

SMART PAPER

Elżbieta Sąsiadek-Andrzejczak i Marek Kozicki

*Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów
Polimerowych
Politechnika Łódzka*

DOI 10.34658/9788366741805.3

1. Wstęp

W dobie dynamicznego rozwoju wytwarzania produktów przemysłowych oraz opakowań producenci są narażeni na problemy związane z kopiowaniem swoich autorskich pomysłów. Nowoczesne systemy zabezpieczeń związane są z poprawą kontroli jakości oraz ochroną przed bezprawnym i niekontrolowanym handlem. Zabezpieczanie produktów i opakowań jest jednym z podstawowych mierników jakości w odniesieniu do: jakości surowców, poprawności stosowania procesów produkcyjnych, określania warunków przechowywania, transportu oraz dystrybucji [1, 2]. Wiele znaczników stosuje się w celu ochrony produktów przed niepożądanym wpływem czynników zewnętrznych: zmianą wilgotności i temperatury, wpływem tlenu, czy nadmierną ekspozycją na światło – głównie na promieniowanie ultrafioletowe (UV).

Takie znaczniki dostarczają informacji na temat wpływu czynników klimatycznych, biologicznych i mechanicznych m.in. na cechy produktu takie jak: straty ilościowe, zmiany kształtu, konsystencji, smaku oraz utraty funkcjonalności [3]. Stosuje się także układy pochłaniające, np. absorbery tlenu, wody, zapachów, dwutlenku węgla i etylenu [4, 5, 6]. Na rynku komercyjnym funkcjonują także wskaźniki TTI (eng. Time and Temperature Indicators), np. Monitor Mark™ (3M), OnVu™ and CoolVu™ (Freshpoint), które dostarczają informacji na temat różnicy temperatur w stosunku do optymalnej wartości określonej przez producenta. Takie wskaźniki wytwarza się na bazie związków termochromicznych, które zmieniają swoją barwę w zależności od zaprogramowanej temperatury [7].

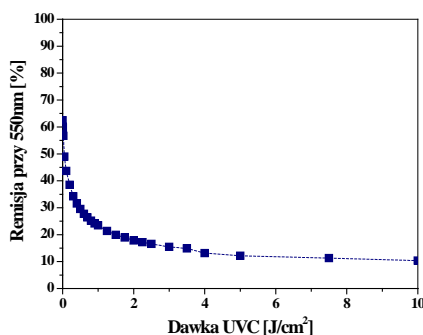
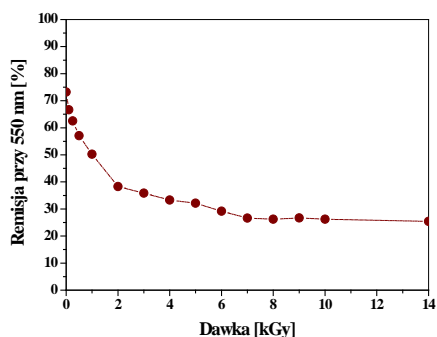
Znane są również metody zabezpieczania banknotów i papierów wartościowych, takie jak: znak wodny, nić zabezpieczająca, kolorowe włókna widoczne w świetle odbitym, białe lub przezroczyste włókna syntetyczne świecące pod wpływem promieniowania UV, cekiny oraz druki specjalne. Drukowane wyroby i opakowania można zabezpieczać poprzez stosowanie specjalnych atramentów i farb m.in. farb luminescencyjnych, absorbujących promieniowanie IR, fotochromicznych, termochromicznych, penetrujących, zmiennych optyczne, opalizujących oraz chemicznie reaktywnych [8, 9].

Kolejną grupą markerów są wskaźniki fotochromowe, które projektuje się w celu monitorowania promieniowania UV. Dostarczają one informacji w prosty, szybki

i widoczny sposób bez konieczności stosowania dodatkowych urządzeń pomiarowych. W ostatnim czasie zespół DosLab działający w Katedrze Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych Politechniki Łódzkiej opracował podobne rozwiązanie na bazie soli tetrazoliny i diacetylenów do pomiarów dawek promieniowania UV [10-17], które na skutek napromienienia zmieniają swoją barwę, a której intensywność jest proporcjonalna do pochłoniętej dawki. Opublikowane wyniki prac nie wyczerpują w pełni tematu opracowania markerów i sensorów do pomiarów promieniowania UV, dlatego zespół DosLab poszukuje nowych obszarów badań m.in. związanych z implementacją modyfikowanych włókien poliakrylonitrylowych (PAN), które mogą pełnić rolę znacznika oryginalności, np. produktów papierowych.

2. Smart Paper

Wcześniejsze prace zespołu DosLab związane z dozymetrami tekstylnymi, doprowadziły do opracowania i wytworzenia włókien PAN o zmodyfikowanej strukturze z dodatkiem diacetyleny (PDA) [15, 17]. Wykazano, że włókna PAN-PDA mogą rejestrować dawki promieniowania UV w zakresie dawek 0-10 J/cm² oraz promieniowania jonizującego w zakresie dawek 0-6 kGy (Rysunek 1).

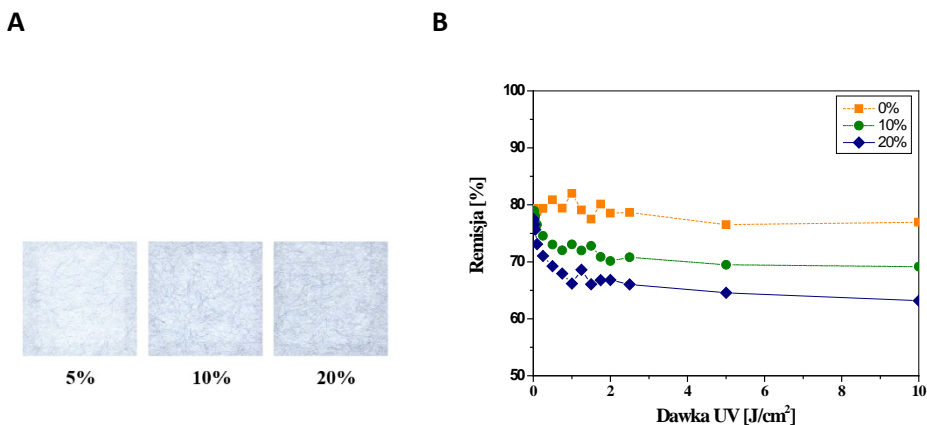
A**B**

Rys. 1. Zmiana remisji światła włókien PAN-PDA w zależności od zaabsorbowanej dawki promieniowania (A) UVC w zakresie 0-16 J/cm² oraz (B) promieniowania jonizującego w zakresie 0-14 kGy.

Źródło: opracowanie własne.

Na podstawie uzyskanych danych stwierdzono, że włókna PAN-PDA można stosować jako element systemu zabezpieczeń wyrobów papierowych. W kolejnym etapie we współpracy z Instytutem Papiernictwa Politechniki Łódzkiej przygotowano próbki papieru o gramaturze 65 g/m² zawierające w swojej strukturze włókna odcinkowe PAN-PDA (5-20% w/w włókien w odniesieniu do wyjściowej masy pulpy celulozowej). Po przygotowaniu, próbki papierowe były napromieniane

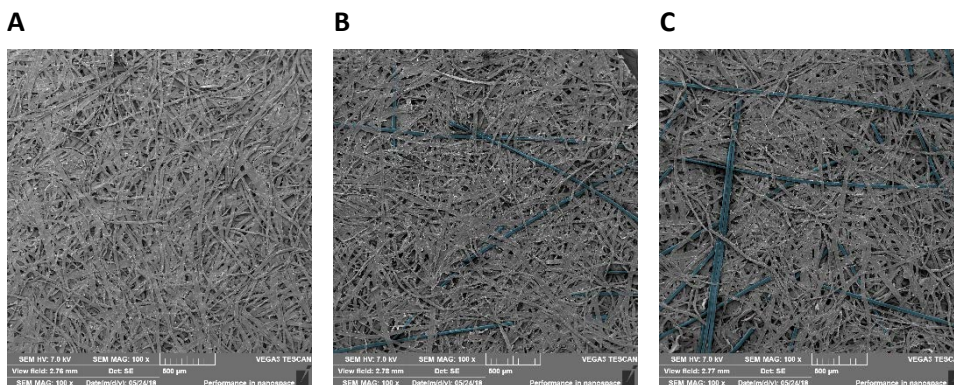
promieniowaniem UV i mierzone za pomocą spektrofotometru odbiciowego Spectraflash SP 300 DataColor (Szwajcaria) w systemie barwnym CIELAB. Zgodnie z oczekiwaniami, próbki w wyniku napromienienia zmieniają zabarwienie (z bezbarwnej na niebieski), podobnie jak próbki włókien PAN-PDA. Intensywność zmiany barwy jest proporcjonalna do zaabsorbowanej dawki promieniowania oraz zależy od ilości włókien w masie celulozowej. Na Rysunku 2 przedstawiono podstawową charakterystykę próbek papieru zawierających różny udział włókien w strukturze.



Rys. 2. Zmiana barwy próbek papieru modyfikowanego włóknami PAN-PDA po ekspozycji na promieniowanie UV ($0,5 \text{ J/cm}^2$) (A) oraz zależność remisji światła w zależności od zaabsorbowanej dawki promieniowania UV w zakresie $0\text{-}10 \text{ J/cm}^2$ (B).

Źródło: opracowanie własne.

Podobnie jak w przypadku dozymetrów 2D, na podstawie uzyskanych danych, wyznaczono parametry kalibracyjne poszczególnych wariantów papieru: *i)* zakres pomiarowy, *ii)* zakres liniowej odpowiedzi na dawkę, *iii)* dawkę progową oraz *iv)* czułość układu.



Rys. 3. Zdjęcia SEM próbek papieru modyfikowanego włóknami PAN-PDA: 0% (A), 10% (B) i 20% (C).

Źródło: opracowanie własne.

Przeanalizowano także zmiany strukturalne próbek papieru domieszkowanych włóknami PAN-PDA przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) TESCAN VEGA3–EasyProbe (TESCAN Brno, s.r.o., Republika Czeska). Próbki przed obrazowaniem zostały napyłone Au/Pd (Cressington Sputter Coater 108 auto, Wielka Brytania) przez 120 s (grubość warstwy Au/Pd na powierzchni próbki 30 nm). Na Rysunku 3 przedstawiono przykładowe zdjęcia wykonane dla próbek zawierających 10% i 20% w/w włókien PAN-PDA.

3. Podsumowanie

W badaniach wstępnych wykazano, że włókna PAN-PDA można stosować jako modyfikator wyrobów papierowych. Modyfikacja struktury papieru jest prostym sposobem zabezpieczenia wyrobu przed kopiowaniem przez podmioty nieuprawnione. Zaproponowana metoda gwarantuje równomierność rozłożenia włókien w strukturze wyrobu oraz uzyskanie gładkiej powierzchni, która może być dalej poddana procesom drukowania. Niewątpliwą zaletą rozwiązania jest wywoływanie barwnej zmiany wyłącznie podczas ekspozycji na promieniowanie UV o określonej długości fali.

Po napromienieniu uzyskuje się równomierne wybarwienie, które może być stosowane jako znacznik typu „on-off”. Zakłada się dalsze prace badawcze związane m.in. ze zmianą parametrów technologicznych papieru, technologią wytwarzania próbek oraz zastosowaniem modyfikowanego papieru jako dozymetry 2D do monitorowania rozkładu dawek promieniowania. Rozwiązanie to jest zgłoszone do opatentowania [18, 19]. Więcej szczegółów na temat publikacji i patentów związanych z tematami badawczymi zespołu DosLab można znaleźć na stronie: <http://mkozicki-sci.eu>

Literatura

- [1] **Cichoń Z., Miśniakiewicz M.**, Analiza tendencji w opakowalnictwie żywności uwarunkowanych zmieniającymi się wymaganiami rynkowymi, *Opakowanie* 2000, nr10.
- [2] **Korzeniowski A., Foltynowicz Z., Kubera H.**, Trendy rozwoju opakowań, *Przemysł Spożywczy* 2000, nr 4.
- [3] **Ghaani M., Gozzolino C.A., Castelli G., Farris S.**, An overview of intelligent packaging technologies in the food sector, *Trends in Food Science & Technology* 2016, vol. 51, ss.1-11.
- [4] **Ahvenainen R.**, Active and intelligent packaging [in:] *Novel food packaging techniques* Ahvenainen R. Eds., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2003.

-
- [5] **Kozak W., Cierpiszewski R.**, Opakowania aktywne, *Przemysł Spożywczy* 2010, vol. 64, nr 10.
- [6] **Kozak W., Cierpiszewski R.**, Opakowania inteligentne, *Przemysł Spożywczy* 2010, vol. 64 nr 03.
- [7] **Biegańska M., Gwiazdowska D., Kozak W., Marchwińska K.**, The use of TTI indicators for quality monitoring of freshly squeezed juices, *The International Forum on Agri-Food Logistics II Domestic Scientific Conference AGROLOGISTYKA 2014: Efficient Logistic as a Chance of Efficient Consumer Response in the Agri-Food Sector*, Poznań, Poland 2014.
- [8] **De Heij H.**, *Designing Banknote Identity - DNB Occasional Studies*, De Nederlandsche Bank NV 2012.
- [9] **Jakucewicz J., Khadzhyanova S.**, *Sposoby zabezpieczania dokumentów*, Monografie Politechniki Łódzkiej, Łódź 2015, ISBN 978-83-7283-686-1.
- [10] **Kozicki M., Sasiadek E.**, *Textile UV detector with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride as an active compound*, *Radiat. Meas.* 2011, vol. 46, pp. 510-526.
- [11] **Kozicki M., Sasiadek E.**, *UV dosimeter based on polyamide woven fabric and nitro blue tetrazolium chloride as an active compound*, *Radiat. Meas.* 2011, vol. 46, pp. 1123-1137.
- [12] **Kozicki M., Sasiadek E.**, *Polyamide woven fabrics with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride or nitro blue tetrazolium chloride as 2D ionizing radiation dosimeters*, *Radiat. Meas.* 2012, vol. 47, pp. 614-621.
- [13] **Kozicki M., Sasiadek E.**, *Scanning of flat textile-based radiation dosimeters: influence of parameters on the quality of results*, *Radiat. Meas.* 2013, vol. 58, pp. 87-93.
- [14] **Sasiadek E., Andrzejczak R., Kozicki M.**, *The importance of fabric structure in the construction of 2D textile radiation dosimeters*, *Radiat. Meas.* 2012, vol. 47, pp. 622-627.
- [15] **Kozicki M., Sasiadek E., Karbownik I., Maniukiewicz W.**, *Doped polyacrylonitrile fibres as UV radiation sensors*, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 2015, vol. 213, pp. 234 – 243.
- [16] **Kozicki M., Sasiadek E., Kadlubowski S., Dudek M., Maras P., Nosal A., Gaziński-Lipman M.**, *Flat foils as UV and ionising radiation dosimeters*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2018, vol. 351, pp. 179–196.
- [17] **Kozicki M., Sasiadek E., Kadlubowski S., Dudek M., Karbownik I.**, *Radiation sensitive polyacrylonitrile microfibres doped with PDA nanoparticles*, *Radiation Physics and Chemistry* 2020, vol. 169, no 107751.

- [18] **Kozicki, Marek, Sąsiadek, Elżbieta.** Sposób oznaczania oryginalności wyrobów włókienniczych i papierowych, P.419132, 17.10.2016
- [19] **Kozicki M., Sąsiadek E., Karbownik I.:** Sposób oznaczania oryginalności wyrobów włókienniczych i papierowych, P.419133, 17.10.2016