

УДК 658.788.4

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ОБ'ЄМНОГО ПОЛІМЕРНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ НА ПОВЕРХНІ ЕТИКЕТКИ-НАКЛЕЙКИ

С. Ф. Гавенко, С. В. Шелудько

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

Проаналізовано фактори впливу на якість формування полімерного покриття на поверхні етикеток, виготовлених на ПВХ-плівках типу ORACAL. Розглянуто фізико-хімічні процеси під час утворення об'ємного покриття композицією на основі епоксидної смоли та її затверджувачів на поверхні етикетки, надрукованої на плотері Epson Sure Color і машині HP Indigo.

Ключові слова: об'ємне полімерне покриття, епоксидна смола, кут зволоження, поверхневий натяг, етикетка-наклейка.

Постановка проблеми. Аналіз науково-популярних джерел показує, що обсяги виробництва етикеток у світі невідмінно зростають. За деякими прогнозами до кінця 2020 року вони зростуть на 6,4 %. Очікується, що 55 % зростання ринку етикеток припаде на США та Японію, 15 % — на країни Європейського союзу і 30 % — на решту країн світу [1–3]. Така тенденція зумовлена розширенням світових ринків упакованих товарів масового споживання, розробленням і впровадженням нових матеріалів для виготовлення етикеток, урізноманітненням їх конструкцій, які здатні підвищити цінність продукції, можливість її ідентифікації та захисту. Також очікується значне вдосконалення нових технологій етикетування продукції. Зокрема, це стосується усадкових манжетів і пресованих етикеток із характерними експлуатаційними властивостями. Пластмасові етикетки витісняють традиційні паперові, за прогнозами дослідників вони становитимуть четверту частину світового ринку завдяки сучасним технологіям виготовлення полімерних смол і неперевершеному зовнішньому дизайну. Великим проривом у цьому напрямі є створення тривимірної об'ємної етикетки. Об'ємні наклейки прийшли на заміну старим пластиковим панелям приладів і піктограм, залитих різнокольоровими лаками й емаллями. Сьогодні ці вироби називають «об'ємними етикетками», або «резінатами» (від італійського *resinata*, що означає «залита смолою»), *crystal drops* (кришталева крапля), *stereo labels* тощо [4].

Перевагами об'ємних наклейок є хороші естетичні властивості, адже глянцева об'ємна «лінзочка» надає простій етикетці неперевершеного вигляду і підвищеної контрастності, привертаючи до себе увагу споживачів; полімерне покриття етикеток захищає їх від фізичних впливів (дряпання, стирання), а також і від хімічних впливів (вода, розчинники, бензин, олії, УФ-випромінювання тощо), що дає змогу

застосовувати етикетки для етикетування товарів, які постійно перебувають під впливом атмосферних умов зовнішнього середовища; об'ємні етикетки мають високу міцність, зносостійкість і надійність, термін використання об'ємної етикетки в кілька разів більший порівняно з плоскою самоклеюною етикеткою; доступність технології виготовлення етикеток будь-якої складності, нестандартної форми та ціни об'ємних етикеток.

Слід зауважити, що завдяки своїм оптичним властивостям смола, яка наноситься на відбиток етикетки, утворює після застигання своєрідну лінзу, яка не тільки візуально збільшує зображення, а й робить фарби більш насиченими і яскравими. Об'ємні наклейки, як маркування, сувенірна та рекламна продукція, можуть використовувати і як елемент дизайну промислової і побутової продукції.

Основною хвилюючою технологією виготовлення об'ємної наклейки є складність заливання полімерною смолою гострих кутів її форми. Зазвичай об'ємна наклейка складається з підкладки, клейового шару, ПВХ-плівки, надрукованого зображення, полімерного покриття. Об'ємна наклейка, залежно від розміру і виду епоксидної смоли, буває твердою або м'якою. Використовуючи пластичні полімерні смоли, етикетки можуть відновлювати свою початкову форму і видаляти невеликі подряпини [5].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Важко переоцінити значення етикетки як джерела інформації про ту чи іншу продукцію. Тому і висувають до неї такі основні вимоги, як інформативність, естетичність та стійкість до впливу навколишнього середовища. Одним із напрямів удосконалення звичайної етикетки є створення об'ємної тривимірної наклейки. Якість об'ємної етикетки залежить від фізико-механічних властивостей та естетичних характеристик її складових елементів — підкладки, полімерного покриття та надрукованого зображення. Дослідженню факторів впливу на дизайн об'ємної етикетки присвячені роботи С. Б. Язиевої, Г. М. Данилової-Волковської та ін. [6]. Утім, досі невивченими залишаються проблеми формування лінзи-полімерного покриття на друкарському відбитку етикетки; не досліджено, як змінюється топографія його поверхні під час наклеювання (етикетування) товарів у процесі експлуатації, які фактори впливають на якість покриття.

Мета статті — проаналізувати вплив на якість об'ємних наклейок, виготовлених технологією цифрового друку на ПВХ-плівках типу ORACAL, дослідити фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час утворення прозорої лінзи на поверхні етикетки композицією на основі епоксидної смоли та її затверджувачів.

Об'єктами дослідження були об'ємні наклейки (рис. 1) на матовій непрозорій ПВХ-плівці ORACAL 640, з надрукованим зображенням на широкоформатному плотері Epson Sure Color SC-S70610 та машині HP Indigo 3050 з нанесенням на їх поверхню полімерної композиції з жорсткої епоксидної смоли фірми MТВJZJ MТВ-8000/7700, на основі (хлорметил) оксиран+поліамін, товщиною від 0,84 до 1,95 мм, та м'якої епоксидної смоли MТВ-3800/9213 на основі бісфенолу А і поліаміну, товщиною від 0,76 до 1,02. У дослідженні використали затверджувач Rich R-2265.

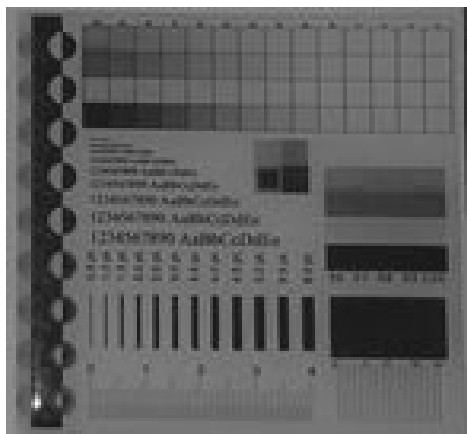


Рис. 1. Об'єкт дослідження

Для вимірів статистичних та динамічних поверхневих властивостей матеріалів (поверхневого натягу) було використано гоніометр PGX Fibro Systems AB, який реєструє всотування краплі розчину в часі на поверхні матеріалу, а потім детально аналізує кут зволоження та порівнює з краплею дистильованої води об'ємом до 0,5 μl . Камера виконує до 30 зйомок під час першої секунди від контакту краплі з основою і до того моменту, поки вона не зникне в досліджуваному матеріалі. Заміри відповідають вимогам норм ISO.

Виклад основного матеріалу дослідження. Аналіз процесу нанесення епоксидного покриття на друковане зображення наклейки показав, що на якість лінзи впливають такі фактори, як спосіб утворення покриття, кількість полімеру, його хімічна будова, спосіб закріплення на поверхні відбитка тощо. Механізм закріплення під час висушування епоксидного покриття є складним комплексним процесом, який переважно відбувається завдяки фізико-хімічним процесам полімеризації. До речі, багато дослідників [7–12] вже описали явища змочування, а також хімічну взаємодію поліграфічних фарб, лаків із різними матеріалами (папір, картон, плівки). Зокрема, вивченню впливу фізико-механічних характеристик складових об'ємних етикеток на їх дизайн присвячена дисертаційна робота С. Б. Язисової [13]. Відзначимо, що у проведених дослідженнях структурно-механічних властивостей поліграфічних матеріалів не простежено вплив топографії поверхні і структури полімерного епоксидного покриття на якість об'ємної етикетки-наклейки.

Відомо, що ПВХ-плівки ORACAL мають такі фізико-механічні характеристики, як опір розриву в поздовжньому і поперечному напрямі (мінімальний — 19 Н/мм), розтяг до розриву в поздовжньому напрямі (мінімальний — 130 %), в поперечному напрямі (мінімальний — 150 %). Епоксидні смоли, які використано в дослідженні, є продуктом поліконденсації багатоатомних сполук. Завдяки високій реакційній здатності цих кілець холодне затвердіння епоксидного олігомеру можна здійснити, використовуючи аліфатичні поліаміни в кількості 10–30 % від маси олігомеру.

Життєздатність такої суміші становить 1–3 години, а час затвердіння — 36–48 годин, ступінь полімеризації лише 60–70 %, збільшуючись упродовж місяця.

Епоксидні смоли, які ми використали для виготовлення об'ємних наклейок, мають мікрогетерогенну структуру глобулярного типу. Формування структури спостерігається вже в рідкій фазі на початкових стадіях затвердіння. Розмір глобулярних частинок залежить від складу адгезиву та умов затвердіння, причому із збільшенням температури розмір частинок зменшується, що приводить до електричної міцності полімеру та зменшення його густини. Із зменшенням віддалі між вузлами сітки зростає температура склування (склоутворення), збільшується міцність при стиску, термохімічна стійкість, але при цьому збільшується хрупкість полімеру. Аналогічно змінюються властивості із збільшенням вмісту ароматичних циклів в епоксидних смолах. Зростання густини наповнення сегментів сприяє підвищенню міцності та хімічної стійкості [14–17].

Розгляньмо фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час утворення об'ємної поверхні (лінзи) на етикетці, використовуючи епоксидну смолу та її затверджувачі на основі поліамінів. Аміногрупи, які вступають в реакцію, є атомами азоту з приєднаними до них атомами водню, що взаємодіють з атомами кисню гліцидилових груп епоксидної смоли, внаслідок чого утворюється епоксидне покриття з великою кількістю просторових зв'язків сіткової структури. При нагріванні композиція розм'якшується, а її тривимірна структура забезпечує хороші фізичні властивості. Співвідношення атомів кисню гліцидолу й атомів водню амінів із врахуванням різних молекулярних мас і густин визначає те, яким повинно бути співвідношення смоли і затверджувача. Зміна цього співвідношення приведе до зменшення міцності епоксидного покриття через недостатнє утворення просторових зв'язків. Слід зауважити, що затверджувачі епоксидних смол утворюють пари з молекулами смоли, які формують кінцеві властивості епоксидного покриття об'ємної етикетки.

Час затвердіння епоксидної смоли залежить від реакційної активності атомів водню амінів. Хоч приєднана органічна молекула безпосередньо не бере участі в хімічній реакції, однак вона впливає на швидкість взаємодії атомів водню з атомами кисню гліцидолу. Таким чином, час затвердіння визначає кінетика цього аміну, який використовують як затверджувач. Цей час можна регулювати, замінюючи затверджувач, додаючи в смолу акселератор, змінюючи температуру або співвідношення смоли і затверджувача.

Проведений термогравіметричний аналіз епоксидного покриття підтвердив, що реакція затвердіння смоли є екзотермічною. На швидкість затвердіння смоли впливає температура суміші: що вища температура смоли, то швидше проходить реакція затвердіння. Наприклад, із збільшенням температури втричі липкість смоли зникає приблизно в 4 рази швидше. На час полімеризації, крім температури, впливає відношення площі етикетки до маси смоли. В процесі полімеризації смола змінює свій стан із рідкого на липкий в'язкий гелеподібний, після чого реакція сповільнюється в міру зростання твердості і втрачає липкість за кімнатної температури 20 °C після 72 годин.

У виготовленні об'ємної наклейки (етикетки) важливо визначити вплив рельєфності поверхні відбитка на якість утворення лінзи. Відомо, що сформоване в процесі друкування зображення на підкладці має свій мікрорельєф, який впливає на величину змочування полімерною композицією на основі епоксидних смол поверхні етикетки і на висоту сформованої лінзи. Крапля полімеру, що розтікається по поверхні відбитка, звісно, має свою форму і структуру. Зокрема, їх визначають мікрорельєф поверхні підкладки, хімічний склад смоли і її затверджувача, їхні фізичні властивості, технологічні умови формування покриття.

Отже, якість покриття на друкарських відбитках залежить від поверхневого натягу полімерної композиції, яка його формує. За законом Юнга існує прямий зв'язок між значеннями поверхневого натягу і кутом змочування, а саме: поверхневий натяг твердої фази значно більший від рідкої. Тому імітаційна модель процесу зволоження полімером на основі епоксидних смол ПВХ-плівок ORACAL базується на тісному взаємозв'язку між кутом зволоження, поверхневим натягом полімерної композиції і друкарської фарби на відбитку, поверхневим натягом на границі друкарська фарба/смола. Коли кут зволоження дорівнює 0° — виникає повне змочування полімерною композицією друкарського відбитка етикетки; коли кут зволоження менший від нуля — недостатнє зволоження; і нема зовсім зволоження відбитка, коли кут дорівнює 180° , тобто теоретично не відбувається адгезія епоксидної смоли до відбитка. Проведені дослідження показують, що висота краплі смоли зі збігом часу змінюється ($h_{\max} = 1,66$ мм; $h_{\min} = 0,9$ мм) при висоті підкладки — друкарського відбитка 0,24 мм.

На рис. 2 показано зміну динамічного кута змочування поверхні друкарського відбитка етикетки, отриманого на машині HP Indigo 3050 упродовж 5 с після нанесення краплі дистильованої води об'ємом 0,3 μl . Величина кута була стабільна. За 1 с відбулося зменшення її з початкового кута змочування 75° до 74° , а через 5 с — 73° . Дослідження зміни статичного кута змочування протягом 10 с показали подібні результати. Поверхневий натяг дорівнює 42mN/m.

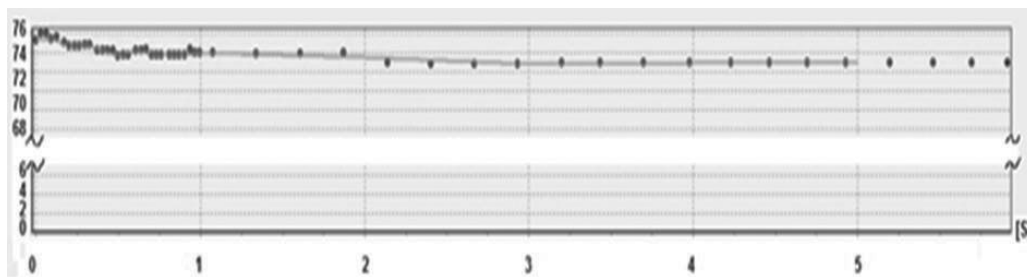


Рис. 2. Зміна динамічного кута змочування поверхні відбитка на ПВХ-плівці ORACAL 640

Експериментальні дослідження показали дещо менший поверхневий натяг (40mN/m) на відбитках, отриманих на плотері Epson Sure Color SC-S70610. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кути зволоження поверхні етикетки-наклейки і поверхневий натяг

Етикетки-наклейки	Статичний кут зволоження (в °) (після 10 с)	Динамічний кут зволоження (в °) (після 5 с)	Поверхневий натяг (mN/m)
Відбитки з машини HP Indigo 3050	74,6–73,4	73–75,1	42
Відбитки з плотера Epson Sure Color SC-S70610	86,3–85,4	84,6–86	40

За сталих умов складу епоксидної смоли динаміку процесу розтікання краплі визначають такі фактори, як поверхневий натяг, змочування, в'язкість, теплопровідність, іонні зв'язки, а також сили тяжіння, які роздавлюють краплю, дія власного поверхневого натягу смоли, що стискає краплю, і поверхневий натяг на границі «крапля смоли — відбиток», який дещо деформує утворену лінзу.

Причину виникнення поверхневого натягу в рідкій полімерній композиції на основі епоксидної смоли (46 mN/m) можна пояснити тим, що на молекули смоли в усіх напрямках діють сили. Що ближче до поверхні розміщена молекула, то більша дія сил, які спрямовані вздовж цієї поверхні. В середині об'єму молекули смоли мають максимальну кількість ступенів свободи. Однак, доторкнувшись до поверхні відбитка, кількість утворених зв'язків значно зменшується, а отже виникає надлишок енергії, який проявляється у виникненні сили поверхневого натягу. Тому композиція на основі епоксидної смоли, яка вільно падає на поверхню етикетки-наклейки, набуває форми краплі, що витягується під дією сил земного тяжіння, а в невагомості має форму кулі, поверхня якої мінімальна.

Таким чином, епоксидна смола в процесі нанесення на відбиток має надлишок енергії, її поверхня складається з великої кількості розірваних атомно-молекулярних зв'язків, які небажані, оскільки вони знижують поверхневу енергію, з'єднуючись між собою і перешкоджають розтіканню краплі смоли на поверхні відбитка. Ці зв'язки треба активувати (зруйнувати), а цей процес потребує деякого часу, тому крапля смоли розтікається поверхнею відбитка з певною швидкістю.

Моделюючи процес нанесення полімерного покриття на задруковану ПВХ-плівку у виготовленні об'ємної етикетки, можна передбачити, що при падінні крапля смоли набирає потенційної енергії, яка під час розтікання смоли перетворюється на енергію активації для руйнування утвореної плівки абсорбційного повітря або активації спарених молекулярних зв'язків, а також на енергію поверхневого натягу.

Висновки. Отже, поверхневий натяг підкладки суттєво впливає на швидкість розтікання краплі смоли по поверхні наклейки. Можна припустити, що на якість полімерного покриття (лінзи) впливатиме також рельєфність поверхні відбитка, площа наклейки для заливання смолою, її фізико-хімічні властивості. Запропонована модель процесу розтікання краплі смоли по друкарському відбитку необхідна для вибору параметрів оптимізації технології виготовлення об'ємної етикетки-наклейки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мировой рынок этикетки [Электронный ресурс] // BMG Ukraine [03.08.2013]. — Режим доступа : <http://www.bmgukraine.com/mirovoy-ryinok-etiketki.-obzor-ryinka-etiketki.html>.
2. Обзор мирового рынка самоклеющейся этикетки [Электронный ресурс] // Центр КТ. Все для маркировки [24.09.2013]. — Режим доступа : <http://markerovka.ru/state/>.
3. Конюхова І. І. Аналіз світового ринку використання самоприклеювальних етикеток / І. І. Конюхова, М. В. Курницька // Квалілогія книги. — 2013. — № 2 (24). — С. 3–7.
4. Объемные этикетки, наклейки, стикеры: материалы фирмы Легион 21: производство самоклеящихся этикеток [Электронный ресурс] / [б/а]. — Режим доступа : <http://www.legion21.kz/Obemnie-etiketki-nakleiki-stikeri>.
5. Шелудько С. В. Вплив товщини полімерного покриття об'ємної етикетки на її якісні характеристики кольорового зображення / С. В. Шелудько // Квалілогія книги. — 2013. — № 1. — С. 41–47.
6. Языева С. Б. Исследование взаимодействия компонентов резины эпоксидной смолы и винилового подложки в стакере / С. Б. Языева, Г. М. Данилова-Волковская // Сборник научных трудов молодых учёных. — КБГУ : Нальчик, 2006. — С. 295–297.
7. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избранные труды / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1978. — 368 с.
8. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А. Д. Зимон. — М. : Химия, 1974. — 413 с.
9. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. — М. : Химия, 1991. — 260 с.
10. Липатов Ю. С. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов: в кн. «Синтез и исследование полимеров» / Ю. С. Липатов. — К. : Наукова думка, 1965. — С. 56–63.
11. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, Л. Е. Боброва, Л. П. Зайченко и др. ; под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Шукина. — М. : Химия, 1984. — 392 с.
12. Григорьев Г. А. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и энергии твердой поверхности / Г. А. Григорьев, В. Я. Киселев, В. С. Копытин. — М. : МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. — 72 с.
13. Языева С. Б. Дизайн объёмной этикетки : автореф. диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук / С. Б. Языева. — М. : Московский Государственный Университет Приборостроения и Информатики, 2007. — 24 с.
14. Структурування епоксидно-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 / М. Братичак, Т. Червінський, М. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська // Укр. хім. журнал. — 2006. — Т. 72. — № 5. — С. 58–63.
15. Братичак М. М. Формування зшитих структур на основі епоксиполімерних композицій / М. М. Братичак, О. І. Кутень, М. Б. Гагін // Укр. хім. журнал. — 2005. — Т. 71. — № 6. — С. 124–127.
16. Pocius A. V. Adhesion and adhesives technology: An Introduction / A. V. Pocius. — 2nd ed. — Munich : Hanser gardner publications, 2002. — 319 p.
17. Petrie E. M. Hand book of Adhesives and Sealants / E. M. Petrie. — NY : McGraw-Hill, 2000. — 902 p.

RESEARCH OF FORMATION PROCESS OF VOLUMINOUS POLYMER COATING BASED ON EPOXY RESIN ON LABEL-STICKER SURFACES

S. F. Havenko, S. V. Sheludko

*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine*

The paper presents the analysis of the factors that influence the quality of polymer coating formation on labels surface manufactured on PVC films of ORACAL type. It has also considered physical and chemical processes that occur during the formation of the voluminous coating by the composition based on epoxy resin and its hardeners on the label surface printed on the plotter Epson Sure Color and the press HP Indigo.

Keywords: *voluminous polymer coating, epoxy resin, wetting angle, surface tension, label-sticker.*

Стаття надійшла до редакції 04.08.2016.