

УДК 620.5:669.718.4:678.74.41: 667.5

В. Н. Серова, С. А. Шевцова, М. С. Якунина,
Д. В. Сугоняко, М. Л. Верижников, А. А. Тюттин

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ И ПРАЙМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ УПАКОВОЧНОЙ ПЛЕНКИ НА КАЧЕСТВО КРАСОЧНЫХ СЛОЕВ, НАНЕСЕННЫХ НА НЕЕ СПОСОБОМ ФЛЕКСОГРАФСКОЙ ПЕЧАТИ

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, пленка, нанопокрывтие, оксид алюминия, печатаная краска, праймер, степень блеска, оптическая плотность, кинетика, светостойкость.

Изучены оптические характеристики и светостойкость красочного слоя, нанесенного печатной краской на основе поливинилхлоридной композиции способом флексографской печати на полиэтилентерефталатную упаковочную пленку с высокобарьерным нанопокрывтием из оксида алюминия и подвергнутую праймированию. Установлено, что нанопокрывтие, в отличие от праймера, закономерно приводит к улучшению качества напечатанного слоя, однако их влияние на светостойкость печатной краски не является позитивным.

Keywords: polyethylene, foil, protective coating, aluminum oxide, printing ink, primer, gloss, optical density, kinetics, lightfastness.

Optical performance and lightfastness of the pigment layer, put by the printing ink on the basis of polyvinylchloride compositions by the way of flexographic printing on the polyethylene terephthalate packaging film with highly barrier coating of aluminium oxide and subjected to priming have been studied. It is established that nanocoating, unlike primer, naturally leads to the improvement of the quality printed layer, but their impact on lightfast inks is not positive.

Введение

В настоящее время в России, как и за рубежом, происходит активное развитие упаковочной индустрии. При этом в качестве упаковочного материала для пищевых и других продуктов все чаще используются полимерные пленки – так называемая гибкая упаковка. Для упаковки продуктов необходимы полимеры, обладающие наибольшими барьерными свойствами, т.е. способностью препятствовать проникновению газов, паров и посторонних запахов. При этом главным фактором, влияющим на сроки хранения, является проницаемость полимерных материалов к кислороду и водяному пару. С этих позиций для изготовления гибкой упаковки пищевых продуктов больше всего подходят обладающие наиболее низкой кислородной проницаемостью пленки из сополимера этилена с виниловым спиртом, поливинилиденхлорида, полиамида, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [1].

Пленка из ПЭТФ часто применяется для изготовления упаковки под кофе, кондитерские изделия, майонез и т.п. [2]. Она обладает высокой прозрачностью, прочностью, стойкостью к раздиру, инертностью по отношению к продуктам питания, морозостойкостью, устойчивостью к действию растворителей. В сравнении с другими однослойными полимерными пленками она отличается гораздо большей стойкостью к растворителям, низкой паро-, газо- и жиропроницаемостью.

Развитие рынка упаковки создает большую конкуренцию, и требования, предъявляемые к современной упаковке, постоянно возрастают. Так, наряду с барьерной стойкостью, красочностью, прочностью и санитарными нормами она должна отвечать и таким повышенным требованиям, как светостойкость,

включая светостойкость и нанесенных на пленки красочных слоев изображения.

Для печати на полимерных пленках наиболее широко применяется флексография (от лат. flexio – изгиб, сгибание) – современная разновидность высокой печати, в которой используются легко сгибаемые эластичные печатные формы, изготовленные из фотополимеров [3, 4].

Перед запечатыванием полимерные пленки, как правило, подвергают обработке коронным разрядом или другими способами для улучшения ее смачиваемости печатной краской. Кроме того, запечатываемую поверхность предварительно покрывают слоем праймера (дисперсионного лака), обеспечивающего равномерность нанесения печатной краски и ее адгезию к полимерной пленке.

С целью улучшения барьерных свойств полимерных упаковочных пленок перед запечатыванием на их поверхность наносят специальные покрытия, в том числе и металлизированные. Так, в ООО «Данафлекс-нано» (Казань) для этого на ПЭТФ-пленку наносят нанопокрывтие из оксида алюминия (ОА). При этом, если значение кислородной проницаемости ПЭТФ-пленки без покрытия равен 110 см³/м² в день, то в случае пленки с нанопокрывтием ОА этот показатель составляет всего 4 см³/м² в день [2]. Влияние данного покрытия, а также праймера на качество нанесенных на ПЭТФ-пленку красочных слоев в доступной литературе практически не описано.

Ранее объектами нашего исследования являлись красочные слои, нанесенные на бумажные подложки [5], а также одно- и многослойные упаковочные пленки из полиэтилена, полиамида и ПЭТФ для оценки их светостойкости и других сравнительных эксплуатационных свойств [6, 7].

В связи с вышеизложенным цель настоящей работы – изучение влияния высокочерного нанопокрyтия из ОА и праймирования на оптические характеристики и светостойкость красочных слоев, нанесенных на упаковочную ПЭТФ-пленку способом флексографской печати.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлась двуслоно-ориентированная пленка из ПЭТФ толщиной 12 мкм, изготовленная методом экструзии при использовании плоскощелевой экструзионной головки, химически-активированная (с акриловым покрытием) и подвергнутая коронированию, без покрытия и с нанопокрyтием из оксида алюминия (ОА), в том числе запечатанная способом флексографской печати.

Нанесение на ПЭТФ-пленку нанопокрyтия осуществлялось в ООО «Данафлекс-нано» путем испарения алюминия в вакууме с помощью вакуумного металлатора TORMET Clear ECON 2450 (фирма «Applied Materials», Германия). При этом образование ОА происходит на первоначально напыленном металлизированном покрытии в присутствии подаваемого кислорода [2]. Толщина нанесенного на ПЭТФ-пленку слоя ОА составляла 50 нм.

Запечатывание ПЭТФ-пленки осуществлялось на машине флексографской печати Novoflex (Windmoller&Holsher, Германия). Для этого применялись триадные краски СМУК на основе поливинилхлоридной композиции марки PV-77. Толщина красочного слоя во всех случаях составляла 1.5 мкм.

Праймирование ПЭТФ-пленки перед ее запечатыванием производилось также на данной флексографской машине, для чего использовался праймер немецкого производства, состав которого является коммерческой тайной.

Измерение оптической плотности и регистрация соответствующих спектральных кривых осуществлялись на спектроденситометре Spectrodens (Techkon, Германия).

Измерение степени блеска (глянца) полимерных пленок производилось с помощью блескометра ЕТВ-0833 (ООО «НДТРЕЙД») под углом 60°.

Для изучения светостойкости пленочные образцы подвергались облучению интегральным светом ртутной лампы высокого давления ДРТ-240 – мощного источника УФ-света (с лучевым потоком в области длин волн $\lambda = 240 - 320$ нм мощностью 24.6 Вт), при этом расстояние до образцов составляло 20 см.

Результаты и их обсуждение

Рис. 1 иллюстрирует спектральную оптическую плотность пленочных образцов, запечатанных желтой печатной краской (ЖПК), в том числе и пленки с нанопокрyтием (ПЭТФ+ОА) и нанесенным на нее слоем праймера (ПЭТФ+ОА+Пр).

Выбор для исследования желтой краски обусловлен тем, что она наиболее часто является фоном для печати изображения на упаковке майонеза и других подобных пищевых продуктов. Поглощение желтой краски [8], приходится на синюю часть спектра ($\lambda = 400-500$ нм), что и отражают спектральные кривые на рис. 1.

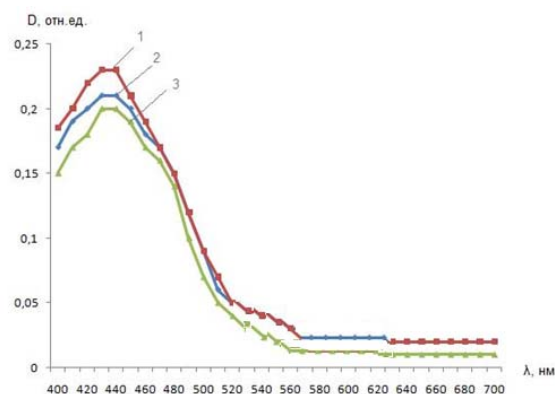


Рис. 1 - Зависимость $D = f(\lambda)$, полученная для пленочных образцов, запечатанных при использовании ЖПК: 1 – ПЭТФ+ОА/ЖПК; 2 – ПЭТФ/ЖПК; 3 – ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК

Результаты исследования исходных оптических характеристик запечатанных пленок – сравнительные значения их оптической плотности (D) и степени блеска (B) приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Оптические характеристики пленочных образцов, запечатанных при использовании ЖПК при использовании ЖПК

Пленка	D , отн. ед. $\lambda=400$ нм	B , отн. ед.	ΔD^* , %	ΔB^* , %
ПЭТФ/ЖПК	0.17	61.6	22.7	69.9
ПЭТФ+ОА/ЖПК	0.19	80.8	26.0	85.1
ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК	0.15	74.4	28.5	58.9

*Найдено после УФ-облучения в течение 25 часов

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что нанопокрyтие, нанесенное на ПЭТФ-пленку, повышает интенсивность красочного слоя (это видно из сравнения значений D) и более существенно степень его блеска. Предварительное же праймирование пленки с нанопокрyтием ее запечатыванием приводит к некоторому снижению, как интенсивности слоя ЖПК, так и степени его блеска.

В таблице наряду с исходными значениями D и B красочных слоев также представлены относительные изменения этих показателей в результате светового (фотохимического) старения пленочных образцов.

В процессе УФ-облучения во всех случаях зафиксировано снижение степени блеска красочных слоев и заметным увеличением их оптической плотности в синей части спектра. Это можно объяснить собственным фотостарением (пожелтением и снижением прозрачности) ПЭТФ-пленки, которое связано с поглощением в данной области хромофорных групп, которые, как правило, образуются в процессе фотоокислительной деструкции полимера [9].

Сравнительная оценка светостойкости красочных слоев проводилась по относительному изменению (увеличению) их оптической плотности (ΔD) и снижению степени блеска (ΔB), для чего использовались соответствующие формулы:

$$\Delta D = (D_t - D_0) \cdot 100 / D_0 \text{ и } \Delta B = (B_0 - B_t) \cdot 100 / B_0,$$

где D_0 и B_0 — оптическая плотность и степень блеска, измеренные до УФ-облучения образцов, а D_t и B_t —

эти показатели после их УФ-облучения продолжительностью t часов.

Кинетику фотостарения запечатанных образцов иллюстрирует рис 2, на котором показаны зависимости $\Delta D = f(t)$ и $\Delta B = f(t)$.

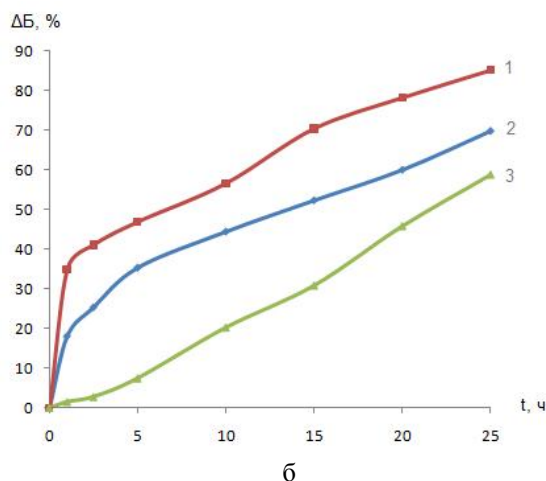
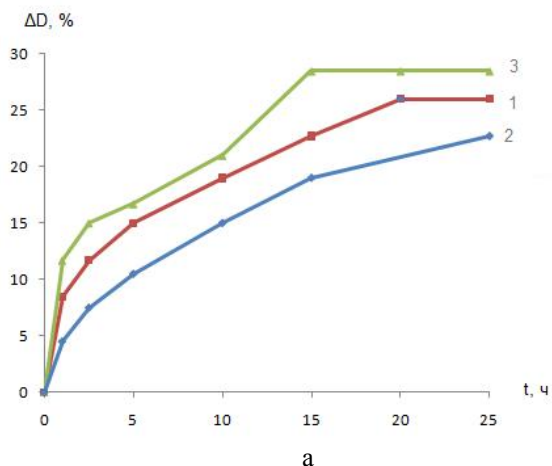


Рис. 2 - Кинетические зависимости $\Delta D = f(t)$ ($\lambda=400$ нм) (а) и $\Delta B = f(t)$ (б), полученные для пленочных образцов, запечатанных при использовании ЖПК: 1 – ПЭТФ+ОА/ЖПК; 2 – ПЭТФ/ЖПК; 3 – ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК

Кинетические кривые показывают, что начальная скорость фотохимического старения красочного слоя на пленочных образцах, оцениваемая по возрастанию величины ΔD , происходит в ряду: ПЭТФ/ЖПК < ПЭТФ+ОА/ЖПК < ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК,

а при ее оценке по возрастанию ΔB – в последовательности:

ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК < ПЭТФ/ЖПК < ПЭТФ+ОА/ЖПК.

Судя по сравнительным значениям ΔD , найденным после длительного (25-часового) УФ-облучения, нанесение как нанопокртия, так и последующее праймирование ПЭТФ-пленки приводит к снижению светостойкости красочного слоя, хотя снижение степени его блеска при этом заметно меньше, чем в случае запечатанных образцов ПЭТФ и ПЭТФ+ОА. Данный эффект, по-видимому, требует более детального исследования.

Таким образом, установлено, что нанопокртие из ОА, придающее ПЭТФ-пленке высокобарьерные свойства, в отличие от праймера, закономерно приводит к улучшению качества (оптических характеристик) напечатанного на ней красочного слоя. Вместе с тем влияние нанопокртия и праймирования на светостойкость нанесенного на нее слоя печатной краски, не является позитивным.

Литература

1. Зелке С., Кутлер Д., Хернандес Р. Пластиковая упаковка. - СПб: Профессия, 2011. - 564 с.
2. Сайт компании «ДАНАФЛЕКС» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.danaflex.ru/>
3. Крауч Дж. Пейдж. Основы флексографии. - М.: ПринтМедиаЦентр, 2004. - 166 с.
4. Хайди Т.-Н. Технологии печати. М.: Издательство «ПринтМедиаЦентр», 2006. – 220 с.
5. Серова В.Н., Габдуллин А.Р. Сравнительные характеристики красочных пленок, нанесенных на бумагу триадными офсетными красками разных изготовителей. // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2011. - № 11. - С. 36-41.
6. Серова В.Н., Лизунов Е.В. Световое старение полиэтиленовой пленки с отделкой УФ-отверждаемыми лаками. // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2013. - Т. 16. - № 15. - С. 87-91.
7. Серова В.Н., Сугоняко Д.В., Верижников М.Л., Тюфтин А.А. Светостойкость и другие сравнительные свойства полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов. // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2014. - № 3. - С. 104-107.
8. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. - М.: Химия, 1984. - 588 с.
9. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. - М.: Мир, 1978. - С. 374.

© **В. Н. Серова** – д.х.н., проф. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru; **С. А. Шевцова** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **М. С. Якунина** – магистрант той же кафедры; **Д. В. Сугоняко** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **М. Л. Верижников** – канд. хим. наук, нач. отд. исследований и разработок ООО «Данафлекс-нано»; **А. А. Тюфтин** – канд. хим. наук, менеджер отд. исследований и разработок ООО «Данафлекс-нано».

© **V. N. Serova** - doctor of chemical Sciences, Prof. the chair of printing processes and cinema-photomanerials technology of KNRTU, vnserova@rambler.ru; **S. A. Shevtsova** - candidate of chemical Sciences, associate Professor the chair of plastic technology of KNRTU; **M. S. Yakunina** - graduate student of the chair of plastic technology of KNRTU; **D. V. Sugonyako** - candidate of technical Sciences; assistant Professor the chair of synthetic rubber technology of KNRTU; **M. L. Verizhnikov** - candidate of chemical Sciences; head of Department of Research and Development of «Danaflex-nano»; **A. A. Tuftin** - candidate of chemical Sciences, Manager of Research and Development of «Danaflex-nano».