

При изготовлении упаковочной и этикеточной продукции, в том числе на полимерных пленках, которая предназначена для разных видов промышленности, особую роль играет отделка лакированием. Это связано с повышением требований к внешнему виду продукции, а также с активным развитием рынка упаковки. Основное назначение лаков защита продукции от истирания и царапания [1]. Помимо этого лакирование решает и целый ряд следующих задач [2]: улучшает внешний вид и механическую прочность этикетки и упаковки; повышает глянец оттиска; усиливает контраст изображения; повышает устойчивость материала упаковки к влаге и сырости, к химически агрессивным продуктам и средам; изолирует красочный слой оттиска упаковки и этикетки от соприкасающихся с ним упакованных материалов, что особенно важно при раскрытии или порче упаковки во время транспортировки и хранения на складах; создает декоративный эффект, при котором лаковый слой может быть окрашенным (перламутр, золото, серебро, сталь). Лаки разделяются на три основных типа: масляные, водно-дисперсионные и лаки УФ-отверждения (УФ-лаки) [3]. Компании, занимающиеся продажей расходных материалов на полиграфическом рынке, предлагают широкий ассортимент лаков, что позволяет удовлетворить всевозможные требования производителей печатной продукции. Лаки, как и все лакокрасочные материалы, развиваются в следующих направлениях [4]: материалы, оказывающие минимальное воздействие на окружающую среду; материалы, обеспечивающие сокращение потребления энергии, высокую производительность и экономичность; материалы, улучшающие качество и долговечность покрытий. Этому в полной мере отвечают материалы радиационного отверждения. Радиационное отверждение может быть осуществлено с помощью излучений высокой энергии различных видов микроволновых, ИКи УФ-, лазерных, электронных, плазменных. Наиболее часто применяется УФ-излучение, которое в коротковолновой области обладает высокой энергией, достаточной для того, чтобы индуцировать отверждение фотополимеризующихся композиций. Экологические преимущества радиационно-отверждаемых лакокрасочных материалов заключаются в том, что при их отверждении резко снижается эмиссия органических растворителей в атмосферу. Это обусловлено отсутствием в составе лака испаряющихся составляющих сухой остаток УФ-лака равен 100%. Кроме того, при сушке уменьшается количество CO₂. Анализ ситуации на мировом рынке указывает на рост производства и потребления УФ-отверждаемых лакокрасочных материалов при явном сокращении спроса на органорастворяемые системы [5]. Главной причиной этого является ужесточение экологических законодательств в большинстве развитых стран, регламентирующих содержание летучих органических соединений и других токсичных компонентов в рецептурах лакокрасочных материалов различного назначения. Развитие, не истощающее природные ресурсы, это современная тенденция будущего лакокрасочной

промышленности [6]. В состав УФ-лаков, как фотополимеризующихся композиций, входят пленкообразователи, разбавители (растворители), фотоинициаторы, фотосенсибилизаторы., а различные добавки, требования к которым специфичны. Пленкообразователями для материалов фотохимического отверждения являются многие ненасыщенные олигомеры, способные к реакции полимеризации или сополимеризации. Большой группой пленкообразователей УФ-отверждения являются олигоэфиры акриловой и метакриловой кислот, а мономерные жидкие акрилаты выполняют функции реакционноспособных разбавителей [7, 8]. Производство УФ-лаков для полиграфии за рубежом набирает темп. Все большее применение находят УФ-лаки и на российских полиграфических предприятиях, хотя перспективы собственного производства лаков УФ-отверждения в России не ясны. Наряду с перечисленным выше к очевидным преимуществам УФ-технологии относятся [1]: высокая скорость отверждения и, соответственно, высокая производительность; низкие затраты энергии, т.е. экономичность; улучшенные оптические свойства покрытий (прозрачность и блеск); повышенная химическая стойкость, улучшенные физико-химические и физико-механические свойства покрытий (соответственно адгезия к подложке и стойкость к истиранию). Вместе с тем помимо несомненных преимуществ УФ-отверждаемых лакокрасочных материалов имеются некоторые недостатки и ограничения технологии радиационного отверждения, такие как токсичность их некоторых компонентов, плохая адгезия к непористым поверхностям пластика, металлам и стеклу [9]. Кроме того, недостатком большинства УФ-отверждаемых лаковых покрытий является склонность к пожелтению, в особенности в результате светового старения под действием солнечных лучей, Это происходит вследствие фотохимических превращений присутствующих в фотополимеризующихся композициях фотоинициаторов типа бензофенонов и бензоиновых эфиров. В работе [10] проведены исследования фотоокислительного старения пленкообразующих веществ различной химической природы: акриловых, стиролакриловых, акрилуретановых, эпоксидных на основе бисфенола А с отвердителем полиамидом, полиуретановых, отверждаемых влагой воздуха. Было установлено, что наименьшему фотостарению подвергаются акрилатные покрытия. При этом ИК-спектры данных покрытий до и после УФ-облучения показали взаимную идентичность и, следовательно, неизменность их химической структуры. Ранее нами было подтверждено, что качество любой продукции в значительной степени определяется характеристиками используемых расходных материалов [11]. Цель настоящей работы провести сравнительную оценку светостойкости покрытий, нанесенных на пленки из полиэтилена (ПЭ), предназначенные для изготовления этикеточной продукции, при использовании УФ-отверждаемых акриловых лаков разного состава и варьировании условий лакирования. Экспериментальная часть В работе использовались УФ-лаки, изготовленные

фирмой WESSCO (Швейцария), а также Графилак 768K производства НПО «Танзор» (РФ) с условной вязкостью (μ), измеренной в соответствии с DIN 53211: WESSCO U3515 (I) на основе (1-метил-1, 2-этанндиил)-бис[окси(метил-2, 1-этанндиил)]-диакрилат, $\mu = 30$ с; WESSCO 37.263.01 (II) на основе 2, 2-бис(акрилоилоксиметил)бутилакрилат, $\mu = 60$ с; WESSCO 3003 (III) на основе 2, 2-бис(акрилоилоксиметил)бутилакрилат (1-метил-1, 2-этанндиил)бис[си(метил-2, 1-этанндиил)]-диакрилат-аддукт, $\mu = 40$ с; - Графилак 768K (IV) на основе бис(акрилоилоксиметил)бутилакрилат, $\mu = 30$ с. УФ-лаки наносились на пленки из ПЭ марки 100 TOP WHITE-S277 (производства финской фирмы Fasson) толщиной 0,097 мм, содержащие в качестве наполнителя белый пигмент, облегчающий печать. Лакирование осуществлялось на экспериментальной флексографской установке ЗАО «Тафлекс» (Казань) с источником УФ-света. При этом изменялась линиатура анилоксого вала - 140, 195 и 355 лин/см, обеспечивающие удельную массу слоя лака соответственно 2.2, 1.9 и 1.0 г/м². Спектральный коэффициент отражения образцов регистрировался на спектрофотометре СФ-18. Для изучения стойкости лаковых покрытий к световому старению образцы подвергались облучению на установке с дуговой разрядной ртутной лампой высокого давления ДРТ-240 (источником УФ-света). Для регистрации ИК-спектров покрытий использовался инфракрасный Фурье-спектрометр «ИнфраЛЮМ-08», имеющий спектральный диапазон 780-400 см⁻¹. Результаты и их обсуждение На рис. 1 приведены кривые отражения ПЭ-пленки зависимость коэффициента отражения (ρ) от длины волны (λ) в синей части видимой области спектра (при $\lambda = 400-500$ нм). Как видно, она обладает достаточно высоким значением ρ , которое характерно для содержащегося в ней белого наполнителя. Рис. 1 Кривая отражения пленки из ПЭ, содержащей белый наполнитель Важно отметить, что с данной кривой отражения совпадают и кривые отражения ПЭ-пленки с лаковыми покрытиями, нанесенными УФ-лаками не зависимо от их химической основы и условий нанесения вследствие их прозрачности для видимого света. После облучения ПЭ-пленки без покрытия ртутной лампой ДРТ-240 в течение 40 часов изменения спектральных кривых не зафиксировано, т.е. пленка не претерпела светового старения. На рис. 2 представлены кривые отражения облученных пленочных образцов без покрытия и с покрытием на основе разных УФ-лаков (I, II, III, IV) с одинаковым значением $m = 1.0$ г/м². Рис. 2 Кривые отражения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием при $m = 1.0$ г/м² на основе УФ-лаков I (2), II (3), III (4), IV (5) после светового старения в течение 5 часов Несмотря на то, что продолжительность УФ-облучения составляла всего 5 часов, наблюдаются заметные различия в значениях коэффициента отражения ρ образцов. Так, в случае лакированных образцов значение ρ уменьшились, особенно в интервале $\lambda = 415-430$ нм. Это свидетельствует о фотохимическом старении нанесенных на пленки лаковых покрытий. Сопоставление характера спектральных кривых также показывает,

что меньшей стойкостью к световому старению отличается лаковое покрытие, полученное при использовании УФ-лака IV отечественного производства (нижняя кривая), нежели при использовании его зарубежных аналогов. Эта же закономерность сохранилась и после увеличения продолжительности УФ-облучения до 25 и более часов. Кинетику светового старения образцов иллюстрирует зависимость коэффициента ρ пленочных образцов, измеренного при $\lambda = 415$ нм, от продолжительности их УФ-облучения (t), которая приведена на рис. 3 и 4. Рис. 3 Кинетика светового старения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием УФ-лаками I (2), II (3), III (4) и IV (5) при $m = 1.9$ г/м². Значение ρ измерялось при $\lambda = 415$ нм Рис. 3 показывает, как изменяется кинетика светового старения ПЭ-пленки с покрытием УФ-лаками разной химической основы (I-IV) при одном и том же значении m . Рис. 4 Кинетика светового старения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием УФ-лаком III при $m = 1.0$ г/м² (2) и 2.2 г/м² (3). Значение ρ измерялось при $\lambda = 415$ нм Следует отметить, что сама ПЭ-пленка вплоть до 40 часов УФ-облучения не подвергается световому старению значение ρ остается практически неизменным. Светостойкость же лаковых покрытий после 10 часов УФ-облучения возрастает в следующем ряду: IV II I ~ III, а после 40 часов УФ-облучения возрастает в последовательности: IV II III ~ I. Как видно при сопоставлении значений μ , не прослеживается закономерности изменения светостойкости покрытий в зависимости от вязкости используемых УФ-лаков. Однако, при сопоставлении их химической основы видно, что наиболее светостойкими, причем с примерно одинаковой степенью снижения ρ , оказались УФ-лаки I и III на основе диакрилатов, обуславливающих образование покрытий с пространственной структурой, в отличие от УФ-лаков II и IV на акрилатной основе. Для объяснения полученных результатов были сняты ИК-спектры лаковых покрытий до и после УФ-облучения. Прежде всего, следует отметить, что данные ИК-спектроскопии дают возможность выявить различие в химическом составе использованных УФ-лаков [12]. При сопоставлении ИК-спектров до и после УФ-облучения соответствующих лаковых покрытий видно, что во всех случаях их взаимная идентичность отсутствует. Во всех случаях после УФ-облучения в ИК-спектрах лаковых покрытий зафиксировано снижение интенсивности полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям эфирных C-O групп в области 1000-1300 см⁻¹, а также снижение интенсивности и уширение полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям C=O группы (1600-1800 см⁻¹). Кроме того, возрастает интенсивность поглощения в области 2800-2950 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям C-H связей в алкильных группах. Названные изменения могут свидетельствовать о том, что фотохимическим изменениям подвергаются эфирные группы Кинетику светового старения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием УФ-лаком одного состава (III), но с разной удельной массой нанесенного слоя μ отражает рис. 4. Сравнительно большей стойкостью к световому старению (до 25 часов УФ-

облучения) обладает лаковое покрытие с большим значением μ .