

УДК 655.326.1

DOI: 10.20535/2077-7264.4(86).2024.317955

© Т. Є. Телегіна, асп., НУ «Львівська Політехніка»,
Львів, Україна

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЧИННИКІВ ВПЛИВУ
НА НАЯВНІСТЬ ЗАЛИШКУ РОЗЧИННИКА
НА ВІДБИТКАХ ФЛЕКСОГРАФІЧНОГО ДРУКУ
ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ГНУЧКОГО ПАКОВАННЯ**

У роботі досліджено вплив залишку розчинників у фарбовому шарі задрукованого матеріалу, який спричиняє деламінацію, появу запаху, погіршення якості друку. Проаналізовано чинники, які впливають на кількість та склад залишкових розчинників, зокрема вплив конструкції машини та параметрів друку: швидкості, температури сушіння.

Ключові слова: флексографічний друк; гнучке пакування; залишковий розчинник; швидкість друку; сольвентні фарби; оптична густина.

Постановка проблеми

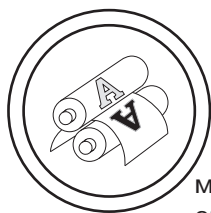
Під час друкування сольвентними фарбами на плівкових матеріалах можливі ситуації, коли розчинник випаровується неповністю. Відсутній аналіз причин виникнення цього явища, не визначена комплексна методика вирішення цієї проблеми. Базуючись на професійному досвіді та аналізі публікацій [1–5], визначено, що проблема дослідження залишку розчинника (ЗР) у гнучкому пакуванні була і залишається актуальною на сьогодні.

Аналіз попередніх досліджень

Гнучке пакування займає значну частку ринку й не дивлячись на екологічні тенденції використання паперу, полімерне пакування ще залишається найбільш

вживаним. Це пов'язано зі зручною логістикою товарів, запакованих в плівку, низькою ціною, прозорістю матеріалів, що дозволяє споживачу бачити запаковану продукцію. Значним чинником також є різноманітність плівок та їх високі бар'єрні властивості. Хоча виробники водних фарб для друкування на плівкових матеріалах досягли значних успіхів, сольвентні фарби все ще домінують у виготовленні плівкових пакувань, завдяки високому рівню адгезії до широкого спектру полімерів і досягненню високих колориметричних та органолептичних показників.

Як відомо, сольвентна фарба складається з пігменту та фази, яка виконує «логістичну» функцію, тобто здійснює функцію трансферу пігмента до задрукованого



матеріалу. У свою чергу, фаза складається зі смоли та розчинника, який випаровується, залишаючи плівкоутворювальну смолу з рівномірно розподіленим пігментом. Очевидно, що пігменти (як правило, це розчинні органічні та неорганічні солі металів), смоли та сольвенти є хімічними речовинами, які у випадку недостатнього випаровування розчинників здатні мігрувати через полімерний шар в зв'язку з неповним процесом полімеризації, що є шкідливим та небезпечним чинником для споживачів запакованої продукції.

Тому Регламент Комісії (ЄС) No 1935/20 [6, 7] встановив, що будь-які матеріали, які контактують з харчовими продуктами, не повинні виділяти хімічні речовини в кількостях, які можуть становити небезпеку для здоров'я споживачів та призвести до неприйнятної зміни складу харчових продуктів.

У випадку задруковування гнучкого пакування Регламент Комісії (ЄС) No 2023/2006 [8] зобов'язує виробників перевіряти на наявність хімічних речовин пакування, для того, щоб запобігти перенесенню їх із задрукованого боку плівки на незадрукований. Адже відомо, що ці матеріали зазвичай зберігаються в рулонах, і в кінцевому варіанті існує велика ймовірність перенесення небезпечних хімічних речовин на харчові продукти. Розчинники в фарбах, які використовуються для друку гнучкого пакування, також можуть представляти можливе джерело забруднення харчових продуктів, тому їх необхідно контролювати. Для визначення залишкових роз-

чинників у задруковуваних матеріалах рекомендують аналітичний метод з використанням газового хроматографа UNI EN 13628-2:20041. Слід зауважити, що цей стандарт дозволяє виміряти кількість залишкових розчинників, але не описує процес відбору зразків для вимірювання та аналізу, алгоритм впливу на процес мінімізації залишкових розчинників у задрукованому пакуванні. Як розчинники виступають такі речовини як спирти ((для розведення фарби та підтримування певного рівня її в'язкості), ефіри одноатомних та багатоатомних спиртів (які розчинюють пігмент та прискорюють (етілацетат, н-пропілацетат)) або навпаки сповільнюють процес сушіння фарбового шару (метоксіпропанол, етоксіпропанол) [9, 10].

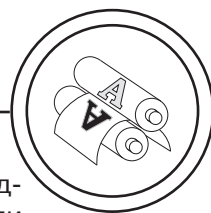
Мета роботи

Дослідження чинників впливу на наявність залишкового розчинника в гнучкому пакуванні та розробці методики контролю ЗР під час флексографічного друку на сучасних високошвидкісних машинах.

Об'єкти та методи дослідження

У ролі об'єктів досліджень вибрано дво- та п'ятикольорові відбитки флексографічного друку. Друкування відбувалось на плівці OPP MDO товщиною 12 мкм з використанням сольвентних фарб виробництва Sun Chemical. Для задруковування основи — підкладки, вибрано білу фарбу серії Duratort, як процесні кольори застосовували фарби серії Soliflex.

Відбитки були надруковані сольвентними фарбами на різних



швидкостях на високошвидкісній флексографічній машині з центральним циліндром Optima 2 виробництва Soma Engineering. Для визначення кількості залишкових розчинників використано газовий хроматограф Clarus 500 з парофазним дозатором Turbo-matrix. Проаналізовано склад залишкових розчинників та вплив швидкості на їх кількість в різних зонах відбитку по ширині задрукуваного матеріалу.

Результати проведених досліджень

Для дослідження чинників впливу на кількість та склад залишкових розчинників отримано відбитки флексографічного друку на різних швидкостях роботи машини з різною кількістю фарб (отримано дво- та п'ятифарбові відбитки) з подальшим вимірюванням кількісного та якісного складу ЗР за допомогою газового хроматографа. Встановлено залежність кількості ЗР від швидкості друку та співвідношення між сухим залишком фарби та ЗР на відбитку.

У випадку дослідження двофарбових відбитків, для обох фарб (білої та пурпурної) за допомогою

вбудованого віскозиметру підтримувалась в'язкість 20 с, були вибрані анілоксові валики відповідно для білої Apex 160 лін/см, об'єм комірки $10 \text{ см}^3/\text{м}^2$ та для пурпурової Sandon 440 лін/см, об'єм комірки $4,5 \text{ см}^3/\text{м}^2$. Як дизайн вибрано зображення із зонами растрового покриття 100 %– 80 %– 60 %–40 % (симетрично відносно центральної осі друкарської форми) (рис. 1). Для даного дослідження використовувано зразки розміром $10 \text{ см} \times 10 \text{ см}$ у зонах 1 (сторона оператора), 2 (центр), 3 (сторона приводу друкарського циліндру). Покриття фарбою в зоні вимірювання є 100 % White + 100 % Magenta. Зони вимірювання відображено на рис. 1.

Оцінювання показників здійснювалось у трьох місцях (зі сторони приводу, зі сторони оператора та в центральній частині відбитку). Використовувались друкарські форми виробництва Mac-Dermid, монтаж яких відбувався за допомогою монтажної стрічки виробництва 3M (серія 1020 для білої та серія 1520 для пурпурової фарби). Як розчинник взято етанол (кількісний вміст чистої речовини складав 99,99).

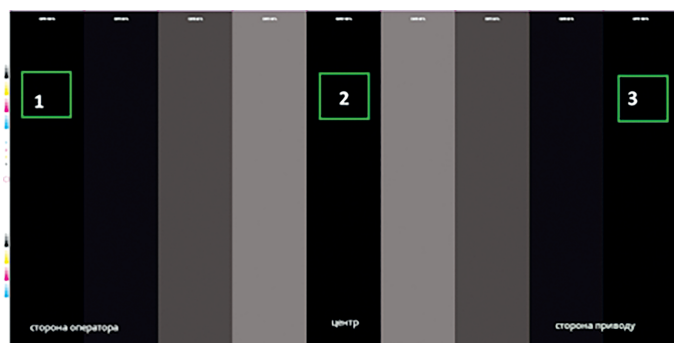
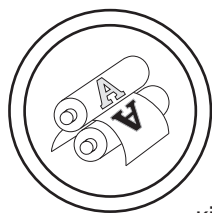


Рис. 1. Тест-форма для вимірювання ЗР із визначеними зонами вимірювання 1–3



У випадку отримання відбитків за допомогою п'ятифарбового друку, до білої та пурпурової фарби додані Cyan, Black та Yellow. Для друку білою та пурпуровою фарбами використовувались ті ж самі параметри, що й для двофарбового друку, для Cyan, Black та Yellow умови друку аналогічні умовам друку фарбою Magenta.

Після друку відбитки були поміщені в спеціальні капсули, на три години, після чого проводилось вимірювання на хроматографі.

Газовий хроматограф Clarus 500 відкалібровано для визначення таких сольвентів, перелік яких наведено у табл. 1.

Таблиця 1
Перелік розчинників, на які налаштований газовий хроматограф Clarus 500

№	Час, хв	Розчинник
1	2,3090	Methanol
2	2,5740	Ethanol
3	2,7700	Aceton
4	2,8390	Isopropanol
5	3,1190	Methylacetat
6	3,4410	n-propanol
7	3,9100	Methylethylketone
8	4,4800	Ethylacetat
9	4,8300	Isopropylacetat
10	5,5780	Isobutanol
11	5,9610	Cyclohexan
12	6,0520	1-methoxypropan-2-ol
13	7,4110	Ethylglykol
14	7,5180	n-propylacetat
15	8,6780	Methylisobutylketon
16	9,3560	Ethoxypropanol
17	10,2200	Toluol
18	12,2980	Methoxybutanol
19	13,5000	Methoxypropylacetat

У процесі досліджень на хроматографі відслідковувалась кількість певних розчинників. Отримані хроматограми показано на рис. 2.

Як видно з прикладової хроматограми, на відбитку присутні залишки таких розчинників: етоксипропанол, н-пропанол, етил-ацетат. Наявність розчинників, які не було додано до фарби в процесі друку вказує на їх присутність у самій фарбі, введені виробником.

Результати дослідження кількості залишкових розчинників виміряні в трьох зонах на відбитку — з боку оператора, в центрі та в з боку приводу. Ці дані представлено у таблиці 2.

На рис. 3 представлено порівняння залишкового розчинника в трьох зонах відбитку, отриманого при різних швидкостях друкування.

У табл. 3 представлено результати вимірювань, які показали, що кількість видів розчинників збільшується залежно від збільшення кількості фарб, які утворюють відбиток. Це може бути пов'язано як з використанням кольорових фарб, до складу яких входять інші види розчинників, так і зі зменшенням швидкості висихання через черговість накладання фарб на відбитку.

Аналіз експериментальних досліджень показав, що зменшення кількості залишку розчинників з боку приводу ідентичне як для двофарбового, так і п'ятифарбового відбитку (рис. 4).

Можна припустити, що зменшення кількості розчинників може бути пов'язано зі зменшенням сухого залишку фарби на відбитку. Оскільки відомо, що оптична

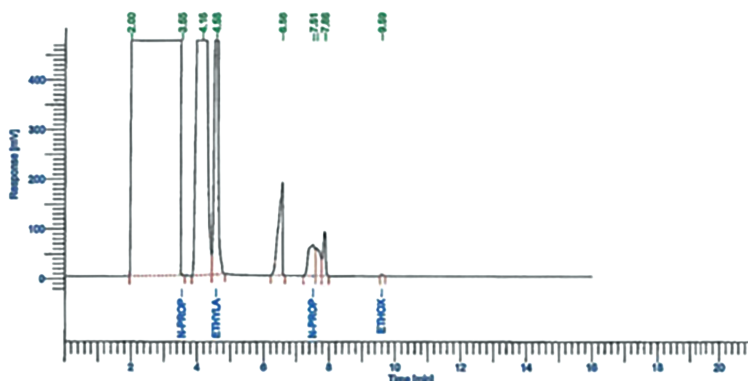
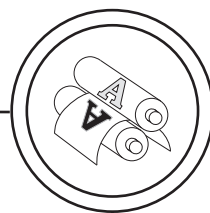


Рис. 2. Хроматограми показників вмісту залишкових розчинників на двофарбовому відбитку

Таблиця 2
Кількість залишкового розчинника на двофарбовому відбитку, мг/м²

№	Швидкість друку, м/с	Розчинник	Зона 1	Зона 2	Зона 3	Середнє значення
1	200	етиловий спирт	2,2890	2,1518	2,0727	2,1712
		етоксипропанол	0,5100	0,4773	0,4565	0,4813
			2,7990	2,6291	2,5292	2,6524
2	350	етиловий спирт	1,9700	2,0275	1,9462	1,9812
		етоксипропанол	0,4455	0,4677	0,4623	0,4585
			2,4155	2,4952	2,4085	2,4397
3	500	етиловий спирт	1,9735	1,9419	1,8855	1,9336
		етоксипропанол	0,4380	0,4973	0,4719	0,4691
			2,4115	2,4392	2,3574	2,4027

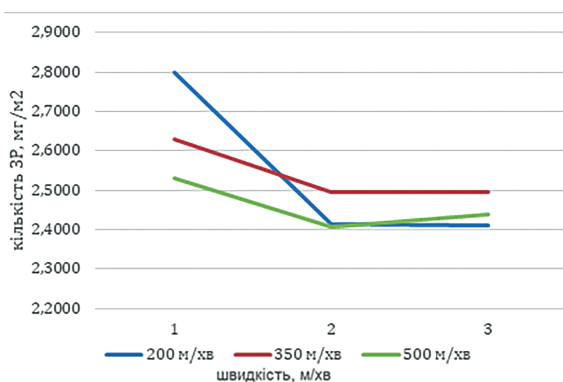


Рис. 3. Залежність кількості залишкового розчинника на двофарбовому відбитку від швидкості друкування в зонах 1, 2, 3

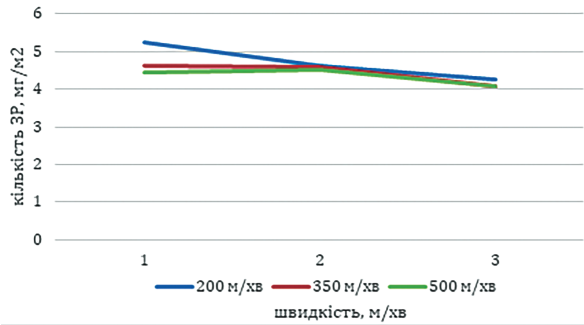
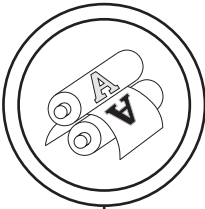


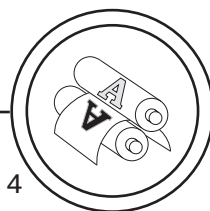
Рис. 4. Залежність кількості залишку розчинників на п'ятифарбовому відбитку від швидкості друкування в зонах 1, 2, 3

густина кольорових фарб має пря-
молінійну залежність від кілько-
сті сухого залишку на відбитку,
як і непрозорість для білої фар-

би, проведено дослідження оп-
тичної густини і непрозорості ша-
ру білої фарби надрукованого зоб-
раження. Для вимірювання по-

Таблиця 3
Кількість залишкового розчинника на п'ятифарбовому відбитку,
мг/м²

№	Швид- кість, м/хв	Розчинник	Зона 1	Зона 2	Зона 3	Середнє значення
1	200	етиловий спирт	3,7375	3,5315	3,4432	3,5707
		н-пропанол	0,1589	0,1499	0,1426	0,1505
		метил ізобутил кетон	0,1592	0,1817	0,1170	0,1526
		етоксипропанол	1,1908	0,7804	0,7309	0,9007
			5,2464	4,6435	4,4337	4,7745
2	350	етиловий спирт	3,3008	3,3059	3,3155	3,3074
		н-пропанол	0,1367	0,1420	0,1367	0,1385
		метил ізобутил кетон	0,2618	0,2653	0,2013	0,2428
		етоксипропанол	0,9324	0,8803	0,8803	0,8977
			4,6317	4,5935	4,5338	4,5863
3	500	етиловий спирт	3,2150	3,1024	3,1248	3,1474
		н-пропанол	0,1315	0,1320	0,1305	0,1313
		метил ізобутил кетон	0,1949	0,1872	0,1780	0,1867
		етоксипропанол	0,7188	0,6400	0,6463	0,6684
			4,2602	4,0616	4,0796	4,1338



Таблиця 4

Залежність оптичної густини (D) п'ятифарбового відбитку від швидкості друкування

№	Швидкість, м/хв	С	М	У	К
1	200	1,85	1,80	1,74	1,83
2	350	1,77	1,75	1,70	1,77
3	500	1,62	1,63	1,60	1,64
	різниця між швидкостями: 1 та 2, %	-4,33	-3,14	-2,30	-3,46
	різниця між швидкостями: 2 та 3, %	-8,11	-6,68	-5,70	-7,36

казнику білої фарби було відімкнено секції кольорових фарб й отримано однофарбовий відбиток. Виміри оптичної густини кольорових фарб та непрозорості білої фарби здійснювались за допомогою спектрофотометру X-Rite Ci60 (освітлення D50, кут спостереження 2°).

У табл. 4, 5 наведено значення вимірної оптичної густини кольорових фарб та непрозорості шару білої фарби при різних швидкостях друку. Виміри для кольорових фарб здійснювались в зонах контрольних шкал (з лівої та правої сторін) з 100 % покриттям фарби. З кожної сторони здійснено по три виміри та визначено середнє значення.

Що стосується друкарської форми для білої фарби, як в біль-

шості випадків, для друку на прозорій плівці використовувалась біла підкладка з 100 % покриттям по всій площі. Для вимірів показників білої фарби вибрано зони біля вимірювальних шкал з обох сторін (зі сторони оператора та приводу). Для цих зон характерний один шар покриття білою фарбою. Для вимірів вибрано відбитки п'ятифарбового друку.

На основі визначення залежності сухого залишку фарби від швидкості друкування встановлено закономірність, яка дозволяє стверджувати про існування прямої залежності між кількістю залишку розчинника та сухим залишком на відбитку.

Аналогічні результати отримуємо при дослідженні залежності ЗР від ваги сухого залишку (рис. 5).

Таблиця 5

Залежність ваги сухого залишку фарби на відбитку від швидкості

№	Швидкість, м/хв	Зона оператора, г/м ²	Зона приводу, г/м ²	Середнє значення
1	200	0,0276	0,0276	0,0276
2	350	0,0252	0,0274	0,0263
3	500	0,0240	0,0236	0,0238

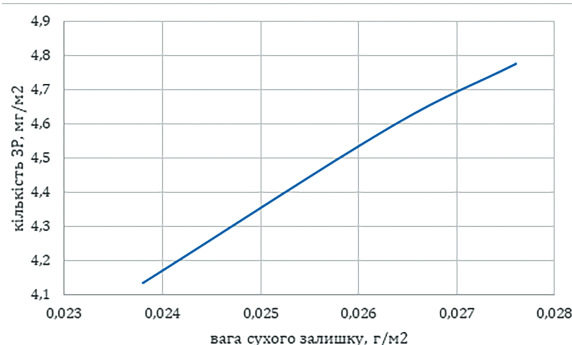
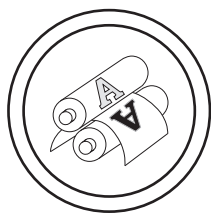


Рис. 5. Залежність кількості ЗР від ваги сухого залишку фарби

Оскільки біла фарба наноситься анілоксовим валиком з великим об'ємом комірки, то дуже показовою є залежність не тільки між кількістю ЗР та сухим залишком, а й між кількістю ЗР та непрозорістю білої фарби на відбитку, що можна побачити на рис. 6.

Тому цікавими є дослідження зміни непрозорості шару білої фарби зі зростанням швидкості (табл. 6).

Для побудови залежностей на рис. 5, 6 використано відбитки п'ятифарбового друку, які отримані при різних швидкостях (200 м/хв, 350 м/хв та 500 м/хв) в описаних вище експеримен-

тах. В залежностях «кількість ЗР—непрозорість» та «кількість ЗР—вага сухого залишку» чинник швидкості ігнорується, оскільки не впливає на співвідношення цих показників.

Висновки

Аналіз залежності кількості залишкового розчинника на відбитку від швидкості друкування показав, що з підвищенням швидкості кількість розчинника зменшується, що є неочікуваним, тому що при збільшенні швидкості, зменшується час випаровування розчинників і теоретична його кількість повинна збільшуватись.

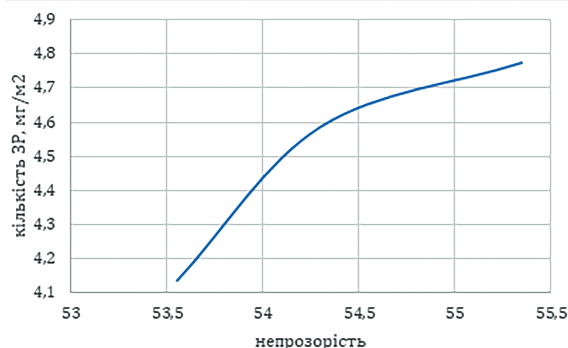
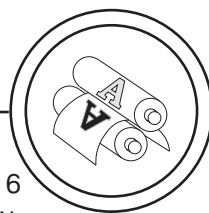


Рис. 6. Залежність кількості ЗР від непрозорості білої фарби на п'ятифарбовому відбитку



Таблиця 6

Залежність непрозорості білої фарби на п'ятифарбовому відбитку від швидкості друкування

№	Швидкість, м/хв	Зона оператора	Зона приводу	Середнє значення
1	200	55,20	55,50	55,35
2	350	54,00	54,60	54,30
3	500	53,50	53,60	53,55

Тому дослідження були спрямовані на виявлення залежності між кількістю залишкового розчинника та показниками, значення яких визначається трансфером фарби. зокрема це стосується величини сухого залишку фарби, оптичної густини відбитків та непрозорості білої фарби, як основи-підкладки.

Встановлено, що існує пряма залежність між залишком розчинника та кількістю фарби на відбитку, зокрема зі зменшенням трансферу фарби та підвищенням швидкості друкування, кількість залишкового розчинника зменшується. Очевидно, можна припустити, що трансфер фарби є більш впливовим чинником на величину залишкового розчинника на відбитку порівняно з часом вишування зразка.

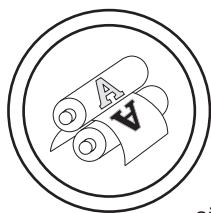
Дослідження показали, що не було виявлено на відбитку етил-ацетату, який входив до складу розчинника при п'ятифарбовому друці, що очевидно пов'язано з високим рівнем випаровуван-

ня ефірів. Також встановлено, що кількість залишкового розчинника та етоксипропанолу (сповільнювача, який входить до складу фарб) зі сторони оператора була завжди більшою, ніж зі сторони приводу друкарського циліндра. Це може бути наслідком як конструкції системи охолодження (потік води в системі охолодження валів рухається зі сторони оператора в сторону приводу й можливо припустити, що температура води в різних зонах відрізняється, що впливає на температуру фарбового шару), так і сушіння в машині флексографічного друку, які впливають на зміну температурного балансу по всій поверхні відбитку. Проте дане припущення вимагає подальших досліджень.

Порівняння хроматографічних досліджень для дво- та п'яти-фарбових відбитків показали, що кількість залишкового розчинника зростає зі збільшенням фарбовості надрукованого зображення, проте ця залежність немає прямолінійного характеру.

Список використаних джерел/References

1. Pace, G. V. (2022). Printing inks for food contact packaging and articles. In *Global Legislation for Food Contact Materials*, 219–227.
2. Seo, I., & Shin, H. S. (2010). Determination of toluene and other residual solvents in various food packaging materials by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Food science and biotechnology*, 19, 1429–1434.
3. Eiceman, G. A., & Karasek, F. W. (1981). Identification of residual organic compounds in food packages. *Journal of Chromatography A*, 210(1), 93–103.



4. Fedele, V. (1994). *An investigation of methods to reduce solvent emissions, for the printing of flexible packaging substrates* (Doctoral dissertation, Victoria University of Technology).

5. Simseker, O. (2011). Investigation of Different Solvents in Flexographic Printing Ink's Effects to Print Quality on Coated and Uncoated Paper. *Asian Journal of Chemistry*, 23(7).

6. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2004/1935/oj>.

7. Commission Regulation (EC) No 2023/2006 of 22 December 2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food. URL: <http://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/2023/oj>.

8. Gemme, S., & Santoro, M. (2016). *Static Headspace Analysis of Residual Solvents in Flexible Packaging and Quantitation with Multiple Headspace Extraction Following EN 13628-1:2002*.

9. Wyatt, F. C. (1993). Flexographic inks. In *The Printing Ink Manual*, 435–480.

10. Hamroush, M. (2012). *Preparation and characterisation of flexographic inks*.

This paper examines the effects of residual solvents in the ink layer of the printed material (delamination, odor, print quality) and factors that affect the amount and composition of residual solvents (machine design and printing parameters, such as speed, drying temperature, fan performance and pressure, composition and amount of solvents, design features (printing area, taking into account the total percentage of raster and ink overlay), anilox cell volume.

Keywords: flexographic printing; flexible packaging; residual solvent; printing speed; solvent inks; optical density.

Надійшла до редакції 09.11.24