

УДК:543.57+676.067+676.26

ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛАМІНОВАНИХ ВІДБИТКІВ

А. В. Довганич, В. В. Кочубей

Українська академія друкарства,
вул. Під Голоском, 19, м. Львів, Україна, 79020

Технологія ламінування друкарських відбитків сьогодні інтенсивно розвивається. Однак є ще низка нерозв'язаних завдань в системі забезпечення якості ламінатів. Зокрема це стосується впливу температури на процес ламінування для забезпечення якості продукції. Тому об'єктами досліджень були відбитки на фотопaperі однієї граматири, ламіновані поліпропіленовою плівкою в ламінаторі RL 360. Особливу увагу приділяється швидкості нагрівання, а саме динамічному режимі з 5 °C /хв в середовищі повітря.

На основі проаналізованих досліджень було виявлено, що на початковому етапі досліджувального зразка відбувається виділення адсорбованої вологи, що супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій DTA. Зі збільшенням температури °C протікає термічний розклад органічної складової зразка та згорання летких продуктів розкладу. Цей процес супроводжується стрімкою втратою маси зразка та появою екзотермічного ефекту.

За результатами дослідження було виявлено, що зразок ламінованого фотопaperу, у порівнянні із не ламінованим зразком, відрізняється меншим вмістом вологи, а також меншим за величиною екзотермічним ефектом. Слід відмітити, що глибокі деструктивні та термоокисні процеси в ламінованого фотопaperу, протікають менш інтенсивно, ніж у не ламінованого зразку. В температурному інтервалі 379 – 600 °C, протікає згорання піролітичного залишку зразка фотопaperу. При зростанні температури вище 600 °C відбулось розкладання мінеральних наповнювачів, які входять до складу фотопaperу.

Згідно з результатами дослідження термічного аналізу зразка поліпропіленової плівки, в області температур 150 – 195 °C спостерігається поява неглибокого ендотермічного ефекту на кривій DTA, який не супроводжується втратою маси. Це явище відповідає процесу плавлення поліпропілену. В результаті дослідження побудовано термограми фотопaperу, плівки та фотопaperу з нанесеним поліпропіленом.

Ключові слова: *термогравіметричний аналіз, плівка, фотопaper, відбитки, якість.*

Постановка проблеми. При виготовленні поліграфічної продукції використовуються різноманітні процеси обробки, оскільки якісне зовнішнє оформлення продукції забезпечує більші показники продажів. Завдяки тенденціям поліграфії технологія ламінування за останнє десятиліття набула поширення продукція, що

передбачає нанесення спеціальної плівки захисно-декоративного призначення на різну поліграфічну продукцію.

Найбільш широко ламінований картон використовується у виробництві упаковки для харчових продуктів і напоїв, ліків, побутової хімії та інших товарів, які потребують захисту від жиру, вологи та забруднень. Така упаковка подовжує термін придатності, захищає продукцію від вологи та окислення при взаємодії з повітрям [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. На заміну пластиковому пакуванню з'явилися ламінований картон і папір, які подаються як «зелені» альтернативи, але, на жаль, вони не є такими через наявність шару поліетилену (ПЕ) або поліпропілену (ПП), що не розкладається. Всі ці ламінати містять невелику кількість пластику, що робить їх майже повністю нерозкладними в природі, але найгірше те, що їх важко переробляти і використовувати повторно, що вимагає спеціальних установок або сміттєспалювальних заводів. Негативний вплив нерозкладних композитів на навколишнє середовище спричинив революційний перехід до екоматеріалів та біокомпозитів. На жаль, високі стандарти безпеки та якості для таких матеріалів, як упаковка для харчових продуктів, обмежують наявні та реальні альтернативи. Різноманітні біорозкладні полімери були представлені як перспективні альтернативи пакувальним матеріалам, і деякі з них вже використовуються [2, 3].

Одним зі змінних чинників, який впливає на технологічний процес, є температура. Враховуючи те, що для виготовлення пакувань використовується багато поліпропіленових композиційних матеріалів, які підлягають термічній обробці, для дослідження застосовували термогравіметричний аналіз. Низька температура вповільнює процес розкладання, а навпаки її підвищення може привести у деяких випадках до руйнування або спалювання.

У роботі [4] проводився аналіз для вивчення термічної деградації різних компонентів, а саме включаючи картон, змішаний папір, змішаний пластик тощо. В результаті чого було виявлено, що картон і змішаний папір демонструють схожі характеристики розкладання, що пояснюється вмістом целюлози. Картон зазнає початкової втрати маси, зумовленої вологою (5,52 %), за якою слідує розкладання целюлози та геміцелюлози (58,86 %) при 250 – 400 °С. На противагу цьому, змішані пластмаси з початковим вмістом вологи 0,81 % демонструють кілька етапів розкладання.

За допомогою DTA/TGA у роботі [5] досліджували різні папери, які можуть мати схожий склад, термічної стабільності кожного зразка. В процесі було виявлено, що при візуальному дослідженні зразків спостерігалось небагато відмінностей, значні відмінності були отримані на основі їх кінетичних параметрів.

Важливо також визначити адгезійну міцність зчеплення між плівкою та відбитком, а також випробування на розрив та продавлювання [6, 7]. Проведення хімічного аналізу складу матеріалів і їх стійкості до різних хімічних речовин, включаючи розчинники забезпечує надійність використання ламінатів. Важливим є вимірювання вмісту вологи у ламінованих відбитках для оцінювання їх поведінки в умовах підвищеної вологи [8, 9].

Мета роботи полягала у визначенні за допомогою термічного аналізу вплив температурних режимів на термічний розклад органічної складової та згорання летких продуктів досліджуваних ламінованих друкарських відбитків.

Виклад основного матеріалу дослідження. У ролі об'єктів досліджень використовували фотопапір Fujifilm (граматура 200 г/м²), ламінований глянцевою плівкою на основі біорієнтованого поліпропілену BOPP.

Термогравіметричні дослідження зразків паперу, плівки та композиції на їх основі виконували на дериватографі Q – 1500D системи “Паулік – Паулік – Ердей” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Зразки аналізувалися в динамічному режимі з швидкістю нагрівання 5 °C /хв в середовищі повітря. Маса зразків становила 200 мг, еталонною речовиною був алюміній оксид Al₂O₃.

Результати досліджень. Результати термогравіметричного (TG), диференційного термогравіметричного (DTG) та диференціального термічного (DTA) аналізів зразків представлені у вигляді термограм (рис. 1 – 3) і табл. 1.

Таблиця 1

**Результати термічного аналізу зразків:
паперу, плівки і ламінованого фотопаперу**

Зразок	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
поліпропілен	222 – 302	14,6
	302 – 375	24,8
	375 – 550	58,4
фотопапір	20 – 210	5,3
	210 – 379	49,1
	379 – 600	19,7
фотопапір з нанесеним поліпропіленом	20 – 210	5,2
	210 – 258	4,7
	258 – 374	47,3
	374 – 500	19,7

Термогравіметричні криві (TG) відображають втрату маси зразка при їх нагріванні. Криві диференційного термогравіметричного аналізу (DTG) показують швидкість втрати маси зразків. Ці криві є результатом диференціювання кривих TG. Криві диференційного термічного аналізу DTA показують теплові ефекти відповідних перетворень зразків.

За даними комплексного термічного аналізу зразка фотопаперу в температурному інтервалі 20 – 210 °C, відбувається виділення адсорбованої вологи (5,3 %). Цей процес супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 100 °C.

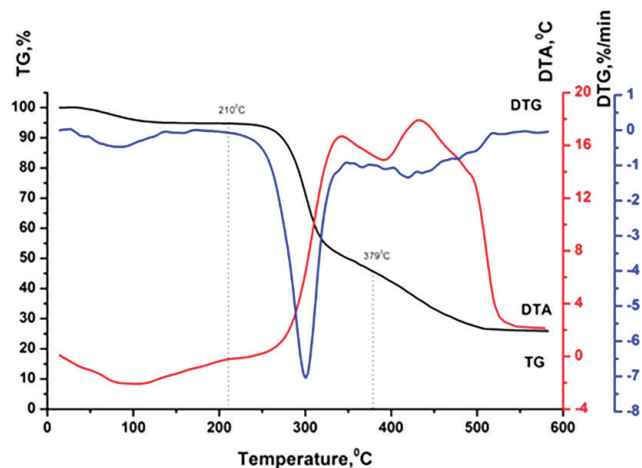


Рис. 1. Термічний аналіз зразка фотопаперу

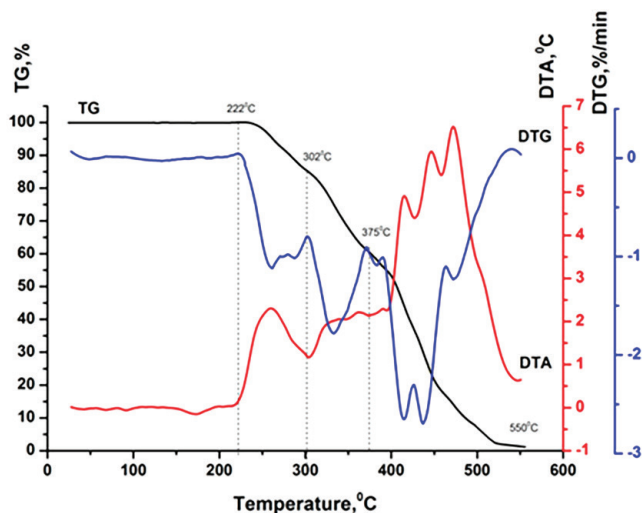


Рис. 2. Термограма зразка поліпропілену

В температурному інтервалі 210 – 379 °С, протікає термічний розклад органічної складової зразка та згорання летких продуктів розкладу. Цей процес супроводжується стрімкою втратою маси зразка (49,1 %) та появою екзотермічного ефекту з максимумом за температури 342 °С. Максимальній швидкості втрати маси (7 %/хв) відповідає температура 300 °С.

В температурному інтервалі 379 – 600 °С, протікає згорання піролітичного залишку зразка фотопаперу. Цьому процесу відповідає значна втрата маси зразка (19,7 %) та поява стрімкого екзотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 432 °С.

Подальше зростання температури вище 600 °С викликає розкладання мінеральних наповнювачів, які входять до складу фотопаперу.

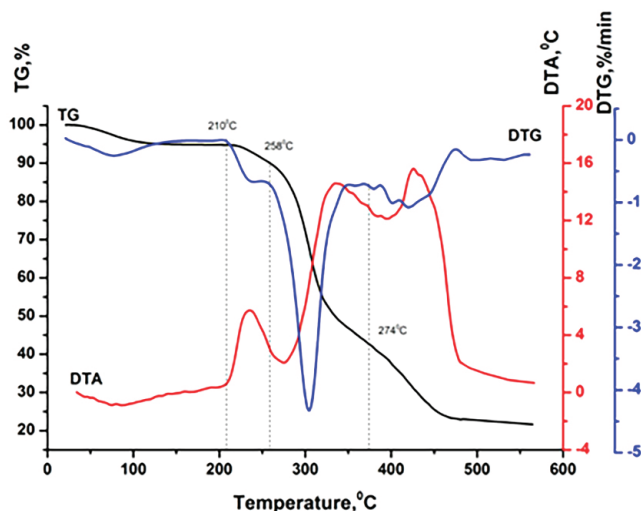


Рис. 3. Термограма зразка фотопапєру з нанесеним поліпропіленом

За даними термічного аналізу зразка поліпропіленової плівки поява неглибокого ендотермічного ефекту на кривій DTA в області температур 150 – 195 °С, який не супроводжується втратою маси, відповідає плавленню поліпропілену.

Деструктивні зміни в зразку плівки спостерігаються за температур, вищих 222 °С. Втрата маси поліпропіленової плівки (14,6 %) в області температур 222 – 302 °С відповідає термоокисній деструкції плівки. Цей процес супроводжується екзотермічним ефектом на кривій DTA, з максимумом за температури 260 °С, та чітким екстремумом на кривій DTG.

В температурних інтервалах 302 – 375 °С та 375 – 550 °С відбувається згорання продуктів деструкції поліпропілену та піролітичного залишку поліпропіленової плівки. Цим процесам відповідає поява екзотермічних ефектів на кривій DTA та стрімких екстремумів на кривій DTG. Втрата маси поліпропіленової плівки в області температур 302 – 375 °С і 375 – 550 °С складає 24,8 %, 58,4 %, відповідно.

За результатами термічного аналізу ламінованого фотопапєру втрата маси (5,2 %) в області температур 20 – 210 °С відповідає виділенню вологи, адсорбованої зразком. Цей процес супроводжується неглибоким ендотермічним ефектом на кривій DTA.

Поступова втрата маси (4,7 %) ламінованого зразка в області температур 210 – 258 °С відповідає початку розкладу органічної компонентів фотопапєру, що входять до складу ламінату та термоокисній деструкції поліпропілену. На кривій DTA в цьому температурному інтервалі з'являється екзотермічний ефект, з максимумом за температури 235 °С.

Значна втрата маси (47,3 %) ламінованого фотопапєру в області температур 258 – 374 °С відповідає глибокому термоокисленню та згоранню продуктів деструкції компонентів ламінату. Цей процес супроводжується стрімким екзотермічним ефектом на кривій DTA, з максимумом за температури 335 °С. Максимальний швидкості втрати маси (4,4 %/хв) відповідає температура 305 °С.

В області температур 374 – 600 °С відбувається згорання піролітичного залишку зразка, якому відповідає стрімкий екзотермічний ефект.

Висновки. За результатами термічного аналізу зразків слід відмітити, що ламінований зразок фотопаперу, у порівнянні із неламінованим зразком фотопаперу, відрізняється меншим вмістом води. В процесі нагрівання такого зразка, протягом дослідженого інтервалу температур, спостерігається менше інтенсивне втрачання маси порівняно із зразком. Слід відмітити, що глибокі деструктивні та термоокисні процеси в ламінованого фотопаперу, протікають менш інтенсивно, ніж у не ламінованого зразку. Про це свідчить менша швидкість втрати маси ламінованого зразка фотопаперу (4,4 %/хв), у порівнянні із не ламінованим зразком фотопаперу (7,0 %/хв). Зразок фотопаперу з нанесеним поліпропіленом відрізняється меншим за величиною екзотермічним ефектом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Analiz rynku laminirovannogo kartona i uslug po laminirovaniyu kartona v Ukraine 2019 god [Market analysis of laminated cardboard and cardboard lamination services in Ukraine 2019]. Retrieved from: <http://pro-consulting.ua/issledovanie-rynka/obzor-rynka-laminirovannogo-kartona-ukrainy>.
2. Roshafima R. Ali, W. A. Wan Abdul Rahman, Rafiziana M. Kasmani, & N. Ibrahim. (2012). Starch Based Biofilms for Green Packaging. International Journal of Chemical, Materials and Biomolecular Sciences, 5.0(10). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1332418>.
3. Nabels-Sneiders, Martins & Platnieks, Oskars & Grase, Liga & Gaidukovs, Sergejs. (2022). Lamination of Cast Hemp Paper with Bio-Based Plastics for Sustainable Packaging: Structure-Thermomechanical Properties Relationship and Biodegradation Studies. Journal of Composites Science. 6. 246. 10.3390/jcs6090246.
4. Rashwan, S. S., Boulet, M., and Moreau, S. (June 24, 2024). «Catalyzing Refuse-Derived Fuel Understanding: Quantified Insights From Thermogravimetric Analysis.» ASME. J. Energy Resour. Technol. September 2024; 146(9): 091203. <https://doi.org/10.1115/1.4065686>.
5. Sharma, Vishal & Kumar, Raj & Verma, Neha & Diwan, P. K. & Kumar, Vinay & Kumar, Vijay. (2017). Analysis of writing/printing paper via Thermogravimetric Analysis: Application in Forensic Science. Australian Journal of Forensic Sciences. 51. 10.1080/00450618.2017.1310921.
6. Havenko, S. & Dovhanych, A. (2023). Optimizing the technological modes of lamination of digital prints. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(1 (125), 81–91. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.288518>
7. Довганич А. В., Гавенко С. Ф. (2023). Дослідження стійкості ламінованих друкарських відбитків до продавлювання : V Міжнародній науково-практичній конференції студентів, магістрантів та аспірантів. Квалілогія книги. Львів: УАД, С. 53-55.
8. Гавенко С. Ф., Довганич А. В. & Савка А. Л. (2023). Вплив технологічних режимів ламінування картонних відбитків цифрового друку на їх експлуатаційні показники // Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”. Kyiv, Ukraine. 2023. Pp. 320-323.

9. Довганич А. В., Гавенко С. Ф., Кочубей В. В. Термогравіметричні дослідження ламінованих друкарських відбитків // VII International Scientific and Theoretical Conference «Advanced discoveries of modern science: experience, approaches and innovations» 29.11.2024 | Amsterdam, The Netherlands. – pp. 65 – 66. DOI:<https://doi.org/10.36074/scientia-29.11.2024>.

REFERENCES

1. Analiz rynku laminirovannogo kartona i uslug po laminirovaniyu kartona v Ukraine 2019 god [Market analysis of laminated cardboard and cardboard lam-ination services in Ukraine 2019]. Retrieved from: <http://pro-consulting.ua/issledovanie-rynka/obzor-rynka-laminirovannogo-kartona-ukrainy>.
2. Roshafima R. Ali, W. A. Wan Abdul Rahman, Rafiziana M. Kasmani, & N. Ibrahim. (2012). Starch Based Biofilms for Green Packaging. International Journal of Chemical, Materials and Biomolecular Sciences, 5.0(10). <https://doi.org/10.5281/zenodo.1332418>.
3. Nabels-Sneiders, Martins & Platnieks, Oskars & Grase, Liga & Gaidukovs, Sergejs. (2022). Lamination of Cast Hemp Paper with Bio-Based Plastics for Sustainable Packaging: Structure-Thermomechanical Properties Relationship and Biodegradation Studies. Journal of Composites Science. 6. 246. 10.3390/jcs6090246.
4. Rashwan, S. S., Boulet, M., and Moreau, S. (June 24, 2024). «Catalyzing Refuse-Derived Fuel Understanding: Quantified Insights From Thermogravimetric Analysis.» ASME. J. Energy Resour. Technol. September 2024; 146(9): 091203. <https://doi.org/10.1115/1.4065686>.
5. Sharma, Vishal & Kumar, Raj & Verma, Neha & Diwan, P. K. & Kumar, Vinay & Kumar, Vijay. (2017). Analysis of writing/printing paper via Thermogravimetric Analysis: Application in Forensic Science. Australian Journal of Forensic Sciences. 51. 10.1080/00450618.2017.1310921.
6. Havenko, S. & Dovhanych, A. (2023). Optimizing the technological modes of lamination of digital prints. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 5(1 (125), 81–91. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2023.288518/>.
7. Dovhanych A. V., Havenko S. F. (2023). Doslidzhennia stiikosti laminovanykh drukarskykh vidbytkiv do prodavliuvannia : V Mizhnarodnii naukovo-praktychnii konferentsii studentiv, mahistrantiv ta aspirantiv. Kvalilohiia knyhy. Lviv: UAD, Pp. 53-55.
8. Havenko S. F., Dovhanych A. V. & Savka A. L. (2023). Vplyv tekhnolohichnykh rezhymiv laminuvannia kartonnykh vidbytkiv tsyfrovoho druku na yikh ekspluatatsiini pokaznyky // Modern problems of science, education and society. Proceedings of the 9th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”. Kyiv, Ukraine. 2023. Pp. 320-323.
9. Dovhanych A. V., Havenko S. F., Kochubei V. V. Termohravimetrychni doslidzhennia laminovanykh drukarskykh vidbytkiv // VII International Scientific and Theoretical Conference «Advanced discoveries of modern science: experience, approaches and innovations» 29.11.2024 | Amsterdam, The Netherlands. – pp. 65 – 66. DOI:<https://doi.org/10.36074/scientia-29.11.2024>.

THERMOGRAVIMETRIC STUDIES OF LAMINATED IMPRINTS

A. V. Dovhanych, V. V. Kochubei

*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine
dovganich.anna@ukr.net*

The technology of laminating imprints is developing intensively today. However, many unsolved problems remain in the quality assurance system of laminates. In particular, this applies to the influence of temperature on the lamination process to ensure product quality. Therefore, the research objects were imprints of the same grammage on photo paper, laminated with polypropylene film in the RL 360 laminator. Special attention is paid to the heating rate, namely the dynamic mode with 5 °C/min in the air environment.

Based on the analysis of the results of the conducted studies, it was found that at the initial stage, the adsorbed moisture of the test sample is released, accompanied by the appearance of an endothermic effect on the DTA curve. As the temperature increases, thermal decomposition of the organic component of the sample and combustion of volatile decomposition products occurs. This process is accompanied by a rapid loss of sample mass and the appearance of an exothermic effect.

The study found that the sample of laminated photo paper has a lower moisture content and a smaller exothermic effect than the non-laminated sample. It should be noted that deep destructive and thermal oxidation processes occur less intensively in laminated photo paper than in a non-laminated sample. In the temperature range of 379 – 600 °C, combustion of the pyrolytic residue of the photo paper sample takes place. When the temperature rises above 600 °C, the mineral fillers that make up the photo paper decompose.

According to the thermal analysis results of the polypropylene film sample, in the temperature range of 150-195 °C, a shallow endothermic effect is observed on the DTA curve, which is not accompanied by mass loss. This phenomenon corresponds to the process of melting polypropylene. As a result of the study, thermograms of photo paper, film, and photo paper with applied polypropylene were built.

Keywords: *thermogravimetric analysis, film, photo paper, imprints, quality.*

Стаття надійшла до редакції 08.08.2024.

Received 08.08.2024.