

В. Н. Серова, Е. В. Лизунов

СВЕТОВОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ С ОТДЕЛКОЙ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫМИ ЛАКАМИ

Ключевые слова: полиэтилен, лакирование, УФ-лаки, (ди)акрилаты, коэффициент отражения, удельная масса, световое старение, светостойкость.

Проведена сравнительная оценка стойкости к световому старению покрытий, нанесенных на предназначенную для изготовления этикеточной продукции полиэтиленовую пленку, содержащую белый пигмент, при использовании акриловых УФ-лаков разного состава и варьировании условий лакирования.

Keywords: Polyethylene, varnishing, UV-varnishes, (di)acrylates, reflexion factor, specific weight, light ageing, light resistance.

The comparative estimation of the coverings firmness to light ageing put on a polyethylene film, containing a white pigment, intended for label production manufacturing is spent at use acrylic UV-varnishes of different structure and a variation of conditions of varnishing.

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, ИК- и 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 CO_2 .

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 олигоэфир 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 - пластикам, 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 768К производства НПО «Танзор» (РФ) с условной вязкостью (μ), измеренной в соответствии с DIN 53211:

- WESSCO U3515 (I) на основе (1-метил-1, 2-этандинил)-бис[окси(метил-2, 1-этандинил)]-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-этандинил)бис[си(метил-2, 1-этандинил)]-диакрилат-аддукт, $\mu = 40$ с;

- Графилак 768К (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 линиятура 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.

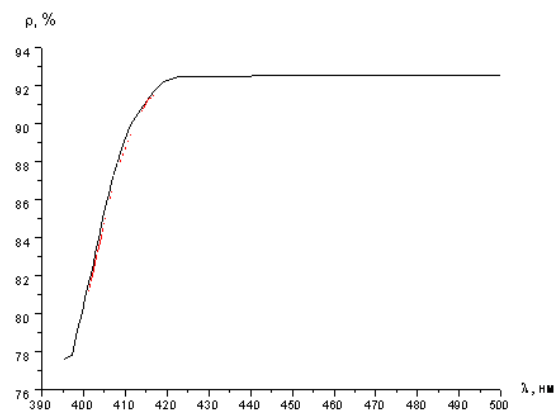


Рис. 1 - Кривая отражения пленки из ПЭ, содержащей белый наполнитель

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 $m = 1.0 \text{ г/м}^2$.

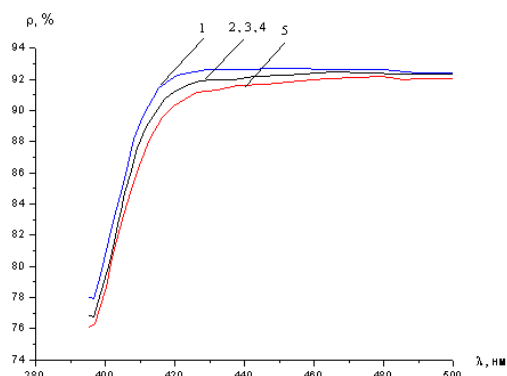


Рис. 2 - Кривые отражения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием при $m = 1.0 \text{ г/м}^2$ на основе УФ-лаков I (2), II (3), III (4), IV (5) после светового старения в течение 5 часов

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 уменьшилось, особенно в интервале $\lambda = 415\text{--}430 \text{ нм}$. 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 $\lambda = 415 \text{ нм}$, от продолжительности их УФ-облучения (t), которая приведена на рис. 3 и 4.

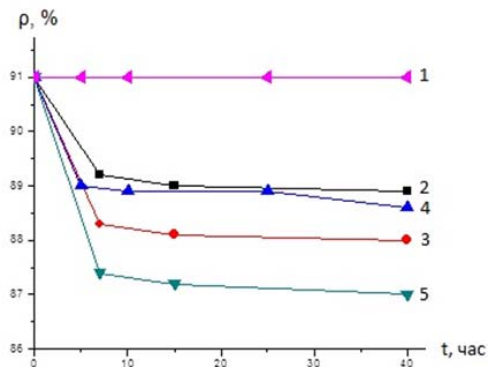


Рис. 3 - Кинетика светового старения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием УФ-лаками I (2), II (3), III (4) и IV (5) при $m = 1.9 \text{ г/м}^2$. Значение ρ измерялось при $\lambda = 415 \text{ нм}$

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 .

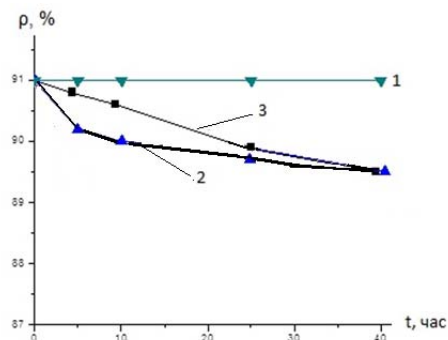


Рис. 4 - Кинетика светового старения ПЭ-пленки без покрытия (1) и с покрытием УФ-лаком III при $m = 1.0 \text{ г/м}^2$ (2) и 2.2 г/м^2 (3). Значение ρ измерялось при $\lambda = 415 \text{ нм}$

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 $1000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$, а также снижение интенсивности и уширение полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям C=O группы ($1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, возрастает интенсивность поглощения в области $2800\text{--}2950 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям СН-связей в алкильных группах. Названные изменения могут свидетельствовать о том, что фотохимическим изменениям подвергаются эфирные группы

Кинетику светового старения ПЭ-пленки без покрытия (I) 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 .

Литература

1. Гудилин, Д. Лаки в производстве печатной продукции / Д. Гудилин // КомпьюАрт. – 2005. - № 6.
2. Стефанов, С.И. Лакирование по технологии Mitsubishi / С.И. Стефанов // КомпьюАрт. - 2005. - № 10.
3. Говырин, А. Расходные материалы для лакирования / А. Говырин // КомпьюАрт. – 2008. - № 4.
4. Каверинский, В.С. Радиационно-отверждаемые материалы Рынок / В.С. Каверинский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. - № 10. – С. 45-46.
5. Гербер, В.Д. Перспективы производства ЛКМ УФ-отверждения в России весьма туманны ... / В.Д. Гербер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. - № 1. – С. 8-9.
6. Барделебен, М. Высокие показатели в «зеленом» будущем / М. Барделебен // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. - № 12. – С. 28-30.
7. Горшкова, О.В. Материалы для УФ-отверждаемых покрытий / О.В. Горшкова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. - № 11. – С. 11-14.
8. Бабкин, О.Э. Лаки УФ-отверждения / О.Э. Бавкин, Л.А. Бабкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. - № 5. – С. 33-35.
9. Цваненбург, Р. Акрилаты в радиационно отверждаемых лакокрасочных материалах / Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. - № 11. - С. 16-17.
10. Бурындин, В.Г. Фотоокислительное старение покрытий на основе различных пленкообразующих веществ / В.Г. Бурындин, Н.В. Герт, О.Ю. Субботина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. - № 10. – С. 16-20.
11. Серова, В.Н. Сравнительная эмульгирующая способность офсетных красок отечественного и зарубежного производства / В.Н. Серова, А.Р. Габдуллин // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. - № 15. - С. 102-106.
12. Сутягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учеб. пособие / В.М. Сутягин, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2010. – 140 с.

© **В. Н. Серова** – д.х.н., проф. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru; **Е. В. Лизунов** – студ. КНИТУ.