

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 нанопокрывание из оксида алюминия (ОА). При этом, если значение кислородной проницаемости ПЭТФ-пленки без покрытия равен 110 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> в день, то в случае пленки с нанопокрыванием ОА этот показатель составляет всего 4 см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup> 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 высокобарьерного нанопокрывтия из ОА и праймирования на оптические характеристики и светостойкость красочных слоев, нанесенных на упаковочную ПЭТФ-пленку способом флексографской печати. Экспериментальная часть Объектами исследования являлась двусло-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 нанопокрывтием из оксида алюминия (ОА), в том числе запечатанная способом флексографской печати. Нанесение на ПЭТФ-пленку нанопокрывтия осуществлялось в ООО «Данафлекс-нано» путем испарения алюминия в вакууме с помощью вакуумного металлизатора TOPMET 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 СМΥК 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 нанопокрывтием (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 (Б) приведены в таблице 1. Таблица 1 - Оптические характеристики пленочных образцов, запечатанных при использовании ЖПК при использовании ЖПК Пленка D, отн. ед.  $\lambda=400$  нм Б, отн. ед.  $\Delta D^*$ , %  $\Delta B^*$ , %

Пленка	D, отн. ед.	Б, отн. ед.	$\Delta D^*$ , %	$\Delta B^*$ , %
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 нанопокрытие, 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 нанопокрытием ее запечатыванием приводит к некоторому снижению, как интенсивности слоя ЖПК, так и степени его блеска. В таблице наряду с исходными значениями D и Б 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 ( $\Delta D$ ) и снижению степени блеска ( $\Delta B$ ), для чего использовались соответствующие формулы:  $\Delta D = (D_t - D_0) \cdot 100 / D_0$  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  $\Delta B = f(t)$ .

а б 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  $\Delta D$ , происходит в ряду: ПЭТФ/ЖПК ПЭТФ+ОА/ЖПК ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК, а при ее оценке по возрастанию  $\Delta B$  - в последовательности: ПЭТФ+ОА+Пр/ЖПК ПЭТФ/ЖПК ПЭТФ+ОА/ЖПК. Судя по сравнительным значениям  $\Delta D$ , найденным после длительного (25-часового) УФ-облучения, нанесение как нанопокрытия, 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 нанопокрывание из ОА, придающее ПЭТФ-пленке высокочувствительные свойства, в отличие от праймера, закономерно приводит к улучшению качества (оптических характеристик) напечатанного на ней красочного слоя. Вместе с тем влияние нанопокрывания и праймирования на светостойкость нанесенного на нее слоя печатной краски, не является позитивным.