg. Ich wykorzystanie było trudne i pracochłonne, a sama matryca (drzeworyt) stosunkowo szybko stawał się bezużyteczny. Wyjątkową trudność sprawiało poprawianie błędów.

Niewątpliwie przełomowym w rozwoju piśmiennictwa w całej Europie był wiek XV. W okresie tym rozpoczął się dynamiczny rozwój drukarstwa dzięki opracowaniu techniki odlewania czcionek z coraz to innych materiałów – początkowo z brązu, a następnie ołowiu. Wynalazek, jakim był druk, pozwolił na odejście od pierwotnego sposobu kopiowania treści pisanych [3].

Za wynalazcę ruchomej czcionki uważa się Jana Gutenberga, który pracując w Moguncji zajmował się złoceniem i grawerowaniem. W 1440 roku Gutenberg wykonał stemple literowe nazwane „patrycami” od łacińskiego słowa „pater”- ojciec. Odbijając stemple z dużym naciskiem w metalowych elementach tworzył czcionki liter – tzw.

matrycę, której nazwa pochodzi z języka łacińskiego od słowa „mater”- matka. Ruchome czcionki Gutenberg wykonywał z autorskiego stopu odlewniczego złożonego z mieszaniny ołowiu, cyny i antymonu. Czcionki ustawiał w rzędy i kolumny tworząc tekst. Utworzoną tablicę tekstową odbijał na papierze wykorzystując śrubową prasę dziś znaną pod nazwą prasą drukarską. Replikę takiej prasy drukarskiej przedstawia rys. 1. Taką metodę druku nazwano typografią od greckich słów „typos”- uderzenie pozostawiające ślad oraz „grafo”- pisać. Pierwszym drukiem, jaki wykonał Jan Gutenberg był „Fragment Sądu Ostatecznego”. [3-7].



Rys. 1. Prasa drukarska Gutenberga (wg [7]).

W XV w. opracowano także technikę druku wielobarwnego nazwaną początkowo metodą drzeworytu wzdłużnego tzw. langowego. W tej technice wykorzystywano deski z miękkiego materiału drzewnego, takiego jak jabłoń lub lipa, z którego wycinano deski poprzez cięcie wzdłuż pnia. Tak przygotowane deski rytowano dłutami bądź nożami tworząc negatyw druku czy rysunku. Początkowo drzeworyty pokrywano farbą ręcznie, jednakże od XVI w. proces ten zmechanizowano. Drzeworyt langowy był stosowany do końca XVIII wieku. Około 1790 roku Thomas Bewick rozpropagował drzeworyt poprzeczny. Pozwala on uzyskać ciekawsze efekty względem metody wzdłużnej ze względu na inną technikę cięcia w drewnie. [6].

W 1798 roku Alojzy Senefelder wynalazł nową technikę druku - litografię, zwaną także kamieniodrukiem. W litografii rysunek czy tekst nanosi się tłustą kredką lub tuszem na gładko wypolerowany kamień. Następnie powierzchnię kamienia traktuje się roztworem kwasu lub zakwaszoną gumą arabską. Dzięki temu niepokryte partie stają się odporne na

zatuszczenie farbą - pozostają hydrofilowe. Tak przygotowany kamień zwilża się wodą, po czym nanosi się na niego farbę drukową, którą przyjmują tylko niewytrawione, pokryte wcześniej fragmenty. Odbitki wykonuje się przykładając do kamienia zwilżony papier. Technika ta była dość prosta i tania, z tego względu szybko znalazła zastosowanie nie tylko do druku tekstów, ale przede wszystkim do powielania ilustracji. Szereg osób, niezależnie od siebie, pracowało nad udoskonaleniem litografii i opracowaniem jej wersji barwnej. Efektem tych prac była chromolitografia, którą w 1837 r. opatentował Engelmann [7-8].

Innym ważnym wynalazkiem, który rozszerzył możliwości poligrafii była autotypia opracowana przez Georga Meisenbacha w 1881 r. Jest to kilkietapowy proces reprodukcji obrazu z wykorzystaniem rastra siatkowego. Przenoszony obraz jest jednokolorowy złożony z odcieni szarości od bieli do czerni. Małe punkty dają wrażenie małej jasności, natomiast duże składa się z mniejszych i większych punkcików, co pozwala stworzyć obraz złożony z różnych odcieni szarości od bieli do czerni.

Małe punkty dają wrażenie małej jasności, natomiast duże tworzą ciemne partie obrazu.

Koniec XIX wieku przyniósł jeszcze jedną technikę poligraficzną, która jest wykorzystywana do dzisiaj - technikę druku wypukłego - zwana chemigrafią. Jest to technika wykorzystująca specjalne matryce, znane częściej, jako matryce trawione. Uzyskuje się je przez trawienie metalowych płyt, które pokryto wcześniej światłoczułą powłoką i naświetlono przenoszonym obrazem. Główne zalety matryc trawionych to szybkość ich wykonania, ponieważ niezależnie od stopnia skomplikowania motywu na matrycy czas trawienia pozostaje bez zmian. Dodatkowym atutem chemigrafii jest łatwość oraz atrakcyjna cena stosowanych materiałów. Matryce chemigraficzne znakomicie sprawdzają się jako matryce do złocenia, tłoczenia wklęsłego, np. kalendarzy książkowych (matryce głęboko trawione), jak i tłoczeń wypukłych gdzie w procesie bierze wówczas udział matryca i patryca [7-9].

Analizując rozwój poligrafii nie można pominąć osiągnięć w dziedzinie powielania tekstów i obrazów. Początkowo prymitywne i proste rękodzielnicze metody druku z czasem zaczęto zastępować metodami mechanicznymi. W tym miejscu przede wszystkim należy przywołać nazwisko niemieckiego drukarza Fryderyka Königa, który w 1811 r. wynalazł tzw. prasę pospieszną. Maszyna ta okazała się być znacznie bardziej

wydajna niż prasa Gutenberg'a. Początkowo była obsługiwana ręcznie, zaś w miarę rozwoju zastosowano napęd parowy. Wydajność druku została wzmożona jeszcze bardziej z chwilą pojawienia się maszyny dwuobrotowej (F. König z A. F. Bauerem), która umożliwiała drukowanie dwustronne.

O ile mechanizacja drukowania postępowała dość dynamicznie, o tyle unowocześnianie składania tekstu pozostawało w tyle. Dopiero w 1884 r. amerykański zegarmistrz Ottmar Mergenthaler wynalazł linotyp - maszynę do zmechanizowanego składania czcionek. W urządzeniu tym można wyróżnić trzy współpracujące układy: układ składający teks, odlewający czcionki oraz układ rozbierający zużytą matrycę - wszystko sterowane za pomocą klawiatury [7]. Kilka lat później, w 1897 roku, Tolbert Lanston unowocześnili ten system wprowadzając sterowniki pneumatyczne. Urządzenia te wykorzystywano w poligrafii aż do lat 70. XX wieku [9-11].

Współczesna poligrafia to dziedzina opanowana przez komputery, które są wykorzystywane zarówno w fazie projektowej (czyli podczas tworzenia obrazu oraz tekstu), jak również sterowania urządzeniami wykorzystywanymi w procesie drukowania i uszlachetniania poligraficznego wyrobu. Dlatego bardzo często określa się ją skrótem DTP (Desk Top Publishing).

W historii poligrafii można by wymienić jeszcze wiele istotnych faktów, które przyczyniły się do jej rozwoju. Powyższy rys historyczny porusza jedynie te, które zdaniem autora wydaje się najbardziej istotne.

1.2. Współczesna Poligrafia

Przemysł poligraficzny na przestrzeni wieków przeszedł wiele kluczowych zmian. Obecnie jest to jedna z najszybciej rozwijających się dziedzin działalności człowieka. Zajmuje się nie tylko powielaniem i opracowywaniem wzorców tekstowych i rysunkowych, ale jest coraz silniejszą podporą wielu gałęzi przemysłu ulepszając czy uzupełniając ich produkcję. Dobrym przykładem tej ostatniej roli może być właśnie produkcja opakowań, w tym opakowań przeznaczonych do bezpośredniego kontaktu z żywnością [12-13].

We współczesnym procesie poligraficznej produkcji można wyróżnić trzy podstawowe etapy produkcyjne:

- prepress- przygotowanie do drukowania
- press- drukowanie
- postpress- procesy wykończeniowe

W etapie przygotowania do druku następuje:

- obróbka tekstu (czyli jego składanie) i przetwarzanie ilustracji (metodą fotoreprodukcji czy też przy użyciu skanera)
- montaż stron drukowych,
- produkcja form kopiowych,
- kopiowanie oraz otrzymywanie form drukowych.

Procesy drukowania polegają natomiast na przeniesieniu obrazu z form drukowych na określone podłoże poprzez zastosowanie maszyn drukujących [10-13].

Na procesy wykończeniowe składają się głównie procesy introligatorskie, czyli oprawa druku.

Jeszcze niedawno wszystkie te etapy odbywały się w drukarniach. Wraz z rozwojem myśli technicznej i komputeryzacją poszczególnych operacji poligraficznych, przygotowanie do drukowania (prepres) coraz częściej realizowane jest w wyspecjalizowanych studiach, które są wyposażone w urządzenia do cyfrowej obróbki i montażu poligraficznych materiałów. Przemysł poligraficzny coraz intensywniej adaptuje techniki cyfrowe pozwalające na uzupełnienie lub zastąpienia tradycyjnych technik drukarskich. Współczesną poligrafię charakteryzuje ogrom możliwości. Wykorzystuje ona innowacyjne techniki umożliwiając drukowanie na różnych materiałach i przedmiotach, a widoczny postęp zmusza do ciągłego doskonalenia wiedzy i umiejętności osób zajmujących się tą dziedziną przemysłu.

Jednym z aspektów, który w pewnym sensie ukierunkowuje rozwój poszczególnych operacji na podstawowych etapach poligraficznej produkcji jest jej nakładowość. W tym kontekście dzieli się ją na nisko- i wysokonakładową. Do pierwszego rodzaju bez wątpienia możemy zaliczyć druk wizytówek, ulotek, plakatów itp. oraz tzw. druków personalizowanych. Konieczność przyspieszenia tego typu produkcji oraz obniżenia kosztów spowodowały, że w tym wypadku wykorzystuje się głównie druk

cyfrowy, który jest dosyć młodą techniką, wprost idealnie wpasowującą się w branżę poligraficzną. W tym przypadku zbędny staje się proces tworzenia i przygotowania form drukowych [14-16].

Inna jest sytuacja w przypadku poligrafii wysokonakładowej. W tym wypadku najpopularniejszymi metodami druku są druk offsetowy oraz flexo.

Offset cechuje przede wszystkim duża powtarzalność druku oraz niski koszt jednostkowy przy wysokich nakładach drukowych osiągających 15 tys. arkuszy na godzinę. W tym przypadku przygotowanie materiałów do druku jest bardziej skomplikowane i wymaga specjalistycznej wiedzy. Druk offsetowy wykorzystuje się przy wysokich nakładach ulotek, gazet, książek, katalogów, plakatów oraz w druku szeroko formatowym, którego przykładem może być druk niektórych materiałów na opakowania [17-18]. Rys. 2 obrazuje współczesną maszynę offsetową firmy Heidelberg [18].



Rys. 2. Maszyna offsetowa firmy Heidelberg (wg [18]).

Obok ciągle rozwijającego się druku offsetowego coraz więcej poligraficznych firm wprowadza druk flexo. Fleksografia jest techniką druku wypukłego tworzonego przy pomocy elastycznych form drukowych i ciekłych farb oraz szybkoschnących lakierów. Charakterystyczną cechą fleksografii jest wykorzystanie elastycznej, wypukłej formy drukowej wykonanej zazwyczaj z polimeru, rzadziej natomiast z gumy. Dzięki temu technika ta stosowana może być w przypadkach, kiedy podłoże nie jest idealnie równe. Fleksografia jest najbardziej uniwersalną techniką druku, jeśli chodzi o możliwości

zadruku różnych podłoży. Technika ta jest jedną z najtańszych w przygotowaniu technik drukarskich. Podlega ona dynamicznemu rozwojowi. Farby oraz lakiery stosowane w tej technice muszą charakteryzować się dobrą adhezją a także możliwością bardzo szybkiego utrwalania w druku. Osiąga się to wykorzystując np. lampy emitujące promienie UV. Stosując fleksografię dużo lepiej niż przy innych technikach udają się druki na podłożach nienasiąkliwych (np foliach z tworzyw sztucznych) przez co technika ta ma olbrzymi udział w poligrafii branży opakowaniowej. Współczesne maszyny fleksograficzne drukują z rozdzielczością zbliżoną do offsetu [19-20]. Rys. 3. obrazuje wąskowstęgową maszynę fleksograficzną firmy Nilpeter [20].



Rys. 3. Maszyna wąsko wstęgową fleksograficzną firmy Nilpeter (wg [20]).

Prędkości osiągnięte na maszynach flexograficznych z systemem utrwalania promieniowaniem UV sięgają nawet 180 m/min. Jest to możliwe dzięki specjalnej konstrukcji maszyny drukującej, w której podłoże z zaaplikowaną farbą oraz lakierem musi być maksymalnie jak najbliżej umiejscowione przy lampie UV.

Na zakończenie tego wrywkowego obrazu na temat współczesnej poligrafii warto zauważyć, że niniejsza praca podejmuje problem dotyczący poligrafii wysokonakładowej [21], a więc poligrafii wykorzystywanej obecnie m.in. do produkcji opakowań do kontaktu z żywnością.

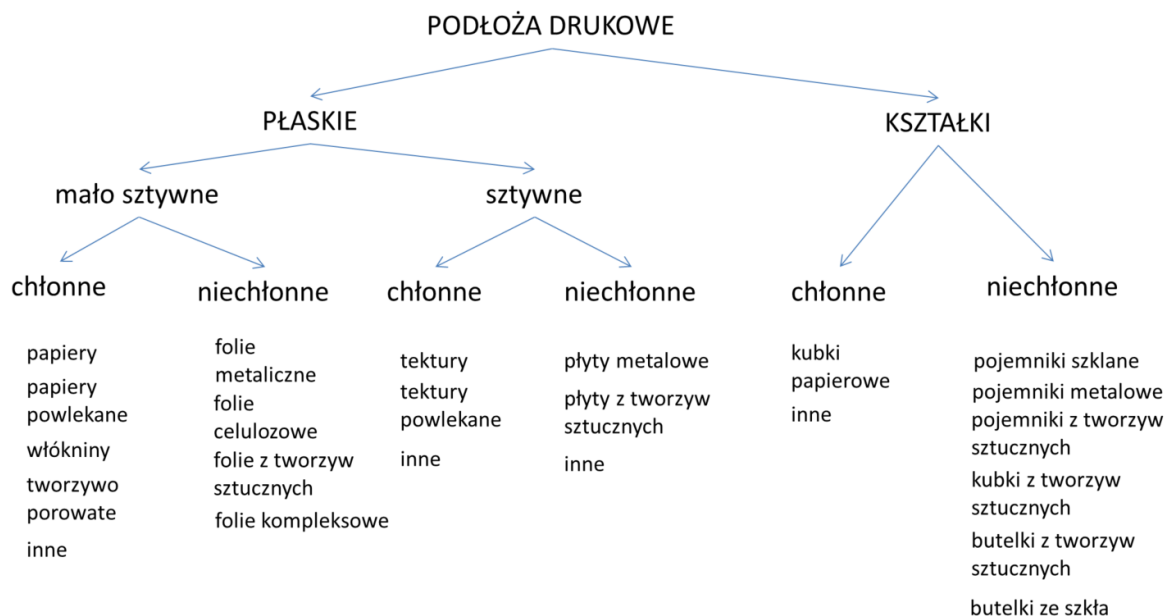
2. Surowce wykorzystywane w produkcji opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością

Podstawowym zadaniem opakowania o określonej konstrukcji jest zabezpieczenie towaru i/lub jego otoczenia w trakcie transportu i przechowywania. W przypadku żywności, opakowanie chronią ją przed czynnikami powodującymi pogorszenie jej jakości czyli takimi jak: ciepło, światło, wilgoć, tlen, ciśnienie, enzymy, zapachy, mikroorganizmy, owady, cząsteczki brudu i pyłu. Ponieważ jest przeważnie zadrukowane, dlatego pełni ono również funkcję marketingowego narzędzia, pobudzającego swoim estetycznym wyglądem oraz przekazem do nabycia towaru. Tak więc opakowanie to często "cichy sprzedawca" [6-7, 17, 19]. Ażeby mogło ono pełnić tę ostatnią rolę w sposób efektywny to musi zawierać stosowne informacje wykonane w odpowiednich kolorach, które są nadrukowane bezpośrednio na materiale kontaktującym się z żywnością bądź na „naklejce” przyklejonej do opakowania. Do produkcji gotowych opakowań do kontaktu z żywnością wykorzystuje się odpowiednie materiały konstrukcyjne nazywane w poligrafii podłożami, farby, lakiery oraz w mniejszym stopniu kleje.

2.1. Podłoża

Podłoża drukowe są to materiały konstrukcyjne stosowane do zadrukowania. Za pomocą formy drukowej i farby uzyskuje się na nich odpowiedni obraz. Podłoża mogą być wytwarzane z różnych rodzajów materiałów. Wprawdzie od XV wieku (od chwili wynalezienia ruchomej czcionki) do dnia dzisiejszego podstawowym podłożem jest ciągle papier to już w drugiej połowie XIX wieku zaczęto jako podłoże drukowe wykorzystywać blachę stalową. W wieku XX na rynek podłoży drukowych wchodzi folia Al, szkło i folie wytwarzane z tworzyw sztucznych [12-14, 21-22].

Biorąc pod uwagę chłonność farby graficznej podłoża możemy podzielić na chłonne (wszystkiego typu papiery) i niechłonne (różnego typu folie). Ogólny podział podłoży drukowych wykorzystywanych we współczesnym przemyśle poligraficznym przedstawiono na rys. 4 [19].



Rys. 4. Podział podłoży drukowych (wg [19]).

Poniżej omówiono podstawowe podłoża drukowe, które są istotne z punktu widzenia niniejszej pracy doktorskiej. Pominięto podłoża o przestrzennym kształcie takie jak różnego typu butelki wytwarzane ze szkła, pojemniki z metalu itp.

2.1.1. Papier

Produkty papiernicze to wytwory i przetwory celulozowe. Z punktu widzenia przemysłu opakowaniowego jednym z najbardziej istotnych produktów jest papier i tektura drukowa. Wyróżnia się aż 19 rodzajów tego typu podłoży. W przemyśle poligraficznym stosują się papiery i tektury kredowe, powlekane, papiery podgumowane i samoprzylepne, oraz wytwory papiernicze laminowane z folią Al.

Papier, którego używa się do drukowania, z jednej strony musi charakteryzować się odpowiednią zdolnością do przechodzenia przez maszynę drukową, odpornością na deformację, stabilnością wymiarową, odpowiednią kwasowością i wilgotnością. Z drugiej jednak strony musi pozwolić uzyskać produkt końcowy o wysokiej jakości, charakteryzujący odpowiednimi cechami takimi jak np.: gładkość lub szorstkość powierzchni, odpowiedni połysk lub efekt matowy, nieprzezroczystość oraz właściwy odcień koloru (np. białości).

Kluczowym składnikiem papieru są włókna celulozowe, które są z dużym stopniem pozyskiwane z drewna. Bardzo duże znaczenie ma rodzaj drzewa z którego wykonano

papier. Np. z drzew iglastych pozyskuje się stosunkowo długie włókna (do 3 mm), które nadają papierowi wyższą wytrzymałość mechaniczną, natomiast z drzew liściastych otrzymuje się o wiele krótsze włókna (do 1 mm), lecz powierzchnia papieru produkowana z tego typu drzew jest bardziej gładka.

Istotnym składnikiem wchodzącym w skład papieru są wypełniacze, zadaniem których jest wypełnienie przestrzeni między włóknami. Od zawartości wypełniaczy zależy gładkość papieru. Należy podkreślić jednak, że zwiększenie ilości wypełniaczy w składzie papieru zwiększa jego skłonność do pylenia. Nie powinno się dodawać zbyt dużych ilości wypełniaczy mimo że są one tańsze niż włókna celulozowe. Najczęściej wykorzystywanym wypełniaczem jest węgiel wapnia, ponieważ dodatkowo obniża pH drukowego podłoża.

Kolejnym składnikiem papieru są kleje, które spajają wymienione wyżej składniki i podnoszą odporność na działanie wody. Jako kleje najczęściej stosuje się substancje syntetyczne dlatego że wywołują one wyższą odporność papieru na różne procesy fizyczne jak np. starzenie czy żółknięcie.

Ostatnim dodawanym składnikiem są substancje nadające barwę i odcień – podbarwiacze i wypełniacze optyczne. Te drugie są zazwyczaj dodawane jako środki powodujące zwiększenie jasności i białości [12-13]. W tab. 1 zestawiono przykłady typowych podłoży papierowych stosowanych w przemyśle poligraficznym [12, 23, 24].

Tab. 1. Najczęściej wykorzystywane podłoża papierowe w przemyśle poligraficznym (wg [12]).

Nazwa wyrobu	Gramatura	Właściwości	Zastosowanie
Papier offsetowy-gazetowy (zwojowy)	< 50 g/m ²	biały papier charakteryzujący się słabym zaklejeniem i matową powierzchnią.	produkcja gazet, etykiet, itp.
papier offsetowy-drukowy	55 do 300 g/m ²	Posiada średni stopień zaklejenia i zawiera wypełniacze w ilości od 12% do 16%	produkcja książek, broszur, opakowań
papier tłuszczoodporny	40–80 g/m ²	papier pakowy bezdrzewny, pergaminowy, wytwarzany z bielonej lub niebielonej masy celulozowej mocno zmielonej,	pakowanie środków spożywczych zawierających znaczne ilości tłuszczów
papier samoprzylepny	60–85 g/m ²	bezdrzewny, powleczony klejem samoprzylepnym (jest zabezpieczony przekładką antyadhezyjną, którą stanowi głównie papier silikonowy)	produkcja etykiet samoprzylepnych
papier do druku cyfrowego	<150 g/m ²	Charakteryzuje go znaczna sztywność, zasadowy odczyn, mała wilgotność względna, brak skłonności do zwijania się.	produkcja niskonakładowych etykiet, ulotek, itp.

2.1.2. Folie

Ze względu na materiał z którego wytwarza się folie dzielimy je na:

- folie z tworzyw sztucznych;
- folie aluminiowe (Al);
- folie kompleksowe (tzw. laminaty).

Jako podłoże drukowe najczęściej wykorzystywaną folią jest folia z tworzyw sztucznych, którą zadrukowuje się techniką fleksograficzną lub wklęsłodrukową.

Mając na uwadze tworzywo z którego folia jest wyprodukowana, folie z tworzyw sztucznych dzielimy na:

- Celulozowe (modyfikowane celulozy);
- Poliolefinowe;
- Poliestrowe;
- Poliamidowe.

Folie celulozowe są wyrabiane z celulozy. Istnieje dwa rodzaje takiej folii: z celulozy regenerowanej i z octanu celulozy. Folia z regenerowanej celulozy jest jedną z pierwszych folii która była stosowana jako podłoże drukowe. Zwyczajową nazwą tego rodzaju folii to celofan. Charakteryzuje się on różnorodnością barwy i posiada grubość od 20 do 250 μm . Składa się głównie z α -celulozy (75-94%), wody (5-10%), gliceryny (12-16%) i popiołu (0,3-0,5%). Ich głównym zastosowaniem jest produkcja opakowań żywnościowych, ale wykazuje ona wysoką zdolność do absorbowania wody. W celu zmniejszenia tej niekorzystnej cechy powleka się ją warstwą lakieru. Lakier nadają folii także inne nie mniej ważne właściwości np. odporność na kwasy, oleje i tłuszcze.

Folie z octanu celulozy charakteryzują się wysoko przezroczystością, odpornością na zarysowanie i szklistym połyskiem. Dzięki tym właściwościom stosowało się je do laminowania druków i tworzenia opakowań prezentujących wyrób. Folie z octanu celulozy posiadają także pewne wady, jak np. wysoka przepuszczalność pary wodnej czy znaczna kruchość.

Folie poliolefinowe są produkowane z różnego typu produktów polimeryzacji węglowodorów nienasyconych takich jak: polietylen, polipropylen, czy polibuten. Jako podłoże drukowe stosuje się jednak tylko folie wyprodukowane z polietylenu i polipropylenu. Najważniejszą grupą opakowaniowych tworzyw są folie polipropylenowe. Produkują się je w dwóch postaciach: nieorientowanej i orientowanej. Folia orientowana posiada znacznie lepsze właściwości. Ma wyższą odporność na działanie zarówno czynników fizycznych jak i chemicznych, jest przezroczysta, nie zawiera w swoim składzie zmiękczaczy i słabo przepuszcza gazy.

Folie poliestrowe są wytwarzane z politereftalanu etylenowego. Są stosowane do laminowania druków, ale są bardzo sztywne i drogie. Często są stosowane jako element folii kompleksowych (laminatów). Charakteryzują się także bardzo dużą przezroczystością i połyskiem, odpornością na działanie wody i niską przenikalnością gazów, szczególnie tlenu i azotu.

Folie poliamidowe są wytwarzane metodą wytłaczania z polimerów, których łańcuchy zawierają wiązanie amidowe. Folie te w swoim składzie nie zawierają praktycznie żadnych dodatków i dlatego można je używać do bezpośredniego pakowania, najczęściej próżniowego, produktów żywnościowych,.

Polietylen został wynaleziony w 1933 roku w Wielkiej Brytanii, lecz na rynku światowym zaistniał dopiero w 1945 roku. W przemyśle poligraficznym wykorzystuje się go głównie

w postaci folii o grubości 10-250 μm . Folię polietylenową produkuje się najczęściej w postaci rękawa lub folii płaskiej z polietylenu który posiada małą gęstość. Folie polietylenowe najczęściej są stosowane do produkcji opakowań żywnościowych oraz etykiet. Ich cenne właściwości to miękkość i elastyczność, odporność na działanie czynników fizycznych i chemicznych oraz to, że dobrze przepuszczają gazy. Natomiast folie te nie wykazują odporności na działanie takich związków jak węglowodory i ich chlorowcopochodne. Z tego względu tych ostatnich nie można stosować jako rozpuszczalniki w farbach drukowych przeznaczonych do zadrukowywania folii polietylenowych. W wyniku długiego działania tlenu i światła w polietylenowych foliach uwidaczniają się procesy utleniania i degradacji. Ze względu na małe napięcie powierzchniowe folii polietylenowych mogą występować problemy z uzyskaniem odpowiedniej adhezji farb. Dlatego często poddaje się je procesom (np. obróbka substancjami utleniającymi) prowadzącym do fizycznych lub chemicznych zmian właściwości ich powierzchni, które w konsekwencji prowadzą do zwiększenia napięcia powierzchniowego. Nazywa się to aktywacją powierzchni. Metoda zadrukowywania folii polietylenowej zależna jest od jej grubości. W przypadku folii cienkich stosuje się technikę fleksograficzną [25, 26], natomiast folii grubszych – wkłesłodrukową [9]. Rys. 5 prezentuje rolkę PE folii do zadruku w maszynach fleksograficznych.



Rys. 5. Folia polietylenowa w roli.

Folia aluminiowa jest produkowana przez walcowanie glinu, lub jego stopów zawierających ten pierwiastek w ilościach nie mniejszych niż 97%. Biorąc pod uwagę jakość powierzchni, folię Al dzielimy na folię gładką, która jest stosowana do produkcji opakowań wyrobów cukierniczych i mlecznych, folię lakierowaną i folię tłoczoną, które są wykorzystywane np. do produkcji opakowań tytoniowych. W przemyśle opakowaniowym stosuje się folię Al o grubości od 4 do 200 μm . Podczas produkcji tego typu folii w jej porach mogą pozostawać ślady smarów i olejów, które ograniczają adhezję nanoszonej farby graficznej. W wyniku tego może dochodzić do łatwego ścierania się zadruku z jej powierzchni. Aby nie dopuścić do takiego problemu niezbędne jest usunięcie tych związków np. w procesie mycia lub wypalania (obróbka termiczna w temp. 800°C). Rys. 6 prezentuje zwój folii Al stosowanej do pakowania żywności, którą przygotowano w celu instalacji w maszynie drukarskiej



Rys. 6. Folia Al do pakowania żywności.

Folie kompleksowe, nazywane także laminatami, są otrzymywane w wyniku nakładania się kilku rodzajów folii wykonanych z różnych materiałów. Do ich zadrukowywania wykorzystuje się technikę: fleksograficzną i wkłesłodrukową, a sam druk tworzy się albo na ich powierzchni albo na jednej z wewnętrznych warstw (przeważnie drugiej).

2.2. Farby drukowe

Podstawowymi składnikami farb drukowych są substancje barwiące (5 - 30%) oraz spoiwa (15 - 60%), które wiążą substancje barwiące i nadają im właściwości drukowe takie jak odpowiednia lepkość czy połysk. Jako spoiwa obecnie stosuje się żywice styrenowo-akrylowe z dodatkiem olei mineralnych. Nie mniej ważnymi składnikami farb drukowych są także substancje pomocnicze (1 - 10%). Nadają one farbom odpowiednią strukturę powierzchni (np. poślizg), jak również zabezpieczają farbę podczas pracy na maszynach drukowych (np. substancje przeciwpieniące).

Barwidła, są substancjami barwiącymi, powszechnie stosowanymi do produkcji farb drukowych. Muszą one posiadać następujące właściwościami

- określoną charakterystykę kolorymetryczną (tj. kolorystyczną) (tak aby po zadrukowaniu podłoża istniała możliwość wiernego odwzorowania oryginału),
- wysoką intensywność barwy,
- dużą siłę krycia koloru,
- wysoką odporność na działanie światła,
- wysoki stopień rozdrobnienia,
- miękką teksturę,
- dobrą zwilżalność przez spoiwo, (umożliwia to skrócenie czasu ucierania farby i zapewnia równomierne zdyspergowanie barwidła)
- wysoką odporność na czynniki fizyczne i chemiczne.

Dość istotną, wymienioną wyżej, cechą jest miękkość tekstury. Określa się ją poprzez stopień twardości ziarna pigmentu lub laku. Od stopnia twardości zależy łatwość utarcia barwidła i jego mieszanie ze spoiwem do postaci jednorodnej pasty. Im wyższy stopień rozdrobnienia (im większa miękkość tekstury), tym krócej trwa ucieranie farby oraz większa jest gładkość utrwalonej warstwy farby i jej połysk.

Barwidła stosowane do produkcji farb drukowych dzielą się na trzy podstawowe grupy

- barwniki,
- pigmenty oraz
- laki

Barwniki

Barwniki to substancje organiczne, selektywnie absorbujące promieniowanie widzialne i mające zdolność nadawania barw. Jednak sama barwa związku zależy przede wszystkim od obecności w jego cząsteczce ugrupowań chromoforowych, natomiast związek barwny staje się barwnikiem dopiero po wprowadzeniu do jego cząsteczki grup atomów, zwanych auksochromami. Wyróżnia się barwniki rozpuszczalne w wodzie, olejach i rozpuszczalnikach organicznych. Obecnie stosowanie barwników do produkcji farb drukowych jest bardzo ograniczone.

Pigmenty są organicznymi lub nieorganicznymi substancjami barwiącymi. Praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych, olejach schnących i żywicach. Tak więc barwidła zawierające pigmenty to zawiesiny. Pigmenty dzieli się na naturalne (kopalne), dziś rzadko stosowane, oraz na syntetyczne. Do produkcji farb drukowych obecnie stosuje się nieorganiczne jak i organiczne pigmenty syntetyczne. Większość systematyków zajmujących się barwnikami do celów poligraficznych, pigmenty węglowe (sadza) i metaliczne (zdyspergowany metal) wymienia jako odrębną grupę pigmentów. Pierwszymi pigmentami, które użyto do wytwarzania farb drukowych były ziemne pigmenty nieorganiczne. Współcześnie jednak nie są one stosowane ze względu na małą intensywność barwienia, oraz słabe właściwości drukowe (słaba kompatybilność z spoiwami). Do dziś jednak używane są nazwy ich barw np.: umbra, ochra, ugier, ultramaryna, itp. Rys. 7 przedstawia przykłady sproszkowanych pigmentów wykorzystywanych w produkcji pigmentowych past do barwidła.



Rys. 7. Przykładowe sproszkowane pigmenty (wg [27]).

Laki są definiowane jako nierozpuszczalne organiczne substancje barwiące, otrzymywane z barwników rozpuszczalnych w wodzie przez ich wytrącenie. Przy tego typu definicji laki to nierozpuszczalne pigmenty organiczne. Z tego też powodu bardzo często w zagranicznej literaturze fachowej, (głównie niemieckiej), przy klasyfikacji barwidel nie odróżnia się pigmentów organicznych od laków. Laki charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami kryjącymi przez co ich znaczenie w przemyśle poligraficznym ciągle rośnie. Do produkcji laków najczęściej stosuje się wytrącane (lakowane) sole baru, wapnia, strontu, glinu, cyny; rozpuszczalne w wodzie barwniki kwasowe oraz lakowane kwasy fosfomolibdenowe lub fosforowolframowe rozpuszczalne w wodzie barwniki zasadowe.

Spoiwa są materiałami wiążącymi, które łączą się z substancjami barwiącymi dając farbę. Głównym zadaniem spoiwa jest wiązanie barwidel z zadrukowanym podłożem co zapewnia utrwalenie farby na danym podłożu i zwiększa jej odporności na ścieranie.

Biorąc pod uwagę skład surowców z których są wykonane spoiwa dzieli się na: olejowe, olejowo-żywiczne oraz rozpuszczalnikowe.

Spoiwa olejowe są to najczęściej przerobione oleje roślinne, nazywane też pokostami. Mają one zdolność do tworzenia elastycznej błonki po wyschnięciu. Otrzymuje się je w wyniku ogrzewania olejów roślinnych, a ich przykładem może być olej lniany, sojowy, lub drzewny.

Spoiwa olejowo-żywiczne są mieszaniną olejów mineralnych oraz żywic. Żywice są bezpostaciowymi substancjami, praktycznie nierozpuszczalnymi w wodzie, lecz dobrze rozpuszczalnymi w niektórych rozpuszczalnikach organicznych. Żywice dzielimy na naturalne i syntetyczne. Do produkcji spoiw olejowo-żywicznych najczęściej wykorzystywana jest kalafonia, żywice alkidowe, żywice fenolowe. Żywice posiadają wiele zalet, m.in. wykazują dobrą odporność na działanie czynników fizycznych i chemicznych, a także stabilizują lepkość roztworu spoiwa. Spoiwa olejowo-żywiczne mają charakterystyczną barwę oraz zapach.

Spoiwa rozpuszczalnikowe są to roztwory substancji błonotwórczej w rozpuszczalniku. Rodzaj rozpuszczalnika w spoiwie zależy od rodzaju substancji błonotwórczej. Spoiwa rozpuszczalnikowe często zawierają rozpuszczalniki wieloskładnikowe. Najbardziej popularnymi rozpuszczalnikami spoiw rozpuszczalnikowych są alkohole natomiast substancji błonotwórczych żywice poliamidowe, żywice fenolowe, żywice nitrocelulozowe, żywice akrylowe i inne.

Substancjami pomocniczymi dodawanymi do farb w celu nadania im odpowiednich właściwości użytkowych i drukowych są podbarwiacze, wypełniacze, plastyfikatory, środki powierzchniowo czynne, środki alkalizujące, konserwujące i antysuszające. Niekiedy wykorzystuje się także pokosty.

Podbarwiacze dodają się do farb czarnych w celu uzyskania bardziej intensywnego odcienia tej barwy.

Plastyfikatory podwyższają odporność farb na działanie wody oraz podwyższonej temperatury, a także nadają im elastyczność.

Środki powierzchniowo czynne dodaje się w celu obniżenia napięcia powierzchniowego co zapewnia lepszą zwilżalność podłoża. Wyróżnia się anionowe, kationowe oraz niejonowe środki powierzchniowo czynne.

Środki alkalizujące mają za zadanie przeprowadzić nierozpuszczalne żywice w rozpuszczalne sole.

Środki konserwujące są dodawane w celu ograniczenia rozwoju drobnoustrojów i wydłużenia czasu przechowywania farb.

Wypełniacze są to pigmenty białe, które regulują lepkość farby, odporność na ścieranie, a także wpływają na stopień połysku. Najbardziej popularne to siarczan baru, wodorotlenek glinu oraz biel tytanowa.

Pokosty są dodawane do farb mazistych o pożądanej konsystencji.

Środki antysuszające zapobiegają utrwalaniu się farb znajdujących w opakowaniu oraz ich zasychaniu.

Odpieniacze są to głównie związki polidimetylosiloksanowe, które zmniejszają pienienie się farby. Są najczęściej składnikami farb fleksograficznych.

2.3. Lakiery poligraficzne

W chwili obecnej gotowy wydruk zabezpiecza się warstwą poligraficznego lakieru. Dzięki odpowiednim właściwościom fizykochemicznym lakier pełni rolę zabezpieczenia zadrukowanej powierzchni przed ścieraniem się farby. Poza to lakier „ożywia” barwę i wydobywa z niej głębię poprzez wzrost wrażenia jaskrawości i nasycenia, pozwala uzyskiwać takie efekty wizualne jak połysk czy zmatowienie. Odpowiednio dobrana grubość lakieru może zwiększyć sztywności poligraficznego wyrobu czy też stworzyć wrażenie znacznej grubości zadrukowanego podłoża.

Obecnie najczęściej stosuje się:

- lakiery dyspersyjne (wodne);
- lakiery olejowe oraz;
- lakiery UV.

2.3.1. Lakiery dyspersyjne

Dość często wykorzystywanymi lakierami w przemyśle poligraficznym są lakiery dyspersyjne. Stosuje się je na głównie na podłoża celulozowe (papier, tektura). Ich zalety to:

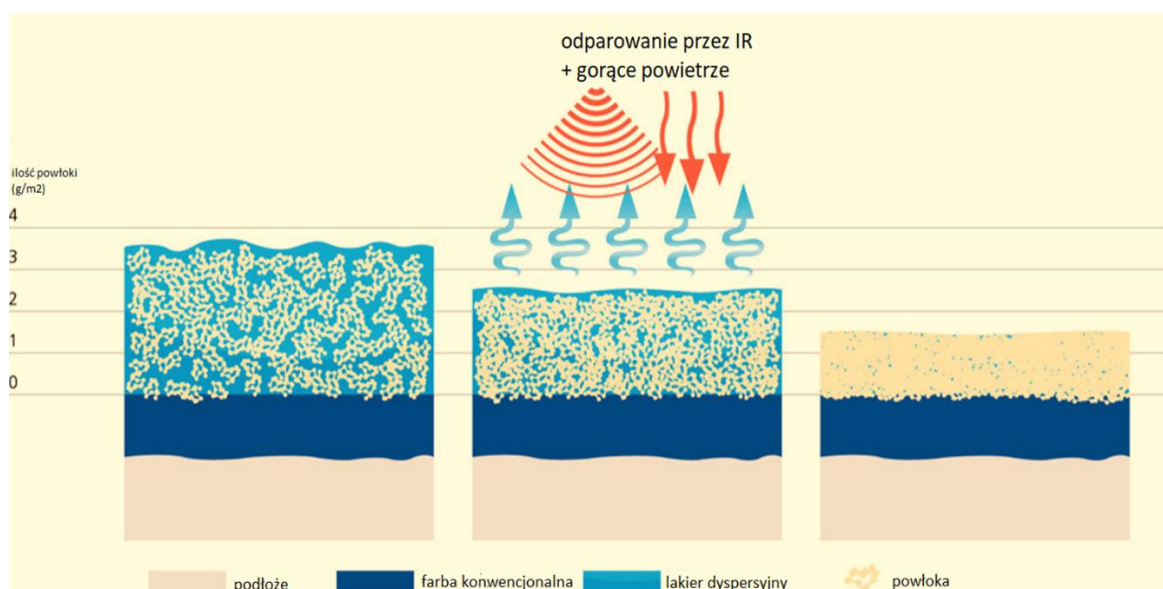
- możliwość polepszenia druków w drukarniach metodą in-line, eliminacja proszkowania,
- szybkość tworzenia lakierowej warstwy (powłoki),
- krótki czas schnięcia,
- dobra odporność na zarysowania i ścieranie,
- prawie całkowita bezwonność suchego lakieru oraz
- niskie właściwości sensoryczne (co jest jedną z pożądaných i najważniejszych cech lakieru przeznaczonego w produkcji opakowań do kontaktu z żywnością [28]).

Dodatkowe modyfikacje tych lakierów zwiększają odporność na działanie niskich temperatur, dzięki czemu mogą być stosowane na opakowania zamrażane. Oprócz dużej ilości zalet lakiery dyspersyjne mają jednak pewne wady. Z najważniejszych to:

- utrudniona kontrola nakładanej grubości warstwy (ilości lakieru), oraz
- konieczność stosowania płyt fotopolimerowych.

Proces tworzenia warstwy lakieru jest procesem fizycznym. Po aplikacji lakieru część otaczającej cząsteczki polimeru wody odparowuje, a także wsiąka w podłoże drukowe.

Szybkość schnięcia lakieru zależy przede wszystkim od podłoża (od szybkości wchłaniania wody). Aby przyspieszyć proces schnięcia lakieru w praktyce wykorzystuje się strumień ciepłego powietrza i promienniki podczerwieni. Zbyt intensywne suszenie nie jest korzystne i może powodować sklejanie polakierowanych druków, lub też powodować efekt tzw. „crackingu”, czyli pęknięcia warstwy farbowej pod powierzchnią powłoki lakierowej. Proces tworzenia powłoki lakieru przyjmuje się za pełni zakończony, jeżeli w lakierze pozostanie do 20% wody. Na rys. 8 przedstawiono schemat tworzenia poligraficznych warstw podczas druku.



Rys. 8. Schemat tworzenia warstw powłok poligraficznych (wg [29]).

Istnieją dwie metody lakierowania farb drukowych lakierem dyspersyjnym: in-line tj. „mokro na mokro” i off-line „mokro na sucho”. Pierwsza metoda polega na nałożeniu poszczególnych warstw w niewielkich odstępach czasu (gdy nie są do końca wyschnięte). Natomiast druga polega na aplikacji poszczególnych warstw po czasie gdy warstwy są dobrze wyschnięte.

Lakiery dyspersyjne są szeroko stosowane w przemyśle opakowaniowym ze względu na to, że nie mają większego wpływu na smak i zapach pakowanych towarów. Takie lakiery mogą być stosowane w produkcji opakowań żywnościowych. Szczególnym rodzajem lakierów dyspersyjnych są lakiery używane do produkcji opakowań chłodniczych. Podczas umieszczenia stosów opakowań w komorach chłodniczych pokrywają się one najpierw wilgocią, a potem zostają zamrożone w kształcie bryły. Maksymalną temperaturą zamrażania produktów żywnościowych to -40°C. Aby

sprawdzić przydatność opakowań do wykorzystania w takich warunkach bada się materiał, z którego się je wykonuje i poddaje, po uprzednim nawilżeniu wodą, działaniu niskiej temperatury (-30°C) pod ciśnieniem 10kPa przez okres jednej doby. Po wyjęciu materiału jego struktura oraz poligraficzny nadruk nie powinien być uszkodzony.

Kolejnym rodzajem lakierów dyspersyjnych są lakiery do etykiet papierowych. Takie lakiery muszą spełniać pewne wymagania, np.: odporność na sklejanie i ścieranie na mokro, płaskie położenie w magazynie, brak zwijania i podwijania, bardzo szybkie pobieranie wody z kleju, a także braku efektu sklejanie się etykiet między sobą.

Ilość lakieru dyspersyjnego, którą nanosi się na powierzchnię zależy przede wszystkim od metody lakierowania. W przypadku metody bezpośredniej wynosi 2-10 g/m², a pośredniej 2-4 g/m², zaś w przypadku użycia maszyny lakierowej 8-25 g/m². Bardzo często ilość lakieru jest tak dobierana, aby badana powierzchnia była po prostu gładka.

Skład lakierów dyspersyjnych jest bardzo zróżnicowany i zależy od ostatecznego zastosowania. Wprawdzie przeważającym składnikiem lakieru jest woda, która stanowi ponad 55% jego masy i zapewnia mu płynną konsystencję oraz ułatwia rozprowadzanie/rozlewanie, to głównym jego składnikiem są niskocząsteczkowe polimery - akrylowe, styrenowo-akrylowe i/lub poliuretanowe. Kolejnymi ważnymi składnikami są woski oraz substancje powierzchniowo czynne - surfaktanty, które zmniejszają napięcie powierzchniowe (dzięki czemu lakier jest w stanie zwilżać materiały poligraficzne) i zapewniają jednorodność lakieru (łatwiejsze wymieszanie komponentów).

Jak wynika z powyższego, ze względu na rodzaj polimerów użytych do produkcji poligraficznych lakierów można wyróżnić m.in. lakiery akrylowe, styrenowo-akrylowe i poliuretanowe. Pierwsze zawierają pochodne kwasu akrylowego i metakrylowego. Charakteryzują się dobrą przezroczystością i małą toksycznością, natomiast są słabo odporne na uszkodzenia mechaniczne.

Lakiery styrenowo-akrylowe to lakiery zawierające zarówno polimery polistyrenowe jak i akrylowe. Takie lakiery charakteryzują się średnią ścieralnością i odpornością.

Lakiery poliuretanowe zawierają cząsteczki poliuretanu i są najbardziej odporne na ścieranie i zarysowanie spośród wszystkich wymienionych.

2.3.2. Lakiery olejowe

Skład chemiczny lakierów olejowych jest prawie identyczny ze składem konwencjonalnych farb offsetowych. Jedyną różnicą to brak w lakierze pigmentów barwnych. Tego typu lakiery składają się głównie z żywic, zarówno twardych (szelak, kalafonia) jak i miękkich (np. alkidowe), olejów roślinnych i mineralnych, suszek (dzięki którym istnieje możliwość skrócenia czasu schnięcia lakieru) i substancji pomocniczych (najczęściej są dodawane woski). Główną zaletą lakierów olejowych jest to, że nie emitują do atmosfery związków lotnych. Jednak pomimo wielu zalet posiadają także szereg wad, które ograniczają powszechność ich stosowania. Najistotniejsze z nich to długi czas schnięcia, słabe efekty wizualne (połysk i matowość), skłonność do żółknięcia. Warto też zauważyć, że podczas procesu utrwalaania lakierów olejowych tworzą się produkty rozpadowe, które charakteryzuje silny zapach. Z tego powodu nie można stosować lakierów olejowych do produkcji opakowań żywnościowych. Wykorzystywane są głównie w celu ochrony druków przed czynnikami mechanicznymi.

Warto na koniec zauważyć, że zakaz wykorzystania olejów mineralnych w produkcji opakowań do kontaktu z żywnością nie jest w pełni przestrzegany. Jak wspomniano wyżej oleje mineralne są składnikami farb offsetowych, które powszechnie wykorzystuje się w przemyśle poligraficznym – w tym także przy produkcji opakowań. Dlatego oleje mineralne są w dalszym ciągu przedmiotem badań. W ostatnim okresie czasu zwrócono uwagę na zawartość w nich pewnych węglowodorów nasyconych (MOSH) i węglowodorów aromatycznych (MOAH), ponieważ podejrzewa się, że te związki mogą mieć działanie mutagenne. Wobec takich podejrzeń ustalono limity migracji tych związków do żywności. Migracja specyficzna na dzień dzisiejszy wynosi odpowiednio dla MOSH 2 mg/kg oraz dla MOAH 0,5 mg/kg żywności. [30]

2.3.3. Lakiery utrwalaane promieniowaniem UV

Obecnie najczęściej do uszlachetnienia druków w przemyśle poligraficznym są wykorzystywane lakiery UV. Tego typu lakiery charakteryzują się przede wszystkim bardzo wysokim połyskiem jak również odpornością na zarysowania czy ścieranie. Połysk powłoki uzyskany za pomocą lakieru UV w porównaniu z konwencjonalnymi lakierami dyspersyjnymi jest wyższy o około 70-80%. Co za tym idzie lakiery UV nadają opakowaniu dużo większą wyrazistość i lepiej wydobywają głębię barw. Kolejnym ich

atutem jest wysoka odporność na działanie czynników fizycznych i chemicznych oraz bardzo szybki czas utrwalań [28, 31]. Arkusz po lakierowaniu UV może niemalże od razu zostać poddany kolejnym procesom obróbki.

Ze względu na mechanizm utrwalań lakiery UV można podzielić na

- lakiery kationowe oraz
- lakiery rodnikowe

W produkcji lakierów kationowych wykorzystywane głównie spoiwa poliolfatyczne lub cykloalfatyczne, żywice epoksydowe oraz fotoinicjatory kationowe, które po naświetlaniu promieniami UV wydzielają kationy inicjujące proces polimeryzacji [32].

Kompozycje rodnikowe tych lakierów UV różny od lakierów kationowych. Składają się one z żywic epoksydowych, monomerów oraz akrylowych amin. Poza tym zawierają fotoinicjatory rodnikowe, które po naświetlaniu promieniami UV wytwarzają wolne rodniki inicjujące proces polimeryzacji [33]. Ze względu na łatwy dostęp oraz niższe koszty surowców na rynku w poligrafii najczęściej stosowane są rodnikowe lakiery UV. Wykorzystuje się je we wszystkich technikach drukowych.. W zależności od aplikacji i sposobu druku ich skład jest modyfikowany.

Główny temat niniejszej pracy dotyczy migracji fotoinicjatorów z lakierów utrwalań promieniowaniem UV. Dlatego ich skład zostanie nieco szerzej omówiony w formie oddzielnego, rozdziału.

3. Kompozycje lakierów UV

Tak jak wspomniano we wcześniejszym podrozdziale, skład lakierów UV (rodnikowych) może być różny. Zależy on od ostatecznego zastosowania i wymaganych fizykochemiczne właściwości. Wprawdzie paleta składników do produkcji lakierów UV jest bardzo szeroka to generalnie w ich skład wchodzi:

- wysokocząsteczkowe oligomery
- monomery i aminy
- dodatki, oraz
- fotoinicjatory

3.1. Wysokocząsteczkowe oligomery

Oligomery wykorzystywane do produkcji poligraficznych lakierów to wysokocząsteczkowe twory, które powstają w wyniku reakcji żywice epoksydowo-akrylowe lub poliuretanów z Bisfenolem A (plastyfikator). Ich lepkość zazwyczaj mieści się w przedziale od 5500 do nawet 20000 mPa co gwarantuje dobrą zwilżalność różnych powierzchni. Oligomery stanowią około 30-40% składu lakieru UV. Wspólnie z monomerami tworzą spoiwo lakieru. Jeśli chodzi zaś o właściwości utrwalanej warstwy, oligomery odpowiadają przede wszystkim za

- elastyczność,
- twardość,
- przyczepność, a także za
- odporność chemiczną i mechaniczną (zarysowania, ścieranie).

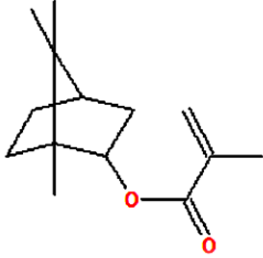
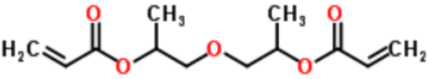
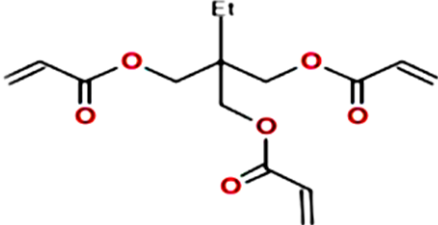
Oligomery poliuretanowe, w odróżnieniu od oligomerów na bazie akrylu, stosowane są rzadziej. Przeważnie dedykowane są na podłoża metaliczne, tam gdzie potrzebna jest bardzo dobra odporność mechaniczna [34-36].

3.2. Monomery oraz aminy

Monomery oraz aminy w połączeniu z oligomerami tworzą spoiwo lakieru. Ich zawartość w lakierach utrwalanych promieniowaniem UV wynosi od 30 do 50%, natomiast ich lepkość nie przekracza 5000 mPa. Jako monomery wykorzystuje się ogromną liczbę związków akrylowych, rzadziej poliuretanowych. W zależności od

wymaganych właściwości w skład formułacji lakierów UV wchodzi mono-, di-, oraz trifunkcyjne monomery. W Tab. 2 przedstawiono przykładowe monomery UV biorąc pod uwagę obecność grupy funkcyjnej.

Tab. 2. Przykłady funkcyjnych monomerów UV (wg [35]).

Funkcyjność	Nazwa	Wzór
monofunkcyjne	metakrylan izobornylu	
difunkcyjne	diakrylan glikolu dipropylenowego	
trifunkcyjne	triakrylan trimetylolopropanu	

Im wyższa rzędowość, tym większa sztywność i twardość tworzonej powłoki. Tak więc na końcowe właściwości lakieru wpływa rodzaj zastosowanego monomeru oraz stopień jego polimeryzacji.

Aminowe składniki lakieru to najczęściej pochodne etyloaminy modyfikowane długimi łańcuchami akrylowymi.

Monomery i aminy wpływają w lakierach UV między innymi za

- reologię,
- napięcie powierzchniowe,
- elastyczność,
- przyczepność,
- pośrednio na szybkość utrwalania,
- wytrzymałość chemiczną i mechaniczną, oraz

- żółknięcie powłok [34]

3.3. Dodatki do lakierów UV

Dodatki stanowią zaledwie kilka procent całej formułacji lakieru UV. Zazwyczaj ich zawartość mieści się w przedziale od 1 do 3 %. Pomimo ich małej zawartości mogą one w znaczący sposób poprawić właściwości fizykochemiczne tworzonej powłoki. Jako środki pomocnicze powszechnie wykorzystuje się:

stabilizatory UV,

środki do poprawy rozlewności/zwilżalności powierzchniowej,

środki do poprawy poślizgu,

substancje przeciwpieniące, oraz

woski

W poligraficznych lakierach najczęściej znajdują się substancje przeciwpieniące, oraz środki do poprawy poślizgu. Ponieważ są to związki silikonowe, oraz ich pochodne. Spośród wszystkich dodatków stanowią one największą zawartość w lakierze (1-2%).

Stabilizatory UV dodawane są w przypadkach, kiedy płynny lakier narażony jest na ekspozycję światła przez dłuższy czas. Ich dodatek do lakieru hamuje proces polimeryzacji. Dalsze uszlachetnienie gotowego wydruku (na przykład podczas złocenia, lub foliowania) zazwyczaj wymaga dodatku wosków. Poprawiają one adhezję laminatu.

W zależności od wymogów co do fizykochemicznych właściwości otrzymanej powłoki, ilość dodatków może być zróżnicowana [35].

3.4. Niskocząsteczkowe fotoinicjatory

Fotoinicjatory są związkami chemicznymi, które pod wpływem promieniowania UV inicjują proces polimeryzacji chemicznej. Ich zawartość w lakierach poligraficznych wynosi od 2 do nawet 10% co jest zależne od zastosowanej techniki druku. Fotoinicjatory występują najczęściej w postaci proszkowej, lub ciekłej (poprzez rozpuszczenie w monomerach). Dostępność i liczba tego typu związków w lakierze poligraficznym zależy przede wszystkim od jego ostatecznego zastosowania i sposobu aplikacji [36-40]. Warto w tym miejscu zauważyć, że chociaż niektóre monomery (np. pochodne metakrylanu metylu, styrenu, czy akryli) mogą ulegać bezpośredniej fotopolimeryzacji w wyniku absorpcji promieniowania UV to proces ten (bez inicjacji fotoinicjatorem) jest

powolny, a produktami reakcji polimeryzacji są związki niskocząsteczkowe (w 90 % trimery). Dlatego też w przemyśle poligraficznym wykorzystanie fotoinicjatorów jest oczywiste [39-44].

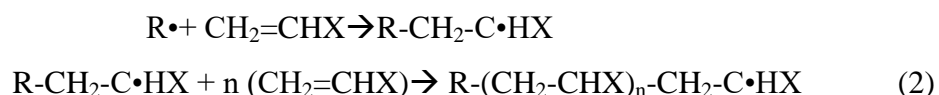
3.4.1. Proces fotopolimeryzacji

Stosowany w przemyśle poligraficznym proces fotopolimeryzacji jest wynikiem absorpcji promieniowania z obszaru UV lub światła widzialnego. Obejmuje kilka szybko następujących po sobie etapów, które np. w przypadku fotoinicjatora dysocjującego rodnikowo można zapisać następującymi reakcjami [42-43]:

inicjacja

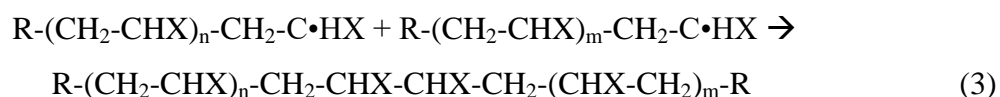


propagacja

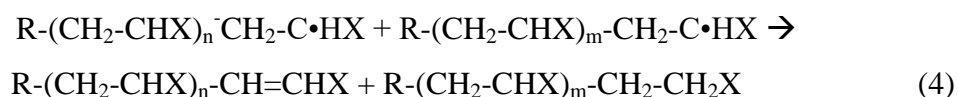


terminacja (która może przebiegać na trzy sposoby

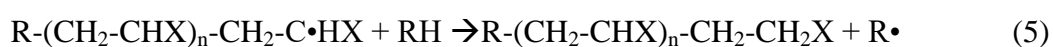
a) rekombinację dwóch makrorodników:



b) dysproporcjonowanie dwóch makro rodników - to jest przeniesienie atomu wodoru z jednego makrorodnika do drugiego:



c) przeniesienie łańcucha czyli atomu wodoru z cząsteczki rozpuszczalnika lub monomeru do makrorodnika:



3.4.2. Podział fotoinicjatorów

Generalnie fotoinicjatory dzielą się na dwie podstawowe grupy:

- dysocjujące (fotodysocjujące) - zwane w literaturze inicjatorami pierwszego rodzaju (PI-I) i
- dwuskładnikowe układy fotoinicjujące - zwane inicjatorami drugiego rodzaju (PI-II).

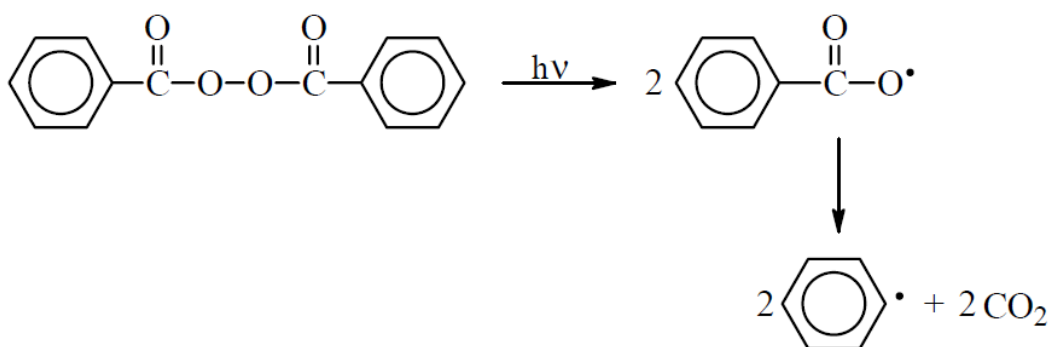
Należy w tym miejscu jednak zauważyć, że ww. podział fotoinicjatorów wydaje się nieco mylący gdyż PI-II to dwuskładnikowe układy (a nie jak w przypadku PI-I pojedyncze substancje), których składniki tworzą kompleks inicjujący fotopolimeryzację [33].

W przypadku PI-I działanie promieniowania UV prowadzi do tworzenia rodników (fotodysocjacja homolityczna) lub jonów (fotodysocjacja heterolityczna).

W zależności od pozycji wiązania ulegającego dysocjacji wyróżnia się następujące grupy fotoinicjatorów

- α -fotodysocjujące (pochodne benzoiny, ketony, estry oksymowe, acylofosfiny, itp.)
- β -fotodysocjujące (okso sulfidy, oksosulfony, itp.)
- inne zawierające w cząsteczce łatwo dysocjujące wiązania C-S, O-O, S-S, N=N

Na przykładzie nadtlenu benzoilu na rys. 9 przedstawiono reakcję fotodysocjacji przedstawiającą pierwotnie utworzenie rodników benzoilowych, które następnie ulegają fragmentacji, dostarczając rodników fenyłowych inicjujących polimeryzację [44-45].



(6)

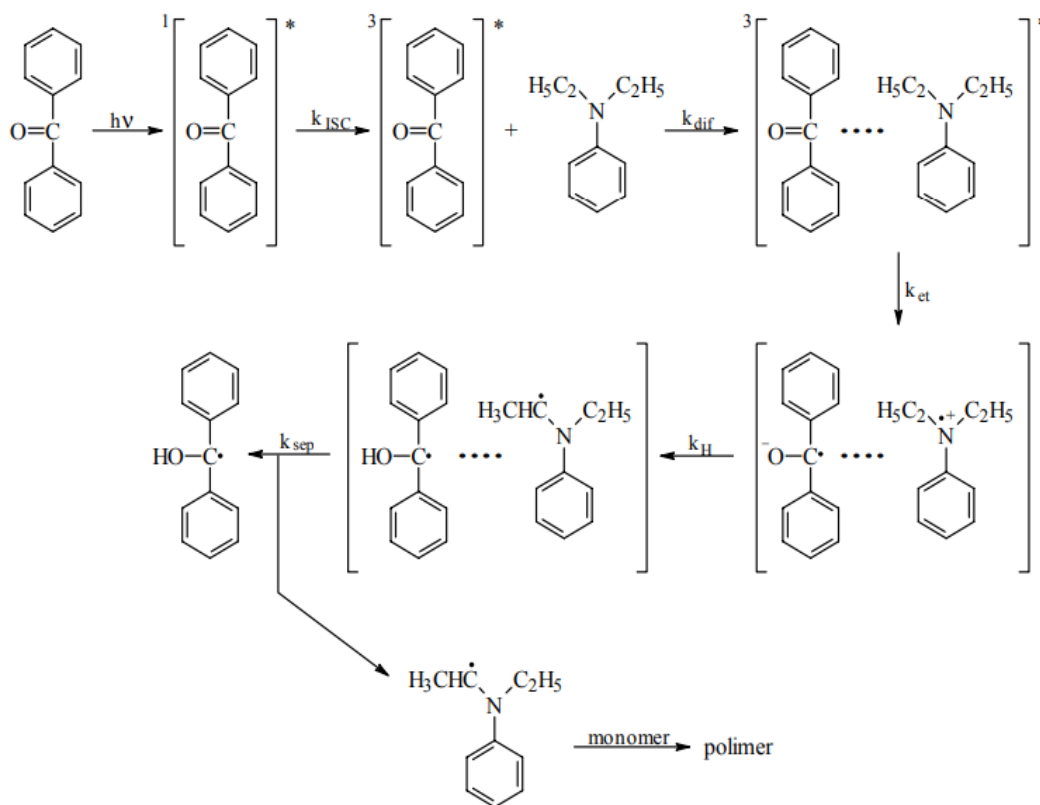
Rys. 9. Reakcja fotodysocjacji nadtlenu benzoilu (wg [44]).

Fotoinicjatory PI-II powstają w wyniku wprowadzenia do kompozycji lakieru absorberów promieniowania oraz donorów elektronów lub atomu wodoru zwanych powszechnie

koinicjatorami. Związki te w stanie wzbudzonym tworzą kompleks z przeniesieniem ładunku, który następnie dysocjuje na rodniki lub rodnikojony, zdolne inicjować proces polimeryzacji. Do najczęściej stosowanych fotoinicjatorów w przemyśle poligraficznym zaliczamy:

- 2-metylobenzofenon
- 4-fenylobenzofenon
- benzofenon
- (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinian etylu
- o-benzoilbenzoesan metylu
- 2-hydroksy-2-metylo-1-fenylopropanon
- tioksanton izopropylu
- 4-(dimetyloaminbenzoesan 2-etyloheksylu
- 2-(4-chlorofenylosulfonylo)-1-fenyloetanon

Na rys. 10 przedstawiono schemat reakcji tworzenia anionorodnika benzofenonu z pary benzofenon – N,N-dimetyloanilina, który pod wpływem promieniowania UV inicjuje polimeryzację rodnikową.



(7)

Rys. 10. Reakcja tworzenia anionorodnika benzofenonu (wg [44]).

Zarówno w przypadku PI-I jak i PI-II warunkiem fotoinicjacji jest zbieżność ich widm z widmem źródła promieniowania UV. Ważne jest jednak, aby widma absorpcyjne fotoinicjatorów czy substancji tworzących fotoinicjujący kompleks i monomer były od siebie maksymalnie oddalone, dzięki czemu ograniczona zostaje możliwość samoistnej i niekontrolowanej polimeryzacji monomeru [44-45].

3.4.3. Fotoinicjatory do kontaktu z żywnością

Wykorzystanie fotoinicjatorów w produkcji opakowań do żywności jest dziś bardzo powszechne. Niezależnie od rodzaju fotoinicjatora, wszystkie one, poza:

- dobrą rozpuszczalnością w mieszaninie polimeryzującej;
- stabilnością fotochemiczną;
- dużą wydajnością w procesie fotoinicjacji;
- opłacalnością użycia

muszą cechować się znikomą toksycznością

To ostatnie zastrzeżenie jest bardzo istotne gdyż w procesie utrwalania warstw poligraficznych zużywa się tylko część fotoinicjatora. Niezużyte w procesie polimeryzacji fotoinicjatory są zdolne do migracji z zewnętrznej zadrukowanej powierzchni do wewnętrznej strony opakowania [46-50]. Z wewnętrznej strony opakowania, mogą łatwo „przebrać” do żywności poprzez poligraficzne warstwy i podłoże do wnętrza opakowania, stwarzając zagrożenie dla potencjalnego konsumenta produktu spożywczego. Inny sposób przedostawania się fotoinicjatora z zewnętrznej strony na wewnętrzną stronę opakowania wynika z tzw. zjawiska niewidzialnego odbicia w stosie (set-off) [51]. Jest ono rezultatem ciśnienia i temperatury panującej w stosie (lub w roli) materiału opakowaniowego, poddanego wcześniej procesom drukowym. Warstwa lakieru na arkuszu opakowaniowym w stosie może zostać zmiękczone i przykleić do spodu następnego arkusza leżącego w stosie. Dolna część opakowania, która będzie miała kontakt z produktem, może być przekaźnikiem fotoinicjatora do produktu wewnątrz opakowania. Na rys. 11 przedstawiono stos gotowych arkuszy w trakcie procesu drukowania.



Rys. 11. Wydrukowane arkusze w stosie bezpośrednio po procesie drukowania.

Wobec powyższych faktów od dawna prowadzi się badania dotyczące nie tylko toksyczności poszczególnych związków wykorzystywanych do utrwalania warstw poligraficznych, ale także zdolności migracji tych związków do żywności. Ich efektem jest np. opublikowana przez Stowarzyszenie Druku Unii Europejskiej lista fotoinicjatorów charakteryzujących się niskim stopniem migracji (SML) z farb oraz lakierów drukarskich utwardzanych promieniami UV do żywności [52].

4. Zalecenia dotyczące składników wykorzystywanych w produkcji opakowań oraz badań ich migracji do żywności

4.1. Dyrektywy dotyczące badań materiałów wykorzystywanych w produkcji opakowań do żywności

Bezpieczeństwo produktów wprowadzanych na rynek to fundamentalna zasada, która powinna przyświecać każdej, szczególnie masowej, produkcji. Dotyczy ona także opakowań. Opakowanie stosowane do pakowania produktów spożywczych może być rozpatrywane dwutorowo — jako wyrób samoistnie wprowadzany na rynek oraz jako produkt inherentnie związany z zapakowaną żywnością. Opakowania przeznaczone do żywności powinny być wyjątkowo bezpieczne. Jest to możliwe tylko poprzez przestrzeganie licznych regulacji prawnych w tym zakresie. Przyjęto w nich, że bezpieczne opakowanie powinno charakteryzować zminimalizowane ryzyko wyrządzenia szkody użytkownikowi i konsumentowi przez składniki i zanieczyszczenia w nim oraz na nim obecne (fizyczne, chemiczne i biologiczne) [45, 53 - 58].

Obecnie najważniejszym przepisem, według którego tworzy się materiały do kontaktu z żywnością bez wątplenia jest „Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością” [54]. Uchyła ono wcześniejsze dyrektywy dotyczące materiałów do kontaktu z żywnością - 80/590/EWG i 89/109/EWG. Wyżej wymienione Rozporządzenie ma zastosowanie przede wszystkim do materiałów i wyrobów, które w stanie gotowym są przeznaczone do bezpośredniego lub pośredniego kontaktu z żywnością. Przepisy ogólne zawarte w art. 3 ww. Rozporządzenia stanowią, że materiały i wyroby powinny być produkowane zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną tj. zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 2023/2006 z dnia 22 grudnia 2006 r., (które odnosi się do materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością) [59]. Wg. tych rozporządzeń opakowaniowe muszą być wykonane w taki sposób aby w standardowych lub możliwych do przewidzenia warunkach użytkowania nie dochodziło do migracji ich składników do żywności w ilościach, które mogłyby stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka, powodować niemożliwe do przyjęcia zmiany w składzie żywności lub pogorszenie jej cech organoleptycznych.

Rozporządzenie zwraca uwagę również na oznakowanie, reklamę i sposób prezentowania materiału lub wyrobu opakowaniowego. Nie powinny one wprowadzać potencjalnych konsumentów w błąd. Szczegółowe wymagania dotyczące znakowania materiałów opakowaniowych określone zostały w art. 15 tego rozporządzenia. W rozporządzeniu jest także uwaga o potrzebie dołączania, jeśli jest to konieczne, specjalnych zaleceń, których należy przestrzegać w celu bezpiecznego i właściwego używania konkretnych opakowań [54]

Powyższe informacje powinny być usytuowane w widocznym, czytelnym i nieusuwalnym miejscu na opakowaniu. Jednym z najważniejszych punktów tego Rozporządzenia, jest akt prawny, który narzuca producentom szczegółowe badania ich produktu finalnego, zanim trafi on do potencjalnego klienta.

4.2. Dyrektywy dotyczące badań migracji do żywności składników wykorzystywanych w produkcji opakowań

Odnosząc się do powyższego tytułu najważniejszym dokumentem w tym względzie jest *Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością*. Rozporządzenie to zawiera nie tylko unijny wykaz substancji dozwolonych, wyszczególniając ogólne ograniczenia dotyczące materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych ale także metody i warunki badań migracji komponentów wykorzystywanych w produkcji opakowań do żywności [60-61].

Należy zauważyć, że żywność to różnorodna i bardzo często złożona matryca. Dlatego też bardzo często może być trudno oznaczyć w niej substancje migrujące z opakowania. Wobec takiego faktu, na podstawie ogólnoświatowej dyskusji, postanowiono w badaniach migracji składników opakowań zastąpić żywność płynami modelowymi imitującymi dany typ żywności, lub napoju [60, 62, 64]. Informacje wiążące typ żywności z korespondującym z nim płynem modelowym zamieszczono w tab. 2.

Tab. 2. Typy płynów modelowych imitujących dany typ żywności (wg [60, 62-63]).

Kategorie produktów spożywczych	Płyn modelowy (modelowa substancja imitująca żywność)	Skrót
<i>Wodne produkty spożywcze (pH>4,5)</i>	10 % etanol woda destylowana	płyn modelowy A
<i>Kwaśne produkty spożywcze o pH<4,5 z wodą jako głównym składnikiem</i>	3% kwas octowy	płyn modelowy B
<i>Produkty alkoholowe, spożywcze o zawartości alkoholu do 20%</i>	20% etanol	płyn modelowy C
<i>Produkty mleczne Produkty alkoholowe o zawartości alkoholu>20%</i>	50% etanol	płyn modelowy D1
<i>Thuste produkty spożywcze</i>	95% etanol oliwa z oliwek izooktan	płyn modelowy D2
<i>Suche produkty spożywcze, mrożonki</i>	modyfikowany tlenek polifenylenu (TENAX®)	„płyn modelowy” E

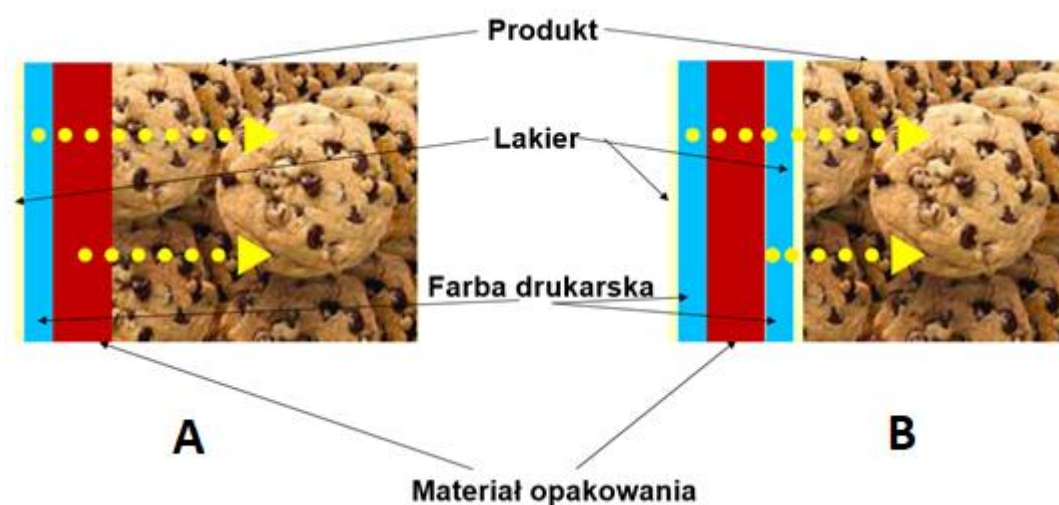
Zastępstwo żywności płynem modelowym bardzo ułatwia badania upraszczając procedurę określenia zarówno migracji globalnej, jak również migracji specyficznej. Przez migrację globalną rozumie się masę wszystkich substancji uwalnianych z opakowania do płynów modelowych. Dozwolony jej limit wynosi 10 mg na dm² powierzchni opakowania, lub 60 mg na kg żywności. Migracja specyficzna natomiast odnosi się tylko do określonej substancji, która uwalnia się z materiału opakowaniowego do płynu modelowego. Limit migracji specyficznej ustalony został tylko dla niektórych substancji. Spośród 800 substancji dozwolonych w UE restrykcjami objęto tylko 270 z nich.

Warto również w tym miejscu zauważyć, że producenci opakowań tworzą poligraficzne warstwy nie tylko od strony zewnętrznej, ale również ze strony wewnętrznej.

Tak więc rozróżnia się:

- pośrednią migrację t.j. poprzez swobodne przechodzenie związków chemicznych (głównie niskocząsteczkowych) przez kolejne warstwy poligraficzne: lakier, farbę i podłoże do żywności,
- bezpośrednią migrację (z warstwy lakieru oraz farby we wnętrzu opakowania/żywności) [65]

Na rys. 12. przedstawiono schematycznie proces migracji pośredniej (A), oraz migracji bezpośredniej (B)



Rys. 12. Schemat migracji pośredniej (A) oraz migracji bezpośredniej (B) (wg [65]).

Obecnie migrację specyficzną weryfikuje się na podstawie ordynacji szwajcarskiej *Swiss Ordinance Załącznik 10* [66] wydanej przez Federalny Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności i Weterynarii FSVO. Załącznik ten podzielony jest na dwie części – A i B. W części A wyszczególniono jedynie te substancje, dla których określono limit migracji specyficznej (SML). W większości wypadków wynosi on 60 mg/kg. Natomiast w części B zestawiono substancje, które nie były jeszcze poddawane szczegółowym badaniom w celu określenia ich SML. W przypadku substancji z części B, tymczasowo założono, że migracja specyficzna nie powinna być wyższa od 0,01 mg/kg żywności [65-67].

W Polsce nie ustanowiono wymagań dotyczących surowców wykorzystywanych w produkcji materiałów opakowaniowych (papieru i tektury, farb drukarskich, lakierów i powłok, metali i stopów, drewna, korka, szkła, silikonów, wosków, żywic, klejów,

wyrobów włókienniczych itd.). Być może dlatego, że przemysł poligraficzny podlega pod Ministerstwo Kultury i Dziedzictwa Narodowego. Z punktu widzenia konsumenta żywności jest to bardzo niebezpieczna sytuacja. Pewnego typu pocieszeniem może być fakt, że polscy producenci materiałów poligraficznych eksportujący swoje wyroby poza granice Kraju przeważnie opierają się o przepisy UE i że część tej podlegającej przepisom UE produkcji trafia na rynek rodzimego odbiorcy.

4.3. Normy dotyczące badań migracji

Jak zauważono wyżej, w celu określenia niebezpieczeństwa jakie niesie sobą opakowanie żywności konieczne jest określenie wielkości migracji jego składników do żywności lub płynów imitujących żywność (płynów zastępczych). Bada się albo migrację globalną albo/i migrację specyficzną [62, 68-69].

Główną normą według której określa się migrację globalną jest norma *PN-EN 1186-1 Materiały i wyroby przeznaczonych do kontaktu z produktami spożywczymi. Tworzywa sztuczne*. W normie tej opisane są metody badań oraz szczegółowo warunki badań materiałów mających kontakt z żywnością [62, 69]. Wprawdzie w tytule normy jest określenie „Tworzywa sztuczne”, ale z jej treści wynika, że te same procedury zalecane są w przypadku badań papierowych materiałów opakowaniowych czy opakowań tworzonych z użyciem folii metalowych. Sama norma składa się z 15 części:

- Część 1 - przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badań migracji globalnej
- Część 2 - metody badań migracji globalnej do oliwy z oliwek przez całkowite zanurzenie;
- Część 3 - metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych imitujących żywność poprzez całkowite zanurzenie;
- Część 4 - metody badań migracji globalnej do oliwy z oliwek w komorach;
- Część 5 - metody badań migracji globalnej do wodnego płynu modelowego imitującego żywność w komorach;
- Część 6 - metody badań migracji globalnej do oliwy z oliwek za pomocą napełnienia torebki;
- Część 7 - metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych imitujących żywność poprzez napełnianie torebki;
- Część 8 - metody badań migracji globalnej do oliwy z oliwek poprzez napełnianie wyrobu;
- Część 9 - metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych imitujących żywność poprzez napełnianie wyrobu;

Część 10 - metody badań migracji globalnej do oliwy z oliwek (zmodyfikowana metoda stosowana w przypadkach, w których dochodzi do niepełnej ekstrakcji oliwy z oliwek);
Część 11 - metody badań migracji globalnej do mieszanin syntetycznych trójglicerydów znakowanych ^{14}C ;
Część 12 - metody badań migracji globalnej w niskich temperaturach;
Część 13 metody badań migracji globalnej w wysokich temperaturach;
Część 14 metody badań migracji globalnej z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z produktami spożywczymi zawierającymi tłuszcze, w testach substytucyjnych z zastosowaniem izooktanu i etanolu 95% jako mediów substytucyjnych;
Część 15 alternatywne metody badań migracji do tłuszczowych płynów modelowych imitujących żywność poprzez szybką ekstrakcję do izooktanu i / lub 95% etanolu

Migrację globalną oblicza się na podstawie wzoru:

$$M = \frac{m_a - m_b}{S} \quad (8)$$

gdzie:

- M - masa wszystkich substancji, które przemigrowały z próbki do płynu modelowego - $[\text{mg}/\text{dm}^2]$;
- m_a - masa wszystkich substancji po odparowaniu płynu modelowego, który był w kontakcie z badaną próbką - $[\text{mg}]$;
- m_b - masa pozostałości po odparowaniu płynu modelowego, który nie był w kontakcie z badaną próbką (dane z tzw ślepej próby) - $[\text{mg}]$;
- S - pole powierzchni próbki do badań, która była w kontakcie z płynem modelowym - $[\text{dm}^2]$.

Badanie powinno być przeprowadzone w taki sposób, aby z żywnością lub płynem modelowym kontaktowały się tylko te części materiału opakowaniowego, które w warunkach rzeczywistego użytkowania kontaktują się z produktem spożywczym. Poza tym w badaniach powinna być uwzględniona powierzchnia kontaktu materiału opakowaniowego z żywnością [62, 69-70].

Badania migracji specyficznej prowadzi się zgodnie z normą *PN-EN 13130-1; Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi; Substancje w tworzywach sztucznych podlegające ograniczeniom.*

Tak jak to ma miejsce we wcześniej opisanym przypadku również i ta norma składa się z poszczególnych części, w których opisano sposób badania migracji specyficznej jedynie kilku związków chemicznych [65, 71] Do najważniejszych części normy PN-EN 13130 można zaliczyć:

- Część 1 - przewodnik dotyczący metod badań migracji specyficznej substancji z tworzyw sztucznych do żywności i płynów modelowych żywności oraz oznaczenie tych substancji i wybór warunków kontaktu z płynami modelowymi.
- Część 2 - Oznaczenie kwasu tereftalowego w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 3 - Oznaczenie akrylonitrylu w żywności i płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 5 Oznaczenie chlorku winylidenu w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 7 Oznaczenie glikolu monoetylenowego i glikolu dietylenowego w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 9 Oznaczenie kwasu octowego, estru winylowego w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 10 Oznaczenie akryloamidu w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 11 Oznaczenie kwasu 11-aminoundekanowego w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 12 Oznaczenie 1,3-benzenodimetanoaminy w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 13 Oznaczenie 2,2-bis (4-hydroksyfenylo) propanu (bisfenolu A) w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 14 Oznaczenie 3,3-bis (3-metylo-4-hydroksyfenylo) -2-indoliny w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 15 Oznaczenie 1,3-butadienu w płynach modelowych imitujących żywność
- Część 16 Oznaczenie kaprolaktamu i soli kaprolaktamu w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 18 Oznaczenie 1,2-dihydroksybenzenu, 1,3-dihydroksybenzenu, 1,4-dihydroksybenzenu, 4,4'-dihydroksybenzofenonu i 4,4'dihydroksybifenylu w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 19 Oznaczenie dimetyloaminoetanolu w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 21 Oznaczenie etylenodiaminy i heksametylenodiaminy w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 23 Oznaczenie formaldehydu i heksametylenotetraminy w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 24 Oznaczenie kwasu maleinowego i bezwodnika maleinowego w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 25 Oznaczenie 4-metylo-1-pentenu w płynach modelowych imitujących żywność;
- Część 26 Oznaczenie 1-oktenu i tetrahydrofuranu w płynach modelowych imitujących żywność;

Część 27 Oznaczenie 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyny w płynach modelowych imitujących żywność;

Część 28 Oznaczenie 1,1,1-trimetyloopropanu w płynach modelowych imitujących żywność.

Dodatkowo warto w tym miejscu nadmienić o równie ważnej normie, którą bardzo często korzysta się w badaniach migracji: PN-EN 14338 „Papier i tekstura przeznaczone do kontaktu z żywnością”. Opisano w niej szczegółowo warunki oznaczania migracji z papieru i tektury z zastosowaniem modyfikowanego tlenku polifenylenu (MPPO, TENAX®) jako symulanta żywności suchej [62, 69, 72-74].

W przypadku wszystkich norm zaleca się prowadzenie badań migracji w specjalnych naczyniach zwanych komorami migracyjnymi [62, 69]. Przykład komory typu D przedstawiony został na rys. 13.



Rys. 13. Komora migracyjna typ „D” zgodna z normą PN-EN 1186-1.

CEL PRACY

Poligraficzny lakier stanowi wierzchnią warstwę większości materiałów opakowaniowych, w tym również tych do kontaktu z żywnością. Zabezpiecza on opakowanie przed działaniem czynników zewnętrznych, a także podwyższa jego walory estetyczne. Jak wspomniano we wstępie, ocena wielkości migracji związków chemicznych z opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością jest podstawowym sposobem ich kwalifikacji dopuszczenia na rynek. W przypadku materiałów opakowaniowych pokrywanych lakierami UV analizuje się głównie migrację niskocząsteczkowych fotoinicjatorów, które są wykorzystywane do inicjacji procesu polimeryzacji poligraficznej warstwy utworzonej na podłożach drukowych. Wynika to z niebezpieczeństwa jakie niosą sobą te związki gdyż stanowią istotne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Oczywistym więc jest, iż ich migrację, szczególnie do żywności, należy wyeliminować lub znacznie ograniczyć. Mając to na względzie w pierwszym etapie badań postanowiono sprawdzić, czy wielkość dawki promieniowania UV zastosowanej do utwardzania lakieru ma wpływ na stopień migracji fotoinicjatora do żywności. Powyższe pytanie wynikło z koncepcji, iż zmniejszenie migracji fotoinicjatora z poligraficznego lakieru do żywności powinno się osiągnąć poprzez wzrost stopnia jego usieciowania, a to w warunkach przemysłowych najprościej uzyskać zwiększając dawkę promieniowania UV. Badania te postanowiono przeprowadzić wykorzystując najpowszechniej stosowany w przemyśle poligraficznym lakier poliakrylanowy, w którym rolę fotoinicjatora pełnił 4-fenylobenzofenon (4-PBZ). Warto zauważyć, że fotoinicjator ten, ze względu na swoją wysoką reaktywność, a tym samym wysoką szybkość utwardzania poligraficznych warstw jest wyjątkowo chętnie i często wykorzystywany w przemyśle poligraficznym jako komponent lakierów UV. Wprawdzie 4-PBZ ma właściwości alergizujące powodujące podrażnienie oczu i skóry, może przenikać do krwioobiegu i jest podejrzewany o mutagenność, a poza tym jest również niebezpieczny dla środowiska naturalnego, ale jest jednym z nielicznych fotoinicjatorów dopuszczonych do kontaktu z żywnością.

W początkowych badaniach wpływu dawki promieniowania na stopień migracji 4-PBZ postanowiono jako nośnik lakieru wykorzystać folię aluminiową. Jest to tzw. materiał barierowy i w przeciwieństwie do pozostałych podłoży stosowanych w poligrafii nie jest penetrowany przez niskocząsteczkowe związki lakieru, co w konsekwencji ułatwia ocenę migracji fotoinicjatora z poligraficznej warstwy.

Opakowania do kontaktu z żywnością są zbudowane z różnych materiałów drukowych. Do najczęściej stosowanych należą papier o różnej gramaturze, karton, folie PE, PP oraz folie metaliczne (najczęściej aluminiowa). Właściwości warstwy lakieru utwardzanego promieniowaniem UV, a zwłaszcza jej stabilność fizykochemiczna, zależą nie tylko od podstawowego składu samego lakieru, ale także od jego podłoża (materiału drukowego) oraz rodzaju i stężenia zawartego w lakierze fotoinicjatora. Dlatego podczas tworzenia kompozycji poligraficznych lakierów przeznaczonych do kontaktu z żywnością szczególną uwagę zwraca się na zawartość w nich inicjującego polimeryzację związku. Aby ograniczyć migrację jego pozostałości z utworzonej poligraficznej warstwy do żywności, jego stężenie powinno być z jednej strony możliwie niskie, ale z drugiej wystarczająco wysokie, aby zapewnić odpowiednie i pożądane fizykochemiczne właściwości uformowanej warstwy polimeru. Mając powyższe na względzie zadaniem kolejnego bloku badawczego była ocena wpływu stężenia fotoinicjatora na stopień jego migracji z utwalonych polimerowych warstw i na wielkość współczynnika tarcia polimerowych warstw - podstawowej wielkości fizycznej w ocenie przydatności lakieru. Jak zauważono wyżej, stężenie fotoinicjatora gwarantujące odpowiednie fizykochemiczne właściwości polimerowej warstwy zależy także od rodzaju podłoża. Dlatego jako materiał badawczy w planowanych eksperymentach postanowiono wykorzystać wspomniane wyżej różne rodzaje materiałów drukowych tworząc na nich warstwy z poliakrylanowego lakieru zawierającego różne stężenie 4-PBZ i sieciując je stałą jak i zmienną dawką promieniowania UV.

Podstawowym źródłem promieniowania UV, które wykorzystywane jest w procesie sieciowania powłok w przemyśle poligraficznym są klasyczne lampy rtęciowe. Mają one jednak poważne wady. Tylko 5% ich energii z obszaru UV jest wykorzystywana do utrwalania poligraficznych warstw. Pozostałe 95% jest przekształcane w ciepło, co znacznie podnosi temperaturę poligraficznej maszyny drukarskiej, a w konsekwencji tworzonych przedruków. Dodatkowo żywotność takich lamp jest bardzo ograniczona, co wymaga częstej ich wymiany. Z doświadczenia wiadomo, że wiele poligraficznych zakładów nie stosuje się do zaleceń producentów lamp i użytkuje je ponad normę. W obecnym czasie coraz częściej zwraca się uwagę na inne, nowsze i bezpieczniejsze źródła promieniowania UV. Jednym z nich są systemy LED emitujące monochromatyczne promieniowanie z obszaru UV. Zakłady poligraficzne, które wykorzystują systemy utrwalania promieniowaniem UV do produkcji opakowań, coraz częściej wymieniają

systemy z klasycznymi lamp UV na lampy UV LED. Mając na uwadze dynamiczny rozwój technologii UV LED, kolejnym celem niniejszej pracy było poznanie i porównanie wpływu dawki promieniowania UV pochodzącego z klasycznej lampy rtęciowej UV oraz lampy UV LED na stopień migracji fotoinicjatora z poliakrylowych warstw lakieru utworzonych na wybranych podłożach drukowych, jak również na wielkość podstawowej fizycznej właściwości otrzymanych warstw jaką jest ich współczynnik tarcia. W tych badaniach jako związek inicjujący polimeryzację poligraficznych warstw postanowiono wykorzystać (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinian etylu (TPO-L). Jest to jedyny fotoinicjator dopuszczony do kontaktu z żywnością, który z jednej strony umożliwia sieciowanie poligraficznych warstw przy pomocy systemów UV-LED, a z drugiej jest dostępny na rynku w makro-ilości, co ma istotne znaczenia w wielkotonażowej poligraficznej produkcji. TPO-L, tak jak 4-PBZ, może też niekorzystnie wpływać na zdrowie potencjalnego konsumenta żywności. Ma właściwości alergizujące i dlatego jego migracja z lakierowych powłok opakowań żywności powinna być też ściśle kontrolowana.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. Materiały i odczynniki

Podłoża poligraficzne wykorzystane w badaniach:

- folia aluminiowa (grubość 450 – 550 μm) (Krakchemia, Kraków, Polska);
- folia polietylenowa (grubość 150 μm) (TART, Republika Czeska);
- folia polipropylenowa (grubość 150 - 200 μm) (Treofan GmbH & Co. KG, Niemcy);
- papier ALASKA PLUS (gramatura 280 g/m^2) (International Paper, Kwidzyń, Polska);
- papier ALASKA (gramatura 235 g/m^2) (International Paper, Kwidzyń, Polska);
- papier niepowlekany (gramatura 80 g/m^2) (International Paper, Kwidzyń, Polska);

Wykorzystane w badaniach odczynniki i wzorce chemiczne

W badaniach wykorzystano odczynniki i wzorce chemiczne pochodzące z dwóch źródeł - Sigma Aldrich (Seelze, Niemcy) oraz IGM Resins (Waalwijk, Holandia)

Z firmy Sigma Aldrich pochodziły następujące odczynniki:

- tetrahydrofuran (THF) (czystość HPLC),
- etanol 96%,
- fotoinicjator (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinian etylu (TPO-L),
- fotoinicjator 4-fenylobenzofenon (4-PBZ),
- trimetylopropanon diakrylanu (99%),
- oligomer bisfenol A epoksydowany diakrylan (99%),
- dimetylosiloksan (99%).

W firmie IGM Resins zakupiono:

- oligomer bisfenol A epoksydowany diakrylanu (99%),
- produkt reakcji estru (1-metylo-1,2-etanodiylo) bis [oksy(metylo-2,1-etanodiyłowego)] kwasu prop-2-enowego z dietyloaminą,
- dimetylosiloksan modyfikowany polieterami (99%),
- dimetylopolisiloksan (99%) Tego Evonik (Essen, Niemcy).

Ponadto, w badaniach wykorzystano wodę demineralizowaną przy pomocy układu Milli-Q z Millipore (Millipore, Bedford, MA, USA).

6. Sprzęt i aparatura laboratoryjna

W trakcie prowadzonych badań posługiwano się następującym sprzętem:

- szkło i drobna aparatura laboratoryjna;
- komora migracyjna (ISEGA, Aschaffenburg, Niemcy);
- mikropipety (Ependorf Poland Sp. Z o.o., Warszawa, Polska)
- waga laboratoryjna PA214CM7 (OHAUS);
- wirówka laboratoryjna MPW-350RH (MPW MED. INSTRUMENTS);
- uniwersalna maszyna wytrzymałościowa Autograph AG-X Plus 10kN (Shimadzu, Kioto, Japonia);
- maszyna do nakładania przedruków Flexiproof 100 (RK PrintCoat Instruments Ltd, Litlington, Wielka Brytania);
- tunel laboratoryjny z klasyczną lampą rtęciową UV oraz lampą UV-LED o długości fali 395 nm Aktiprint Mini DUO from Technigraf GmbH, (Technigraf GmbH, Niemcy);
- mikroskop sił atomowych AFM NanoScope V AFM wyposażony w oprogramowanie NanoScope 8.10 software (Bruker-Veeco, Stany Zjednoczone);
- skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (Quanta 3D FEG (FEI)) z detekcją LVSED;
- zestaw do badania adhezji powłok- metodą siatki nacięć;
- urządzenie do określania mocy lamp UV, UV integrator (Technigraph GmbH, Niemcy);
- chromatograf gazowy sprzężony z tandemowym spektrometrem mas GC-MS/MS (GC-MS/MS TQ8040, Shimadzu, Kyoto, Japonia) z kolumną kapilarną ZB-SemiVolatiles 30 m × 0.25 mm i grubością filmu 0.25 μm (Phenomenex, USA);
- chromatograf gazowy sprzężony z spektrometrem mas GC-MS (GC-MS QP2020, Shimadzu, Kyoto, Japonia) z kolumną kapilarną ZB-SemiVolatiles 30 m × 0.25 mm i grubością filmu 0.25 μm (Phenomenex, USA);
- chromatograf cieczowy LC 20 AD z detektorem rozpraszania światła przez odparowanie (ELSD) (Shimadzu, Kyoto, Japonia) z kolumną Phenogel 6,5 x 300 mm, 20A (Phenomenex, USA);

7. Preparatyka próbek i ich analiza fizykochemiczna

7.1. Przygotowanie lakieru

W badaniach wykorzystano utwardzane UV poligraficzne lakiery poliakrylowe zawierające w swoim składzie 4-PBZ lub TPO-L jako substancje fotoinicjujące.

7.1.1 Lakiery z fotoinicjatorem 4-PBZ

W badaniach wpływu dawki promieniowania na stopień migracji fotoinicjatora (patrz rozdział 9) i w badaniach wpływu dawki i rodzaju podłoża lakieru na stopień migracji fotoinicjatora (patrz rozdział 11) wykorzystano lakier złożony z:

- trimetylopropanon diakrylanu,
- oligomer bisfenol A epoksydowany diakrylanu,
- produkt reakcji estru (1-metylo-1,2-etanodiylo) bis [oksy(metylo-2,1-etanodiyłowego)] kwasu prop-2-enowego z dietyloaminą,
- dimetylosiloksan modyfikowany polieterami,
- fotoinicjator 4-fenylobenzofenon (4-PBZ) oraz
- dimetylosiloksan.

Lakier otrzymano poprzez dokładne wymieszanie ww. składników w stosunku wagowym w kolejności ich wymienienia 48,5/35,0/9,5/1,5/5,0/0,5 w temperaturze 50°C. Lakier ten oznaczono symbolem A

W badaniach wpływu rodzaju podłoża na stopień migracji fotoinicjatora (patrz rozdział 10) wykorzystano lakiery złożone z tych samych składników, które wymieniono wyżej. Lakiery różniły się jednak składem ilościowym. Lakiery te oznaczono symbolem B. Stosunki wagowe poszczególnych kolejno wymienionych składników w wykorzystanych lakierach były następujące:

- B1 - 50,5/37,0/9,5/1,5/1,0/0,5
- B2 - 50,25/36,75/9,5/1,5/1,5/0,5
- B3 - 50/36,5/9,5/1,5/2,0/0,5
- B4 - 49,75/36,25/9,5/1,5/2,5/0,5
- B5 - 49,5/36,0/9,5/1,5/3,0/0,5
- B6 - 49,25/35,75/9,5/1,5/3,5/0,5
- B7 - 49,0/35,5/9,5/1,5/4,0/0,5
- B8 - 48,75/35,25/9,5/1,5/4,5/0,5

Uzyskane lakiery przechowywano w ciemnych butelkach, aby ograniczyć dostęp światła widzialnego, a tym samym aby uniknąć początkowej polimeryzacji lakierów.

7.1.1 Lakier z fotoinicjatorem TPO-L

W badaniach wpływu rodzaju źródła promieniowania utwardzającego (klasyczna lampa UV vs. LED), mocy źródła promieniowania i rodzaju podłoża na stopień migracji fotoinicjatora (patrz rozdział 10) wykorzystano lakier złożony z:

- trimetylopropanon diakrylanu,
- oligomer bisfenol A epoksydowany diakrylanu,
- produkt reakcji estru (1-metylo-1,2-etanodiylo) bis [oksy(metylo-2,1-etanodiylowego)] kwasu prop-2-enowego z dietyloaminą,
- dimetylosiloksan modyfikowany polieterami,
- fotoinicjator (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinian etylu (TPO-L), oraz
- dimetylosiloksan

Lakier otrzymano poprzez dokładne wymieszanie ww. składników w stosunku wagowym w kolejności ich wymiany 49/35,5/9,5/1,5/4/0,5 w temperaturze 50°C. Lakier ten oznaczono symbolem C.

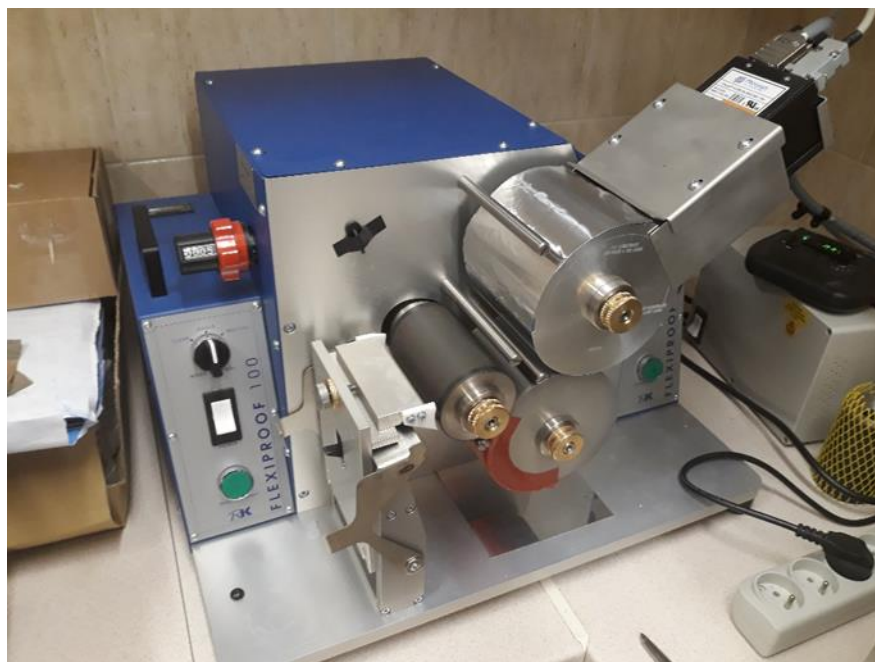
Lakier przechowywano w ciemnych butelkach, aby ograniczyć dostęp światła widzialnego, a tym samym aby uniknąć początkowej polimeryzacji lakieru.

7.2. Przygotowanie przedruków

W poligraficznej nomenklaturze pod określeniem „przedruk” rozumie się podłoże z naniesionym lakierem i/lub farbą. Jako podłoża wykorzystano:

- folię polietylenową (PE) (grubość 150 μm),
- folię polipropylenową (PP) (grubość 150 - 200 μm),
- folię aluminiową (Al) (grubość 450 – 550 μm),
- papier ALASKA PLUS (gramatura 280 g/m^2),
- papier ALASKA (gramatura 235 g/m^2), oraz
- papier niepowlekany (gramatura 80 g/m^2).

Na ww. podłoża aplikowano lakiery za pomocą urządzenia Flexiproof 100 przeznaczonego do nakładania farb i lakierów (patrz rys. 14).



Rys. 14. Urządzenie do aplikacji lakierów UV Flexiproof 100.

Takie automatyczne urządzenie zapewnia jednakową grubość warstwy lakieru na całej powlekaną lakierem powierzchnię. Odpowiednią grubość lakieru na podłożu uzyskuje się zmieniając nacisk wałka przenoszącego lakier na wałki rastrowe i dobierając liniatury tych ostatnich.

Po nałożeniu odpowiedniej warstwy lakieru przedruki utrwalano w laboratoryjnym tunelu z klasyczną lampą rtęciową UV lub lampą UV-LED emitującą promieniowanie UV o długości fali 395 nm. Przed każdym utwaleniem sprawdzano i odpowiednio regulowano moc lamp za pomocą urządzenia UV INTEGRATOR. Takie postępowanie pozwala na dokładne określenie stosowanej mocy podczas utrwalania lakieru na podłożu drukowym.

Grubości polimerowych warstw utworzonych na poszczególnych podłożach oraz wielkości wykorzystanych do utrwalenia lakieru dawek UV są podane w rozdziałach dyskutujących wyniki poszczególnych bloków badawczych.

Tak przygotowane podłoża z lakierem poddawano dalszym badaniom takim jak:

- ocena migracji fotoinicjatora do symulantów żywności,
- ocena statycznego, oraz dynamicznego współczynnika tarcia,
- ocena porowatości i szorstkości powierzchni lakierów w obrazie SEM i AFM.

7.3. Badania migracji

Przygotowanie przedruków do oceny migracji fotoinicjatora przeprowadzono zgodnie z normami opisanymi w PN-EN 1186-1 [62], PN EN 13130-1 [69], PN-EN 13130-14 [71] i PN-EN 15519 [72], które ściśle określają warunki kontaktu pomiędzy badanym materiałem, a płynem symulującym dany typ żywności. Migrację fotoinicjatora określano w oparciu o jego ilość jaka została wyekstrahowana do płynu imitującego odpowiedni typ żywności. Proces ekstrakcji prowadzono w oparciu o normy PN-EN 1186-1 [62], PN EN 13130-1 [69], PN-EN 13130-14 [71] i PN-EN 15519 [72] wykorzystując komorę migracyjną typu „D” wg. normy [62] (patrz rys. 13). Zgodnie z normą ekstrakcji poddawano przedruki o powierzchni 1 dm² wykorzystując stałą objętość płynu modelowego (100 mL). Jako płyny modelowe zastosowano 95, 50 oraz 10% roztwór etanolu, które imitowały odpowiednio produkty spożywcze:

- tłuszczowe produkty spożywcze (płyn modelowy D2),
- mleczne i alkoholowe artykuły spożywcze (płyn modelowy D1) oraz
- wodne produkty spożywcze (płyn modelowy A).

Standardowo proces migracji prowadzono przez dwie godziny w temperaturze 60°C [62, 70, 75-76]. W kilku przypadkach czas migracji był inny (patrz rozdział 9.2). Do otrzymywanych ekstraktów dodawano standard wewnętrzny, a następnie zatężano je przez odparowanie rozpuszczalnika do objętości 1 mL (wykorzystując strumień azotu). Tak przygotowane próbki poddawano analizie chromatograficznej.

7.4. Badanie statycznego i dynamicznego współczynnika tarcia (COF)

Badania statycznego i dynamicznego współczynnika tarcia (COF) utwardzonych warstw lakierów utworzonych na podłożach poligraficznych przeprowadzono zgodnie ze standardem ASTM D1894 [77] wykorzystując uniwersalną maszynę wytrzymałościową Shimadzu, Autograph AG-X Plus 10kN. Maszyna została wyposażona w zestaw do testowania modułu współczynnika tarcia składający się z płaszczyzny testowej tj. blachy o wymiarach około 240 mm x 350 mm, oraz sań o wadze 200 ± 2 g, i wymiarach: 63,5 mm x 63,5 mm i 6 mm grubości. W pomiarze COF zastosowano prędkość przesuwu wynoszącą 150 mm / min. Próbkę testową przygotowano zgodnie z ASTM D618 [78] wycinając przedruki o wymiarach: 250 mm x 130 mm i 63,5 mm x 63,5 mm.

Statyczny COF (μ_s) obliczono zgodnie z następującym równaniem:

$$\mu_s = \frac{A_s}{B}$$

(9)

gdzie A_s jest początkowym odczytem skali ruchu wyrażoną w gramach [g], a B jest masą sanek zastosowanych sanek [g], podczas gdy dynamiczny COF (μ_d) obliczono zgodnie z równaniem:

$$\mu_d = \frac{A_d}{B}$$

(10)

gdzie A_d jest średnim odczytem skali uzyskanym podczas równomiernego przesuwania powierzchni folii w gramach [g], a B jest wagą sanek ([g]) [77, 79-82].

Wykorzystywaną w badaniach maszynę wytrzymałościową wraz z modułem do oceny statycznego i dynamicznego współczynnika tarcia przedstawia rys. 15.



Rys. 15. Maszyna wytrzymałościowa z przystawką do badania COF zgodna z normą ASTM D1894.

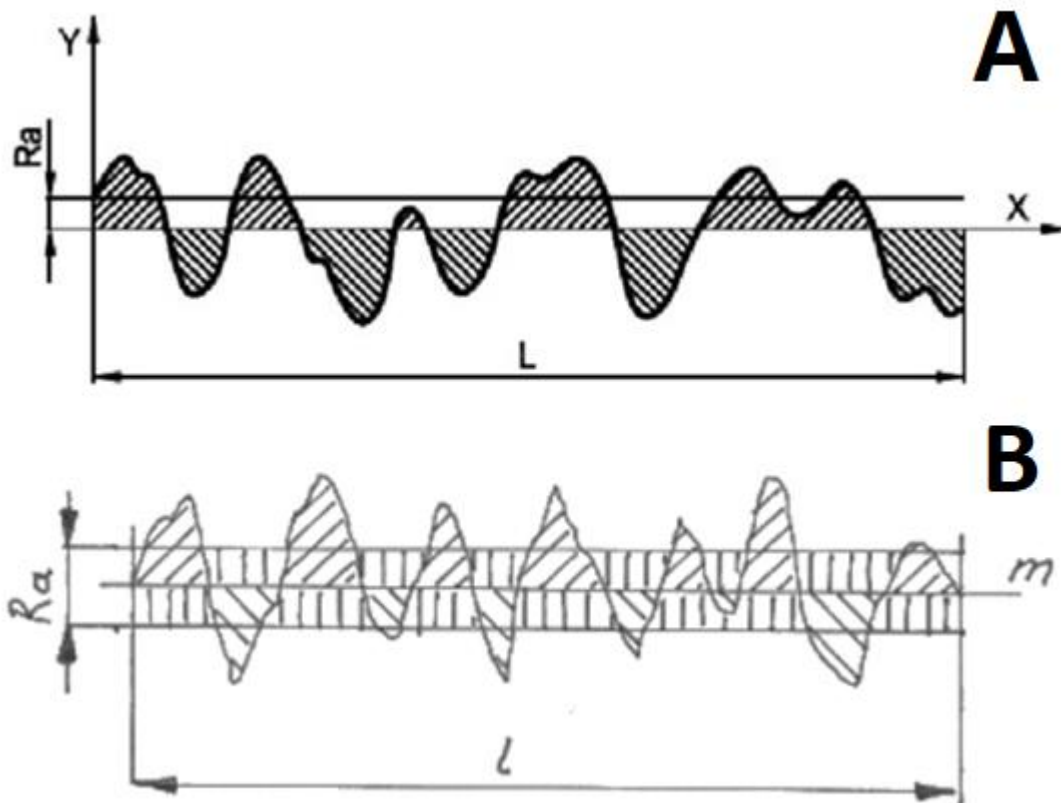
7.5. Badania chropowatości powierzchni (AFM)

Dość istotną cechą powierzchni poligraficznego utrwalonego lakieru jest jego chropowatość. Ma ona wpływ na współczynnik tarcia lakieru, zdolność do chłonięcia zanieczyszczeń itp. które są istotnymi parametrami charakteryzującymi jego jakość. Chropowatość powierzchni jest określana ilościowo przez odchylenie kierunku wektora normalnego rzeczywistej powierzchni od jej idealnej postaci. Jeśli odchylenie jest duże, powierzchnia jest szorstka; jeśli jest małe, powierzchnia jest gładka. Istnieje kilka parametrów charakteryzujących chropowatość powierzchni, ale najczęściej w badaniach określa się parametr (R_a), [83-85] który definiuje poniższy wzór:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |y_i| \quad (11)$$

Ten parametr chropowatości wymiarowej, wyrażony w mikrometrach, jest średnią arytmetyczną profilu chropowatości. Profil chropowatości zawiera (n) uporządkowanych i równo rozmieszczonych punktów wzdłuż śladu, a (y_i) to pionowa odległość od linii średniej do punktu danych (i). Zakłada się, że wysokość jest dodatnia w kierunku do góry, powyżej materiału. (y_i) można traktować jako głębokość i wysokość poszczególnych wgłębień i fałd powierzchniowych mierzonych od średniego poziomu linii na szorstkiej powierzchni (patrz Rys. 16.A.).

W praktyce parametr R_a stanowi odległość między dwiema równoległymi liniami ograniczającymi pole powierzchni obszarów profilu przekroju porowatej powierzchni wypełnionych materiałem i leżących powyżej linii średniej „m” oraz obszarów profilu przekroju tej powierzchni bez materiału leżących poniżej linii średniej – patrz obszary zakreskowane pionowo na rys. 16.B.



Rys. 16. Graficzne przedstawienie parametru chropowatości R_a (A) (wg [84]), oraz (B) (wg [86]).

Chropowatość powierzchni utworzonych warstw lakieru szacowano w oparciu o obrazy uzyskane przy pomocy mikroskopu sił atomowych (AFM) NanoScope V AFM z oprogramowaniem NanoScope 8.10 (Bruker-Veeco, USA). W badaniach wykorzystano sondę SCANASYST-AIR-HR (końcówka silikonowa na dźwigni azotku) (Bruker) o stałej siły wspornika $k = 0,4 \text{ N/m}$, która pracowała w trybie szybkiego skanowania SCANASYST-HR. Obszary obrazowania AFM wybrano losowo. W przypadku każdej próbki miały one wielkość $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$. Rozdzielczość boczna i pionowa aparatu wynosiła 4 nm i $0,1 \text{ nm}$. Każdy preparat badano trzykrotnie ($n=3$). Uzyskane obrazy analizowano za pomocą oprogramowania Nanoscope Analysis ver. 1.40 (Veeco, USA). Podczas identyfikacji wzorów głębokości dane AFM nie były filtrowane częstotliwościowo.

7.6. Destrukcja zewnętrznej powierzchni warstwy utrwalonego lakieru

W trakcie badań lakierów z fotoinicjatorem TPO-L pojawiła się konieczność oceny niektórych ich właściwości po uprzednim usunięciu fragmentów zewnętrznej powierzchni warstwy utrwalonego lakieru. Fragmenty zewnętrznej powierzchni usuwano poprzez wykonanie powierzchniowych zadrapań. W tym celu wykorzystano specjalny 6-ostrzowy nóż, który stosuje się w teście oceny przyczepności powłok (zgodnie z normą ISO 2409 ten typ testu zwany jest metodą siatki nacięć). Zadrapania utrwalonej powierzchni badanych lakierów przeprowadzono zgodnie z ww. procedurą [86].

8. Analizy chromatograficzne

Migrację fotoinicjatorów z utrwalonych poligraficznych powłok lakierowych określano w oparciu o analizę ilościową ekstraktów wykonanych przy użyciu poszczególnych symulantów żywności (patrz rozdział 7.1). Analizę prowadzono z wykorzystaniem dwóch chromatografów gazowych sprzężonych ze spektrometrem mas. Analityczne wyniki zaprezentowane w rozdziale 10 i 13 zostały wykonane przy użyciu aparatu z potrójnym kwadrupolowym filtrem mas (GC-MS/MS), zaś wyniki zawarte w rozdziale 11 i 12 uzyskano stosując aparat z pojedynczym kwadrupolowym filtrem mas (GC-MS).

8.1. Analiza chromatograficzna z wykorzystaniem GC-MS/MS

Większość analiz symulantów żywności wykonano wykorzystując chromatograf gazowy z tandemowym detektorem spektrometrii mas GC-MS/MS TQ8040 (Shimadzu, Kioto, Japonia) wyposażony w kolumnę kapilarną ZB-SemiVolatiles (30 m × 0,25 mm id, z filmem fazy stacjonarnej o grubość 0,25 μm (Phenomenex, USA). Jako gaz nośny zastosowano hel (stopień czystości 5.0) o prędkości przepływu 1,00 ml/min. Próbkę o objętości 1 μl były dozowane z pomocą automatycznego podajnika próbek AOC - 20i + (Shimadzu, Kioto, Japonia). Temperatura dozownika wynosiła 300°C. W trakcie analizy zastosowano następujący program temperaturowy: 4 min w 35°C, a następnie liniowy wzrost temperatury do 250°C z prędkością 5°C/min. Spektrometr masowy pracował w trybie EI (70 eV), natomiast temperatura źródła jonów wynosiła 220°C. Analizę chromatograficzną przeprowadzono w trybie monitorowania jonów (SIM) określając intensywność sygnałów $m/z = 152$, 181 i 258 w przypadku 4-PBZ i $m/z = 147$, 119 i 91

w przypadku TPO-L [87-93]. Jako standard wewnętrzny użyto benzofenon monitorując jego jony o $m/z = 77, 105$ i 182) [40, 93].

8.2. Analiza chromatograficzna z wykorzystaniem GC-MS

Przedstawione w rozdziale 11 i 12 wyniki migracji 4-PBZ z poligraficznych powłok zostały obliczone w oparciu o chromatograficzne pomiary wykonane z wykorzystaniem chromatografu gazowy GC-MS 2020 z pojedynczym kwadrupolowym filtrem mas (Shimadzu, Kioto, Japonia) ($30\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$ id, z filmem fazy stacjonarnej o grubość $0,25\text{ }\mu\text{m}$ (Phenomenex, USA). Jako gaz nośny zastosowano hel (stopień czystości 5.0) o prędkości przepływu $1,00\text{ ml/min}$. Próbkę o objętości $1\text{ }\mu\text{l}$ były dozowane z pomocą automatycznego podajnika próbek AOC - 6000 (Shimadzu, Kioto, Japonia). Temperatura dozownika wynosiła 300°C . W trakcie analizy zastosowano następujący program temperaturowy: 4 min w 35°C , a następnie liniowy wzrost temperatury do 250°C z prędkością 5°C/min . Spektrometr masowy pracował w trybie EI (70 eV), natomiast temperatura źródła jonów wynosiła 220°C . Analizę chromatograficzną przeprowadzono w trybie monitorowania jonów (SIM) określając intensywność sygnałów $m/z = 152, 181$ i 258 w przypadku 4-PBZ i $m/z = 147, 119$ i 91 w przypadku TPO-L [87-92, 94]. Jako standard wewnętrzny użyto benzofenon monitorując jego jony o $m/z = 77, 105$ i 182) [40,93].

8.3. Chromatografia wykluczania (SEC)

W celu stwierdzenia obecności wysokocząsteczkowych, nieusieciowanych (rozpuszczalnych) składników w utrwalonej polimerowej warstwie lakieru przeprowadzono, wykorzystując THF ekstrakcję $6\text{ }\mu\text{m}$ warstwy usieciowanego lakieru, która została utworzona na powierzchni folii Al. Ekstrakty poddano analizie z wykorzystaniem chromatografu SEC. W tym celu wykorzystano chromatograf cieczowym LC20 (Shimadzu, Kioto, Japonia) wyposażony w detektor rozpraszania światła po odparowaniu rozpuszczalnika (ELSD). System SEC wyposażony był w kolumnę Phenogel ($30\text{ cm} \times 7,8\text{ m}, 40\text{Å}$), a także przedkolumnę Phenogel ($5\text{ cm} \times 7,8\text{ mm}$) (Phenomenex, USA). Fazę ruchomą stanowił THF, przy objętościowej prędkości przepływu 1 ml/min . Temperatura kolumny oraz detektora wynosiła 40°C , natomiast do nebulizacji zastosowano azot (czystość 4.0) o ciśnieniu $3,5\text{ bara}$.

9. Spektroskopia w podczerwieni FTIR

Widma wybranych i utwardzonych warstw lakieru utworzonych na arkuszach folii Al, które utrwalono klasyczną lampą UV oraz lampą UV LED wykonano wykorzystując Spektrometr FTIR Nicolet™ iS50 z przystawką ATR. Widma rejestrowano w zakresie od 3650 cm^{-1} do 550 cm^{-1} z przedziałem co 1 cm^{-1} przy rozdzielczości 4 cm^{-1} . Przed każdym pomiarem diamentowy kryształ ATR oczyszczono dichlorometanem i skanowano tło między pomiarami. Aby zapewnić dobry kontakt między próbką a kryształem ATR, każda próbka dociskano do kryształu z siłą co najmniej 80 N [92].

WYNIKI I DYSKUSJA

10. Wpływ dawki promieniowania na wybrane właściwości poliakrylowych powłok poligraficznych

10.1. Wpływ dawki promieniowania na stopień migracji 4-PBZ z poliakrylowego lakieru

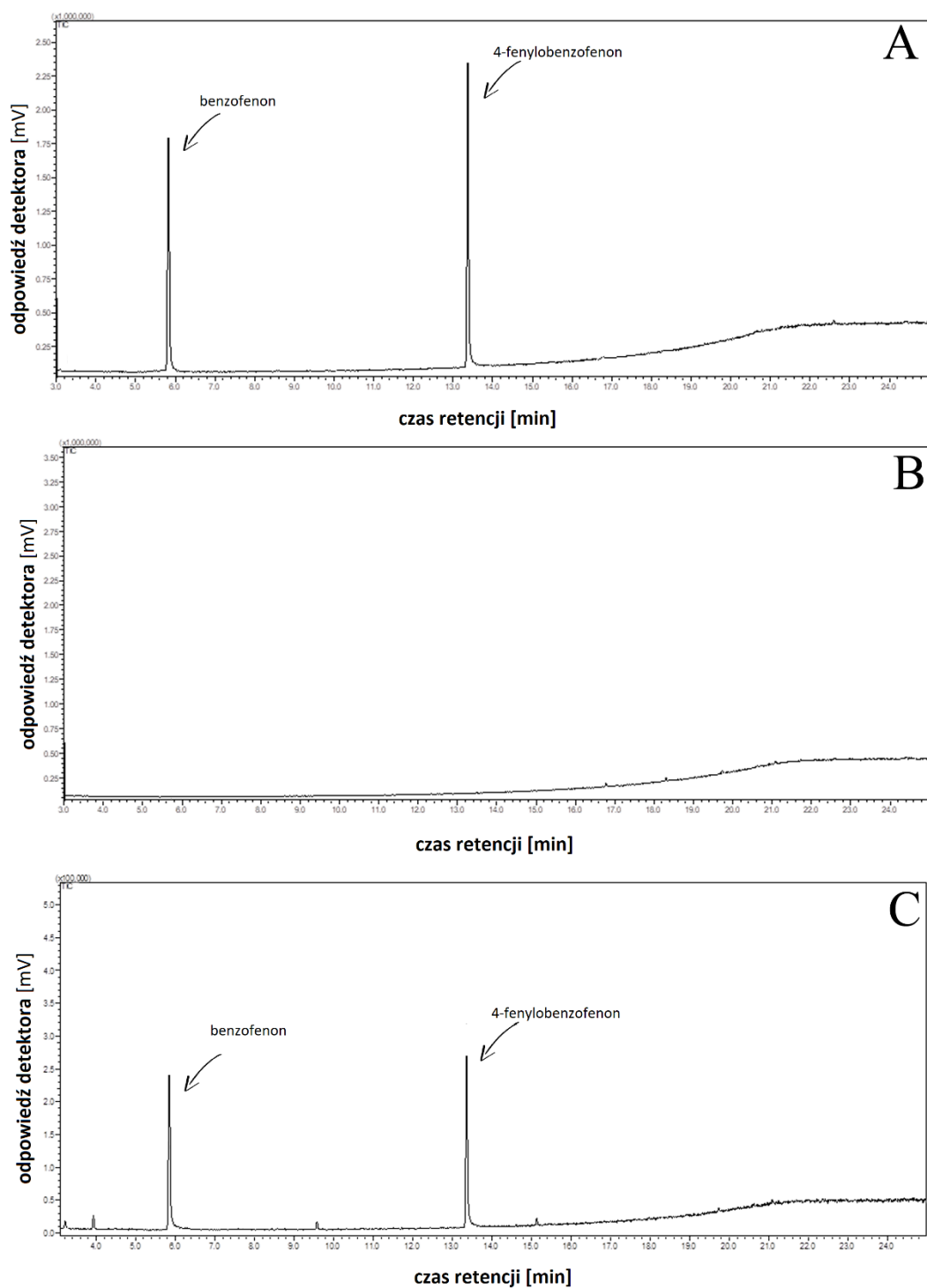
Jak wynika z rozdziału pod tytułem cel pracy, jednym z bardzo istotnych składników poligraficznych lakierów utwardzanych promieniowaniem UV jest fotoinicjator. Negatywny wpływ fotoinicjatorów na zdrowie człowieka zmusza producentów lakierowanych materiałów opakowaniowych do stosowania takich kompozycji lakierowych, a także wykorzystywania takich procedur ich utwardzania, które spowodują eliminację, albo znacznie ograniczą migrację fotoinicjatora do żywności [a8, 48, 49,50,51]. Wydaje się, że najprostszym sposobem redukcji stopnia migracji nisko cząsteczkowych fotoinicjatorów z powłok lakierowych utrwalanych za pomocą promieniowania UV jest silne usieciowanie lakierowej warstwy poprzez użycie odpowiedniej dawki promieniowania UV. Dlatego też w pierwszym rzędzie postanowiono sprawdzić, jaki jest wpływ dawki promieniowania UV na stopień migracji fotoinicjatora 4-PBZ, który jest dziś powszechnie stosowany w kompozycjach lakierowych dopuszczonych w procesie produkcji materiałów opakowaniowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością [85-86, 94]. W niniejszym eksperymencie użyto lakier oznaczony symbolem „A” (patrz część eksperymentalna).

Ponieważ lakiery utwardzalne promieniowaniem UV zawierające 4-PBZ mogą kontaktować się z różnymi rodzajami żywności, dlatego też w badaniach postanowiono wykorzystać 3 płyny modelowe - 95, 50 i 10% roztwór etanolu - które imitują odpowiednio:

- tłuszczowe produkty spożywcze (płyn modelowy D2),
- mleczne i alkoholowe produkty spożywcze (płyn modelowy D1),
- wodne produkty spożywcze (płyn modelowy A) [60, 62].

Jak wiadomo, lakiery poligraficzne nanoszone są na powierzchnię różnych materiałów nośnikowych – papier, folie PE, PP, PET czy też folie metaliczne (najczęściej Al). W badaniach postanowiono jako nośnik lakieru wykorzystać folię Al, gdyż jest to tzw. materiał barierowy i w przeciwieństwie do pozostałych wymienionych nośników nie jest penetrowalny przez niskocząsteczkowe związki lakieru. Użycie takiego nośnika pozwala

uniknąć zafałszowań w ocenie migracji niskocząsteczkowych składników z poligraficznej warstwy.



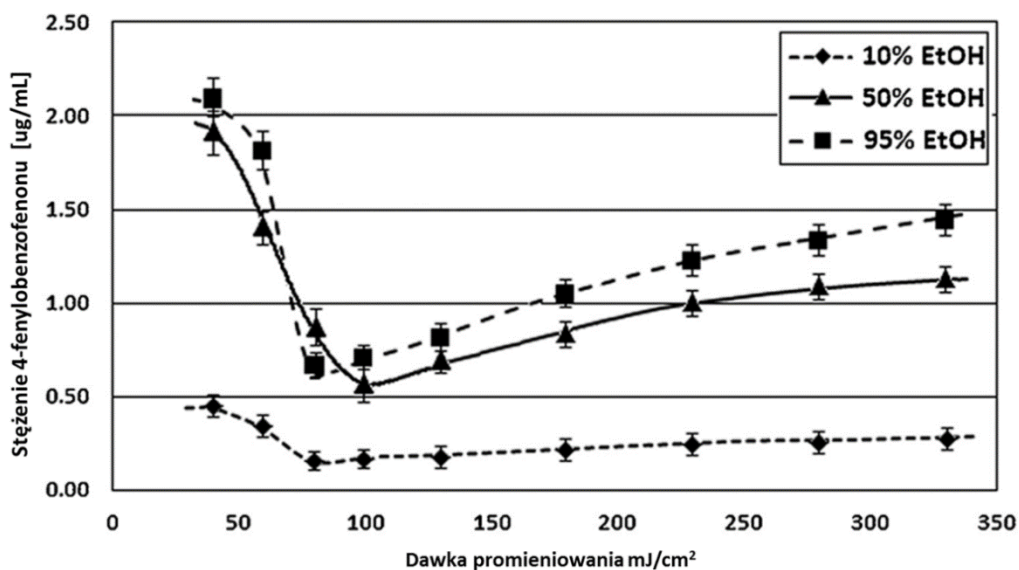
Rys. 17. Chromatogram:

- (A) roztworu wzorca 4-fenylobenzofenonu w 50 % roztworze etanolu,
- (B) ekstraktu (uzyskanego z wykorzystaniem 50 % etanolu) z folii Al, oraz
- (C) ekstraktu (uzyskanego z wykorzystaniem 50 % etanolu) z folii Al pokrytej lakierem akrylowym utrwalony lampą UV o mocy 100 mJ/cm^2 (wg [90]).

Na rys. 17 przedstawiono chromatogram roztworu wzorca 4-PBZ w 50 % roztworze etanolu (A), etanolowego ekstraktu z folii Al, która posłużyła jako materiał nośny badanego lakieru (B) oraz etanolowego ekstraktu z folii Al pokrytej stosowanym w eksperymentach lakierem akrylowym UV, który został utrwalony lampą UV o mocy 100 mJ/cm^2 (C).

Jak wynika z rysunku, zastosowane warunków chromatograficznego rozdziału były odpowiednie do odizolowania 4-PBZ od pozostałych niskocząsteczkowych i migrujących z lakieru związków (patrz rys C), a więc były odpowiednie do oceny migracji badanego fotoinicjatora z lakieru. Poza tym z przytoczonych chromatogramów wynika, że zastosowane materiały (folia Al oraz etanol) nie zawierały zanieczyszczeń. Tożsamość i czystość pików 4-PBZ potwierdzono widmem MS i wartością indeksu retencji, które są dokładnie takie same jak w literaturze [89].

Wpływ dawki UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 μm warstwy lakieru utworzonej na folii Al do trzech wymienionych symulantów żywności prezentuje rys. 18. Punkty eksperymentalne są podane jako wartości średnie \pm SD dla $n=3$.



Rys. 18. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 μm warstwy lakieru do 95, 50, i 10% etanolu (wg [90]).

Z analizy przedstawionych wyżej zależności można wyciągnąć 2 główne wnioski:

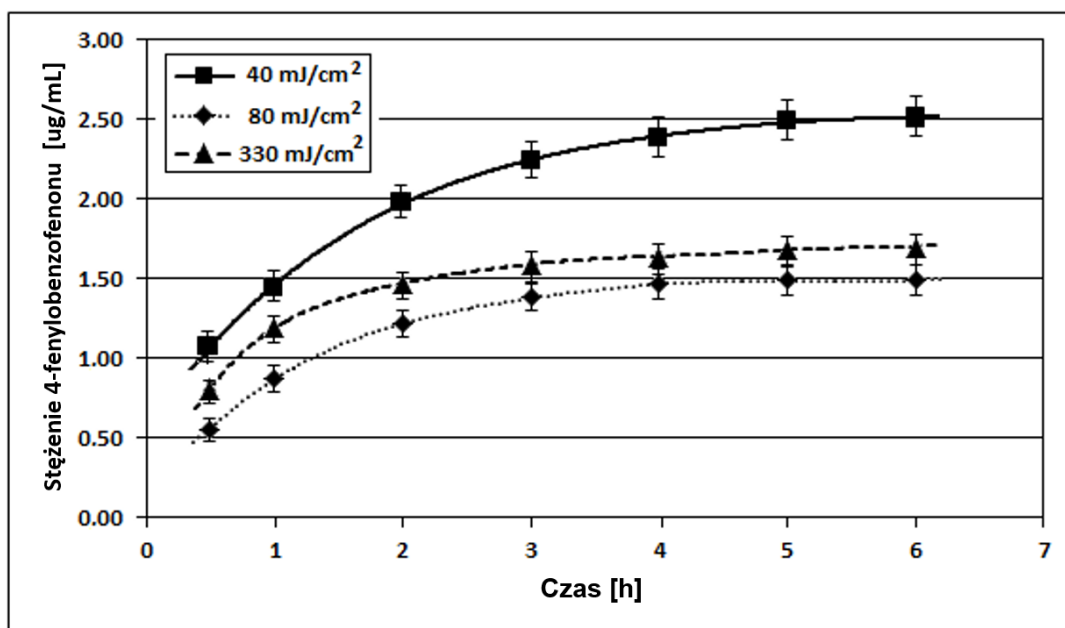
- w przypadku wszystkich cieczy symulujących wzrost dawki promieniowania UV prowadzi początkowo do spadku, a następnie wzrostu stopnia migracji 4-PBZ;

- poziom migracji 4-PBZ oraz intensywność zaobserwowanych zmian silnie zależą od stężenia alkoholu w płynach symulujących. Największy obserwuje się w przypadku 95%, a najmniejszy w 10% etanolu.

Wpływ stężenia alkoholu na wielkość migracji 4-PBZ nie jest zaskakujący i można go tłumaczyć z zarówno lepszą rozpuszczalnością fotoinicjatora w symulancie o wyższym stężeniu etanolu, jak również wzrostem stopnia penetracji bardziej stężonego etanolu do polimerowej warstwy, która z tego powodu może ulegać silniejszemu pęcznieniu. Bardziej dziwny jest natomiast kształt zależności z rys. 18. Wydawałoby się, że wzrost dawki promieniowania powinien powodować spadek stopnia migracji 4-PBZ, natomiast eksperyment pokazuje początkowy spadek, a następnie wzrost jego migracji. Zależność sugeruje, że istnieje optymalna dawka promieniowania UV, przy której stopień migracji badanego fotoinicjatora jest najmniejszy.

10.2. Wpływ czasu ekstrakcji na ocenę stopnia migracji 4-PBZ

Wyniki przedstawione na rys. 18 zostały uzyskane w badaniach przeprowadzonych w warunkach zalecanych przez normę Unii Europejskiej PN-EN 13130. Wskazuje ona, że w celu określenia migracji niskocząsteczkowych związków z poligraficznego lakieru należy poddać go (lub materiał nim pokryty) 2-godzinnej ekstrakcji jednym lub wszystkimi ww. płynami modelowymi [71]. Warto zauważyć, że zmienna dawka promieniowania UV (patrz poprzedni podrozdział) mogła z jednej strony powodować wzrost zużycia fotoinicjatora, ale z drugiej strony powodowała zmianę stopnia sieciowania tworzonej warstwy polimerowej. Uzyskany zaskakujący kształt zależności stopnia migracji od dawki promieniowania UV może być efektem nie tylko zmian w stopniu zużycia fotoinicjatora, ale także zmian w strukturze utrwalonej warstwy. Dlatego też w pierwszym rzędzie postawiono pytanie, czy zalecany w normie UE PN-EN 1186 czas ekstrakcji w stosowanej procedurze jest wystarczający do całkowitego usunięcia z polimerowej warstwy nieprzereagowanego fotoinicjatora. Na rys. 19 przedstawiono wpływ czasu ekstrakcji na ilość wyemigrowanego 4-PBZ z 6 μm warstwy poligraficznego lakieru, która była utwardzona różnymi dawkami promieniowania UV - 40, 80 oraz 330 mJ/cm^2 . W badaniach tych posłużono się tylko jednym płynem modelowym - 50% roztworem etanolu.



Rys. 19. Wpływ czasu ekstrakcji na ilość wyemigrowanego 4-PBZ z 6 µm warstwy poligraficznego lakieru (wg [90]).

Analiza zaprezentowanych zależności prowadzi do następujących wniosków:

- po dwugodzinnej ekstrakcji w każdej z utwardzanych warstw pozostaje jeszcze znaczna ilość fotoinicjatora;
- 6-cio godzinna ekstrakcja z warstw utwardzanych dawkami UV 40, 80 oraz 330 mJ/cm² usuwa odpowiednio o 26,5%, o 22,8% i o 14,9% więcej 4-PBZ niż ekstrakcja 2-godzinna. Ta malejąca ilość usuwanego fotoinicjatora z warstw usieciowanych coraz większą dawką promieniowania UV jest zrozumiała i wynika prawdopodobnie z coraz większej konsumpcji fotoinicjatora na skutek coraz większej dawki radiacji i/lub spadku penetracji etanolowego roztworu do coraz silniej usieciowanej warstwy;
- względne położenie poszczególnych zależności potwierdza przebieg zależności na rys. 18, tj. wzrost dawki promieniowania UV prowadzi do początkowego spadku, a następnie wzrostu migracji fotoinicjatora 4-PBZ z utrwalonej warstwy;
- względne położenie poszczególnych wykresów oraz większa migracja fotoinicjatora przy jednocześnie mniejszej pozostałości w warstwie lakieru sugeruje, że na dyfuzję fotoinicjatora z utrwalonej warstwy do modelowej cieczy mają wpływ inne czynniki, których znaczenie jest bardziej istotne niż stężenie pozostałego w warstwie fotoinicjatora.

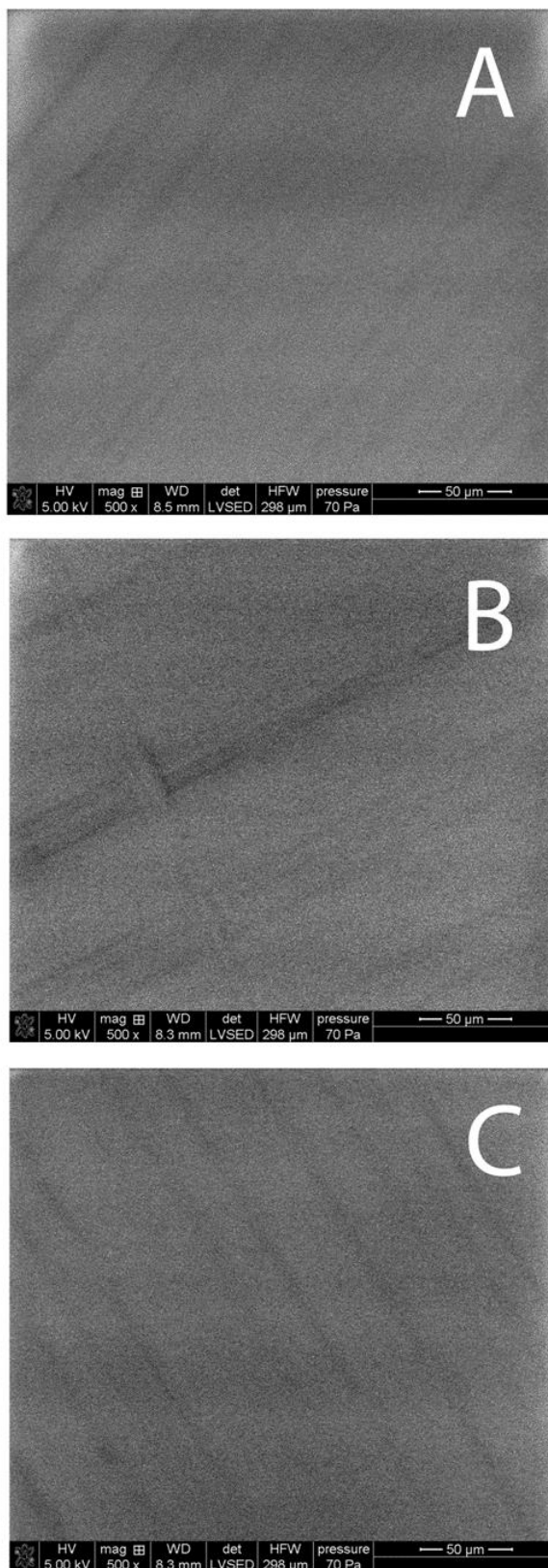
10.3. Wpływ dawki promieniowania UV na zmiany struktury powierzchni utrwalonej powłoki

Warto zauważyć, że promieniowanie UV poza procesem utrwalaania polimerowej warstwy lakieru może indukować także wiele efektów ubocznych takich jak wzrost skurczu warstwy polimerowej i tworzenia naprężeń w warstwie czy też skrócenie długości łańcucha polimerowego, które mogą być przyczyną pogorszenia jednorodności warstwy i tworzenia się pęknięć/pośladowań warstwy lub samej powierzchni polimerowej powłoki. Ich liczba i wielkość może zależeć od dawki promieniowania UV. Rozmiar tych powierzchniowych uszkodzeń może być odpowiedzialny za różną prędkość migracji fotoinicjatora z poligraficznej warstwy. Dlatego też postanowiono sprawdzić, czy na powierzchni utworzonej powłoki lakierowej poddawanej różnym dawkom promieniowania UV tworzą się powierzchniowe defekty i czy ich wielkość zależy od dawki UV. W tym celu przeprowadzono badanie różnie utwardzalnych warstw lakieru wykorzystując SEM oraz AFM.

10.3.1. Badania powierzchni utwardzonej warstwy lakieru za pomocą SEM

Rys. 20 prezentuje przykładowe obrazy SEM 6 μm warstw lakieru utrwalonych trzema różnymi dawkami promieniowania UV - 40 (A), 80 (B), oraz 330 mJ/cm^2 (C).

Przedstawione obrazy nie są wyraźne, ale wynika z nich że powierzchnia utrwalonej warstwy poligraficznej jest pofałdowana. Pozwala to przypuszczać, że na dyfuzję fotoinicjatora z warstwy polimerowej do cieczy symulującej może mieć wpływ porowatość warstwy, i że kształt zależności z rys. 18 wynika z różnej powierzchniowej porowatości różnie usieciowanych warstw. Jednoznaczne wnioski są jednak w tym wypadku przedwczesne, gdyż próbki do badań SEM zostały poddane obróbce, która jest wymagana w celu uzyskania obrazów SEM, i która mogłaby przyczynić się do zmian powierzchni utrwalonego lakieru. W SEM próbka jest analizowana w próżni, a poza tym napyla się ją warstwą przewodzącego materiału, takiego jak np. złoto. Przed zdjęciem SEM próbka podlega pewnym procesom, które mogą zmienić topografię jej powierzchni, a więc również i porowatość powierzchni lakierowej warstwy.



Rys. 20. Obrazy SEM 6 μm warstwy lakieru utrwalone przez 40 (A), 80 (B), i 330 mJ/cm² (C) (wg [90]).

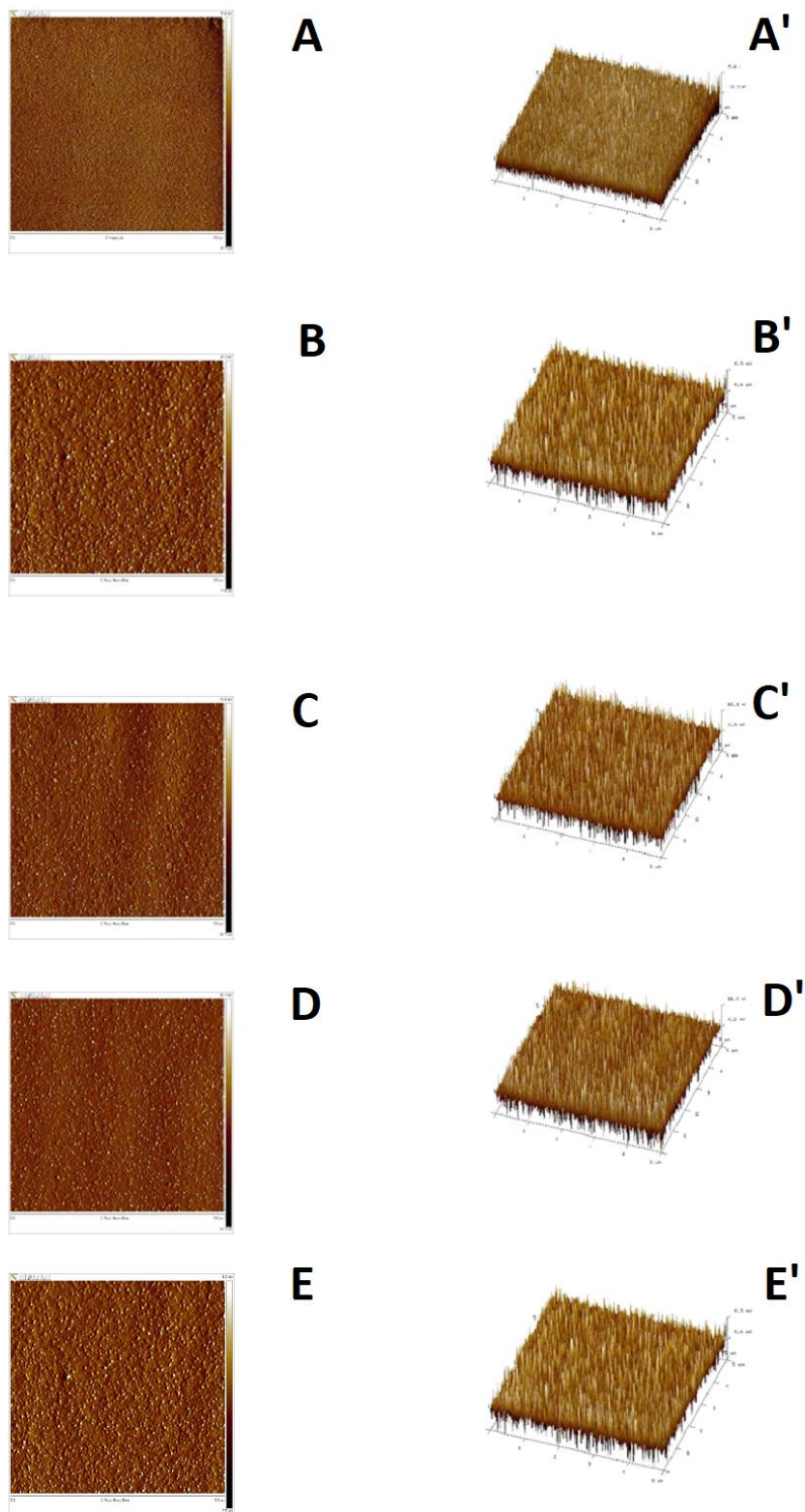
Dlatego też postanowiono rozszerzyć mikroskopową ocenę powierzchni różnie utrwalonych warstw i wykorzystać do badań mikroskop sił atomowych.

10.3.2. Badania powierzchni utwardzonej warstwy lakieru za pomocą AFM

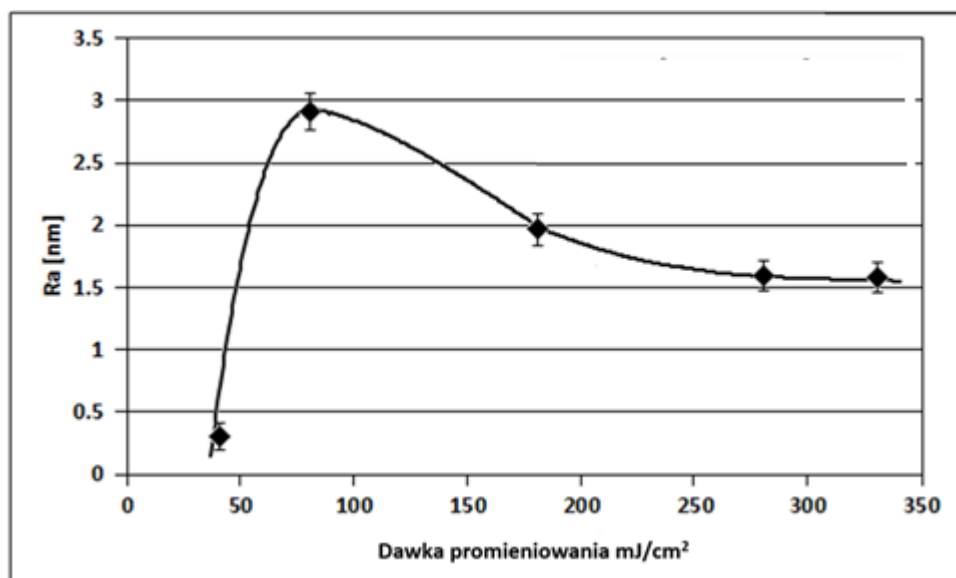
Rys. 21 ilustruje 2D i 3D obrazy AFM powierzchni 6 μm warstw lakieru utwardzonych następującymi dawkami promieniowania UV: 40 (A i A'), 80 (B i B'), 180 (C i C'), 280 (D i D') i 330 (E i E') mJ/cm^2 .

Z przedstawionych zdjęć wynika, że powierzchnia lakieru nie jest gładka lecz mocno pofałdowana - wręcz „najeżona” ogromną ilością spiczastych wzniesień – szorstka. Bardziej dokładna analiza wskazuje, że wielkość/stopień tej szorstkości jest zależny od zastosowanej dawki promieniowania. Powiązanie stopnia szorstkości powierzchni poliakrylowej warstwy z zastosowaną do utrwalenia dawką promieniowania UV jest trudne i zależne od subiektywnej oceny osoby analizującej. Wizualna ocena chropowatości może prowadzić niekiedy do fałszywych wniosków. Jak wspomniano w rozdziale 7.5. najczęściej stosowanym parametrem charakteryzującym chropowatość powierzchni jest parametr R_a . Dlatego też postanowiono posłużyć się tym parametrem w dokładniejszej ocenie otrzymanych wyników powierzchni utrwalonego lakieru.

Wpływ dawki promieniowania UV na szorstkość powierzchni wyraża parametr szorstkości (R_a) dla utrwalonej 6 μm warstwy lakieru przedstawiono na rys. 22.



Rys. 21. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utwardzonej dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 180 (C i C'), 280 (D i D') i 330 (E i E') mJ / cm^2 (wg [90]).



Rys. 22. Wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość (Ra) dla utrwalonej $6 \mu m$ warstwy lakieru (wg [90]).

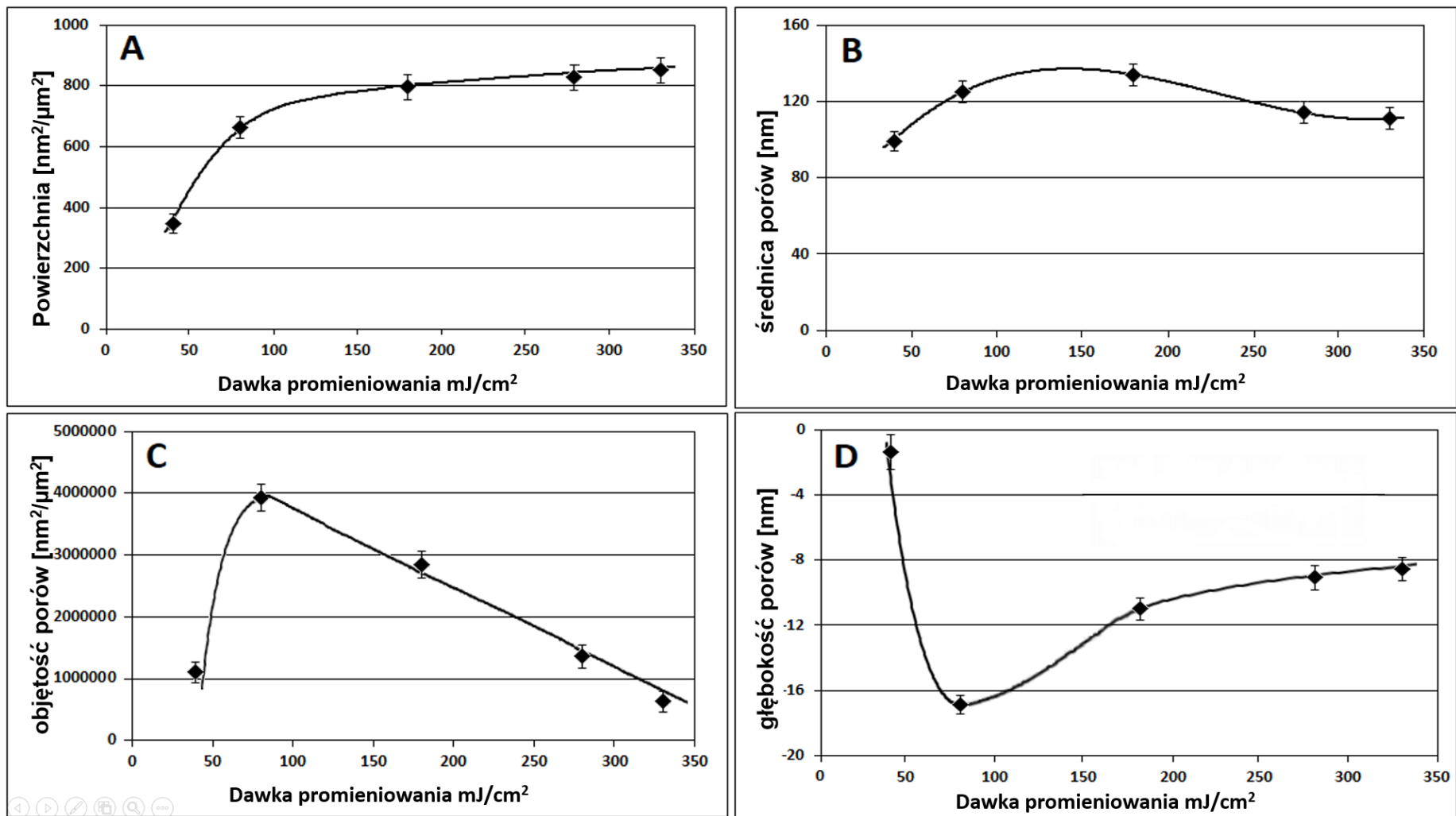
Jak wynika z przedstawionego wykresu, wzrost dawki promieniowania UV początkowo prowadzi do wzrostu, a następnie zmniejszenia chropowatości powierzchni warstwy lakieru. Przebieg tej zależności jest prawie odbiciem lustrzanym zależności prezentowanej na rys. 18, który obrazował wpływ dawki promieniowania UV na stopień migracji 4-PBZ. Trzeba w tym miejscu zauważyć, że należy zachować dużą ostrożność przy stosowaniu i interpretowaniu parametru Ra i innych parametrów z nim powiązanych, ponieważ sprowadzają one wszystkie informacje o chropowatości powierzchni do pojedynczej liczby. Nie mniej jednak uzyskany wynik jednoznacznie sugeruje, że kształt zależności pomiędzy stopniem migracji 4-PBZ i dawki UV (rys. 18.) jest związany ze zmianami chropowatości powierzchni (rys. 22). Jest prawdopodobne, że tym czynnikiem, który ma istotny wpływ na dyfuzję fotoinicjatora z warstwy do płynu modelowego jest właśnie chropowatość powierzchni (stopień rozwinięcia powierzchni). Można przyjąć, że im bardziej pofałdowana powierzchnia tym większy opór w przenoszeniu masy 4-PBZ między warstwą lakieru a zastosowanym płynem modelowym [94].

Łączenie stopnia migracji fotoinicjatora z parametrem szorstkości powierzchni może być trudne do przyjęcia. Dlatego postanowiono odwołać zmianę stopienia migracji z rys. 18 do podstawowych wielkości fizykochemicznych, które wykorzystuje się do charakterystyki ciał porowatych, a które można też wyliczyć z danych AFM. Podstawowymi wielkościami stosowanymi do charakteryzowania porowatych ciał są powierzchnia, średnica i objętość porów. Jeśli różna dawka UV wywołuje różną porowatość powierzchni to różnie utwardzana warstwa lakieru może być

charakteryzowana przez podanie powierzchni powierzchniowych wgłębień /pęknięć, ich średnicy i objętości. Wpływ dawki UV na wartość tych wielkości prezentuje rys. 23 A, B i C. Na wykresie D przedstawiono natomiast wpływ dawki promieniowania UV na głębokość nierówności powierzchni.

Głębokość porów (rys.23 D) została obliczona na podstawie danych AFM i jest sumą wartości bezwzględnych: dodatniej i ujemnej odległości pionowej od linii średniej (tj. całkowita wysokość amplitudy powierzchniowych nierówności). Głębokość nierówności powierzchni można traktować jako całkowitą głębokość powierzchniowych porów (wgłębień).

Jak widać z przedstawionych wykresów (rys. 23) wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość powierzchni jest jednoznaczny. Przedstawione wykresy wzmacniają hipotezę, że początkowy spadek, a następnie wzrost migracji 4-PBZ wywołany wzrostem dawki promieniowania UV wynika ze zmiany chropowatości powierzchni warstwy lakieru, która determinuje zmianę oporu w przenoszeniu masy fotoinicjatora pomiędzy warstwą lakieru i modelową cieczą. Jest to zrozumiałe, ponieważ opór przenoszenia masy zależy nie tylko od wielkości powierzchni międzyfazowej, ale również od średnicy porów i głębokości porów. W celu wyjaśnienia kształtu zależności stopnia migracji od dawki UV najbardziej pomocny wydaje się wykres ilustrujący zależność między całkowitą głębokością nierówności powierzchni a dawką promieniowania UV (rys. 23 D). Wskazuje on, że zwiększenie dawki promieniowania UV prowadzi do początkowego wzrostu, a następnie zmniejszenia głębokości powierzchniowych nierówności. Im głębsze nierówności powierzchni, tym większy jest odpór w przenoszeniu masy 4-PBZ. Należy jednak nie zapominać że chropowatość powierzchni lakieru jest indukowana wieloma efektami, takimi jak skurcz warstwy lakieru, skrócenie długości łańcucha polimeru itp.



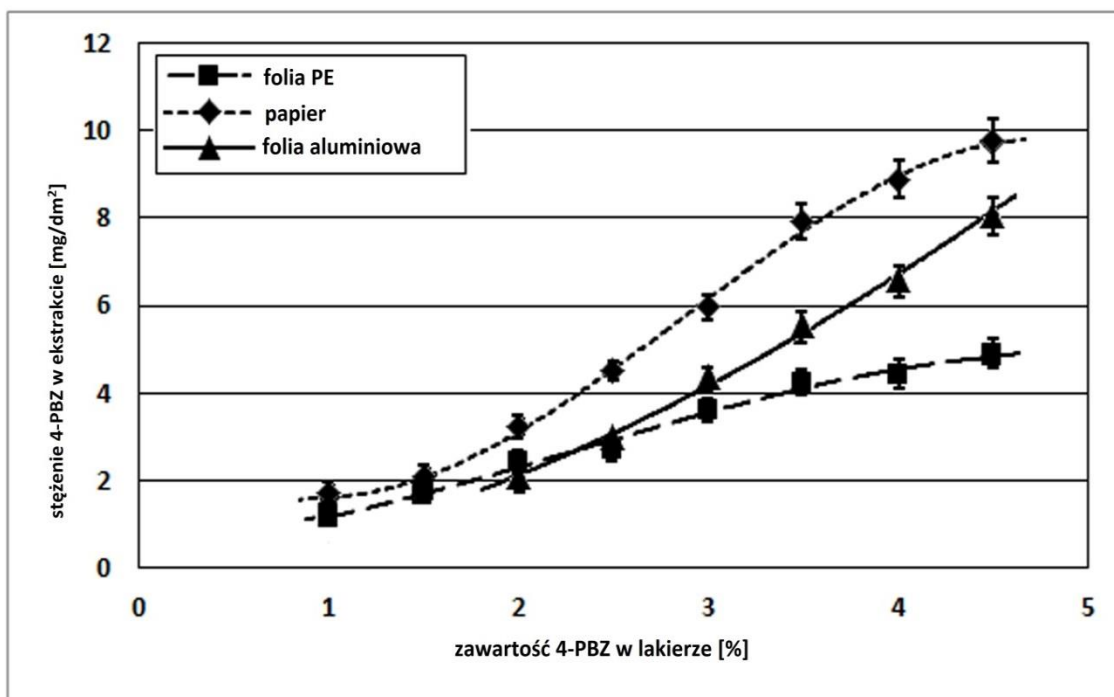
Rys. 23. Wpływ dawki promieniowania UV na powierzchnię porów (A), średnicę porów (B), objętość porów (C), oraz głębokość porów (D) (wg [90]).

11. Migracja fotoinicjatora do żywności z lakierów pokrywających różne typy materiałów opakowaniowych

Jak wspomniano we wcześniejszym rozdziale, eliminacja albo znaczne ograniczenie migracji fotoinicjatora powinno być nadrzędną ideą producentów materiałów opakowaniowych do kontaktu z żywnością [96-98]. Jak zauważono wyżej, jednym ze sposobów, który można zastosować w celu zmniejszenia migracji fotoinicjatora z lakierowanego opakowania do żywności jest wzrost dawki promieniowania sieciującego poligraficzny lakier. Zaprezentowane w poprzednim rozdziale wyniki wskazują, że ww. sposób jest pozornie słuszny, gdyż wzrost dawki promieniowania wywołuje dwojaki efekt – początkowo, ze wzrostem dawki, obserwuje się spadek migracji, a następnie jej wzrost. Bardziej szczegółowe badania wykazały, że ten niespodziewany wzrost można wyjaśnić wzrostem porowatości powierzchni utwardzonego lakieru w efekcie wzrostu dawki promieniowania UV. Przedstawione wyżej wyniki zostały uzyskane w trakcie badań poliakrylowych warstw utworzonych na powierzchni folii Al, która jest podłożem sztywnym. Jak wiadomo z literatury, stopień migracji fotoinicjatora w dużym stopniu zależy od rodzaju podłoża lakieru (materiału tworzącego opakowanie). Dlatego postanowiono sprawdzić jaki jest wpływ dawki promieniowania na stopień migracji fotoinicjatora w przypadku innych podłoży, które są wykorzystywane w produkcji opakowań żywności (patrz rozdział 12). W tym miejscu należy jednak zauważyć, że jeśli poligraficzna warstwa ma mieć odpowiednie fizykochemiczne właściwości to w przypadku różnych podłoży pokrywający je lakier powinien zawierać odpowiednią ilość fotoinicjatora, która w zależności od podłoża jest różna. Wprawdzie w praktyce przemysłu poligraficznego tego faktu nie bierze się pod uwagę (ze względu na cenę fotoinicjatora wprowadza się go w najmniejszej wymaganej ilości), ale w niniejszych badaniach postanowiono go uwzględnić, gdyż stężenie fotoinicjatora w wyjściowym lakierze też ma istotny wpływ na stopień jego migracji do żywności. Dlatego też oceniając wpływ podłoża lakieru na stopień migracji fotoinicjatora analizowano także wpływ stężenia fotoinicjatora w lakierach pokrywających różne materiały opakowaniowe. W tym celu wykorzystano lakiery B1-B8 (patrz część eksperymentalna). Wszystkie lakiery pokrywające poszczególne podłoża utrwalano taką samą dawką promieniowania UV.

11.1. Wpływ stężenia fotoinicjatora na jego migrację do żywności z opakowań pokrytych poligraficznymi lakierami

Jak zauważono wcześniej, stężenie fotoinicjatora w formulacji poligraficznego lakieru powinno być z jednej strony możliwie niskie, aby wyeliminować lub znacząco zmniejszyć migrację jego pozostałości z utworzonej warstwy do produktów spożywczych, a z drugiej wystarczająco wysokie, aby zapewnić odpowiednie właściwości fizykochemiczne uformowanej warstwy polimerowej. Rys. 24 ilustruje wpływ stężenia 4-PBZ w lakierze na stopień jego migracji z utrwalonych warstw lakieru zaaplikowanych na papierze oraz folii PE i Al, utrwalonych stałą dawką promieniowania UV równą 100 mJ/cm^2 .



Rys. 24. Wpływ stężenia 4-PBZ na stopień migracji fotoinicjatora z utwardzonych warstw lakieru zaaplikowanych na papierze, oraz folii PE i Al (wg [91]).

Pomimo, że przedstawione powyższe wykresy ujawniają w przypadku wszystkich materiałów opakowaniowych przewidywalną zależność między stężeniem 4-PBZ w lakierze a jego stopniem migracji (tj. im wyższe stężenie 4-PBZ w stosowanym lakierze tym większy stopień migracji nieprzereagowanego fotoinicjatora z utworzonych warstw polimerowych), to wzajemne relacje między poszczególnymi zależnościami są już nieco zagadkowe. Najwyższe wartości migracji 4-PBZ z warstwy

utworzonego lakieru są na papierze i wynikają ze zwiększonej powierzchni kontaktu między warstwą lakieru a płynem modelowym imitujący żywność. Podłoże papierowe jest porowatym materiałem, łatwo zwilżalnym i łatwym do penetracji przez stosowany płyn symulujący. W konsekwencji fotoinicjator migruje z warstwy lakieru do symulanta nie tylko przez powierzchnię warstwy lakieru/symulant, ale także poprzez papier. Bardziej zaskakującym wynikiem z rys. 24 jest znacznie niższy stopień migracji 4-PBZ z warstwy lakieru zdeponowanego na folii PE niż z warstwy utworzonej na folii Al. Wprawdzie oba materiały opakowaniowe można traktować jako nieprzepuszczalne dla cieczy symulujących i niskocząsteczkowych substancji, to są artykuły, które wykazują jednak, iż taka migracja składników warstwy lakieru przez folię PE zachodzi [79]. Jeśli tak, to stopień migracji 4-PBZ z warstwy lakieru utworzonego na folii PE powinien być większy niż stopień migracji na folii Al, a w skrajnym przypadku podobny dla obu opakowaniowych materiałów.

W rozdziale 10 wykazano, że za stopień migracji fotoinicjatora do produktów żywnościowych odpowiedzialna jest m. in. porowatość powierzchni. Wobec powyższych wyników pojawia się pytanie czy za różnice w stopniu migracji fotoinicjatora z lakieru pokrywającego folię polietylenową i folię Al nie jest przypadkiem odpowiedzialna różna porowatość powierzchni lakieru utrwalonego na tych dwóch typach materiału opakowaniowego. Parametrem, który stosunkowo łatwo i tanio określić, a którego wielkość jest zależna od szorstkości powierzchni jest współczynnik tarcia. Dlatego też postanowiono w pierwszym rzędzie wyznaczyć statyczne i dynamiczne współczynniki tarcia badanych lakierów po utworzeniu ich warstw na poszczególnych rodzajach materiałów opakowaniowych.

11.2. Wpływ stężenia fotoinicjatora w lakierze utrwalonym na wybranych materiałach opakowaniowych na statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia lakieru

Stacyjny i dynamiczny współczynnik tarcia utwardzonych warstw lakieru jest uważany za jeden z podstawowych parametrów charakteryzujących poligraficzne lakiery [77]. Określa on ich przydatność odzwierciedlając takie właściwości fizyczne lakierowanych powierzchni, jak szorstkość, zdolność do wzajemnej przyczepności czy odporność na ścieranie. Stacyjny COF jest ważny przy optymalizacji prędkości ruchu i zadruku materiałów opakowaniowych podczas ich uszlachetniania, a także w transporcie materiałów opakowaniowych sprzedawanych w rolkach lub stosach.

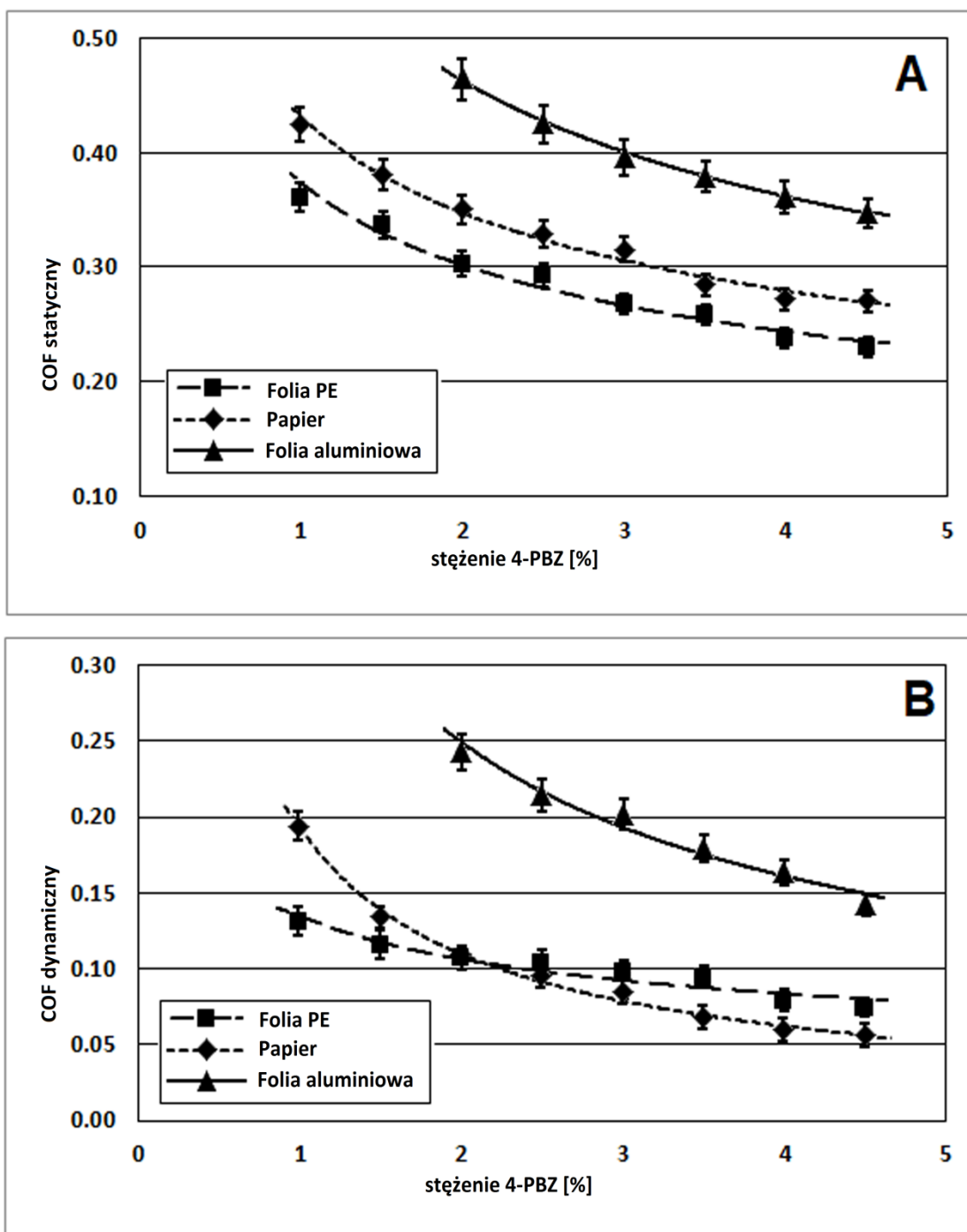
Wielkość dynamicznego COF jest istotna podczas dalszego udoskonalania wydruku, np. dodatkowe foliowanie, złocenie lub klejenie. Statyczna siła inicjująca poślizg oraz siła utrzymująca ruch mają znaczący wpływ na przykład w układach napędowych urządzeń drukujących. Szybko drukujące maszyny fleksograficzne wymagają niskiej wartości dynamicznego COF lakierowanej powierzchni.

COF danego lakieru zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj materiału nośnego lub rodzaj zastosowanej techniki drukowania [79]. Zakres wartości COF dla dobrego lakieru nie jest jasno określony, ponieważ zależy on w głównej mierze od ostatecznego zastosowania materiału opakowaniowego (np. w produkcji opakowań z powierzchnią antypoślizgową). W praktyce poligraficznej zwykle przyjmuje się, że statyczny COF dla lakieru poliakrylanowego na papierze i folii PE powinien wynosić 0,2143-0,3512, podczas gdy na folii Al 0,3127-0,4010. Wzorcowy zakres wartości dynamicznych COF dla lakieru poliakrylanowego utworzonego na stosowanych materiałach poligraficznych powinien wynosić odpowiednio 0,050-0,1310 w przypadku papieru i folii PE oraz 0,1030-0,2130 w przypadku folii Al [35, 99].

Wpływ stężenia 4-PBZ w lakierze utrwalonym na badanych materiałach na jego statyczne (A) i dynamiczne (B) wartości COF przedstawia. rys. 25 A i B.

Jak wynika przedstawionych wykresów, wzrost stężenia 4-PBZ w poligraficznym lakierze wywołuje spadek wielkości COF utworzonych warstw. Przebieg przedstawionych zależności można tłumaczyć wzrostem stopnia usieciowania polimerowych warstw lakieru, które są coraz twardsze i coraz gładsze przez co wykazują coraz słabsze właściwości adhezyjne w badaniu COF.

Otrzymane zależności potwierdzają wpływ rodzaju materiału nośnego na wartość współczynnika tarcia danego lakieru. Wykresy przedstawione na rys. 25A pokazują, że warstwa lakieru wykazuje dobre właściwości fizyczne, gdy stężenie fotoinicjatora w badanym lakierze utwardzonym na folii Al przekracza 3% (współczynnik tarcia poniżej 0,4), w lakierze utwardzonym na papierze przekracza 2,5% (współczynniki tarcia poniżej 0,35), zaś w lakierze na folii polietylenowej przewyższa 1,5 % (współczynniki tarcia poniżej 0,35).



Rys. 25. Wpływ stężenia 4-PBZ w badanym lakierze na statyczny (A) i dynamiczny (B) współczynnik tarcia COF utwardzonej warstwy lakieru utworzonej na materiałach (wg [91]).

Znacznie wyższe stężenie 4-PBZ wymagane do uzyskania warstwy polimerowej o dobrych właściwościach fizycznych na powierzchni aluminium potwierdza brak punktów doświadczalnych odpowiadających lakierom o stężeniu 4-PBZ poniżej 2%. Warstwy polimerowe utworzone na folii Al przy użyciu lakierów o niskim stężeniu 4-PBZ były bardzo lepkie,

co najprawdopodobniej wynikało z niewystarczającego usieciowania warstwy i w konsekwencji uniemożliwiało oszacowanie ich COF.

Z porównania powyższych danych wynika, że stężenie 4-PBZ wymagane do utworzenia dobrej jakości warstwy lakieru na folii PE jest bardzo niskie w odniesieniu do stężenia fotoinicjatora jakie powinno być w dobrej jakości lakierze deponowanym na innych podłożach.

Niższe wartości COF dla lakieru utwardzonego na folii PE w porównaniu do lakieru utwardzonego na folii Al sugerują, że powierzchnia tego pierwszego jest twardsza i mniej szorstka, co w odniesieniu do wniosków płynących z rozdziału 10 usprawiedliwiłoby niższą migrację antyutleniacza do żywności z lakieru pokrywającego folię PE. Należy jednak pamiętać, że na wartość COF lakieru ma wpływ nie tylko porowatość jego powierzchni, ale także jego twardość, a ten parametr w przypadku porównywania lakierów w tych eksperymentach nie był określany. Tak więc sugestia większej gładkości powierzchni lakieru utwardzonego na folii PE niż powierzchni lakieru utwardzonego na folii Al powinna być traktowana tentatywnie. Dlatego w celu uzyskania bardziej jednoznacznych informacji co do szorstkości powierzchni lakierowych warstw usieciowanych na różnych podłożach postanowiono przeprowadzić badania ich powierzchni przy użyciu AFM.

11.3. Obrazy AFM powierzchni lakierów zawierających różne stężenie fotoinicjatora i utrwalonych na różnych materiałach opakowaniowych

Rys. 26 przedstawia obrazy AFM powierzchni warstw lakieru zaaplikowanych na folii polietylenowej i aluminiowej oraz na papierze. Do utworzenia warstw na ww. podłożach użyto dwóch lakierów - z 2 i 4,5 %-entową zawartością fotoinicjatora. Warstwy sieciowano stałą dawką promieniowania UV równą $100\text{mJ}/\text{cm}^2$.

Porównanie przedstawionych zdjęć jednoznacznie wskazuje, że zarówno rodzaj podłoża lakieru jak i stężenie zawartego w lakierze fotoinicjatora mają istotny wpływ na teksturę/strukturę/topografię utrwalonego lakieru. Wizualna analiza przedstawionych obrazów może prowadzić do niejednoznacznych wniosków. Dlatego do ich porównania postanowiono posłużyć się parametrem, który najczęściej wykorzystuje się w ocenie

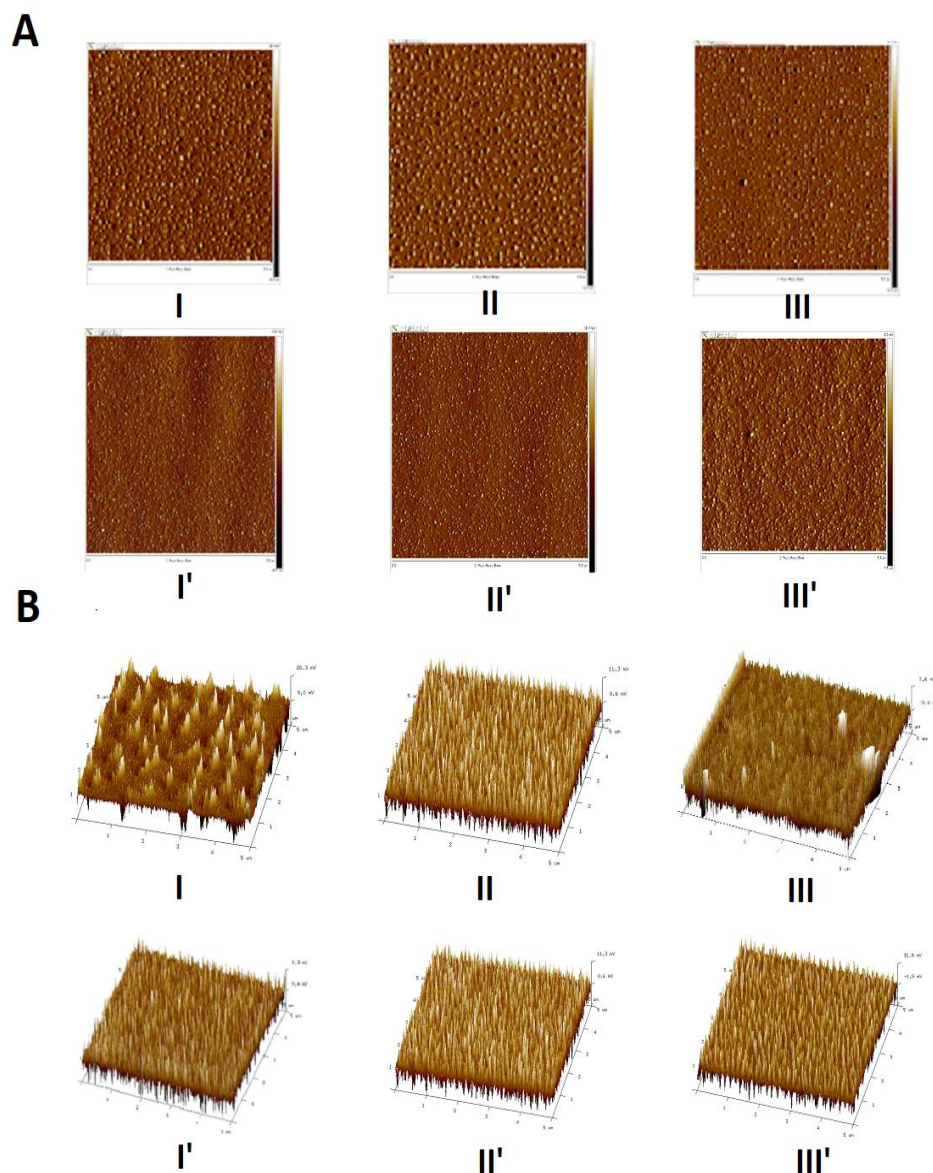
szorstkości powierzchni, a który omówiono w rozdziale 10-tym - parametr szorstkości Ra. Wartości Ra dla poszczególnych warstw zebrano w tab. 4.

Tab. 4. Parametr chropowatości (Ra) badanych powierzchni lakierniczych (wg [91]).

Stężenie 4-PBZ w lakierze [%]	Podłoże drukowe		
	<i>folia PE</i>	<i>papier</i>	<i>folia Al</i>
2	10,74	22,29	27,41
4,5	4,62	7,62	9,08

Jak wynika z otrzymanych danych Ra, w przypadku wszystkich zastosowanych podłoży poligraficznych chropowatość lakierowanej powierzchni zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia 4-PBZ w lakierze. Stąd też widoczny jest spadek wartości COF wynikający ze wzrostu stężenia 4-PBZ (patrz rys. 25) jest nie tylko efektem rosnącej twardości warstw polimerowych (wzrostu usieciowania warstwy polimerowej), ale także wzrostu gładkości ich powierzchni.

Wyniki pokazujące wpływ rodzaju materiału nośnego na chropowatość uformowanych warstw lakieru są mniej oczywiste. Wskazują, że najwyższą chropowatość wykazuje warstwa zaaplikowana na folii Al, która jest uznawana za najbardziej gładki poligraficzny materiał, spośród wszystkich zastosowanych w tym eksperymencie. Należy zauważyć, że folia Al w trakcie utwardzania lakieru działa jak powierzchnia lustra odbijając promieniowanie UV, przez co tworzona na niej warstwa lakieru otrzymuje podczas utwardzania wyższą dawkę energii niż warstwa tworzona na folii PE i papierze. Poza tym warto zauważyć, że metaliczny nośnik jest bardziej sztywny i nie poddaje się naprężeniom, które pojawiają się w warstwie lakieru podczas jej sieciowania, przez co pojawia się większą liczbę pęknięć (stąd większą szorstkość powierzchni lakieru na powierzchni folii Al). Przy wyższej zawartości 4-PBZ w lakierze, wpływ rodzaju podłoża na chropowatość powierzchni warstwy lakieru jest mniej wyraźny. Powyższe wnioski tłumaczą wyższą migrację fotoinicjatora z warstwy lakieru zdeponowanej na folii Al w odniesieniu do migracji z warstwy utworzonej na folii PE.

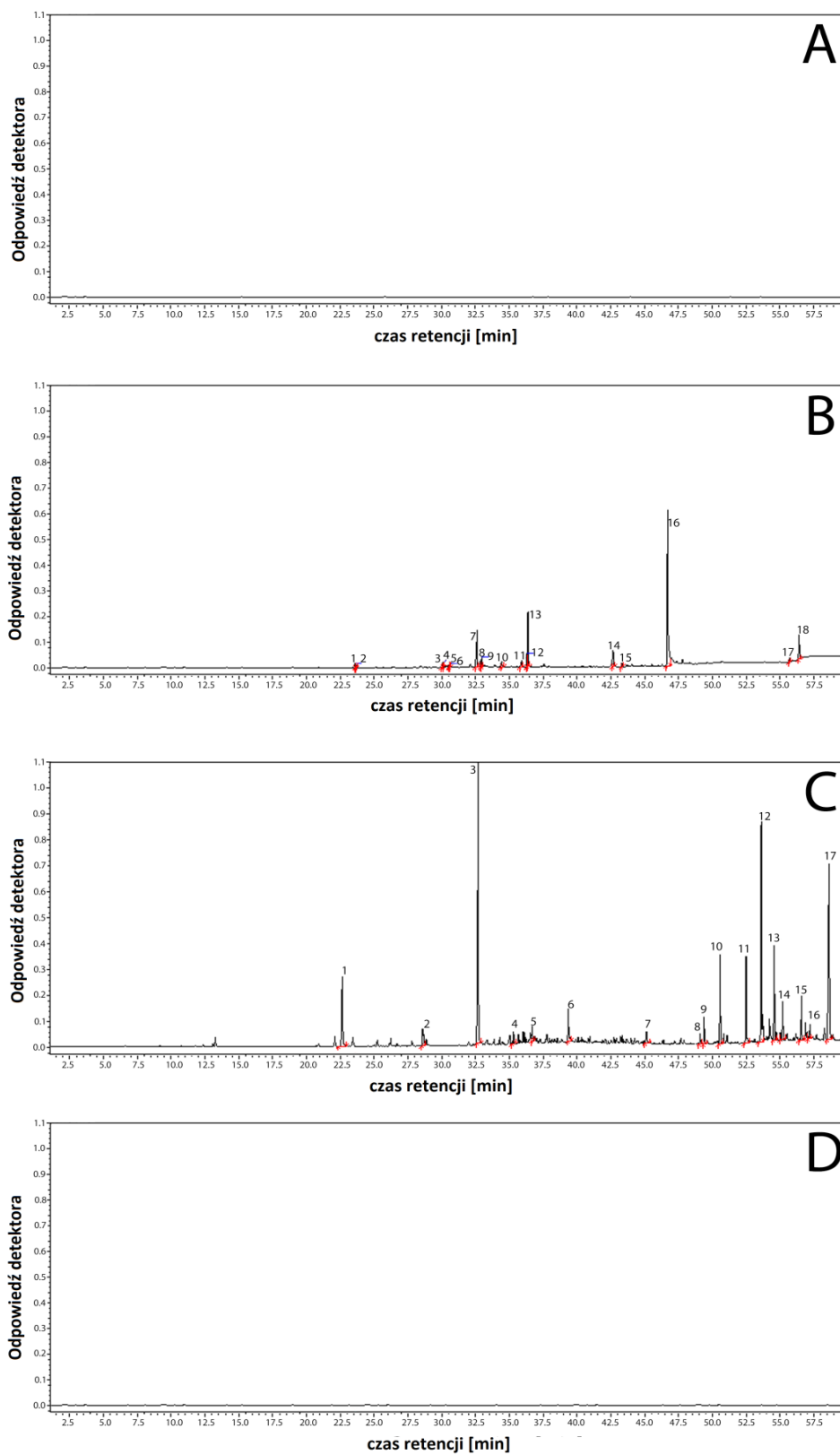


Rys. 26. Obrazy 2D (A) i 3D (B) AFM warstwy lakieru zawierającej 2% (I, II, III) i 4,5% (I', II', III') 4-PBZ i utworzone na folii PE (I i I'), papier (II i II') i folia Al (III i III') (wg [91]).

11.4. Badania etanolowych ekstraktów z materiałów opakowaniowych

Wyniki badań przedstawione w rozdziale 11.2 pokazały, że warstwy polimerowe utworzone na folii Al przy użyciu lakierów zawierających niskie stężenie 4-PBZ są, mimo „efektu lustra”, zbyt miękkie, (niewystarczająco usieciowane) co w konsekwencji uniemożliwiało oszacowanie ich COF (rys. 25A). Natomiast

w przypadku folii PE do utworzenia warstwy o odpowiednio wysokim COF wystarczył lakier o stosunkowo niskiej zawartości fotoinicjatora. Postanowiono zgłębić ten intrygujący fakt zakładając iż może być on związany z obecnością w folii PE związków (substancji wypełniających), które mają zdolność sieciowania lakieru albo stymulują (katalizują) działanie fotoinicjatora (4-PBZ). Aby stwierdzić ich obecność wszystkie trzy materiały opakowaniowe (papier, folię Al i folię PE) poddano procesowi ekstrakcji alkoholem etylowym, a uzyskane ekstrakty przebadano wykorzystując w analizie chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas. Przykładowe chromatogramy otrzymanych ekstraktów prezentuje rys. 27. Wskazują one, że w ekstraktach z papieru i folii PE znajduje się wiele związków. Nazwy chemiczne głównych składników tych dwóch ekstraktów zebrano w tab. 5. Wyszczególnione przez pogrubienie związki chemiczne w tab. 5 należą do trzech grup przeciwutleniaczy (*), fotouczulaczy (***) oraz fotoinicjatorów (***)).



Rys. 27. Chromatogramy GC/MS 95% etanolu (A), oraz etanolowych ekstraktów z papieru (B), folii PE (C), z folii Al (D) (wg [91]).

Tab. 5. Główne składniki ekstraktów etanolowych z folii PE i papieru (wg [91]).

nr piku	<i>Papier</i>	<i>folia PE</i>
1	epoksyd cis-Z- α -bisabolenu	2,4-di-tert-butylofenol * / **
2	7-oksabicyklo [4.1.0] heptan, 1-metylo-4- (2-metyloksiranyl) -	ester 2-benzoilowy kwasu benzoesowego ** / ***
3	heksametylen diakrylanu	tetradekanal
4	Sclareolid	ester benzylodimetylosililowy kwasu walproinowego **
5	(+) - (Z) –lipipinan	12-metylo-tridekanaan i-propylu
6	Retinal	mirystynian izopropylu
7	3,17-dimetoksypregna-2,4-dien-20-on	ester metylowy kwasu heksadekanowego
8	stigmast-5-en, 3. beta-metoksy-	ester metylowy kwasu 3,5-bis (1,1 dimetyloetylo) -4-hydroksy benzenopropanowego * / **
9	kwas 10,12,14-nonakosatrinowy	ester etylowy kwasu 3,5-bis (1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksy benzenopropanowego * / **
10	stigmasta-5,22-dien-3-ol, octan, (3. beta) -	heksadekanal
11	kampestrol	ester metylowy kwasu 6-oktadecenowego (Z)
12	gamma.-sitosterol	stearynian metylu
13	lupeol	izostearynian metylu
14	handianol	akrylan (3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo) butylu * / **
15	aldehyd betulinowy	ftalan diizooktylu * / **
16	stigmasta-3,5-dien-7-on	erucylamid
17	acetylowany aldehyd betulinowy	fenol, 2,4-bis (1,1-dimetyloetylo) -, fosforyn (3: 1) * / **
18		tris (2,4-di-tert-butylofenylo) fosforan * / **

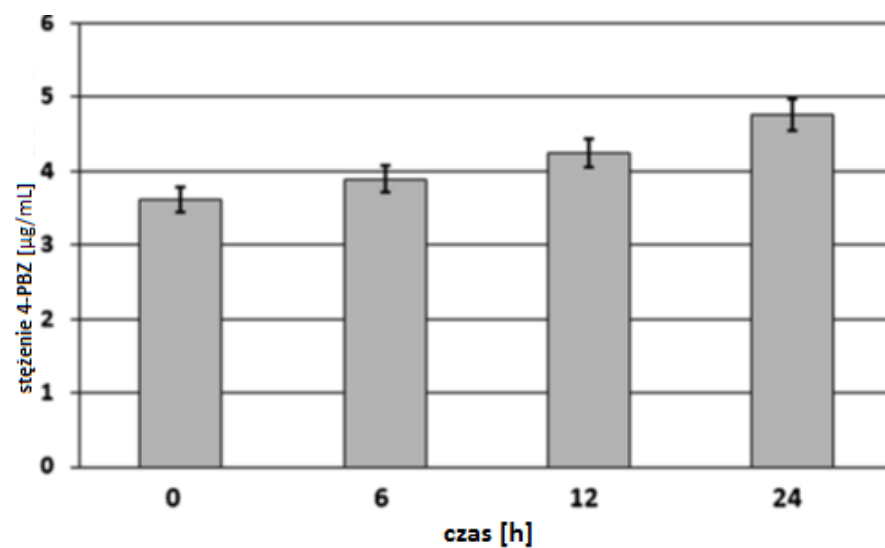
Nie jest wykluczone, że składniki te mogą dodatkowo sieciować warstwę poligraficznego lakieru lub katalizować proces jej sieciowania przez 4-PBZ. Jak widać z tab. 5, podłoże papierowe nie zawiera takich składników, przez co wymagane jest większe stężenie 4-PBZ w lakierze, aby uzyskać warstwę polimerową o odpowiednich właściwościach fizycznych na tym nośniku.

W kontekście powyższej dyskusji warto zauważyć, że znacznie niższy stopień migracji 4-PBZ z warstw lakieru utworzonych na folii PE może wynikać nie tylko z mniejszej ilości pęknięć lakierowych powierzchni utworzonych na tym nośniku (co

zauważono w rozdz. 11.3), ale też z większego usieciowania lakierowych warstw wynikającego z obecności w folii PE składników stymulujących sieciowanie.

11.4.1. Wpływ czasu ługowania folii PE na stopień migracji 4-PBZ z utworzonej na niej warstwy lakierowej

W celu weryfikacji hipotezy twierdzącej, że składniki folii PE wywołują wzrost stopnia usieciowania warstwy lakieru, postanowiono sprawdzić czy i jak zmienia się stopień migracji 4-PBZ z utwardzonych warstw lakieru, które zostały utworzone na PE foliach ługowanych wstępnie 95 % etanolem przez różny okres czasu w celu usunięcia ich dodatków. W eksperymencie tym zastosowano lakier zawierający w swoim składzie 3% 4-PBZ. Wyniki tego eksperymentu prezentuje diagram na rys. 28.



Rys. 28. Ilość ekstrahowanego 4-PBZ z warstwy lakieru utworzonego na folii PE po jej ługowaniu przez różny czas 95% etanolem (wg [91]).

Analizując powyższe wyniki, można jednoznacznie stwierdzić, że im dłuższy jest czas ługowania folii PE tym większy jest stopień migracji 4-PBZ z utworzonej na folii PE warstwy lakieru do żywności. Zależność z rys. 28. można wytłumaczyć spadkiem stopnia usieciowania warstwy lakieru wynikającym ze spadku stężenia dodatków w ługowanej folii PE. Wniosek ten wydaje się jeszcze bardziej prawdopodobny jeśli weźmie się pod uwagę parametry szorstkości powierzchni utrwalonego lakieru na powierzchni folii PE przed i po jej 24 godzinnym ługowaniu (patrz tab. 6). Wynika z nich, że proces ługowania tylko w nieznacznym stopniu zwiększył szorstkość powierzchni samego lakieru. Biorąc pod uwagę wyniki zaprezentowane w rozdziale 10 trudno byłoby przyjąć, że tak niewielki wzrost szorstkości powierzchni lakieru powoduje wzrost migracji fotoinicjatora aż o ok. 30% (porównaj dane z rys. 27).

Tab. 6. Parametr chropowości (Ra) dla powierzchni folii PE przed i jej ługowania 95% etanolem (wg [91]).

Nazwa próbki	Ra
<i>folia PE nieługowana</i>	9.11
<i>folia PE ługowana (24h)</i>	10.27

Na podstawie otrzymanych wielkości Ra widoczny jest wpływ zawartości składników folii PE na stopień migracji fotoinicjatora 4-PBZ z utrwalonej promieniowaniem UV warstwy lakierowej. Mając na uwadze powyższe wyniki w dalszej części niniejszej pracy postanowiono sprawdzić czy, dawka zastosowanego promieniowania UV, przy jednoczesnej zmianie zastosowanego podłoża poligraficznego mają wpływ na wybrane właściwości poliakrylowych powłok poligraficznych, a także na stopień migracji fotoinicjatora 4-PBZ.

12. Wpływ dawki promieniowania na wybrane właściwości poliakrylowych poligraficznych powłok utworzonych na różnych rodzajach podłoży

Jak wcześniej wspomniano, podłoża drukowe to wszelkiego rodzaju materiały przeznaczone do zadrukowywania przy zastosowaniu drukowych farb oraz lakierów. Do najczęściej stosowanych podłoży drukowych, wykorzystywanych w branży poligraficznej i opakowaniowej zalicza się wszelki papier, (o różnej gramaturze), karton, a także folie PE, PP, czy też folie metaliczne (np. folia Al). Biorąc pod uwagę wyniki z rozdziału 10, w którym zaprezentowano i przedyskutowano wpływu dawki promieniowania UV na stopień migracji fotoinicjatora (4-PBZ) z lakieru utrwalonego na folii Al jako podłożu drukowym postanowiono sprawdzić jaki jest wpływ dawki promieniowania UV na stopień migracji tego samego fotoinicjatora z lakieru o składzie „A” (patrz rozdz. 4.), utrwalonego na innych podłożach drukowych. W badaniach zastosowano następujące podłoża drukowe:

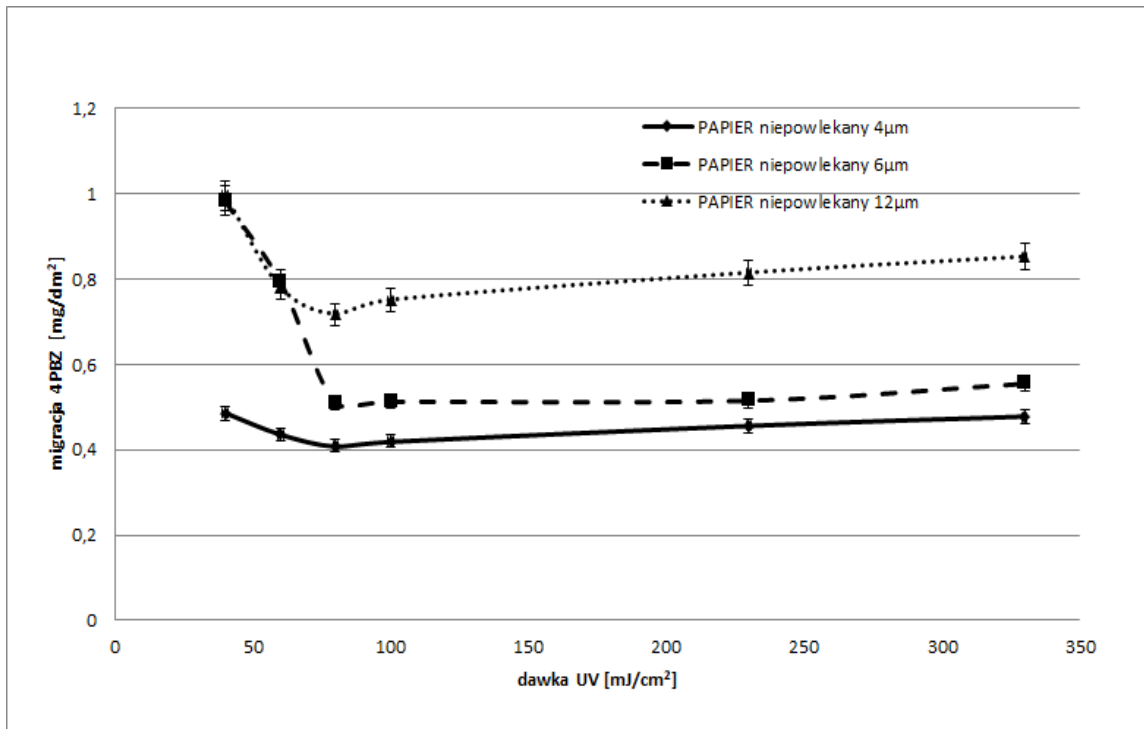
- papier o gramaturze 80 g/m² (niepowlekany),
- papier o gramaturze 230 g/m²,
- papier o gramaturze 280 g/m²,
- folia PE,
- folia PP,
- folia Al,

na których utworzono warstwy poliakrylowego lakieru o grubościach 4, 6 oraz 12 µm. W badaniach tych posłużono się tylko jednym płynem modelowym - 95% roztworem etanolu (płyn modelowy D2), który jest symulantem tłuszczowych produktów spożywczych (patrz rozdz. 4.).

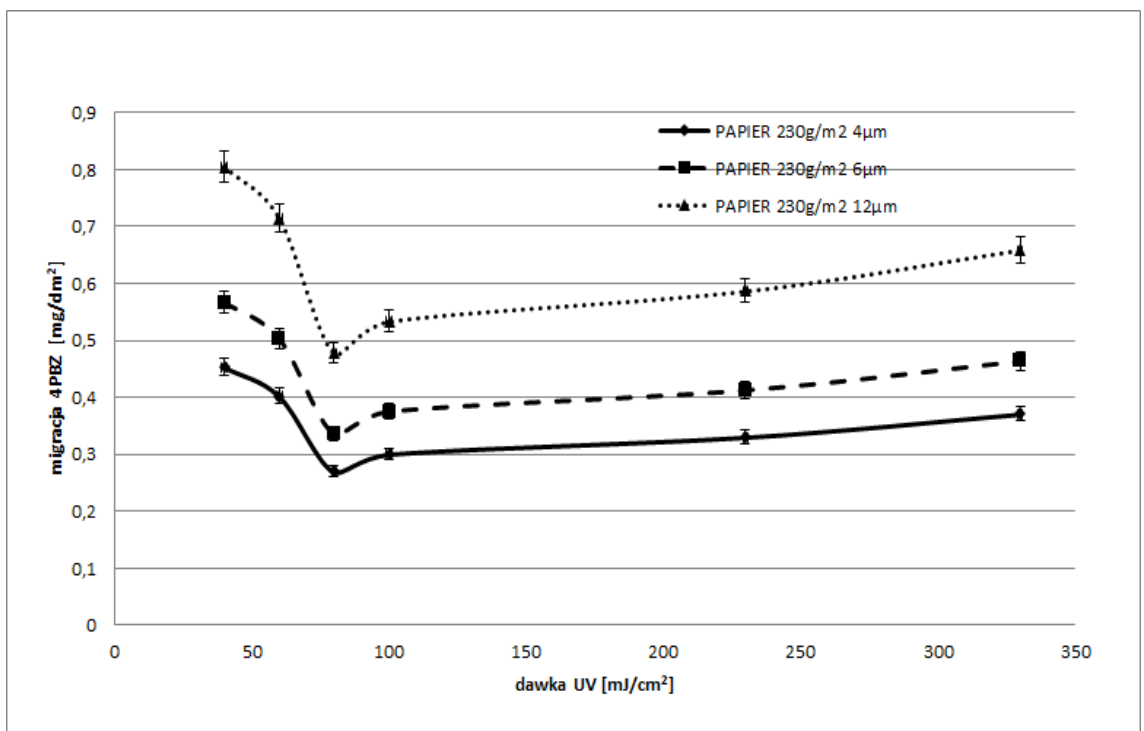
12.1. Wpływ dawki promieniowania na stopień migracji 4-PBZ z warstwy poliakrylowego lakieru utrwalonego na wybranych podłożach drukowych

Wpływ dawki promieniowania UV na stopień migracji 4-PBZ z poliakrylowych warstw lakierów utrwalonych na poszczególnych materiałach drukowych prezentują rys. 29-34. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że wyniki dotyczące migracji tego fotoinicjatora z 6 µm poliakrylowej warstwy lakieru utrwalonych na folii Al były już

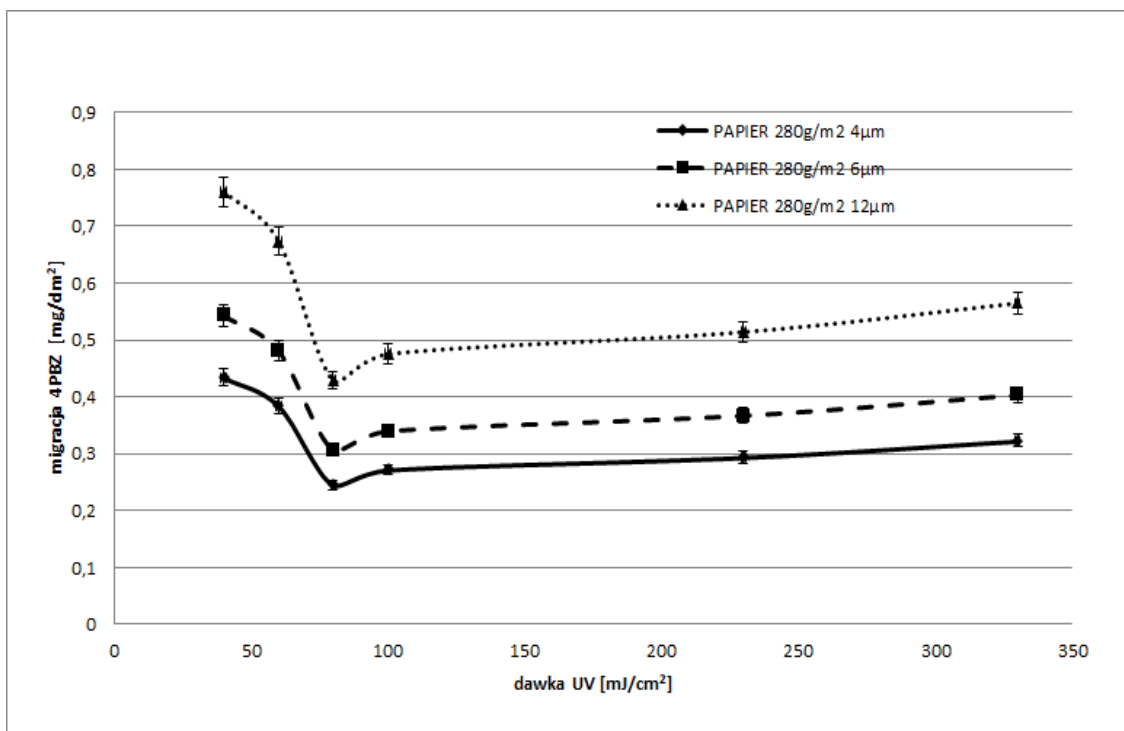
dyskutowane w rozdziale 10, ale dla wygody porównania danych zostały one na rys. 33 powtórzone.



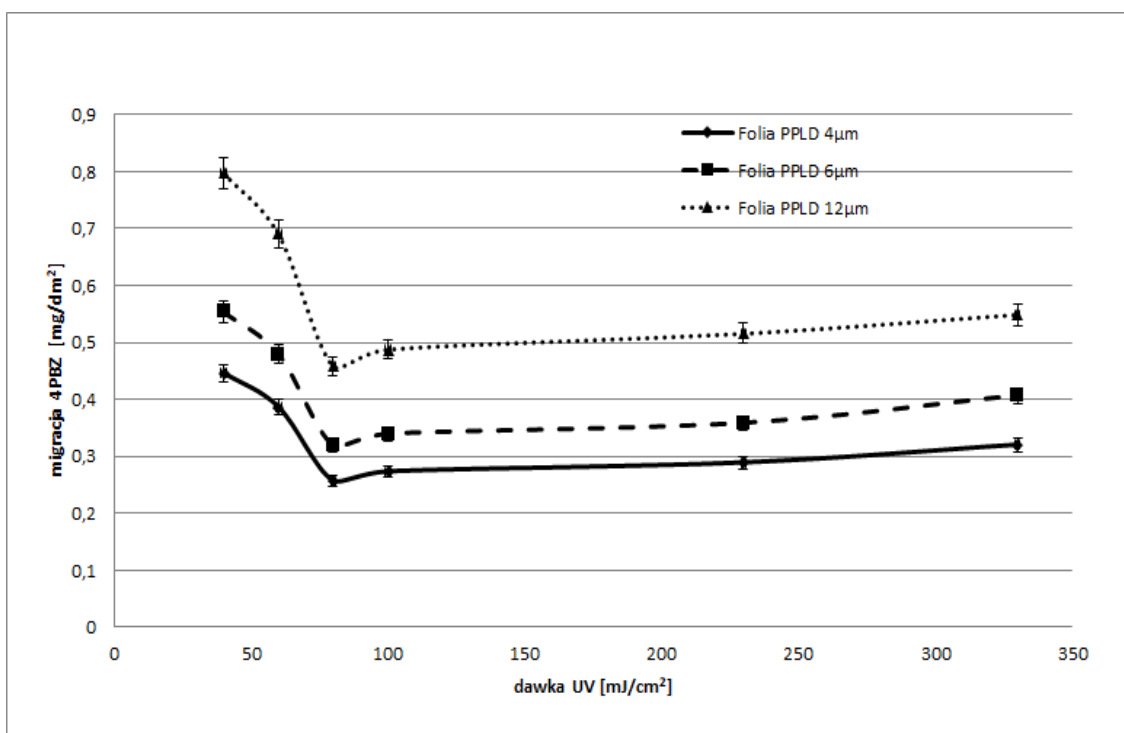
Rys. 29. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na papierze niepowlekanym do 95 % etanolu.



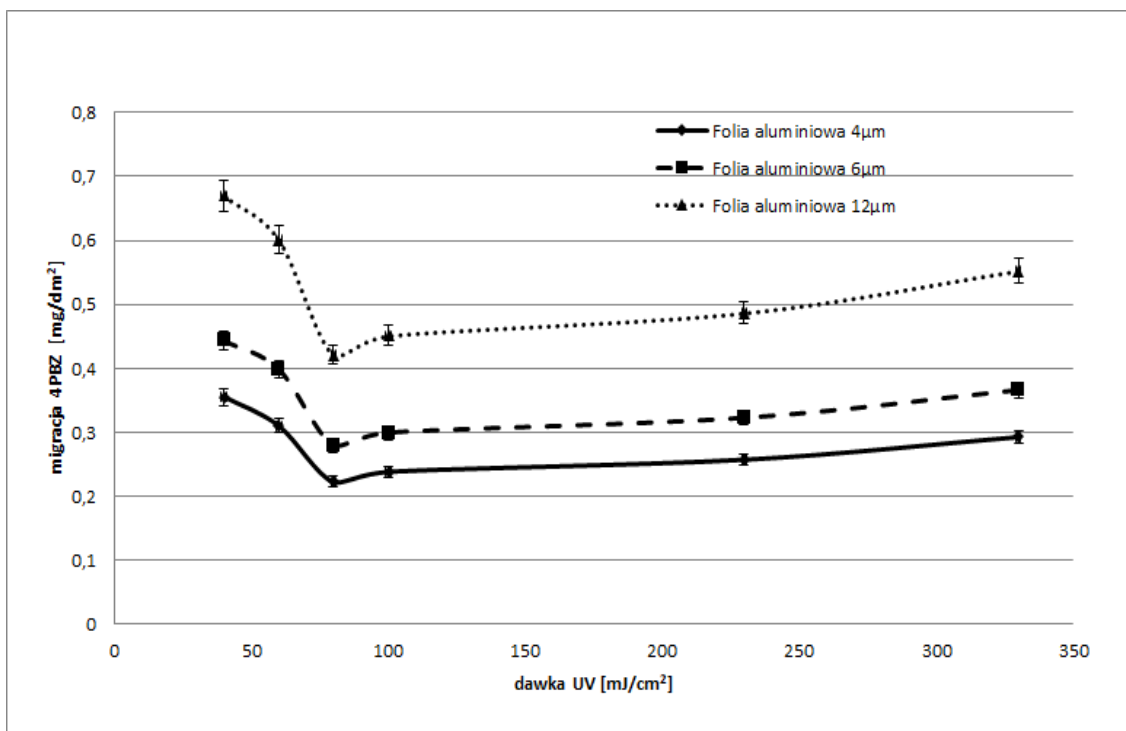
Rys. 30. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na papierze o gramaturze 230 g/m² do 95 % etanolu.



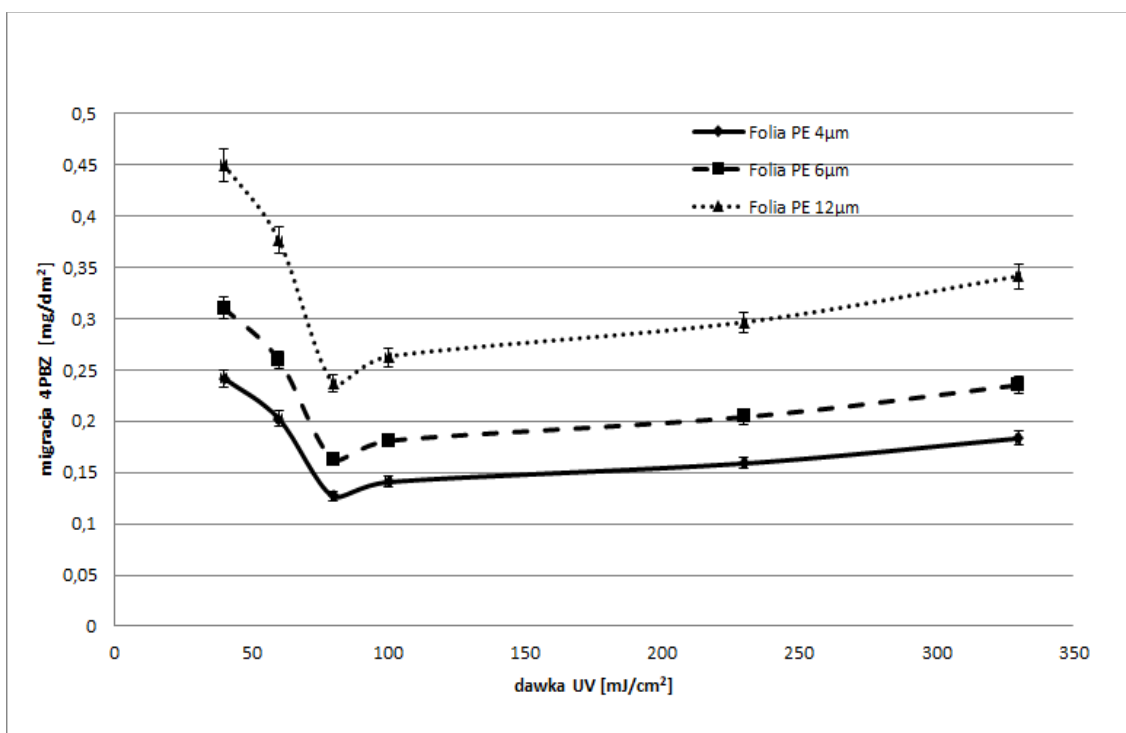
Rys. 31. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na papierze o gramaturze 280 g/m² do 95 % etanolu.



Rys. 32. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na folii PPLD do 95 % etanolu.



Rys. 33. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na folię Al do 95 % etanolu.



Rys. 34. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na folię PE do 95 % etanolu.

Na podstawie przedstawionych wyżej zależności można wyciągnąć dwa podstawowe wnioski:

- w przypadku wszystkich zastosowanych podłoży poligraficznych, na których utworzono lakierową warstwę, wzrost dawki promieniowania UV prowadzi początkowo do spadku, a następnie wzrostu stopnia migracji 4-PBZ;
- poziom migracji 4-PBZ oraz intensywność zaobserwowanych zmian zależy od grubości utworzonej lakierowej warstwy i rodzaju materiału drukowego.

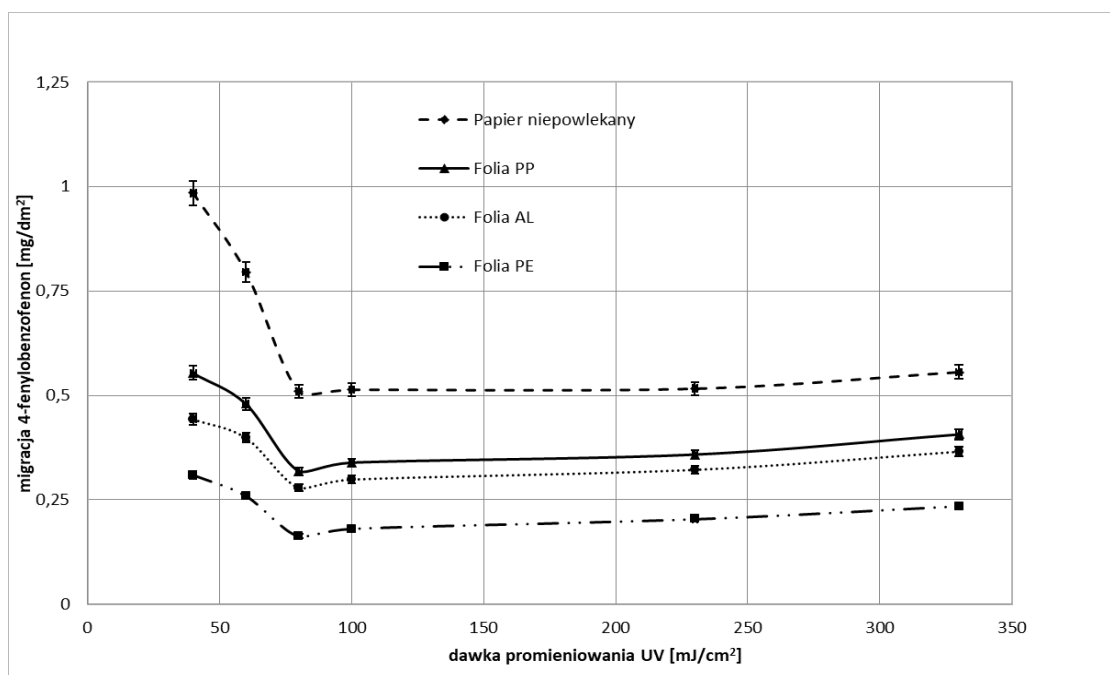
Jeśli chodzi o drugi wniosek to największy poziom migracji obserwuje się w przypadku 12 μm , a najmniejszy w przypadku 4 μm warstwy. Wpływ grubości warstwy lakierowej powłoki na wielkość migracji 4-PBZ nie jest zaskakujący i można go tłumaczyć większą ilością fotoinicjatora w 12 μm niż w 4 μm warstwie lakierowej. Jak podkreślano wcześniej, podczas utrwalania, zużywana jest tylko część fotoinicjatora. W 12 μm warstwie po procesie jej utrwalenia obecna jest większa ilość nieprzereagowanego fotoinicjatora.

W drugim wniosku zauważa się też, że poziom migracji 4-PBZ oraz intensywność zaobserwowanych zmian zależy także od rodzaju materiału drukowego. Aby lepiej to zobrazować, na dwóch oddzielnych wykresach zebrano zależności prezentujące wpływ dawki UV na stopień migracji fotoinicjatora z 6 μm warstw lakieru utworzonych na poszczególnych podłożach (papier niepowlekany i folie PE, PP i Al - rys. 35 oraz wszystkie rodzaje papieru, powtarzają papier niepowlekany – rys. 36). Jak widać, największa migracja 4-PBZ jest obserwowana w przypadku lakieru zdeponowanego na papierze niepowlekanym, a najmniejsza z lakieru na folii PE. Wydaje się, że migracja z lakieru zdeponowanego na folii PP powinna być zbliżona do wartości migracji z lakieru na folii PE. Otrzymane wyniki wskazują jednak, że wartość migracji z warstwy lakierowej utworzonej na folii PP w porównaniu do warstwy utworzonej na folii PE jest dwa razy większa. Może to wynikać z większej sztywności folii PP względem folii PE, oraz mniejszej zawartości w jej kompozycji związków chemicznych przyspieszających polimeryzację warstwy lakierowej (patrz rozdział 11.4).

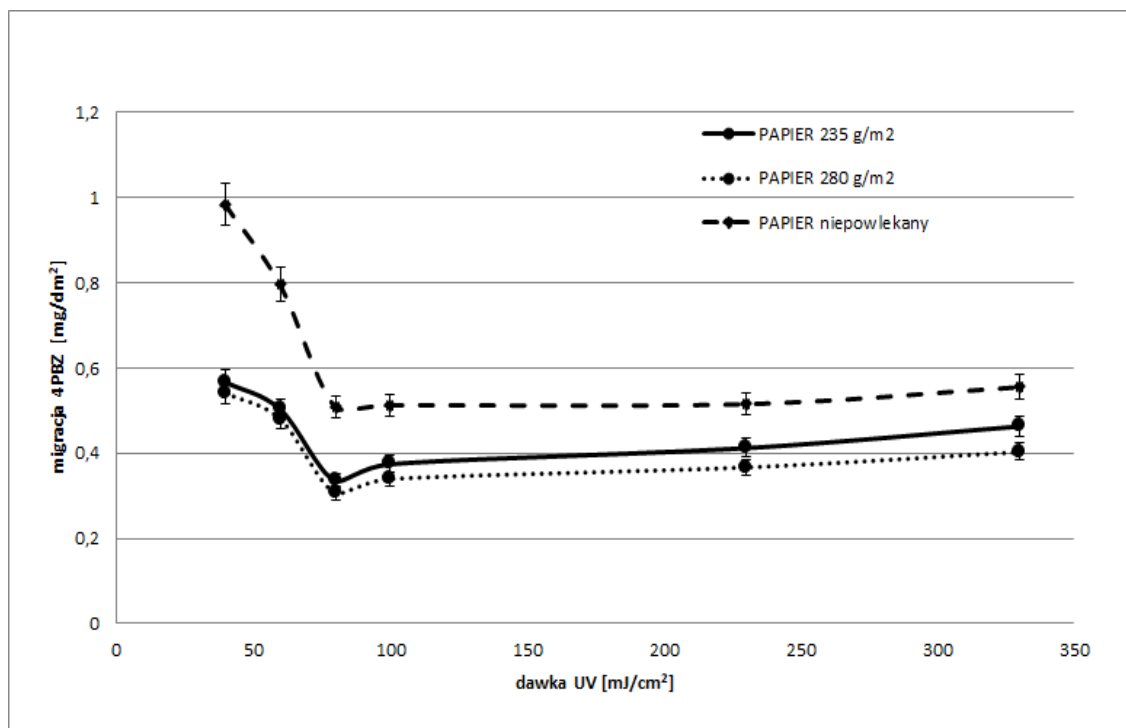
Większy stopień migracji z lakierowej warstwy utworzonej na papierze o gramaturze 235 g/m^2 w porównaniu do warstwy na papierze o gramaturze 280 g/m^2 może wynikać z różnic w strukturze obu materiałów (objętości właściwej). Jak wynika z rozdziału 11, migracja fotoinicjatora z lakieru zdeponowanego na powierzchni papieru jest znacznie wyższa niż z lakieru zdeponowanego na folii Al czy PE. Zaprezentowane na rys. 35

wyniki potwierdzają tę obserwację. Jak zauważono w rozdziale 11, zwiększona migracja fotoinicjatora z lakieru na papierze jest najprawdopodobniej efektem zarówno migracji fotoinicjatora z powierzchni lakier/płyn modelowy jak też drogą pośrednią poprzez papier, który jest łatwo penetrowalny przez płyn modelowy. Widoczne na rys. 36 różnice w migracji 4-PBZ z warstw lakieru utworzonych na papierze o różnej gramaturze najprawdopodobniej są wynikiem różnej zdolności migracji zastosowanego fotoinicjatora i płynu modekowego przez te różnie przenikalne papierowe materiały (druga wymieniona droga).

Kończąc rozważania na temat drugiego wniosku warto zauważyć, że analogiczną dyskusję można przeprowadzić w oparciu o dane dotyczące wpływu dawki promieniowania UV na stopień migracji fotoinicjatora z warstw o innych grubościach, 4 i 12 μm .



Rys. 35. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 μm warstwy lakieru utworzonej na podłożach drukowych do 95 % etanolu.



Rys. 36. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 μm warstwy lakieru utworzonej na podłożach papierowych do 95 % etanolu.

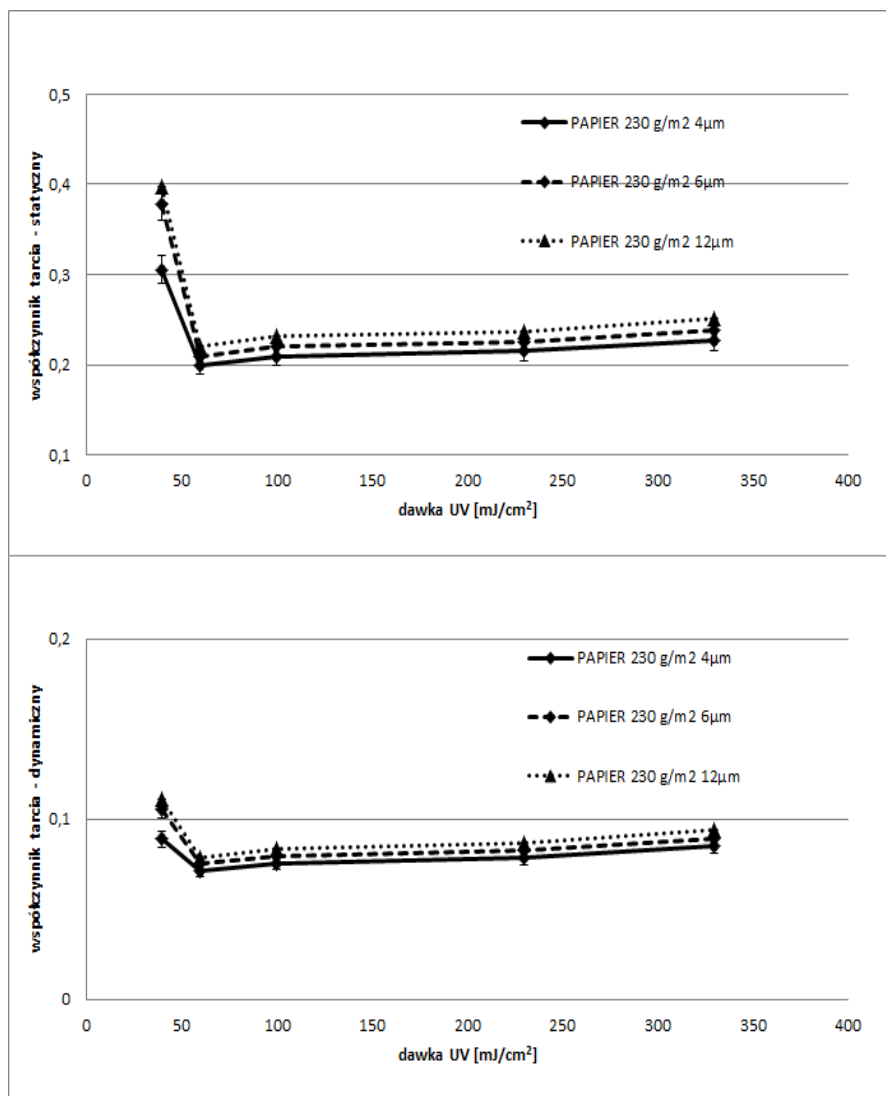
Co się tyczy pierwszego wniosku (tj. wzrost dawki promieniowania UV prowadzi początkowo do spadku a następnie do wzrostu migracji fotoinicjatora 4-PBZ z utrwalonych warstw lakierowych), należy zauważyć, że potwierdza on wyniki badań zaprezentowane i omówione w rozdziale 10. W rozdziale tym wykazano, że zmianę migracji fotoinicjatora w efekcie zmiany dawki UV należy też wiązać ze zmianą chropowatości powierzchni utrwalonego lakieru. Tak więc różnice w poziomach migracji 4-PBZ z lakierowej warstwy utworzonej na poszczególnych podłożach mogą wynikać także z różnej chropowatości powierzchni tych warstw. W celu sprawdzenia powyższej sugestii, postanowiono sprawdzić jaki jest wpływ dawki UV na statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia (COF) oraz obraz AFM poligraficznych warstw lakieru utworzonych na poszczególnych podłożach drukowych.

12.2. Wpływ dawki promieniowania UV na statyczny i dynamiczny COF poligraficznych warstw utworzonych na stosowanych materiałach drukowych

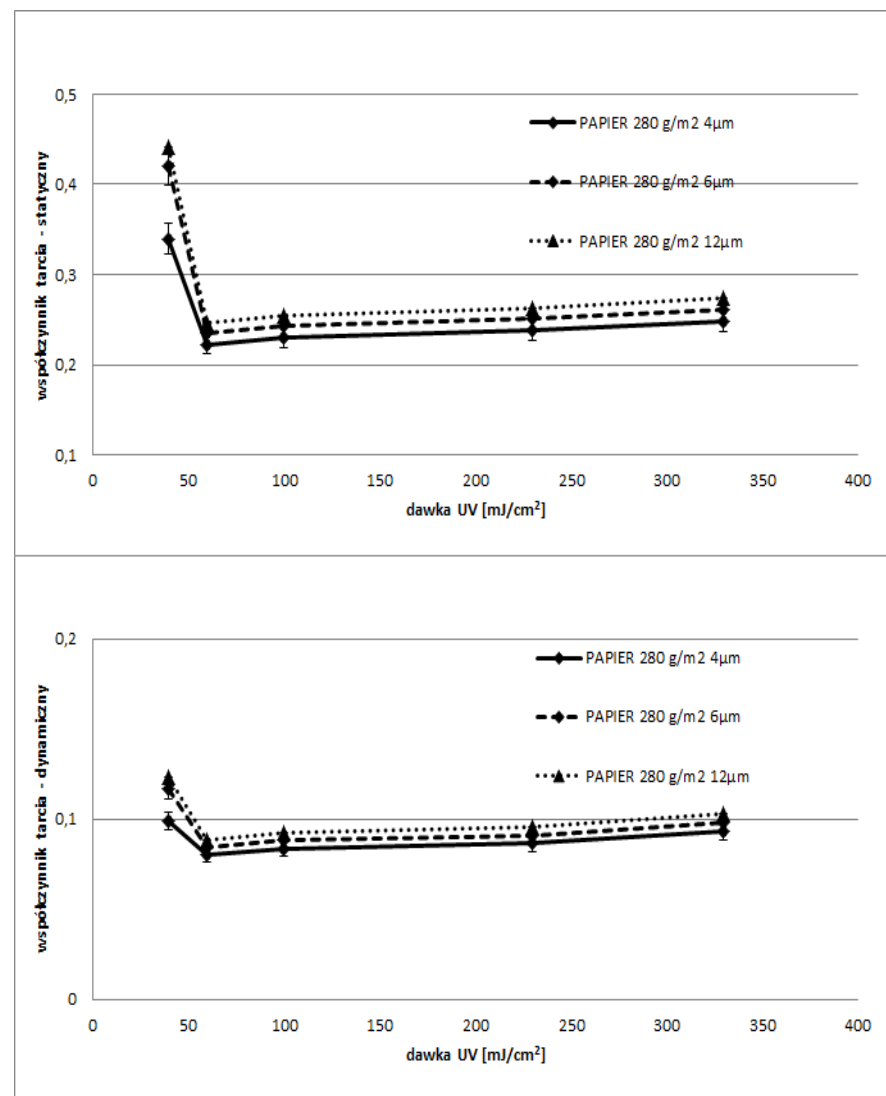
Wpływ dawki promieniowania UV na statyczny (A) i dynamiczny (B) COF 4 μm (linia ciągła), 6 μm (linia przerywana) i 12 μm (linie kropkowana) warstwy lakieru zdeponowanego na papierach powlekanych o gramaturze 235 g/m^2 , i 280 g/m^2 , papierze niepowlekany (gramatura 80 g/m^2), foli AL, foli PE, i foli PP przedstawiono odpowiednio na rys. 37-42.

Z przytoczonych wykresów widać, że wzrost dawki UV powoduje gwałtowny spadek wartości COF, która, powyżej energii 80 mJ/cm^2 , zaczyna minimalnie wzrastać, ale w sposób statystycznie nie istotny. Warto też zauważyć, że w przypadku wszystkich podłoży wartości COF warstw polimerowych o grubości 12 μm są nieco wyższe niż warstw cieńszych 6 i 4 μm . Choć różnice te nie są istotne statystycznie, ale najprawdopodobniej są efektem różnej twardości tych warstw – grubsza warstwa jest bardziej miękka - słabiej usieciowana. Uzyskane dane wskazują, że najwyższe wartości COF wykazują lakiery utworzone na papierze niepowlekany, a najniższe na folii PE. W tym ostatnim przypadku lakier jest najprawdopodobniej najsilniej usieciowany co sugerują przedstawione i przedyskutowane w rozdziale 11.4 wyniki dowodzące prawdopodobnego wpływu składników wypełniających folię PE na stopień usieciowania warstwy.

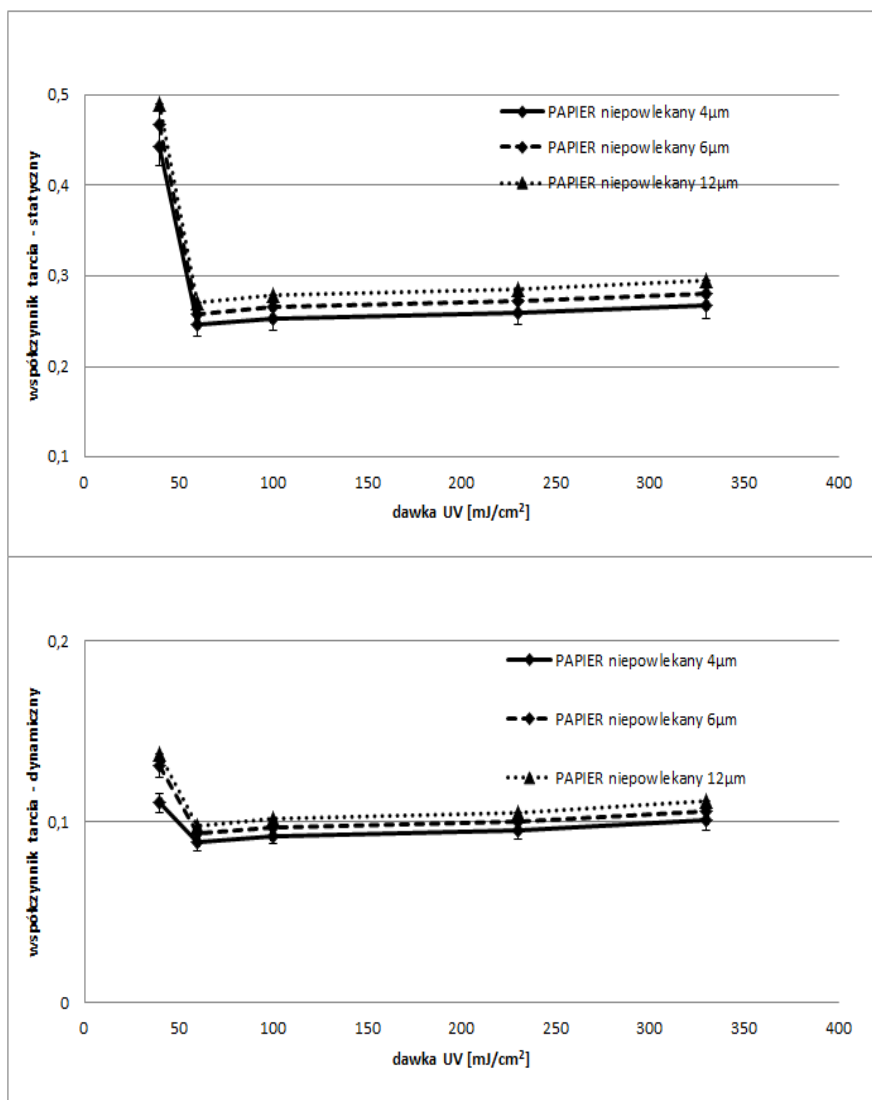
Analizując wpływ dawki UV na wartości COF warstw lakierów utworzonych na różnych podłożach trudno jest wyciągnąć jednoznaczne wnioski co do wpływu dawki UV na chropowatość powierzchni poszczególnych warstw. Chropowatość powierzchni zależy bowiem nie tylko od dawki, ale także od rodzaju podłoża. Dlatego postanowiono powierzchnie utworzonych warstw obrazować przy pomocy mikroskopu AFM.



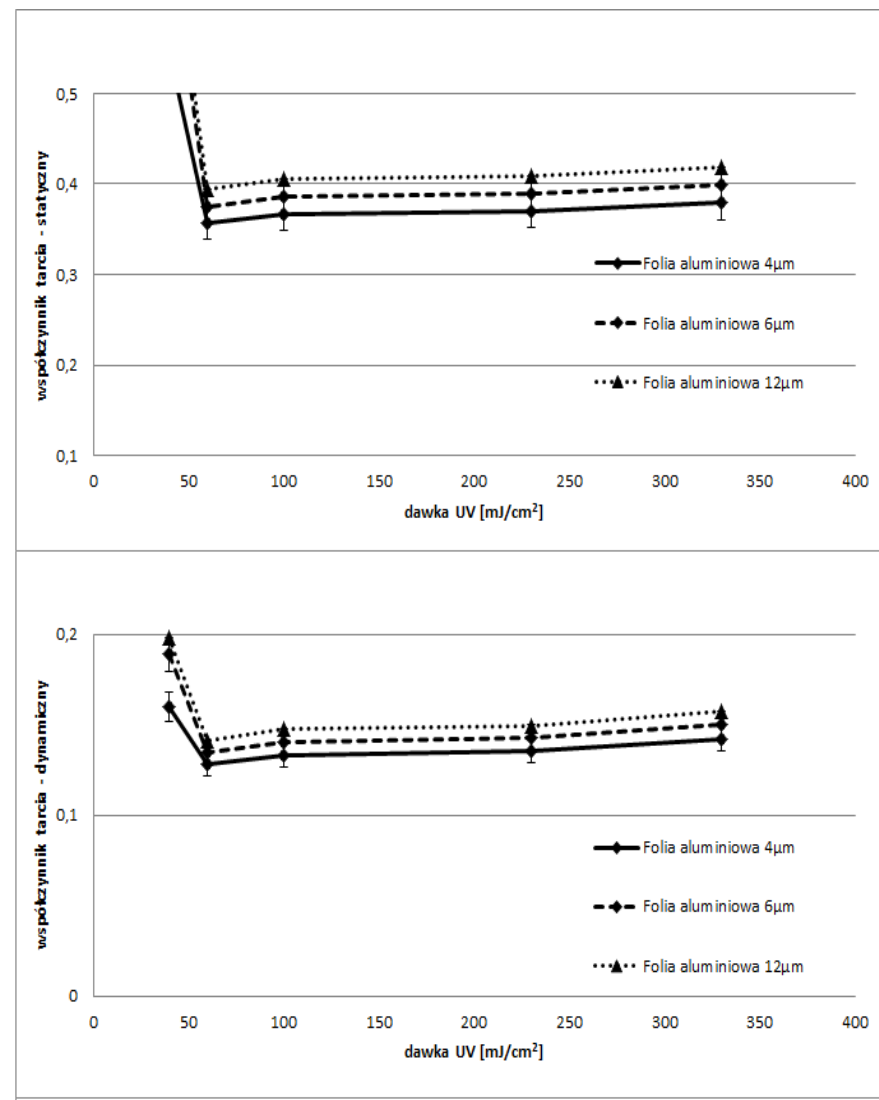
Rys. 37. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na papierze o gramaturze 230 g/m².



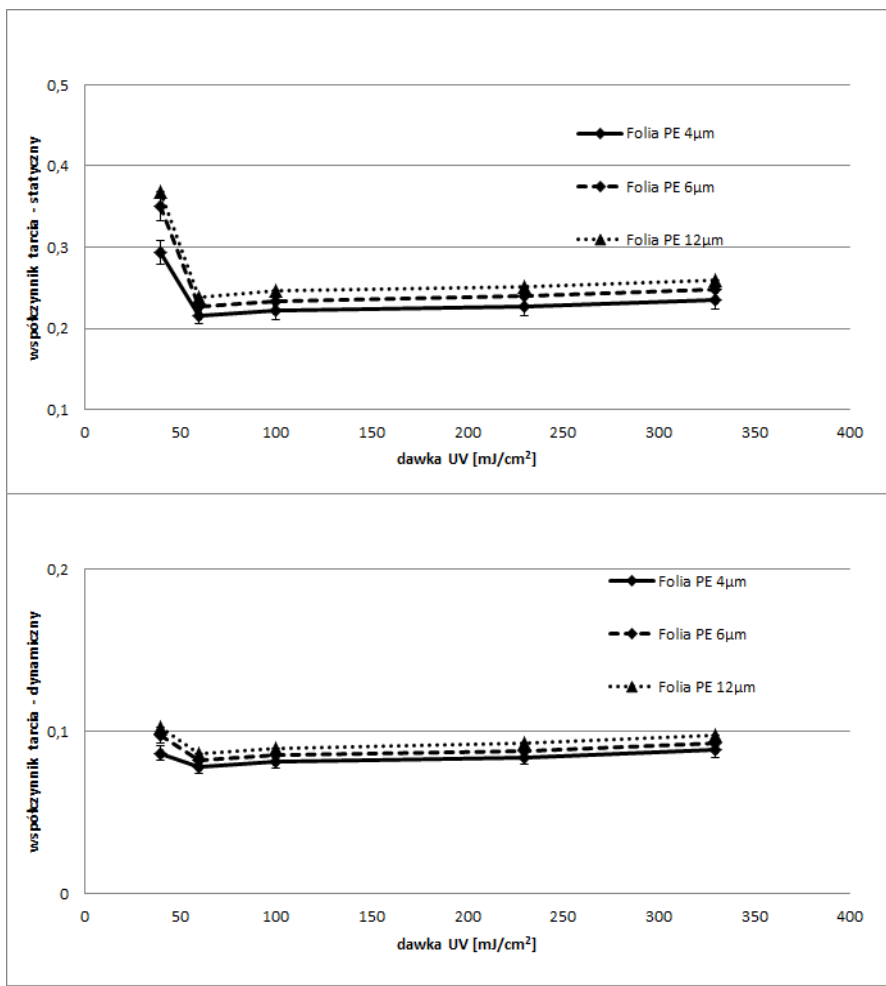
Rys. 38. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na papierze o gramaturze 280 g/m².



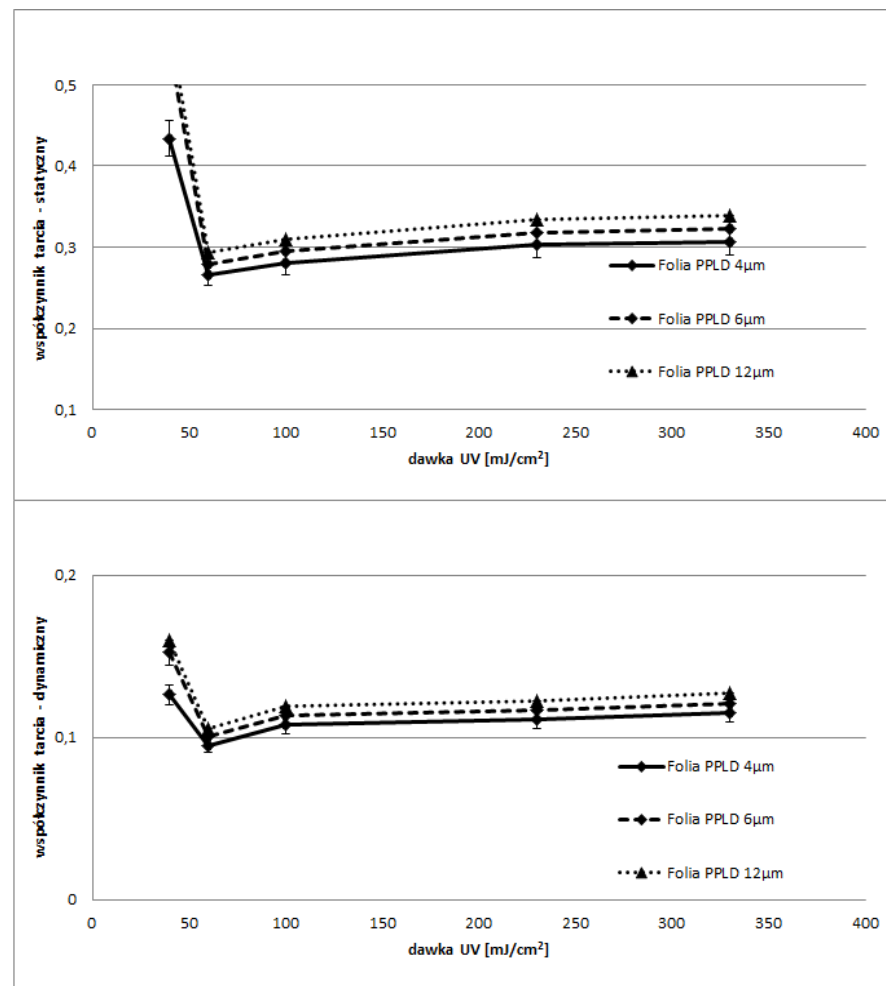
Rys. 39. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na papieru niepowlekanego.



Rys. 40. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na folii Al.



Rys. 41. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na folii PE.

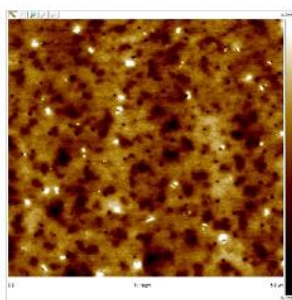


Rys. 42. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na folii PP.

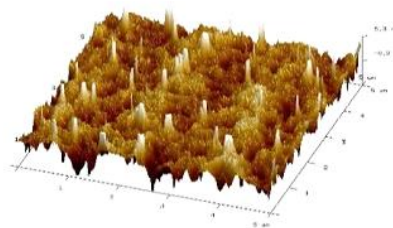
12.3. Wpływ dawki promieniowania UV na obraz AFM powierzchni poligraficznych warstw utworzonych na stosowanych materiałach drukowych

Rys. 43-46 przedstawia obrazy (2D i 3D) AFM 6 μm warstw lakieru poliakrylowego utworzonych na papierze niepowlekanym (gramatura 80 g/m^2), folii Al, PP i PE i utrwalonych następującymi dawkami promieniowania UV 40, 80, 230 i 330 mJ/cm^2 .

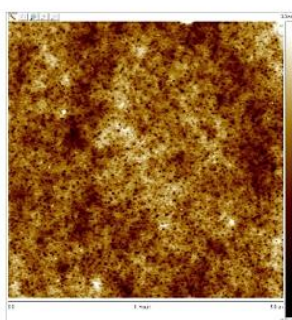
Jak wynika z przedstawionych obrazów AFM, powierzchnie wszystkich badanych warstw lakieru na podłożach drukowych są szorstkie. Jak podkreślono w rozdziale 10, w porównywaniu obrazów AFM chropowatych powierzchni bardzo pomocny jest parametr chropowatości R_a . Wpływ dawki promieniowania na wartości (R_a) lakierowych warstw utworzonych na badanych podłożach podane są w postaci wykresów na rys. 47 i rys. 48.



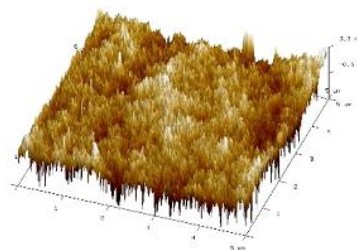
A



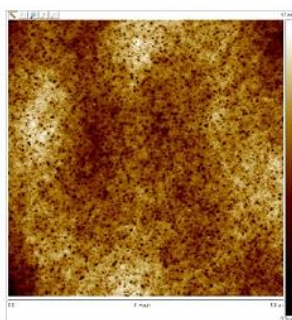
A'



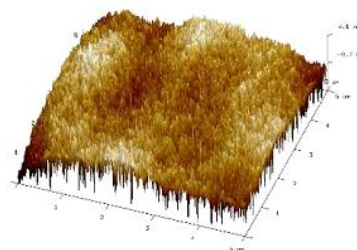
B



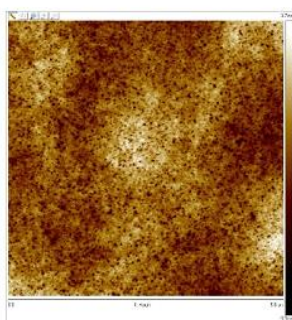
B'



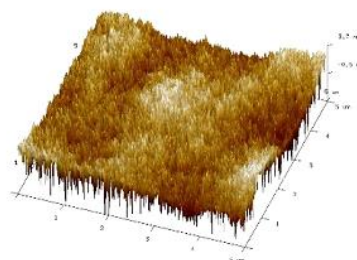
C



C'

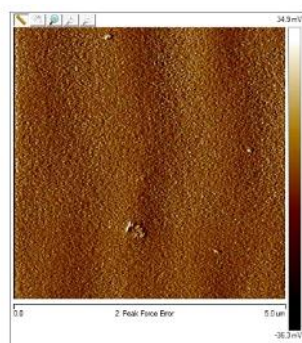


D

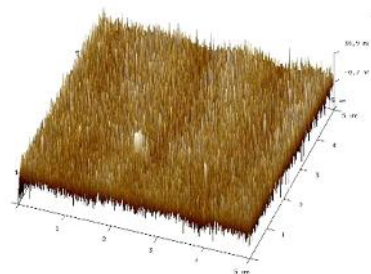


D'

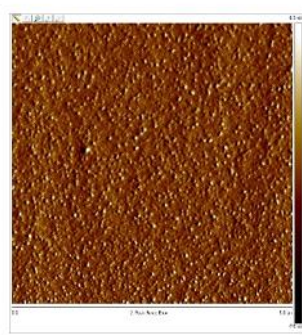
Rys. 43. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na papierze niepowlekanym utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2 .



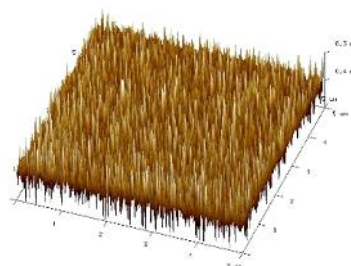
A



A'



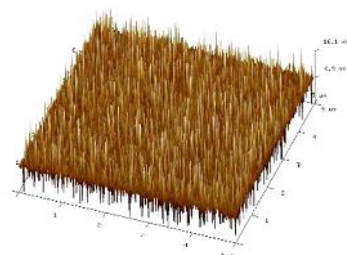
B



B'



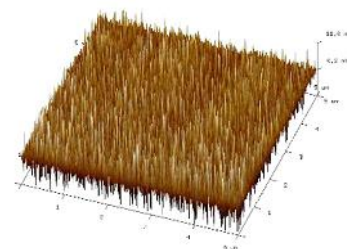
C



C'



D

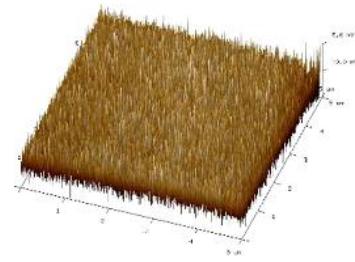


D'

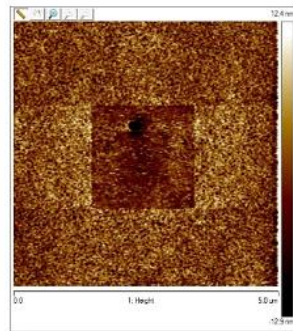
Rys. 44. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na folii PE utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2 .



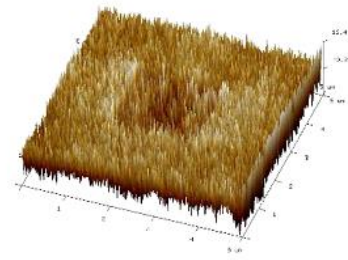
A



A'



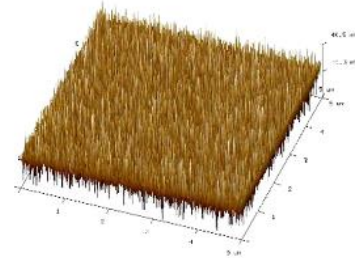
B



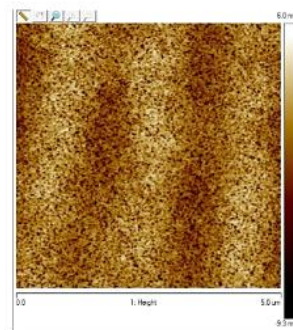
B'



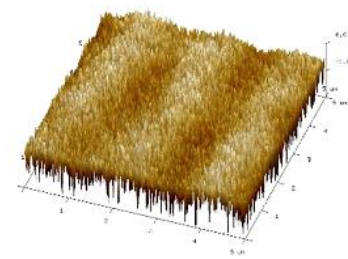
C



C'



D

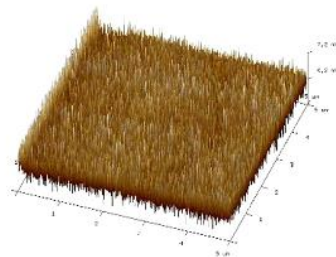


D'

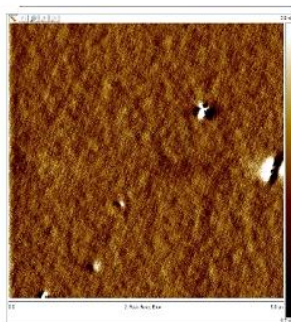
Rys. 45. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na folii Al utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2 .



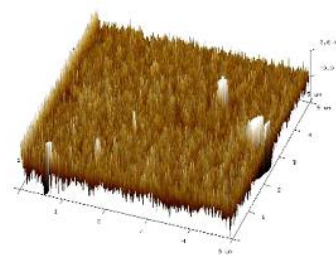
A



A'



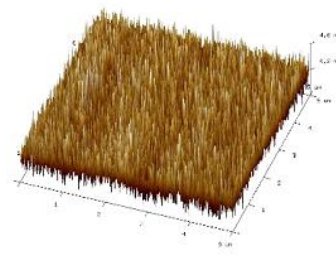
B



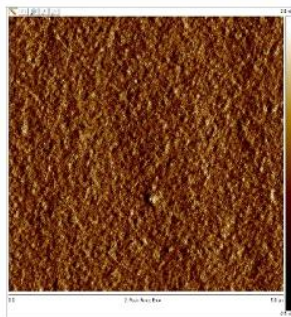
B'



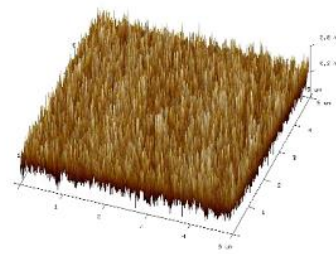
C



C'

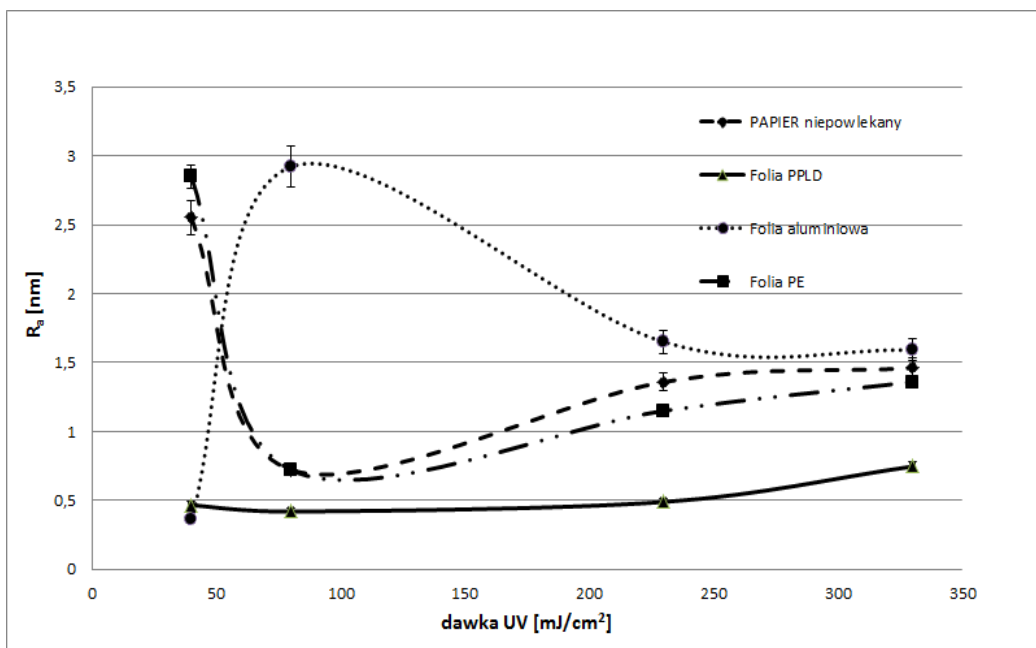


D

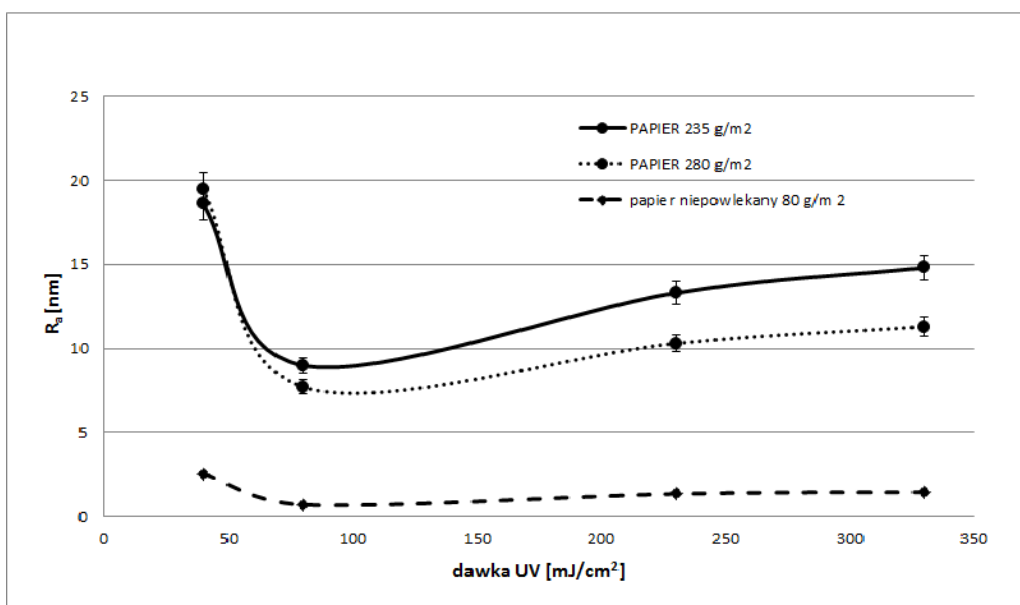


D'

Rys. 46. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na folii PP utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2 .



Rys. 47. Wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość (R_a) warstw lakierowych utworzonych na badanych podłożach.



Rys. 48. Wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość (R_a) warstw lakierowych utworzonych na podłożach papierowych.

Ich analiza prowadzi do następujących wniosków:

- szorstkość lakierowej warstwy zależy od rodzaju materiału drukowego oraz dawki promieniowania UV użytej do utrwalenia warstwy;

- w przypadku wszystkich materiałów nośnikowych, z wyjątkiem folii Al, wzrost dawki promieniowania UV powoduje spadek a następnie wzrost wartości Ra powierzchni lakierowych warstw;
- w przypadku folii Al, wzrost dawki promieniowania UV powoduje wzrost a następnie spadek wartości Ra powierzchni lakierowych warstw;
- powierzchnia warstwy lakieru utworzonego na folii PP wykazuje największą gładkość (najniższa wartość Ra) względem powierzchni warstw na pozostałych materiałach nośnikowych;
- powierzchnia lakieru utworzona na niepowleczonym podłożu papierowym wykazują znacznie niższe wartości Ra niż powierzchnia lakieru utworzonego na papierem powleczonym.

Wpływ rodzaju materiału nośnego na chropowatość powierzchni warstwy lakieru jest oczywisty i nie wymaga specjalnego komentarza. Nie jest zaskakującym również to, że chropowatość powierzchni lakieru zależy od dawki promieniowania UV. Natomiast zaskakującym są wyniki wskazujące, że w przypadku folii Al wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość powierzchni lakieru jest odwrotny niż w przypadku pozostałych materiałów drukowych. Dane odpowiadające folii Al trudno zaliczyć do błędnych gdyż ustalony w niezależnych pomiarach kształt przebiegu zależności $Ra = F(\text{dawka UV})$ (patrz rys. 47) jest taki sam jak przedstawiono w rozdziale 10 (patrz rys. 22). Jak wspomniano w rozdziale 10, powierzchnia folii Al działa jak lustro, które odbija promieniowanie UV. Tak więc promieniowanie UV może docierać do fotoinicjatora w warstwie lakieru z obu jej stron. Można przypuszczać, że lakier utrwalany na folii Al otrzymuje znacznie wyższą dawkę promieniowania UV niż lakier położony na pozostałych powierzchniach. Jest prawdopodobne, że pozostałe materiały drukowe nie odbijają promieniowania UV a raczej go pochłaniają i/lub rozpraszają. Warto zauważyć też, iż nośnik metaliczny (folia Al) w wyniku działania promieniowania UV inaczej odprowadza ciepło niż pozostałe materiały drukowe, co także może być powodem odmiennego przebiegu krzywych na rys. 47.

Na odrębną uwagę zasługuje wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość powierzchni lakieru utworzonego na różnych rodzajach papieru (patrz rys. 48). Najwyższą chropowatość mają powierzchnie lakierów utrwalonych na papierach powlekanych, a najmniejszą na niepowlekanym. Należy w tym miejscu przypomnieć,

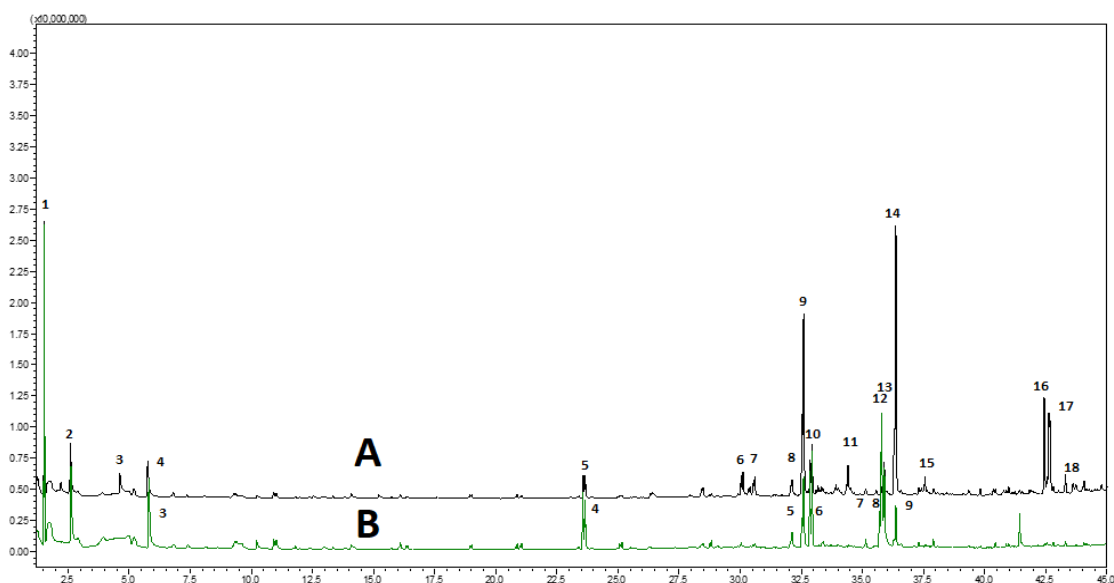
że papier powlekany to kilkuwarstwowy materiał celulozowy (grubszy) o większej gramaturze, który z natury jest bardziej porowaty niż materiał niepowlekany. Jak zauważono wyżej, porowatość nośnika ma wpływ na porowatość powierzchni warstwy lakierowej. Tak więc wzajemne relacje w przebiegu zależności przedstawionych na rys. 48 są zrozumiałe.

Analizując powyższe zależności warto przypomnieć, że promieniowanie UV, oprócz utwardzania warstwy lakieru, powoduje wiele efektów ubocznych w samej warstwie lakieru (skurcz, zmiana długości wiązań itp.). Wielkość tych efektów w warstwie lakieru położonej na różnych podłożach może być różna.

12.4. Badania etanolowych ekstraktów z folii PE i PP

Wyniki badań migracji przedstawionych w rozdziale 12.1 pokazały, że proces ten z warstw lakierowych utworzonych na foliach PE i PP znacząco się różni. Biorąc pod uwagę badania otrzymane w rozdziale 11.5, które udowodniły zawartość w folii PE składników, które mogą dodatkowo sieciować warstwę poligraficznego lakieru lub katalizować proces jej sieciowania, postanowiono wyjaśnić przyczyny różnic w stopniu migracji 4-PBZ z warstw lakierowych utworzonych na folii PE oraz PP.

W celu potwierdzenia obecności dodatków w warstwie folii PP oraz PE, materiały opakowaniowe poddano procesowi ekstrakcji alkoholem etylowym, a uzyskane ekstrakty przebadano wykorzystując w analizie chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że wyniki dotyczące migracji 4-PBZ z 6 μm poliakrylowej warstwy lakieru utrwalonej na folii PE były już dyskutowane w rozdziale 11.4, ale w celu wykazania różnic w wynikach zostały one na rys. 49 powtórzone. Przykładowe (nałożone na siebie) chromatogramy otrzymanych ekstraktów prezentuje rys. 49, natomiast nazwy chemiczne głównych składników tych dwóch ekstraktów zebrano w tab. 7.



Rys. 49. Chromatogramy GC/MS 95% etanolu używanego do ekstrakcji folii PE (A) i folii PP (B).

Tab. 7. Główne składniki ekstraktów etanolowych z folii PE i PP.

Nr piku	<i>folia PE</i>	<i>folia PP</i>
1	2,4-di-tert-butylofenol * / **	2,4-di-tert-butylofenol * / **
2	ester 2-benzoilowy kwasu benzoesowego ** / ***	ester 2-benzoilowy kwasu benzoesowego ** / ***
3	tetradekanal	ester benzylodimetylosililowy kwasu walproinowego **
4	ester benzylodimetylosililowy kwasu walproinowego**	12-metylo-tridekanaan i-propylu
5	12-metylo-tridekanaan i-propylu	ester etylowy kwasu 3,5-bis (1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksy benzenopropanowego * / **
6	mirystynian izopropylu	heksadekanal
7	ester metylowy kwasu heksadekanowego	stearynian metylu
8	ester metylowy kwasu 3,5-bis (1,1 dimetyloetylo)-4-hydroksy benzenopropanowego * / **	izostearynian metylu
9	ester etylowy kwasu 3,5-bis (1,1-dimetyloetylo)-4-hydroksy benzenopropanowego * / **	akrylan (3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo) butylu * / **
10	heksadekanal	
11	ester metylowy kwasu 6-oktadecenowego (Z)	
12	stearynian metylu	
13	izostearynian metylu	
14	akrylan (3,5-di-tert-butylo-4-hydroksyfenylo) butylu * / **	
15	ftalan diizooktylu * / **	

16	erucylamid
17	fenol, 2,4-bis (1,1-dimetyloetylo) -, fosforyn (3: 1) * / **
18	tris (2,4-di-tert-butylofenylo) fosforan * / **

Pogrubione związki w tab. 7 należą do grupy przeciwutleniaczy (*), fotouczulaczy (***) oraz fotoinicjatorów (**). Badania wskazują, że w ekstraktach z folii PE i PP znajduje się wiele związków chemicznych. Warto podkreślić, że obecność tych związków ekstrahowanych z folii PP pokrywa się z częścią składników ekstrahowanych z folii PE. Mniejsza ilość tych związków w folii PP wskazuje, że proces utrwalania warstwy poligraficznego lakieru lub katalizowanie procesu jej sieciowania przebiega w mniejszym stopniu, niż w przypadku zastosowania folii PE jako podłoża.

Na podstawie powyższej dyskusji warto zauważyć, że znacznie wyższy stopień migracji 4-PBZ z warstw lakieru utworzonych na folii PP względem folii PE może wynikać z mniejszego usieciowania lakierowych warstw wynikającego z obecności w jej strukturze mniejszej ilości składników stymulujących sieciowanie.

13. Wpływ źródła promieniowania UV na wybrane właściwości poligraficznych powłok

Prędkości drukowania opakowań osiągnęte zarówno na maszynach offsetowych jak i flexograficznych z systemem utrwalania promieniowaniem UV sięgają nawet 12000 arkuszy na godzinę. Jest to możliwe dzięki specjalnej konstrukcji maszyny drukującej, w której nadrukowane podłoże z farbą oraz lakierem znajduje się bardzo blisko lampy UV, zapewniając tym samym absorpcję odpowiedniej dawki promieniowania UV przez poligraficzną powłokę pozwalającą na jej utrwalenie. Warto w tym miejscu zauważyć kilka faktów:

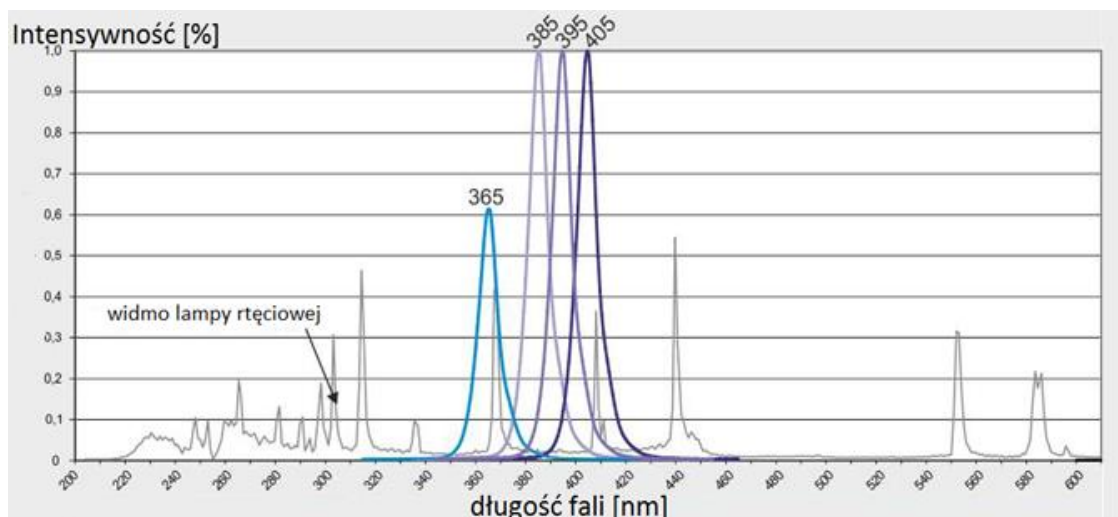
- 95 % przemysłu poligraficzny stosuje uniwersalne utwardzające lampy UV, których spektrum jest bardzo szerokie (od 200 do 600 nanometrów). Wychodzi się z praktycznego założenia, iż lampy te powinny być użyteczne przy tworzeniu różnych warstw lakieru z różnymi fotoinicjatorami, które wymagają różnych dawek energii do inicjacji procesu polimeryzacji. W konsekwencji proces utwardzania raczej nie jest oszczędny pod względem energetycznym;
- lampy UV cechuje pewna określona przez ich producenta żywotność. Z praktyki wiadomo, że zakłady poligraficzne przeważnie wykorzystują lampy przez dłuższy okres czasu niż jest zalecany. Energia takich „przechodzonych” lamp jest mniejsza niż lamp nowych. Warto dodać, że przeciętna żywotność klasycznej lampy UV według producentów wynosi około 1000 godzin pracy, a przy każdym włączeniu „starzeje się” dodatkowo o trzy godziny;
- tylko 5 % energii klasycznych lamp UV zostaje wykorzystane do utwardzenia farb i lakierów UV, a pozostałe 95 % zostaje zamienione w ciepło. Energia cieplna podnosi temperaturę farby, lakieru i podłoża, a przede wszystkim bloku lampowego, z którego ciepło „wysysane” jest przez wentylator i – z powodu ruchów głowicy drukującej – rozprowadzane po całej maszynie;
- budowa powszechnie stosowanych poligraficznych maszyn ogranicza, przy użyciu typowych urządzeń, możliwość pomiaru dokładnej dawki emitowanego promieniowania UV (np. przy pomocy „UV integrator”). Tak więc dopasowanie odpowiedniej energii UV do rodzaju fotoinicjatora jest prawie niemożliwe.

W ostatnim okresie czasu coraz więcej uwagę zwraca się na lampy LED (Light Emitting Diodes). Zastępują one zwykłe żarówki np. w sygnalizacji drogowej, a nawet

światła w wielu modelach samochodów. Ponieważ na rynku dostępna jest coraz szersza paleta lamp LED-owych, także tych emitujących promieniowanie z obszaru UV, dlatego zaczęto prowadzić badania nad możliwością ich wykorzystania również w przemyśle poligraficznym. Obecnie w przemyśle poligraficznym do utwardzania farb i lakierów UV wykorzystuje się zazwyczaj lampy emitujące fale o długości około 395 nm. W kontekście przedstawionych wyżej informacji dotyczących klasycznych lamp UV warto zauważyć, że w procesie utrwalania poligraficznej warstwy wykorzystywane jest aż 20 % energii lampy LED. Wprawdzie 80 % zostaje zamienione w ciepło to energię tę można jednak w tym przypadku z łatwością odprowadzić, dzięki czemu nie ma ryzyka nagrzania podłoża. W konsekwencji plotery z lampami LED-UV mogą być używane przy zadrukowywaniu podłoży, których użycie, z uwagi na ich wrażliwość na ciepło, były niemożliwe w przypadku zastosowania w maszynach klasycznych lamp rtęciowych. Pozwala to nie tylko poszerzyć gamę stosowanych poligraficznych podłoży o nowe, ciekawe materiały, ale i zredukować koszty dzięki wykorzystaniu niekiedy tańszych materiałów.

Producenci lamp LED dla przemysłu poligraficznego zapewniają, że mają one znacznie dłuższą żywotność w porównaniu do klasycznych lamp UV. Może to mieć także istotny wpływ na koszty poligraficznej produkcji, chociaż nic nie wiadomo jeszcze jaka jest efektywność tych źródeł UV w maszynie drukującej po wielu godzinach jej pracy [100-104].

Na rys. 50 przytoczono widma klasycznej lampy UV, oraz lamp LED, które mogą być wykorzystane do utrwalania lakierów wykorzystywanych w przemyśle poligraficznym. Jak widać lampy LED charakteryzują się stosunkowo wąskim zakresem emisji promieniowania w obszarze UV.



Rys. 50. Porównanie widm lampy rtęciowej i monochromatyczne lampy UV LED (365, 385, 395, oraz 405 nm) (wg [105]).

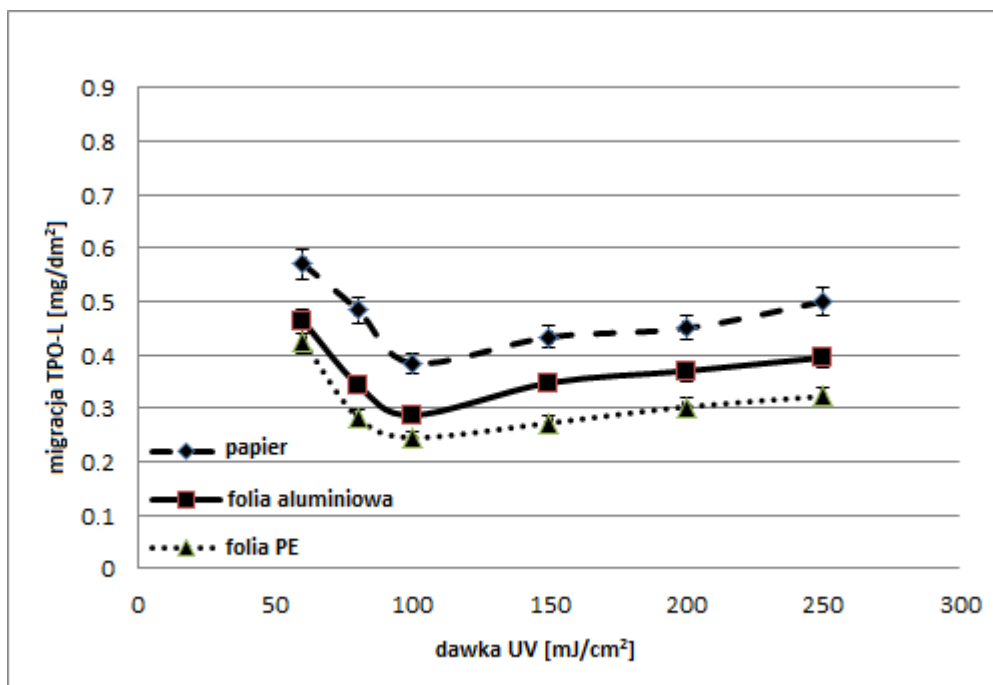
13.1. Wpływ źródła i mocy promieniowania na stopień migracji TPO-L

Jak wynika z poprzednich rozdziałów (10 i 12), wzrost dawki promieniowania UV prowadzi początkowo do spadku, a następnie wzrostu migracji fotoinicjatora do żywności z utrwalonej warstwy lakieru. Szczegółowe badanie wykazały, że wynikający ze wzrostu dawki UV wzrost migracji fotoinicjatora jest efektem strukturalnych zmian powierzchni lakieru, która ze wzrostem dawki UV staje się coraz bardziej chropowata (popękana, niejednorodna). Omówione w poprzednich rozdziałach wyniki przeprowadzonych eksperymentów zostały uzyskane z wykorzystaniem klasycznej lampy UV. Pojawia się w tym miejscu pytanie jaki wpływ na stopień migracji fotoinicjatora z poligraficznej warstwy do żywności ma dawka promieniowania utwardzającego pochodzącego ze źródła LED, które emituje znacznie mniej ciepła i promieniowanie UV o znacznie węższym zakresie niż klasyczna lampa UV.

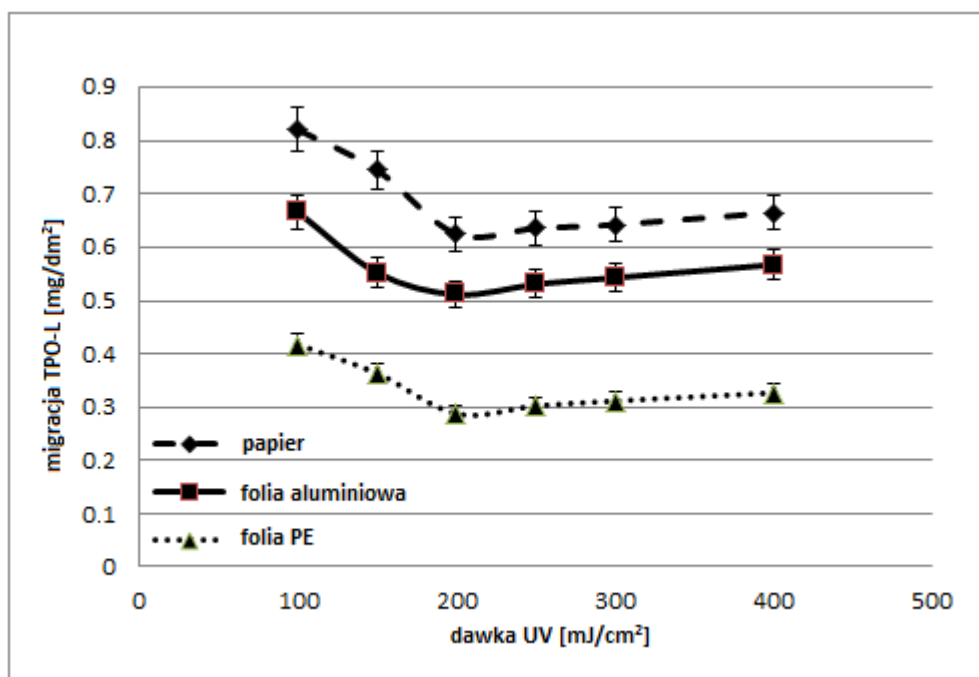
Dostępność fotoinicjatorów stosowanych w poligraficznych lakierach do utrwalań przez lampy UV LED jest w chwili obecnej bardzo ograniczona [52]. Badania nad stworzeniem nowych fotoinicjatorów ciągle trwają. Spośród zaledwie kilku dostępnych na rynku fotoinicjatorów tylko fosfinian etylowo-fenylowy (2,4,6, trimetylobenzoilu) (TPO-L) może być stosowany do tworzenia poligraficznych powłok na opakowaniach mających kontakt z żywnością [52]. Ponieważ ten fotoinicjator może być również wykorzystywany przy utrwalańiu poligraficznych warstw klasycznymi lampami UV dlatego postanowiono wykorzystać go w badaniach mających na celu

odpowiedź na wyżej postawione pytanie. Jako źródła UV w badaniach zastosowano klasyczną lampę UV i lampę LED emitującą 395 nm (LED-395), która jest najczęściej wykorzystywana dziś w tych zakładach poligraficznych, które w procesie utrwalania poligraficznych lakierów zamieniają klasyczne systemy UV na systemy z lampami LED [92].

Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji TPO-L z 6 μm warstw lakieru o składzie „C” (patrz część eksperymentalna) utworzonych na papierze, folii Al i folii PE oraz utrwalanych klasyczną lampą UV i lampą LED-UV (395) do 95 % etanolu jest zaprezentowany odpowiednio na rys. 51 i 52.



Rys. 51. Wpływ dawki promieniowania UV klasycznej lampy UV na ilość ekstrahowanego TPO-L z warstwy lakieru 6 μm utworzonego na papierze, folii Al i folii PE do 95% etanolu (wg [92]).



Rys. 52. Wpływ dawki promieniowania z lampy UV LED na ilość ekstrahowanego TPO-L z warstwy lakieru 6 µm utworzonego na papierze, folii Al i folii PE do 95% etanolu (wg [92]).

Analiza przedstawionych wykresów prowadzi do czterech wniosków:

- w przypadku obu źródeł UV wzrost dawki promieniowania UV powoduje początkowe zmniejszenie, a następnie wzrost stopnia migracji TPO-L;
- poziom migracji fotoinicjatora TPO-L zależy od rodzaju podłoża lakieru;
- energia UV, przy której stopień migracji TPO-L jest najniższy, zależy od źródła UV;
- poziom migracji TPO-L zależy od rodzaju źródła UV.

Pierwsza z ww. obserwacji, tj. początkowy spadek, a następnie wzrost migracji fotoinicjatora wraz ze wzrostem dawki UV, nie jest zaskakujący, bowiem analogiczny kształt zależności została już przedstawiona i przedyskutowana w odniesieniu migracji 4-PBZ w rozdziałach 10 i 12. Wynika on najprawdopodobniej ze zmiany wielkości defektów/niejednorodności powierzchni lakieru (dziury/kieszenie/pęknięcia) wywołanych promieniowaniem UV. Jak zauważono wcześniej, stopień migracji fotoinicjatora z warstwy lakieru do modelowej cieczy zależy nie tylko od jego stężenia w lakierze, ale także od wielkości powierzchni międzyfazowego kontaktu przez którą następuje przeniesienie molekuł fotoinicjatora, a ta ze wzrostem chropowatości powierzchni rośnie.

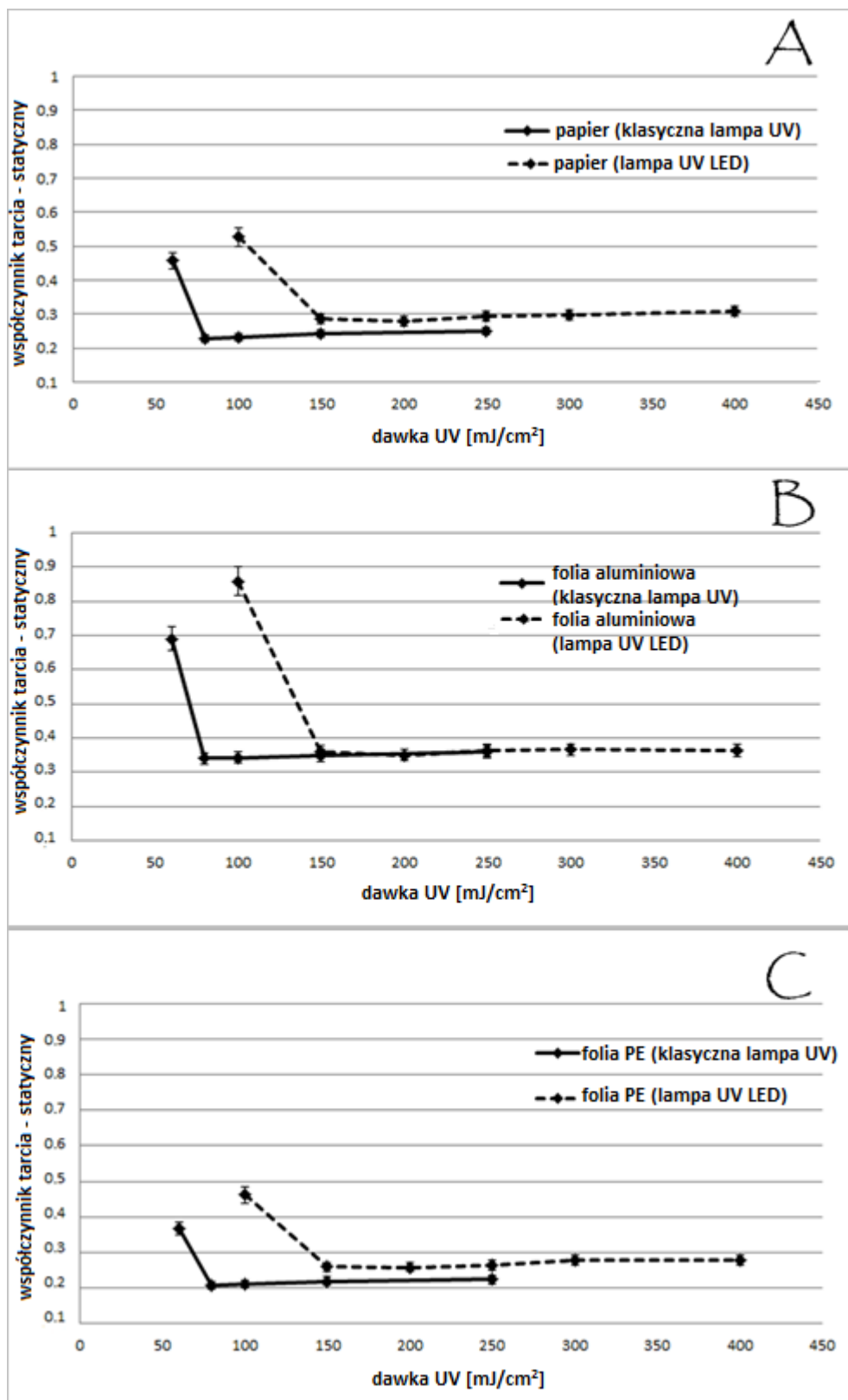
Wpływ rodzaju materiału drukowego, na którym aplikowano lakier, na stopień migracji fotoinicjatora (drugi wniosek) dyskutowano w rozdziale 11 i 12. W tym wypadku różny

stopień migracji wynika z różnej porowatości materiałów drukowych i ich różnej przenikalności dla niskocząsteczkowego fotoinicjatora.

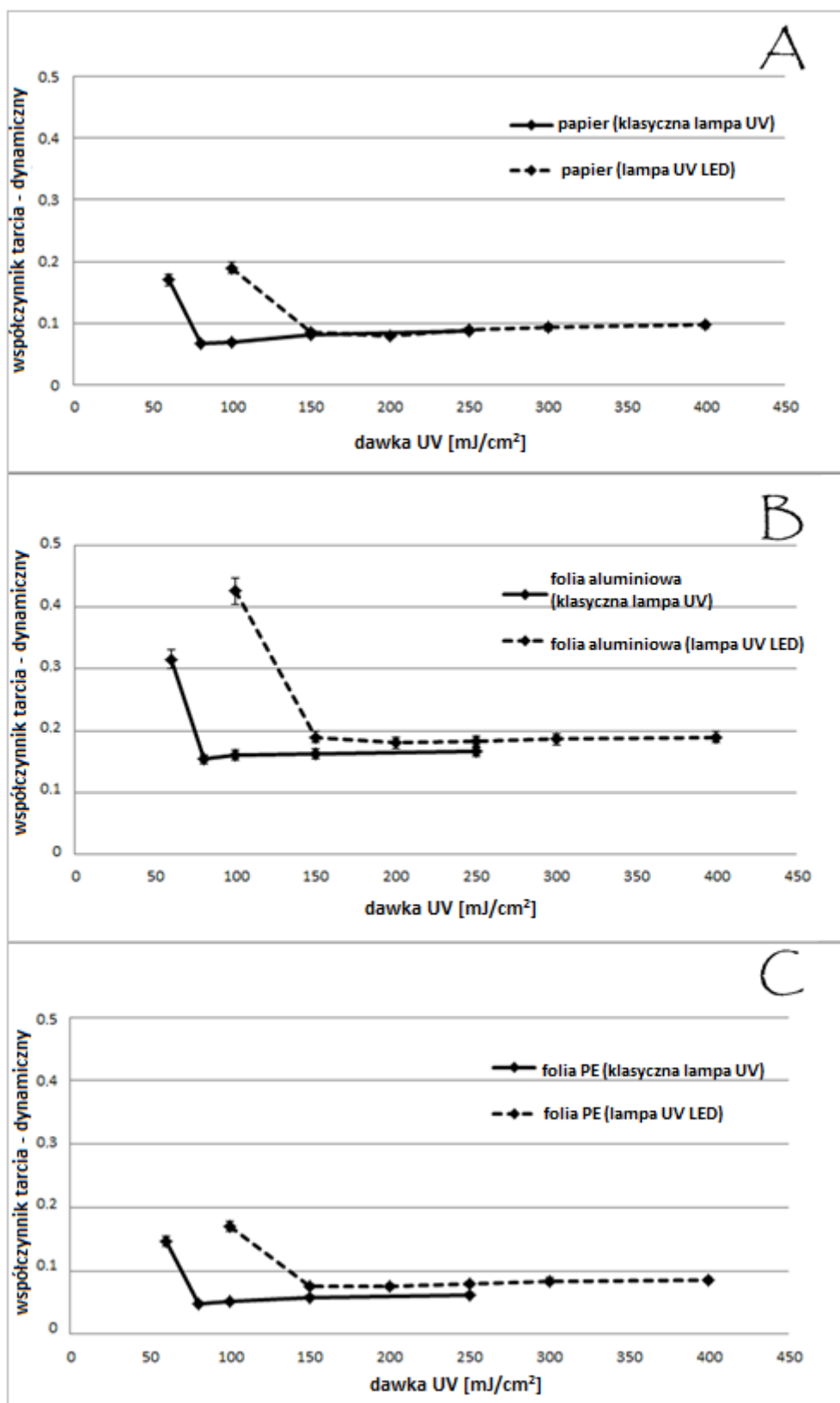
Warto zauważyć, że w przypadku dwóch różnych fotoinicjatorów, 4-PBZ i TPO-L, i w przypadku wykorzystania dwóch różnych źródeł UV do utrwalania warstwy lakieru, obydwie powyższe wnioski są takie same. Odmienny i zagadkowy jest natomiast trzeci wniosek, tj. różna wartość dawki promieniowania UV pochodząca z dwóch zastosowanych źródeł UV, przy której występuje minimum na wykresach. Sugeruje on, że ta sama dawka UV z zastosowanego źródła UV, klasycznej lampy UV lub lampy UV-LED, powoduje różne zmiany w warstwie lakieru. Większe poziomy migracji TPO-L z warstw lakieru utwardzonych lampą UV-LED niż klasyczną lampą UV (czwarty wniosek) wskazuje, że te pierwsze zawierają duże ilości nieprzereagowanego TPO-L, a zatem są w mniejszym stopniu usieciowane, i/lub że chropowatość powierzchni warstw lakieru utwardzonych dwoma źródłami UV jest różna. Aby przetestować to drugie prawdopodobieństwo, postanowiono oszacować wpływ dawki UV na współczynnik tarcia (COF) warstw lakieru utwardzonych przez oba rodzaje źródeł UV oraz ocenić powierzchnie tych lakierów poprzez obrazowanie AFM, a następnie porównać uzyskane wyniki.

13.2. Wpływ dawki UV na statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia warstw lakieru utrwalanych LED-395 i klasyczną lampą UV

Jak już podkreślono w rozdziale 11 współczynnik COF utwardzonych warstw lakieru jest uważany za podstawowy parametr określający użyteczność lakierów poligraficznych. Wpływ dawki promieniowania UV na COF warstwy lakieru uformowanej na papierze (A) z folii Al (B) i folii PE (C) i utwardzonej klasyczną lampą UV (linie ciągłe) i UV-LED (linie przerywane) przedstawiono na rys. 53 (COF statyczny) oraz na rys. 54 (COF dynamiczny).



Rys. 53. Wpływ dawki promieniowania UV na statyczny COF warstwy lakieru uformowanej na papierze (A) z folii Al (B) i folii PE (C) i utwardzonej klasyczną lampą UV (linie ciągłe) i UV- lampa LED (linie przerywane) (wg [92]).

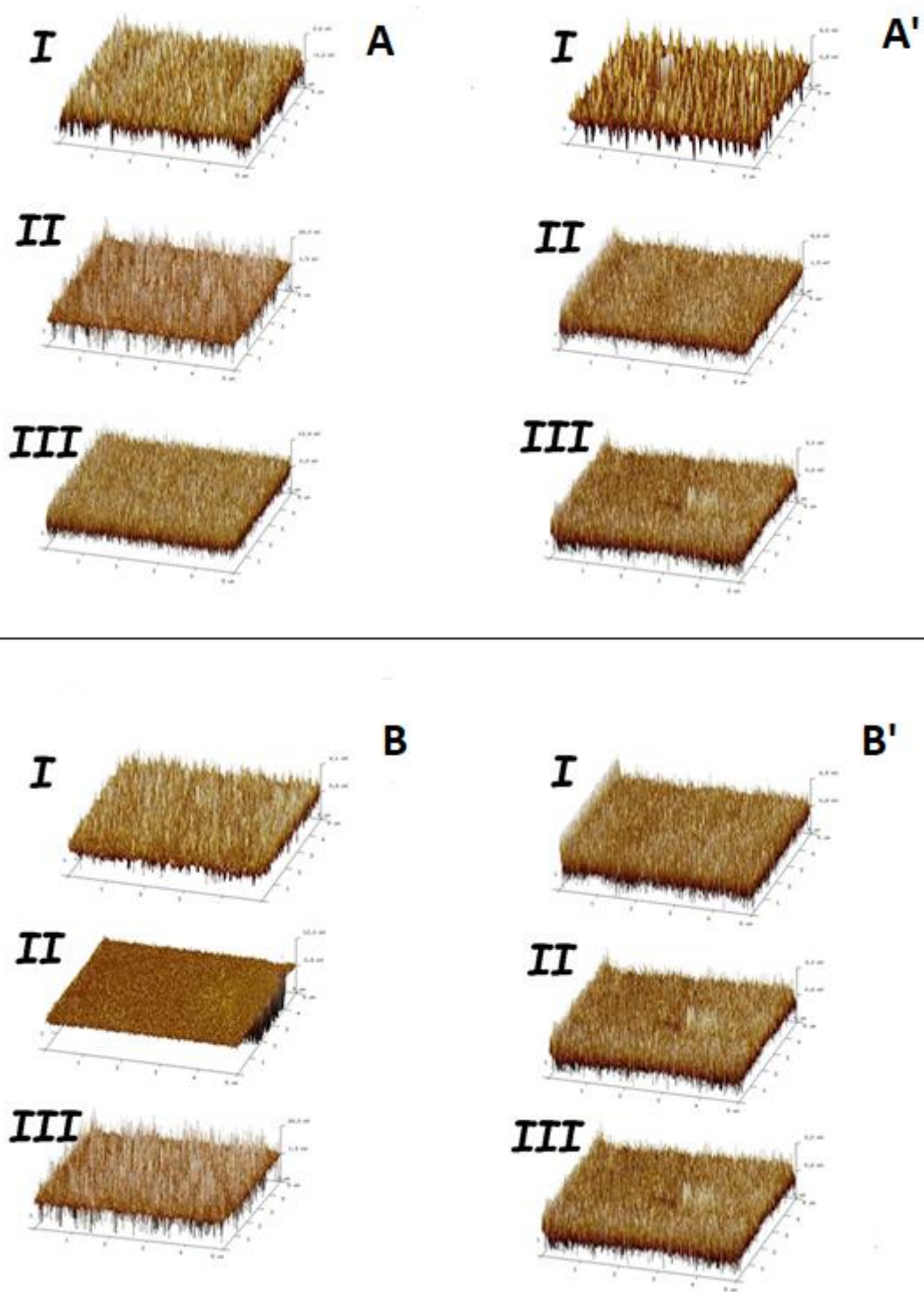


Rys. 54. Wpływ dawki promieniowania UV na dynamiczny COF warstwy lakieru uformowanej na papierze (A) z folii Al (B) i folii PE (C) i utwardzonej klasyczną lampą UV (linie ciągłe) i UV-Lampa LED (linie przerywane) (wg [92]).

Jak wynika z przedstawionych na nich wykresów, wzrost dawki UV powoduje spadek COF, który powyżej pewnej użytej energii przyjmuje stałą wartość. Przebieg przedstawionych zależności jest oczywisty i wynika ze wzrostu stopnia usieciowania w warstwie lakieru polimerowego. Jednak dawka UV, powyżej której warstwy wykazują stały COF, jest niższa gdy do utwardzania lakieru stosuje się klasyczną lampę UV. Relację tę obserwuje się dla wszystkich użytych materiałów drukowych lakieru. Wyrażna różnica w dawce UV z lampy UV-LED i klasycznej lampy UV, powyżej której warstwy lakieru wykazują stały COF, może być podstawą niezależnej sugestii o słabszym sieciowaniu warstwy lakieru przez lampę LED. Nieznacznie wyższe wartości COF dla warstw utwardzanych LED nie mogą być traktowane jako bezpośredni dowód większej chropowatości ich powierzchni. Dlatego postanowiono porównać powierzchnie lakierów utwardzanych przez UV-LED i klasyczne lampy UV wykorzystując obrazowanie AFM.

13.3. Wpływ dawki UV na obraz AFM powierzchni warstwy lakieru utrwalanej przy użyciu i klasycznej lampy UV i LED-395

Obrazy AFM 6 μm warstw lakieru uformowanych na papierze, folii Al i folii PE utwardzonych klasyczną lampą UV i lampą UV-LED przy użyciu tej samej dawki promieniowania UV (100 mJ/cm^2 lub 200 mJ/cm^2) prezentuje rys. 55. Jak wynika z przedstawionych obrazów, powierzchnie wszystkich prezentowanych warstw lakieru są szorstkie/chropowate. Wartości parametru (R_a), wyrażające wielkość chropowatości poszczególnych powierzchni, obliczone na podstawie danych AFM zebrano w tab. 8.



Rys. 55. Obrazy 3D AFM warstw lakieru 6 μm uformowanych na papierze (I), folii Al (II) i folii PE (III) utwardzonych klasyczną lampą UV (A i B) oraz lampą LED (A' i B') przy użyciu tej samej dawki promieniowania UV, dla każdego zestawu zdjęć 100 mJ / cm² (A i A') i 200 mJ / cm² (B i B') (wg [92]).

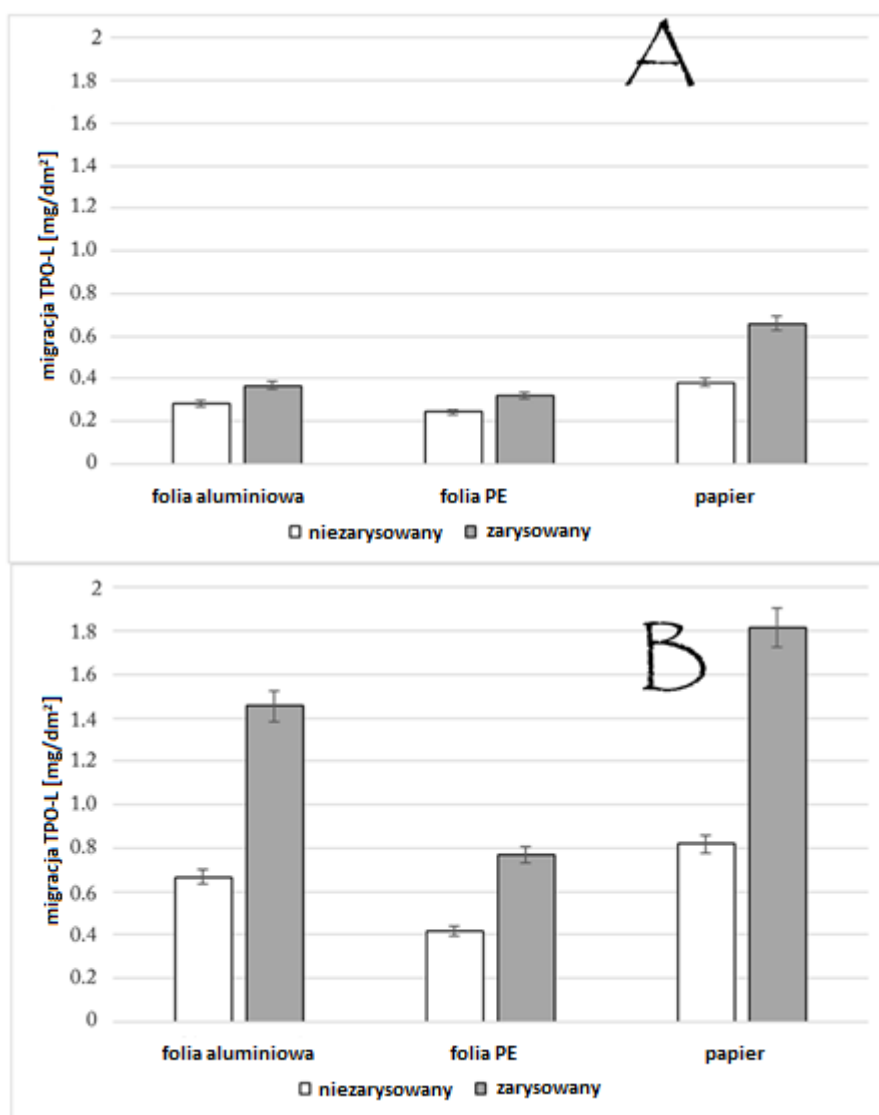
Tab. 8. Parametr chropowatości (R_a) badanych powierzchni lakierniczych. Warstwy lakieru utwardzono na folii PE i Al oraz papierze za pomocą dawki 100 mJ / cm² i 200 mJ / cm² klasycznej lampy UV i LED UV (wg [92]).

Dawka UV [mJ/cm ²]	Podłoże poligraficzne	R_a	
		klasyczna lampa UV	lampa LED 395
100	papier	51,3	83,20
	folia Al	5,71	12,8
	folia PE	10,8	18,4
200	papier	28,3	34,3
	folia Al	3,91	9,28
	folia PE	6,56	9,34

Ich analiza wskazuje, że szorstkość warstwy zależy zarówno od rodzaju materiału nośnego jak i dawki UV i rodzaj źródła UV. Wpływ rodzaju materiału nośnego na chropowatość powierzchni warstwy lakieru jest oczywisty i nie wymaga specjalnego komentarza. Głębszej dyskusji wymagają natomiast wyniki wskazujące na znacznie większą chropowatość powierzchni warstw lakieru utwardzanych lampą LED niż klasyczną lampą UV. Warto przypomnieć, że promieniowanie UV, oprócz inicjacji procesu sieciowania w warstwie lakieru, powoduje wiele skutków ubocznych (skurcz warstwy lakieru, naprężenie i skrócenie długości łańcucha polimeru), które przyczyniają się do pogorszenia jednorodności polimeru wywołując pęknięcia lub pomarszczenia warstwy i/lub jej powierzchni. Zatem większa szorstkość warstw lakieru utwardzanych UV-LED jest prawdopodobnie wynikiem większych naprężeń w warstwie (pomiędzy jej górną i dolną częścią) niż w przypadku warstwy utwardzanej klasyczną lampą UV. Zaobserwowaną zależność (tj. większą szorstkość warstw lakieru utwardzanych lampą UV-LED niż klasyczną lampą UV) potwierdzają wyniki przedstawione na rys. 53 i 54, zgodnie z którym COF warstw lakieru utwardzonych lampą LED jest nieco większy niż warstw utwardzonych klasyczną lampą UV (choć widoczne różnice nie są statystycznie istotne).

13.4. Wpływ uszkodzenia powierzchni lakieru utrwalanego klasyczną lampą UV i LED-395 na stopień migracji TPO-L

W poprzednim rozdziale zasugerowano, że stosowane źródła UV wywołują różny stopień usieciowania warstw oraz że ich wierzchnia warstwa jest silniej usieciowana niż jej część bliższa podłoża. W celu weryfikacji powyższych sugestii postanowiono sprawdzić czy uszkodzenie wierzchniej warstwy utrwalonego lakieru poprzez jej zarysowanie [86] będzie miało wpływ na stopień migracji fotoinicjatora i czy będzie on różny czy jednakowy w przypadku warstw utrwalanych obydwojma rodzajami źródła UV. Wyniki tych badań zaprezentowano w formie diagramów na rys. 56 A i B



Rys. 56. Stopnie migracji TPO-L z warstwy lakieru o powierzchniach bez zarysowań (białe kolumny) oraz z zarysowaniami (szare kolumny) utworzonych na papierze, folii Al i folii PE utwardzonych klasyczną lampą UV (A) i lampą UV-LED (B) o tej samej dawce UV (100 mJ / cm²) (wg [92]).

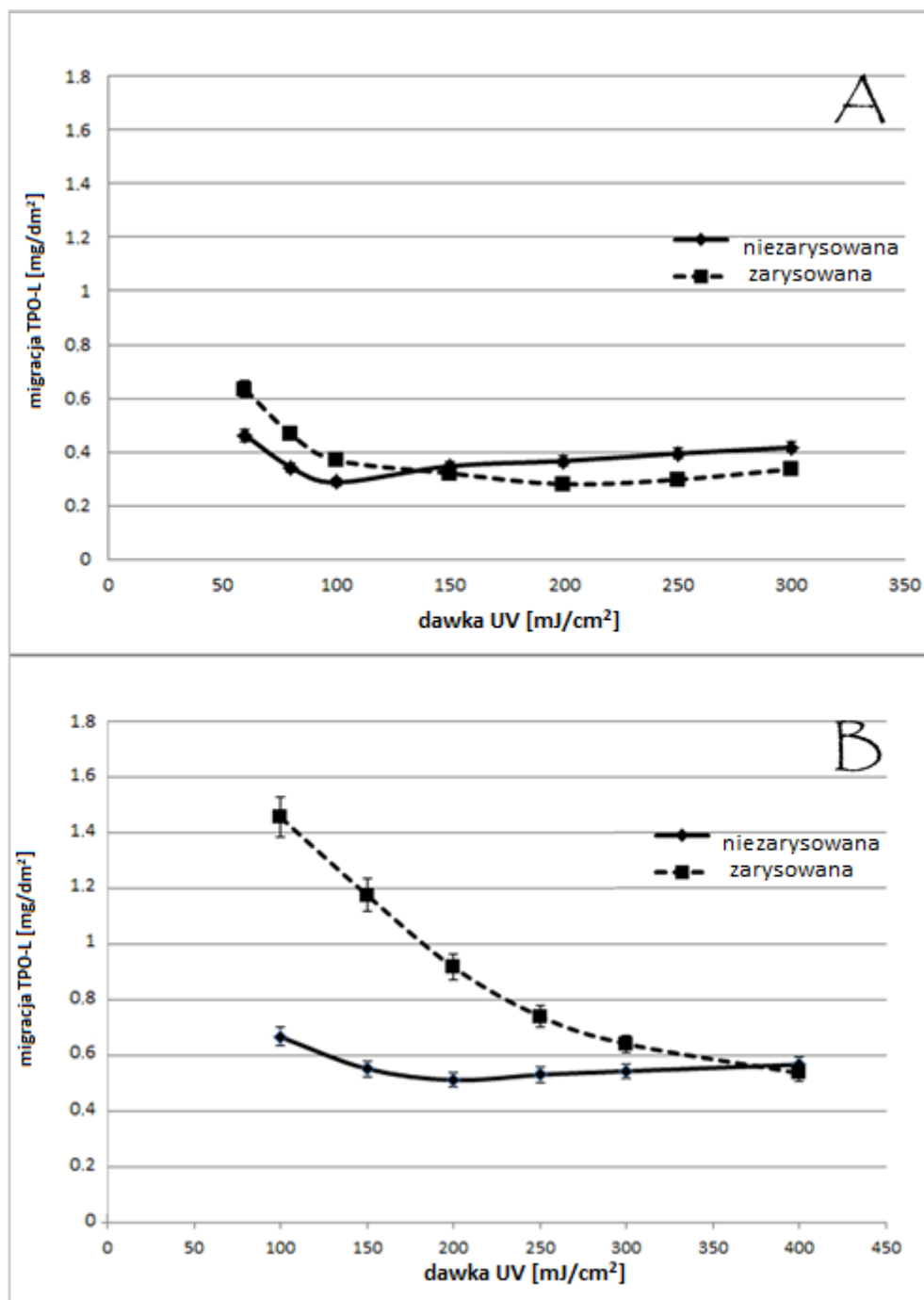
Z wykresów wynikają następujące wnioski:

- w przypadku obydwu źródeł UV wielkość migracji TPO-L z warstwy lakieru po zarysowaniu jej powierzchni jest większa niż przed zarysowaniem, przy czym należy podkreślić, że obserwowany efekt jest znacznie bardziej widoczny dla warstw lakieru utwardzanych LED-395 niż klasyczną lampą UV
- w przypadku obydwu źródeł UV wielkość wzrostu migracji TPO-L po zarysowaniu powierzchni zależy od rodzaju użytych materiałów nośnych. Największy przyrost jest w przypadku lakieru zdeponowanego na papierze i folii Al, a najmniejszy w przypadku lakieru zdeponowanego na folii PE.

Powyższe wyniki potwierdzają, że po utrwaleniu lakierowej warstwy pozostaje w niej jeszcze znaczna część nieprzereagowanego fotoinicjatora. Jego migracja na zewnątrz warstwy jest utrudniona przez powierzchniową/górną część warstwy, która z uwagi na bezpośrednie działanie promieniowania UV jest usieciowana najsilniej i utrudnia migrację niskocząsteczkowych składników warstwy na zewnątrz. Zniszczenie powierzchniowej/górnej części warstwy poprzez jej zarysowanie ułatwia migrację fotoinicjatora na zewnątrz.

Przedstawione rezultaty z jednej strony wskazują na słabszy stopień usieciowania warstw lakieru utwardzanych LED-395 w porównaniu do warstw utwardzanych klasyczną lampą UV, a z drugiej sugerują, że stopień usieciowania na wierzchu polimerowej warstwy jest większy niż przy powierzchni materiału opakowaniowego.

Badania, których wyniki zaprezentowano na rys. 56, przeprowadzono z materiałami opakowaniowymi na powierzchni których znajdowała się warstwa lakieru utwardzana dawką 100 mJ/cm^2 . Ażeby potwierdzić wnioski wynikające z tych badań postanowiono przeprowadzić analogiczne, wykorzystując w nich próbki materiału opakowaniowego pokrytego warstwą lakieru do utwardzenia której zastosowano różną dawkę promieniowania UV pochodzącą z różnych źródeł promieniowania UV (LED-395 i klasyczną lampę UV). Eksperymenty przeprowadzono stosując jeden typ materiału opakowaniowego – folię Al. Ich wyniki zaprezentowano na rys. 57 A i B. Jak widać największe różnice w migracji TPO-L do żywności z utwardzanych różną dawką UV poligraficznych warstw przed i po uszkodzeniu ich powierzchni są widoczne w przypadku warstw utwardzanych lampą LED-395 (patrz rys. 57 B). Należy jednak zauważyć, że wielkość tej różnicy ze wzrostem dawki UV maleje. Jednak dopiero przy



Rys. 57. Wpływ dawki UV na stopień migracji TPO-L z warstw lakieru o powierzchniach niezarysowanych (linie ciągłe) i zarysowań (linie przerywane) wstępnie utwardzonych klasyczną lampą UV (A) i lampą LED (B) (wg [92]).

zastosowaniu dawki wyższej niż 350 mJ/cm², wartości migracji z powłoki uszkodzonej i nieuszkodzonej pokrywają się. Wywołany wzrostem dawki UV spadek różnicy w stopniu migracji TPO-L do żywności z poligraficznej warstwy z nieuszkodzoną i uszkodzoną powierzchnią najprawdopodobniej jest efektem:

- coraz niższego stężenia fotoinicjatora w coraz silniej sieciowanej warstwie i/lub

- coraz większego stopnia usieciowania warstwy (szczególnie jej wierzchniej części).

Warto zauważyć, że w przypadku użycia klasycznej lampy UV (patrz rys. 57 A) uszkodzenie powłoki nie powoduje tak dużych różnic w poziomie migracji fotoinicjatora, niż w przypadku zastosowania lampy LED 395 (rys. 57 B). Wraz ze wzrostem dawki promieniowania UV obserwowany jest wyższy stopień migracji fotoinicjatora w przypadku powłoki uszkodzonej względem powłoki nieuszkodzonej, jednak przy zastosowaniu dawki 150 mJ/dm^2 krzywe migracji pokrywają się, a migracja z powłoki zarysowanej przyjmuje wartości niższe.

Zaprezentowane na rys. 57 wyniki potwierdzają powyższe wnioski, że poligraficzne warstwy utrwalane konkretną dawką UV są w przypadku użycia LED-395 słabiej usieciowane niż w przypadku klasycznej lampy UV i potwierdzają sugestię, że wierzchnia część polimerowej warstwy jest silniej usieciowana niż jej głębsze partie.

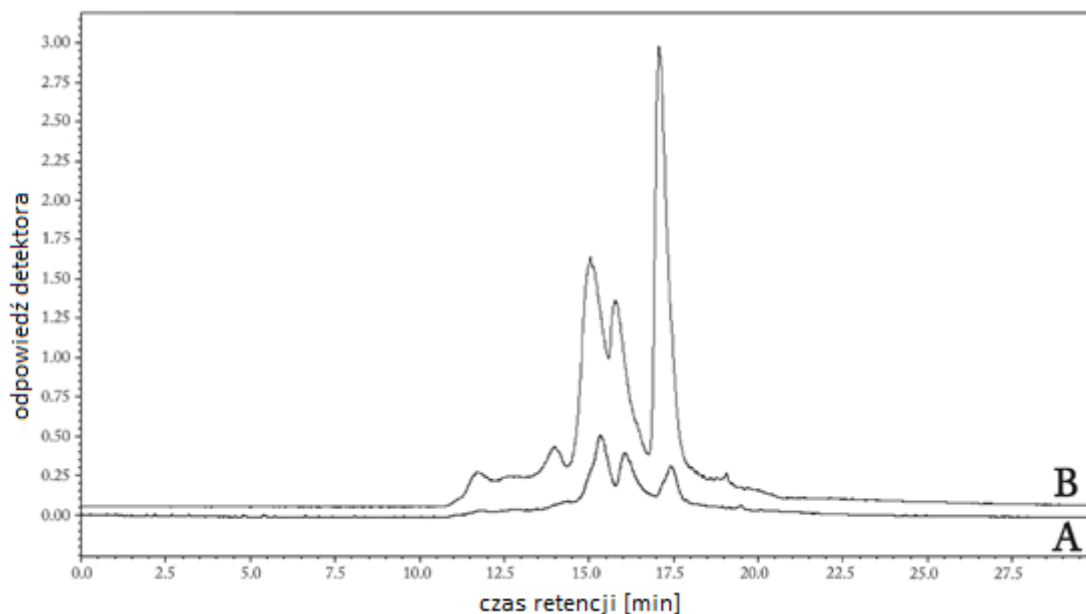
13.5. Dodatkowe dowody wskazujące na różny stopień usieciowania poligraficznych warstw utrwalanych klasyczną lampą UV i LED-395

Aby potwierdzić słabszy stopień usieciowania warstw lakieru utwardzanych LED-395 niż warstw utwardzanych klasyczną lampą UV, przeprowadzono dwie dodatkowe serie badań:

- ✓ analizę SEC ekstraktów z warstw lakieru utwardzonego LED-395 i klasyczną lampą UV oraz
- ✓ analizy FTIR warstw lakieru utwardzonego LED-395 i klasyczną lampą UV.

13.5.1. Analiza chromatografia SEC ekstraktów z warstw lakieru utwardzonego klasyczną lampą UV i LED-395

Chromatogramy SEC ekstraktów z warstw lakieru utwardzonych tą samą dawką (200 mJ/m^2) UV przy pomocy poszczególnych źródeł UV zestawiono na rys. 58.



Rys. 58. Chromatogramy SEC wyciągów z warstw lakieru utwardzonych klasycznym UV (A) i lampą LED-395 (B) (wg [92]).

Jak można zauważyć, ekstrakt z warstwy lakieru utwardzony klasyczną lampą UV (patrz chromatogram A) zawiera znacznie mniejsze ilości niskocząsteczkowych składników (o retencji większą niż 14,5 ml) niż ekstrakt z warstwy lakieru utwardzonej lampą LED-395 (chromatogram B). Z porównania chromatogramów wynika, że

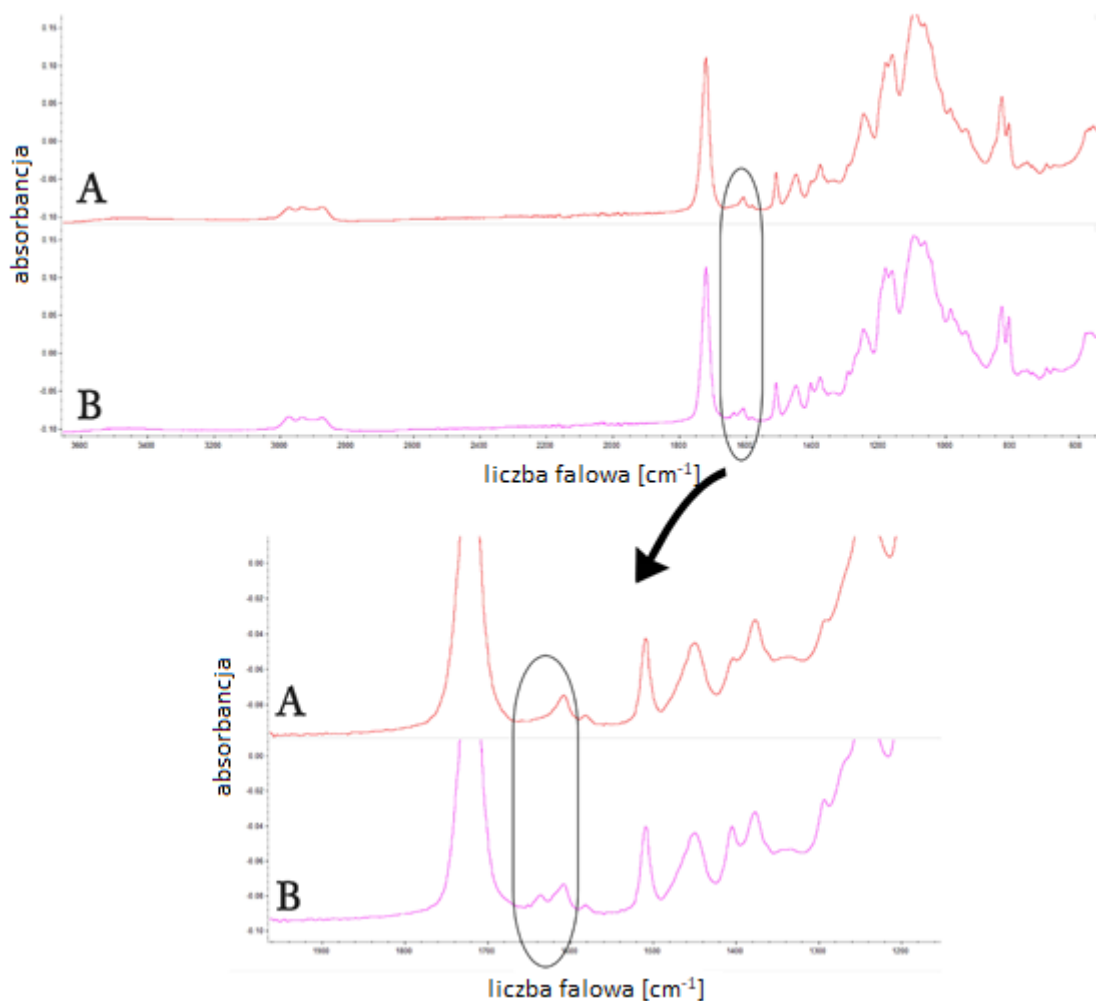
w przypadku użycia klasycznej lampy UV w reakcji tworzenia utrwalonej warstwy lakieru wzięła udział większa ilość niskocząsteczkowych składników niż w przypadku lampy LED-395. Bardziej szczegółowa analiza chromatogramów z rys. 58 pokazuje, że ekstrakt z warstwy lakieru utwardzonego klasyczną lampą UV zawiera również mniejszą ilość cząsteczek o wyższej masie cząsteczkowej, które, mimo większej masy, są jeszcze rozpuszczalne w zastosowanym ekstrakcie (patrz sygnały w czasie retencji poniżej 14,5 ml).

Reasumując wyniki badań ekstraktów przy pomocy SEC należy zauważyć, że korespondują one z rezultatami zaprezentowanymi na rys 56 i 57 wskazującymi na mniejszy stopień usieciowania poligraficznych warstw utwardzonych przez LED-395.

13.5.2. Analiza FTIR warstw lakieru utwardzonego klasyczną lampą UV i LED-395

Widma FTIR warstw lakieru utwardzonych przez LED-395 i klasyczną lampę UV, przy użyciu tej samej dawki UV (200 mJ/m^2), pokazano na rys. 59.

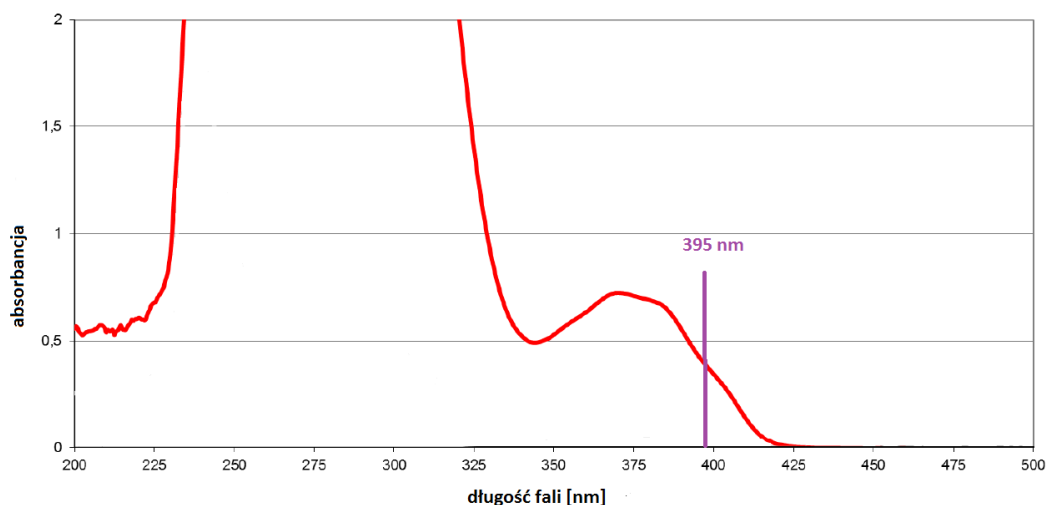
Wprawdzie ich analiza wykazuje na pewne strukturalne różnice w obu typach badanych warstw (porównaj obszary - $1500 - 500 \text{ cm}^{-1}$), to z rozważanego punktu widzenia bardziej istotna wydaje się być niewielka różnica w intensywności pasm w pobliżu 1640 cm^{-1} , która odpowiada obecności podwójnych wiązań w warstwach. Należy pamiętać, że grubość warstw jest bardzo niewielka ($6 \mu\text{m}$) stąd sygnały nie są wyraźne, ale wskazują na większą liczbę wiązań podwójnych w warstwie lakieru utwardzanego LED-395, co potwierdza obserwację dotyczącą jej słabszego stopnia usieciowania w stosunku do warstwy utwardzanej przez klasyczną lampę UV.



Rys. 59. Widma FTIR warstw lakieru utwardzonych klasycznym UV (A) i lampą LED (B) (wg [92]).

13.6 Widmo TPO-L

Jak wynika z niniejszego rozdziału, właściwości poligraficznych powłok utrwalanych klasyczną lampą UV i LED-395 są różne. Poligraficzne warstwy utrwalane LED-395 emitują większe ilości fotoinicjatora, mają wyższy COF, nieco bardziej chropowatą powierzchnię niż warstwy utrwalane klasyczną lampą UV. Z badań wynika, że powodem tego jest mniejszy stopień usieciowania warstw utrwalanych LED-395. Przedstawione różnice we właściwościach warstwy lakieru utwardzanej przez LED i klasyczne lampy UV stają się oczywiste, jeśli weźmie się pod uwagę widmo absorpcyjne TPO-L (patrz rys. 60) i widma emisji stosowanych w badaniach źródeł UV (patrz rys. 50) [105].



Rys. 60. Widmo absorpcji TPO-L w zakresie UV-Vis (stężenie - 1 mg TPO-L w 1 ml 95% etanolu).

Należy pamiętać, że promieniowanie polichromatyczne klasycznej lampy UV zawiera również fotony o wysokiej energii (krótkiej długości fali), które prawdopodobnie bardziej skutecznie tworzą rodniki TPO-L inicjując polimeryzację nienasyconych oligomerów. W konsekwencji, pomimo analogicznej dawki UV z obu źródeł UV stosowanej do utwardzania lakieru, warstwa lakieru utwardzona klasyczną lampą UV jest silniej usieciowana niż utwardzona lampą LED.

W celu uzyskania utwardzanych przy użyciu LED poligraficznych warstw o własnościach podobnych do tych jakie się tworzy wykorzystując klasyczne lampy UV należałoby użyć źródeł LED emitujących bardziej energetyczne promieniowanie UV niż 395 nm (np. LED-385) lub użyć fotoinicjatora, którego widmo w pełni pokrywałoby się z widmem LED-395. Ale te kwestie zostały wyjaśnione we wstępie do rozdziału 13. Warto dodać, że wykorzystanie szerzej dostępnego LED-365 nie wchodzi w grę gdyż jest on zbyt energetyczny i powoduje żółknięcie poligraficznych powłok w trakcie ich utrwalania.

PODSUMOWANIE

Jak zostało to zauważone w *Części teoretycznej* niniejszej pracy trudno w dzisiejszych czasach wyobrazić sobie produkcję materiałów opakowaniowych do kontaktu z żywnością bez zastosowania poligraficznych lakierów. Z jednej strony lakiery jako ostatnia poligraficzna warstwa chronią powierzchnie opakowań przed warunkami zewnętrznymi, zaś z drugiej nadają im wysokie walory estetyczne, nadają im wyrazistość poprzez wydobywanie głębi barw. Obecnie w przemyśle poligraficznym najczęściej stosuje się akrylowe lakiery utrwalane promieniowaniem UV. Takie lakiery w swoim składzie zawierają niskocząsteczkowe fotoinicjatory, które inicjują proces polimeryzacji lakierowej warstwy. Należy zaznaczyć, że fotoinicjatory to niebezpieczne związki, które mają niekorzystny wpływ na zdrowie ludzkie. Mogą bardzo łatwo, w sposób bezpośredni lub pośredni, migrować poprzez kolejne poligraficzne warstwy do zapakowanej żywności. Z tego powodu ich migrację powinno się monitorować.

Powszechnie uważa się, że silne sieciowanie warstwy lakieru poprzez użycie znacznych dawek promieniowania UV jest najprostszym sposobem ograniczenia migracji szkodliwych fotoinicjatorów. Dlatego w pierwszym etapie badań postanowiono sprawdzić, czy wielkość dawki promieniowania UV zastosowanej do utwardzania lakieru ma wpływ na stopień migracji fotoinicjatora do żywności. Szczegółowe badania wykazały, że wzrost dawki promieniowania UV stosowanego do utwardzania poliakrylanowego lakieru powoduje początkowo spadek, a następnie wzrost migracji 4-PBZ z warstwy poligraficznego lakieru. Formułując to inaczej, że istnieje optymalna dawka promieniowania UV, przy której stopień migracji fotoinicjatora jest najmniejszy. Bardziej dokładne eksperymenty dowiodły jednak, iż powierzchnia utwardzanego lakieru pod wpływem promieniowania UV staje się chropowata i że istnieje ścisła relacja pomiędzy wielkością tej chropowatości (która jest zależna od dawki UV) a wielkością migracji fotoinicjatora. Powstałe powierzchniowe niejednorodności utrudniają proces przenoszenia masy fotoinicjatora z warstwy lakieru do modelowej cieczy. Zmienność powierzchniowej topografii lakieru wywołana zmienną dawką UV zmienia opór w przenoszeniu masy fotoinicjatora z fazy do fazy (z lakieru do modelowego płynu). Uzyskane w tych badaniach wyniki wskazały także iż do oceny rzeczywistej wielkości migracji fotoinicjatora z chropowatych powierzchni lakierowych konieczna jest albo modyfikacja zalecanej procedury badawczej poprzez

wydłużenie procesu ekstrakcji albo wyznaczenie kinetyki procesu ekstrakcji fotoinicjatora z lakierowej warstwy do płynu modelowego.

Podczas tworzenia poligraficznych kompozycji lakierów przeznaczonych do kontaktu z żywnością szczególną uwagę zwraca się na zawartość w nich szkodliwych fotoinicjatorów. W celu znacznego ograniczenia migracji fotoinicjatorów z lakierowej warstwy do żywności ich stężenie powinno być niskie. Z drugiej jednak strony na tyle wysoki, aby lakier posiadał zakładane właściwości fizyczne, które zależą nie tylko od stężenia fotoinicjatora, ale także od rodzaju materiału drukowego. Mając to na względzie

w kolejnym bloku tematycznym badano wpływ stężenia fotoinicjatora (4-PBZ) na stopień jego migracji z utrwalonych polimerowych warstw utworzonych na wybranych materiałach drukowych sieciując je stałą dawką promieniowania UV. Uzyskane wyniki pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

- ✓ stopień migracji 4-PBZ zależy od jego stężenia w lakierze i od rodzaju materiału drukowego. Najniższy stopień migracji obserwuje się z powłok utworzonych na folii PE, natomiast najwyższy z powłok utworzonych na podłożu papierowym;
- ✓ powierzchnie lakierów utworzonych na wszystkich materiałach drukowych są chropowate. Wielkość chropowatości zależy zarówno od rodzaju materiału drukowego jak i od stężenia fotoinicjatora. Efekt ten jest mniej widoczny przy stosowaniu wyższego stężeniu 4-PBZ w poligraficznym lakierze;
- ✓ wyniki wykazują na brak związku między chropowatością powierzchni materiału drukowego i chropowatością powierzchni utworzonej na nim warstwy lakieru;
- ✓ rodzaj zastosowanego materiału drukowego jako nośnika dla poligraficznego lakieru ma wpływ na jego statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia;
- ✓ ilość fotoinicjatora wymagana do utworzenia lakierowej warstwy o korzystnych właściwościach fizycznych na folii PE jest, w odniesieniu do innych materiałów drukowych, stosunkowo niska. Badania wykazały, że folia PE zawiera w swojej strukturze dodatki polimerowe, które mogą także sieciować warstwę lakieru lub katalizować proces jej sieciowania.

Jak zauważono wyżej, stopień migracji 4-PBZ z poligraficznej warstwy lakieru zależy nie tylko od jego stężenia w lakierze, ale także i od rodzaju materiału drukowego. Z drugiej strony wykazano, że na stopień migracji fotoinicjatora z warstwy lakieru utworzonej na powierzchni folii Al ma wpływ dawka promieniowania UV, którą użyto w procesie utrwalania warstwy. Dlatego też postanowiono sprawdzić jaki jest wpływ dawki promieniowania UV na stopień migracji fotoinicjatora z warstw lakieru utworzonych na różnych podłożach drukowych. W badaniach tych wykorzystano większą niż poprzednio liczbę materiałów drukowych tworząc na nich warstwy poliakrylanowego lakieru zawierające stałe stężenie fotoinicjatora 4-PBZ. Uzyskane wyniki pozwoliły sformułować poniższe wnioski:

- ✓ w przypadku każdego podłoża wzrost dawki promieniowania UV stosowanego do utwardzania poliakrylanowego lakieru powoduje spadek, a następnie wzrost migracji 4-PBZ z warstwy. Zależność tak potwierdza słuszność wcześniej uzyskanych wyników;
- ✓ na poziom migracji fotoinicjatora z warstw lakierowych zdeponowanych na podłożach papierowych ma wpływ gramatura tego podłoża;
- ✓ fizyczne właściwości warstwy lakieru (statyczny i dynamiczny współczynnik tarcia) zależą zarówno od dawki promieniowania UV zastosowanej do utrwalenia warstwy jak i rodzaju podłoża (jego chropowatości czy gramatury).

Poza tym uzyskane rezultaty sugerują, że obniżona migracja fotoinicjatora z warstw lakieru utrwalonych na foliach PE i PP (w porównaniu do pozostałych zastosowanych podłoży) jest efektem zwiększonego stopnia usieciowania tych warstw dzięki obecności w ww. podłożach substancji przyspieszających proces utrwalania.

Jak zauważono w *Części teoretycznej* proces sieciowania poligraficznych powłok jest obecnie prowadzony głównie przy pomocy systemów z klasycznymi lampami UV. Mimo to współczesne zakłady poligraficzne coraz częściej zwracają uwagę na możliwość wykorzystania w tym celu systemów z nowoczesnymi lampami LED. Jednym z powodów powolnych przemian w tym względzie jest ograniczona liczba dostępnych na rynku fotoinicjatorów przeznaczonych do inicjowania procesu polimeryzacji poligraficznych powłok w systemach LED. Jedynym fotoinicjatorem dopuszczonym do kontaktu z żywnością, dostępnym na rynku w ilościach pozwalających na wykorzystanie w masowej produkcji poligraficznej jest TPO-L. Przeprowadzone z jego użyciem badania wskazują, że:

- ✓ w przypadku obu źródeł promieniowania wzrost dawki UV zastosowanej do utwardzania poliakrylanowego lakieru powoduje spadek, a następnie wzrost migracji TPO-L z warstwy. (Jest to analogiczna relacja do tej jaką obserwuje się w przypadku wcześniej opisanego fotoinicjatora.) Należy jednak zauważyć, że stopień migracji fotoinicjatora z warstw utrwalanych lampą LED jest większy niż klasyczną lampą UV. Różnica w migracji z warstw utrwalanych różnymi lampami wynika z różnic w stopniu usieciowania warstw (np. poligraficzne warstwy utrwalone lampą LED są mocniej usieciowane w górnej a mniej w dolnej części) i różnic w ich szorstkości (warstwy utrwalane LED mają bardziej szorstkie powierzchnie).

Warto w tym miejscu wspomnieć, że cytowane badania zostały wykonane z użyciem lampy LED emitującej 395 nm, która jest obecnie najczęściej stosowana w poligraficznych zakładach wykorzystujących systemy LED. Tak więc lepsze i efektywniejsze sieciowanie warstw lakieru przez klasyczne lampy UV prawdopodobnie wynika z obecności w ich widmie krótszych, wysokoenergetycznych fal, które skuteczniej inicjuje tworzenie rodników z TPO-L niż długość fali 395 nm pochodząca z lamp LED. Z badań wynika, że w celu otrzymania pożądaných właściwości fizykochemicznych warstwy lakieru zawierającej w swojej kompozycji TPO-L i utrwalonej za pomocą lampy LED emitującej 395 nm, należy zastosować silniejszą dawkę energii UV, w porównaniu do tej emitowanej przy zastosowaniu klasycznych systemów UV. Przedstawione wyniki potwierdzają także konieczność zintensyfikowania badań naukowych prowadzących do opracowania nowych fotoinicjatorów przeznaczonych do utrwalania przy pomocy systemów UV LED.

LITERATURA

- [1] W. Krysiak, Poligrafia. Konspekt, 2014 <http://85.11.80.137/zsp5/poligrafia/poligrafia.pdf> (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [2] B. Szyndler, I książki mają swoją historię, *Ludowa Spółdzielnia Wydawnicza, Warszawa, 1982, 73.*
- [3] R. Osiewała, Czy biblioteki i książki przetrwają próbę czasu?: od książki drukowanej do e-książki, od biblioteki tradycyjnej do wirtualnej, *Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 2013, 290-292.*
- [4] M. Kafel, Zarys techniki wydawniczej, *Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, wyd. II, 1971, 69 – 72.*
- [5] J. Dąbrowski, J. Siniarska-Czaplicka, Rękodzieło Papiernicze, *Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA NOT Sp. z o.o., Warszawa, 1991.*
- [6] J. Werner, Podstawy technologii malarstwa i grafiki, *Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Kraków, 1981.*
- [7] B. Golka, Rozwój drukarstwa prasowego i układu graficznego prasy polskiej do roku 1939, *Rocznik Historii Czasopiśmiennictwa Polskiego, 1971, 10(3), 277-302.*
- [8] <https://litografia.pl/> (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [9] S. Ciupalski, Maszynoznawstwo poligraficzne, cz. 1, *WNT, Warszawa, 1954, 188.*
- [10] K. Socha, Wydawnictwa fachowe – polskie podręczniki drukarstwa, które ukazały się w XIX wieku, *Sztuka Edycji, 2013.*
- [11] P. Albert, G. Feyel, Photography and the Media. Changes in Illustrated Press, A New History of Photography, *M. Frizot (red.), Könemann, Köln, 1998.*
- [12] S. Jakucewicz, Papier w poligrafii, *Inicjał, Warszawa, 1999.*
- [13] S. Jakucewicz, Papier do drukowania- właściwości i rodzaje, *Michael Huber Polska, Warszawa, 2010.*
- [14] K. Hanke, A. Heinemann. „Farby drukarskie” Uszlachetnianie powierzchni druków offsetowych lakierami drukowymi i dyspersyjnymi, *Echo farb drukarskich, 1991.*
- [15] S. Khadzhyanova, S. Jakucewicz, Sposoby drukowania cyfrowego, *Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2016.*

- [16] S. Khadzhyanova, S. Jakucewicz, K. Piłczyńska, Drukowanie natryskowe (ink-jet), *Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2017, 7-11.*
- [17] E. Rajnsz, Barwy druku- offset arkuszowy, *Michael Huber, 2009.*
- [18] www.heidelberg.com/us/en/products/press/sheetfed_offset/sheed_offset/overvie_w.jsp (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [19] L. Steuer, Flexo Ink forecast, *Trade Jurnal, 42,2017,54-55.*
- [20] www.poligrafika.pl/2017/10/09/pierwsza-w-polsce-maszyna-ale-new-fa-dla-drukarnii-natalii/ (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [21] S. Jakucewicz, Materiałoznawstwo poligraficzne- Podłoża drukowe. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1993.*
- [22] S. Jakucewicz, Farby drukowe, *Wydawnictwo i Drukarnia "KORAB" Spółka z o. o. 2001.*
- [23] PN-EN 1230-1, (2009). Papier i tektura przeznaczone do kontaktu z żywnością - - Analiza sensoryczna -- Część 1: Zapach.
- [24] PN-P-50430, (1998). Papier i tektura - Wymagania zdrowotne dotyczące materiałów stosowanych do bezpośredniego kontaktu z żywnością.
- [25] Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition) Volume 2: *Paper and Board Making 2018, 35-63.*
- [26] B.B. Mesic, L.O. Sherman, Flexo by name, flexible by nature, *Printing Functional coatings and graphics, Appita Jurnal 70,2017,106-110.*
- [27] https://www.google.pl/search?q=pigmenty+proszkowe&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKewjfhcmrZToAhXdBhAIHX1CAjEQ_AUoAXoECAwQA#imgsrc=L80bcNAPPPXZRM (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [28] PN-EN ISO 28199-1, (2010). Farby i lakiery -- Ocena właściwości systemów powłokowych pod kątem przydatności do procesu nakładania -- Część 1: Stosowne słownictwo i przygotowanie płytek do badań.
- [29] http://www.print-partner.com.pl/pdf/PrintPartner_doskonaloscwpoligrafii.pdf (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [30] M. Zurfluh, M. Biedermann, K. Grob, Simulation of the migration of mineral oil from recycled paperboard into dry foods by Tenax®? *Food Addit. Contam. Part A 30, 2013, 909–918.*
- [31] I. Majnarić, I.B. Mirković, K. Golubović, Influence of UV curing varnish coating on surface properties of paper. *Technicki Vjesnik, 19, 2012, 51-56.*

- [32] A. Kowalczyk, K. Kowalczyk, Influence of cationic photoinitiator type on properties of coating materials based on cycloaliphatic and glycidyl epoxy resins. *Progress in Organic Coatings*, 112, 2017,1-8.
- [33] H. Steve, Reactive inkjet formulations - Curing by electron beam. *International Conference on Digital Printing Technologies*, 2009, 652-655.
- [34] Huber Michael Muchen GmbH (1995). Niemcy. Dostępny pod adresem: <http://www.mhp.com.pl/gfx/mhp/userfiles/files/pdf/broszury/druki-druckfarben6.pdf>. (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [35] Huber Michael Muchen GmbH (2019). Niemcy. Druk opakowań żywności.
- [36] K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints. Vol. III. Photoinitiators For Free Radical and Cationic Polymerization, *SITA Technology LED, London, 1991*.
- [37] J.P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring. Fundamentals and Application, *Hanser Published, München, Vienna, New York, 1995*.
- [38] J.F. Rabek, Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers. *Theory and Applications*, J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
- [39] N.S. Allen, Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, *Elsevier Applied Science, London, New York, 1989*.
- [40] W.A.C Anderson, L. Castle L, Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 20, 2003, 607–618
- [41] Y. Zhang, Z. Du, Z. Xia, Q. Guo, H. Wu, W. Yu, Evaluation of the migration of UV-ink photoinitiators from polyethylene food packaging by supercritical fluid chromatography combined with photodiode array detector and tandem mass spectrometry. *Polymer Testing*, 53, 2016, 276-282.
- [42] Chemia Polimerów, t. I, pod redakcją Z. Florjańczyka i S. Penczka, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1995*.
- [43] S. Penczek, P. Kubisa, Encyklopedia of Polymer Science and Technology, red. Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., Kroschwitz J., J. Wiley, New York, 1986.

- [44] Organic Sulfur Chemistry. Theoretical and Experimental Advances, *edited by Bernardi F., Csizmadia I.G., Mangini A., Elsevier, Amsterdam, Oxford, Nowy Jork, Tokio, 1985.*
- [45] A. Kandirmaz, K. Apohan, E. Gençoğlu, Preparation of novel thioxanthone based polymeric photoinitiator for flexographic varnish and determination of their migration behavior. *Progress in Organic Coatings* 119, 2018,36-43.
- [46] B. Han, L. Ding, R. Su, L. Chen, L. Wang, W. Qi, Z. He, Migration of photoinitiators from paper to fatty food simulants: experimental studies and model application. *Food Additives & Contaminants: Part A.*, 33, 2016,876-884.
- [47] A. Sanches-Silva, R. Sendón Garcia, Photoinitiators in Printed Food Packaging: Migration and Food Safety Concerns. *Reference Module in Food Science* 2017.
- [48] L. Soderhjelm, Food packaging inks and varnishes and chemical migration into food. *Food Science Technology and Nutrition*, 2007;302-319.
- [49] G. McCombie, M. Biedermann, Migration From Food Contact Materials, *Reference Module in Food Science* 2018.
- [50] A. Stormer, J. Bott*, D. Kemmer, R. Franz, Critical review of the migration potential of nanoparticles in food contact plastics. *Trends in Food Science & Technology*, 63, 2017, 39-50.
- [51] M. Aznar, C. Domeno, C. Nerin, O. Bosetti, Set-off of non-volatile compounds from printing inks in food packaging materials and the role of lacquers to avoid migration. *Dyes and Pigments*,114, 2015,85-92.
- [52] Nestlé Guidance Note on Packaging Inks. (2016) SKL/CT-Packaging - Nestle Ltd.
- [53] Ustawa z dnia 6 września 2001 r. o materiałach i wyrobach przeznaczonych do kontaktu z żywnością (*Dz. U. z 2001 r., nr 128, poz. 1408 i Dz. U. z 2003 r., nr 171, poz. 1662*).
- [54] Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG.
- [55] J.H. Heckman, Food packaging regulation in the United States and the European Union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 96, 2015,96-122.
- [56] D. Restuccia, U.G. Spizzirri, O.I. Parisi, G. Cirillo, M. Curcio, F. Iemma, F. Puoci, G. Vinci, N. Picci, New EU regulation aspects and global market of

- active and intelligent packaging for food industry applications. *Food Control*, 21, 2010,1425-1435
- [57] D. Dainelli, N. Gontard, D. Spyropoulos, E. Zondervan-van den Beuken, Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 2008,103-112.
- [58] H.J. Zhang, D.S. Jeng, D.A. Barry, B.R. Seymour, L. Li, Migration of volatile organic contaminations (VOCs) through a deforming clay liner. *Advances in Water Resources* 59, 2013,66-81.
- [59] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2023/2006 z dnia 22 grudnia 2006 r. w sprawie dobrej praktyki produkcyjnej w odniesieniu do materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- [60] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- [61] D. Chung, S.E. Papadakis, Simple models for assessing migration from food-packaging films. *Food Additives & Contaminants*,19,2002, 611–617.
- [62] PN-EN 1186-1, (2005). Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi -- Tworzywa sztuczne -- Część 1: Przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badań migracji globalnej
- [63] N. Jakubowska, G. Beldi, A.P. Bach, C. Simoneau, Optimization of an analytical method and results from the inter-laboratory comparison of the migration of regulated substances from food packaging into the new mandatory European Union simulant for dry foodstuffs. *Food Additives & Contaminants: Part A.*, 31,2014, 546-555.
- [64] A. Sanches-Silva, R.S. Garcia, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada, Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 17, 2006,535-46.
- [65] K. Ćwiek-Ludwicka, M. Jurkiewicz, A. Stelmach, H. Półtorak, M. Mazańska, Materiały i wyroby do kontaktu z żywnością. Tworzywa sztuczne. Cz. 2. Badanie migracji globalnej i specyficznej. Zasady ogólne. *Wydawnictwa Metodyczne PZH, Warszawa 2002.*

- [66] Rozporządzenie Federalnego Departamentu Spraw Wewnętrznych FDHA w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi z dnia 01.12.2019 - Załącznik 10.
- [67] B. Mertens, E. Van Hoeck, M.N. Blaude, C. Simon, M. Onghena, T. Vandermarken, K. Van Langenhove, H. Demaegdt, K. Vandermeiren, A. Covaci, M.L. Scippo, M. Elskens, J. Van Loco, Evaluation of the potential health risks of substances migrating from polycarbonate replacement baby bottles. *Food Chem Toxicol*, 97, 2016, 108-119.
- [68] M. de Fátima Poças, J.C. Oliveira, J.R. Pereira, R. Brandsch, T. Hogg, Modelling migration from paper into a food simulant, *Food Control* 22 (2011) 303–312.
- [69] PN-EN 1186-14, (2005). Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi -- Tworzywa sztuczne -- Część 14: Metody badań migracji globalnej z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z produktami spożywczymi zawierającymi tłuszcze, w testach substytucyjnych z zastosowaniem izooktanu i etanolu 95 % jako mediów substytucyjnych.
- [70] K. Ćwiek-Ludowicka, A. Stelmach, M. Mazańska, M. Jurkiewicz, H. Półtorak, Oznaczanie migracji globalnej z opakowań żywności do wodnych płynów modelowych metodami zalecanymi w Unii Europejskiej. *Roczn. PZH*, 55, 2004, 1–8.
- [71] PN-EN 13130-1, (2006). Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi -- Substancje w tworzywach sztucznych podlegające ograniczeniom -- Część 1: Przewodnik dotyczący metod badań migracji specyficznej substancji z tworzyw sztucznych do żywności i płynów modelowych żywności oraz oznaczanie tych substancji i wybór warunków kontaktu z płynami modelowymi.
- [72] PN-EN 15519, (2009). Papier i tektura przeznaczone do kontaktu z żywnością - Sporządzanie ekstraktu rozpuszczalnikiem organicznym.
- [73] M. Ossberger, Food migration testing for food contact materials. *Technology and Nutrition*, 2015,3-41.
- [74] L. Rubioa, L.A. Sarabiab, M.C. Ortiza, Effect of the cleaning procedure of Tenax on its reuse in the determination of plasticizers after migration by gas chromatography. *Talanta*, 182, 2018, 505–522.

- [75] K. Ćwiek-Ludwicka, M. Jurkiewicz, A. Stelmach, H. Półtorak, M. Mazańska, Badania migracji i ocena jakości zdrowotnej opakowań żywności. *Roczn. PZH*, 53, 2002, 47–58.
- [76] K. Ćwiek-Ludwicka, M. Jurkiewicz, A. Stelmach, M. Mazańska, H. Półtorak, Opakowania jako potencjalne źródło zanieczyszczenia żywności. Sympozjum Gdańsk 18–19.09.2003. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2003.
- [77] ASTM D1894, (2001). Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów. Standardowa metoda badania statycznych i kinetycznych współczynników tarcia tworzyw sztucznych.
- [78] ASTM D618, (2001). Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów. Standardowa praktyka kondycjonowania tworzyw sztucznych do badań.
- [79] X.L. Huang, ZW. Wang, M. Li, Factors affecting partition coefficient of migrants from paper with PE coating. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 26, 2010, 23-26.
- [80] Mechanical and Electrical Technology, ICMET 2012; Kuala Lumpur; Malaysia, 229, 121-125.
- [81] A. Bhaduri, Fundamentals of mechanical working. *Springer Series in Materials Science*, 264, 2018, 413-463.
- [82] D.H. Cho, B. Bhushan, Friction and wear of various polymer pairs used for label and wiper in labeling machine, *Tribology International*, 98, 2016, 10-19.
- [83] L. Gurleyen, U. Ayata, B. Esteves, N. Cakicier, Effects of heat treatment on the adhesion strength, pendulum hardness, surface roughness, color and glossiness of Scots pine laminated parquet with two different types of UV varnish application. *Maderas Ciencia Tecnologia*, 19, 2017, 213-224.
- [84] O. Pino, J. Pladellorens; J. F. Colom, Method of measure of roughness of paper based in the analysis of the texture of speckle pattern, *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2010, 7387, 73871W.
- [85] I. Kuznetsov, A. Sadovoy, A. Doronin, I. Meglinski, Speckle pattern texture analysis method to measure surface roughness, *Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proceedings of SPIE* (2013) 8699, 869905.
- [86] ISO 2409, (2007). Międzynarodowy standard. Metoda: Farby i lakiery - Test siatki nacięć.

- [87] ECHA 2018 European Chemicals Agency, 4-fenylbenzofenon. Dostępny pod adresem:<https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.016.678>. (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [88] ECHA 2018 European Chemicals Agency, Ethyl phenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinate. Available at: <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.075.258>. Accessed 2018. (dostęp w dniu 23.11.2020)
- [89] S.E. Stein, Infrared Spectra. In NIST Chemistry WebBook; Linstrom, P. Mallard, W.G.; NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, June 2005; RN 108-88-3; <http://webbook.nist.gov> (dostęp w dniu 23.11.2020).
- [90] A.L. Dawidowicz, R. Typek, M.P. Dybowski, P. Nowakowski, Does the increase of radiation energy really reduce the risk of photoinitiator migration from polygraphic varnish to packed product? The influence of UV radiation dose on the migration of 4-phenylbenzophenone from polyacrylate varnish in food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019,20.
- [91] A.L. Dawidowicz, P. Nowakowski, R. Typek, M.P. Dybowski, Effect of food packaging material on some physicochemical properties of polyacrylate varnish layers. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 21.
- [92] A.L. Dawidowicz, P. Nowakowski, M.P. Dybowski, R. Typek, Some physicochemical properties of polyacrylate varnish layers cured by classical and LED (395 nm) UV sources. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 24C.
- [93] I. Clemente, M. Aznar, C. Nerin, O. Bosetti, Migration from printing inks in multilayer food packaging materials by GC-MS analysis and pattern recognition with chemometric. *Food Additives & Contaminants: Part A*,33, 2016,703-714.
- [94] P. Nowakowski, M.P. Dybowski, R. Typek, Does the storage time of food packaging material influence the migration degree of 4-phenylbenzophenone photoinitiator from packaging materials to food? *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA – Chemia*, 73, 2018, 41-50.
- [95] C.F. Poole, The essence of chromatography *1th ed. Elsevier. London; 2003. Chapter 1.5.*
- [96] O.W. Lau, S.K. Wong, Contamination in food from packaging material. *J Chromatography A*, 882, 2000,255-70.

- [97] A. Barnes, C.R. Sinclair, D.H. Watson, Chemical migration and food contact materials. *Chemical Migration and Food Contact Materials*, December 2006, 1-464.
- [98] T. Slavinsky, Solving the mystery UV curing, Technology advances lead to better, faster, cheaper application of industrial coatings. *Metal Finishing*, 104, 2006, 50-56.
- [99] WAB (2015). Poland. Guide for printers, problems of printing.
- [100] H. Okamura, S. Niiyeki, T. Ochi, A. Matsumoto, UV Curable Formulations for UV-C LEDs. *Jurnal of Photopolymer Science and Technology*, 29, 2016, 99-104.
- [101] S. Seipel, J. Yu, A.P. Periyasamy, M. Vikova, M. Vik, V.A. Nierstrasz, Characterization and optimalization of an inkjet-printed smart textile UV-sensor cured with UV-LED light. *Materials Science and Engineering*, 254, 2017.
- [102] K. Taki, K. Sawa, Hybrid UV LED Device for Simulating Spectrum of High-Pressure Mercury Lamp: Evaluation in UV curing Process. *Jurnal of Photopolymer Science and Technology*, 31, 2018, 753-757.
- [103] M.A. Tehfe, F. Dumur, P. Xiao, J. Zhang, B. Graff, F. Morlet-Savary, D. Gimes, J.P. Fouassier, J. Lalevee, Photoinitiators based on a phenazine scaffold: High performance system upon near-UV or visible LED (385, 395 and 405 nm) irradiations. *Polymer*, 55, 2014, 2285-2293.
- [104] N.F. Ayub, , S. Hashim, J. Jamaluddin, , N. Adrus, New UV LED curing approach for polyacrylamide and poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Royal Society of Chemistry*, 41, 2017, 5613-5619.
- [105] <https://poligrafika.pl/zaloguj/?powrot=https://poligrafika.pl/artykuly/lakiery-kompatybilne-z-utrwalaniem-uv-led/> (dostęp w dniu 23.11.2020)

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Prasa drukarska Gutenberga	10
Rys. 2. Maszyna offsetowa firmy Heidelberg.....	14
Rys. 3. Maszyna wąsko wstęgowa fleksograficzna firmy Nilpeter	15
Rys. 4. Podział podłoży drukowych	17
Rys. 5. Folia polietylenowa w roli	21
Rys. 6. Folia Al do pakowania żywności.....	22
Rys. 7. Przykładowe sproszkowane pigmenty	24
Rys. 8. Schemat tworzenia warstw powłok poligraficznych	28
Rys. 9. Reakcja fotodysocjacji nadtlenu benzoilu	36
Rys. 10. Reakcja tworzenia anionorodnika benzofenonu	37
Rys. 11. Wydrukowane arkusze w stosie bezpośrednio po procesie drukowania	39
Rys. 12. Schemat migracji pośredniej (A) oraz migracji bezpośredniej (B)	43
Rys. 13. Komora migracyjna typ „D” zgodna z normą PN-EN 1186-1	47
Rys. 14. Urządzenie do aplikacji lakierów UV; Flexiproof 100.....	56
Rys. 15. Maszyna wytrzymałościowa z przystawką do badania COF zgodna z normą ASTM D1894.	58
Rys. 16. Graficzne przedstawienie parametru chropowatości Ra (A) oraz (B).	60
Rys. 17. Chromatogram: A roztworu wzorca 4-fenylbenzofenonu w 50 % roztworze etanolu, B ekstraktu (uzyskanego z wykorzystaniem 50 % etanolu) z folii Al, oraz C ekstraktu (uzyskanego z wykorzystaniem 50 % etanolu) z folii Al pokrytej lakierem akrylowym utrwalony lampą UV o mocy 100 mJ/cm ²	66
Rys. 18. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 µm warstwy lakieru do 95, 50, i 10% etanolu.	67
Rys. 19. Wpływ czasu ekstrakcji na ilość wyemigrowanego 4-PBZ z 6 µm warstwy poligraficznego lakieru.	69
Rys. 20. Obrazy SEM 6 µm warstwy lakieru utrwalone przez 40 (A), 80 (B), i 330 mJ/cm ² (C).	71
Rys. 21. 2D i 3D obrazy AFM powierzchni 6 µm warstwy lakieru utwardzonej dawką promieniowania UV równą 40 (A i A’), 80 (B i B’), 180 (C i C’), 280 (D i D’) i 330 (E i E’) mJ/cm ²	73
Rys. 22. Wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość (Ra) dla utrwalonej 6 µm warstwy lakieru.....	74
Rys. 23. Wpływ dawki promieniowania UV na powierzchnię porów (A), średnicę porów (B), objętość porów (C), oraz głębokość porów (D).....	76
Rys. 24. Wpływ stężenia 4-PBZ na stopień migracji fotoinicjatora z utwardzonych warstw lakieru zaaplikowanych na papierze, oraz folii PE i Al.....	78

Rys. 25. przedstawiają wpływ stężenia 4-PBZ w badanym lakierze na statyczny (A) i dynamiczny (B) współczynnik tarcia COF utwardzonej warstwy lakieru utworzonej na materiałach.....	81
Rys. 26. 2D (A) i 3D (B) Zdjęcia AFM warstwy lakieru zawierającej 2% (I, II, III) i 4,5% (I', II', III') 4-PBZ i utworzone na folii PE (I i I'), papier (II i II') i folia Al (III i III')....	84
Rys. 27. Chromatogramy GC/MS 95% etanolu (A), oraz etanolowych ekstraktów z papieru (B), folii PE (C), z folii Al (D).....	86
Rys. 28. Ilość ekstrahowanego 4-PBZ z warstwy lakieru utworzonego na folii PE po jej ługowaniu w różnym czasie przez 95% etanol.....	88
Rys. 29. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na papierze niepowlekanym do 95 % etanolu	91
Rys. 30. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na papierze o gramaturze 230 g/m^2 do 95 % etanolu.....	91
Rys. 31. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na papierze o gramaturze 280 g/m^2 do 95 % etanolu.....	92
Rys. 32. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na folii PPLD do 95 % etanolu	92
Rys. 33. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na folię Al do 95 % etanolu	93
Rys. 34. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 4, 6 i 12 μm warstwy lakieru utworzonej na folię PE do 95 % etanolu	93
Rys. 35. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 μm warstwy lakieru utworzonej na podłożach drukowych do 95 % etanolu	95
Rys. 36. Wpływ dawki promieniowania UV na wielkość migracji 4-PBZ z 6 μm warstwy lakieru utworzonej na podłożach papierowych do 95 % etanolu	96
Rys. 37. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na papierze o gramaturze 230 g/m^2	98
Rys. 38. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na papierze o gramaturze 280 g/m^2	98
Rys. 39. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na papierze niepowlekanego.....	99
Rys. 40. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na folii Al.	99
Rys. 41. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na folii PE.....	100
Rys. 42. COF statyczny i dynamiczny dla lakierowej warstwy utworzonej na folii PP.....	100
Rys. 43. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na papierze niepowlekanym utwardzonym dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2	102
Rys. 44. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na folii PE utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2	103
Rys. 45. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na folii Al utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2	104

Rys. 46. Obrazy 2D i 3D AFM powierzchni 6 μm warstwy lakieru utworzonego na folii PP utwardzonego dawką promieniowania UV równą 40 (A i A'), 80 (B i B'), 230 (C i C') i 330 (D i D') mJ/cm^2	105
Rys. 47. Wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość (Ra) warstw lakierowych utworzonych na badanych podłożach.....	106
Rys. 48. Wpływ dawki promieniowania UV na chropowatość (Ra) warstw lakierowych utworzonych na podłożach papierowych.....	106
Rys. 49. Chromatogramy GC / MS 95% etanolu używanego do ekstrakcji folii PE (A) i folii PP (B).....	109
Rys. 50. Porównanie widm lampy rtęciowej i monochromatyczne lampy UV LED (365, 385, 395, oraz 405 nm).....	113
Rys. 51. Wpływ dawki promieniowania UV klasycznej lampy UV na ilość ekstrahowanego TPO-L z warstwy lakieru 6 μm utworzonego na papierze, folii Al i folii PE do 95% etanolu.	114
Rys. 52. Wpływ dawki promieniowania z lampy UV LED na ilość ekstrahowanego TPO-L z warstwy lakieru 6 μm utworzonego na papierze, folii Al i folii PE do 95% etanolu.	115
Rys. 53. Wpływ dawki promieniowania UV na statyczny COF warstwy lakieru uformowanej na papierze (A) z folii Al (B) i folii PE (C) i utwardzonej klasyczną lampą UV (linie ciągłe) i UV- Lampa LED (linie przerywane).....	117
Rys. 54. Wpływ dawki promieniowania UV na dynamiczny COF warstwy lakieru uformowanej na papierze (A) z folii Al (B) i folii PE (C) i utwardzonej klasyczną lampą UV (linie ciągłe) i UV- Lampa LED (linie przerywane).....	118
Rys. 55. Obrazy 3D AFM warstw lakieru 6 μm uformowanych na papierze (I), folii Al (II) i folii PE (III) utwardzonych klasyczną lampą UV (A i B) oraz lampą LED (A' i B')) przy użyciu tej samej dawki promieniowania UV, dla każdego zestawu zdjęć 100 mJ/cm^2 (A i A') i 200 mJ/cm^2 (B i B').	120
Rys. 56. Stopnie migracji TPO-L tworzą warstwy lakieru z powierzchniami bez zadrapań (białe paski) i zadrapania (szare paski) z warstw lakieru utworzonych na papierze, folii Al i folii PE utwardzonych klasyczną lampą UV (A) i lampą UV-LED (B) o tej samej dawce UV (100 mJ/cm^2).....	122
Rys. 57. Wpływ dawki UV na stopień migracji TPO-L z warstw lakieru o powierzchniach niezarysowanych (linie ciągłe) i zarysowań (linie przerywane) wstępnie utwardzonych klasyczną lampą UV (A) i lampą LED (B).....	124
Rys. 58. Chromatogramy SEC wyciągów z warstw lakieru utwardzonych klasycznym UV (A) i lampą LED-395 (B).....	126
Rys. 59. Widma FTIR warstw lakieru utwardzonych klasycznym UV (A) i lampą LED (B).....	128
Rys. 60. Widmo absorpcji TPO-L w zakresie UV-Vis (stężenie - 1 mg TPO-L w 1 ml 95% etanolu).....	129

SPIS TABEL

Tab. 1. Najczęściej wykorzystywane podłoża papierowe stosowane w przemyśle poligraficznym.	19
Tab. 2. Przykłady funkcjonalnych monomerów UV	33
Tab. 3. Typy płynów modelowych imitujących dany typ żywności.	42
Tab. 4. Parametr chropowatości (Ra) badanych powierzchni lakierniczych	83
Tab. 5. Główne składniki ekstraktów etanolowych z folii PE i papieru.....	87
Tab. 6. Parametr chropowatości (Ra) dla powierzchni folii PE przed i jej ługowania 95% etanolem.....	89
Tab. 7. Główne składniki ekstraktów etanolowych z folii PE i PP	109
Tab. 8. Parametr chropowatości (Ra) badanych powierzchni lakierniczych. Warstwy lakieru utwardzono na folii PE i Al oraz papierze za pomocą dawki 100 mJ/cm ² i 200 mJ/cm ² klasycznej lampy UV i LED UV	121

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Instytut Nauk Chemicznych
Katedra Chromatografii

Badania migracji wybranych fotoinicjatorów (4-PBZ i TPO-L) z pokrytych poliakrylowymi lakierami opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością

Autor: mgr Przemysław Nowakowski

Promotor: prof. dr hab. Andrzej L. Dawidowicz

Pierwsza część niniejszej pracy stanowi przegląd literatury związanej z poligrafią, do której zalicza się tworzenie opakowań, w tym też tych do kontaktu z żywnością, opis zjawiska migracji związków chemicznych z opakowania do żywności, a także związane z tym obowiązujące przepisy prawne. W prezentowanej pracy skupiono się na badaniu poligraficznych lakierów. Lakiery jako ostatnia warstwa chronią powierzchnie opakowań przed warunkami zewnętrznymi, a także nadają im wysokie walory estetyczne, wyrazistość poprzez wydobycie głębi barw. Obecnie w przemyśle poligraficznym najczęściej stosuje się akrylowe lakiery utrwalane promieniowaniem UV. Takie lakiery w swoim składzie zawierają niskocząsteczkowe fotoinicjatory, które inicjują proces polimeryzacji lakierowej warstwy. Takie związki mogą bardzo łatwo, w sposób bezpośredni lub pośredni, migrować poprzez kolejne poligraficzne warstwy do zapakowanej żywności. Mają one niekorzystny wpływ na zdrowie ludzkie, dlatego ich migrację powinno się monitorować. Dane dostępne w literaturze pozwoliły na stworzenie koncepcji i celów badawczych niniejszej rozprawy.

Część doświadczalna niniejszej pracy stanowi opisane badania migracji fotoinicjatorów z poligraficznych warstw do symulantów żywności. Ponieważ uważa się, że silne sieciowanie warstwy lakieru poprzez użycie znacznych dawek promieniowania UV jest najprostszym sposobem ograniczenia migracji szkodliwych fotoinicjatorów, dlatego w pierwszym etapie badań postanowiono sprawdzić, czy wielkość dawki promieniowania UV zastosowanej do utwardzania lakieru ma wpływ na stopień migracji fotoinicjatora (4-PBZ) do żywności. W kolejnej części skupiono się na badaniach ograniczenia migracji fotoinicjatorów z lakierowej warstwy do żywności poprzez zmianę jego stężenia. Powszechnie wiadomo, że z jednej strony zawartość fotoinicjatora w poligraficznych powłokach powinna być na tyle niska, aby ograniczyć jego migrację do żywności, z drugiej jednak na tyle wysoka, aby lakier posiadał zakładane właściwości fizyczne, które zależą nie tylko od jego stężenia, ale także od rodzaju materiału drukowego. Mając to na względzie w kolejnym bloku tematycznym badano wpływ stężenia fotoinicjatora (4-PBZ) na stopień jego migracji z utworzonych polimerowych warstw utworzonych na wybranych materiałach drukowych sieciując je stałą dawką promieniowania UV. W kolejnym bloku tematycznym postanowiono sprawdzić jaki jest wpływ dawki promieniowania UV na stopień migracji fotoinicjatora (4-PBZ) z warstw lakieru utworzonych na najczęściej stosowanych w poligrafii podłożach drukowych. Proces sieciowania poligraficznych powłok jest obecnie prowadzony głównie przy pomocy systemów z klasycznymi lampami UV. Mimo to współczesne zakłady poligraficzne coraz częściej zwracają uwagę na możliwość wykorzystania w tym celu systemów z nowoczesnymi lampami LED. Jednym z powodów powolnych przemian w tym względzie jest ograniczona liczba

dostępnych na rynku fotoinicjatorów przeznaczonych do inicjowania procesu polimeryzacji poligraficznych powłok w systemach LED. Jedynym fotoinicjatorem dopuszczonym do kontaktu z żywnością, dostępnym na rynku w ilościach pozwalających na wykorzystanie w masowej produkcji poligraficznej jest TPO-L. Dlatego też w ostatnim bloku tematycznym postanowiono sprawdzić wpływ źródła promieniowania UV na migrację fotoinicjatora TPO-L z poliakrylowego lakieru do najczęściej stosowanych podłoży drukowych.

Przedstawione wyniki potwierdzają konieczność zintensyfikowania badań naukowych nad zjawiskiem migracji fotoinicjatorów z poligraficznych warstw do żywności, a także do opracowania nowych fotoinicjatorów przeznaczonych do utrwalania przy pomocy systemów UV LED.

SUMMARY

Lublin 2020

Maria Curie-Skłodowska University
Institute of Chemical Sciences
Department of Chromatography

Migration studies of selected photoinitiators (4-PBZ and TPO-L) from polyacrylic varnishes coated packagings to food contact.

Author: mgr Przemysław Nowakowski

Doctoral supervisor: prof. dr hab. Andrzej L. Dawidowicz

The first part of this work is a review of the literature related to printing, which includes the creation of packaging, including those for contact with food, a description of the phenomenon of migration of chemical compounds from packaging to food, as well as the related legal regulations. The presented work focuses on the study of polygraphic varnishes. Varnishes, as the last layer, protect the packaging surfaces from external conditions, and also give them high aesthetic value and clarity by bringing out the depth of the colors. Currently, in the printing industry, acrylic varnishes cured by UV radiation are most often used. Such varnishes contain low-molecular photoinitiators in their composition, which initiate the polymerization process of the varnish layer. Such compounds can very easily, directly or indirectly, migrate through successive polygraphic layers to the packaged food. They have an adverse effect on human health, therefore their migration should be monitored. The data available in the literature allowed for the creation of the concept and research goals of this dissertation.

The experimental part of this work is the described research on photoinitiator migration from polygraphic layers to simulants. Since it is believed that strong cross-linking of the varnish layer through the use of significant doses of UV radiation is the simplest way to limit the migration of harmful photoinitiators, it was decided in the first stage of the research whether the amount of UV radiation dose used to cure the varnish influences the degree of photoinitiator migration (4-PBZ) to food. The next part focuses on the study of limiting the migration of photoinitiators from the lacquer layer to food by changing its concentration. It is well known that, on the one hand, the content of photoinitiator in polygraphic coatings should be low enough to limit its migration to food, on the other hand, high enough for the varnish to have the assumed physical properties, which depend not only on its concentration, but also on type of printing material. With this in mind, in the next thematic block, the influence of the concentration of photoinitiator (4-PBZ) on the degree of its migration from the fixed polymer layers formed on selected printing materials was investigated, cross-curing them with a constant dose of UV radiation. In the next thematic block, it was decided to check the influence of the UV radiation dose on the migration degree of the photoinitiator (4-PBZ) from the varnish layers created on the printing substrates most commonly used in printing. The process of cross-linking of printing coatings is currently carried out mainly with the use of systems with classic UV lamps. Nevertheless, modern printing companies are increasingly paying attention to the possibility of using systems with modern LED lamps for this purpose. One of the reasons for the slow change in this regard is the limited number of commercially available photoinitiators designed to initiate the polymerization process of polygraphic coatings in LED systems. TPO-L is the only food-grade

photoinitiator available on the market in quantities that can be used in mass printing. Therefore, in the last thematic block, it was decided to check the influence of the UV radiation source on the migration of the TPO-L photoinitiator from polyacrylic varnish to the most commonly used printing substrates.

The presented results confirm the necessity to intensify scientific research on the phenomenon of photoinitiators migration from printing layers to food, as well as to develop new photoinitiators intended for fixation with UV LED systems.

WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH- PUBLIKACJE OBJĘTE ROZPRAWĄ

- 1) A.L. Dawidowicz, R. Typek, M.P. Dybowski, P. Nowakowski, Does the increase of radiation energy really reduce the risk of photoinitiator migration from polygraphic varnish to packed product? The influence of UV radiation dose on the migration of 4-phenylbenzophenone from polyacrylate varnish in food packaging. Food Packaging and Shelf Life, 2019,20. (IF = 3,630, MNiSW 100 pkt)
- 2) A.L. Dawidowicz, P. Nowakowski, R. Typek, M.P. Dybowski, Effect of food packaging material on some physicochemical properties of polyacrylate varnish layers. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21. (IF = 3,630, MNiSW 100 pkt)
- 3) A.L. Dawidowicz, P. Nowakowski, M.P. Dybowski, R. Typek, Some physicochemical properties of polyacrylate varnish layers cured by classical and LED (395 nm) UV sources. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 24C. (IF = 4,244, MNiSW 100 pkt)
- 4) P. Nowakowski, M.P. Dybowski, R. Typek, Does the storage time of food packaging material influence the migration degree of 4-phenylbenzophenone photoinitiator from packaging materials to food? Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska, sectio AA – Chemia, 73, 2018, 41-50. (MNiSW 20 pkt)