

© С. Ф. Гавенко, д.т.н., професор, С. В. Шелудько, здобувач,
Українська академія друкарства, Львів, Україна,
В. В. Кочубей, к.х.н., доцент, Національний університет
«Львівська політехніка», Львів, Україна

ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ОБ'ЄМНИХ ЕТИКЕТОК

Розглянуто особливості технологічного процесу виготовлення об'ємних етикеток. Наведено термогравіметричні дослідження полімерних композитних матеріалів на основі двокомпонентних епоксидних смол, які використовуються для створення прозорої об'ємної лінзи на повноколірному відбитку, отриманому в цифровій друкарській машині HP Indigo.

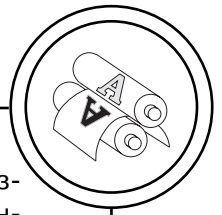
Ключові слова: об'ємна етикетка; полімерне покриття; двокомпонентні епоксидні смоли; термогравіметрія; прозора об'ємна лінза; цифрова друкарська машина.

Вступ

Сьогодні, виробникам продукції не достатньо тільки забезпечити своєчасне її виготовлення, велика увага приділяється естетичному оформленню, дизайну конструкції, відповідності запитам споживачів. Серед розмаїття товарів значну частку займає етикеткова продукція. Важко переоцінити значення етикетки в дизайні тієї або іншої продукції. Задовольняючи основні вимоги споживачів до етикетки, дизайнери наввипередки намагаються її удосконалити, зробити привабливішою та яскравішою, а в деяких випадках — і стійкою до впливів зовнішнього середовища. Розширюється область їх застосування, змінюються технології її виготовлення.

Справжнім досягненням у цьому напрямку є створення тривимірної об'ємної етикетки. Об'ємні наклейки прийшли на заміну старим пластиковим панелям приладів і піктограм, залитих різнокольоровими лаками та емаллями. Сьогодні ці вироби називають «об'ємними етикетками», або «резіната» (від італійського *resi-nata*, що означає «залита смолою»), *crystaldrops* (кришталева крапля), *stereolabels*. За допомогою об'ємної етикетки можна додати унікальності готовій продукції [1, 2].

Об'ємні полімерні етикетки знайшли широке застосування в основному для маркування товарів фірмового виробництва — автомобілів, комп'ютерів, побутової техніки, офісного та заводського устаткування, елітної



косметики тощо. Реклама на транспорті, вітринах, стендах сьогодні не обходиться без об'ємних етикеток. Сьогодні розрізняють об'ємні наклейки, об'ємні заливні значки, об'ємні магніти на холодильник, стікери, емблеми, шильди. Об'ємна наклейка має тривалий термін експлуатації від 3-х до 5-ти років і може кріпитися, як всередині приміщення, так і на відкритому повітрі. Варто відзначити, що ці наклейки, можливо виконати в будь-якому кольорі, також відкоригувати яскравість і шрифт нанесення напису.

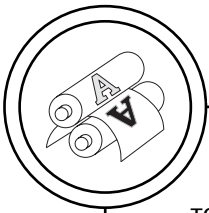
Постановка проблеми

Зазвичай об'ємну етикетку отримують шляхом нанесення на звичайну віддруковану етикетку прозорого або пофарбованого полімеру. Хімічна природа полімеру може бути різноманітною, але найбільшу зацікавленість виробники проявляють до поліуретанових та епоксидних композицій, оскільки етикетки із застосуванням таких смол мають високі фізико-механічні і естетичні властивості. Оскільки для виготовлення об'ємних полімерних етикеток використовують м'які та тверді епоксидні смоли, існує поділ етикеток за їх фізико-механічними властивостями на тверді, гнучкі, магнітні, з постійним або знімним клейовим шаром. Об'ємні етикетки з м'яких смол використовують для виготовлення наклейок великими накладками. Тверді епоксидні смоли здебільшого використовують для виготовлення об'ємних значків, адже вони утворюють достатню глянцевою лінзочку, час повного їх висихання складає 3–4 дні.

Поліуретанові смоли відрізняються утворенням вищої «лінзочки», ідеального глянцевою поверхні, час висихання їх складає три дні. Проте вартість таких об'ємних етикеток значно вища від тих, в яких застосовують полімерні матеріали на основі епоксидних смол [3–6].

Технологія виготовлення об'ємної етикетки включає декілька етапів: отримання друкарського відбитку на паперовому чи плівковому носії; нанесення необхідної кількості полімерної композиції, щоб покрити все зображення етикетки після висихання і видалення залишків; полімеризація полімерного покриття; термальна обробка в спеціальній камері під ІЧ-лампами для повного затвердіння, або *природне сушіння*. Під контролем точно вивіреного горизонтального рівня (кут 180°) смола рівномірно розтікається по поверхні зображення, заповнюючи його, не заходячи за краї, що обумовлено силами поверхневого натягу і утворює своєрідну прозору лінзу.

Об'єктами досліджень були вибрані об'ємні етикетки віддруковані на цифровій друкарській Indigo 3050 із використанням прозорих (глянцевих та матових) ПВХ-плівок ORACAL 640), залиті різною товщиною полімерного покриття. В ролі полімерного покриття використовувалась м'яка епоксидна смола-1 (на основі бісфенолу А і поліаміну), товщиною від 0,76 до 1,02 мм та тверда епоксидна смола-2 (на основі ((хлорметил)оксиран + поліамін), товщиною від 0,84 до 1,95 мм.



Враховуючи те, що для виготовлення об'ємних етикеток використовуємо багатокомпонентні полімерні композитні матеріали, які підлягають термічній обробці, для дослідження застосовували термогравіметричний аналіз [7, 8], який передбачав вивчення термічної стійкості зразків на Деривотографі Q-1500 D (система F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey); з реєстрацією аналогічного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 С/хв., в атмосфері повітря, маса зразка становила 200 мгм, еталоною речовиною був алюміній оксид.

Технологічний процес виготовлення об'ємних етикеток включав підготовку епоксидної смоли до нанесення на поверхню повноколірного друкованого зображення. Необхідна кількість смоли і затверджувача, в пропорції 3/1 замішується невеликими порціями, так як час роботи зі смолою після перемішування складає 15–20 хвилин при температурі навколишнього се-

редовища 24° С. Від початку змішування смоли до остаточного заливання повинно пройти не більше 20 хвилин. Змішування проводилось у вакуумному змішувачі в прозорих ємностях протягом 2–3 хвилин для уникнення утворення повітряних бульбашок в композиції.

Мета роботи

За допомогою термогравіметрії визначити вплив температурних режимів затвердіння полімерного покриття при виготовленні об'ємних етикеток на їх якість.

Результати проведених досліджень

Термограми зразків об'ємних етикеток з епоксидних смол представлено на рис. 1 і 2. В таблиці наведено результати термогравіметричного (TG), диференційного термогравіметричного (DTG) та диференціально термічного (DTA) аналізів зразків етикеток.

Незначна втрата маси зразків та поява неглибоких ендотермічних ефектів на кривих DTA в області температур 20–170° С

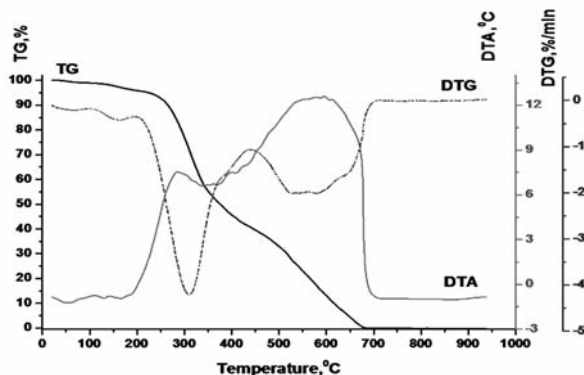


Рис. 1. Термограма зразка (1) об'ємної етикетки, утвореної композицією на основі м'якої епоксидної смоли

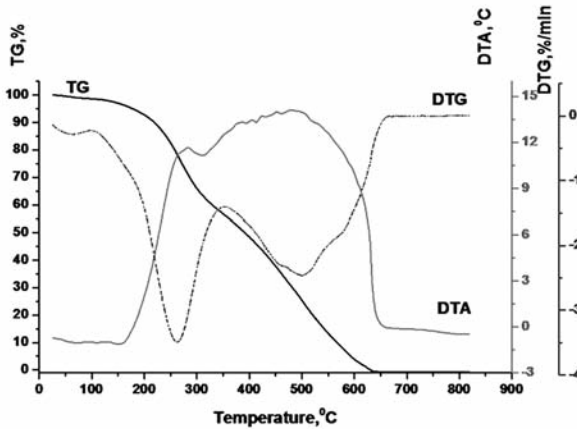
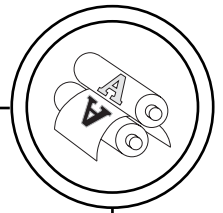


Рис. 2. Термограма зразка (2) об'ємної етикетки, утвореної композицією на основі твердої епоксидної смоли

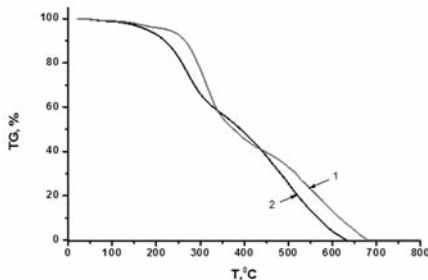
зумовлена виділенням летких сполук, які містяться в композиціях, та розм'якшенням високомолекулярних сполук, присутніх в зразках м'якої та твердої смоли.

Інтенсивна втрата маси зразків в області температур 155–438° С, яка супроводжується появою екзотермічних ефектів на кривих DTA та чітких піків на кривих DTG відповідає процесам термоокисної деструкції компонентів, які входять до складу досліджених композицій. Зразок м'якої смоли в процесі термічного розкладу проявляє вищу термостійкість порівняно із зразком твер-

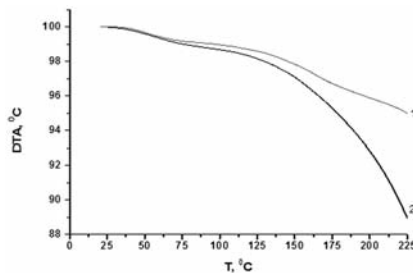
дої смоли, початок інтенсивної втрати маси цього зразка зміщений в область вищих температур.

В температурному інтервалі 353–708° С відбувається згорання піролітичних залишків зразків 1 і 2. Цей процес супроводжується значною втратою маси зразків та появою яскравих екзотермічних ефектів на кривих ДТА.

На рис. 3 і 4 наведено порівняння кривих TG і DTA зразків двокомпонентних епоксидних (м'якої та твердої) смол у різних температурних інтервалах.



а



б

Рис. 3. Криві TG зразків 1 і 2 в широкій (а) області температур і в області низьких температур (б)

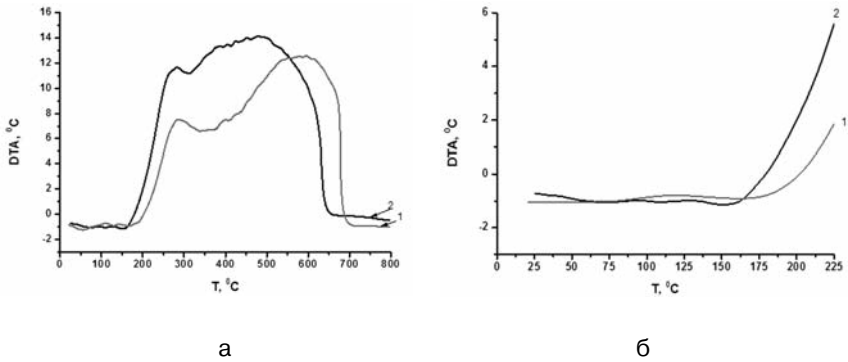
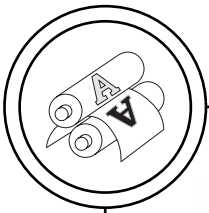


Рис. 4. Криві DTA зразків 1 і 2 в широкій області температур (а) і в області низьких температур (б)

Висновки

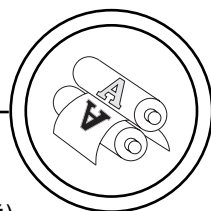
На основі даних термогравіметричного та диференційного термічного аналізу зразків м'якої та твердої смоли, з яких виготовлено об'ємні етикетки, можна стверджувати, що зразок м'якої смоли відзначається вищою термостійкістю. В процесі нагрівання такого зразка, протягом дослідженого інтервалу температур, спостерігається менш інтенсивне втрачання маси порівняно із зразком етикетки, виготовленої з твердої смо-

ли. Максимуми екзотермічних ефектів цього зразка зміщені в область вищих температур (рис. 3, а, 4, а).

В межах експлуатаційного температурного інтервалу 20–60° С (рис. 3. б, 4, б) зразки епоксидних покриттів 1 і 2 є термостійкими. В процесі нагрівання у вказаному інтервалі температур втрата маси зразків за рахунок виділення летких сполук, присутніх у них, не перевищує 0,5 %.

Результати термічного аналізу зразків епоксидних композицій

Зразок	Температурний інтервал	Втрата маси, %
Зразок 1	20–170	3
	170–438	56,2
	438–708	40,8
Зразок 2	20–155	3,2
	155–353	40,4
	353–668	56,4

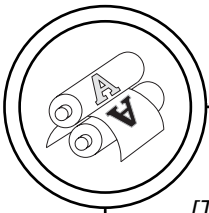


Список використаної літератури

1. Объемные наклейки (изготовление этикеток, залитых смолой). Полимерные наклейки [Электронный ресурс] : материалы сайта Нола Плюс [б/а]. — Режим доступа : <http://www.nolaplus.ru/cd/31>.
2. 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.
3. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. — М. : Химия, 1982. — 232 с.
4. 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.
5. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 / [М. М. Братичак, Т. І. Червінський, М. Б. Гагін, Я. Намеснік, А. Кропідловська] // Укр. хім. журнал. — 2006. — Т. 72. — № 5. — С. 58–63.
6. Розчини кислих фосфатів алюмінію в реакціях з епоксидними сполуками / [Є. В. Лебедев, М. І. Шандрук, О. В. Зінченко та ін.] // Композиційні полімерні матеріали. — 2002. — № 1. — С. 33–35.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М. : Мир, 1978. — 527 с.
8. Тельтейльбаум Б. Я. Термомеханический анализ полимеров / Б. Я. Тельтейльбаум. — М. : Наука, 1982. — 358 с.

References

1. *Ob'emnye naklejki (izgotovlenie jetiketok, zalityh smoloy). Polimernye naklejki [Volume label (manufacturing label, filled with resin)]*. Retrieved from <http://www.nolaplus.ru/cd/31> [in Russian].
2. Jazyeva, S. B. (2007). *Dizajn ob'jomnoj etiketki [Design domed labels]*. Moscow: Moskovskij Gosudarstvennyj Universitet Priborostroenija i Informatiki [in Russian].
3. Chernin, I. Z. & Smehov, F. M. & Zherdev, Ju. V. (1982). *Jepoksidnyje polimery i kompozicii [Epoxy polymers and compositions]*. Moscow: Himija [in Russian].
4. Bratychak, M. M. & Kuten, O. I. & Hahin, M. B. (2005). Formuvannia zshytykh struktur na osnovi epoksyopolimernykh kompozytsii [The formation of cross linked structures based on epoxy polymer compositions]. *Journal of Ukr. khim. zhurnal — Ukrainian chemical journal*, Vol. 71, 6, 124–127 [in Ukrainian].
5. Bratychak, M. M. & Chervinskyi, T. I. & Hahin, M. B. & Namiesnik, Ia. & Kropidlovskaya, A. (2006). Strukturuvannia epoksy-oliihoesternykh sumishei v pryutnosti peroksydnoi pokhidnoi epoksydnoi smoly ED-20 [Structuring epoxy agoestina mixtures in the presence peroxide derivative epoxy resin ED-20]. *Journal of Ukr. khim. zhurnal — Ukrainian chemical journal*, Vol. 72, 5, 58–63 [in Ukrainian].
6. Liebiediev, Ie. V. & Shandruk, M. I. & Zinchenko, O. V. & etc. (2002). Rozchyny kyslykh fosfativ aliuminiu v reaktsiakh z epoksydnymy spolukamy [Solutions of acid phosphates of aluminum in the reactions with epoxy compounds]. *Journal of Kompozytsiini polimerni materialy — Composite polymer materials*, 1, 33–35 [in Ukrainian].
7. Ujendlandt, U. (1978). *Termicheskie metody analiza [Thermal methods of analysis]*. Moscow: Mir [in Russian].



8. Tel'tejl'baum, B. Ja. (1982). *Termomehanicheskiy analiz polimerov* [Thermomechanical analysis of polymers]. Moscow: Nauka [in Russian].

Рассмотрены особенности технологического процесса изготовления объёмных этикеток. Приведены термогравиметрические исследования полимерных композитных материалов на основе двухкомпонентных эпоксидных смол, используемых для создания прозрачной объёмной линзы на многокрасочном оттиске, полученном на цифровой печатной машине HP Indigo.

Ключевые слова: объёмная этикетка; полимерные покрытия; двухкомпонентные эпоксидные смолы; термогравиметрия; прозрачная объёмная линза; цифровая печатная машина.

The study of the features of the technological process of volume labels manufacturing was conducted in this article. There was carried out a thermogravimetric investigation of polymer composite materials based on two-component epoxy resins that are used to create a transparent volume lens in full color imprint received in digital printing machine HP Indigo.

Keywords: volume label; polymer coated; two-component epoxy resin; thermogravimetry; transparent volume lens; digital printing machine.

Рецензент — О. М. Величко, д.т.н., професор,
с.н.с., КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції 02.12.16