

ЛАКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ БУМАГИ

И.В. ЛЮБАВИНА, технолог АО «Галилео Нанотех»⁽¹⁾,
А.Н. ЗАРУБИНА, доц. МГТУ им. Н.Э. Баумана, канд. техн. наук⁽²⁾,
А.Н. ИВАНКИН, проф. МГТУ им. Н.Э. Баумана, д-р. хим. наук⁽²⁾,
Ю.В. СЕРДЮКОВА, доц. МГТУ им. Н.Э. Баумана⁽²⁾,
О.П. ПРОШИНА, доц. МГТУ им. Н.Э. Баумана, канд. хим. наук⁽²⁾

aivankin@inbox.ru, irinaluibavina@yandex.ru, zarubina@mgul.ac.ru

⁽¹⁾ АО «Галилео Нанотех»

141370, Московская область, Сергиево - Посадский р-н, г. Хотьково, ул. Заводская д. 32

⁽²⁾ ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал),
141005, Московская область, г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

Приводятся результаты исследований по определению влияния состава лака на свойства получаемых на поверхности металлизированных бумаг лаковых покрытий. Для двух разных марок лаков импортного производства были проведены определения качественного и количественного состава с использованием метода ЯМР-спектроскопии. Было установлено, что образцы лаков представляют собой сходные по составу растворы полиметилметакрилата и полибутилметакрилата в этилацетате с разным содержанием сухого остатка. В лаковые композиции включена эпоксидная смола, содержание которой составляет 8 и 10 % соответственно. Эпоксидная смола, вероятно, выполняет функцию пластификатора в получаемых полимерных покрытиях. Для подтверждения данного предположения были проведены определения соответствующих показателей получаемых лаковых пленок. С помощью термомеханического метода установлено значение температуры стеклования, которое несколько возросло с течением времени, что может объясняться протекающими в полимерах процессами снижения внутренних напряжений, возникающих при сушке лаковых пленок. Определена величина поверхностного натяжения, имеющая большое значение при последующей печати рисунка на металлизированной бумаге, используемой для изготовления этикеток. Для лаков выбранных марок она находится в требуемых пределах и составляет 40–42 мН/м. Добавление в качестве пластифицирующей добавки эпоксидной смолы значительно снижает шероховатость поверхности, что доказывают проведенные определения кинетического коэффициента трения, значения которого снижаются почти в два раза при увеличении содержания пластификатора в лаковой композиции всего на 2 %. Это подтверждается высоким значением глянца поверхности образующихся полимерных пленок, измеренного с помощью блескомера. Но использование пластификатора в лаковой композиции повышает ее вязкость, что потребует дополнительного расхода растворителя. Полученная зависимость вязкости лака от степени его разбавления растворителем позволит определять количество добавляемого этилацетата для обеспечения необходимого нанесения лака на бумагу и установления требуемых параметров режима работы узла лакирования. Показана зависимость свойств лакированных поверхностей от состава лаковой композиции и даны рекомендации по применению лаков исследованных марок.

Ключевые слова: лаковая композиция, пластификатор, металлизированная бумага, поверхность полимерных пленок.

Металлизированные бумаги являются пленочными композиционными материалами, на поверхность которых нанесен слой алюминия, придающий бумажной основе декоративные и защитные свойства [1, 2]. Модифицированная металлическим напылением бумага является альтернативой использованию чистой алюминиевой фольги в упаковочной индустрии, например в технологиях упаковки чая, масложировой продукции, сигарет, сухих продуктов питания, пряностей, шампуней, гигиенических салфеток, порошкообразных лекарств и др. Также она находит применение при изготовлении высококачественных этикеток для необоротной тары спир-

тосодержащих напитков, минеральной воды, сладких газированных напитков, кваса и другой продукции, требующей долгосрочной упаковки [2, 3].

Наиболее широко представленные на российском рынке «вакуумные» металлизированные бумаги получают в результате технологического процесса прямой металлизации при осаждении паров алюминия на поверхность предварительно лакированной бумаги. При этом образуется слой алюминия в количестве, не превышающем 0,1 г/м². Затем металлизированную поверхность пов-

торно лакируют для защиты металлического слоя от истирания и придания ему гладкости, необходимой для последующего нанесения рисунка [4].

Для улучшения технологических характеристик лаковых композиций, используемых в производстве металлизированной бумаги, в их состав вводят различные модифицирующие добавки. Представляло интерес исследовать влияние состава лака на свойства получаемой пленки.

Цель работы заключалась в определении оптимальных характеристик лаковых материалов на основе эпоксицированных сополимеров при их использовании в технологиях производства металлизированных бумаг.

Материалы и методы

В работе использовали лаки двух марок импортного производства: Acrilyc laquer with epoxy resins (England 2013) производства Glasplies Ltd (Великобритания) – лак № 1 и Acrilyc laquer with epoxy resins (Belgium 2014) производства Ark Golden India Pvt. Ltd (Индия) – лак № 2.

Качественный и количественный состав лаков определяли методом ЯМР-спектроскопии. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) осуществлялась на приборе VNMR-400 фирмы «Вариан» (США) с рабочей частотой 400 МГц на ядрах ^1H и 100 МГц на ядрах ^{13}C . Метод основан на обусловленном переориентацией магнитных моментов ядер резонансом поглощения и излучении электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле на частоте, называемой частотой ЯМР [4, 5].

Определение температуры стеклования проводили термомеханически на приборе TMA Q400 EM «TA Instruments».

Поверхностную энергию композиций лаковых пленок определяли по ГОСТ Р 54105–2010 – «Пленки и листы полимерные. Метод определения натяжения при смачивании».

Вязкость лаковых систем определяли вискозиметрически на вискозиметре марки ВЗ-4, а затем переводили численное значение в условную вязкость ($\text{мм}^2/\text{с}$).

Кинетический коэффициент трения определяли на приборе для определения коэффициента трения, который включал в себя двигатель с основанием, компенсационные пружины, миниатюрную электронную нагрузочную ячейку и контролирующий усилитель. При соединении с самописцем регистрировали значение коэффициента трения скольжения [12].

Для определения глянца образующихся полимерных пленок использовали стандартный метод измерения по ISO 2813-1978 с помощью блескомера «Микро-гloss» производства БИК-Гарднер (Россия).

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что образцы лаков представляют собой сходные по составу растворы эпоксицированного сополимера с массовой долей эпоксидных групп 19–21 %, полиметилметакрилата и полибутилметакрилата в этилацетате (рис. 1), но с разным содержанием сухого остатка.

Состав лаков, определенный в результате исследований по данным рис. 1, приведен в таблице.

Полиэпоксид вводится в состав лака в качестве пластифицирующей добавки и влияет на температуру стеклования, которая является одной из важнейших характеристик полимеров, определяющих температурный интервал их эксплуатации [6, 7].

Проанализировав полученные зависимости относительной деформации полимеров от температуры (рис. 2, 3), установили, что температура стеклования выбранных для исследования лаков имеет одно и то же значение и составляет около 43 °С. Поскольку в полимере некоторое время остаются внут-

Т а б л и ц а

Состав лаковых композиций (% масс.)
The composition of the lacquer compositions
(in % by weight)

Компонент композиции	Лак № 1	Лак № 2
Этилацетат	56	59
Полиметилметакрилат	25	23
Полибутилметакрилат	11	8
Полиэпоксид	8	10

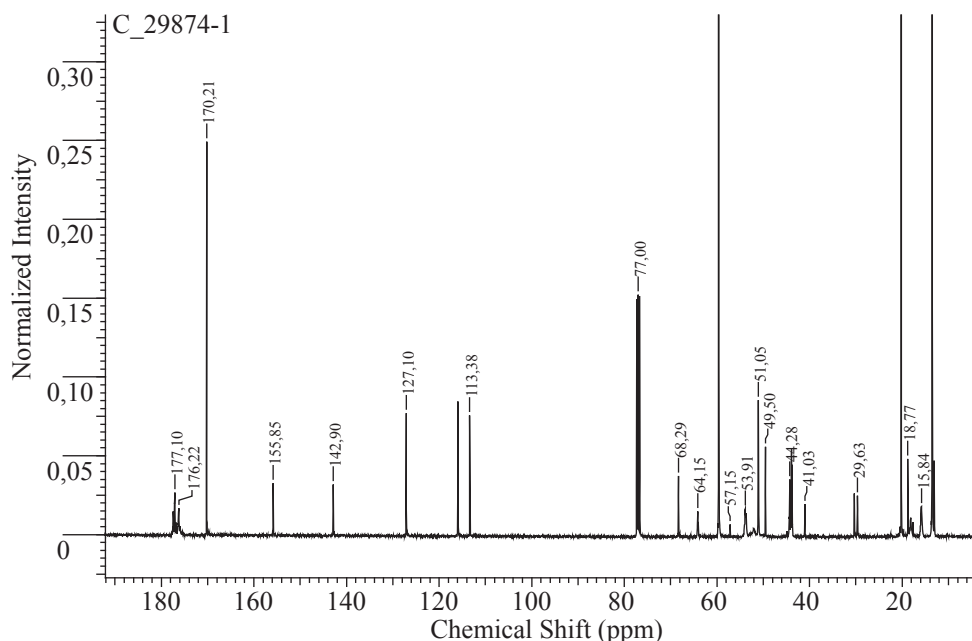


Рис. 1. Результаты определения состава лаков методом ЯМР-спектроскопии
Fig. 1. The results of determining the varnishes composition by NMR spectroscopy

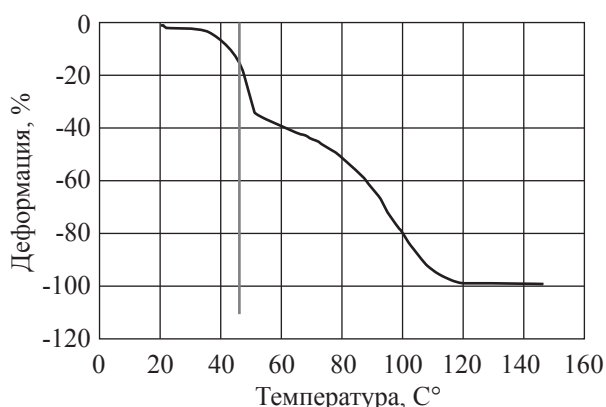


Рис. 2. Термомеханическая кривая для лака № 1
Fig. 2. Thermomechanical curve for varnish №. 1

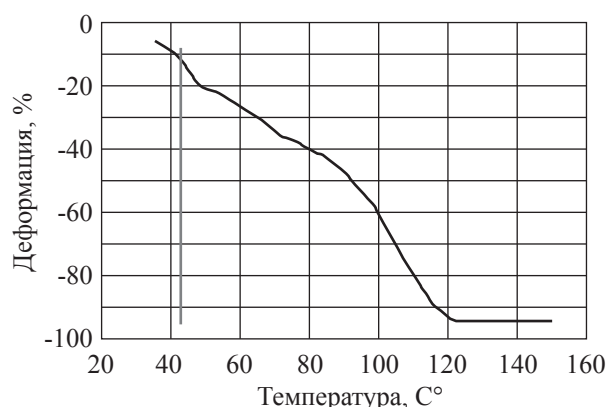


Рис. 3. Термомеханическая кривая для лака № 2
Fig. 3. Thermomechanical curve for sample № 2

ренние напряжения, влияющие на значение определяемого показателя [8–10], те же самые измерения проводили через неделю после сушки образцов лака. Было установлено, что температура стеклования лаковых композиций возрастала на 1 °С.

Это соответствует представлениям о том, что с течением времени в полимерах снижаются внутренние напряжения, что оказывает влияние на такие их свойства, как прочность и эластичность, достигающих максимума через определенный промежуток времени, а упругость и хрупкость при этом уменьшаются [9].

Так как применение металлизированной бумаги для изготовления этикеток пре-

дусматривает нанесение на ее поверхность печатных красок, величина поверхностного натяжения является важной характеристикой поверхности [11]. Для исследуемых композиций было определена поверхностная энергия образующихся лаковых пленок, которая представляет собой избыток энергии на границе раздела двух фаз, связанный с существованием поверхностного слоя.

Метод определения натяжения при смачивании по ГОСТ Р 54105 показал, что пленки, образованные исследуемыми лаками, обладают практически одинаковой, достаточной энергетической активностью в 40–42 мН/м, что позволяет обеспечить пос-

ледующую качественную обработку поверхности лаковой пленки при нанесении типографских красок.

Для оценки гладкости поверхности, также имеющей большое значение для последующей обработки получаемых материалов, определяли кинетический коэффициент трения [12–14]. Для лака № 1 его значение составило 0,421, а для лака № 2 – 0,239. Добавление пластифицирующей добавки в лак снижало шероховатость поверхности на 10–25 %.

При определении глянца полимерных пленок по ISO 2813-1978 было установлено, что количество отраженного света при угле падения 60° для обоих видов лака составило 380 %, что является достаточно высоким значением.

Одной из основных технологических характеристик лака, от которой зависит качество нанесения на поверхность бумаги, является вязкость [6]. Введение в композицию лака № 2 большего количества эпоксидного компонента приводило к значительному повышению его вязкости (440,08 мм²/с – вязкость лака № 2 и 256,31 мм²/с – вязкость лака № 1), несмотря на более высокое содержание растворителя (59 % в лаке № 2 и 56 % в лаке № 1).

Для обеспечения требуемого нанесения лака на бумагу и установления параметров режима работы узла лакирования на производстве необходимо определить зависимость вязкости лака от степени его разбавления растворителем. Из данных рис. 4 видно, что вязкость будет резко падать после добавления растворителя до 50 %-го содержания. Кроме того очевидно, что для приготовления лака № 2 нужной вязкости необходим больший расход растворителя этилацетата.

Таким образом, на основании проведенных исследований по определению составов лаковых композиций и их основных характеристик установлено, что увеличение количества эпоксидного сополимера в составе лака на 2 % повышает вязкость композиции более чем в два раза и при этом существенно увеличивается гладкость образующихся поверхностей.

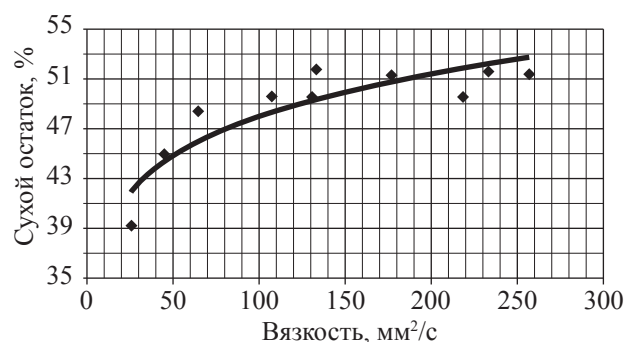


Рис. 4. Изменение вязкости лака № 1 при разбавлении растворителем

Fig. 4. The viscosity of the varnish No. 1 when diluted with solvent

Такие показатели, как поверхностное натяжение, глянец, температура стеклования практически не изменяются. Кроме того, из-за изменений, протекающих в полимерных системах во времени, определение основных характеристик следует проводить через определенные, технологически установленные временные промежутки, что является задачей дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Фляте, Д. Свойства бумаги / Д. Фляте. – М.: АНО «Литературное Агентство «Профессионал», 2010. – С. 12.
2. Иванов, С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е / С.Н. Иванов – М.: Школа бумаги, 2006 – 696 с.
3. Godec, M. Investigation of performance degradation in metallized film capacitors / M. Godec, D. Mandrino, M. Gaberscek // Applied surface science. – 2013. – V. 273. – № 5. – Р. 465–471.
4. Колодкин, С.В. Патент RU 2481953. Способ изготовления металлизированной этикеточной бумаги / С.В. Колодкин, А.А. Петров – кл. В31D1/02. Опубл. 20.05.2013.
5. Лебедев, А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
6. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
7. Malujda I., Dominik W. Mechanical properties investigation of natural polymers / I. Malujda, W. Dominik // Procedia Engineering. – 2016. – V. 136. – № 2. – Р. 263 – 268.
8. Кочнев, А.М. Физико-химия полимеров / А.М. Кочнев, А.Е. Заикин, С.С. Галибеев, В.П. Архиреев. – Казань: Изд-во «Фэн», 2003. – 512 с.
9. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / В.И. Азаров, А.В. Буров / Оболенская. Учебник для вузов. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
10. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник / В.И. Азаров, Г.Н. Кононов. – М.: МГУИ, 2011. – 368 с.

11. Платэ, Н.А. Энциклопедия полимеров. Т. 1 / Н.А. Платэ, В.П. Шибасев. – М.: БСЭ, 1972. – С. 35.
12. Сумил, Б.Д. Физико-химические основы смачивания / Б.Д. Сумил, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
13. Азаров, В.И. Механические свойства лаковых композиций / В.И. Азаров, В.А. Винославский, А.Н. Зарубина, И.В. Любавина / Технология и оборудование для переработки древесины // Науч. тр. МГУЛ, вып. 377. – М.: МГУЛ, 2015. – С.139–143.
14. Любавина, И.В. Лаковые композиции для металлизированных бумаг / И.В. Любавина, А.Н. Зарубина, А.Н. Иванкин, Ю.М. Евдокимов // Технология и оборудование для переработки древесины. – Науч. тр. – Вып. 381. – М.: МГУЛ, 2016. – С. 126–131.

LACQUER COMPOSITIONS IN THE MANUFACTURE OF METALLIZED PAPER

Lyubavina I.V., Technologist, «Galileo nanotech»⁽¹⁾; **Zarubina A.N.**, Assoc. Prof. Bauman Moscow State Technical University, Ph. D. (Tech.)⁽²⁾; **Ivankin A.N.**, Prof. Bauman Moscow State Technical University, Dr. Sci. (Chem.)⁽²⁾; **Serdyukova Y.V.**, Assoc. Prof. Bauman Moscow State Technical University⁽²⁾; **Proshina O.P.**, Assoc. Prof., Bauman Moscow State Technical University, Ph. D. (Tech.)⁽²⁾

aivankin@inbox.ru, irinaluibavina@yandex.ru, zarubina@mgul.ac.ru

⁽¹⁾Galileo Nanotech, 141370, Moscow region, Sergievo-Posadsky district, Khotkovo town, Zavodskaya St, 32

⁽²⁾Bauman Moscow State Technical University (Mytishchi branch), 1 st. Institutskaya, 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia,

The results of studies to determine the influence of the varnish composition on the properties of the surface of the metallized papers lacquer coatings. For two different brands of varnishes import production has been determined for both quality and quantitative composition using the method of NMR spectroscopy. It was found that the samples of paints are similar in composition to the solution of poly methyl methacrylate and poly butyl methacrylate in ethyl acetate with different content of solids. The varnish composition included epoxy resin, the content of which represented 8 percent and 10 percent, respectively. Epoxy, probably, performs the function of plasticizer in the resulting coatings. To confirm this, the relevant indicators of the resulting lacquer coatings were determined. With the help of the thermo mechanical method of glass temperature settings, which increased slightly over time, which can be explained by the prot-penitent in polymers processes reduce the internal stresses that arise during drying of the lacquer films. The value of surface tension was determined, with the pain of great value in the subsequent printing on metallic paper used for the manufacture of labels. In the varnishes of the selected brands it is within the norm of 40-42 mN/m. Adding as plasticizer adjuncts epoxy significantly reduces the surface roughness that is proved by the definition of the kinetic friction coefficient whose values fall by nearly two times with increasing content of plasticizers in lacquer composition by only 2 %. This is confirmed by the high gloss value of the surface polymer films (measured by blastomere). But the use of plasticizer in the lacquer composition increases its viscosity, which will require additional solvent. The obtained dependence of the viscosity of the varnish from the degree of dilution with solvent will determine the amount of added ethyl acetate to provide the desired application of paint on the paper and establishing the required parameters of the operating mode of the unit coating. It also shows the properties of lacquered surfaces the composition of lacquer composition and recommendations on the application of the varnishes studied brands.

Keywords: lacquer composition, a plasticizer, metallized paper, the surface of polymer films.

References

1. Flyate D. *Svoystva bumagi* [Paper properties], Moscow: Literary agency «Professional», 2010, p. 12.
2. Ivanov S.N. *Tehnologia bumagi* [Technology paper], Moscow: School paper, 2006, 696 p.
3. Godec M., Mandrino Dj., Gaberšček M. Investigation of performance degradation in metallized film capacitors. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 273, no. 5, pp. 465-471.
4. Kolodkin S.V., Petrov A.A. *Sposob izgotovleniya metallizirovannoi etiketchnoy bumagi* [A method of manufacturing metallised labeled paper], Patent RU 2481953. CL. B31D1/02, 20.05.2013.
5. Lebedev A.T. *Mass-spektrometria v organicheskoi himii* [Mass spectrometry in organic chemistry], Moscow: BINOM, 2003, p. 493.
6. Silverstein R., Vebeter F., Kiml D. *Spektrometricheskaya identifikatsia organochemicheskikh soedinenii* [Spectrometer identification of organic compounds], Moscow: BINOM, 2011, p. 520.
7. Nielsen P. Mechanical properties of polymers and polymer compositions: Moscow. *Chimia*, 1978, 312 p.
8. Kochnev A.M., Zaikin A.E., Galibeev S.S., Arkhireev V.P. *Fizikokhimiya polimerov* [Polymer physics and chemistry], Kazan: «Fan» Publ., 2003, p. 512.
9. Azarov V.I., Burov AV., Obolenskaya A.V. *Himia drevesini i sinteticheskikh polimerov* [Wood and synthetic polymers chemistry], St.-Peterburg: St. Petersburg Forestry Academy, 1999, p. 628.
10. Azarov V.I., Kononov G.N. *Himia drevesini i sinteticheskikh polimerov* [Chemistry of wood and synthetic polymers], Moscow: MSFU, 2011, 368 p.
11. Plate N.A., Shibaev V.P. *Ensiklopedia polimerov* [Comb-shaped polymers and liquid crystals], Moscow: Encyclopedia, 1987, p. 50.
12. Sunil B.D., Goryunov Yu.V. *Fizikohimicheskie osnovy smachivania* [Physical-chemical fundamentals of wetting], Moscow: Chemistry, 1976, 232 p.
13. Azarov V.I., Vinoslavskiy V.A., Zarubina A.N., Lyubavina I.V. *Mekhanicheskie svoystva lakovykh kompozitsii* [Mechanical properties of lacquer compositions], Technology and equipment of wood recycling. Moscow: MSFU, 2015, V. 377, pp. 139-143.
14. Lyubavina I.V., Zarubina A.N., Ivankin A.N., Evdokimov Yu.M. *Lakovie kompozitsii dlya metallizirovannykh bumag* [Varnish composition for metallized papers]. Technology and equipment of wood recycling. Moscow: MSFU, 2016, V. 381, pp. 126-131.