

На правах рукописи



**Черкасов Егор Павлович**

**РЕЛЬЕФНАЯ ПЕЧАТЬ НА ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНКАХ ИЗ  
ТЕРМОПЛАСТОВ**

**Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский политехнический университет» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»  
**Кондратов Александр Петрович**

**Официальные оппоненты:** **Андреева Татьяна Ивановна**, доктор технических наук, профессор, управляющий директор АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

**Конюхов Валерий Юрьевич**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», г. Москва

Защита состоится «16» декабря 2021 года в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1, онлайн-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета [www.kosygin-rgu.ru](http://www.kosygin-rgu.ru), а также на официальном сайте ВАК при Минобрнауки России: [vak.minobrnauki.gov.ru](http://vak.minobrnauki.gov.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.144.07, канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы диссертации.** Получение информации «на ощупь» о предметах, соприкасающихся с человеком, в ряде случаев не имеет альтернативы, а совместное использование зрения и осязания существенно повышает безопасность и комфортность многих бытовых и производственных процессов.

В стандартах Евросоюза предусмотрена обязательная тактильная маркировка лекарственных средств. Очевидна необходимость рельефной маркировки таких товаров, применяемых в быту и на производствах, как средства санитарной обработки, косметика, краски, а также сборочные детали на конвейере и ручные инструменты.

Кроме упаковки, тактильная маркировка, является дополнительным средством распознавания, кабелей, шлангов трубопроводов, иных коммуникаций и деталей в условиях отсутствия прямой видимости или освещенности для технического контроля состояния различных агрегатов и определения принадлежности коммуникаций.

Работы выдающихся отечественных и иностранных ученых: Андриановой Г.П., Волинского А.Л., Луковкина Г.М., Аржакова С.А., Chris Macosco, Frank Bates, составляющие фундаментальную основу технологии термо- и вакуумформования полимеров, могут быть использованы при разработке способов маркировки изделий из термопластов, однако, известные подходы не позволяют получить информационный рельеф на термоусадочных пленках, применяемых в производстве упаковки, т.к. они подвергаются короблению даже при незначительном повышении температуры.

Проблема маркировки термоусадочных пленок является актуальной и требующей инновационных решений в области технологии переработки полимеров.

**Цель диссертационной работы** – экспериментальное и теоретическое обоснование возможности тактильной маркировки термоусадочных полимерных пленок, путем кратковременной локальной термообработки в изометрических условиях или нанесения на поверхность растворителей с использованием полиграфического оборудования.

Для достижения цели, необходимо решить следующие задачи:

- разработать новый способ скрытой записи, хранения и воспроизведения (проявления) информации в виде рельефа на полимерных материалах (элементах гибкой упаковки, этикетках, марках, ярлыках из термоусадочной пленки) путем нанесения на поверхность водных растворов органических веществ и контролируемой термоусадки;

- обосновать возможность использования и модификации полиграфического оборудования для контактной, локальной термообработки материала и нанесения растворителей;

- экспериментально определить уровень внутренних напряжений и их распределение в интервальных термоусадочных пленках по величине тепловых эффектов, возникающих при контактной термообработке;

- разработать методику и оценить влияние контактной изометрической термообработки и сорбции растворителей поверхностью термоусадочных пленок на скорость релаксации внутренних напряжений при нагревании в потоке теплоносителя;

- провести климатические испытания интервальных термоусадочных пленок, полученных контактной изометрической обработкой (штампом горячего тиснения);

- исследовать технологические возможности скрытой маркировки полимерных элементов упаковки (этикеток, марок, ярлыков) для последующей идентификации упаковки и защиты от фальсификации;

- разработать изменения в конструкциях печатных секций полиграфического оборудования для нанесения на поверхность материалов с «памятью формы» водных растворов органических веществ для получения скрытой рельефной маркировки.

#### **Научная новизна работы**

1. Разработан новый принцип записи и хранения информации на полимерных термоусадочных пленках в виде тактильных символов (макрорельефа), основанный на снижении внутренних напряжений двумя технологическими способами: локальной изометрической термообработкой и локальной временной пластификацией стеклообразных полимеров летучими растворителями.

2. Методами микротомирования, одностороннего контактного набухания и послойного ДСК анализа тепловых эффектов при нагревании термоусадочных пленок сополимеров винилхлорида с винилацетатом установлена концентрация внутренних напряжений на поверхности пленок, временная локальная пластификация которой позволяет осуществлять запись и воспроизведение информации в виде макрорельефа.

3. На примере одноосно ориентированных термоусадочных пленок поливинилхлорида, сополимеров винилхлорида и винилацетата, полиэтилентерефталата и полистирола показано, что для получения рельефа, соответствующего стереометрии шрифта Брайля на упаковке и этикетке, фиксированной на жесткой таре, необходим локальный нагрев пленки выше температуры стеклования полимера на  $20 \div 50^\circ\text{C}$  и ее термоусадка вдоль направления ориентации на  $0,5 \div 0,8$  максимального значения сокращения размеров.

4. Показана климатическая устойчивость и возможность длительного складского хранения (до 60 суток) термоусадочных этикеток или термоусадочной пленочной упаковки со скрытой информацией, нанесенной способами локальной изометрической термообработки.

5. По критерию термодинамического сродства теоретически обоснован и экспериментально подтвержден выбор (из множества жидких ингредиентов экологически безопасных печатных лаков и красок) тетрагидрофурана в качестве компонента водных растворов для локальной временной пластификации термоусадочных пленок сополимеров винилхлорида на модифицированном полиграфическом оборудовании трафаретной и глубокой печати.

#### **Методическая новизна работы**

Заключается в разработке методик приготовления макромоделей и лабораторной оснастки для исследования релаксации напряжений сжатия в термомодифицированных интервалах термоусадочных пленок со скрытой маркировкой.

#### **Практическая значимость работы**

1. Предложены конкретные рецептурно-технологические решения и конструкция полимерного печатного вала полиграфического оборудования, используемого для малотиражной скрытой и явной тактильной маркировки термоусадочных пленок из термопластов, которая может быть реализована при печати

на этикетках, ярлыках и упаковке, предназначенной для слепых и слабовидящих людей.

2. Показаны возможность и пути частичной модификации промышленного полиграфического оборудования, предназначенного для высокопроизводительной ротационной трафаретной и глубокой печати с целью его применения для рельефной маркировки термоусадочных пленок и оболочек, заключающиеся в увеличении диаметра печатных цилиндров и протяженности линии транспортировки пленки между печатным и приемными валами.

3. Методами стереолитографии и экструзионной 3D печати, изготовлено устройство (действующий макет) двухслойного полимерного формного цилиндра машины глубокой печати для малотиражной рельефной маркировки термоусадочных изделий и термоусадочной упаковки товаров (этикеток, оболочек) по инновационной технологии записи информации на материалах с «памятью формы».

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Способы защиты, записи, хранения и воспроизведения информации путем локального теплового воздействия и нанесения жидкости на термоусадочные пленки полиэтилентерефталата и поливинилхлорида.

2. Методика изготовления физических макромоделей интервальных материалов, для исследования внутренних напряжений в пленках из термопластичных полимеров с эффектом «памяти формы».

3. Определение повышенной концентрации внутренних напряжений в поверхностном слое термоусадочных пленок из стеклообразных полимеров, на примере сополимеров винилхлорида.

4. Условия и закономерности записи и воспроизведения рельефно-тактильной информации, путем локального нанесения водных растворов летучих пластификаторов на термоусадочные пленки и последующей термообработки.

5. Схемы модификации печатных секций полиграфического оборудования трафаретной ротационной и глубокой печати для записи информации на материалах с «памятью формы».

#### **Апробация результатов работы и публикации.**

Основные положения и результаты диссертационной работы обсуждались на международной конференции «Мобильные системы обработки медиаконтента» (МГУП, 2013 г.), на международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (ОмГТУ, 2017, 2019 г.г), а также заслушивались на заседаниях кафедры инновационных материалов принтмедиаиндустрии Московского политехнического университета в период 2015-2021 г.г.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 21 печатной работе, в том числе 6 статей в научных периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России (также включены в базы данных SCOPUS и WoS), включая тезисы докладов на конференциях; 1 патент на полезную модель; 1 патент на изобретение.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов и содержит 152 страницы текста, 66 рисунков, 15 таблиц. Список литературы включает 139 источников. В диссертации имеется 5 приложений, в

которых приведены: зависимости логарифма силы сокращения термоусадочных пленок от времени, термограммы (ДСК) термоусадочных пленок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дано обоснование актуальности темы, диссертации, сформулированы ее цель и задачи, решение которых обеспечивает достижение этой цели; представлены научная новизна и практическая значимость результатов исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой обзор отечественной и зарубежной литературы, в которой представлены и освещены технические средства и способы защиты полиграфической продукции от фальсификации. Проведен обзор материалов с «памятью формы», используемых в различных промышленных отраслях. Рассмотрена технология получения материалов с «памятью формы» из термопластичных материалов.

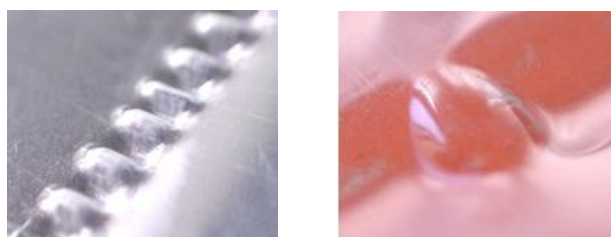
**Вторая глава** посвящена характеристикам объектов исследования, описанию методов экспериментальных исследований и применяемого оборудования.

**Объекты исследования:** Термоусадочные пленки поливинилхлорида фирм производителей: «Дон-полимер», «Dongil Chemical», «Klockner Pentaplast». Термоусадочные пленки полиэтилентерефталата фирм производителей: «Bilcare», «Pentalabel», «Alfaterm», «Мультипак». Растворители входящие в состав печатных полиграфических красок: тетрагидрофуран; циклогексанон; о-ксилол; бутанол-1; 1-метокси-2-пропанол; толуол; этилацетат; бутилгликолят; 2-метокси-1-метилэтилацетат; 2-бутоксипропилацетат; 2-метокси-пропилацетат. Прессы горячего тиснения: BW-1600; TC-800TM. Полиграфические секции машин ротационной трафаретной и глубокой печати.

**Методы исследования:** ДСК, физико-механические испытания по ГОСТ 11262-80, ИК, МНПВО, гра-виметрия, определение морфологии поверхности, сорбция по Кобба ГОСТ 12605-97, тензометрия усилий усадки пленок с «памятью формы», «ускоренное климатическое старение по ГОСТ 28202-89 (МЭК 68-2-5-75) по варианту А», оригинальная методика приготовления модельных образцов интервальных материалов с «памятью формы», метод молекулярного щупа.

**Применяемое оборудование:** дифференциально сканирующий калориметр "Netsch DSC 204 F1 Phoenix", разрывная машина «Инстрон 5969» «PM-50», ИФ Фурье-спектрометр ФТ-801, ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2201/2202, автоматический сварочный аппарат "RDM test equipment", пресс горячего тиснения "BW-1600", атомно-силовой микроскоп NanoScope III A. Специализированные лабораторные стенды: стенд для определения кинетики сорбции органических веществ из растворов с одной поверхностью, стенд для определения скорости релаксации напряжений в пленках с «памятью формы», стенд для изометрической термо-обработки в жидкости.

**Третья глава** посвящена описанию результатов исследования процессов тактильной маркировки термоусадочных пленок с «памятью формы» путем локальной контактной термообработки и воздействием растворителя на полимерные пленки в изометрических условиях (рис. 1).



А Б

Рисунок 1 – Тактильная маркировка после усадки в аппликаторе: А – локальная контактная термообработка; Б – локальное воздействие растворителя

Для локальной термообработки термоусадочных материалов с «памятью формы» в диссертационной работе предложено использовать пресс горячего тиснения, для которого были сконструированы, изготовлены и испытаны макеты штампов с различной глубиной пробельных элементов. Тепловое излучение которых позволяет уменьшить коробление при термообработке полимерных термоусадочных пленок. Высота пробельных элементов, которая не вызывает коробление участков пленки при термообработке составляет 10 мм.

Так как тактильная маркировка может иметь различную геометрию точки шрифта Брайля или различные изображения сложной формы, то изучение свойств термостабилизированных интервалов термоусадочной пленки довольно затруднительно. Для этого разработана и в дальнейшем использована методика, которая позволяет делать макро образцы термостабилизированных интервалов (рис. 2).

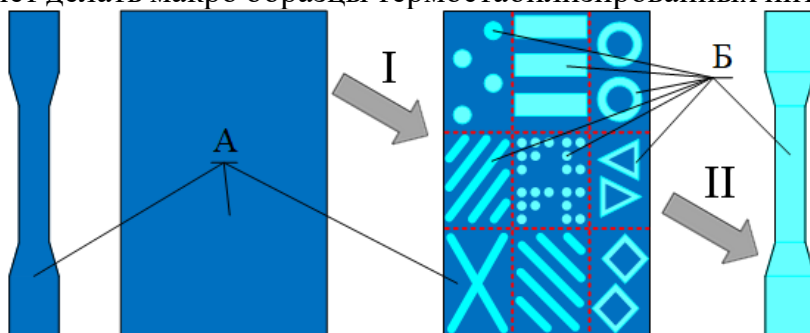


Рисунок 2 – Схема получения макромоделей частей (зон) интервального материала из термопластичных полимеров в виде образцов для механических испытаний.

А – макро модель интервалов со структурой термоусадочной пленки промышленного производства; Б – макро модель термостабилизированных интервалов термоусадочных пленок с модифицированной структурой.

Для получения макро модели из полотна термоусадочной пленки, путем сваривания формируют кольцеобразный рукав, внутрь которого помещается жесткая подложка (подложка выполняет защитную функцию при термообработке от усадки термоусадочной пленки и обеспечивает изометрический режим). После чего подложка вместе с пленкой подвергается тиснению, при различной температуре и времени выдержки под давлением, плоским штампом.

Полученные макро модели подвергаются термомеханическим испытаниям для измерения силы сокращения и определения времени релаксации напряжений в пленочных материалах. Испытания необходимы для определения режима и времени термообработки. Для получения рельефного знака на термоусадочной пленке, которая

производится программированием параметров тактильной маркировки агрегата входного контроля.

Драйвер агрегата входного контроля термоусадочных пленок позволяет записать результаты измерения силы в электронную таблицу, из полученных данных строится график зависимости изменения силы сокращения образца во времени (рис. 3).

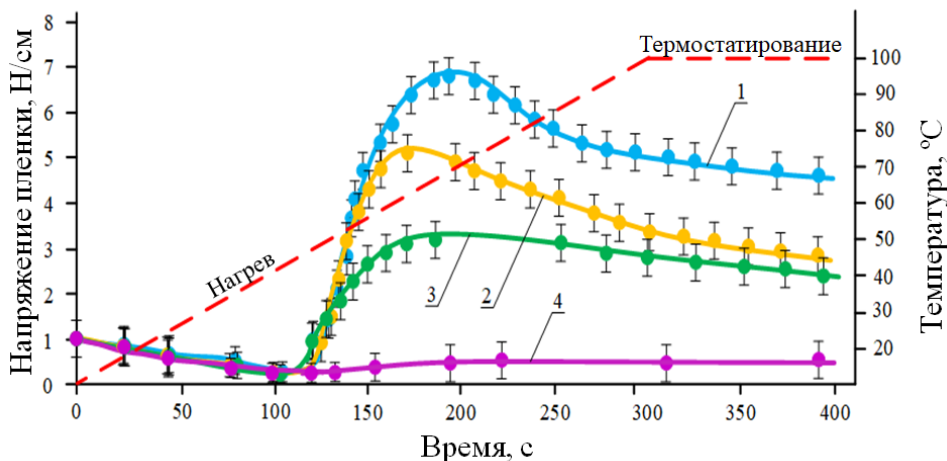


Рисунок 3 – Зависимость натяжения пленки поливинилхлорида и макромоделей интервалов пленки поливинилхлорида обработанных в прессе (время выдержки под давлением 4 секунды) от времени, при нагревании до 100°С со скоростью 3°С/с, где 1 – исходный образец; 2 – обработанный в прессе при 60°С; 3 – обработанный в прессе при 80°С; 4 – обработанный в прессе при 140°С

Представленный на рисунке 3 график зависимости силы сокращения полимерных пленок, состоит из двух характерных участков: быстрого подъема напряжения при нагревании в следствии усадки, и спада напряжения при нагревании. Натяжение происходит в процессе нагревания. Пунктиром показано изменение температуры во времени. Нагревание осуществлялось со средней скоростью 3 градуса в секунду. При достижении температуры в 100°С, нагревание прекращалось и исследовалась релаксация напряжения.

Тактильная маркировка, на материале с «памятью формы», получается только, если различие сил сокращения необработанных и термообработанных участков материала составляет не менее 50÷60%, так как тактильная маркировка проявляется за счет значительной разности сил сокращения. В процессе термоусадки, пленка с большим значением силы сокращения размеров, выдавливает наружу обработанные участки, где сила на 50÷60% меньше.

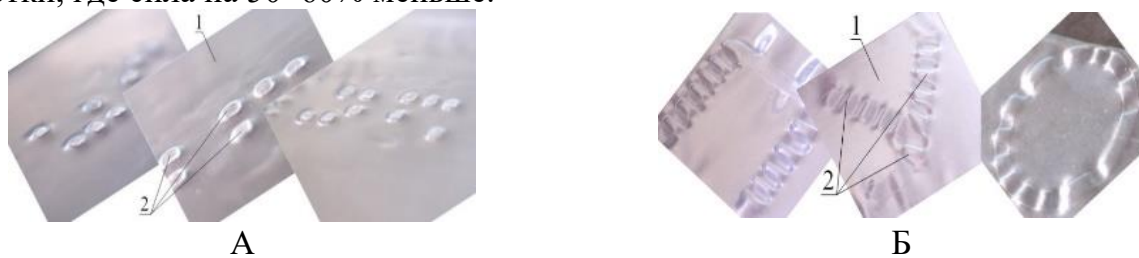


Рисунок 4 – Вид тактильной маркировки. 1 – термоусадочная пленка; 2 – тактильная маркировка. А – точечная тактильная маркировка; Б – линейная тактильная маркировка с различной геометрией.



На рисунке 4 «А» представлены, лабораторные образцы термоусадочной пленки, обладающей «памятью формы», с точечной маркировкой, полученной тепловым способом. Рельефные символы, по размеру и расположению могут соответствовать буквам шрифта Брайля. Такая тактильная маркировка позволяет донести до потребителей, не обладающих достаточным зрением информацию о товаре, ручном инструменте, поручнях, дверях и т.п. Линейная маркировка (рис. 4 «Б»), которая имеет различную конфигурацию может быть использована для идентификации оболочек различных коммуникаций (кабелей, трубопроводах, фитингов) в труднодоступных местах сложной техники при недостатке освещения, на транспорте, градостроительстве, нефтяной и газовой промышленности.

Для получения макромодели интервала на материале с «памятью формы» использовалась методика «кратковременного действия на термоусадочные пленки ЖИДКОСТИ, растворяющей полимер». Экспериментальная проверка гипотезы о таком виде записи информации была проведена на примере водных растворов тетрагидрофурана. Лабораторные методики подробно описаны в диссертации и публикациях (5, 7, 12, 14), т.к. разработаны специально для масштабирования и количественной гравиметрической оценки процессов сорбции и десорбции, происходящих на микроучастках поверхности термоусадочных пленок в изометрических условиях. Фиксация размеров микроучастков термоусадочной пленки в момент нанесения растворителя (т.е. скрытой стадии «печати») на промышленном полиграфическом оборудовании обеспечивается ее натяжением и высокой жесткостью «сухих» прилегающих участков пленки многократно большей площади. В лабораторном макроскопическом варианте осуществления процесса площадь контакта жидкости и пленки равна площади всего образца. Значительное по величине усилие усадки и неизбежное сокращение габаритных размеров под действием растворителя, имеющего температуру  $36\div 65$  °С предотвращается фиксирующей оснасткой из жесткого пластика (рис. 5).

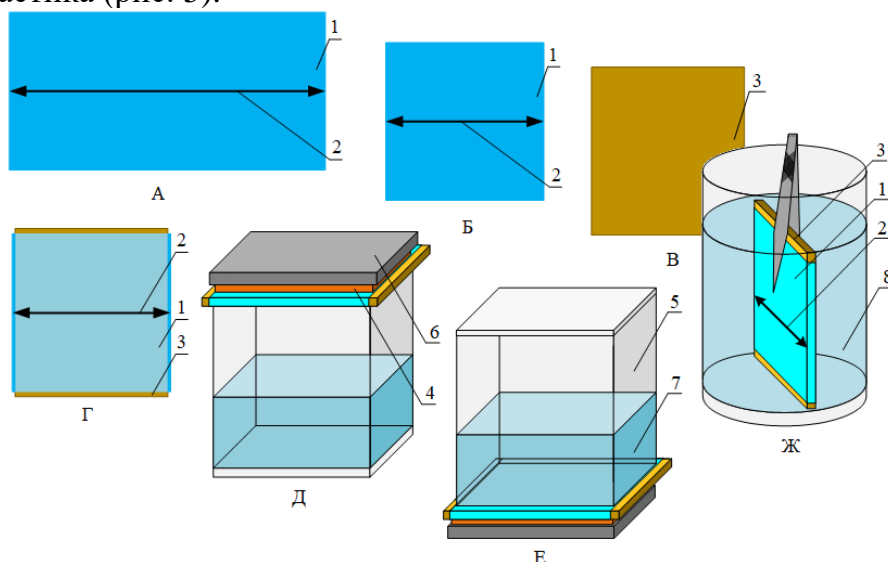


Рисунок 5 – Образец («А») и оснастка («Г-Е») для кратковременного воздействия растворителей на пленки: 1 – термоусадочная пленка; 2 – направление усадки; 3 – оправка; 4 – уплотнитель; 5 – массивная стеклянная банка; 6 – герметичная крышка; 7 – растворитель для полимера; 8 – дистиллированная вода

Без соблюдения условия постоянства габаритных размеров пленки в момент контакта с раствором тетрагидрофурана и после сушки результаты гравиметрии в масштабном варианте не будут адекватно отражать физический механизм процесса. Действие тетрагидрофурана на поверхность термоусадочной пленки поливинилхлорида должно осуществляться с обязательной фиксацией ее габаритных размеров, т.е. с обеспечением изометрического режима. Для создания условий изометрической обработки одной поверхности термоусадочной пленки была разработана и изготовлена специальная оснастка (рис. 5).

Разработанный процесс позволяет за счет погружения обработанной растворителем пленки, в воду («Ж»), точно дозировать время контакта с активным растворителем и фиксировать размеры образцов пленки (изометрический режим набухания пленки и/или частичное растворение ее поверхностного слоя).

В качестве источника активной (пластифицирующей) жидкости могут быть использованы полиграфический лак или чернила струйных принтеров, содержащие «хороший» растворитель пленкообразующего полимера. При этом «хороший» растворитель должен обладать термодинамическим сродством к полимеру и высокой летучестью (низкой температурой кипения). После нанесения жидкости, содержащей «хороший» растворитель, который быстро проникает в полимерную пленку путем диффузии, снижаются внутренние напряжения в термоусадочной пленке, изменяется химический состав ингредиентов и супрамолекулярная структура полимерной композиции, образующей пленку и как следствие, скорость релаксационных процессов при последующей термообработке. Изменение скорости локальных релаксационных процессов в полимере обуславливает проявление рельефа на участках материала с «памятью формы» подвергнутых обработке растворителем (рис. 6).

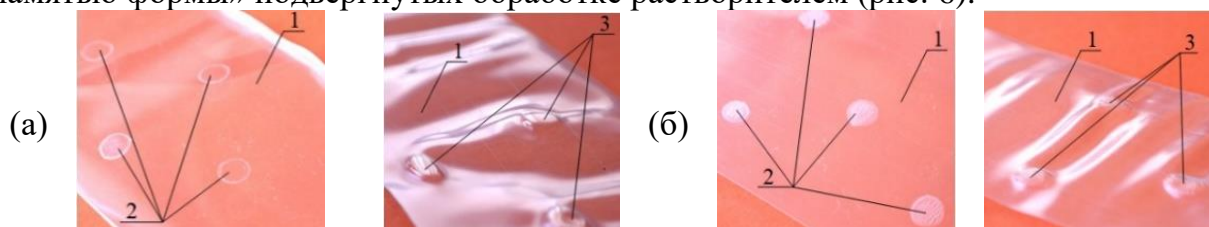


Рисунок 6 – Пленки ПВХ со скрытыми рельефами до и после термообработки в 30% растворе ТГФ при  $22 \pm 1$  °С (а);  $40 \pm 1$  °С (б). 1-термоусадочная пленка; 2-скрытая маркировка; 3-тактильная (рельефная) маркировка.

Высота выпуклых элементов рельефа (рис. 6) зависит от разности свойств интервалов по уровню и скорости релаксации внутренних сжимающих напряжений на участках пленки, подвергнутых воздействию раствора пластификатора или растворителя полимера. Интенсивность этого воздействия определяется термодинамическим сродством и концентрацией растворителя, временем контакта и температурой. Влияние этих факторов оценивалось экспериментально путем измерения абсорбции пленкой тетрагидрофурана из водного раствора. Ожидаемое ускорение абсорбции с повышением температуры и концентрации водных растворов «маскируется» растворением полимера или вымыванием ингредиентов из пленки. В состав ПВХ-пленки с «памятью формы» входят жидкие ингредиенты: диоктилфталат, полифенилметилсилоксан и эпоксицированное соевое масло. Процессы растворения полимера и абсорбции тетрагидрофурана, которые конкурируют за изменение массы

пленки, снижают уровень и скорость релаксации внутренних напряжений, а также разрушают кристаллические структуры термоусаживаемой полимерной пленки, удерживая макромолекулы в напряженно-деформированном состоянии.

По результатам измерения массы пленки после одностороннего контакта с раствором (таблица 1) определены условия реализации способа записи информации, обеспечивающие необходимую для каждого конкретного объекта и назначения его маркировки высоту и ширину рельефа, например, для маркировки этикеток или оболочек на предметах (рис. 7).

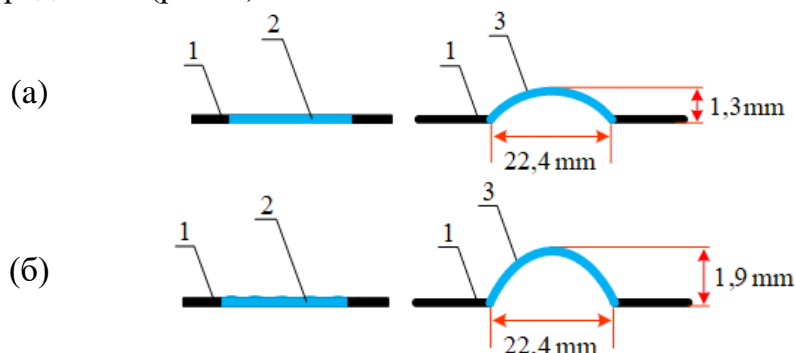


Рисунок 7 – Сечение этикетки из пленки, с «памятью формы», обработанной 30% раствором ТГФ до и после термоусадки в термокамере аппликатора, при температуре:  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  (а);  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  (б). 1-термоусадочная пленка; 2-скрытая маркировка; 3-тактильная (рельефная) маркировка.

Таблица 1 – Изменение массы пленки ПВХ с «памятью формы» после контакта «запечатываемой» поверхности с водным раствором тетрагидрофурана.

Концентрация водного р-ра, масс. %	Температура, °C	Максимальное увеличение массы пленки, % масс	Время, с
30	$22 \pm 1$	6	25
	$40 \pm 1$	19,2	14
	$60 \pm 1$	15,1	8
40	$22 \pm 1$	15,7	27
	$40 \pm 1$	23,1	14
	$60 \pm 1$	21,6	7
50	$22 \pm 1$	22,6	17
	$40 \pm 1$	31,4	10
	$60 \pm 1$	28,3	5

Экспериментально установлено, что изменение массы пленки с «памятью формы» по мере увеличения температуры и времени обработки не монотонно (таб. 1). Это обусловлено тем, процесс абсорбции тетрагидрофурана пленкой конкурирует с процессами вымывания низкомолекулярных ингредиентов полимерной композиции и растворения поливинилхлорида. На кинетической кривой зависимости массы пленок ПВХ, погруженных в водный раствор тетрагидрофурана, от времени имеет максимум. Координата экстремума на шкале времени зависит от концентрации раствора и температуры. Время достижения максимальной массы пленки ПВХ в результате сорбции тетрагидрофурана из водного раствора при условии контакта раствора с одной

поверхностью пленки предложено считать мерой эффективности модификации структуры пленки, это время является критерием выбора способа, вида оборудования, скорости печати на пленках с «памятью формы».

Предполагается, что молекулы «хорошего» растворителя сначала диффундируют в аморфную часть поверхностного слоя сополимера, что приводит к его структурной пластификации, снижению температуры стеклования по правилу Каргина Малинского, и как следствие этого, к скачкообразному повышению подвижности макромолекул.

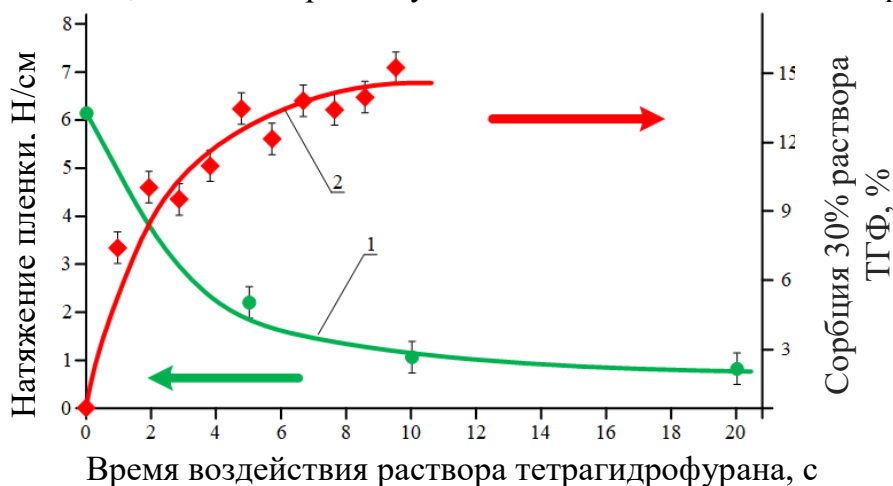


Рисунок 8 – Зависимости силы термоусадки (сокращения длины) пленки, после обработки в 30% растворе тетрагидрофурана при температуре  $40\pm 1^\circ\text{C}$  (1), Кинетическая кривая набухания пленки, в 30% растворе тетрагидрофурана при температуре  $40^\circ\text{C}$  (2)

На графике рисунок 8 совмещены две зависимости, зависимость сорбции полимером жидкости и зависимость силы натяжения пленки от времени воздействия хорошего растворителя, в качестве которого используется тетрагидрофуран. Видно, что при незначительном поглощении жидкости изменения натяжения в пленке происходит существенное, нагрузка монотонно уменьшается.

Таким образом правомерно утверждать, что жидкость воздействует лишь на поверхностный слой полимера в течении короткого времени и существенно снижает уровень внутренних напряжений в поверхностном слое полимерной пленки.

Для подтверждения гипотезы о локализации упругой энергии в поверхностном слое пленки проводили микротомирование и калориметрическое исследование механически снятого (срезанного) слоя сополимера до и после кратковременного воздействия низкомолекулярной жидкости.

Диаграмма ДСК анализа пленки сополимера винилхлорида и винилацетата имеет два экстремума противоположенного знака, имеющих один порядок величины энтальпии (рис. 9).

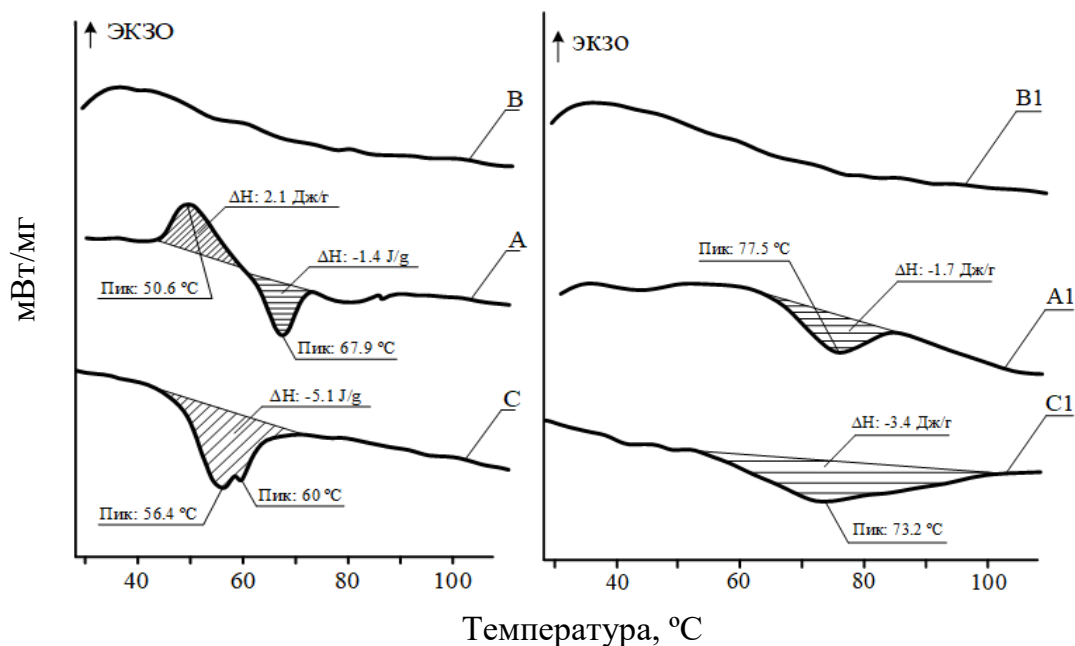


Рисунок 9 – Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок сополимеров винилхлорида и винилацетата: А – исходный образец; В – второе плавление исходного образца; С – образец, обработанный при 40°С, 30% раствором ТГФ, в течение 10 с. Термограммы (ДСК) верхних слоев термоусадочных пленок сополимеров винилхлорида и винилацетата: А1 – исходный образец; В – второе плавление верхнего слоя исходного образца; С1 – образец, обработанный при 40°С, 30% раствором ТГФ, в течение 10 с.

Энтальпия плавления кристаллических образований характеризуется максимумом «эндо пика» при температуре 68°С, что соответствует температуре плавления сополимеров винилацетата и винилхлорида в соотношении 8:1. Степень кристалличности сополимера ~ 0,83%.

В области 50°С на ДСК диаграммах образцов термоусадочной пленки сополимера, вырезанных в форме дисков размером 2 мм, имеется «экзо пик», соответствующий вязкоупругой энергии, выделяющейся из пленки при проявлении эффекта «памяти формы» в режиме нагревания с постоянной скоростью.

Удельная энергия «экзо» процесса термоусадки составляет 2 Дж/г и превосходит энтальпию плавления сополимера. При повторном нагревании пленки после охлаждения со скоростью 10°С/мин до температуры лабораторного помещения «экзо» и «эндо» процессы на диаграмме ДСК не отображаются, что соответствует отсутствию внутренних напряжений и полной аморфизации пленки.

Отсутствие «экзо пика» на ДСК диаграмме плавления измельченного поверхностного слоя сополимера винилхлорида и винилацетата (рис. 9) показывает определяющую роль масштабного фактора в «замораживании» упругой энергии сжатия полимера. Упругая энергия сжатия проявляется на ДСК термограммах как «экзо» процесс и обуславливает самопроизвольную деформацию пленок при нагревании только при наличии продольно ориентированной макроструктуры из вязкоупругих взаимосвязанных элементов. Нанесение раствора тетрагидрофурана на поверхность материала с «памятью формы», для того чтобы получить интервальный материал пригодный для дальнейшей рельефной маркировки, может осуществляться с

помощью полиграфического печатного оборудования, реализующего различные способы печати, такие как: трафаретный ротационный и способ глубокой печати.

Для нанесения водного раствора тетрагидрофурана на поверхность термоусадочной пленки ПВХ предлагается модернизировать печатное оборудование. Модернизация оборудования, предназначенного для трафаретной печати, должна обеспечивать увеличение времени контакта термоусадочной пленки ПВХ с краской, содержащей тетрагидрофуран, и оптимальное термостатирование процесса поглощения растворителя полимером, для ускорения релаксации внутренних напряжений. Увеличение времени контакта пленки ПВХ с краской может быть достигнуто двумя вариантами модернизации печатных секций. Первый вариант за счет изготовления цилиндрической печатной формы с большим диаметром и максимально возможным покрытием пленки. Второй вариант – увеличение числа валков и расстояния между валами, по которым пленка транспортируется в камеру сушки с натяжением и созданным сохранением растягивающей нагрузки, препятствующей короблению и усадке под действием растворителя.

Предложенная схема узлов, печатной секции, ротационной трафаретной печати, позволяет увеличить время контакта красочного раствора тетрагидрофурана с запечатываемым материалом, тем самым увеличив во времени, процесс диффузии, в котором под действием диффундирующих в полимер подвижных молекул тетрагидрофурана, в материале с «памятью формы» снижается уровень внутренних напряжений, изменяется химический состав ингредиентов, надмолекулярная структура и скорость релаксационных процессов.

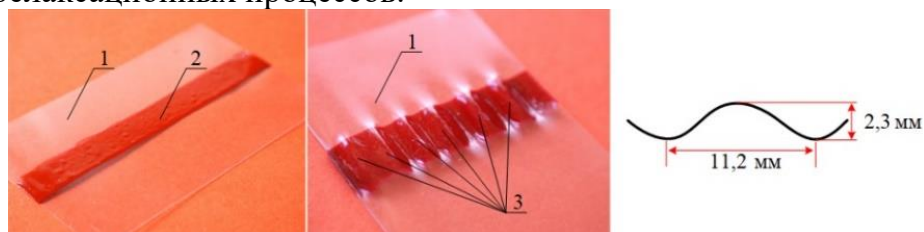


Рисунок 10 – Вид пленочной оболочки с линейной тактильной маркировкой полученные трафаретным способом печати. 1 – термоусаживаемая пленка поливинилхлорида; 2 – скрытая маркировка 3 – вид маркировки после усадки на плоской оправке.

Линейная тактильная маркировка (рисунок 10), получена путем запечатывания термоусадочного материала с «памятью формы» способом трафаретной печати. Для печати использовались типографские краски, в состав которых добавляли тетрагидрофуран. После запечатывания образцы пленки лежали до полного высыхания, после чего усаживались горячим воздухом до полной усадки на аппликаторе. Данная линейная маркировка имеет ярко выраженные тактильные элементы хорошего качества.

Конструктивное изменение, секций печатного оборудования, для способа глубокой печати, так же, как и для трафаретной ротационной печати, необходимо для увеличения времени контакта запечатываемого материала с «памятью формы» с типографской краской, лаком, содержащим тетрагидрофуран, и термостатирования при температуре, обеспечивающей высокую скорость сорбции полимером растворителя и релаксацию внутренних напряжений в материале с «памятью формы».

Увеличение времени контакта запечатываемого материала с краской, лаком достигается путем изготовления цилиндрической печатной формы большого диаметра и максимально возможным ее охватом материала. Охват материалом с «памятью формы» печатной формы, показанный на рисунке 18, составляет 50% ее поверхности, но может быть увеличен до 60-80% путем включения в конструкцию печатной секции машины дополнительных валов, прижимающих материал к поверхности формного цилиндра.

### **ОБЩИЕ ВЫВОДЫ**

1. Разработан и запатентован новый способ записи, хранения и воспроизведения тактильной маркировки на термоусадочных пленках из термопластичных полимеров путем нанесения растворителей.

2. Установлены закономерности записи, хранения и воспроизведения тактильной маркировки на термоусадочных пленках из термопластичных полимеров путем нанесения растворителей. Установлено, что 30% водный раствор тетрагидрофурана обеспечивает реализацию технологии скрытой тактильной маркировки на полиграфическом оборудовании. Температура 30 % водного раствора тетрагидрофурана  $40\pm 1^\circ\text{C}$  в условиях одностороннего контакта с пленкой поливинилхлорида «при печати» соответствует его максимальной абсорбции.

3. Показана локализация внутренних напряжений сжатия в поверхностном слое термоусадочных пленок сополимеров винилхлорида. Вязкоупругая энергия, обуславливающая эффект «памяти формы», возникает и сохраняется в термоусадочной пленке вследствие ее быстрого охлаждения на металлической поверхности после вытяжки в эластичном состоянии.

4. На примере одноосно ориентированных термоусадочных пленок поливинилхлорида, сополимеров винилхлорида с винилацетатом, полиэтилентерефталата и полистирола показано, что для получения рельефа, соответствующего стереометрии шрифта Брайля на упаковке и этикетке, фиксированной на жесткой таре необходим локальный нагрев пленки выше температуры стеклования полимера на  $20\div 50^\circ\text{C}$  и термоусадка вдоль направления ориентации пленок на  $50\div 80\%$  от максимального значения.

5. Предложены схемы изменения конструкций и макеты печатных секций полиграфических машин ротационной трафаретной и глубокой печати для способа записи, хранения и воспроизведения тактильной маркировки на термоусадочных пленках из термопластичных полимеров путем нанесения растворителей пленкообразующих полимеров.

**Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

**Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:**

1. Kondratov A.P., Cherkasov E.P., Paley V., Volinsky A.A. Macrostructure of anisotropic shape memory polymer films studied by the molecular probe method // Journal of Applied Polymer Science, Volume 138, Issue 15 April 15, 2021 P. 50176.

2. Kondratov A.P., Cherkasov E.P., Paley V., Volinsky A.A. Recording, Storage, and Reproduction of In-formation on Poly-vinyl Chloride Films Using Shape Memory Effects // Polymers 2021, 13, 1802.

3. Kondratov A.P., Konovalova M.V., Cherkasov E.P., Savenkova I.A. Non-destructive Assessment of Relief Marking Parameters of Heat Shrinkable Installation Parts for Aviation Technology // MATEC Web of Conference. 2017. P. 01004.
4. Kondratov A.P., Cherkasov E.P., Nagornova I.V. Identification and monitoring of the polymer thermoshrinkable couplings and coatings by the relief marking // AIP Conference Proceedings 2141. (2019) P. 050006.
5. Cherkasov E.P., Kondratov A.P., Nazarov V.G. The process of tactile (relief) marking of thermo shrinkable membranes and labels // Journal of Physics: Conference Series 1399 (2019) P. 044036.
6. Cherkasov E.P., Konovalova M.V., Kondratov A.P. Comparison of apparatus and methods for tactile marking of polymeric films with Braille alphabet // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 862 (2020), P. 022064.

**Статьи и материалы различных конференций в других изданиях:**

7. Черкасов Е.П., Кондратов А.П. Модернизация штампа для локальной термостабилизации пленки с эффектом «памяти формы» // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2015 – №1 – С. 43-47.
8. Черкасов Е.П., Кондратов А.П. Унификация конструкции и выбор материалов для тепловой изоляции деталей штампа // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2018 – №2 – С. 37-45.
9. Черкасов Е.П., Коновалова М.В., Утехин А.Н., Кондратов А.П. Влияние конструкции нагревателей в агрегате тактильной маркировки пленок на параметры рельефа // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2018 – №2 – С. 46-53.
10. Черкасов Е.П., Кондратов А.П., Куликов Г.Б. Физическое моделирование функций стального штампа для тактильной маркировки термоусадочных этикеток // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2019 – №1 – С. 32-38.
11. Черкасов Е.П., Назаренко О.М., Кондратов А.П. Рельефная маркировка термоусадочных изделий, оболочек и этикеток // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2019. № 6 С. 292-302.
12. Кондратов А.П., Черкасов Е.П., Назаров В.Г. Модернизация печатных секций полиграфического оборудования для рельефной маркировки изделий из термоусадочных пленок // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2019 – №3 – С. 16-23.
13. Журавлева Г.Н., Черкасов Е.П., Кондратов А.П. Полимерные формы печатных машин и термоусадочные пленки для рельефной маркировки оболочек растворителями // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2019 – №4 – С. 15-26.
14. Кондратов А.П., Черкасов Е.П., Утехин А.Н. Макроструктура анизотропных полимерных пленок с «памятью формы» // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2020. № 5. С. 513-523.
15. Кондратов А.П., Рекус И.Г., Черкасов Е.П., Утехин А.Н. Оптимизация режима функционирования термопресса при рельефной маркировке термоусадочных изделий // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2020 – №2 – С. 45-51.
16. Черкасов Е.П., Коновалов В.А. Модернизация полиграфического (печатного) оборудования для нанесения дистанционно-управляемых информационных символов на лиофильные плёнки // Сборник материалов, международная конференция «Мобильные системы обработки медиаконтента». – МГУП – 2013 –С. 79-85.



17. Коновалова М.В., Черкасов Е.П. Количественная оценка стереометрии тактильных знаков на гибких упаковочных и электроизоляционных материалах // Вестник МГУП. – 2016. – №1 – С. 62-66.

18. Черкасов Е.П., Коновалова М.В. Рельефно-точечная маркировка термоусадочных изделий контактной и бесконтактной теплопередачей // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства материалы 7-й международной научно-технической конференции. 2017. С. 77-78.

19. Кондратов А.П., Черкасов Е.П., Нагорнова И.В. Идентификация и контроль полимерных термоусадочных муфт и оболочек рельефной маркировкой // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства материалы 9-й международной научно-технической конференции. 2019. С. 194-195.

#### **Патенты на объекты промышленной собственности**

20. **Патент на ПМ** – 184486 Российская Федерация, МПК В41С1/00, Наборный штамп, заявитель и патентообладатель – Е.П. Черкасов, Т.Э. Расулов, Д.С. Ситкин, А.П. Кондратов. №2018113571, заявл. 16.04.2018. Оpubл. 29.10.2018. Бюллетень «Изобретения. Полезные модели» № 31

21. **Патент на Изобретение** – 2740174 Российская Федерация, МПК А22С17/00; G06К 19/02, Способ рельефной маркировки оболочек, заявитель и патентообладатель – Е.П. Черкасов, А.П. Кондратов. № 2019117790, заявл. 07.06.2019. Оpubл. 12.01.2021 Бюллетень «Изобретения. Полезные модели» № 2