

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
**(МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХ)**

На правах рукописи



**ЧЕРКАСОВ ЕГОР ПАВЛОВИЧ**

**РЕЛЬЕФНАЯ ПЕЧАТЬ НА ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНКАХ  
ИЗ ТЕРМОПЛАСТОВ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и  
композитов

**Диссертация**  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Кондратов Александр Петрович

Москва-2021

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Аналитический обзор литературы</b> .....	13
<b>1.1 Защита полиграфической продукции и полимерной упаковки от фальсификации</b> .....	13
<b>1.2 Полиграфические технологии и полимерные материалы с особыми свойствами</b> .....	14
<b>1.3 Интервальные полимерные материалы для печати информационных и защитных деталей упаковки</b> .....	20
<b>1.4 Технология получения термоусадочных пленок и оболочек с «памятью формы»</b> .....	33
<b>Выводы по главе 1</b> .....	37
<b>Глава 2. Объекты и методы исследования</b> .....	39
<b>2.1 Объекты исследования</b> .....	39
<b>2.1.1 Пленочные материалы с «памятью формы»</b> .....	39
<b>2.1.2 Жидкости (растворители)</b> .....	43
<b>2.2 Оборудование и методики выполнения измерений</b> .....	44
<b>2.2.1 Измерение усилия усадки пленок</b> .....	44
<b>2.2.2 Измерение тепловых характеристик</b> .....	47
<b>2.2.3. Ускоренное климатическое старение</b> .....	48
<b>2.2.4 Оценка кристалличности полимерных пленок</b> .....	50
<b>2.2.5 Методика определения морфологии поверхности</b> .....	51
<b>2.2.6 Методика определения сорбции жидкости запечатываемой поверхностью листов и пленок «Сорбция по методу Кобба»</b> .....	52

2.2.7 Методика приготовления макромоделей (образцов) интервальных материалов с «памятью формы».....	53
Выводы по главе 2.....	55
Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	56
3.1 Интервальные материалы «с памятью формы» .....	56
3.2 Оборудование для приготовления образцов интервальных пленочных материалов с «памятью формы» .....	58
3.3 Конструирование штампа для локальной термообработки материала с «памятью формы» .....	60
3.3.1 Теплоизоляция пробельных элементов штампа для тактильной маркировки.....	67
3.4 Физическое моделирование и исследование процесса получения интервальных пленочных материалов изометрической термообработкой термоусадочных пленок.....	70
3.5 Испытание макромоделей интервалов пленок.....	72
3.5.1 Измерение силы сокращения термостабилизированной части интервального материала при нагревании.....	72
3.5.2 Оценка скорости релаксации напряжений в термостабилизированной части интервального материала.....	76
3.6 Ускоренное климатическое старение интервальных пленок.....	83
3.7 Получение интервальных полимерных материалов локальной пластификацией пленок.....	90
3.7.1 Обоснование выбора пластификатора для получения интервальных пленочных материалов .....	91
3.7.2 Методика получения макромоделей интервальных пленочных материалов с использованием растворителей полимера .....	93

3.7.3 Измерение абсорбции растворителя поверхностью полимерной пленки .....	95
3.8 Теплофизические свойства интервальных материалов после локальной пластификации.....	101
3.9 Модификация печатной секции полиграфического оборудования для рельефной маркировки.....	106
3.9.1 Модификация устройства и способа ротационной трафаретной печати.....	107
3.9.2 Модификация устройства и способа глубокой печати .....	111
Общие выводы .....	115
Список сокращений .....	116
Список литературы .....	117
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	131
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1</b> .....	132
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2</b> .....	142
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3</b> .....	144
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 4</b> .....	147
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 5</b> .....	150

## Введение

**Актуальность темы диссертации.** Безопасность современного человека, живущего на урбанизированной территории и окруженного опасными для здоровья продуктами и предметами химического производства, зависит от скорости и однозначности их идентификации. Для быстрой идентификации опасных предметов и коммуникаций применяются свет, цвет, запах и звук. Много реже используется воздействующий на осязание рельеф оболочек и этикеток. Получение информации «на ощупь» о предметах, соприкасающихся с человеком, в некоторых случаях не имеет альтернативы, а совместное использование зрения и осязания существенно повышает безопасность и комфортность многих бытовых и производственных процессов. По этой причине в стандартах Евросоюза предусмотрена обязательная тактильная маркировка лекарственных средств. Очевидна необходимость рельефной маркировки таких товаров, применяемых в быту, как средства санитарной обработки, косметика, краски, продукты питания, а также сборочных деталей и ручных инструментов. Кроме упаковки, тактильная маркировка является дополнительным средством распознавания деталей, кабелей, шлангов трубопроводов и иных коммуникаций в условиях отсутствия прямой видимости или необходимой освещенности для технического контроля состояния различных агрегатов и определения принадлежности коммуникаций. Тактильная маркировка позволяет осуществлять идентификацию предметов и контроль подлинности товаров массового потребления обычными потребителями и людьми с ограниченными возможностями (слепыми или с ослабленным зрением или вниманием). Она также защищает от несанкционированного доступа к содержимому тары или повторного открывания, поэтому современные этикетки являются надежным способом предохранения.

Работы выдающихся отечественных и иностранных ученых (Г.П. Андриановой, А.Л. Волынского, Г.М. Луковкина, С.А. Аржакова, К. Макоско, Ф. Бейтса и других) по исследованию реологических свойств полимеров, составляющие

фундамент технологии термо- и вакуум формования, могут быть использованы для тактильной маркировки изделий из термопластов, однако не позволяют получить информационный рельеф на термоусадочных пленках, применяемых в производстве упаковки, т. к. эти материалы с «памятью формы» 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;

– внести изменения в конструкции 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, нанесённой 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** заключается в разработке методик изготовления макромоделей и лабораторной оснастки для исследования релаксации напряжений сжатия в термомодифицированных интервалах термоусадочных пленок со скрытой маркировкой.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что:

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 термоусадочных пленках из стеклообразных полимеров на примере сополимеров винилхлорида.
4. Условия и закономерности записи и воспроизведения рельефно-тактильной информации путем нанесения различной концентрации растворителей на термопластичные материалы с различной анизотропией и ориентацией направления усадки.
5. Схемы модернизации печатных секций полиграфического оборудования, трафаретной ротационной и глубокой печати для записи информации на материалах с «памятью формы».

### **Апробация работы**

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 гг.), а также заслушивались на заседаниях кафедры инновационных материалов принтмедиаиндустрии Московского политехнического университета в 2015-2021 гг.

## **Публикации**

По результатам проведенных исследований диссертации опубликовано 19 (девятнадцать) печатных работ, включая тезисы докладов на конференциях, в том числе 6 (шесть) работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, 13 (тринадцать работ), опубликованных в статьях и материалах различных конференций в других изданиях, также получены 1 патент на полезную модель и 1 патент на изобретение.

**Структура и объем** диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов, которые содержат 152 страниц текста, 66 рисунка, 15 таблиц. Список литературы включает 139 источника. В диссертации имеется 5 Приложений, в которых приведены: зависимости логарифма силы сокращения термоусадочных пленок от времени, термограммы (ДСК) термоусадочных пленок.

**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», использующихся 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, гравиметрия, 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 термообработки в жидкости.

В третьей главе даны описания результатов исследования процесса тактильной маркировки термоусадочной упаковки путем кратковременной локальной термообработки в изометрических условиях, а также путем нанесения на поверхность термоусадочной пленки растворителей с использованием полиграфического оборудования. Приведены основные результаты исследования свойств термопластичных интервальных материалов, разработаны методики для получения элементов защиты на упаковке и этикетке из интервальных пленок.

В заключении представлены основные результаты и выводы, полученные в процессе выполнения диссертационного исследования.

**Личный вклад соискателя** состоит в непосредственном участии на всех этапах процесса, постановке задач и выборе методик исследований, интерпретировании полученных результатов, а также во внедрении разработанных методов в производство упаковочной продукции.

## **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

### **1.1 Защита полиграфической продукции и полимерной упаковки от фальсификации**

Полиграфическая продукция (в том числе денежные знаки, всякого рода документы и пр.) всегда нуждалась в защитных технологиях. В настоящее время проблема защиты от подделки становится все более актуальной.

Потребность в эффективности защиты полиграфической продукции зависит напрямую от новых технологий, материалов и методов, что является определяющим в необходимости их совершенствования. Какой бы ни была сложность защиты от подделки полиграфической продукции, ее эффективность будет недолгой, т. к. через определенное время все равно появятся способы ее воспроизведения.

Технологии, разрабатываемые для полиграфических систем, с определенной степенью надежности способны защитить полиграфическую продукцию от подделки. Ситуация в области этикеточной и упаковочной продукции, связанная с идентификацией подлинности, значительно хуже.

Для маркировки различных групп товаров, таких как бытовые товары, строительные материалы, детали машин, оргтехника, лекарства, продукты питания и т. д., применяются этикетки с защитными свойствами [1–3]. Современные этикетки являются надежным способом предохранения от несанкционированного доступа или открывания.

Производителям наукоемкой инновационной продукции приходится сталкиваться с проблемой фальсификации, особенно при использовании различных полимерных материалов в области этикетки и упаковки. Большинство методов борьбы с фальсификацией в этой области по тем или иным причинам применить нельзя.

Разработка технологий защиты в области упаковки и этикетки для полиграфической продукции, а также ее защиты от фальсификации, в настоящее время является актуальной задачей.

## **1.2 Полиграфические технологии и полимерные материалы с особыми свойствами**

На сегодняшний день существует множество различных технологий и материалов, использующихся для защиты печатной продукции от подделки. Достаточная степень защиты от подделки полиграфической продукции определяется следующими составляющими: ограничением доступа к материалам и оборудованию, сложностью технологических процессов, закрытостью и новизной применяемых методов [4].

### **1.2.1 Технологии защиты упаковки на стадии допечатной обработки текста или изображений**

Защита полиграфической продукции от фальсификации применяется на стадии допечатной обработки с помощью специального ПО для обработки изображений и особых приемов верстки [5]. Элементы, создаваемые на стадии допечатной обработки, являются достаточно серьезным средством защиты от подделки полиграфической продукции.

Микротекст. Состоит одной или нескольких строк скрытого изображения, визуально отображающегося как непрерывная линия. Это довольно распространенное средство борьбы с фальсификацией полиграфической продукции, оно применяется как для защиты ценных бумаг, так и для продукции на полимерных

основах. Оказывает большую помощь при сканировании документов, так как сканеры не могут его четко распознать. Воспринимается человеческим глазом как обычная тонкая линия.

Специальные линейные растры. Состоят из большого числа мелких точек, разбросанных хаотически. Главной особенностью размещения точек является их расположение на различных участках в соответствии с цветовой плотностью изображения.

Объемный эффект. Эффект на изображении, который основан на особенностях человеческого зрения. Для того чтобы достичь специального эффекта на изображении, необходимо с помощью сложных математических программ компоновать и точно его воспроизвести с помощью печати.

Скрытые изображения. Изображения, созданные на основе рельефа. Изготовить данное изображение возможно несколькими способами:

1. На основе одинаковых по ширине параллельных линий на заднем и переднем планах, за счет чего линии рельефа переднего плана на изображении будут более рельефными, чем линии заднего плана изображения.

2. На основе одинакового рельефа на переднем и заднем планах из тонких параллельных линий, но передний план линий по отношению к заднему плану линий располагается перпендикулярно. За счет этого передний план в зависимости от освещения или угла зрения будет светлее, чем задний план, и наоборот.

Совмещенные рисунки. Так называемые гильоширные элементы, в которых тонкие, непрерывно переплетающиеся кривые линии представляют собой сложные геометрические фигуры: розетки, сетки, бордюры, виньетки, уголки и пр. Гильош – одна из основных защитных технологий ценных бумаг, документов, состоящая из гильоширных элементов сложных композиций [4].

Вышеописанные методы защиты применяются в основном к документам и ценным бумагам. Они малоприменимы к защите этикеточной и упаковочной продукции от фальсификации из-за ограничения на сюжетное содержимое изображений.

Также используются защитные методы с применением латентных изображений. Данный вид изображений формируется за счет голографии (с использованием поляризационных явлений) [1, 2] путем применения специализированных покрытий и красок и при использовании определенной последовательности формирования элементов изображений [6, 7].

### 1.2.2 Специальные виды печати

К данной категории относятся те виды печати, которые за счет своей специфической технологии воспроизведения создают защитные свойства [8–12] такой полиграфической продукции, как денежные знаки, ценные бумаги и пр. от фальсификации. К таким видам печати можно отнести:

– орловскую печать. Это разновидность офсетной печати, при которой образование многокрасочных оттисков осуществляется путем переноса красок на сборную форму с форм высокой печати, где происходит синтез цветового изображения, с дальнейшей передачей на бумагу в один цикл. Особенность заключается в том, что при печати цветного оригинала имеет место точное совпадение элементов рисунка, что практически невозможно при печатании иными способами печати;

– ирисную печать. Еще одна разновидность офсетной печати, в которой при получении оттисков образуется переходный участок с полутоновым изменением палитры цветов.

Особенность перехода краски заключается в том, что при многокрасочной печати в красочном аппарате отключается система раската валов, и при прохождении краски в систему валов, краска постепенно перемешивается, тем самым образуется переходный участок с плавно меняющимся цветом. Ширина переходного участка растет, и через определенное время краска становится однотонной;



– металлографскую печать. Одна из разновидностей глубокой печати. Печать осуществляется специальными красками, которые позволяют получить как большое разнообразие полутонов, так и рельефное изображение, которое можно ощутить тактильно. Металлографской печатью достигается высокая четкость и точность оттиска, поэтому самые незначительные элементы на ценных бумагах и денежных знаках выполняются с помощью данного способа.

– сухой офсет. В данной технологии не требуется наличие увлажняющего раствора, тем самым нет необходимости в увлажнении пробельных элементов. С помощью силикона создаются пробельные элементы, которые в свою очередь отталкивают краску. Отсутствие увлажняющего раствора благоприятно влияет на процесс печати благодаря отсутствию проблем эмульгирования краски, из-за чего происходило искажение градации [2].

### **1.2.3 Материалы со специальными свойствами**

Защита полиграфической продукции проводится за счет основы, на которой осуществляется печать [5, 13–15]. Эффективным способом борьбы с фальсификацией является использование специальных запечатываемых материалов. Благодаря защитным свойствам ингредиентов, заложенных в материалы при производстве бумаги, и синтетических пленок фальсификация существенно затруднена. Наибольшее распространение имеют следующие виды защиты:

1. Водяные знаки. Формируются на стадии изготовления бумаги. При изучении ценных бумаг на просвет можно заметить сетчатую структуру бумаги, которая формируется в бумагоделательной машине в процессе формирования бумаги и является отображением рисунка сетки с рельефными элементами (углубленными или выпуклыми). В то же время сетки бывают с различными рисунками и размерными изображениями. Также формирование водяных знаков возможно и на специальных термочувствительных пленках [16].

2. Защитные цветные волокна. Они вводятся в сырую бумажную массу на стадии изготовления бумажного полотна. После изготовления волокна могут быть видны как на просвет, так и при обычном освещении. Защитные цветовые волокна бывают различных типов: металлические, полимерные, хлопковые нити; бесцветные или флуоресцентные.

3. Металлизованные полоски. Вводятся в сырую бумажную массу на стадии изготовления бумажного полотна. Полоска может быть плавающей, когда она выходит на поверхность денежного знака с лицевой стороны с определенной периодичностью. Металлизованная полоска может иметь как флуоресцентные, так и магнитные свойства. Для лучшей защиты на поверхность полоски наносят определенный повторяющийся микротекст.

4. Флуоресцентные частицы. Довольно распространенный способ защиты денежных знаков от подделки. Флуоресцентные частицы вводятся в сырую бумажную массу на стадии изготовления бумажного полотна. После изготовления волокна под действием ультрафиолетового излучения начинают светиться. Достаточно часто флуоресцентными частицами создают определенную надпись или композицию на денежных знаках.

5. Радиационные микрочастицы. Частицы, которые, как и другие защитные элементы, вводятся в состав бумажной массы на стадии изготовления бумажного полотна. Данные радиационные частицы безвредны для человека, так как в бумажную массу добавляются микроскопические дозы редкоземельных элементов, которые обладают довольно слабым радиационным излучением [17].

6. Пленки типа VOID. Это самоклеющиеся пленка, которая используется как гарантия подлинности, в частности, на бытовой технике. Основное достоинство защиты от подделки данной пленки заключается в том, что она является одноразовой [4].

### 1.2.4 Защита с помощью специальных красок

К данной группе защиты от подделки относится использование специализированных типографских красок [3]. Этот вид защиты имеет не менее важное значение для борьбы с фальсификатом, чем использование особого запечатываемого материала.

В краску, как и в запечатываемый материал [18] на основе бумажного полотна, можно вводить минеральные или органические добавки, подбираемые в зависимости от заданных свойств [19]. Рассмотрим подробно некоторые краски [20].

– маскирующие краски. Эти краски визуально воспринимаются как многоцветные: часть цветов видна в отраженном свете, а другие – за счет пропускания света;

– флуоресцентные краски. Эти краски невидимы при обычном свете и приобретают цвет под действием УФ излучения, при этом эффект свечения в УФ имеют цвета всего спектра, от красного до фиолетового.

– фотохромные краски. Это особая категория красок, которые способны изменять свои цвета при воздействии ультрафиолета. Естественным источником УФ является дневной свет.

– фосфоресцентные краски. Категория красок, в составе которых содержатся оптически активные пигменты, поглощающие энергию падающего света, а после удаления его источника излучают свет в течение длительного периода времени.

– термохромные краски. Категория красок, которые способны менять цвета в зависимости от температуры воздействия на них. При определенной температуре воздействия они могут поменять цвет на прозрачный.

### **1.2.5 Защита готовой полиграфической продукции**

Обеспечивать защитными свойствами полиграфическую продукцию необходимо не только на стадии изготовления, но и тогда, когда продукция уже готова [21].

Припресовка голограммы. Сама по себе голограмма, как и бумажное полотно, является определенным средством защиты от подделки. Голограммы, как правило, делают из фольги, прикрепленной к бумажному основанию с помощью ламинирования или горячего тиснения.

Нумерация и персонализация. Позволяют предотвратить дублирование большого объема одинаковых изделий. Все возможные попытки тиражировать приводят к дублированию номеров, поэтому вычисление поддельной продукции становится не затруднительно.

Просечки, уменьшающие прочность. Позволяют за счет принудительного ослабления прочности упаковки, этикетки добиться того, чтобы необходимую упаковку, этикетку невозможно было бы открыть, отклеить без разрушения [22].

### **1.3 Интервальные полимерные материалы для печати информационных и защитных деталей упаковки**

Производство новых запечатываемых пленок для этикеток, марок и элементов упаковки товаров массового спроса, защищенных от подделки, – актуальное направление развития полимерного материаловедения. Фирмы-производители новых уникальных наукоемких товаров и авторизованные производители известных брендов финансируют разработку средств защиты своей продукции от подделки и считают эти затраты экономически целесообразными [23]. Главное место в производстве защищенных полимерных полиграфических материалов

занимает разработка изготовления полимерных пленок для гибкой упаковки со скрытыми и явными средствами идентификации производителя продуктов, которые отличаются малой себестоимостью и простым алгоритмом проверки их подлинности.

Одной из отличительных особенностей оригинальных упаковочных материалов, которая может быть инструментально и оперативно проверена при экспертной оценке подлинности упаковки товаров, является физическое состояние пленкообразующих полимеров, оцениваемое по механическим характеристикам: степени кристалличности и температуре стеклования.

Для того чтобы выделить оригинальные изделия на фоне подделок и максимально затруднить фальсификацию, пленочная упаковка должна обладать неординарными свойствами и признаками, скрытыми от визуального восприятия. При этом упаковка (этикетка) должна содержать описание несложной (простой) процедуры проверки их подлинности, не требующей для реализации специального оборудования.

Аналогами интервальных полимерных пленок являются градиентные полимерные материалы [24–27], которые были введены А. А. Аскадским [28–31]. Синтез и исследование свойств градиентных полимерных материалов являются значительным достижением полимерного материаловедения последнего десятилетия 20 века [31–34].

Предложенные в работах [35, 36] интервальные пленки по признаку макроскопической неоднородности механических свойств (в пределах одного изделия или образца материала) могут быть отнесены к разновидности градиентных материалов, но качественно отличаются от них по химическому составу, структуре и способу получения [37–39]. Интервальные запечатываемые материалы – это анизотропные полимерные пленки с макроскопически неоднородной структурой, локальная усадка которых в каком-либо (по меньшей мере в одном) направлении не является постоянной величиной, а монотонно или скачкообразно увеличивается или уменьшается, т. к. имеет постоянный или переменный по знаку и величине градиент внутренних напряжений. Значимые для полиграфии (в частности, для

производства защищенных элементов упаковки) размеры локальной неоднородности структуры полимеров и локальной усадки пленки должны быть соизмеримы с минимальными размерами штриховых элементов печатного изображения, а также иметь размеры порядка миллиметра. Идентичные по величине локальной усадки интервалы повторяются на расстоянии нескольких миллиметров.

### 1.3.1 Состав, физическое состояние и надмолекулярная структура полимерной термоусадочной упаковки

#### 1.3.1.1. Термопластичные полимеры

Крупномасштабные представители термопластичных полимеров, применяемых для изготовления термоусадочной упаковки и этикеток, – это поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида с винилацетатом и винилиденхлоридом [40].

Поливинилхлорид (рис. 1.1) производят способом радикально-цепной полимеризации в присутствии пероксидных или азоинициаторов в массе суспензии и эмульсии.

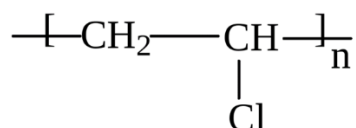


Рисунок 1.1 – Повторяющееся звено поливинилхлорида

Состав товарных продуктов определяется методом получения поливинилхлорида, а также молекулярной массой полимера, которая соответствует коэффициенту вязкости. Это значение получило название «константа Фикентчера» и варьируется от 50 до 80, при этом изменение вязкости, степень полимеризации поливинилхлорида практически линейно изменяется от 450 до 1750.

Поливинилхлорид производится в форме порошка с диаметром частиц  $0,1 \div 0,2$  мм. Поливинилхлорид имеет широкое молекулярно-массовое распределение. Средняя разветвленность цепей макромолекул составляет  $2 \div 5$  на тысячу атомов углерода основной цепи и существенно зависит от способа полимеризации.

Плотность поливинилхлорида составляет  $1,3 \div 1,4$  г/см<sup>3</sup>. Температура стеклования –  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ . Поливинилхлорид – полярный полимер с сильным межмолекулярным взаимодействием, поэтому он растворяется при нагревании в тетрагидрофуране, циклогексаноне и хлорированных алканах.

Одними из недостатков поливинилхлорида, которые затрудняют его переработку, являются термическая нестабильность и высокая вязкость расплава. Экструзия поливинилхлорида по этой причине затруднительна и требует специального выбора оборудования. Наиболее распространенный метод переработки поливинилхлорида пленки или листовой материал – каландрование.

Из гомополимера производится широкий ассортимент пленок с различными свойствами за счет изменения состава мономеров и дополнительной ориентации. Варьируя направление и степень ориентации, производят пленки различной анизотропии, одноосноориентированные и равнопрочные двуосноориентированные.

Пластифицированные и непластифицированные материалы на основе поливинилхлорида содержат стабилизаторы, предотвращающие термическую деструкцию. Плотность пленочных материалов составляет  $1,35 \div 1,41$  г/см<sup>3</sup>.

Пластифицированные поливинилхлоридные пленки обладают свойствами, зависящими от природы и количества пластификатора. Как правило, повышение доли пластификатора увеличивает прозрачность и мягкость пленки, улучшает ее механические свойства при низких температурах. Температура стеклования пластифицированных пленок понижается по мере увеличения доли пластификатора.

Промышленно производимые пленки поливинилхлорида перерабатываются в гибкую упаковку высокочастотной сваркой [41]. На пленки поливинилхлорида, в отличие от полиэтилена и полипропилена, наносится печать без предварительной обработки поверхности. Пленки из пластифицированного поливинилхлорида часто используются для термоусадочной упаковки, оборачивания товаров и

продуктов. Пленки большой толщины применяются для изготовления упаковки бытовой химии, моющих и смазывающих жидкостей.

Высокая прочность и хорошая формуемость пленки из непластифицированного поливинилхлорида и его сополимеров с винилацетатом позволяют получать изделия термо- и вакуумформования, тары с крышками и элементами защиты от скрывтия.

Одной из проблем использования ПВХ является содержание остаточного мономера винилхлорида, который может мигрировать в пищевой продукт и считается канцерогеном. В настоящее время в целях решения проблемы охраны окружающей среды строго регламентируется содержание винилхлорида в полимере, которое составляет не более 0,0001 мг/кг.

Утилизация ПВХ, особенно при сжигании, способствует, по результатам последних исследований, образованию HCl и хлорированных диоксинов. Эти проблемы привели к тому, что у ПВХ сформировался негативный экологический образ, что ускорило его замену другими полимерными материалами, например, полиэтилентерефталатом, ПП и др., которые обладают необходимым комплексом эксплуатационных характеристик и не оказывают такого негативного влияния на окружающую среду.

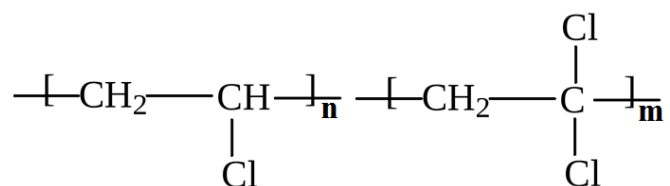


Рисунок 1.2 – Сополимеры винилхлорида с винилденхлоридом

Положительным качеством пленочных материалов из сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида (ПВДХ) является низкая газопроницаемость.

В зависимости от содержания в сополимере звеньев винилхлорида он может находиться в аморфном или кристаллическом состоянии. Результаты рентгенографических исследований свидетельствуют о том, что кристаллическое состояние сополимера начинает проявляться при содержании в нем более 70% звеньев  $\text{—CH}_2\text{—CCl}_2\text{—}$ .



От состава сополимера [42] в значительной степени зависит температура его размягчения, растворимость, предел прочности при растяжении, относительное удлинение, морозостойкость и др. Введение хлористого винилидена вызывает понижение температуры размягчения, начиная с 60% его содержания температура размягчения возрастает, а получаемые при этом сополимеры приобретают способность к кристаллизации.

В зависимости от состава все сополимеры можно разделить на три группы:

1. Сополимеры с высоким содержанием хлористого винилидена (более 70%). Из них получают трубы, ленты, волокно, различные жесткие изделия и детали, пленочные материалы.

2. Сополимеры со средним содержанием хлористого винилидена (30÷60%). Эти сополимеры используют в качестве лакокрасочных материалов для получения химически стойких, негорючих покрытий и различных прессованных изделий.

3. Сополимеры с малым содержанием хлористого винилидена (до 20%). Из них получают в основном листовый материал (непластифицированный и пластифицированный).

Для получения пленок используют сополимер, содержащий более 75% винилиденхлорида, называемый сараном (США), вестаном (Германия), совиденом и др. Наиболее распространенным способом изготовления ориентированных пленок является экструзия расплава в форме рукава, которая за счет раздува заготовки в несколько раз обуславливает одновременно продольную и поперечную ориентацию макромолекул. ПВХ используют в производстве многослойной пленки методом соэкструзии. При соэкструзии нескольких термопластов можно получить тонкий слой ПВХ в многослойном пленочном материале и покрытиях на подложках из бумаги целлофана и полипропилена.

Поливинилацетат (рис. 1.3) – это крупнотоннажный полимер, который получается в результате полимеризации винилацетата. Он представляет собой материал, похожий на поливинилхлорид, и используется в основном как адгезив в производстве многослойных комбинированных пленочных материалов.

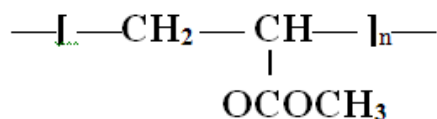


Рисунок 1.3. Поливинилацетат (ПВА)

В сополимерах винилхлорида с винилацетатом ацетатная группа крупнее, чем атом хлора, что предотвращает близкий контакт между цепями (рис. 1.4).

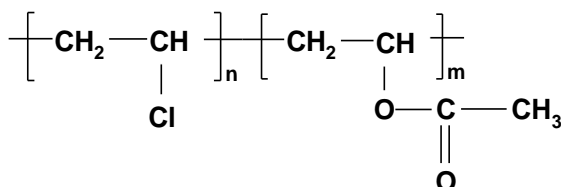


Рисунок 1.4 – Сополимеры винилхлорида и винилацетата

По сути, это внутренний пластификатор. Если нужна еще более высокая гибкость, то применяют пластификаторы, например, в производстве отечественной термоусадочной пленки используются следующее соотношение ингредиентов: диоктилфталат (4%), кальция стеарат, полифенилметилсилоксан – 3%, масло соевое эпоксицированное – 3%.

Более распространенный в производстве упаковки термопласт – полиэтилентерефталат (рис. 1.5), представляющий собой линейный полиэфир, продукт поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты.

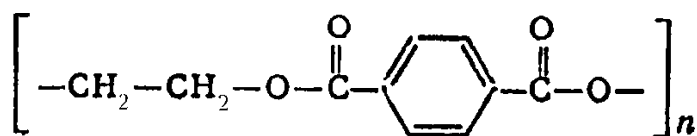


Рисунок 1.5 – Полиэтилентерефталат (ПЭТФ, PET)

Полиэтилентерефталат имеет узкое молекулярно-массовое распределение –  $M_V/M_N = 1,2\text{--}1,6$ . Полиэтилентерефталат – термопластичный полимер высокой вязкости и с малой скоростью кристаллизации. При быстром охлаждении

расплава полиэтилентерефталат образует аморфные пленки, которые при нагревании до 80°C кристаллизуются.

ПЭТФ – слабополярный полимер с низким водопоглощением, однако перед переработкой его необходимо сушить. Он растворяется в фенолах, трифторуксусной кислоте, метиленхлориде, циклогексаноне при нагревании. Полиэтилентерефталат обладает хорошей масло- и бензостойкостью, малой проницаемостью по отношению к газам.

Высокая степень кристалличности полиэтилентерефталата значительно уменьшает деформацию изделий при повышенных температурах. При двуосной ориентации барьерные свойства ПЭТФ повышаются, что способствовало широкому использованию его в производстве бутылок для безалкогольных напитков, пива, а в последние годы – для розлива молока, масла и других пищевых продуктов.

ПЭТФ перерабатывается литьем под давлением, инжекционно-выдувным формованием, экструзией, термоформованием. Переработка ПЭТФ в изделия сложнее, чем для других полимеров, и требует особого рассмотрения. Одним из недостатков ПЭТФ является низкая прочность расплава, что затрудняет его переработку экструзионно-выдувным формованием.

Пленка из полиэтилентерефталата часто используется в сочетании с полиэтиленом низкой плотности, обладающим хорошей свариваемостью. Кроме сварки и комбинации с полиэтиленом низкой плотности низкую проницаемость материалу обеспечивают и высокие диэлектрические свойства. Из полиэтилентерефталата производят широкий набор термоусадочных пленок, используемых для упаковки изделий и продуктов различного назначения.

Свойства ПЭТФ могут быть модифицированы путем сополимеризации его с дополнительным гликолем (двухатомным спиртом) или с двухосновной кислотой, либо и с тем, и с другим. Это обычно уменьшает кристалличность ПЭТФ и увеличивает прочность расплава, обеспечивая лучшую формуемость.

ПЭТФГ – это сополимер циклогександиметанола с этиленгликолем и терефталевой кислотой, характеризуемый высокой жесткостью и твердостью,

хорошей прочностью при низких температурах. Он является аморфным и остается прозрачным и бесцветным даже при производстве из него крупногабаритных профилей. Большая прочность расплава у ПЭТФГ, чем у ПЭТФ, позволяет перерабатывать его литьем под давлением, выдувным формованием, экструзией (трубы, пленки, листы). ПЭТФГ применяют для производства бутылок для товаров бытовой химии и пищевых продуктов, для медицинского оборудования. Он может стерилизоваться с использованием окиси этилена и гамма-облучения.

Для изготовления гибкой упаковки реже используется атактический полистирол (рис. 1.6) который получают радикальной полимеризацией стирола под действием азосоединений в качестве инициаторов и органических перекисей.

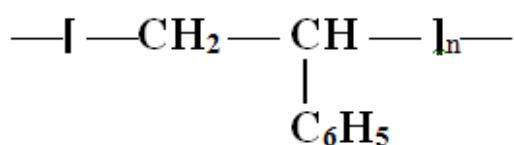


Рисунок 1.6 – Полистирол (ПС)

В различных вариантах технологии полимеризацию осуществляют в массе, в эмульсии и в суспензии. Максимальной молекулярной массой и лучшим комплексом механических характеристик обладает эмульсионный полистирол. Его ассортимент и наименование марок определяется способом полимеризации. Полистирол, полученный полимеризацией в массе, имеет обозначение ПСМ, полученный в суспензии – ПСС, полученный в эмульсии – ПСЭ. Вязкость расплава полистирола варьируется от 1,5 до 15 г/10 мин.

Полистирол характеризуется нерегулярным строением и высокой степенью разветвленности молекулярной цепи, он является аморфным полимером с температурой стеклования 100°C. Пленки полистирола твердые и жесткие. Отсутствие кристалличности обуславливает его прозрачность. Коэффициент светопропускания достигает 90%, полимер хорошо окрашивается и запечатывается различными способами печати. В основной цепи макромолекулы полистирола имеется третичный атом углерода, который обуславливает термоокислительную деструкцию и деполимеризацию при температуре свыше 260°C. Полистирол растворим в

ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, кетонах при комнатной температуре. Стоек к щелочам и минеральным кислотам.

Пленка полистирола является материалом общетехнического назначения, обладает хорошими прочностными свойствами, прозрачностью и используется в светотехнике, изделиях культурно-бытового назначения.

К недостаткам полистирола можно отнести его хрупкость и низкую ударную вязкость. Полистирол перерабатывается в пленки всеми методами формования термопластов, хорошо сваривается и склеивается.

### **1.3.1.2 Физические состояния термопластов**

Из классических учебников А.А. Тагер и А.А. Аскадского [40, 43, 44] известно, что термопластичные полимерные материалы (полимеры) могут находиться в трех основных состояниях, которые принято называть физическими состояниями полимера: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. При повышении температуры физическое состояние полимеров может изменяться в приведенной выше последовательности вплоть до их термодеструкции (иногда деполимеризации).

Стеклообразное состояние – наиболее значимое состояние для большинства конструкционных пластмасс, испытывающих постоянные механические нагрузки, и материалов упаковки, т. к. в этом состоянии изделия, оболочки и покрытия имеют низкую проницаемость, высокую стойкость к жидкостям, максимальную твердость и прочность.

На молекулярном уровне стеклообразное состояние полимера характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав макромолекулы, относительно положения равновесия. Перемещения макромолекулы как единого целого при деформировании полимеров в стеклообразном состоянии отсутствуют. Стеклообразный полимер не обладает текучестью и не проявляет

значительной деформации, за исключением эффекта вынужденной эластичности [45, 46].

При нагревании стеклообразного полимера до некоторой характерной температуры, специально названной температурой стеклования ( $T_c$ ), по причине увеличения интенсивности теплового движения макромолекул стекло приобретает способность к обратимым высокоэластическим деформациям, т. е. переходит в следующее физическое состояние, именуемое высокоэластическим. Этот переход наступает при более низких температурах в случае пластификации или набухания полимеров в так называемых «хороших» растворителях.

Исследование сорбции жидкостей и проницаемости высокомолекулярных соединений имеет фундаментальное значение для материаловедения, так как позволяет получить косвенную информацию об их макро- и микроструктуре полимера, его дефектности и кристалличности. Согласно многочисленным исследованиям проникновение вещества сквозь стеклообразные полимерные материалы [47, 48], не имеющие трещин, отверстий и дефектов, осуществляется путем активированной диффузии и послойно превращает «малопроницаемый» стеклообразный полимер в эластичный проницаемый пластикат, а сам поток диффузанта может служить своеобразным «молекулярным щупом» для изучения структуры материала.

### 1.3.1.3 Механизм пластификации полимеров

При погружении полимера в пластификатор молекулы последнего, так же как молекулы растворителя, проникают в фазу полимера и изменяют его структуру. Степень такого изменения зависит от термодинамического сродства пластификатора к полимеру. Если сродство велико (пластификатор является хорошим растворителем полимера), то его молекулы проникают внутрь любых полимерных структур, постепенно их разрушая. Такая пластификация называется

внутриструктурной. Если пластификатор является плохим растворителем полимера и смешивается с ним в очень небольших количествах, то его молекулы проникают только в межструктурные пространства, и пластификация называется межструктурной. Механизмы этих процессов различны. При внутриструктурной пластификации пластификатор истинно растворяется в полимере в любых количествах и влияет на конформацию и гибкость макромолекул. При увеличении объемной доли пластификатора  $T_c$  системы непрерывно уменьшается до температуры стеклования самого пластификатора (кривая 1, рис. 1.7). То же самое происходит и с вязкостью системы. Чем лучше пластификатор как растворитель, чем меньше его вязкость, тем меньше вязкость системы и ниже  $T_c$ . Следовательно, вещество, представляющее собою более хороший растворитель данного полимера, одновременно является и его более хорошим пластификатором. По мере ухудшения сродства между компонентами пластифицирующее действие уменьшается.

При межструктурной пластификации истинно растворяется (или совмещается) с полимером ничтожное количество пластификатора, молекулы которого адсорбируются на межструктурной поверхности раздела, образуя тончайшие мономолекулярные слои так называемой граничной смазки, облегчающей подвижность надмолекулярных структур. Возникает коллоидная система, в которой пластификатор играет роль поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Вследствие увеличения подвижности надмолекулярных структур температура стеклования полимера снижается, но до определенного предела (кривые 2 и 3, рис. 1.7). При большем содержании пластификатора он уже не оказывает пластифицирующего действия. Следовательно, и при межструктурной пластификации необходима термодинамическая совместимость пластификатора и полимера. Адсорбция – это термодинамически необходимый процесс, сопровождающийся уменьшением свободной энергией Гиббса ( $\Delta G < 0$ ).

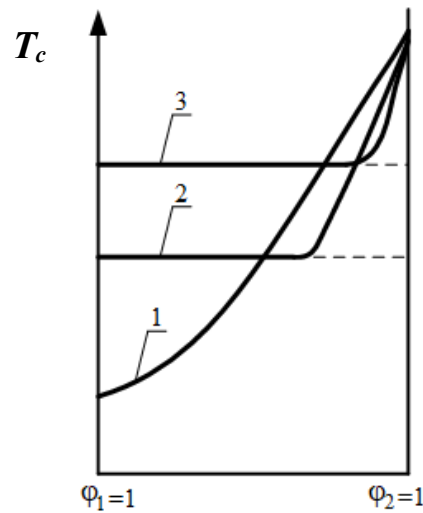


Рисунок 1.7 – Изменение  $T_c$  при внутримолекулярной (1) и межмолекулярной (2, 3) пластификации

График на рисунке 1.7 позволяет сделать вывод о том, что в области малых концентраций пластификатора при межмолекулярной пластификации  $T_c$  может быть снижена значительно больше, чем при внутримолекулярной. Это было детально изучено Каргиным и Козловым [49–51], которые показали возможность сильного понижения  $T_c$  при добавлении долей процента пластификаторов. Это имеет большое практическое значение, так как можно получить необходимый эффект снижения  $T_c$ , не вводя больших количеств пластификаторов, которые могут ухудшать другие свойства материала. Адсорбция всегда выражена тем больше, чем меньше взаимная растворимость компонентов. Поэтому при межмолекулярной пластификации (в отличие от внутримолекулярной) по мере ухудшения сродства пластификатора к полимеру пластифицирующее действие возрастает (кривые 2 и 3, рис. 1.7). Кроме того, в кардинальное отличие от внутримолекулярной пластификации заключается в том, что пластифицирующее или смазывающее действие тем сильнее, чем больше вязкость самого пластификатора. В некоторых случаях это может приводить не к понижению, а к повышению вязкости всей системы при добавлении малых количеств пластификатора к полимеру [40, 43].



## 1.4 Технология получения термоусадочных пленок и оболочек с «памятью формы»

Полимерные пленочные материалы с «памятью формы» применяются для изготовления этикеток на цилиндрическую тару и емкости сложной конфигурации, для групповой упаковки мелких изделий и защиты товаров от подделки.

Термоусадочные пленки изготавливают из крупнотоннажных аморфных и аморфно-кристаллизующихся термопластичных полимеров: поливинилхлорида, полиэтилена высокой и низкой плотности, полиамидов, сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида, триацетатцеллюлозы. Наибольшее применение в полиграфии имеют термоусадочные пленки поливинилхлорида, т. к. достаточно высокая энергия их поверхности обеспечивает хорошую адгезию типографских красок.

В зависимости от соотношения усадки в продольном и поперечном направлениях производят и применяют два типа усадочных пленок: анизотропные, обладающие преимущественной продольной (60–70%) усадкой и незначительной (10%) – в поперечном направлении, и ортотропные, обладающие близкими величинами усадки (40–30%) в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Для производства термоусадочной пленки чаще всего используют метод ориентации трубчатой заготовки в строго определенном интервале температуры (рис. 1.8).

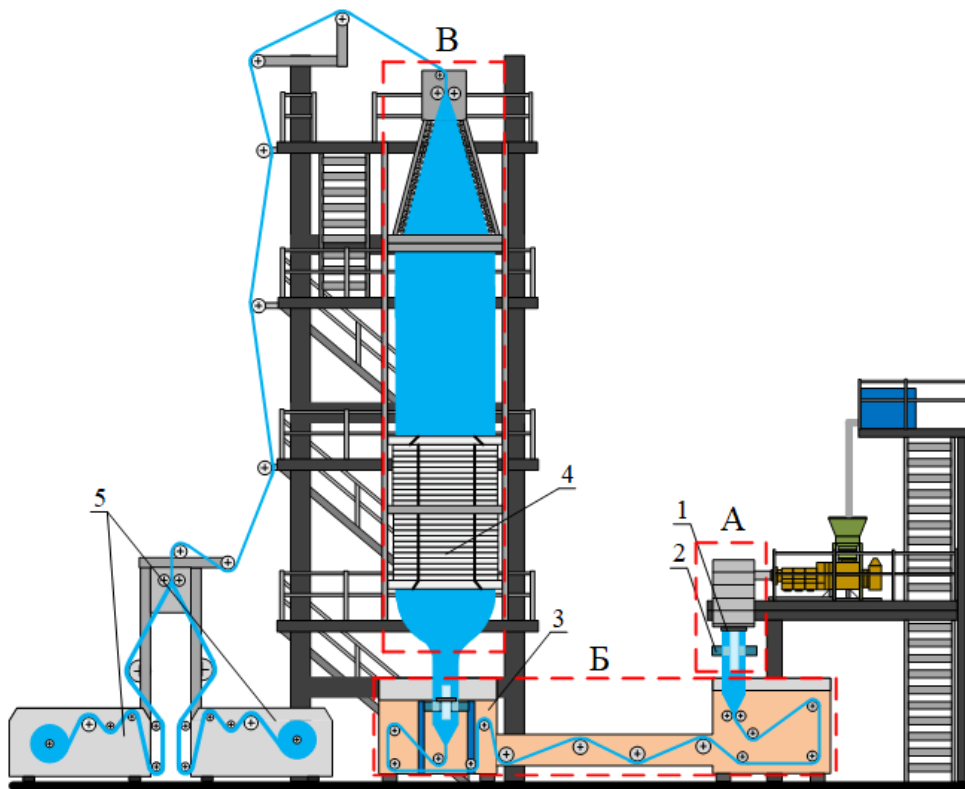


Рисунок 1.8 – Схема агрегатов для производства термоусадочной пленки из термопластичного полимера рукавным методом. А – зона экструзии расплава и формирования трубчатой заготовки; Б – зона термостатирования заготовки; В – зона раздува заготовки, вытяжки и заделки пленки. 1 – кольцевая фильера; 2 – воздушный компрессор; 3 – резервуар с горячей водой; 4 – контактный холодильник для заделки пленки с полированной металлической поверхностью (кольцевой бандаж); 5 – устройства раскроя рукава и намотки термоусадочной полимерной пленки

На рисунке 1.8 представлена технологическая схема установки для производства пленки рукавным методом, согласно которой производство пленки условно можно разделить на три основных зоны.

Первая – «зона экструзии расплава и формирования трубчатой заготовки» (зона «А») – включает в себя разогревание термопластичного полимера до жидкого текучего состояния и в процессе экструдирования расплава полимера, выталкивает сквозь кольцевую фильеру (1) трубку или рукав достаточно большой толщины порядка  $1,0 \div 1,5$  мм. Трубку свободно стекает вниз и путем раздува

воздухом, который подается внутрь этой трубки, и ее охлаждения воздушным потоком (2) при движении сверху вниз происходит первичная двухосная ориентация полимерного материала, трубка растягивается, увеличивается в диаметре.

Вторая зона – «зона термостатирования заготовки» (зона «Б»), в которой для препятствия кристаллизации полимера (что обеспечивает высокую прозрачность пленки) трубка поступает в резервуар с охлажденной водой, температура которой достигает  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  (3), где с помощью тянущих валов происходит вытягивание пленки сверху вниз, тем самым увеличивается площадь ее поверхности и уменьшается толщина.

Третья – «зона раздува заготовки, вытяжки и закалки пленки» (зона «В»), в которой рукав раздувается воздухом под давлением. Для обеспечения формы устойчивости раздуваемому рукаву из расплава полимера его интенсивно охлаждают потоком воздуха до температуры, при которой формоустойчивость расплава не слипается и не повреждается между тянущими валками. Рукав обдувают холодным воздухом через дюзы наружного охлаждающего устройства. Для дополнительной стабилизации формы рукава и его охлаждения служит кольцевой бандаж (4).

После прохождения трех зон проводится плоское складывание рукава, и пленка транспортируется на узел намотки (5).

Основным этапом формирования термоусадочной пленки при производстве пленки рукавным методом является зона «Б», где разогретая пленка проходит через холодное кольцо при выходе из «резервуара с водой» перед началом основной стадии раздува (рис. 1.9).

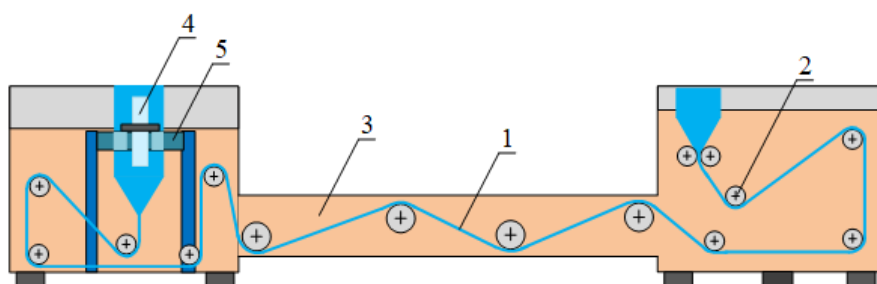


Рисунок 1.9 – Зона термостатирования заготовки: 1 – пленка; 2 – тянущие валы; 3 – резервуар с водой; 4 – узел подачи воздуха; 5 – охлаждающее кольцо

В момент соприкосновения разогретой пленки с металлической поверхностью холодного кольца в пленке фиксируется упругая энергия напряженно деформированного состояния полимера.

Это отличие является следствием технологии двустадийной ориентационной вытяжки при получении пленок с «памятью формы», включающей стадию ее калибровки и закалки в контакте со стальным (металлическим) холодильником для резкого охлаждения одной поверхности напряженно-деформированной пленки. При резком охлаждении пленки происходит стеклование полимера, подавление процессов кристаллизации и релаксации поверхностного натяжения пленки, что обеспечивает сохранение в ней упругой энергии.

Известно, что сокращение габаритных размеров ориентированных пленок в процессе термоусадки протекает самопроизвольно под действием внутренних напряжений при нагревании [52] за счет энергии, поглощенной полимером в процессе их линейной или плоскостной ориентации. На примере поливинилхлорида [53], полистирола и его сополимеров с метакриловой кислотой, подвергнутых плоскостной ориентации, было показано [54], что полимерный материал, деформированный в стеклообразном состоянии на 30÷40%, запасает до 5÷6 Дж/г внутренней энергии. Влияние такой (вынужденно-эластической) деформации на теплофизические константы стеклообразного полимера проявляется следующим образом. Диаграмма ДСК деформированного полимера содержит широкий экзотермический пик расположенный ниже температуры стеклования, а диаграмма ДСК недеформированного полимера содержит только эндотермический пик в области его температуры стеклования. В процессе термомеханической модификации экзотермический пик постепенно смещается в область больших температур и уменьшается, а затем исчезает полностью после длительной термообработки.

Во многих экспериментальных исследованиях стеклообразных полимеров методом деформационной калориметрии показано [55], что пластическая деформация полимерных стекол принципиально отличается от соответствующего процесса, имеющего место в низкомолекулярных твердых телах. Значительная часть

работы деформации в начальный период «холодного» растяжения или линейного сжатия накапливается полимерным телом и не преобразуется в тепло [56] без дополнительного нагревания деформированных образцов. Для описания особенностей теплофизических эффектов и структурно-механического поведения стеклообразных полимеров предложено несколько гипотез [57]. Сущность одной из этих гипотез заключается в аналогии между «вынужденно-эластической деформацией» и «вынужденно-эластической релаксацией» [58]. Применение созвучных терминов показывает общность механизмов деформирования и последующего восстановления деформированного полимера при усадке в процессе нагревания до температуры стеклования полимера.

Проведенные исследования показывают, что существенным является физическое состояние полимера, в котором осуществляются процессы вынужденно-эластической деформации и вынужденно-эластической релаксации. Тепловые эффекты, сопровождающие деформацию растяжения и усадку, имеют противоположные знаки, т. е. являются экзотермическими или эндотермическими в стеклообразном и высокоэластическом состоянии. В стеклообразном поливинилхлориде вынужденно-эластическая релаксация протекает с экзотермическим эффектом, а аналогичный процесс в эластичном аморфно-кристаллическом полиэтилене и полипропилене сопровождается эндотермическим эффектом [59].

## **Выводы по главе 1**

1. Защита упаковки товаров массового потребления от подделки – актуальная проблема мировой экономики, которая может быть частично решена в рамках технологии переработки синтетических высокомолекулярных соединений в пленочные материалы с особыми свойствами путем рельефной маркировки с использованием полиграфического оборудования.

2. Для промышленного производства гибкой упаковки товаров массового спроса, термоусадочных этикеток и оболочек преимущественно применяют сополимеры винилхлорида, полиолефины и полиэтилентерефталат. Рельефная маркировка термоусадочных пленок из этих термопластов не производится вследствие их нестойкости к повышенной температуре и отсутствия технологии.

3. Особые свойства, а именно эффект «памяти формы» в полимерных пленках промышленного производства, определяются физическим состоянием полимеров и технологией формования пленок, обуславливающих уровень внутренних напряжений и величину термостимулируемой усадки.

4. В полимерное материаловедение введены понятия «градиентные» и «интервальные» пленки. Получены изделия с уникальными механическими свойствами из интервальных пленок, показана возможность их использования в защищенной полиграфии.

5. В ряде работ отечественных и иностранных ученых [55-60] установлен факт накопления упругой энергии при «холодной» вытяжке стеклообразных термопластов, которая сохраняется длительное время и регистрируется калориметром при термостимулируемой усадке.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1 Объекты исследования

#### 2.1.1 Пленочные материалы с «памятью формы»

Объектами исследования являются полимерные термоусаживаемые пленки с «памятью формы» отечественного [61, 62] и импортного производства [63–68], толщиной от 20 до 120 мкм и глянцевой поверхностью. Эти пленки применяются в основном при изготовлении запечатываемого материала для производства полимерной продукции термоусадочных этикеток, кольереток, защитных и декоративных колпачков для горловин различных емкостей (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Объекты исследования (полимеры)

№	Полимер	Фирма, производитель	Страна	Толщина, мкм	Коэффициент усадки, %
1	Поливинилхлорид (ПВХ)	"Bilcare"	Германия	40÷70	55÷65
2	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)			40÷50	65÷75
3	Сополимер винилхлорида и винилацетата (ПВХ)	"Klockner Pentaplast"	Германия	40÷50	55÷65
4	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)			40÷50	75
5	Поливинилхлорид (ПВХ)	"Alfathern"	Италия	45÷70	55÷70
6	Полистирол (ПС)			70	75
7	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)			50	80

8	Поливинилхлорид (ПВХ)	«Дон-полимер»	Россия	20÷120	40÷55
9	Поливинилхлорид (ПВХ)	«Принт Полимер Пэкэджинг»	Россия	20÷120	40÷55
10	Поливинилхлорид (ПВХ)	Торговый дом «УпакТрейд»	Россия	20÷120	40÷55
11	Полистирол (ПС)	«Мультипак»	Россия	40÷100	75
12	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)			50	75
13	Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	"Pentalabel"	Германия	45	70
14	Поливинилхлорид (ПВХ)	"Dongil Chemical"	Южная Корея	35÷70	55÷65
15	Полистирол (ПС)	"Shrink Film"	США	40	75

В таблице 2.1 приведены различные фирмы-производители термоусадочной полимерной пленки, имеющей толщину, не превышающую 70 мкм, и разнотолщинность не более  $\pm 3\%$ . Эти пленки выбраны в качестве объектов исследования как наиболее перспективные с точки зрения создания новых инновационных технологий, а также защиты упаковочной продукции от фальсификации.

Представленные фирмы являются лидерами производства термоусадочных материалов и завоевывают значительную долю рынка.

Инфракрасные спектры используемых пленок и известные спектры полимеров и сополимеров близкого химического состава представлены на рисунках 2.1–2.4.



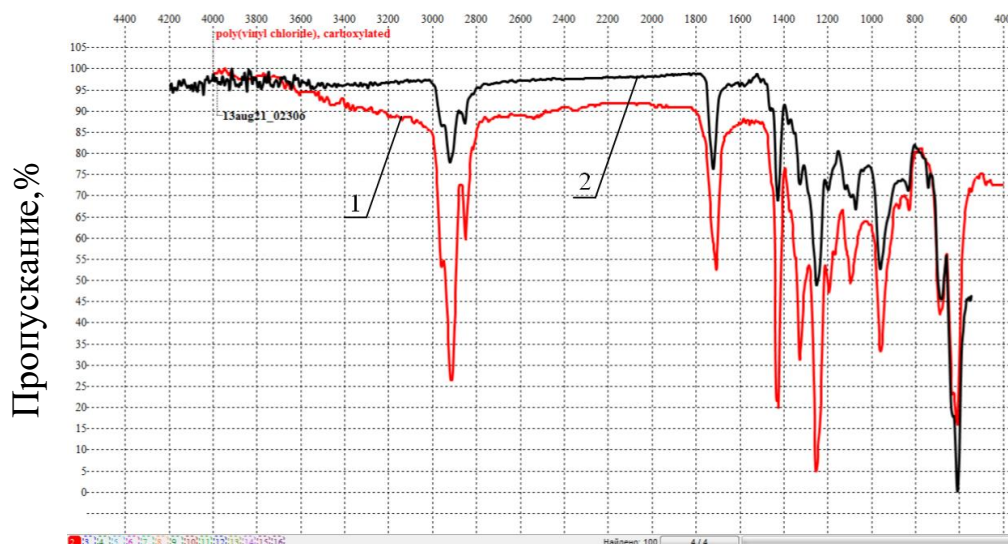
$\nu, \text{cm}^{-1}$ 

Рисунок 2.1 – ИК спектры поливинилхлорида и термоусадочной пленки поливинилхлорида: 1 – спектр поливинилхлорида (библиотека ИК спектров «Заир 3.5» сборка 821); 2 – спектр пленки

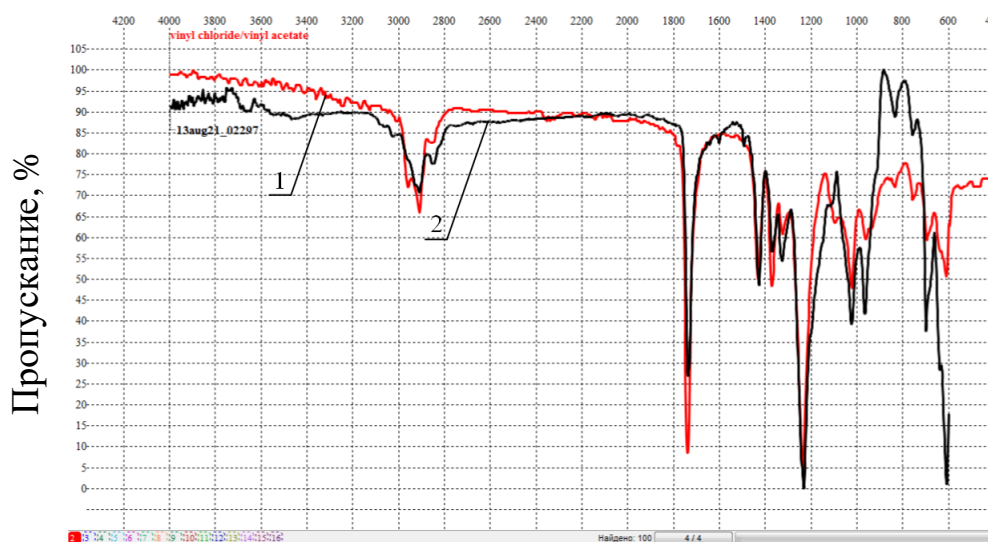
 $\nu, \text{cm}^{-1}$ 

Рисунок 2.2 – ИК спектры сополимера винилхлорида с винилацетатом и термоусадочной пленки сополимеров винилхлорида винилацетата: 1 – спектр сополимера винилхлорида и винилацетата (библиотека ИК спектров «Заир 3.5» сборка 821); 2 – спектр пленки

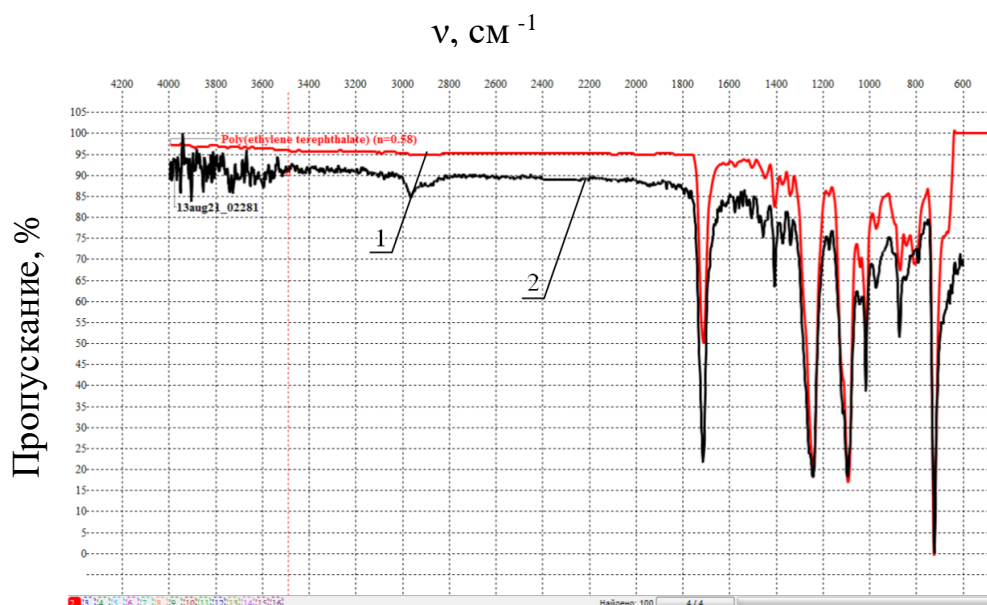


Рисунок 2.3 – ИК спектры полиэтилентерефталата и термоусадочной пленки полиэтилентерефталата: 1 – спектр полиэтилентерефталата (библиотека ИК спектров «Заир 3.5» сборка 821); 2 – ИК спектр пленки

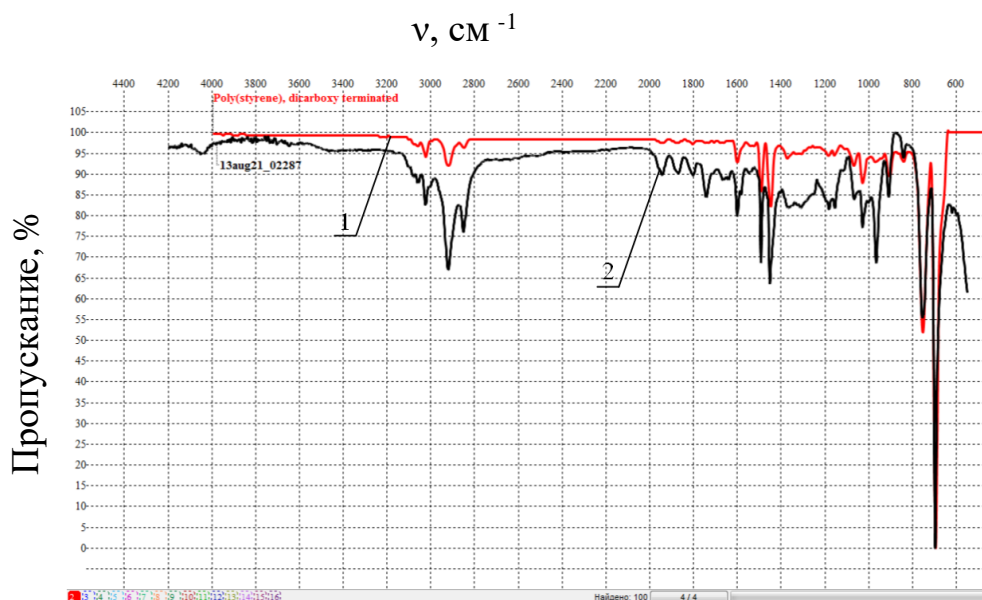


Рисунок 2.4 – ИК спектры полистирола и термоусадочной пленки полистирола: 1 – спектр полистирола (библиотека ИК спектров «Заир 3.5» сборка 821); 2 – ИК спектр пленки

### 2.1.2 Жидкости (растворители)

В качестве жидкостей (растворителей полимеров) использовали вещества, которые являются ингредиентами типографских печатных красок и лаков, имеют паспорта безопасности и допущены к применению в полиграфии (табл. 2.2).

Таблица 2.2 – Объекты исследования (растворители)

№	Вещество	T кип., °C	T воспл., °C	Класс опасности
1	тетрагидрофуран	66,0	250	3
2	циклогексанон	155,6	452	3
3	о-ксилол	144,4	450	3
4	бутанол–1	117,6	340	3
5	1–метокси–2–пропанол	120,2	287	3
6	толуол	110,6	480	3
7	этилацетат	77,1	427	4
8	бутилгликолят	171	238	3
9	2–метокси–1–метилэтилацетат	124	315	3
10	2–бутоксипропилацетат	192	340	3
11	2–метокси–пропилацетат	147	315	3

Паспорта безопасности перечисленных в таблице 2.2 растворителей представлены фирмой производителем "Heidelberg" [69].

## 2.2 Оборудование и методики выполнения измерений

### 2.2.1 Измерение усилия усадки пленок

Для изучения термомеханических свойств пленочных материалов с «памятью формы» использовали специально изготовленный лабораторный прибор и автоматизированный стенд для термоциклирования полимеров [70].

#### 2.2.1.1 Лабораторный прибор

Данный прибор позволяет проводить измерения силы усадки полимерной пленки с «памятью формы» при нагревании в жидком теплоносителе (воде) (рис. 2.5).

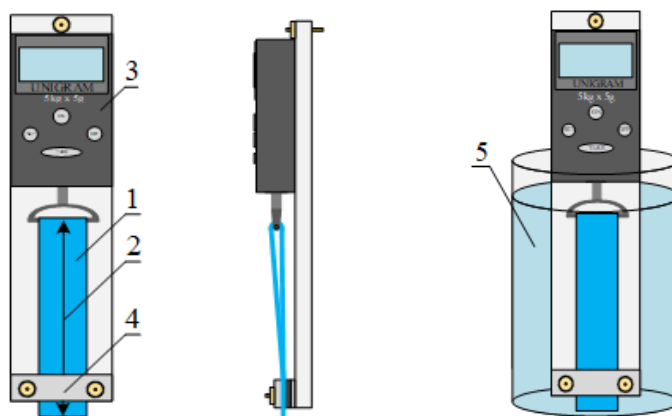


Рисунок 2.5 – Вид прибора в сборке для измерения усилия термоусадки пленочных образцов: 1 – термоусаживаемая пленка; 2 – направление усадки; 3 – электронный динамометр с кольцевым держателем образца; 4 – зажим для пленки (струбцина); 5 – емкость с теплоносителем (водой); 6 – термометр

Лабораторный прибор собран на базе динамометра с цифровой индикацией. На рисунке 2.5 показано, что на крюке динамометра перекидывается лентообразный образец, длина которого составляет от 100 мм, ширина – 10,0 мм, фиксация обоих концов пленки происходит под планкой 4. Для надежного сцепления с захватами устройства осуществляется плавление выступающих концов пленки термопласта с помощью пламени газовой горелки (концы пленки при нагреве увеличивают свою толщину и надежно фиксируются в нижнем зажиме). Таким образом, становится возможным оценить ту силу, которая возникает при нагревании термоусадочного материала.

Порядок операций следующий. Прибор, выведенный на нулевое значение усилия натяжения ленты, погружается в воду, разогретую до определенной температуры. Так как этот режим соответствует режиму теплового удара, практически мгновенно на индикаторе динамометра появляется значение силы, выраженное в ньютонах или в килограммах. После фиксации максимального значения силы натяжения пленки проводится расчет усадочного напряжения.

### **2.2.1.2 Автоматизированный стенд**

Автоматизированный стенд, обеспечивающий измерение силы натяжения пленок из материалов с «памятью формы» (рис. 2.6), является по существу малогабаритной разрывной машиной (РМ), которая позволяет осуществлять с постоянной скоростью нагревание материала с «памятью формы» потоком воздуха в изометрических условиях (с зафиксированной длиной) и измерять силу натяжения образцов при циклическом (программируемом) повышении и понижении их температуры в диапазоне 20÷300°С.

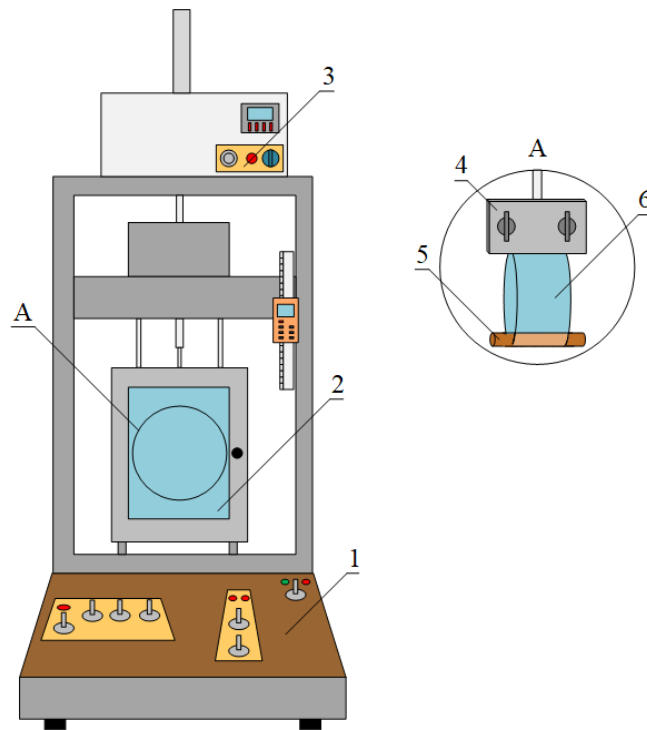


Рисунок 2.6 – Вид автоматизированного стенда и схема крепления образца пленки для измерения усилия термоусадки: 1 – панель управления; 2 – термокамера; 3 – блок управления нагревом; 4 – верхний держатель; 5 – нижний держатель; 6 – термоусаживаемая пленка

Порядок операций при испытании следующий: образец пленки сворачивается в форме кольца (6) и закрепляется внутри термокамеры, представляющей собой суховоздушный термостат. Термостат реализует нагревание и принудительную конвекцию воздуха, что позволяет с определенной скоростью изменять температуру газообразного теплоносителя. В процессе нагревания образца пленки происходит изменение силы в зависимости от температуры и скорости нагревания. Стенд позволяет получать более надежную информацию, так как изготовлен из материалов с минимальным коэффициентом теплового расширения и содержит устройство компенсации изменения длины зажимов при термоциклировании [71, 72].

### 2.2.2 Измерение тепловых характеристик

Для измерения тепловых характеристик образцов материалов был собран лабораторный стенд (рис. 2.7).

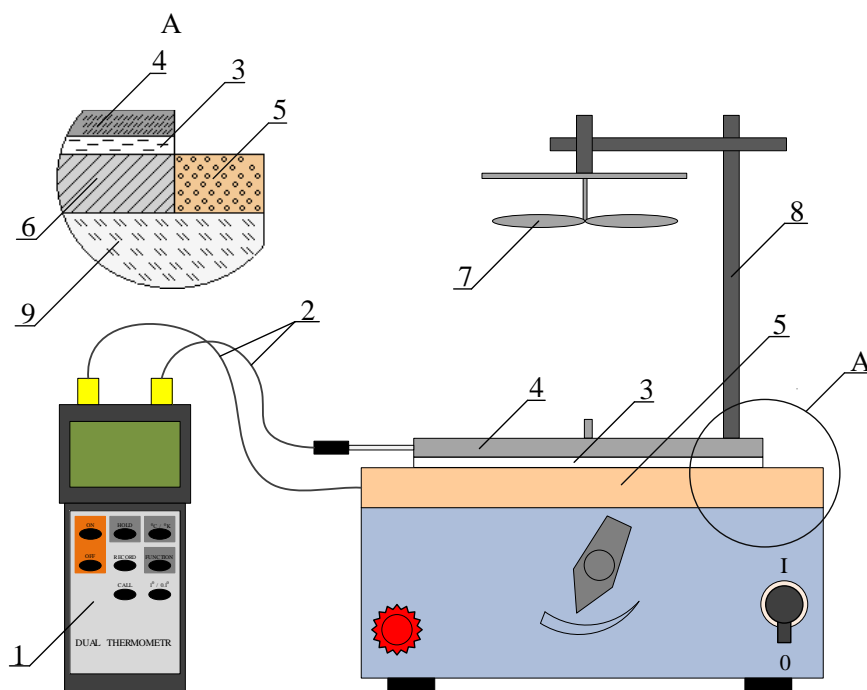


Рисунок 2.7 – Вид стенда в сборке: 1 – термометр; 2 – кабели термопар; 3 – образец тестируемого теплоизоляционного материала; 4 – металлическая крышка; 5 – теплоизолятор боковых поверхностей термоэлектрического нагревателя; 6 – плоский термоэлектрический нагреватель; 7 – вентилятор; 8 – штатив; 9 – тепловой экран корпуса; А – выносной элемент разреза стенда.

Лабораторный стенд состоит из плоского электронагревательного элемента, окруженного теплоизоляционным материалом (пенополистиролом) с боковых поверхностей. Термопарой, подключенной к мультиметру, производят замеры температуры нагревательного элемента  $T_n$ . Замеры температуры окружающей среды  $T_c$  осуществляются термопарой, подключенной к массивной прижимной крышке из алюминия, которая удерживает исследуемый образец так, чтобы он плотно прилегал к источнику тепла. Нагретый до  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  термоэлектрический нагреватель с плотно прижатым к нему образцом теплозащитного материала охлаждается

в движущемся воздухе. По температуре остывающего термоэлектрического нагревателя, измеряемой через равные промежутки времени  $\tau$ , оценивают темп охлаждения и вычисляют теплозащитные свойства материалов.

О теплозащитных свойствах полимерных материалов судят по тепловому сопротивлению « $R$ » или удельному тепловому сопротивлению « $\rho$ », а также по обратным характеристикам – коэффициенту теплопередачи « $K$ » или коэффициенту теплопроводности « $\lambda$ », определяемым по следующим формулам:

$$\lambda = Q \cdot h / S \cdot (T_1 - T_2), \quad [\text{Вт} / (\text{м К})], \quad (2.1)$$

$$K = Q / S (T_1 - T_2) = \lambda / h, \quad [\text{Вт} / (\text{м}^2 \text{ К})], \quad (2.2)$$

$$\rho = R / h = 1 / h \cdot K = 1 / \lambda, \quad [\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}], \quad (2.3)$$

$$R = S (t_1 - t_2) / Q = 1 / K, \quad [\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}], \quad (2.4)$$

где  $Q$  – мощность теплового потока, проходящего через материал, [Вт];  $h$  – толщина материала, [м];  $S$  – площадь материала, [м<sup>2</sup>];  $T_1$  и  $T_2$  – температура поверхности остывающего термоэлектрического нагревателя в моменты времени охлаждения 1 и 2 [К].

Тепловое сопротивление  $R$  показывает падение температуры в градусах при прохождении через 1 м<sup>2</sup> изделия данной толщины теплового потока в 1 Вт.

Коэффициент теплопередачи  $K$  определяет тепловой поток, проходящий через 1 м<sup>2</sup> изделия данной толщины при разности температур обеих поверхностей изделия в 1 К.

Удельное сопротивление  $\rho$  и коэффициент теплопроводности  $\lambda$  дают аналогичные характеристики, но для условного образца толщиной в 1 м.

### 2.2.3. Ускоренное климатическое старение

Для ускоренного климатического старения пленки под воздействием излучения и тепла УФ источника использовали лабораторный стенд, показанный на



рисунке 2.8. Стенд обеспечивает условия испытаний, соответствующие ГОСТ 28202-89 (МЭК 68-2-5-75) по варианту А [73].

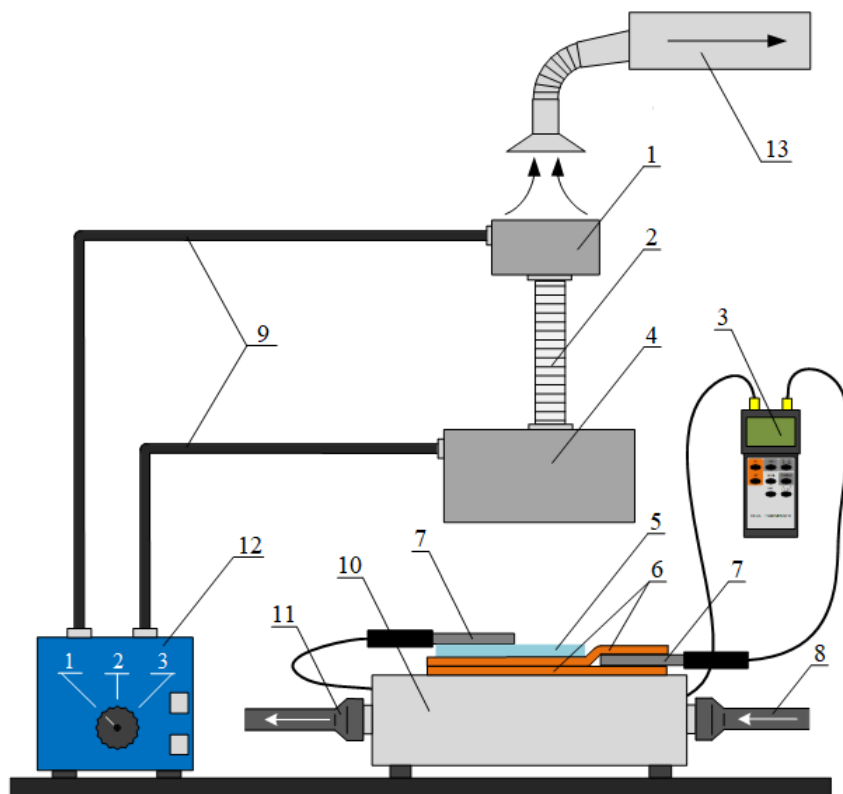


Рисунок 2.8 – Схема лабораторного стенда для ускоренных климатических испытаний: 1 – вентилятор; 2 – воздуховод (гофроорукав); 3 – термометр; 4 – УФ-излучатель; 5 – образец пленки; 6 – подложка (термостойкая ткань); 7 – датчик температуры (термопара); 8 – шланг подачи воды; 9 – электрокабель; 10 – термостат; 11 – шланг выпуска воды; 12 – пульт управления; 13 – вытяжная вентиляция

Образцы исследуемых пленок помещали на подложку (6) под источник ультрафиолетового излучения (4), потребляемая мощность которого обеспечивает плотность мощности облучения  $1120 \text{ Вт/м}^2$ . При облучении температура исследуемого образца поддерживается в диапазоне  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  за счет устройства водяного охлаждения (8, 11) подложки.

### 2.2.4 Оценка кристалличности полимерных пленок

Оценку фазового состава и распределения упругой энергии по сечению термоусадочных пленок из сополимеров винилхлорида осуществляли методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) [74–76]. Особенности применения этой методики к полимерам, находящимся в напряженно-деформированном состоянии, подробно рассмотрены в работах [53, 77–83].

Исследования термоусадочных пленок проводили на дифференциальном сканирующем калориметре "DSC 204 F1 Phoenix" фирмы "Netzsch" (Германия).

Принцип работы устройства следующий. В калориметре (рис. 2.9) расположены две измерительные ячейки: первая предназначена для размещения пустого тигля (1), тигля с эталонным образцом, близкого к измеряемому образцу по теплофизическим свойствам, вторая ячейка – для исследуемого образца (2). Измерительные ячейки сконструированы таким образом, чтобы воссоздавать одинаковые условия для исследуемого и эталонного образцов (используются одинаковые тигли, сенсоры (3), а также расстояние от нагревателя до сенсора).

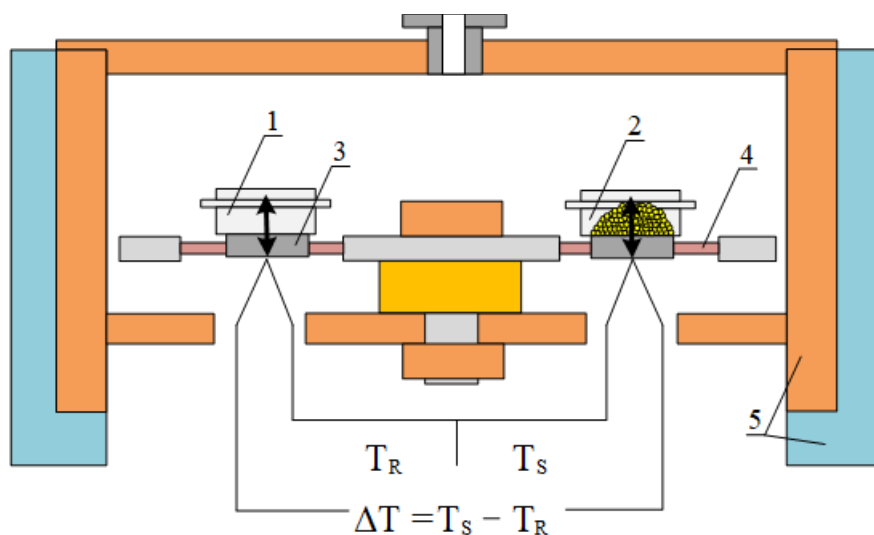


Рисунок 2.9 – Схема измерительной системы дифференциальной сканирующей калориметрии: 1 – эталон; 2 – перфорированный тигель с образцом исследуемого полимера; 3 – теплопроводящее основание; 4 – теплоизоляторы; 5 – программируемый термостат

Проведение калориметрических испытаний ориентированных пленок осуществляли следующим образом. Исходный образец пленки, высеченный штампом в форме нескольких микродисков диаметром 2 мм, суммировали массой  $10 \div 12$  мг, образцы укладывали в перфорированные алюминиевые тигли диаметром 5,0 мм. Тигель помещали в калориметр и нагревали до температуры, превышающей температуру плавления сополимера. Запись термограммы плавления сополимера при скорости нагревания тигля  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  с последующим охлаждением осуществляли в программе "NETZSCH Proteus<sup>®</sup> Software". При необходимости при помощи программы "NETZSCH Peak Separation" проводили преобразование экстремумов сложной формы на «кривые распределение Гауса» с определением наиболее вероятной  $T_{\text{пл}}$  кристаллов.

Для определения наличия и величины внутренних напряжений в термоусадочных пленках в поверхностном слое осуществляли его отделение и измельчение. Пленки закрепляли в оправке и микротомированием снимали стружку и собирали в тигель. Толщину слоя определяли путем измерения толщины пленки после снятия стружки.

Из образцов пленки с удаленным поверхностным слоем высекали штампом диски и укладывали в тигель для дальнейших исследований.

### **2.2.5 Методика определения морфологии поверхности**

Исследование морфологии поверхности интервалов термоусадочных пленок, не обработанных и обработанных прессом горячего тиснения, проводили на атомно-силовом микроскопе NanoScope III A (производство Veeco Instruments (США)). В качестве зондов использовали кантилеверы из поликристаллического кремния с монокристаллическим кремниевым острием Etalon HA HR (НТ-МДТ, Россия) с номинальной резонансной частотой 380 кГц и силовой константой 34 Н/м. Силовую константу кантилеверов определяли с помощью ПО микроскопа.

### 2.2.6 Методика определения сорбции жидкости запечатываемой поверхностью листов и пленок «Сорбция по методу Кобба»

С целью физического моделирования процесса кратковременного взаимодействия растворителей и материала с «памятью формы» разработана методика точной фиксации времени контакта и размеров образцов термоусадочной пленки (изометрический режим набухания и растворения) [37, 84].

Сущность метода заключается в определении массы растворителя, поглощенной поверхностью полимера, при одностороннем контакте испытуемой стороной полимера в течение установленного времени, по разности взвешивания до и после смачивания.

В массивную банку из толстого стекла (рис. 2.10, «А») закладывали образец термоусадочной пленки в форме круга диаметром 110 мм. Банку закрывали герметичной крышкой с зажимом (рис. 2.10, «Б») и переворачивали (рис. 2.10, «В») на время от 1 до 10 минут. Так как теплоемкость жидкости, банки достаточно велика, это обеспечивает постоянную температуру во время набухания полимера (от 1 до 10 минут). Для поддержания температуры растворителя после каждого испытания массивную банку с раствором помещали в резервуар водяного термостата (бани).

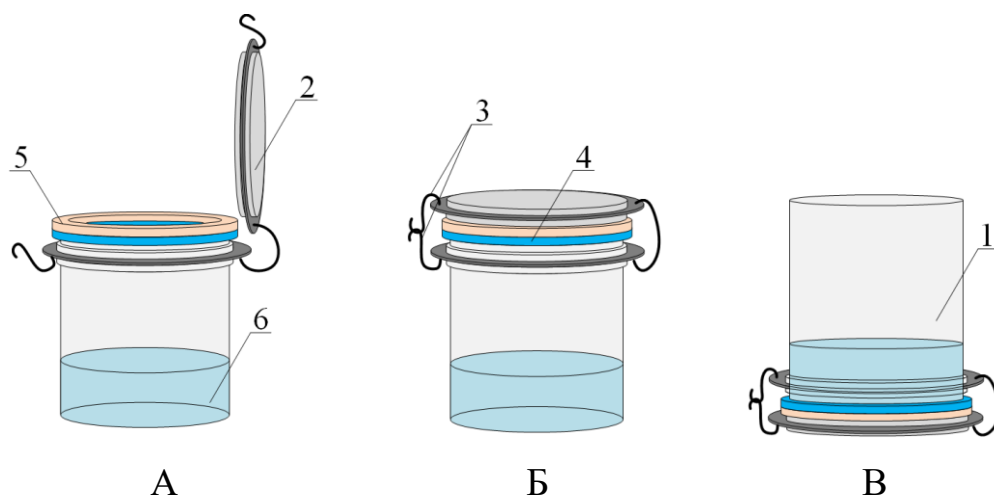


Рисунок 2.10 – Схема исследования одностороннего воздействия растворителя на одну поверхность пленки. 1 – массивная стеклянная банка;

2 – герметичная крышка; 3 – зажим; 4 – термоусадочная пленка;  
5 – кольцеобразный уплотнитель; 6 – растворитель (водный раствор)

По истечению установленного времени воздействия растворителя на одну поверхность полимера при постоянной температуре массивную банку переворачивали в исходное положение. После снятия крышки из банки извлекали исследуемый образец, который погружали в емкость с дистиллированной водой для мгновенного удаления растворителя с поверхности пленки. Таким образом, осуществляли физическое моделирование кратковременного контакта растворителя при реализации способа нанесения раствора на одну поверхность пленки на промышленном печатном оборудовании в производстве упаковки с тактильной маркировкой.

### **2.2.7 Методика приготовления макромоделей (образцов) интервальных материалов с «памятью формы»**

Для проведения входного контроля разработана методика, которая позволяет моделировать физические и теплофизические свойства интервальных материалов на образцах с достаточно большими габаритами. Для приготовления модельных образцов интервальных материалов с «памятью формы» разработана и сконструирована специализированная теплоизолирующая оснастка (рис. 2.11) [37].

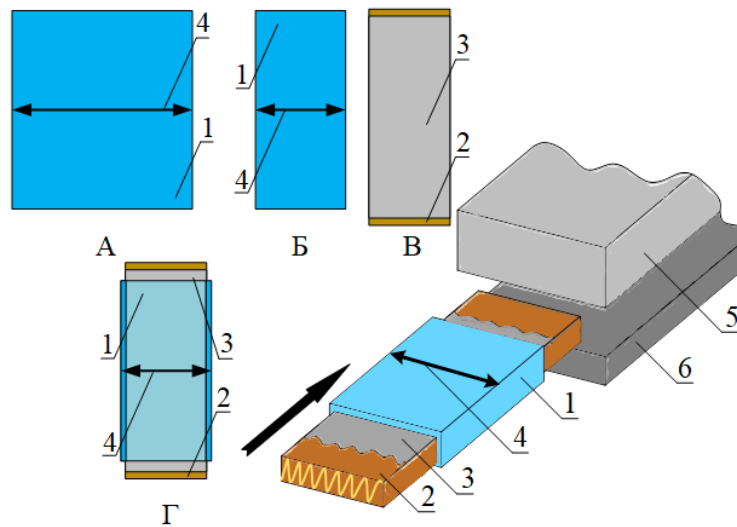


Рисунок 2.11 – Теплоизолирующая оснастка для фиксации размеров образца.  
 1 – термоусадочная пленка; 2 – жесткая подложка; 3 – зеркальная фольга; 4 – направление усадки; 5 – горячая плита (штамп); 6 – холодная плита

На рисунке 2.11 изображен процесс изготовления теплоизолирующей оснастки для получения модели интервального материала. Брали исследуемый образец полимерной пленки (тип «А»), из которого путем сваривания формировали рукавный (цилиндрический) образец (тип «Б»). Под изготовленный рукав вырезали жесткую подложку, на которую приклеивали металлизированную фольгу (тип «В»), после чего приготовленную подложку вставляли внутрь рукава (тип «Г»).

Для приготовления модельных образцов интервальных материалов с «памятью формы» в положении, показанном на рисунке, подложка вместе с пленкой подается внутрь пресса горячего тиснения, разогретого до температуры, превышающей температуру стеклования пленкообразующего полимера на  $20 \div 50^\circ\text{C}$ . Жесткая подложка в момент термообработки защищает обрабатываемый образец материала от усадки и обеспечивает изометрический режим.

Т. к. в прессе для тиснения нагреванию подвергается только верхняя плита, после кратковременного теплового воздействия получали образец, обработанный только с одной стороны. После изометрической термообработки верхняя сторона призматического образца используется как макромодель модифицированного интервала в дальнейших исследованиях.

## Выводы по главе 2

Для обоснования и обеспечения достоверности воспроизводимости результатов в исследовании целесообразно использовать термоусадочные полимерные пленки разного химического состава, произведенные на отечественных и зарубежных предприятиях по технологии двухстадийной ориентации с контактным охлаждением в напряженно-деформированном состоянии.

Для измерения усилия термоусадки в материалах с «памятью формы», возникающего в термоусадочных полимерных пленках при общей усадке, а также определения доли свободной усадки необходимо создание и использование специальных лабораторных приборов и стендов.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии позволяет исследовать напряженно-деформированное состояние пленочных материалов с «памятью формы», точно оценить степень кристалличности и температуру стеклования.

Методом измерения тепловых характеристик можно получить и сравнить параметры теплоизолированных свойств различных полимерных и композитных материалов, необходимых для тепловой изоляции деталей штампа, предлагаемого для тактильной маркировки материалов с «памятью формы».

Для изучения долговечности полученной тактильной маркировки на материалах с «памятью формы» целесообразно воспользоваться методикой ускоренного испытания на климатическое старение под действием УФ источников света со спектром излучения, близким к солнечному свету.

Для изучения процесса кратковременного взаимодействия растворителей и материала с «памятью формы» целесообразно воспользоваться полиграфической методикой одностороннего набухания листов «по методу Кобба».

Для изучения механических и теплофизических свойств интервалов материала с «памятью формы» необходимо разработать методику приготовления макроделей частей интервальных материалов с «памятью формы».

## Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 3.1 Интервальные материалы «с памятью формы»

Прежде чем перейти к описанию особенностей тактильной маркировки, получаемой на материалах с «памятью формы», рассмотрим основное понятие – «интервальные материалы». Это понятие было введено сравнительно недавно и относится к технологии маркировки полиграфической продукции и гибкой упаковки.

Интервальные запечатываемые материалы – это анизотропные полимерные пленки с макроскопически неоднородной структурой, локальная усадка которых в каком-либо (по меньшей мере в одном) направлении не является постоянной величиной, а монотонно или скачкообразно увеличивается или уменьшается, т. е. имеет постоянный или переменный по знаку и величине градиент внутренних напряжений, обуславливающий неоднородную деформацию (усадку) при нагревании [85].

Интервальные термоусадочные пленки могут быть получены двумя способами: путем механической деформации (ориентированной вытяжки) локальной области пленки из аморфно-кристаллического термопласта в «холодном» состоянии или путем термической обработки механически ориентированной пленки, которая уже обладает «памятью формы» [85].





Рисунок 3.1 – Варианты применения интервальных пленок с памятью формы для защиты полиграфической продукции и упаковки: 1 – штриховое кодирование; 2 – искажение регулярных изображений; 3 – тактильно-рельефная маркировка

Интервальные пленочные материалы предложено использовать в технологии защиты полиграфической продукции путем печати на них изображений штрихового кода, полностью или частично совпадающих с размерами интервалов [86, 87].

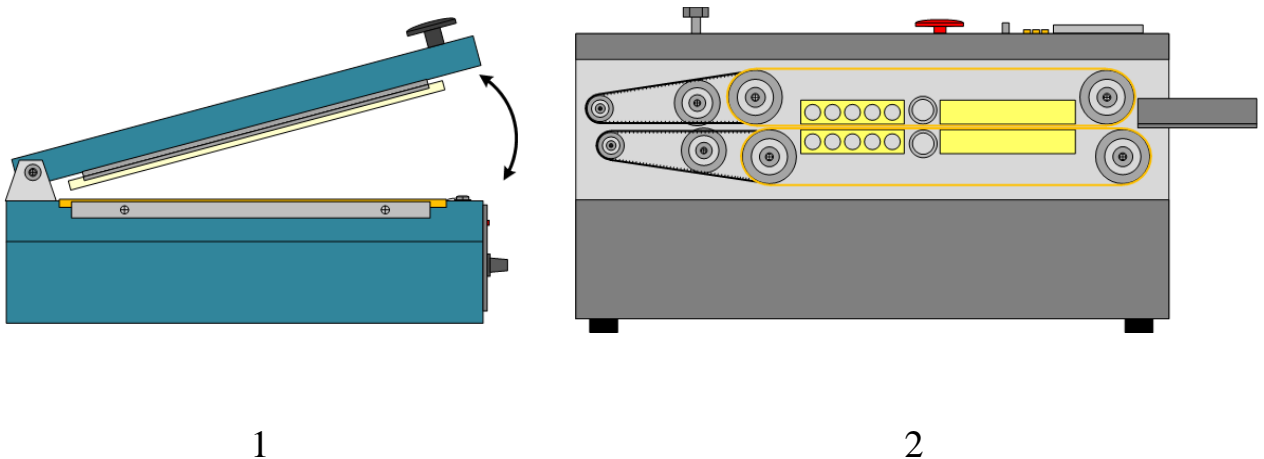
На рисунке 3.1 показаны отпечатки штрихового линейного кода и двумерного QR-кода (1) на интервальной пленке с «памятью формы» [88], которые после термообработки меняют габаритные размеры либо всего отпечатка целиком, либо той его части, которая при печати приходится на интервал.

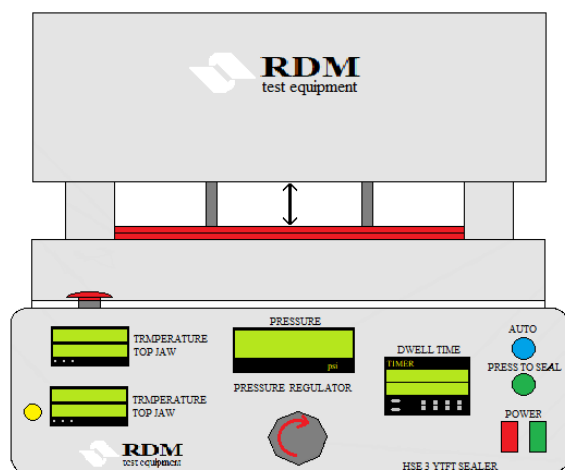
Справа показаны варианты искажения регулярных изображений (2), нанесенных полиграфическим способом на интервальные материалы [89]. Если на пленку нанесен рисунок в виде параллельных полос либо каких-то чередующихся изображений (в данном случае регулярное изображение – растровое, с круглой точкой), то после термоусадки происходят различные искажения изображений, которые сразу же проявляются и могут быть зафиксированы визуально. Нанесение подобных знаков и использование интервальных пленок позволяет создавать новые публичные (визуальные) средства проверки подлинности упаковки [1].

Внизу изображен рельефно-тактильный вариант (3) использования интервальных материалов [39, 90–92], который является предметом исследования в данной квалификационной работе.

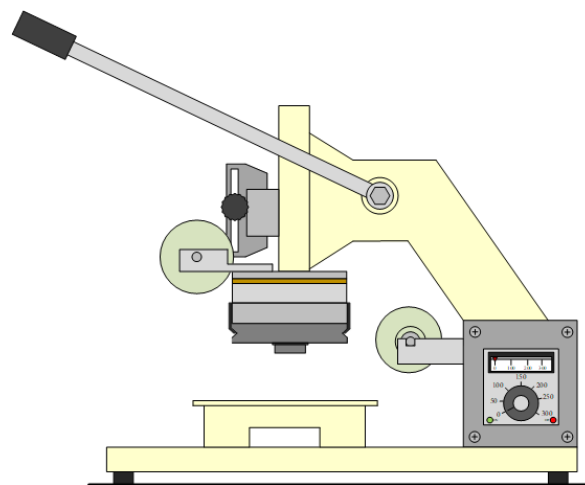
### 3.2 Оборудование для приготовления образцов интервальных пленочных материалов с «памятью формы»

Интервальные пленочные материалы с «памятью формы» в лабораторных условиях получают методом локальной термообработки термоусадочных материалов на различном по конструкции оборудовании, позволяющем проводить быстрый нагрев полимерного материала до температуры плавления кристаллической фазы или выше температуры стеклования (рис. 3.2).





3



4

Рисунок 3.2 – Вид оборудования применяемого для термообработки материалов с «памятью формы»: 1 – ручной (импульсный) сварочный аппарат «Impulse sealer PFS-200»; 2 – автоматический роликовый, конвейерный сварочный аппарат «Hualian FRB-770I»; 3 – автоматический сварочный аппарат «RDM test equipment»; 4 – пресс горячего тиснения «BW-1600» [93]

Термообработка пленок происходит за счет кратковременной контактной теплопередачи энергии от нагревательного элемента пленке, обеспечивающей повышение ее температуры выше температуры стеклования пленкообразующего полимера на  $20 \div 50^\circ\text{C}$ . Представленное на рисунке 3.2 оборудование для сварки, штамповки и тиснения позволяет осуществлять термообработку материалов с «памятью формы», создавая тем самым локальные участки на материале (интервалы) за счет программирования температуры (зависящей от химического и фазового состава материала) и создаваемого давления.

### 3.3 Конструирование штампа для локальной термообработки материала с «памятью формы»

Получение интервальных материалов с «памятью формы» с использованием промышленного оборудования для сварки, применяемого в упаковочном производстве, – простой и малозатратный способ. Однако получаемая геометрия интервалов на материалах с «памятью формы» (рис. 3.3) довольно скудная, легко воспроизводима и не может гарантировать защиту полиграфической продукции от подделки. Рабочий элемент нагревателей сварочного оборудования выполнен в форме прямой полосы различной ширины.

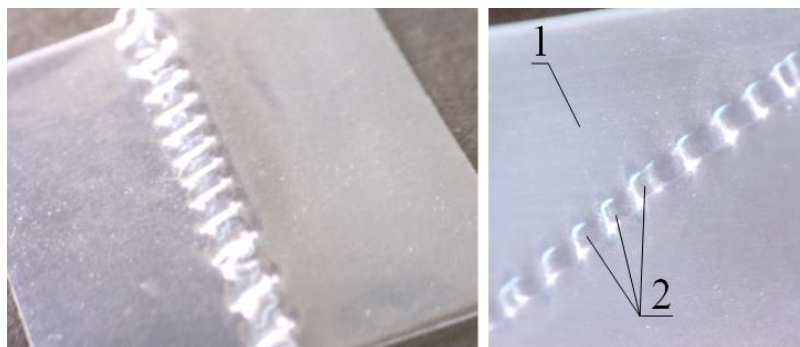


Рисунок 3.3 – Тактильная маркировка в виде прямой полосы: 1 – термоусадочная пленка поливинилхлорида; 2 – тактильная маркировка

Попытки получения более сложных и различных по конфигурации геометрических форм маркировки за счет разнообразия штампов осуществляли на прессе горячего тиснения.

Проблема, которая возникла в процессе термообработки материалов с «памятью формы», заключалась в том, что существующие штампы для горячего тиснения не подходят для данного способа получения интервалов, так как в процессе локальной термообработки происходила преждевременная усадка (коробление) всей пленки. Коробление появлялось в местах, которые непосредственно прилегают к участкам (интервалам), подвергаемым нагреванию под давлением (рис. 3.4).

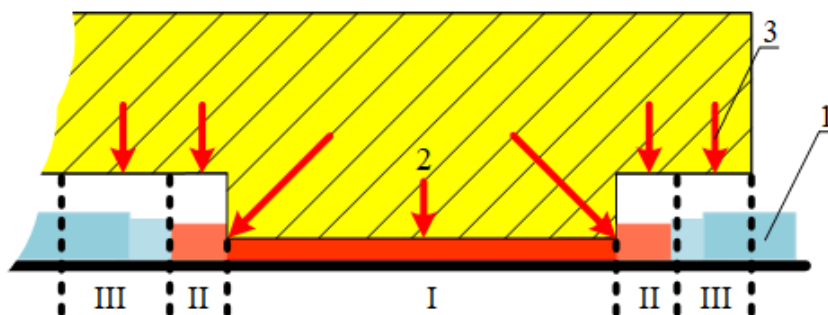


Рисунок 3.4 – Негативный эффект коробления пленки под штампом горячего тиснения: 1 – термоусадочная пленка; 2 – формирующий элемент штампа; 3 – «пробельный элемент штампа». I – термостабилизируемая зона (интервал); II – переходная зона; III – зона возможной термоусадки пленки [86]

На рисунке 3.4 схематично изображен контакт штампа на пленке. Коробление пленки обусловлено конструкцией стандартного металлического штампа, применяемого в упаковочном производстве для тиснения полиграфической продукции. Глубина пробельных элементов штампа, как правило, составляет от 1,5 до 2,0 мм, поэтому при термообработке термоусадочной пленки тепло, излучаемое формирующими и пробельными элементами штампа в момент контакта, распространяется и на свободные участки пленки, которые не контактируют с нагретым штампом. Это излучение является причиной негативного эффекта коробления пленки.

Для решения данной проблемы были изготовлены и испытаны макеты штампов с различной глубиной пробельных элементов (табл. 3.1), тепловое излучение которых позволяет уменьшить коробление пленки.

Таблица 3.1 – Результаты испытания макетов штампов с различной глубиной пробельных элементов

№	Глубина пробельных элементов, мм	Коробление (деформация) участков пленки
1	15,0	Нет
2	12,0	Нет
3	10,0	Нет
4	8,0	Да/Нет
5	6,0	Да
6	4,0	Да

По результатам испытаний макетов, представленным в табл. 3.1, можно сделать вывод о том, что глубина пробельных элементов металлического штампа горячего тиснения, предназначенного для термообработки материалов с «памятью формы», должна составлять не менее 10 мм (рис. 3.5).

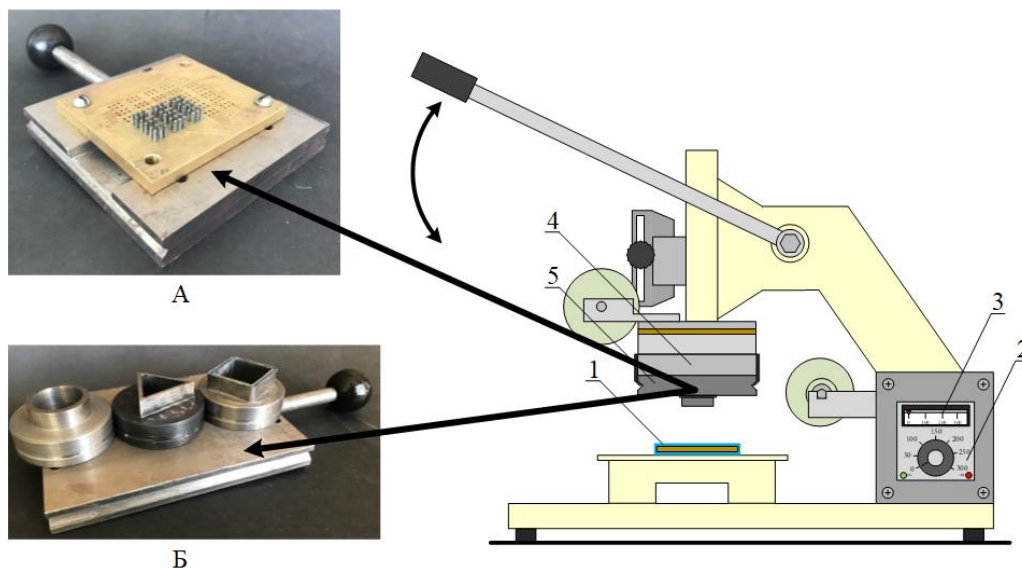


Рисунок 3.5 – Действующие макеты штампов прессы горячего тиснения для локальной термообработки: 1 – термоусаживаемая пленка в оправке; 2 – блок управления; 3 – индикатор температуры; 4 – нагревательная плита; 5 – штамп. А – штамп для «точечной» маркировки; Б – разновидность штампа с различной геометрией для «линейной» маркировки

На рисунке 3.5 представлены макеты штампов, изготовленных из латуни марки «ЛС-59» и стали марки «20» [95, 96], которые позволяют получать интервальные материалы с «памятью формы». Штамп (рис. 3.5, «А») выполнен в виде «гребенки» с цилиндрическими нагревательными элементами, которые имеют форму круга в сечении [97]. Техническое решение, запатентованное [97] и примененное при изготовлении штампа, позволяет получить маркировку в виде текста, выполненную шрифтом Брайля. Для получения на этикетках тактильных символов с различной геометрией изготовлено несколько штампов со съёмными тиснящими элементами различной конфигурации (рис. 3.5, «Б»).

В ходе испытания штампов было выявлено, что в процессе термообработки термоусадочных пленок прессом горячего тиснения в местах соприкосновения

штампа с пленкой происходят изменения оптических свойств, изменяется прозрачность (рис. 3.6).

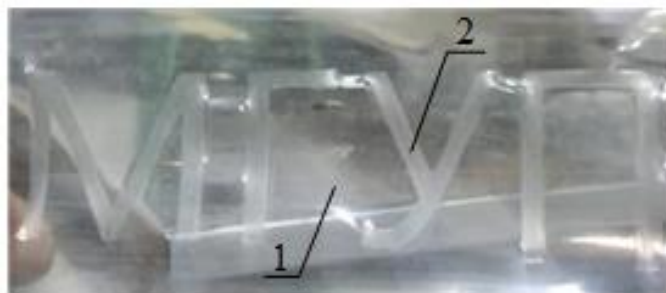


Рисунок 3.6 – Образец термоусадочной пленки поливинилхлорида после обработки штампом: 1 – термоусаживаемая пленка; 2 – зона с оптическими изменениями

С помощью методов атомно-силовой микроскопии было выявлено изменение микрогеометрии поверхности исследуемых термоусадочных пленок в местах изменения оптических характеристик (прозрачности) (рис 3.7, 3.9) в результате модификации поверхности пленок путем воздействия на пленку прессом горячего тиснения.

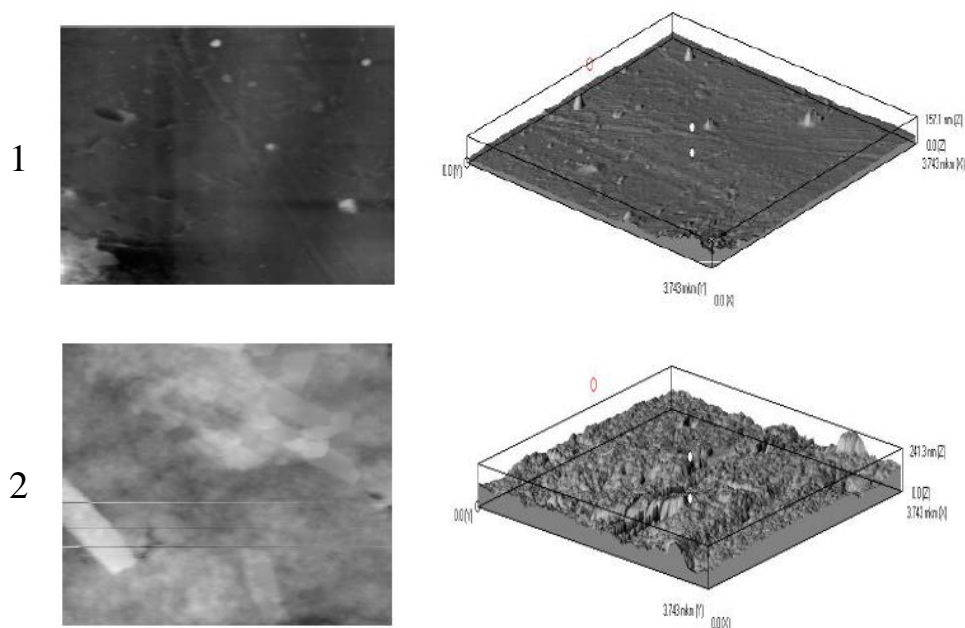


Рисунок 3.7 – 2D и 3D микрофотографии поверхности полимерных пленок на основе ПЭТФ при различных режимах обработки:  
1 – исходная; 2 – термообработанная



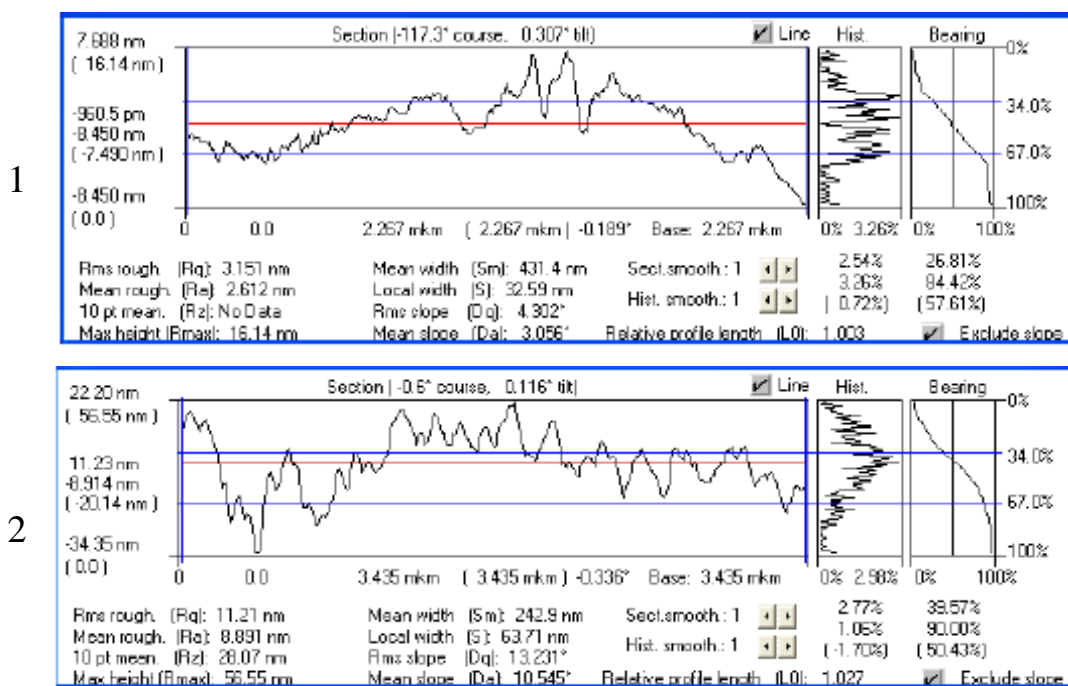
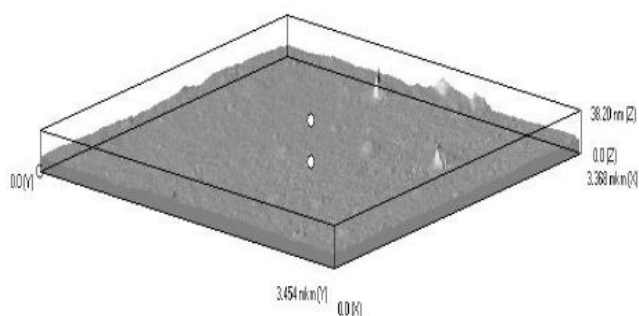
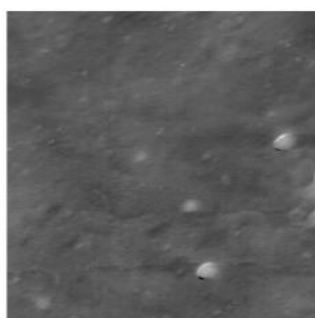


Рисунок 3.8 – Профилограммы полимерных пленок на основе ПЭТФ при различных режимах обработки: 1 – исходная; 2 – термообработанная

Таблица 3.2 – Параметры шероховатости ПЭТФ

Характеристика поверхности	Наименование пленок	
	ПЭТФ исх.	ПЭТФ обр.
Ra, нм	3,151	11,21
Rq, нм	2,612	8,891
Rz, нм	–	28,07
Rmax, нм	16,14	56,55
Sm, нм	431,4	242,9
S, нм	32,59	63,71
Dq, °	4,302	13,231
Da, °	3,056	10,545
Lo, нм	1,003	1,027

1





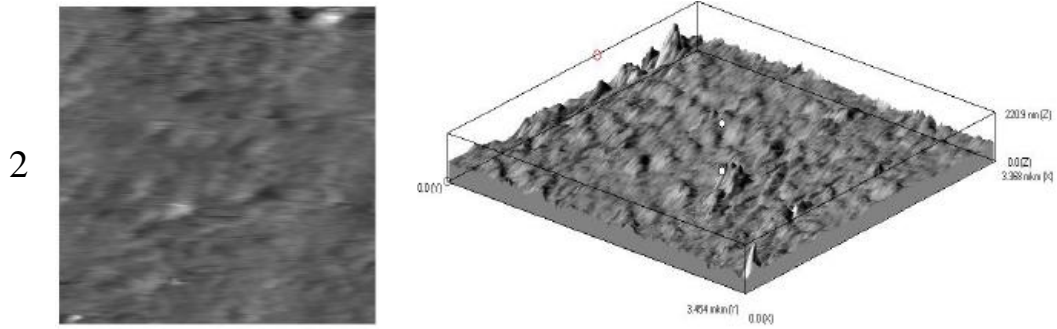


Рисунок 3.9 – 2D и 3D микрофотографии поверхности полимерных пленок на основе ПВХ при различных режимах обработки:

1 – исходная; 2 – термообработанная

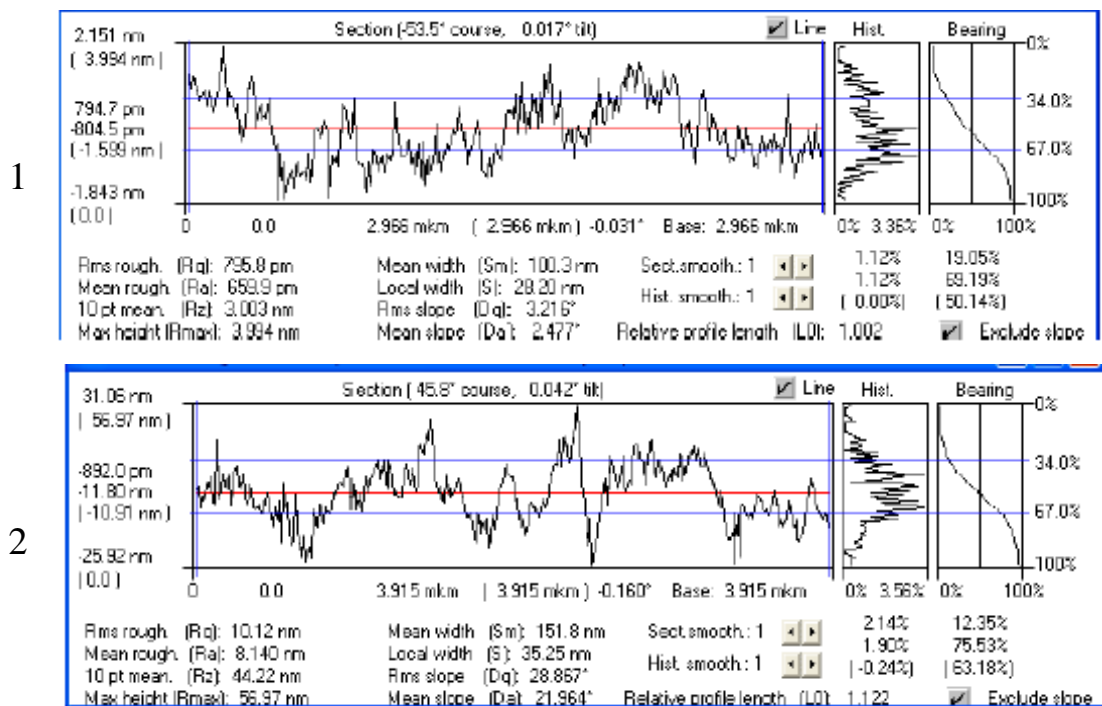


Рисунок 3.10 – Профилограммы полимерных пленок на основе ПВХ при различных режимах обработки: 1 – исходная; 2 – термообработанная

Таблица 3.3 – Параметры шероховатости ПВХ

Характеристика поверхности	Наименование пленок	
	ПВХ исх.	ПВХ обр.
Ra, нм	0,796	10,12
Rq, нм	0,660	8,140
Rz, нм	3,003	44,22
Rmax, нм	3,994	56,97
Sm, нм	100,3	151,8

$S, \text{ нм}$	28,20	35,25
$Dq, ^\circ$	3,216	28,867
$Da, ^\circ$	2,477	21,964
$Lo, \text{ нм}$	1,002	1,122

Полученный после термообработки штампами интервальный полимерный материал с «памятью формы» после аппликации и термоусадки на таре дает различные по высоте, форме и расположению на плоскости тактильные знаки (метки) (рис. 3.11).

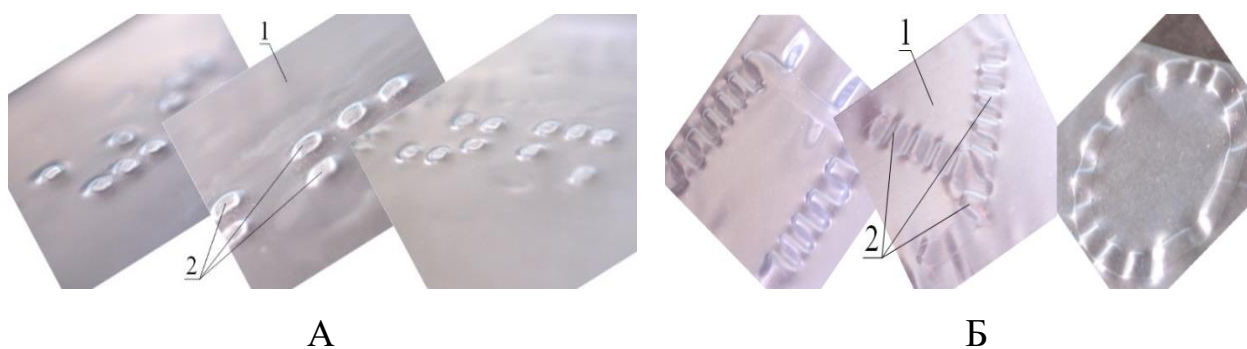


Рисунок 3.11 – Вид рельефной маркировки: 1 – термоусадочная пленка; 2 – рельефная маркировка. А – точечная рельефная маркировка (пленка ПВХ); Б – линейная рельефная маркировка с различной геометрией (пленка ПЭТФ)

На рисунке 3.11, «А» представлены лабораторные образцы пленки с «памятью формы» с точечной маркировкой. Рельефные символы по размеру и расположению могут соответствовать буквам шрифта Брайля. Такая тактильная маркировка позволяет донести до людей, не обладающих достаточным зрением, информацию о товаре, ручном инструменте, поручнях, дверях и т. п. Линейная маркировка (рис. 3.11, «Б»), которая имеет различную конфигурацию, может быть использована для идентификации оболочек различных коммуникаций (кабелей, трубопроводах, фитингов) в сложной технике, на транспорте, в градостроительстве, в нефтяной и газовой промышленности.

### 3.3.1 Теплоизоляция пробельных элементов штампа для тактильной маркировки

Для того чтобы ликвидировать или снизить до минимума негативное влияние тепловых излучений пробельных элементов штампа и избежать деформации (коробления) материала с «памятью формы» при термообработке штампом горячего тиснения, предложено путем термоизоляции пробельных элементов. Для решения этой задачи необходимо подобрать материалы с низкой теплопроводностью и высокой термостабильностью.

Термоизоляция пробельных элементов штампов для горячего тиснения материалов с «памятью формы» важна, так как большое количество материалов, подвергнутых термообработке в температурном диапазоне тиснения, самопроизвольно деформируются и вследствие этого коробятся. Особенно подвержены самопроизвольной деформации термоусадочные материалы, пленки [98] и этикетки [99], используемые в упаковочном производстве, а также применяемые в машиностроении и авиации термоусадочные, электроизоляционные оболочки и коммуникационные полимерные трубки [92].

При выборе и испытании свойств теплоизоляционных материалов использовали штамп, который позволяет выполнять различный набор текста шрифтом Брайля [97]. При разработке штампа были учтены недостатки и конструктивные особенности стандартных штампов, применяемых при тиснении полиграфической продукции в упаковочном производстве [94]. Негативное влияние теплового потока, исходящего от формующих элементов штампа, на материал с «памятью формы» уменьшили путем размещения слоя теплоизоляции на пробельных элементах (рис. 3.12). Теплозащитные материалы (4) экранируют штамп, но оставляют неизолированными формующие элементы (2), контактирующие с термоусадочной пленкой (3).

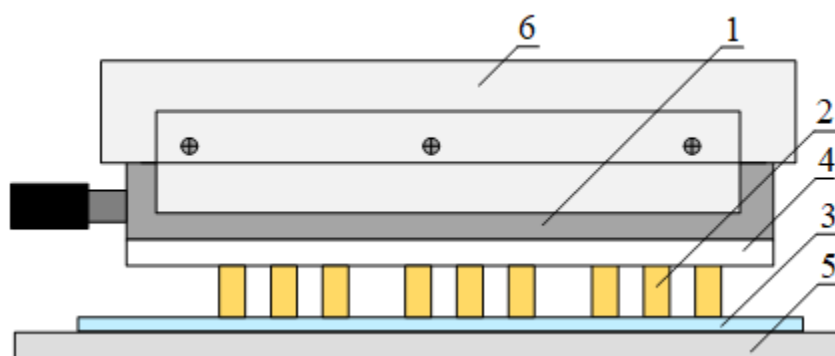


Рисунок 3.12 – Схема штампа горячего тиснения с теплоизолированными пробельными элементами: 1 – основание штампа; 2 – тиснящий элемент; 3 – термоусадочная пленка; 4 – теплозащита пробельных элементов; 5 – нижняя (холодная) плита прессы; 6 – нагревательная плита [100]

В качестве материалов, известных своими теплоизолирующими свойствами, использовали различные по механизму теплозащиты нетканые материалы из синтетических волокон: металлизированную пленку полиэтилентерефталата, алюминиевую фольгу, термостойкую арамидную ткань марки "Flame Fort w 280" [101] и пленку пенографита.

Для выяснения эффективности влияния теплозащитных материалов на тепловой поток, исходящий от пробельных элементов штампа к пленке, использовали методику измерения тепловых характеристик (раздел 2.2.2), результаты испытаний представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Теплозащитные характеристики экранов из различных органических и неорганических листовых материалов

№	Материал	h, мкм	m, с <sup>-1</sup>	R <sub>0</sub> , м <sup>2</sup> К/кВт	ρ, мК/Вт
1	Фольга алюминиевая	3	0,005	140	4700
2	Пленка пенографита	42	0,006	110	2700
3	Пленка металлизированная	2	0,007	100	53000
4	Пленка металлизированная 3 слоя	6	0,007	100	17000
5	Суровая термостойкая ткань*	61	0,008	90	1540

6	Полотно нетканое игло-пробивное**	232	0,009	80	350	
7	Нетканое полотно «Спанбонд»***	Белый	43	0,009	80	1940
8		Прозрачный	15	0,008	100	6360
9		Прозрачный (3-и слоя)	45	0,008	100	2150
10		Черный	38	0,008	90	2300

\* из смеси волокон полиарилата и нержавеющей проволоки

\*\* из смеси волокон полипропилена

\*\*\* из волокон полипропилена

Данные, приведенные в таблице 3.4, свидетельствуют о том, что величина удельного теплового сопротивления металлизированной пленки полиэтилентерефталата является максимальной среди образцов, подвергавшихся исследованию, и составляет 53000 мК/Вт.

Теплозащита металлизированной пленки полиэтилентерефталата обеспечивается отражением теплового потока от зеркального слоя алюминия. Подтверждением этому являются данные измерения и сравнения теплового сопротивления трех слоев металлизированной пленки с монопленкой (строки 3 и 4 табл. 3.4). При этом тепловое сопротивление материала при разных толщинах одинаково и составляет 100 м<sup>2</sup>К/кВт.

Результат тактильной маркировки материала с «памятью формы» с использованием тепловой защиты штампа однократного применения, изготовленного из металлизированного полиэтилентерефталата, показан на рисунке 3.13.

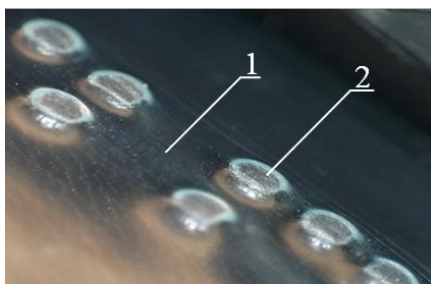


Рисунок 3.13 – Фрагмент тактильной маркировки: 1 – термоусадочная пленка поливинилхлорида; 2 – тактильный элемент символа шрифта Брайля

Представленная на рисунке 3.13 пленка из поливинилхлорида с тактильной маркировкой полностью соответствуют европейскому стандарту рельефно-точечных символов шрифта Брайля [102]. Таким образом, теплозащитный экран из металлизированного полиэтилентерефталата предотвратил преждевременную усадку пленки из полимера с «памятью формы» в процессе маркировки прессом горячего тиснения и тем самым обеспечил оптимальные условия проведения процесса изометрической термообработки.

### **3.4 Физическое моделирование и исследование процесса получения интервальных пленочных материалов изометрической термообработкой термоусадочных пленок**

Для того чтобы правильно воспроизвести тактильную маркировку и определить, какой режим тепловой обработки является оптимальным для получения нужного рельефа, на этикетках и оболочках, которые плотно (с усилием сжатия) облегают тару и имеют достаточные для тактильного определения габариты точек или линий, необходимо проводить входной контроль, т. е. поисковые эксперименты с каждой новой партией термоусадочной пленки.

Тактильная маркировка может иметь различную геометрию: точки шрифта Брайля или различные изображения сложной формы. Изучение свойств термостабилизированных интервалов термоусадочной пленки не представляется возможным, т. к. размеры получаемых термостабилизированных интервалов малы, их площадь составляет: для точечной маркировки –  $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ , для линейной маркировки – не более  $3 \div 5 \text{ см}^2$ .

Для физического моделирования и исследования процесса получения интервальных пленочных материалов с «памятью формы» используется методика, описанная в разделе 2.2.7, по которой изготавливаются макромодели

термостабилизированных интервалов термоусадочных пленок с модифицированной структурой (рис. 3.14).

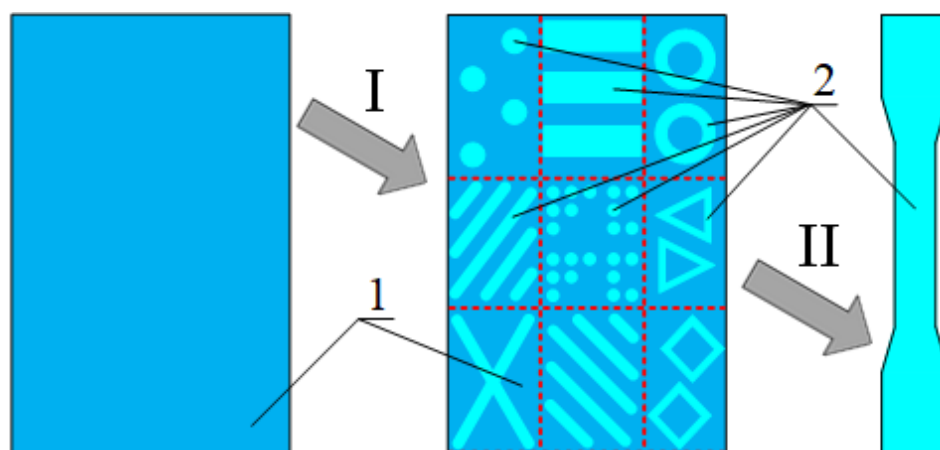


Рисунок 3.14 – Схема получения макромодели интервального материала из термоусадочных пленок, термопластичных полимеров: 1 – макромодель интервалов со структурой термоусадочной пленки промышленного производства; 2 – макромодель термостабилизированных интервалов термоусадочных пленок с модифицированной структурой

На рисунке 3.14 изображен процесс изготовления макромодели термостабилизированных интервалов термоусадочных пленок с модифицированной структурой. Для получения макромодели по методике, описанной в разделе 2.2.7, из полотна термоусадочной пленки путем сваривания формируют кольцеобразный рукав, внутрь которого помещается жесткая подложка (она выполняет защитную функцию при термообработке, предотвращая усадку и обеспечивая изометрический режим). После чего подложка вместе с пленкой подвергаются тиснению при разной температуре и разном времени выдержки под давлением плоским штампом.

Т. к. в прессе горячего тиснения нагреванию подвергается только верхняя плита (к которой крепится штамп), то после кратковременного теплового воздействия получали образец, обработанный только с одной стороны. После изометрической термообработки верхняя сторона призматического образца используется как макромодель модифицированного интервала. Так называемый

изометрический режим термообработки реализуется не в микро- (миниатюрном), а в макроскопическом варианте, полученные образцы имеют площадь 160 см<sup>2</sup>.

### **3.5 Испытание макромоделей интервалов пленок**

Полученные образцы макромоделей интервала пленки с «памятью формы» (раздел 3.4) подвергаются испытаниям по методикам, описанным в разделе 2.2.1: образцы пленки разрезаются на полоски размером 10 x 80 мм (вдоль направления усадки материала), после чего свариваются в образцы в форме колец [71, 72, 103–106].

#### **3.5.1 Измерение силы сокращения термостабилизированной части интервального материала при нагревании**

Исследуемые полоски в форме кольцевых заготовок за счет держателей (захватов) устанавливаются внутрь термокамеры лабораторного автоматизированного стенда с последующим растягиванием образца для фиксации длины до силы в 1,0 Н. Данной силы достаточно для устранения технологических зазоров, при этом происходит распрямление образца. После включают воздушный термостат с принудительной конвекцией, обеспечивающий нагрев термокамеры с постоянной скоростью 3°С/с до температуры 95÷100°С с последующим охлаждением до комнатной температуры. Нагревание в воздушном термостате имитирует условие термоусадки этикеток на таре в аппликаторе, а последующее охлаждение дает возможность изучить релаксационные процессы, протекающие в материале с «памятью формы».



Массив поступающих данных со стенда обрабатывается на компьютере, где в реальном времени происходит построение графика кинетической зависимости силы усадки от времени и температуры. По полученным зависимостям можно определить, насколько изменилась сила, сокращающая обработанный прессом горячего тиснения термоусадочный материал, по отношению к исходному материалу, не подвергавшемуся обработке, а также определить, как влияет температура термообработки в прессе горячего тиснения на условия термоусадки (рис. 3.15).

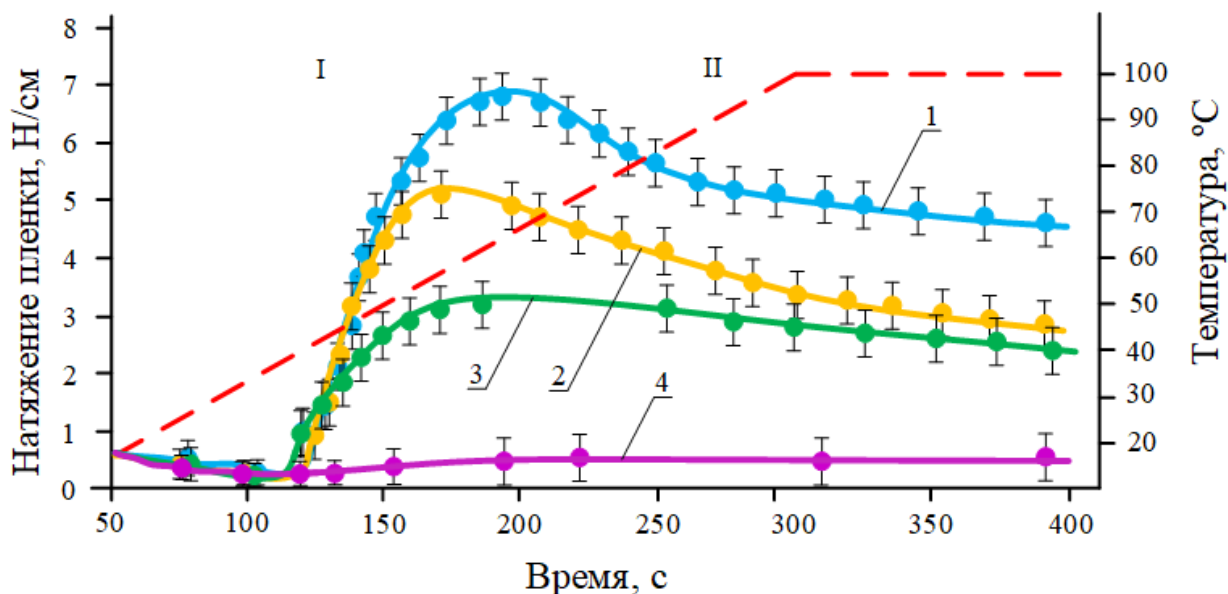


Рисунок 3.15 – Зависимость натяжения пленки поливинилхлорида и макромоделей интервалов пленки поливинилхлорида обработанных в прессе (время выдержки под давлением 4 секунды) от времени, при нагревании до 100°C со скоростью 3°C/с, где 1 – исходный образец; 2 – обработанный в прессе при 60°C; 3 – обработанный в прессе при 80°C; 4 – обработанный в прессе при 140°C

Представленный на рисунке 3.15 график зависимости силы сокращения полимерных пленок состоит из двух характерных участков. Пунктиром показано изменение температуры во времени. Нагревание образцов осуществляли по линейному закону, изображенному пунктирной линией, со средней скоростью 3°C/с. При достижении температуры 100°C нагревание прекращали и исследовали релаксацию напряжения. График состоит из двух участков: из быстрого подъема напряжения

при нагревании вследствие усадки и спада напряжения при нагревании. Натяжение происходит в процессе нагревания.

По графику зависимости силы сокращения от времени и по полученным данным агрегата было выбрано время, при котором первый участок переходит во второй, то есть максимальное значение силы сокращения образцов, обработанных при разной температуре прессом горячего тиснения.

Аналогичные результаты получены на различных по химическому составу термоусаживаемых пленках при разном времени выдержки под давлением. По результатам строили зависимости силы сокращения от температуры, по которым можно увидеть, как уменьшается сила при увеличении температуры, и тем самым выбрать, во-первых, необходимую температуру, при которой будет происходить дальнейшая термообработка термоусаживаемого материала с «памятью формы» для получения и впоследствии воспроизведения тактильной маркировки, а во-вторых, время, при котором данную термообработку необходимо производить (рис. 3.16–3.17).

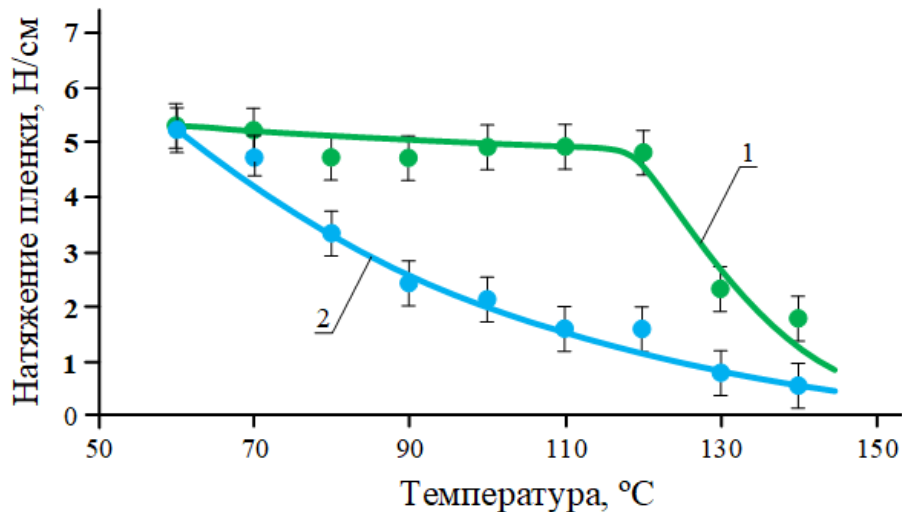


Рисунок 3.16 – Зависимость максимальной силы сокращения образца термоусадочной пленки поливинилхлорида от температуры штампа предварительной кратковременной (0,5 с; 4 с) термообработки на прессе в изометрических условиях: 1 – 0,5 секунды; 2 – 4 секунды

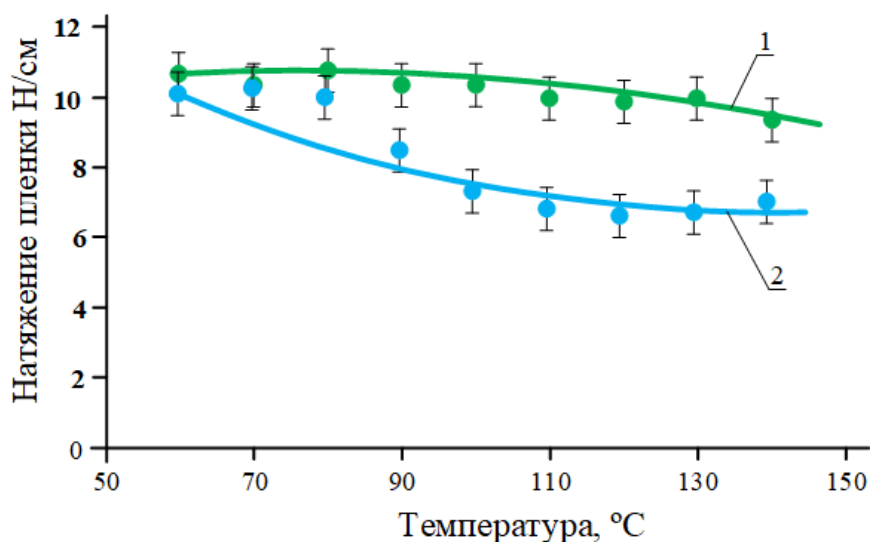


Рисунок 3.17 – Зависимость максимальной силы сокращения образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата от температуры предварительной кратковременной (0,5 с; 4 с;) термообработки на прессе в изометрических условиях: 1 – 0,5 секунды; 2 – 4 секунды;

Видно, что с увеличением времени термообработки с 0,5 до 4 секунд в изометрических условиях под давлением пресса в материале с «памятью формы» происходит значительное уменьшение уровня внутренних напряжений.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что для термоусадочной пленки из поливинилхлорида время термообработки составляет не менее 4 секунд при температуре  $90 \div 100^\circ\text{C}$ ; для термоусадочной пленки из полиэтилентерефталата время термообработки составляет не менее 4 секунд, при температуре  $130 \div 160^\circ\text{C}$ .

Для того чтобы получить тактильную маркировку на материале с «памятью формы», отличие силы сокращения необработанных от обработанных участков материала должно составлять не менее  $50 \div 60\%$ , так как тактильная маркировка проявляется за счет значительной разности сил сокращения. В процессе термоусадки пленка с большим значением силы выдавливает наружу обработанные участки, где сила на  $50 \div 60\%$  меньше.

### 3.5.2 Оценка скорости релаксации напряжений в термостабилизированной части интервального материала

Для оценки силы сокращения пленки и скорости релаксации напряжения в процессе термостатирования материалов с «памятью формы» при температуре выше температуры стеклования использовали математическую модель вязкоупругого тела Максвела [107–112]. Из полученного экспериментального массива данных об изменении силы сокращения во времени (в формате «Excel») находим значения силы сокращения, необходимые для перевода функции вида (3.1)

$$f_{\text{эл}} = \sigma_{\text{эл.0}} \times e^{-\beta t} \quad (3.1)$$

в линейную зависимость (3.2):

$$\ln f = \beta t + \text{const}, \quad (3.2)$$

где  $\beta$  – параметр, характеризующий среднюю скорость релаксационных процессов и являющийся обратной величиной времени релаксации [113–115].

$$\tau = 1/\beta, \quad (3.3)$$

где  $\tau$  – время релаксации напряжение в пленке.

Результаты обработки массива данных, измерение силы сокращения ( $\Gamma$ ) или напряжения (Па) представлены графически на рисунках 3.18; 3.19; 3.21; 3.22 и в Приложениях 1 и 2.

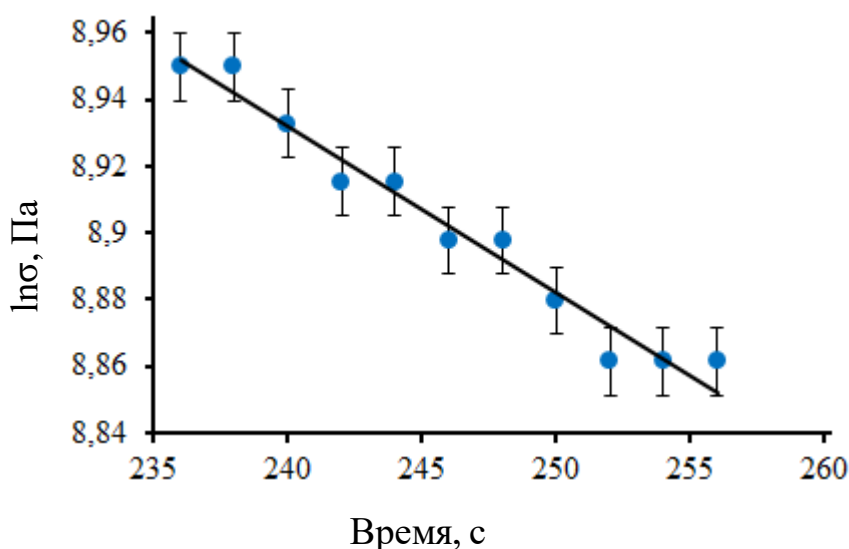


Рисунок 3.18 – Зависимость логарифма силы сокращения  $x$  термоусадочной пленки поливинилхлорида от времени термостатирования в изометрических условиях

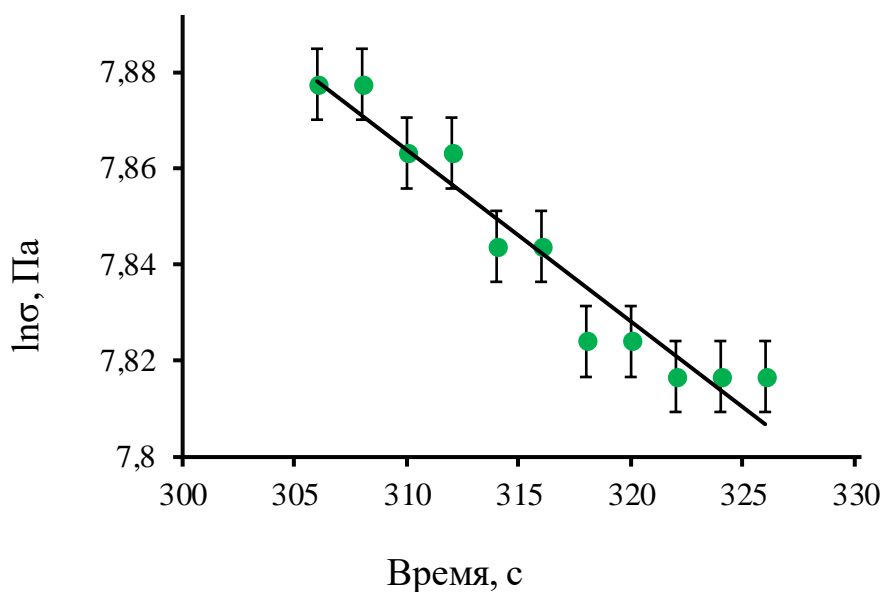


Рисунок 3.19 – Зависимость логарифма силы сокращения обработанного образца термоусадочной пленки поливинилхлорида прессом горячего тиснения от времени при  $100^{\circ}\text{C}$  под давлением в течение 4 с от времени термостатирования в изометрических условиях

Графики релаксации внутренних напряжений в термоусадочных пленках, представленные на рисунках 3.18, 3.19, имеют вид прямолинейный или линии, что с достоверностью аппроксимации  $R^2 = 0,97$  для «исходного» и  $R^2 = 0,93$  для обработанного образца описывается уравнениями вида:

$$\ln \sigma = -0,005x + 10,133 \text{ для «исходного» образца;}$$

$$\ln \sigma = -0,0036x + 8,9702 \text{ для обработанного образца,}$$

где скорости релаксации напряжений составляют  $0,005$  и  $0,0036 \text{ с}^{-1}$  соответственно.

Подставив полученные значения скорости релаксации в уравнение (3.3), получаем время релаксации «исходного» образца  $\tau = 200$  секунд, а время релаксации обработанного образца  $\tau = 277$  секунд.

Результаты обработки термостабилизированной части интервальной пленки поливинилхлорида, полученные при разном времени и температуре воздействия прессом горячего тиснения, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Оценка скорости релаксации напряжений в термостабилизированной части интервальной пленки поливинилхлорида при нагревании

T, °C	Время воздействия пресса горячего тиснения, с					
	0.5			4		
	$\ln\sigma$	$R^2$	$\tau, c$	$\ln\sigma$	$R^2$	$\tau, c$
40	$-0,0033x + 9,618$	0,88	303	$-0,0035x + 9,5297$	0,94	286
50	$-0,0028x + 9,4593$	0,97	357	$-0,0033x + 9,4064$	0,91	303
60	$-0,0028x + 9,3494$	0,85	357	$-0,0028x + 9,3433$	0,86	357
70	$-0,0028x + 9,3575$	0,81	357	$-0,0027x + 9,2662$	0,80	370
80	$-0,0028x + 11,538$	0,88	357	$-0,0024x + 8,89$	0,73	417
90	$-0,0028x + 9,3006$	0,89	357	$-0,0024x + 8,7134$	0,60	417
100	$-0,0028x + 9,4189$	0,80	357	$-0,0036x + 8,9702$	0,93	277
110	$-0,0028x + 9,3079$	0,87	357	$-0,0038x + 8,5626$	0,60	263
120	$-0,0028x + 9,2855$	0,87	357	$-0,0044x + 9,0677$	0,75	227
130	$-0,0034x + 9,0689$	0,73	294	$-0,0105x + 9,9713$	0,75	95
140	$-0,0039x + 9,1561$	0,64	256	$-0,0142x + 10,6$	0,70	70

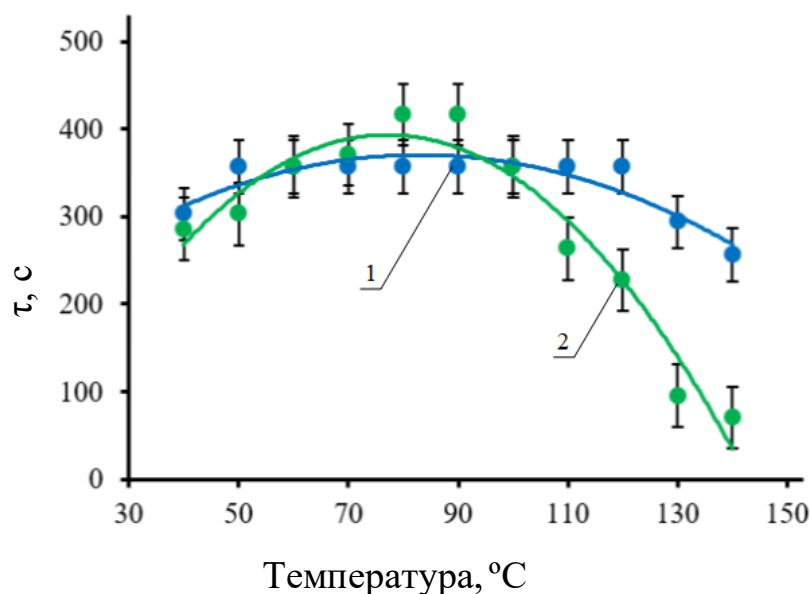


Рисунок 3.20 – Зависимость времени релаксации от температуры обработки термоусадочной пленки поливинилхлорида прессом горячего тиснения:  
1 – время обработки 0,5 с; 2 – время обработки 4 с.

Представленный на рисунке 3.20 график зависимости времени релаксации от температуры обработки термоусадочной пленки поливинилхлорида прессом горячего тиснения отображает рост времени релаксации до определенной температуры, после чего время релаксации стремительно снижается.

Процесс изготовления интервалов на термоусадочной пленке поливинилхлорида для получения тактильной маркировки происходит при такой температуре, когда время релаксации начинает снижаться. Для времени обработки 0,5 с температура составляет 130°C. Для времени обработки 4 с температура составляет 110°C.

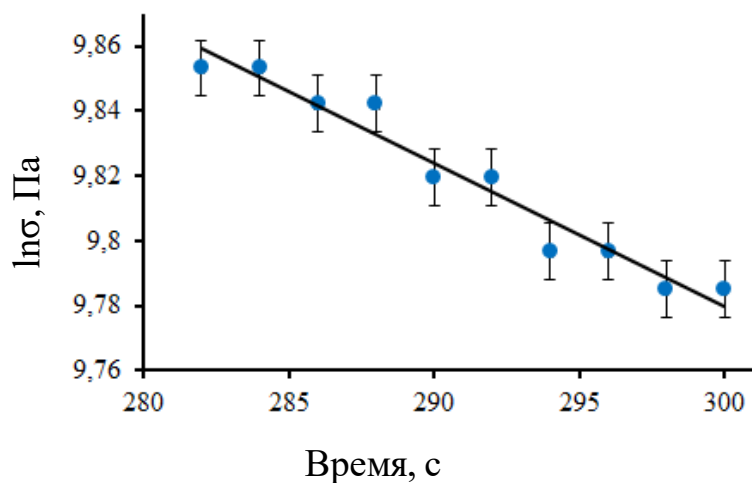


Рисунок 3.21 – Зависимость логарифма силы сокращения термоусадочной пленки полиэтилентерефталата от времени термостатирования в изометрических условиях

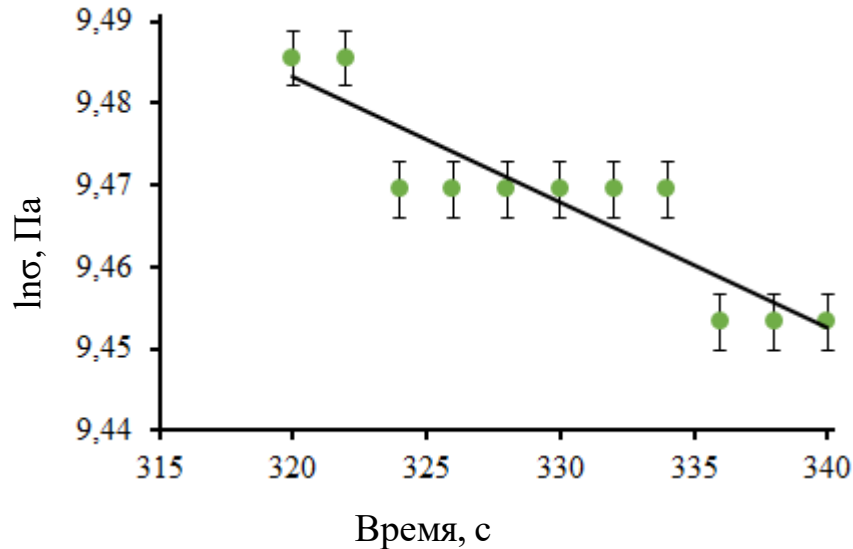


Рисунок 3.22 – Зависимость логарифма силы сокращения обработанного образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата прессом горячего тиснения от времени при 130°C под давлением в течение 4 с от времени термостатирования в изометрических условиях

Повторив вышеуказанные действия, только уже для другой пленки (рис. 3.16, 3.17), получаем аппроксимацию «исходного» образца  $R^2 = 0,95$  и обработанного образца  $R^2 = 0,82$ , также получаем уравнение вида:

$$\text{для «исходного» образца: } \ln \sigma = -0,0044x + 11,102;$$

$$\text{для обработанного образца: } \ln \sigma = -0,0015x + 9,9766,$$

где 0,0044 и 0,0015 являются  $\beta$ .

Подставив полученные данные в уравнение (3.3), получаем, что время релаксации «исходного» образца  $\tau = 227$  секунды, а время релаксации обработанного образца  $\tau = 667$  секунд.

Результаты обработки термостабилизированной части интервальной пленки полиэтилентерефталата, полученной при разных времени и температуре воздействия прессом горячего тиснения, представлены в таблице 3.6.



Таблица 3.6 – Оценка скорости релаксации напряжений в термостабилизированной части интервальной пленки полиэтилентерефталата при нагревании

	Время воздействия пресса горячего тиснения, с					
	0.5			4		
T, °C	$\ln\sigma$	R <sup>2</sup>	$\tau$ , с	$\ln\sigma$	R <sup>2</sup>	$\tau$ , с
40	$-0,0037x + 10,93$	0,98	270	$-0,0024x + 10,533$	0,94	417
50	$-0,003x + 10,671$	0,97	333	$-0,0022x + 12,734$	0,94	455
60	$-0,0028x + 10,67$	0,95	357	$-0,0019x + 10,402$	0,94	526
70	$-0,0027x + 10,635$	0,94	370	$-0,0017x + 10,345$	0,92	588
80	$-0,0025x + 10,571$	0,95	400	$-0,0017x + 10,372$	0,91	588
90	$-0,0023x + 10,483$	0,96	435	$-0,0017x + 10,151$	0,89	588
100	$-0,0023x + 10,477$	0,94	435	$-0,0017x + 10,021$	0,89	588
110	$-0,0023x + 10,455$	0,92	435	$-0,0017x + 9,9572$	0,85	588
120	$-0,0023x + 10,412$	0,90	455	$-0,0015x + 9,9774$	0,77	667
130	$-0,0022x + 10,408$	0,94	455	$-0,0015x + 9,9766$	0,82	667
140	$-0,002x + 10,388$	0,93	500	$-0,0014x + 9,845$	0,77	714

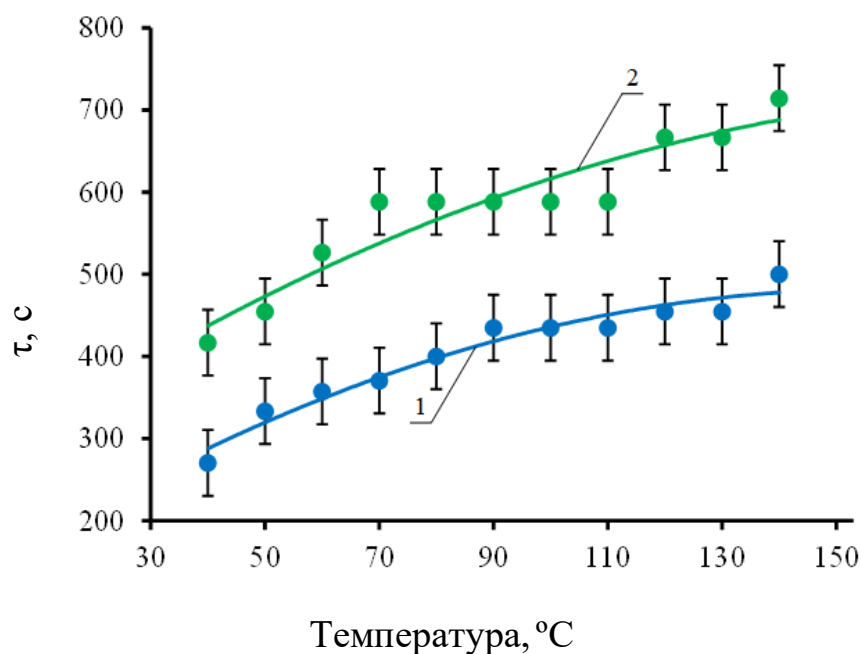


Рисунок 3.23 – Зависимость времени релаксации от температуры обработки термоусадочной пленки полиэтилентерефталата прессом горячего тиснения:  
1 – время обработки 0,5 секунды; 2 – время обработки 4 секунды;

Представленный на рисунке 3.23 график зависимости времени релаксации от температуры обработки термоусадочной пленки полиэтилентерефталата прессом горячего тиснения отображает рост времени релаксации.

Температура, при которой происходит процесс изготовления интервалов на термоусадочной пленке полиэтилентерефталата для получения тактильной маркировки, составляет: для времени обработки 0,5 и 4 с – не менее 130°C.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать следующее заключение: тактильная маркировка на материалах с «памятью формы» получается за счет разности скорости релаксационных процессов, протекающих в материале в момент термоусадки. Время релаксации «исходного» материала меньше, чем у термообработанных участков, поэтому в момент термоусадки «исходная» пленка, которой требуется меньше времени на релаксацию, выдавливает обработанные участки, которым нужно больше времени для сокращения размеров.

### 3.6 Ускоренное климатическое старение интервальных пленок

Один из важных вопросов, который требует исследования и решения, – это то, насколько «долговечны» по своим теплофизическим свойствам интервалы в материале с «памятью формы» и будет ли интервальный материал после хранения и термоусадки на изделиях (таре) воспроизводить тактильную маркировку с заданными геометрическими параметрами.

Как известно [116–120], само по себе старение полимерных материалов является совокупностью физико-химических процессов, которые протекают в материалах не только под действием факторов окружающей среды в процессе эксплуатации, но и при длительном хранении в складских помещениях, при транспортировке или переработке в изделия.

Количественно оценить, так же как и прогнозировать изменение эксплуатационных свойств полимерных материалов с окружающей средой (таких как пленки, покрытия, оболочки и волокна), можно путем исследования структуры материала после ускоренного старения. Для этого используют физические или химические методы [121–124]. Выбор того или иного метода ускоренного старения зависит от соотношения внешних факторов и релаксационных процессов, которые по-разному протекают в каждом конкретном полимере.

В работе [125] метод ускоренного климатического старения применяли к различным по химическому составу полимерным пленкам. Исследовали образцы (макромодели) интервалов, полученные по методике, описанной в разделе 3.4, путем горячего тиснения термоусадочных пленок при температуре выше температуры стеклования. Исследовали термоусадочные пленки: поливинилхлорида, полиэтилентерефталата, полистирола. Образцы подвергали длительному воздействию ультрафиолетового излучения ртутной лампы и радиационному нагреванию до температуры, не превышающей  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  (до 60 суток). Испытания имитировали воздействие на пленки солнечного излучения [73].

Обработанные различными дозами ультрафиолетового излучения образцы исследовали методом дифференциально сканирующей калориметрии. Диаграммы ДСК в координатах «сигнал датчика DSC – температура» приведены на рисунках 3.24–3.26 и в Приложениях 3–5.

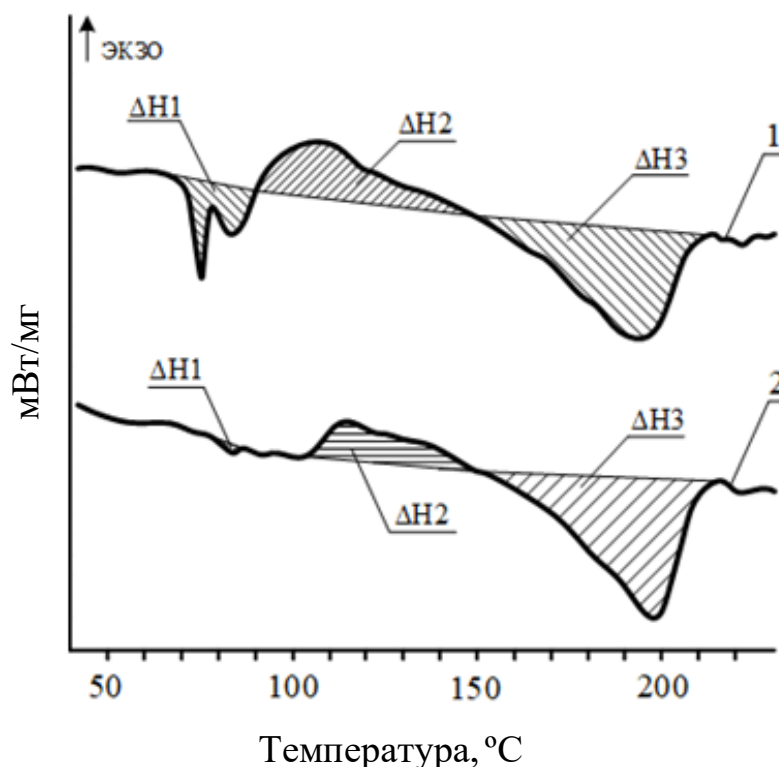


Рисунок 3.24 – Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок полиэтилентерефталата: 1 – исходный образец; 2 – образец сразу после термообработки

На рисунке 3.24 представлены полученные термограммы ДСК пленок полиэтилентерефталата: исходного образца и образца, подвергнутого обработке пресом горячего тиснения. Данные по изменению энтальпий термограмм ДСК обработанных пленок полиэтилентерефталата, выдержанных в различных условиях, представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты изменения энтальпий термограмм ДСК обработанных пленок полиэтилентерефталата, выдержанных в различных условиях

№	Термоусадочная пленка полиэтилентерефталата	$\Delta H_1$ , Дж/г	Пик, °С	$\Delta H_2$ , Дж/г	Пик, °С	$\Delta H_3$ , Дж/г	Пик, °С
1	Не обработанный образец	-4,4	75,5	109,2	109,2	-18,7	196,5
2	Образец сразу после термообработки	-0,2	84,1	5,6	115	-21,1	198,2
3	Термообработанный образец после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 30 суток	-2,3	81,8	8,7	115	-25,4	192,3
4	Термообработанный образец после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 60 суток	-2,9	84,1	7,1	112	-23,8	195,3
5	Термообработанный образец после выдержки при температуре -3°С в течение 90 суток	-	-	10,4	109	-25,8	194,4
6	Термообработанный образец после выдержки при температуре -3°С в течение 180 суток	-0,2	83,2	7,6	110	-22,5	197,2

По представленным результатам изменения энтальпий в таблице 3.7 видно, что в составе пленки полиэтилентерефталата содержатся легкоплавкие или летучие ингредиенты, которые плавятся при термообработке. О наличии легкоплавких компонентов в термоусадочной пленке указывает «эндопик» на диаграмме нагревания исходного образца в перфорированной ячейке ДСК при температуре от 60 до 90°С (рис. 3.24, 1) с энтальпией -4,4 Дж/г. Отсутствие этого «эндопика» на диаграмме образца, обработанного прессом горячего тиснения (рис. 3.24, 2), может означать долговременную (до 60 суток) аморфизацию легкоплавких или испарение летучих компонентов. Предположение об испарении летучих ингредиентов опровергается появлением «эндопика» в обработанных образцах, выдержанных под ультрафиолетом после изготовления в течение 30 и 60 суток (табл. 3.7, позиции 3, 4).

Высвобождение упругой энергии сжатия, проявляющееся на диаграммах (рис. 3.24) как «экзопик» вблизи и выше температуры стеклования, отображается в пределе от 80 до 150°С. Удельная энергия экзопроцесса в обработанных прессом

горячего тиснения образцах снижается с 9,5 до 5,6 Дж/г по отношению к исходной пленке, что подтверждает факт снижения внутренних напряжений [58] в термоусадочных пленках после термообработки в изометрических условиях [105].

Удельная энергия эндопроцесса (рис. 3.24), протекающая при  $195\pm 3^\circ\text{C}$ , имеет от 18 до 25,4 Дж/г, что соответствует плавлению кристаллов полиэтилентерефталата.

Восстановление структуры термообработанной пленки полиэтилентерефталата при старении, подтверждающееся идентичностью ДСК диаграмм (Приложение 3), обуславливает снижение эффекта термомодификации в межоперационный период.

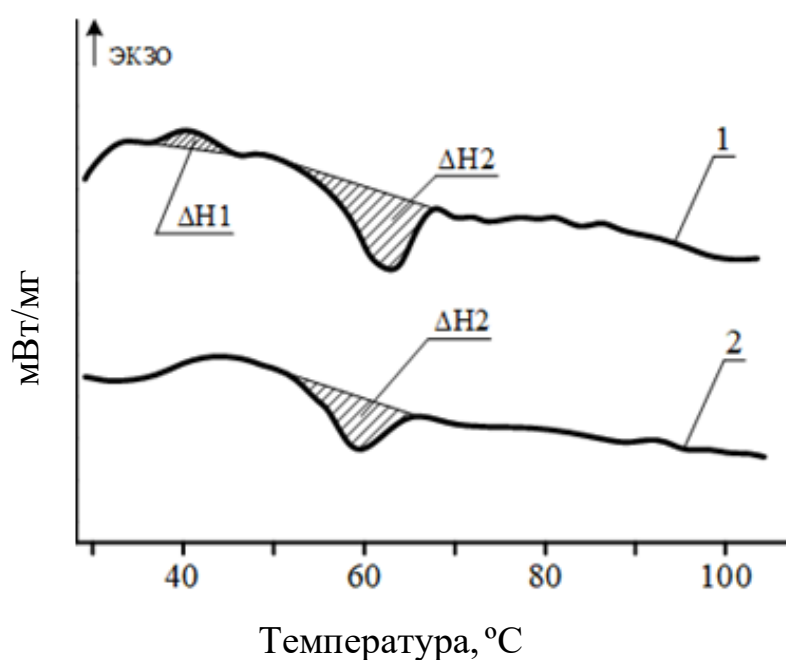


Рисунок 3.25 – Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок поливинилхлорида: 1 – исходный образец; 2 – образец сразу после термообработки

Представленные на рисунке 3.25 термограммы термоусадочных пленок из поливинилхлорида, пластифицированного диоктилсебацинатов (ДОС) и содержащего высококипящие ингредиенты (соевое масло) [113], аналогичны термограммам термоусадочного полиэтилентерефталата, но с существенно отличающимися тепловыми эффектами. Данные по изменению энтальпий термограмм ДСК

обработанных пленок поливинилхлорида, выдержанных в различных условиях, представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты изменения энтальпий термограмм ДСК обработанных пленок поливинилхлорида, выдержанных в различных условиях

№	Термоусадочная пленка поливинилхлорида	$\Delta H1$ , Дж/г	Пик, °С	$\Delta H2$ , Дж/г	Пик, °С
1	Не обработанный образец	0,3	39,8	-2	62,6
2	Образец сразу после термообработки	-	-	-1,3	59,1
3	Термообработанный образец после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 30 суток	-	-	-2,1	69,6
4	Термообработанный образец после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 60 суток	-	-	-2,7	71
5	Термообработанный образец после выдержки при температуре -3°С в течение 90 суток	-	-	-1,8	58,1
6	Термообработанный образец после выдержки при температуре -3°С в течение 180 суток	-	-	-1,4	55,8

«Экзо»- и «эндопики» на термограмме поливинилхлорида в 12÷15 раз меньше, чем у полиэтилентерефталата. Облучение ультрафиолетовым светом в течение 60 суток приводит к повышению температуры плавления кристаллов с 59,1 до 71°С, при охлаждении обработанных образцов температура плавления наоборот снижается с 59,1 до 55,8°С.

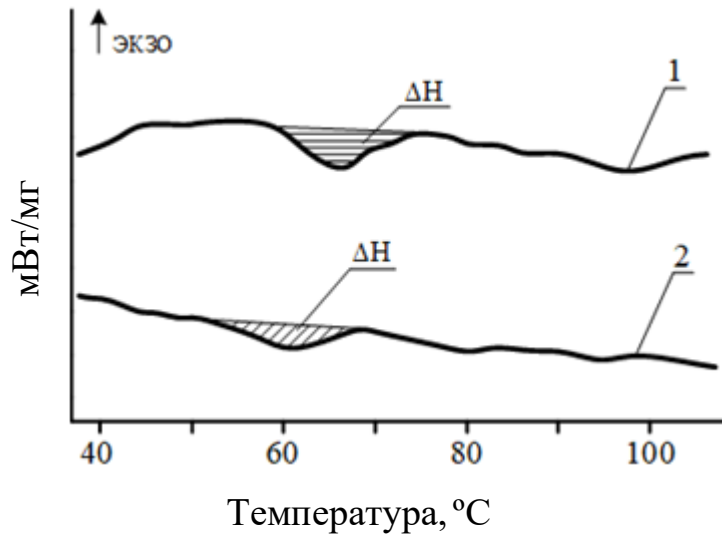


Рисунок 3.26 – Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок полистирола: 1 – исходный образец; 2 – образец сразу после термообработки

На рисунке 3.26 представлены полученные термограммы ДСК пленок полистирола: исходного образца и образца, подвергнутого обработке прессом горячего тиснения. Данные по изменению энтальпий термограмм ДСК обработанных пленок полистирола, выдержанных в различных условиях, представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты изменения энтальпий термограмм ДСК обработанных пленок полистирола, выдержанных в различных условиях

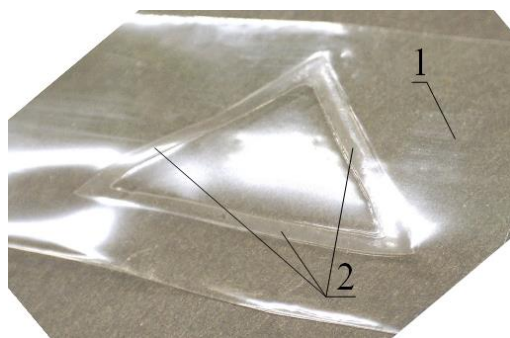
№	Термоусадочная пленка полистирола	$\Delta H$ , Дж/г	Пик, °С
1	Не обработанный образец	-1,4	67,2
2	Образец сразу после термообработки	-0,9	61,1
3	Термообработанный образец после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 30 суток	-2,1	76,7
4	Термообработанный образец после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 60 суток	-9,9	82
5	Термообработанный образец после выдержки при температуре $-3^{\circ}\text{C}$ в течение 90 суток	-0,7	65,9
6	Термообработанный образец после выдержки при температуре $-3^{\circ}\text{C}$ в течение 180 суток	-0,7	57,8



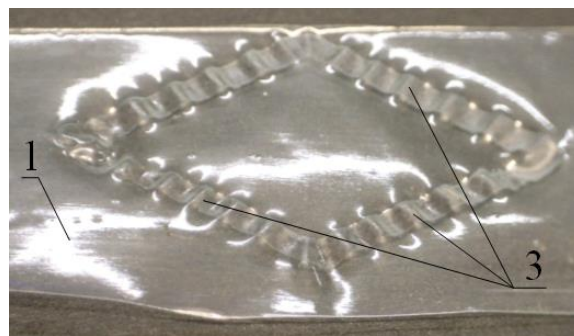
Изменение термограмм полистирола (табл. 3.9, позиция 4) при ультрафиолетовом облучении в течение 60 суток приводит к значительному увеличению энтальпии плавления термообработанных интервалов от 0,9 до 9,9 Дж/г и росту температуры плавления с 61,1 до 82°C (что может привести к деструкции полимера); при охлаждении обработанных образцов температура плавления наоборот снижается с 61,1 до 57,8°C.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что из трех вышеприведенных интервальных пленок для получения тактильной маркировки после длительного хранения или старения более устойчив поливинилхлорид. Так как результаты термообработки пленок полиэтилентерефталата не сохраняются при воздействии тепла и ультрафиолетового излучения, интервальная структура пленок становится непригодной для рельефной маркировки. В отличие от них пленки поливинилхлорида в процессе хранения и ускоренного старения усиливают (или сохраняют) отличие параметров структуры обработанных прессом горячего тиснения интервалов от исходной и, следовательно, выдерживают длительный (в несколько месяцев) межоперационный период режима рельефной маркировки – интервал времени между локальной термообработкой обогреваемым штампом пресса и «тотальной» термоусадкой на изделиях. Пленка полистирола в процессе хранения и ускоренного старения очень сильно усиливает отличие параметров структуры обработанных прессом горячего тиснения интервалов от исходной и, следовательно, приводит к деструкции полимера, поэтому межоперационный период режима рельефной маркировки не должен превышать одного месяца.

Доказательством сохранения возможности рельефной маркировки служит вид рельефных изображений на пленке поливинилхлорида (рис. 3.27), полученных после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 60 суток.



А



Б

Рисунок 3.27 – Вид пленок полиэтилентерефталата («А») и поливинилхлорида («Б»), с рельефной маркировкой, подвергнутых ускоренному старению в течение 60 суток: 1 – термоусаживаемая пленка; 2 – скрытая маркировка; 3 – вид тактильной маркировки после усадки на плоской оправе

На изображениях рисунка 3.27 видно, что скрытая тактильная маркировка на термоусадочной пленке полиэтилентерефталата после 60 суток облучения под ультрафиолетовой лампой так и осталась скрытой (тактильных элементов не обнаружено) после усадки на плоской оправе. Скрытая тактильная маркировка на термоусадочной пленке поливинилхлорида после 60 суток облучения под ультрафиолетовой лампой и после усадки на плоской оправе перестала быть скрытой и имеет ярко выраженные тактильные элементы.

### 3.7 Получение интервальных полимерных материалов локальной пластификацией пленок

Известно [126], что скорость релаксационных процессов в термоусадочных материалах с «памятью формы», наблюдаемая при их нагревании, зависит от химического состава материала, температуры его агрегатного состояния и химического состава окружающей среды. В работах [37, 58, 85] выдвинута гипотеза о возможности ускорения релаксационных процессов в локальных областях

материалов с «памятью формы», образующих рельеф при нагревании путем предварительной, кратковременной обработки жидкостью с высоким термодинамическим сродством к полимеру (хорошим летучим растворителем или пластификатором) [85, 127, 128].


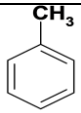
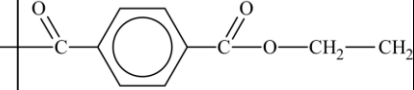
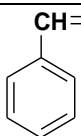
### 3.7.1 Обоснование выбора пластификатора для получения интервальных пленочных материалов

В качестве растворителей и пластификаторов, совместимых с термоусадочным материалом с «памятью формы» на основе поливинилхлорида, использовали жидкости, являющиеся ингредиентами печатных красок и лаков, применяющихся в полиграфии фирмой-производителем "Heidelberg" при печати на полимерных пленках. Из паспортов безопасности красок [60] установлено, что в состав большинства красок и лаков входят: циклогексанон, о-ксилол, бутанол-1, 1-метокси-2-пропанол, 1-бутоксипропан-2-ол, 4-гидрокси-4-метилпентан-2-он, толуол, этилацетат, бутилгликолят, 2-метокси-1-метилэтилацетат, 2-бутоксипропилацетат, другие сложные эфиры (табл. 3.3) и насыщенные углеводороды различных фракций.

Таблица 3.10 – Значения параметров растворимости полимеров и растворителей, рассчитанные по методике Смолла [129]

Вещество	Графическая формула вещества	Параметр растворимости, (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Химическая стойкость Поливинилхлорида В жидкости*	T кип °С	Растворимость в воде, %
1-бутоксипропан-2-ол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	10.48	Ограниченно набухает	145	растворим
1-метокси-2-пропанол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	10.36	Ограниченно набухает	120	растворим

2-бутоксипропилацетат		8.65	Ограниченно набухает	192	1,5
2-метокси-1-метилэтилацетат		8.88	Ограниченно набухает	181	Частично растворим
2-метокси-пропилацетат		8.65	Ограниченно набухает	155	Частично растворим
4-гидрокси-4-метилпентан-2-он		10.61	Ограниченно набухает	169, 2	растворим
Бутанол-1	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	10.58	Ограниченно набухает	117, 4	Частично растворим
Бутилгликолят		9.61	стоек	171	Частично растворим
Тетрахлорид углерода	$\text{CCl}_4$	10.23	Ограниченно набухает	76,7	0,01
Циклоцексанон		8.23	Растворим	155, 7	2,3
Диоксан		7.87	Ограниченно набухает	101, 3	хорошая
Этанол	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	12.02	Ограниченно набухает	79	растворим
Этилацетат		8.92	Растворим	77,2	3,3
Изооктан		6.87	стоек	99	нерастворим
Линалоол		8.44	стоек	200	нерастворим
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH}$	14.06	Ограниченно набухает	64,7	растворим
<i>n</i> -Декан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	7.67	Ограниченно набухает	174, 1	нерастворим
<i>n</i> -Гептан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	7.48	Ограниченно набухает	98,5	0,015
<i>n</i> -Октан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	7.56	Ограниченно набухает	125, 5	нерастворим
<i>n</i> -Нонан	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	7.62	Ограниченно набухает	151	нерастворим
о-ксилол		9.0	Растворим	144, 4	0,018

Тetraгидрофуран		8.73	Растворим	66	Растворим
Толуол		8.94	Ограниченно набухает	110, 6	0,014
Пленкообразующие полимеры					
Поливинилхлорид (ПВХ)	$\text{[-CH}_2\text{-CH(Cl)-]}_n$	9.31			
Сополимер винил- хлорида и винила- цетата	$\left[ \text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c}   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n \left[ \text{CH}_2\text{-CH} \begin{array}{c}   \\ \text{O-C} \\    \\ \text{O} \end{array} \right]_m$	9,31			
Полиэтилентере- фталат		10,7			
Полистирол		8,24			

Из сравнения значений параметров растворимости веществ  $\delta_{\text{ж}}$  и  $\delta_{\text{п}}$ , приведенных в таблице 3.10, следует, что материал с «памятью формы» на основе поливинилхлорида, представляющий собой слабо полярный полимер линейного строения, может растворяться в тетрагидрофуране, циклогексаноне. Этот вывод согласуется с фактом их использования в качестве основных составляющих полиграфических печатных красок и лаков. Поливинилхлорид ограниченно абсорбирует о-ксилол, тетрахлорид углерода, спирты, эфиры. Поливинилхлорид не абсорбирует алифатические углеводороды и воду.

### 3.7.2 Методика получения макромоделей интервальных пленочных материалов с использованием растворителей полимера

Для получения макромодели интервала на материале с «памятью формы» использовали методику кратковременного действия на термоусадочные пленки растворяющего полимера на примере водных растворов тетрагидрофурана. 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. 3.28) [126, 127].

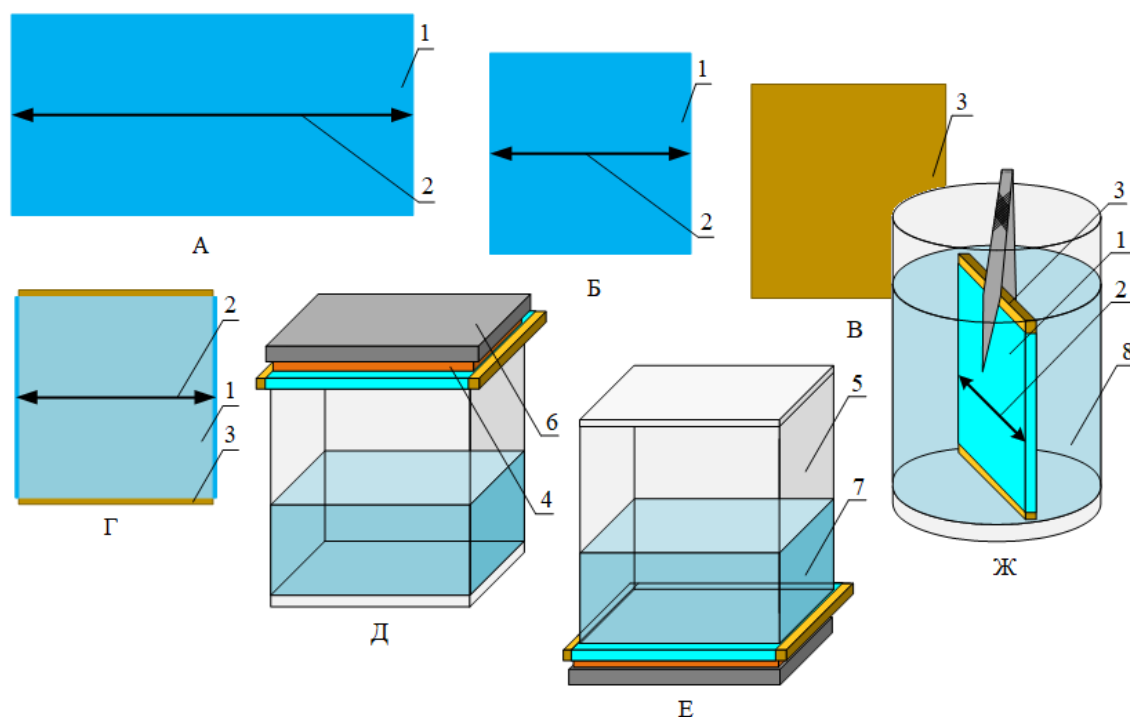


Рисунок 3.28 – Образец («А») и оснастка («Г-Е») для кратковременного

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

На рисунке 3.28 изображены образец термоусадочной пленки в форме «рукава», оснастка и методика «кратковременного воздействия растворителей» на термоусадочные полимерные пленки. Разработанный процесс позволяет за счет погружения обработанной растворителем пленки в воду (поз. «Ж»), точно дозировать время контакта и фиксировать размеры образцов пленки (изометрический

режим набухания пленки и/или частичного растворения ее поверхностного слоя). Для соблюдения изометрических условий обработки из термоусадочной пленки (поз. «А») путем сварки делали цилиндрический рукав (поз. «Б»), внутрь которого помещается тонкая, но жесткая оправка (поз. «В», «Г»). Методика включает следующие этапы: установку образца термоусадочной пленки на оправке под герметичную крышку (поз. «Д») и переворачивание банки (поз. «Е») на время набухания полимера (1–10 минут). По истечении заданного времени воздействия растворителя на одну поверхность пленки при постоянной температуре банку переворачивали в исходное положение. Исследуемый образец пленки извлекали и погружали в емкость с дистиллированной водой для мгновенного удаления с поверхности растворителя или уменьшения его концентрации до минимума (поз. «Ж»). Таким образом, осуществлялось физическое моделирование и точное соблюдение времени контакта раствора тетрагидрофурана при реализации способа на промышленном печатном оборудовании в производстве упаковки с тактильной маркировкой. Для поддержания постоянной температуры раствора тетрагидрофурана массивную банку с раствором помещали в термостат.

После того, как образец высохал до постоянной массы, он становился макромоделью модифицированного интервала материала с «памятью формы», необходимой для проверки гипотезы о снижении внутренних напряжений на участках термоусадочной пленки, обработанных растворителем.

### **3.7.3 Измерение абсорбции растворителя поверхностью полимерной пленки**

Размеры тактильных элементов рельефа на материале с «памятью формы» зависят от уровня релаксации внутренних напряжений сжатия на участках пленки, подвергнутых воздействию растворителя и его температуры. Ожидаемое ускорение абсорбции по мере увеличения температуры и концентрации водных растворов «маскируется» растворением полимера или вымыванием из пленки различных ингредиентов. В состав пленки термоусадочного поливинилхлорида входят жидкие ингредиенты: диоктилфталат, полифенилметилсилоксан и эпоксицированное соевое масло.

Процессы растворения полимера и абсорбции тетрагидрофурана, конкурирующие в изменении массы пленки, снижают уровень и скорость релаксации внутренних напряжений, а также разрушают кристаллические структуры в поверхностном слое термоусадочной полимерной пленки, удерживающие макромолекулы в ориентированном напряженно-деформированном состоянии [130, 131].

Таблица 3.11 – Изменение массы термоусадочной пленки поливинилхлорида в результате одностороннего контакта с водным раствором тетрагидрофурана

Температура испытания, °С	Концентрация водного раствора, масс %	Увеличение массы пленки, г/см <sup>3</sup>
60 ± 1	30	0,09
	40	0,12
40 ± 1	30	0,29
	40	0,23
	50	0,18
22 ± 1	30	0,38
	40	0,36
	50	0,3

По приведенным в таблице 3.11 результатам измерения массы пленки после одностороннего контакта с раствором тетрагидрофурана могут быть определены оптимальные условия тактильной маркировки, обеспечивающие необходимые для каждого конкретного объекта маркировки величины высоты и ширины



рельефа (рис. 3.29–3.31), образующегося после термоусадки этикеток или оболочек на предметах.

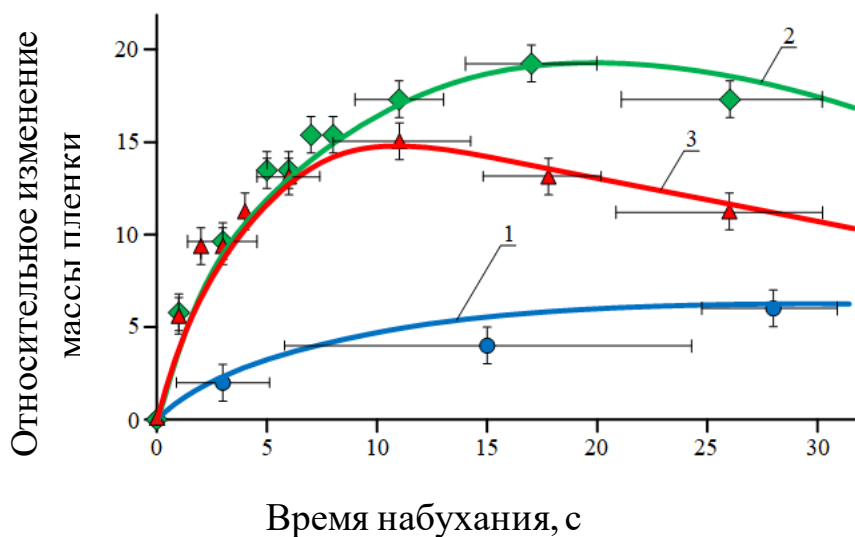


Рисунок 3.29 – Увеличение массы пленки термоусадочного поливинилхлорида в 30%-ном водном растворе ТГФ: 1 – температура раствора  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; 2 – температура раствора  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ; 3 – температура раствора  $60 \pm 1^\circ\text{C}$

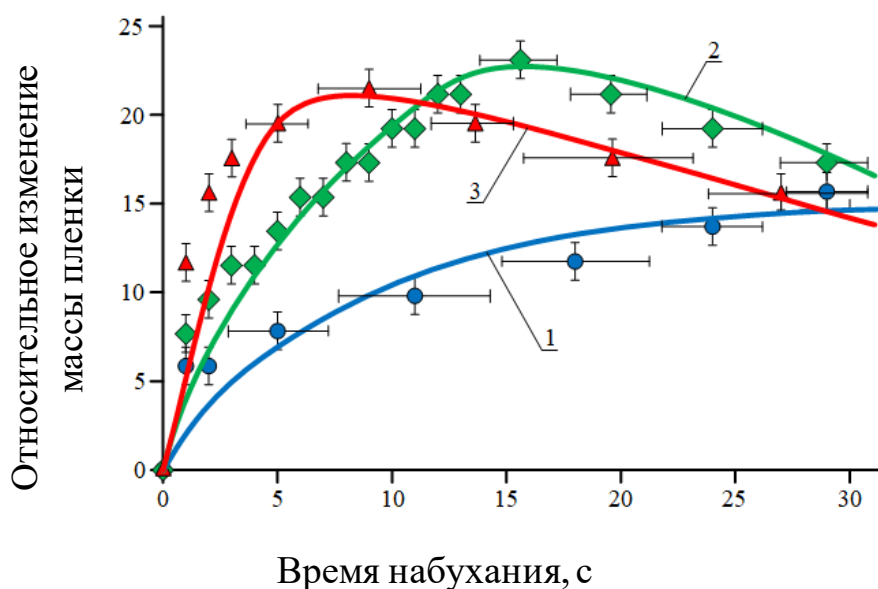


Рисунок 3.30 – Увеличение массы пленки термоусадочного поливинилхлорида в 40%-ном водном растворе ТГФ: 1 – температура раствора  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; 2 – температура раствора  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ; 3 – температура раствора  $60 \pm 1^\circ\text{C}$

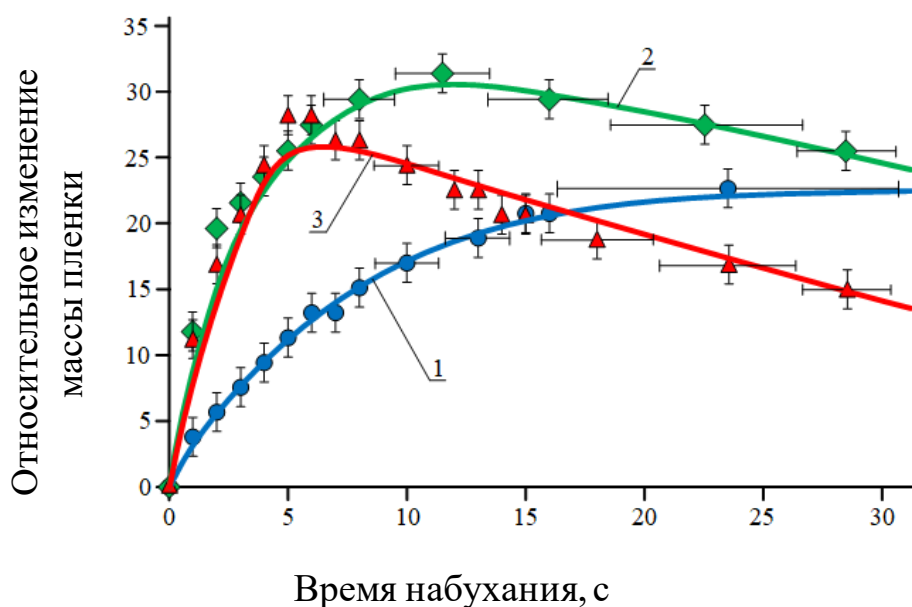


Рисунок 3.31 – Увеличение массы пленки термоусадочного поливинилхлорида в 50%-ном водном растворе ТГФ: 1 – температура раствора  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; 2 – температура раствора  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ; 3 – температура раствора  $60 \pm 1^\circ\text{C}$

На рисунках 3.29–3.31 в относительных единицах к массе поливинилхлорида приведены зависимости изменения массы термоусадочной пленки от времени одностороннего контакта с водными растворами тетрагидрофурана с концентрацией 30, 40, 50% при различной температуре. Видно, что изменение массы пленок во времени имеет максимум, соответствующий конкуренции процессов абсорбции и растворения полимера, протекающих одновременно и ускоряющихся по мере увеличения температуры (табл. 3.12). Длительный контакт термоусадочной пленки с раствором тетрагидрофурана увеличивает скорость растворения поливинилхлорида в жидкой среде, преобладая над приростом скорости абсорбции тетрагидрофурана.

Таблица 3.12 – Изменение массы пленки ПВХ с «памятью формы» после контакта с водным раствором тетрагидрофурана одной поверхностью

Показатели	Концентрация водного раствора, масс. %		
	30	40	50

Температура испытания, °С	22±1	40±1	60±1	22±1	40±1	60±1	22±1	40±1	60±1
Максимальное увеличение массы пленки, %	6	19,2	15,1	15,7	23,1	21,6	22,6	31,4	28,3
Время максимального увеличения массы, с	25	14	8	27	14	7	17	10	5

Экспериментально установлено, что изменение массы пленки с «памятью формы» по мере увеличения температуры и времени обработки не монотонно (табл. 3.12). Это обусловлено тем, что 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 сорбции. 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 вида оборудования, а также способа и скорости печати на пленках с «памятью формы».

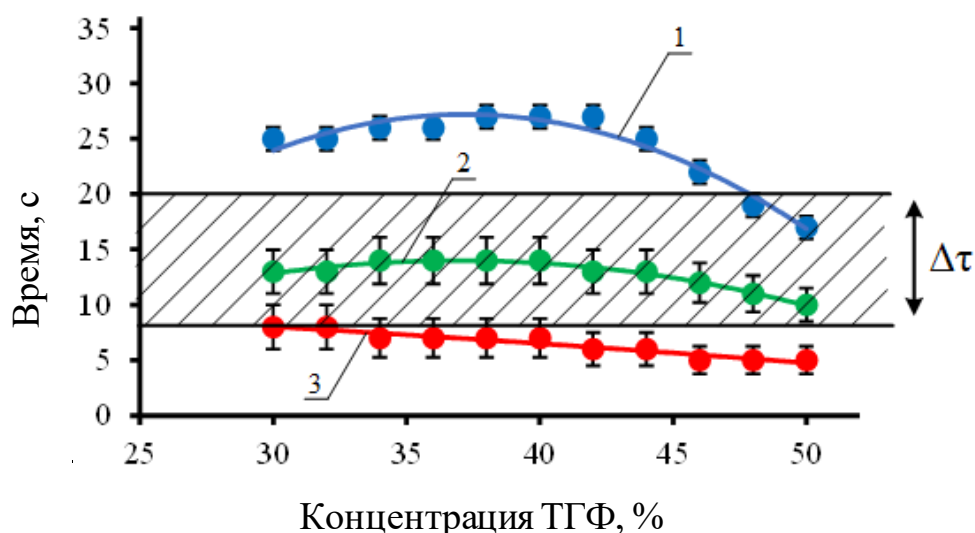


Рисунок 3.32 – Зависимость времени набухания до максимальной абсорбции от концентрации раствора ТГФ: 1 – температура 22±1°C; 2 – температура 40±1°C; 3 – температура 60±1°C; Δτ – интервал времени контакта жидкости и пленки, реализуемый на полиграфическом оборудовании

Влияние температуры и концентрации водного раствора тетрагидрофурана на время максимального насыщения пленки с «памятью формы» органической жидкостью показано на графике (рис. 3.32).

Представленная на рисунке 3.32 зависимость времени набухания до максимальной абсорбции от концентрации раствора тетрагидрофурана с указанием интервала времени возможной реализации процесса на полиграфическом оборудовании показывает, что оптимальными условиями записи на пленке с «памятью формы» информации в тактильной форме являются температура  $35\pm 5$  °С и концентрация водного раствора ТГФ – 30%.

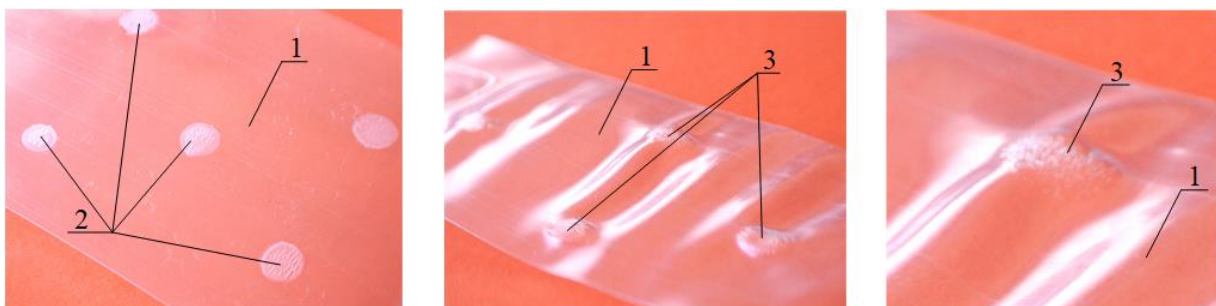


Рисунок 3.33 – Вид термоусадочной пленки из поливинилхлорида с записью информации скрытой до и явной после термоусадки на изделиях. Обработка

пленки 30% водным раствором ТГФ при  $40\pm 1$ °С:

1 – термоусадочная пленка; 2 – скрытая маркировка;

3 – тактильная (рельефная) маркировка

Представленная на рисунке 3.33 точечная тактильная маркировка получена при концентрации 30% и температуре водного раствора тетрагидрофурана  $40\pm 1$ °С. Время воздействия раствора на материал с «памятью формы» составляет не более 14 секунд при 19,2% набухания, за это время тетрагидрофуран из раствора проникает в пленку и нарушает структуру полимера. При увеличении времени и температуры воздействия полимер растворяется, что приводит к деструкции обработанных участков полимерной пленки.

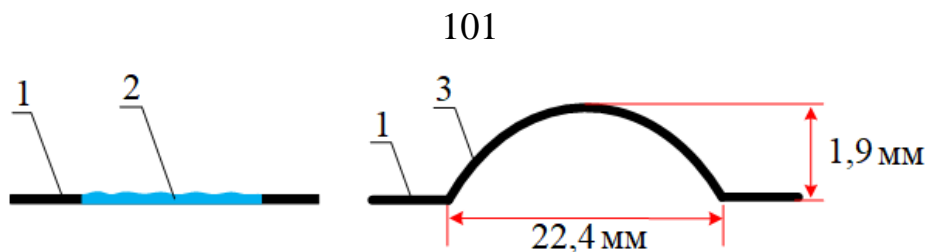


Рисунок 3.34 – Сечение точки на пленке поливинилхлорида после обработки 30%-ным водным раствором тетрагидрофурана при температуре  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ :  
 1 – термоусадочная пленка; 2 – место скрытой маркировки; 3 – рельефная точка

На рисунке 3.34 схематично показаны две стадии тактильной маркировки пленок с «памятью формы» путем обработки 30%-ным раствором тетрагидрофурана, при температуре  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . Высота точки на пленке поливинилхлорида производства "Klockner Pentaplast" (Германия) составляет 1,88 мм, диаметр точки – 22,4 мм.

Экспериментально установленные факты разной растворяющей способности водного раствора тетрагидрофурана с различной концентрацией при температурах  $22 \pm 1$ ,  $40 \pm 1$ ,  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  имеют важное практическое значение для определения состава типографской печатной краски, лака для рельефной маркировки термоусадочных оболочек и пленок [132]. В состав печатного лака для рельефной маркировки термоусадочных оболочек и пленок кроме или вместо тетрагидрофурана могут быть включены жидкие ингредиенты, регулирующие его вязкость, и иные печатные качества [69].

### **3.8 Теплофизические свойства интервальных материалов после локальной пластификации**

Полученные образцы макромолекулярной пленки с «памятью формы» (раздел 3.7.2) подвергали испытаниям. По методике, описанной в разделе 2.2.1.1, измеряли силу усадки пленки при нагревании выше температуры стеклования сополимера путем погружения образцов с фиксированной длиной в сосуд с водой при температуре 80°C. Показания динамометра, отображающиеся на дисплее, фиксировали видеосъемкой для определения максимального значения силы сокращения пленки.

Предполагается, что молекулы «хорошего» растворителя сначала диффундируют в аморфную часть поверхностного слоя сополимера, что приводит к его структурной пластификации и снижению температуры стеклования по правилу Каргина-Малинского [133], а как следствие этого – к скачкообразному повышению подвижности макромолекул.

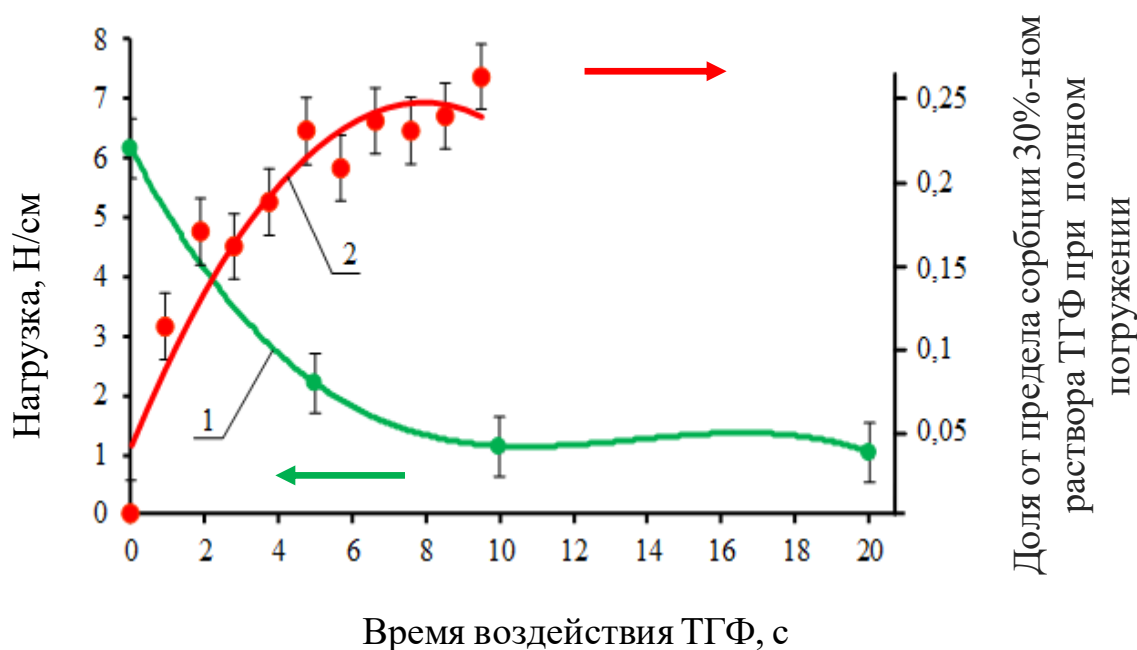


Рисунок 3.35 – Зависимости силы термоусадки (сокращения длины) пленки поливинилхлорида после обработки в 30%-ном растворе тетрагидрофурана при температуре  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  (1), кинетическая кривая набухания пленки в 30%-ном растворе тетрагидрофурана при температуре  $40^\circ\text{C}$  (2)

Уровень внутренних напряжений, обуславливающих термоусадку пленки с «памятью формы», снижается. Эффект снижения внутренних напряжений в сополимере и усилия усадки пленки зависят от величины сорбции

тетрагидрофурана из водного раствора и глубины проникновения его молекул в объем сополимера.

На рисунке 3.35 количество низкомолекулярной жидкости, проникающей в поверхностный слой пленки, приведено не в абсолютных единицах или размерностях коэффициента сорбции ( $\text{г/см}^3$ ), а в долях от максимальной сорбции 30%-ного раствора ТГФ при полном погружении пленки в раствор. Это сделано для обоснования гипотезы о локализации упругой энергии на поверхности пленки, напряженно-деформированной и охлажденной до температуры ниже температуры стеклования сополимера.

Для подтверждения предположения о локализации упругой энергии на поверхности пленки проводили 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. 3.36).

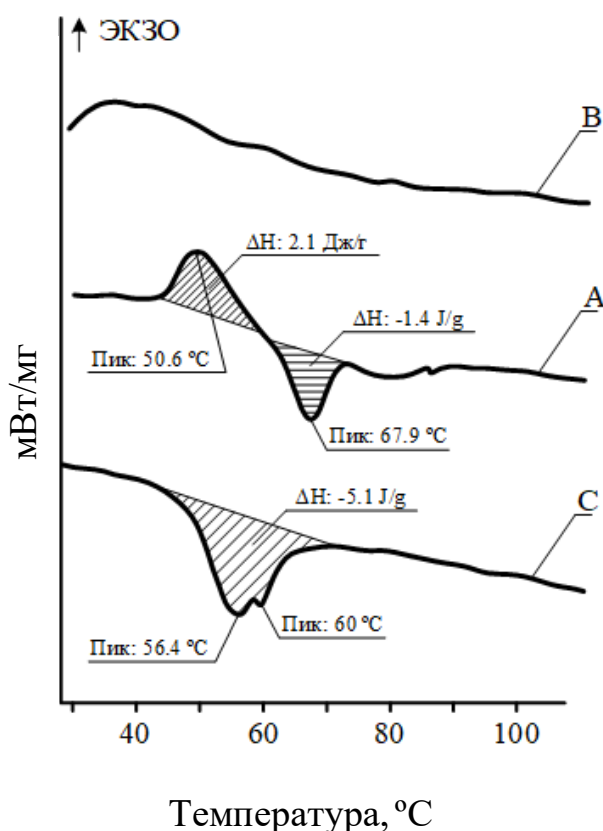


Рисунок 3.36 – Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок сополимеров

винилхлорида и винилацетата: А – исходный образец; В – образец, обработанный при 40°C 30%-ным раствором ТГФ в течение 10 с

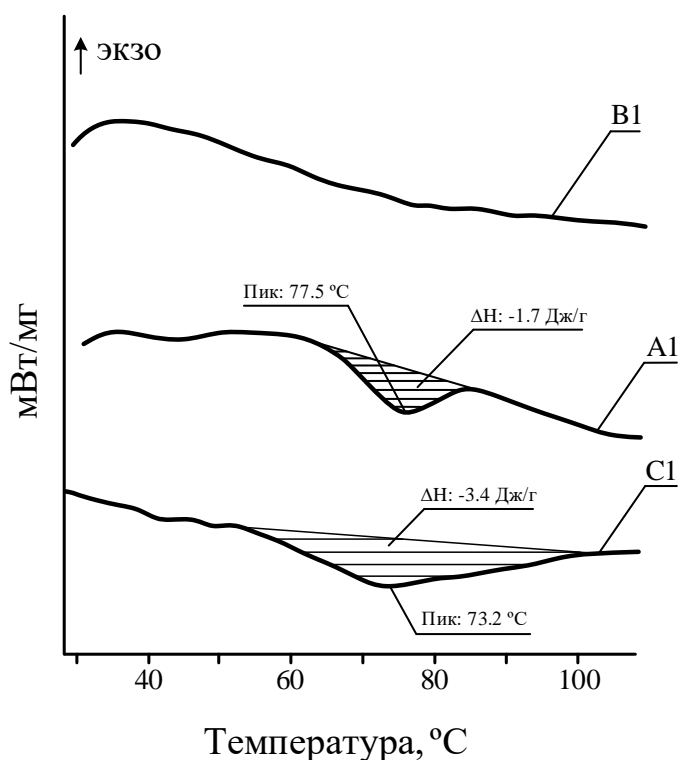


Рисунок 3.37 – Термограммы (ДСК) верхних слоев термоусадочных пленок сополимеров винилхлорида и винилацетата: С – исходный образец; D – образец, обработанный при 40°C 30%-ным раствором ТГФ в течение 10 с

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

На рисунке 3.36 кривая «А» в области 50°C на ДСК диаграммах образцов термоусадочной пленки сополимера, вырезанных в форме дисков размером 2 мм, имеет «экзопик», соответствующий вязко-упругой энергии и выделяющийся из пленки при проявлении эффекта «памяти формы» в режиме нагревания с постоянной скоростью [130, 132].

Удельная энергия «экзопроцесса» термоусадки составляет 2 Дж/г и превосходит энтальпию плавления сополимера. При повторном нагревании пленки



после охлаждения со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до температуры лабораторного помещения «экзо»- и «эндопроцессы» на диаграмме ДСК не отображаются, что соответствует отсутствию внутренних напряжений и полной аморфизации пленки [37].

Вязкоупругая энергия, обуславливающая эффект «памяти формы», возникает и сохраняется в термоусадочной пленке вследствие ее деформирования и быстрого охлаждения на металлической оправке, температура которой ниже температуры стеклования сополимера. Скачкообразное увеличение вязкости полимера при охлаждении и последующая кристаллизация фиксируют надмолекулярную структуру и габаритные размеры термоусадочной пленки.

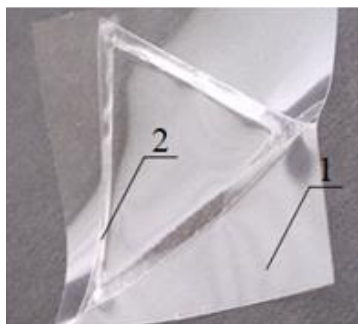
Фиксация надмолекулярной структуры пленки происходит в первую очередь на ее поверхности, контактирующей с поверхностью металлического холодильника или хладагентом в зависимости от технологической схемы производства термоусадочной пленки [134]. Образующиеся вблизи поверхности кристаллиты имеют среднюю температуру плавления на  $10^{\circ}\text{C}$  выше, чем температура плавления пленки ( $\sim 78^{\circ}\text{C}$ ). Энтальпия плавления, являющаяся мерой степени кристалличности сополимера в поверхностном слое пленки, выше средней величины на 20%.

Отсутствие «экзопика» на ДСК диаграмме плавления измельченного поверхностного слоя сополимера винилхлорида и винилацетата (рис. 3.37) показывает определяющую роль масштабного фактора в «замораживании» упругой энергии сжатия полимера. Был снят верхний слой пленки, после чего из образца пленки с удаленным поверхностным слоем вырезали (вырубали) штанцевым ножом диски, которые укладывали в тигли для дальнейшего исследования фазового состава внутренних слоев пленки в калориметре. Упругая энергия сжатия проявляется на ДСК термограммах как «экзопроцесс» и обуславливает самопроизвольную деформацию пленок при нагревании только при наличии продольно ориентированной макроструктуры из вязко-упругих взаимосвязанных элементов.

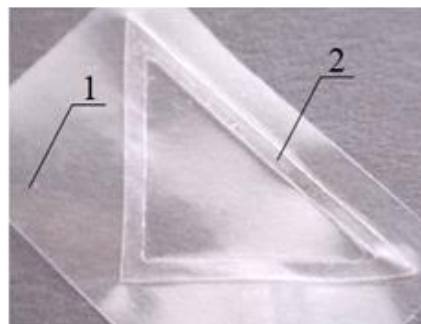
### 3.9 Модификация печатной секции полиграфического оборудования для рельефной маркировки

Нанесение раствора тетрагидрофурана на поверхность материала с «памятью формы», чтобы получить интервальный материал, пригодный для дальнейшей рельефной маркировки, может осуществляться с помощью полиграфического печатного оборудования, реализующего различные способы печати, такие как флексографский, трафаретный ротационный и способ глубокой печати.

Так как наносимое на пленку при печати флексографским способом количество раствора полиграфической краски или лака, содержащее тетрагидрофуран, минимально, что не позволяет получить тактильную маркировку (рис. 3.38) ввиду конструктивных особенностей данного способа печати, то для анализа возможности конструктивного изменения печатных секций (модулей) полиграфического оборудования для выполнения операций «нового» способа рельефной маркировки изделий из материала с «памятью формы» рассмотрены машины трафаретной ротационной и глубокой печати.



А



Б

Рисунок 3.38 – Вид пленочной оболочки с маркировкой до («А») после («Б») термоусадки: 1 – термоусаживаемая пленка поливинилхлорида;

2 – скрытая маркировка; 3 – вид маркировки после усадки на плоской оправке

На рисунке 3.38 представлен образец термоусадочной поливинилхлоридной пленки, запечатанной флексографским способом печати, лаком, содержащим 30% -ный раствор тетрагидрофурана.

Главная задача, которая решается при конструктивном изменении печатных секций трафаретной ротационной и глубокой печати, – это увеличение времени контакта раствора с запечатываемым материалом.

### 3.9.1 Модификация устройства и способа ротационной трафаретной печати

Для нанесения раствора тетрагидрофурана на поверхность запечатываемого материала с «памятью формы» предлагается внести конструктивное изменение в полиграфическое оборудование, в частности, модернизировать секцию для способа ТРП [126, 135, 136]. Возможное расположение валов в печатной секции машины типа "Gallus TCS-250" (рис. 3.39) и схема перемещения «запечатываемой» термоусадочной пленки в полиграфическом оборудовании типа "Rotatek brava 450" представлены на рисунке 3.40.

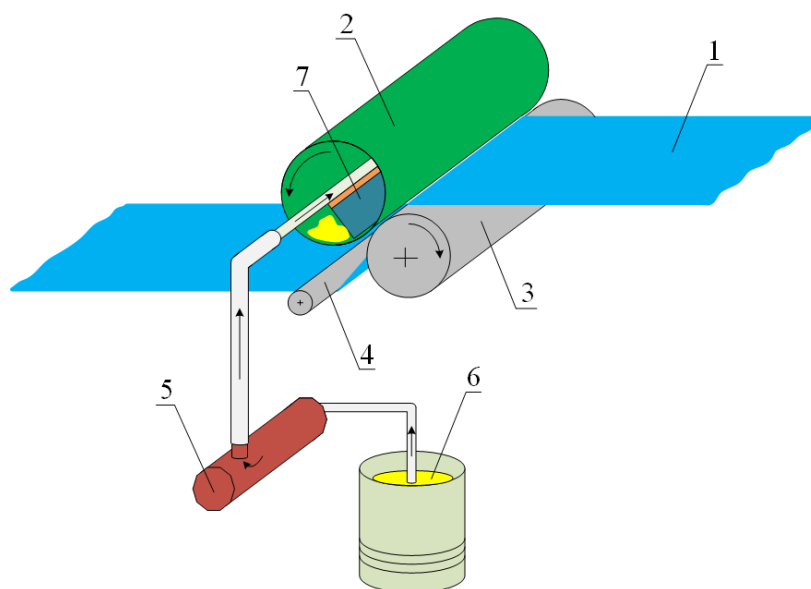


Рисунок 3.39 – Принципиальная схема ТРП секции, печатной машины типа "Gallus TCS-250" [137]: 1 – запечатываемый материал (материал с «памятью формы»); 2 – формный цилиндр (металлическая сетка); 3 – печатный цилиндр; 4 – направляющий валик; 5 – насос подачи краски; 6 – емкость с краской; 7 – ракель в ракель держателе

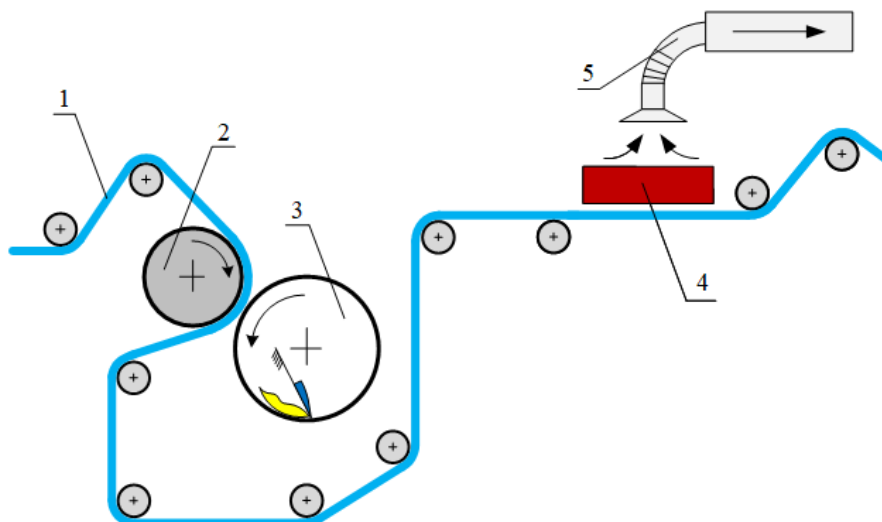


Рисунок 3.40 – Принципиальная схема ТРП машины типа "Rotatek brava 450" [138]: 1 – термоусадочная пленка (оболочка); 2 – печатный цилиндр; 3 – формный цилиндр (металлическая сетка); 4 – термостат; 5 – вытяжная вентиляция

Конструктивное изменение секций ротационной трафаретной машины необходимо для увеличения времени контакта запечатываемого термоусадочного материала с печатной краской (лаком), содержащей тетрагидрофуран и ее последующим термостатированием при температуре, обеспечивающей максимально быструю абсорбцию полимером растворителя, ускоряющую релаксацию внутренних напряжений в пленке [139].

Увеличение времени контакта запечатываемого материала с «памятью формы» с краской достигается путем изготовления цилиндрической печатной формы или печатного цилиндра большого диаметра и максимально возможным ее охватом запечатываемого материала (рис. 3.41, 3.42).

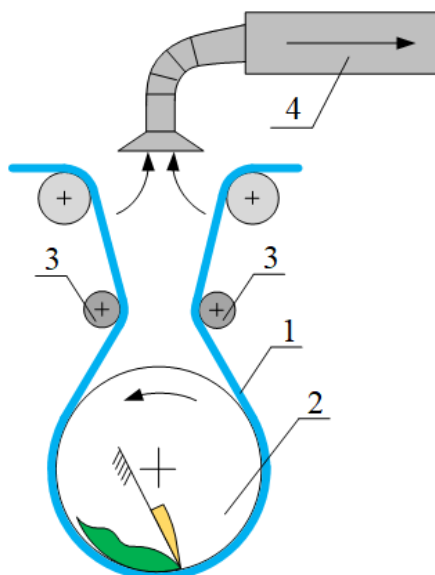


Рисунок 3.41 – Схема узла машины для ТРП с валами, прижимающими пленку к поверхности печатной формы: 1 – термоусадочная оболочка (пленка);  
2 – формный цилиндр (металлическая сетка); 3 – прижимные валы;  
4 – вытяжная вентиляция

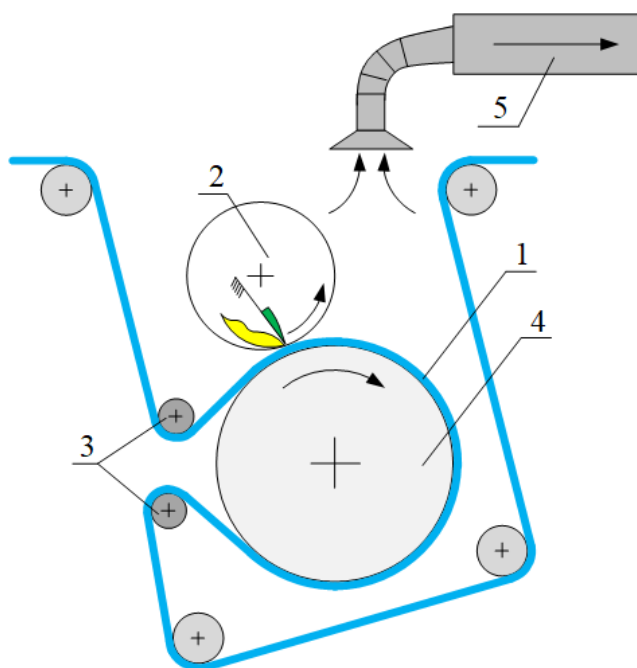


Рисунок 3.42 – Схема узла машины для ТРП с валами, прижимающими пленку к поверхности печатного цилиндра: 1 – термоусадочная оболочка (пленка);  
2 – формный цилиндр (металлическая сетка); 3 – прижимные валы;  
4 – печатный цилиндр; 5 – вытяжная вентиляция

Предложенные схемы узлов печатной секции ротационного трафаретного оборудования позволяют реализовать прижим запечатываемого материала (1) на 60-80% к ротационной печатной форме (рис. 3.41) и к печатному цилиндру (рис. 3.42) за счет прижимных валов (3). Кроме того, компоновка узла печатной секции машины (рис. 3.40) позволяет нагревать печатный цилиндр до 40°C. Скорость вращения печатной формы, как и печатного цилиндра, равна скорости передвижения по транспортирующим валам запечатываемого материала.

Это 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.

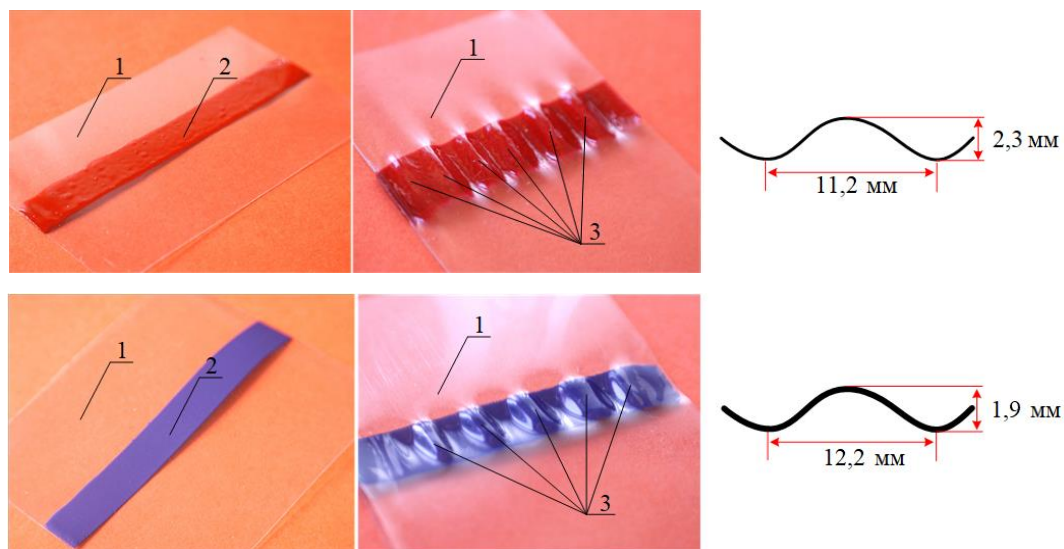


Рисунок 3.43 – Вид пленочной оболочки с линейной тактильной маркировкой полученные трафаретным способом печати: 1 – термоусаживаемая пленка поливинилхлорида; 2 – скрытая маркировка  
3 – вид маркировки после усадки на плоской оправке

Линейная тактильная маркировка (рис. 3.43) получена путем запечатывания термоусадочного материала с «памятью формы» способом трафаретной печати. Для печати использовали типографские краски, в состав которых добавляли

тетрагидрофуран. После запечатывания образцы пленки лежали до полного высыхания, после чего образцы пленки надевались на аппликатор, где осуществляли термоусадку горячим воздухом до полной усадки. Данная линейная маркировка имеет ярко выраженные тактильные элементы хорошего качества.

### **3.9.2 Модификация устройства и способа глубокой печати**

Нанесение достаточного количества раствора или типографской краски, лака, содержащих растворитель (в данном случае – тетрагидрофуран) возможно не только способом трафаретной ротационной печатью, но и способом глубокой печати.

Форма глубокой печати содержит ячейки достаточного объема, которые способны наносить на внешнюю поверхность запечатываемого термоусадочного материала необходимое количество раствора или краски, лака, содержащих растворитель.

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), содержащей 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, показанной на рисунке 3.44, составляет 50% ее поверхности, но он может быть увеличен до 60-80% путем включения в

конструкцию печатной секции машины дополнительных валов, прижимающих материал к поверхности формного цилиндра (рис. 3.44).

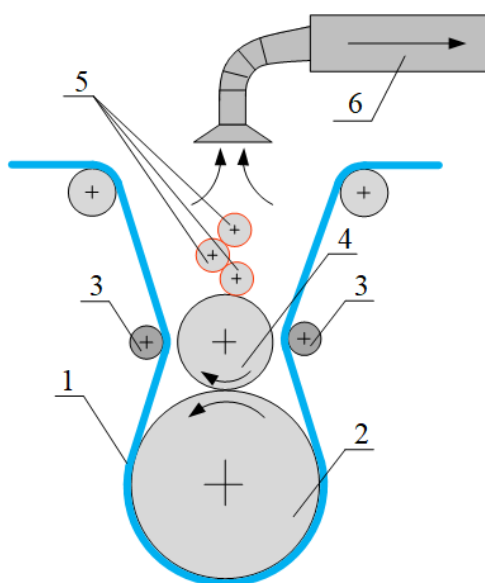


Рисунок 3.44 – Схема узла машины для глубокой печати с дополнительными валами, прижимающими пленку к поверхности формного цилиндра:  
 1 – термоусадочная оболочка (пленка); 2 – печатный цилиндр; 3 – прижимные валы; 4 – формный цилиндр; 5 – раскатные валики красочного аппарата;  
 6 – вытяжная вентиляция

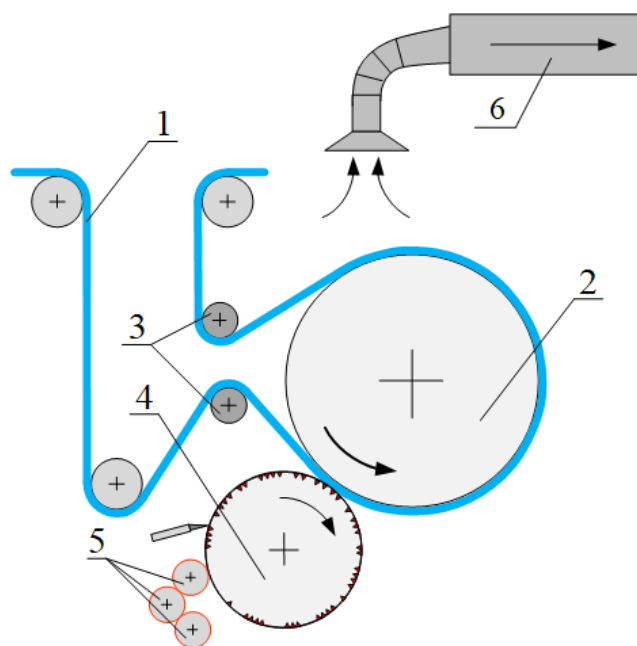


Рисунок 3.45 – Схема узла машины для глубокой печати с валами,



прижимающими пленку к поверхности печатного цилиндра: 1 – термоусадочная оболочка (пленка); 2 – печатный цилиндр; 3 – прижимные валы; 4 – формный цилиндр; 5 – раскатные валики красочного аппарата; 6 – вытяжная вентиляция

Предложенные схемы узлов машин глубокой печати (рис. 3.44, 3.45) позволяют прижимать запечатываемый материал – термоусаживаемый поливинилхлорид (1) – на 60-80% к печатному цилиндру (2) за счет прижимных валов (3). Скорость вращения печатного цилиндра равна скорости передвижения по транспортирующим валам запечатываемого материала. Это позволяет повысить время контакта красочного раствора тетрагидрофурана с запечатываемым материалом, тем самым увеличив во времени процесс диффузии тетрагидрофурана в объем полимера. В компоновке узла машины (рис. 3.44) печать происходит по верхней поверхности пленки по направлению движения транспортирующих валов (рис. 3.45) по нижней поверхности. Печатный цилиндр может нагреваться до температуры 40°C, что позволит увеличить скорость диффузии. Также здесь предусмотрена система рекуперации паров растворителя, которая показана как вытяжная система и схема дополнительной длительной транспортировки пленки после нанесения на нее раствора, чтобы он мог испариться, а пленка – потерять липкость, прежде чем будет смотана в рулон.

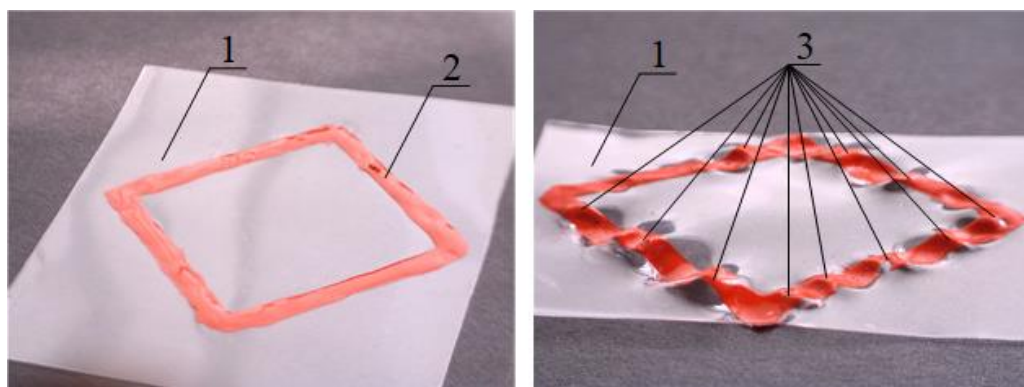


Рисунок 3.46 – Вид пленочной оболочки с линейной тактильной маркировкой:

1 – термоусаживаемая пленка поливинилхлорида; 2 – скрытая маркировка;

3 – вид маркировки после усадки на плоской оправке

На рисунке 3.46 представлена тактильная маркировка, полученная путем запечатывания термоусадочного материала с «памятью формы» способом глубокой печати с добавлением в типографскую краску тетрагидрофурана. После высыхания образцы пленки надевались на аппликатор, где осуществляли термоусадку горячим воздухом до полной усадки. Данная линейная маркировка имеет ярко выраженные тактильные элементы хорошего качества.

## 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.

**Список сокращений**

- МГУП** – Московский государственный университет печати.
- УФ** – ультрафиолет.
- РМ** – разрывная машина.
- ТО** – термообработка.
- ПК** – персональный компьютер.
- ПО** – программное обеспечение.
- QR** – Quick Response (код быстрого реагирования).
- ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия.
- ИК** – инфракрасная спектроскопия.
- ТРП** – трафаретная ротационная печать.
- ПВХ** – поливинилхлорид.
- ПВДХ** – поливинилденхлорид.
- ПЭТФ** – полиэтилентерефталат.
- ПЭТФГ** – это сополимер циклогександиметанола с этиленгликолем и терефталевой кислотой.
- ПС** – полистирол.
- ПАВ** – поверхностно-активное вещество.
- ВМС** – высоко молекулярное соединение.
- ТГФ** – тетрагидрофуран.

**Список литературы**

1. Маресин В. М. Защищенная полиграфия: справочник. М.: Флинта: МГУП им. И. Фёдорова, 2012. 640 с.
2. Коншин А. А. Защита полиграфической продукции от фальсификации. М.: Синус, 1999. 160 с.
3. Бобров В. И. Разработка научных и технологических подходов к созданию «интеллектуальной» упаковки: монография. М.: МГУП имени Ивана Фёдорова, 2011. 550 с.
4. Шарифулин М. Защита прежде всего // Publish. 2000. № 7. С. 21.
5. Ерофеева А. В. Использование напряженно-деформированных полимерных материалов в производстве защищенной и рекламно-сувенирной полиграфической продукции: дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУП, 2010.
6. Шевелев А. А. Разработка способа защиты полиграфической продукции с использованием скрытого растрового изображения: дис. ... канд. техн. наук. М.: МГУП, 2009.
7. Шевелев А. А., Андреев Ю. С. Латентные изображения на основе стохастических растровых структур // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2009. № 1. С. 29-39.
8. Толивер-Нигро Хайди. Технологии печати. 5-е изд. М.: Принт-медиа центр, 2006. 232 с.
9. Полянский Н. Н. Основы полиграфического производства. 2-е изд., перераб. М.: Книга, 1991. 350 с.
10. Полянский Н. Н. и др. История производства печатных форм классических видов и способов печати. М.: Московский государственный университет печати, 2008. 150 с.
11. Стефанов С. И., Фидель В. Р. Полиграфия как сумма технологий. М.: ИФ Унисерв, 2006. 312 с.
12. Киппхан Г. Энциклопедия по печатным средствам информации: технологии и способы производства: пер. с нем. М.: МГУП, 2003. 1280 с.

13. Информационно-защитная этикетка. Авт. свидетельство № 136307. Рос. Федерация: МПК G09F3/00 / Кондратов А.П., Ерофеева А.В., Бенда А.Ф.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВП МГУП. 2009.

14. Информационно-защитная этикетка. Авт. свидетельство № 97843. Рос. Федерация: МПК G09F3/00 / Кондратов А.П., Бенда А.Ф., Баблюк Е.Б., Ерофеева А.В.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВП МГУП. 2010.

15. Кондратов А. П. Градиентные и интервальные термоусаживающиеся материалы для защиты полиграфической продукции от фальсификации // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2010. № 3. С. 57-65.

16. Многослойная защитная этикетка с планарным концентратором напряжения. Авт. свидетельство №2010120834. Рос. Федерация: МПК 132 G07D7/12 / Баблюк Е.Б., Кондратов А.П.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВП МГУП. 2010.

17. Бобров В. И., Варепо Л. Г., Черная И. В. Технология и дизайн маркировки. М.: МГУП, 2010. 376 с.

18. Сретенцева Т. Е., Комарова Л. Ю., Байдаков Д. И. Материаловедение в полиграфическом и упаковочном производстве Лабораторный практикум и руководство для самостоятельной работы. М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2013. 101 с.

19. Коновалова М. В., Черкасов Е. П. Получение защитных изображений с оптическими эффектами способом трафаретной печати // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2013 № 3. С. 118-123.

20. Нельсон Э. Что полиграфист должен знать о красках. М.: Принт-медиа центр, 2005. 320 с.

21. Литунов С. Н. Защита печатной продукции от подделки: учебное пособие. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2015. 100 с.

22. Богданов В. Н., Блудов Д. А., Вихлянцев П. С., Головкин В. А., Симоненков М. В. Технологии защитной маркировки продукции для защиты рынка от

контрафакта и подделок (обзор российских и зарубежных технологий) Защита информации // Инсайд. 2013. № 2 (50). С. 74-80.

23. Дайслер П. Этикетки против пиратов, подделывающих товары известных производителей // Print process / Heidelberg (рус. версия). 2000. № 4. С. 5-9.

24. Lipatov Y. S., Sergeyeva L. M., Karabanova L. V. et al. Effect of fillers on viscoelastic properties and compatibility of components in interpenetrating polyurethane-polyacrylate networks // Polymer Science U.S.S.R. 1988. № 30 (3). P. 651-658.

25. Amirova L. M., Andrianova K. A., Bukharaev A. A. et al. Preparation of polymeric films with a gradient of composition and properties across the thickness from limitedly compatible epoxy oligomers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. № 75. P. 1473-1476.

26. Karabanova L. V., Sergeeva L. M., Lutsyk E. D. et al. Gradient interpenetrating polymer networks based on a silicon-containing polyurethane and the copolymer of butyl methacrylate with triethylene glycol dimethacrylate // Polymer Science. Series A. 1996. № 38 (10). P. 1108-1112.

27. Askadskii A. A., Goleneva L. M., Bychko K. A. et al. Synthesis and mechanical behavior of functionally gradient polyisocyanurate materials based on hydroxy-terminated butadiene rubber // Polymer Science. Series A. 2008. № 50. P. 781-791.

28. Аскадский А. А., Голенева Л. М., Афанасьев Е. С., Петунова М. Д. Градиентные полимерные материалы // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. № 2. С. 115.

29. Аскадский А. А., Голенева Л. М., Афанасьев Е. С., Петунова М. Д. Градиентные полимерные материалы. Часть 2: Структура и свойства // Обзорный журнал по химии. 2012. Т. 2. № 4. С. 263.

30. Аскадский А. А., Лучкина Л. В., Бычко К. А., Голенева Л. М., Константинов К. В. Структура сеток и свойства градиентных полимерных материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47. № 5. С. 763-770.

31. Афанасьев Е. С., Голенева Л. М., Мацеевич Т. А., Попова М. Н., Аскадский А. А. Градиентные полимерные материалы на основе полиуретановых структур с применением 1,4-бутандиола в качестве удлинителя цепи. В книге:

Олигомеры-2015: сб. тезисов докладов V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров; отв. редактор М. П. Березин. Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2015. С. 120.

32. Askadskii A., Goleneva L., Afanas'Ev E. et al. Gradient-modulus materials: Preparation, physical properties and application // AIP Conference Proceedings. 2017. P. 1839.

33. Luchkina L. V., Askadskii A. A., Bychko K. A. Composite Polymeric Materials Based on Polyisocyanurates and Polyurethanes // Russ J Appl Chem. 2005. № 78. P. 1337-1342.

34. Askadskii A. A., Luchkina L. V., Bychko K. A. et al. Structure of networks and properties of gradient-modulus polymeric materials // Polymer Science. Series A. 2005. № 47 (5). P. 449-455.

35. Термочувствительный полимерный материал для полиграфии. Патент РФ на изобретение по заявке № 2010123588 / А. П. Кондратов, от 09.06.2010 г.

36. Пленочная упаковка, защищенная от подделки. Патент РФ на полезную модель по заявке № 2010108059 / А. П. Кондратов А.П., Е. Б. Баблюк, А. В. Ерофеева, Т. М. Шулина, от 04.03.2010 г.

37. 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. 2019. Vol. 1399. P. 044036.

38. Kondratov A. P., Cherkasov E. P., Nagornova I. V. Identification and monitoring of the polymer thermo-shrinkable couplings and coatings by the relief marking // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2141. P. 050006.

39. 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. 2020. Vol. 862. P. 022064.

40. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. М.: Научный мир, 2007. 576 с.



41. Соловьева Е. В., Аскадский А. А., Попова М. Н. Исследование релаксационных свойств первичного и вторичного поливинилхлорида // Пластические массы. 2013. № 2. С. 54-62.
42. Мацеевич Т.А., Коврига О.В., Мацеевич А.В., Аскадский А. А. Анализ влияния химического состава и концентрации компонентов смеси полимер-растворитель на предел вынужденной эластичности и вязкость // Пластические массы. 2016. № 5–6. С. 30-34.
43. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. Москва: Химия, 1983. 248 с.
44. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физико-химию полимеров. Москва, 2009. 380 с.
45. Мацеевич А. В., Аскадский А. А., Мацеевич Т. А. Релаксационные свойства материалов на основе смесей поливинилхлорида и АБС-пластика // Вестник МГСУ. 2015. № 8. С. 118-129.
46. Мацеевич Т. А., Аскадский А. А., Попова М. Н., Соловьева Е. В., Коврига О. В. Влияние пластификации на модуль упругости стеклообразных полимеров // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2014. № 2 (33). С. 6.
47. Мацеевич Т. А., Голенева Л. М., Афанасьев Е. С., Курская Е. А., Коврига О. В., Аскадский А. А. Зависимость температуры стеклования и текучести от концентрации растворителя или пластификатора // Пластические массы. 2016. № 1-2. С. 3-6.
48. Мацеевич Т. А., Курская Е. А., Коврига О. В., Аскадский А. А. Развитие подхода для анализа влияния химического строения растворителей и их концентрации на температуру стеклования полимера для систем, содержащих полимер и два растворителя // Пластические массы. 2016. № 3-4. С. 35-37.
49. Каргин В. А. и др. ДАН СССР, 1960, Т. 135. № 2. С. 357-360.
50. Козлов П.В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 660-679.
51. Журков С. Н. ДАН СССР, 1945. Т. 47. № 7. С. 493-496.
52. Bigg D. M. An investigation of the shrinkage behavior of oriented PVC in a hot air tunnel // Advances in Polymer Technology. 1990. Vol. 10, Issue 2. P. 101-110.

53. Abdel-Naby A. S. Improvement of the thermal, photo and mechanical properties of poly (vinyl chloride) in presence of poly (glycidyl methacrylate) // American Journal of Applied Sciences. 2011. Vol. 8. Issue 7. P. 675-680.
54. Berstein V. A., Egorov V. M. Differential scanning calorimetry in physical chemistry of polymers // Chemistry. 1990 P. 350.
55. Du H., Zhang J. Shape memory polymer based on chemically cross-linked poly (vinyl alcohol) containing a small number of water molecule // Colloid Polymer Science. 2010. Vol. 288. P. 15-24.
56. Shenogin S. V., Homme G. W. H., Salamatina O. B. and others. High-molecular compounds. 2004. Vol. 46. P. 30-39.
57. Courtney T. H. Mechanical Behavior of Materials. New York: Mc Graw-Hill Publishing Company, 1990.
58. Oleynik E. F. 1991. High Performance Polymers / Ed. by E. Baer, S. Moet. Berlin: Hauser Verlag, 1991. P. 79.
59. Kondratov A. P., Buldyrev V. N. Polypropylene tapes with controlled optical and mechanical properties for the «SMART» packaging // Journal of International Scientific Publication: Materials, Methods & Technologies. 2012. Vol. 6. P. 290-298.
60. Аржаков М. С., Луковкин Г. М., Аржаков С. А. О природе термо-стимулированной низкотемпературной релаксации деформации полимерных стекол // Доклады Академии Наук. 1999. Т. 369. № 5. С. 629-631.
61. Термоусадочные пленки: Компания Дон-полимер [Электронный ресурс]. URL: <http://don-polymer.ru> свободный (дата обращения: 01.06.2016).
62. Термоусадочные пленки: Компания Принт Полимер Пэкэджинг [Электронный ресурс]. URL: <http://printpolymer.ru/> свободный (дата обращения: 01.06.2016).
63. Термоусадочные пленки: Компания Dongil Chemical [Электронный ресурс]. URL: <http://www.dic-chem.co.kr> свободный (дата обращения: 13.09.2016).
64. Термоусадочные пленки: Компания Alfaterm [Электронный ресурс]. URL: <http://www.alfatherm.it> свободный (дата обращения: 13.09.2016).

65. Термоусадочные пленки: Компания Shrinkfilm [Электронный ресурс]. URL: <http://shrinkfilm.com> свободный (дата обращения: 14.09.2016).
66. Термоусадочные пленки: Компания Multipack [Электронный ресурс]. URL: <http://www.multipack.by> свободный (дата обращения: 01.10.2017).
67. Термоусадочные пленки: Компания Bilcare [Электронный ресурс]. URL: <http://www.bilcare.com> свободный (дата обращения: 18.03.2016).
68. Термоусадочные пленки: Компания Kpfilms [Электронный ресурс]. URL: <https://www.kpfilms.com> свободный (дата обращения: 26.11.2017).
69. Полиграфические краски, лаки: компания "Heidelberg" [Электронный ресурс]. URL: <https://www.heidelberg.com> свободный (дата обращения: 01.08.2019).
70. Кондратов А. П., Божко Н. Н. Физика и химия материалов и покрытий: лабораторный практикум. М.: МГУП, 2009. 209 с.
71. Зачиняев Г. М., Кондратов А. П. Термоциклические испытания термоусадочных полимерных изделий с памятью формы // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 10. С. 57-61.
72. Коновалова М. В., Кондратов А. П. Агрегат контроля качества и программирования процесса тактильной маркировки термоусадочных пленок и этикеток // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2018. № 1. С. 3-9.
73. ГОСТ 28202-89 (МЭК 68-2-5-75). Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов Часть 2. Испытания Sa: Имитированная солнечная радиация на уровне земной поверхности. М.: Стандартинформ, 2006. 8 с.
74. Берштейн В. А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. М: Химия, 1990. 256 с.
75. Schic C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009. Vol. 395. P. 1589-1611.
76. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.

77. Аржаков М. С., Луковкин Г. М., Аржаков С. А. О природе термостимулированной низкотемпературной релаксации деформации полимерных стекол // Доклады Академии Наук. 1999. Т. 369. № 5. С. 629-631.
78. Porter R. S. Wang Li-Hui On the determination of melting point of semi-crystalline polymer by DSC // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1996. Vol. 46. P. 871-878.
79. Wunderlich B. Thermodynamic descriptions of condensing phase // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 102. № 2. P. 118-156, 413-424.
80. Arzhakov M. S. Lukovkin G. M., Arzhakov S. A. On the nature of thermal low-temperature strain relaxation of polymeric glasses // Doklady Chemistry. 1999. Vol. 369 (4-6). P. 289-291.
81. Lukovkin G. M. Arzhakov M. S., Arzhakov S. A. Generalized Character of the Viscoelastic Behavior of Amorphous Bodies // Doklady Physical Chemistry, 2003. Vol. 391. P. 4-6.
82. Kondratov A. P., Babljuk Y.B., Dryga M.A., Anokhina E.A. Polymer films with watermark for protected printing production, Advances in printing and media technology // IARIGAI Conference, 28. 2011. P. 285-291.
83. Abdel-Naby A., El-Hefnawy M. Improvement of the thermal and mechanical properties of poly(vinyl chloride) in presence of poly(ethylene succinate) // Polymer Test. 2003. Vol. 22. P. 25-29.
84. Способ рельефной маркировки оболочек. Пат. 2740174 РФ, А22С 17/00; G06К 19/02 / Е. П. Черкасов, А. П. Кондратов (Россия). По заявке –№ 2019117790; Заявлено 07.06.2019. Опубл. 12.01.2021 Бюллетень № 2
85. Кондратов А. П. Градиентные и интервальные термоусаживающиеся материалы // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2010. № 4. С. 57-65.
86. Коновалова М. В., Черкасов Е. П. Получение защитных изображений с оптическими эффектами способом трафаретной печати // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2013. № 3. С. 118-123.

87. Коновалова М. В. Обоснование выбора материалов и условий трафаретной печати на полимерных пленках с изменением геометрии // Вестник МГУП имени Ивана Федорова. 2012. № 6. С. 42-47.

88. Черкасов Е. П., Коновалов В. А. Модернизация полиграфического (печатного) оборудования для нанесения дистанционно-управляемых информационных символов на лиофильные пленки: сборник материалов международной конференции «Мобильные системы обработки медиаконтента». М.: МГУП, 2013. С. 79-85.

89. Kondratov A. P., Tishchenko A. S. Interval-shrink material with a "shape memory" for the protection printed products and packaging against counterfeiting // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. 2012. Vol. 7. Part 1. P. 289-290.

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

91. 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.

92. 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 // МАТЕС Web of Conference. 2017. P. 01004.

93. Орнатский П. П. Автоматические измерения и приборы (аналоговые и цифровые): учебник. Киев: Вища школа, 1986. 504 с.

94. 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.

95. Бобров В. И., Горшкова Л. О., Лисиченко Е. И., Мисонжник В. А. Технология послепечатных процессов. Технология тиснения: учеб. пособие. М.: МГУП, 2006. 198 с.
96. Бобров В. И., Сенаторов Л. Ю. Технология и оборудование отделочных процессов. М.: МГУП, 2008. 434 с.
97. Наборный штамп. Пат. 184486 РФ, В41С 1/00 / Е.П. Черкасов, Т.Э. Расулов, Д.С. Ситкин, А.П. Кондратов (Россия). –№ 2018113571; Заявлено 16.04.2018; Оpubл. 29.10.2018, Бюл №31.
98. Коновалова М. В., Кондратов А. П. Маркировка этикеток и групповой упаковки из термоусадочной поливинилхлоридной пленки шрифтом Брайля // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2015. № 3. С. 53-59.
99. Коновалова М. В., Кондратов А. П. Бесконтактная запись информации на термоусадочных изделиях // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2017. № 3. С. 3-8.
100. 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.
101. Суровая ткань для защиты от эми. Пат. 180575 РФ, D03D 15/02 / В.А. Баранов, О.Н. Пахомова, Е.В. Сильченко (Россия), –№ 2017121286; Заявлено 19.06.2017; Оpubл. 18.06.2018, Бюл №17.
102. Marburg Medium spacing convention for braille // Компания "Deutsche Blinden studienan stalte" [Электронный ресурс]. URL: <http://www.blista.de> свободный (дата обращения: 04.09.2018).
103. Николаев В. Н. Мышенкова Е. В. Влияние температуры на механические свойства композиционных материалов // Заводская лаборатория. 2013. Т. 79. № 4. С. 58-61.
104. Kondratov A. P., Zachinyaev G. M. Thermal cyclers tests of shrink polymeric products with the shape memory, testing and measurement // Techniques and Applications: Proceedings. 2015. P. 73-76.

105. Kondratov A. P., Volinsky A. A., Zhang Yi., Nikulchev E. V. Polyvinyl chloride film local isometric heat treatment for hidden 3D printing on polymer packaging // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Т. 133. № 8. С. 43-46.

106. 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.

107. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.

108. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Из-во иностранной литературы, 1963. 535 с.

109. Кербер М. Л. Физические и химические процессы при переработке полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 320 с.

110. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. – 384 с.

111. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. М.: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.

112. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.

113. Ерофеева А. В., Кондратов А. П. Оценка релаксации // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2016. № 11-2. С. 360-368.

114. Кондратов А. П., Божко Н. Н. Технология материалов и покрытий. М.: Московский гос. ун-т печати, 2008. 340 с.

115. Тухтаева А. Б., Ерофеева А. В. Определение механических характеристик и времени релаксации напряжений в термоусадочных пленках // Вестник МГУП. 2016. № 1. С. 32-38.

116. Гафуров С. Д., Истамов Ф. Х., Бобоев Т. Б. Влияние длины волны УФ-света на кинетику фотодеструкции полистирола // Доклады академии наук республики Таджикистан. 2018. Т. 61. № 4. С. 360-365.

117. Сулейманов А. М. Исследование фотостарения поливинилхлоридных материалов. Часть 1. Изменения физико-механических свойств // Известия КГАСУ. 2011. № 2. С. 241-245.

118. Иванов В. Б., Солина Е. В., Староверова О. В., Попова Е. И., Лазарева О. Л., Белова О. А. Влияние внешних условий на соотношение физических и химических процессов при термодеструкции пластифицированного поливинилхлорида // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 72-78.

119. Лаптев А. Б., Барботько С. Л., Николаев Е. В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547-561.

120. Ивановский С. К., Бахаева А. Н., Ершова О. В., Чупрова Л. В. Экологические аспекты проблемы утилизации отходов полимерной упаковки и техногенных минеральных ресурсов // Успехи современного естествознания. 2015. № 1-5. С. 813-815.

121. Таранец И. П., Назаров В. Г. Современное оборудование для испытаний полиграфических материалов на климатическую и механическую устойчивость // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2020. № 1. С. 16-23.

122. Кириллов В. Н., Вапиров Ю. М., Дрозд Е. А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренного теплого климата // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 2. С. 38.

123. ГОСТ 26883-86 (СТ СЭВ 5127-85) Внешние воздействующие факторы. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2008. 10 с.

124. ГОСТ Р 51372-99. Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохраняемость при воздействии агрессивных и других специальных сред для технических изделий, материалов и систем материалов. Общие положения (с Поправкой). М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 59 с.



125. 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.

126. Kondratov A. P. Thermo shrinking films with interval macrostructure for protection of packaging from falsification // Modern Applied Science. 2015. Т. 8. № 6. С. 204.

127. 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.

128. Nazarov V. G., Kondratov A. P., Stolyarov V. P., Evlampieva L. A., Baranov V. A., Gagari M. V. Morphology of the surface layer of polymers modified by gaseous fluorine // Polymer Science. Series A. 2006. Vol. 48. Issue 11. P. 1164-1170.

129. Кондратов А. П., Журавлева Г. Н. Web-методика обучения материаловедов направления 22.03.00 расчетной оценке растворимости полимеров. Сборник научных трудов XII Всероссийской научно-практической конференции. М.: МосТех, 2017. С. 29-30.

130. 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.

131. 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. 2021. Vol. 138. Issue 15. P. 50176.

132. Kondratov A. P., Cherkasov E. P., Paley V., Volinsky A. A. Recording, Storage, and Reproduction of Information on Polyvinyl Chloride Films Using Shape Memory Effects // Polymers. 2021. Vol. 13. P. 1802.

133. Klähna M., Krishnana R., Phanga J. M., Freda C. H. Limb, van Herka A. M., Satyasankar J. Effect of external and internal plasticization on the glass transition

temperature of (Meth) acrylate polymers studied with molecular dynamics simulations and calorimetry // *Polymer*. 2019. Vol. 179. Issue 28. P. 121635.

134. Pirkle C.J., Braatz R.D. Instabilities and multiplicities in non-isothermal blown film extrusion including the effects of crystallization // *Journal of Process Control*. 2011. Vol. 21. Issue 3. P. 405-414.

135. 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.

136. 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.

137. Полиграфические печатные машины «Gallus»: Компания «Gallus Group» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.gallus-group.com> свободный (дата обращения: 12.05.2019).

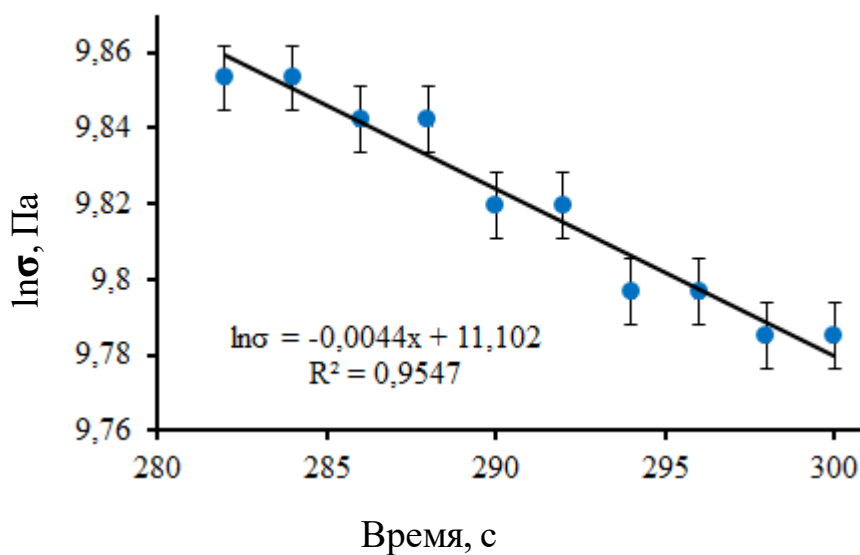
138. Полиграфические печатные машины «Rotatek»: Компания «Rotatek» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rotatek.com> свободный (дата обращения: 16.05.2019).

139. Кондратов А. П., Зачиняев Г. М. Физическое моделирование процесса фиксации термоусадочных этикеток на цилиндрической таре в автоматах-апликаторах // *Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела*. 2013. № 3. С. 31-39.

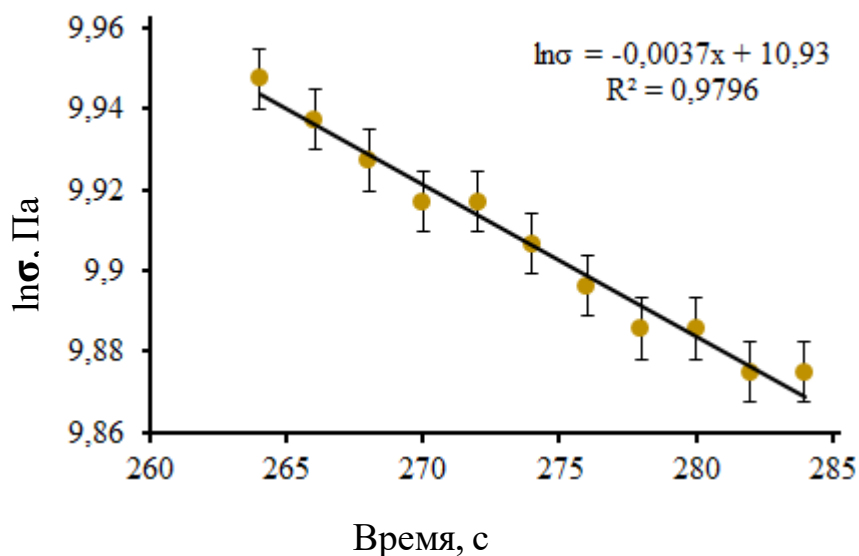


## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

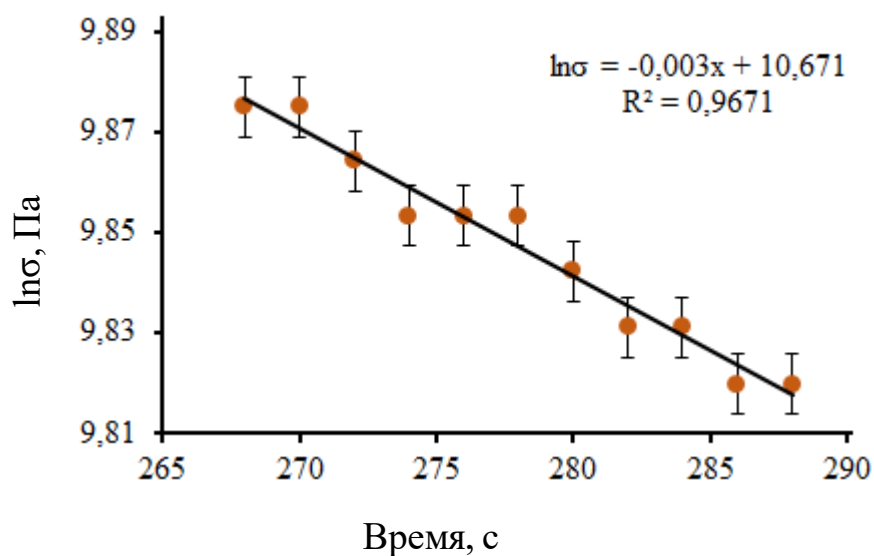
Изотермическая релаксация напряжения сжатия термоусадочной пленки полиэтилентерефталата после изометрической термообработки (макромоделей интервалов). Время термообработки прессом (30 psi) в изометрических условиях 0,5 секунды.



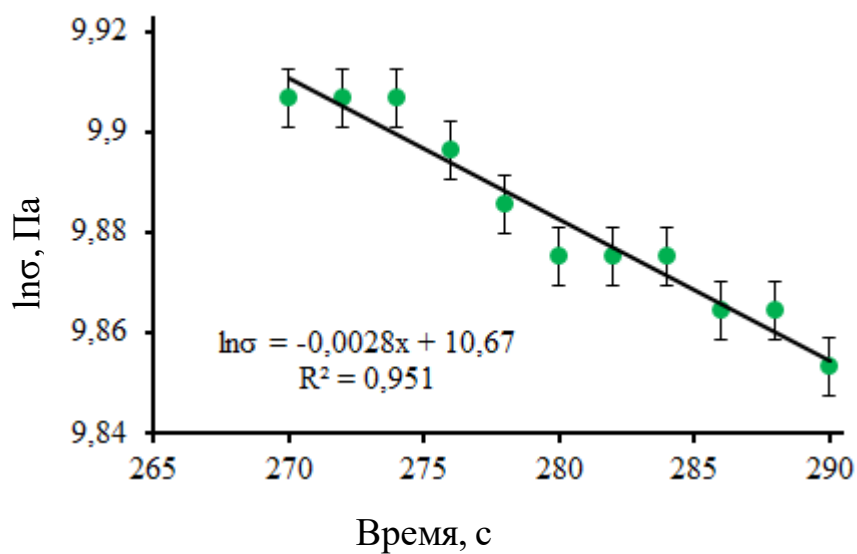
Исходный образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата.  
Время релаксации  $\tau = 227,3$  с



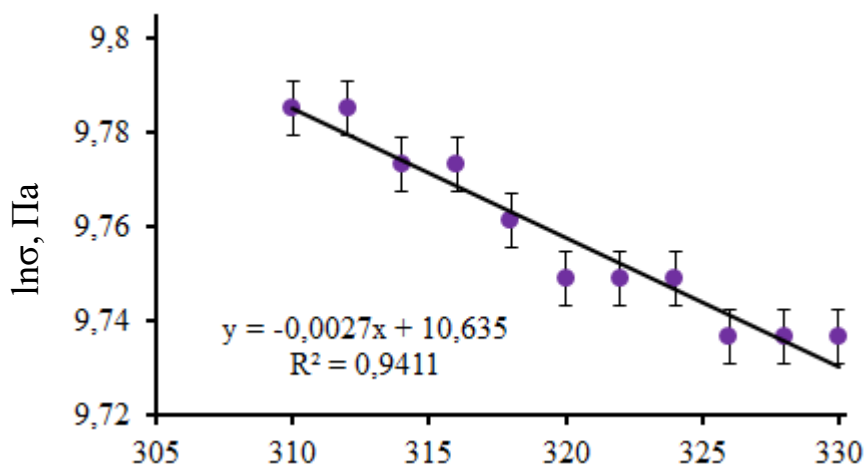
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной в течение 0,5 с прессом горячего тиснения при 40°C.  
Время релаксации  $\tau = 270,3$  с



Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной в течение 0,5 с прессом горячего тиснения при 50°C. Время релаксации  $\tau = 333,3$  с



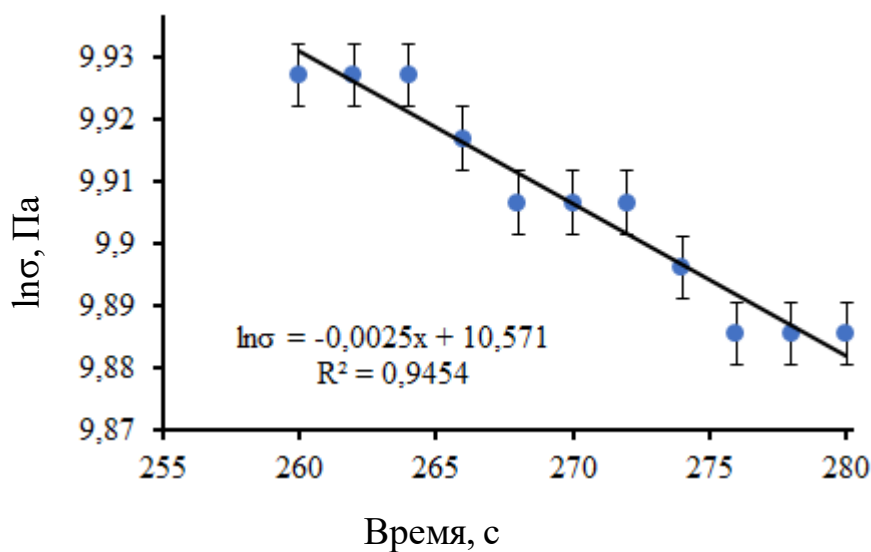
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной в течение 0,5 с прессом горячего тиснения при 60°C. Время релаксации  $\tau = 357,1$  с



Время, с

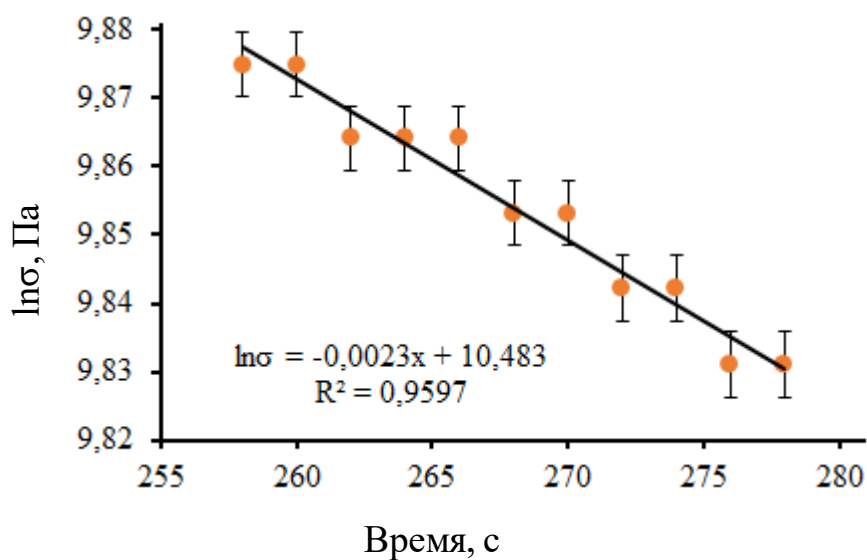
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 70°C под давлением в течение 0,5 с.

Время релаксации  $\tau = 370,4$  с



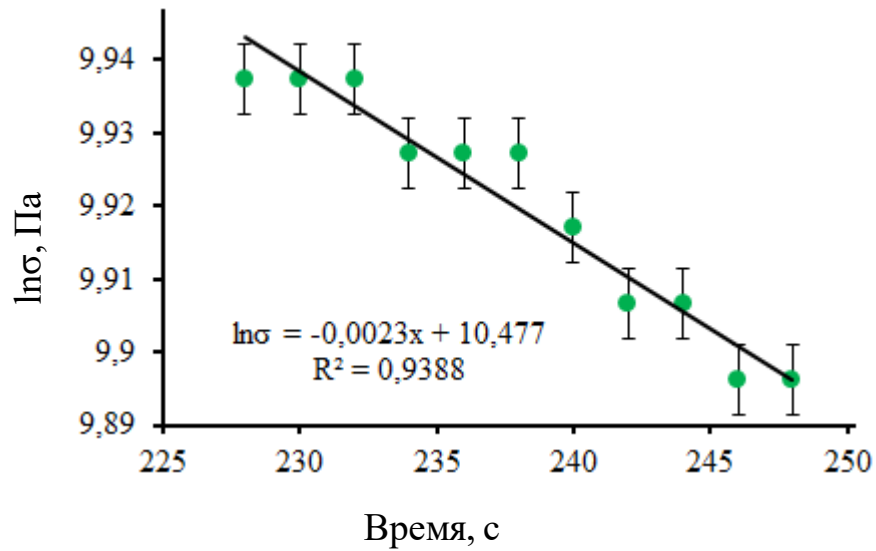
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 80°C под давлением в течение 0,5 с.

Время релаксации  $\tau = 400$  с

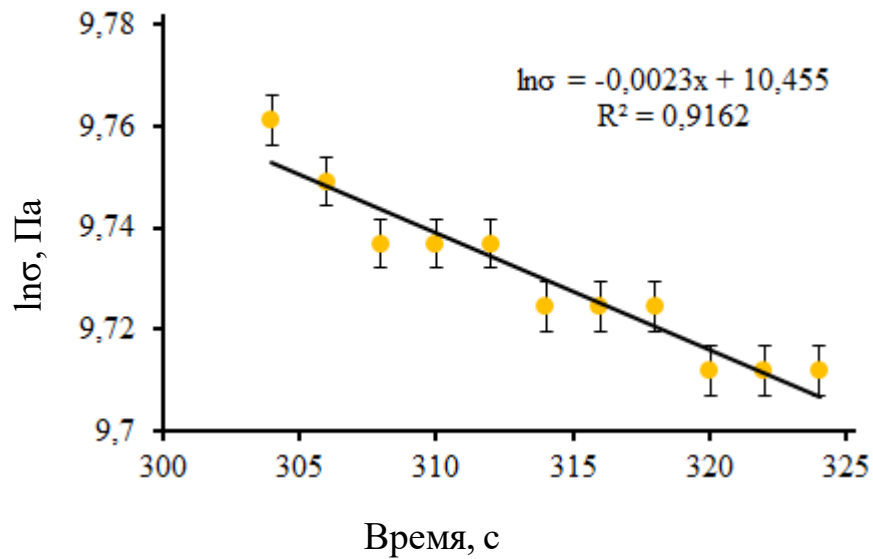


Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 90°C под давлением в течение 0,5 с.

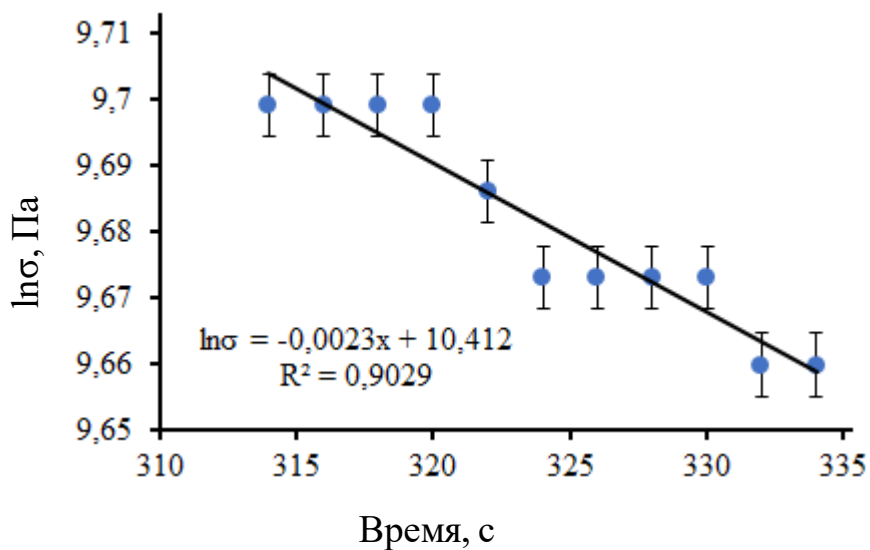
Время релаксации  $\tau = 434,8$  с



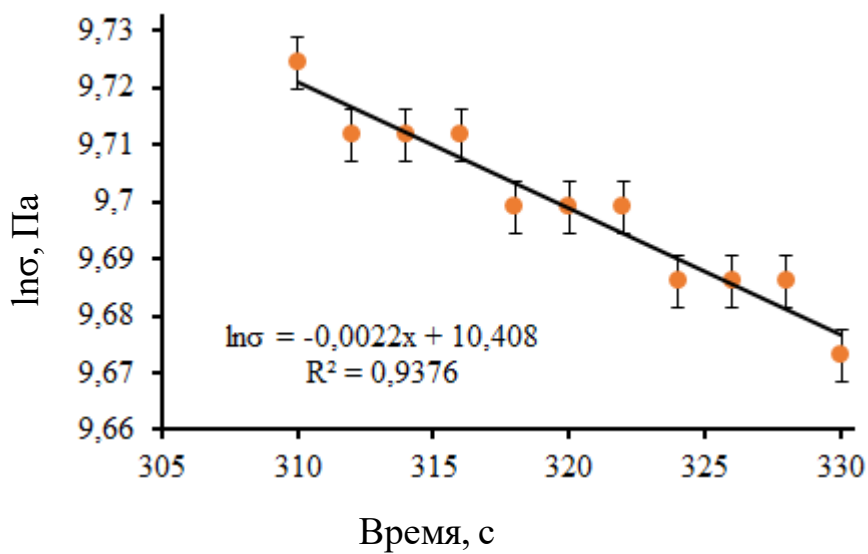
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 100°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 434,8$  с



Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 110°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 434,8$  с

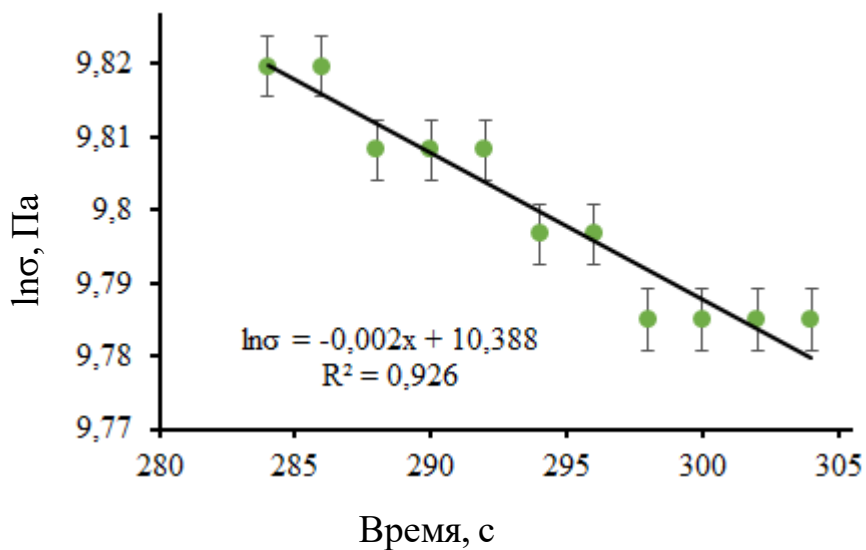


Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 120°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 454,5$  с

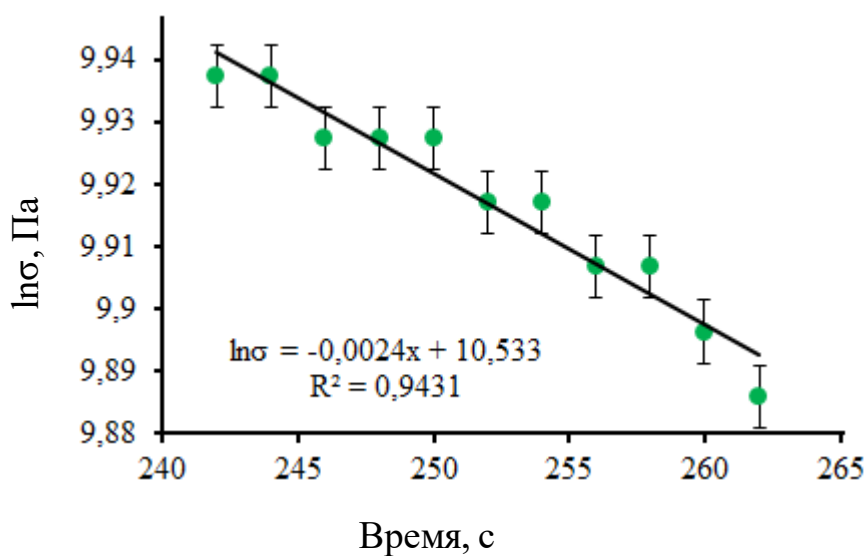


Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 130°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 454,5$  с

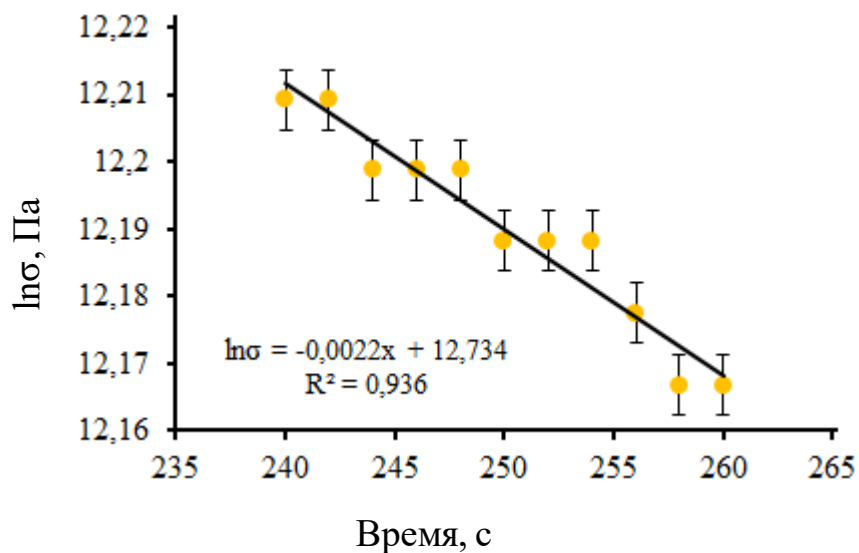




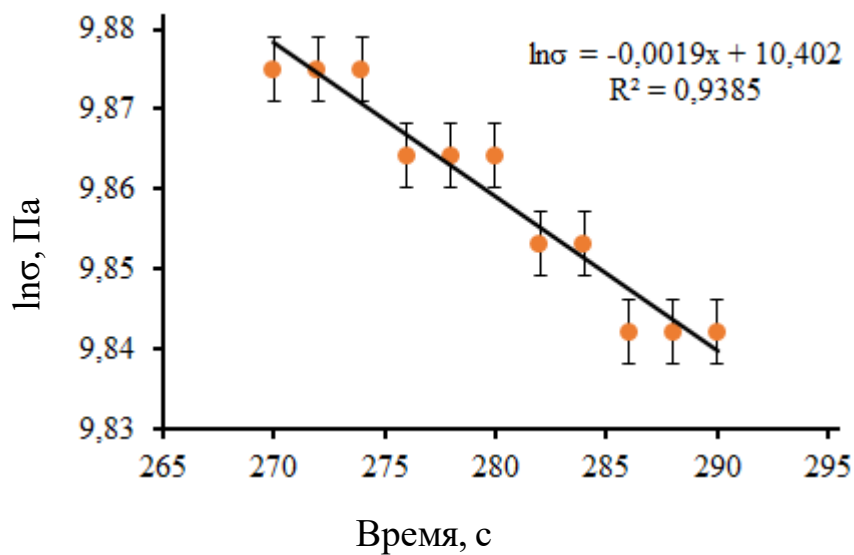
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 140°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 500$  с



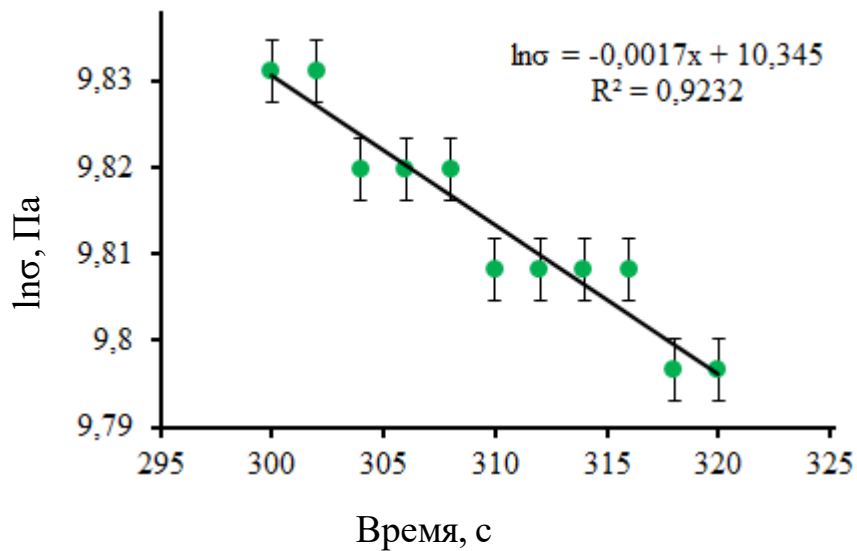
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 40°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 416,7$  с



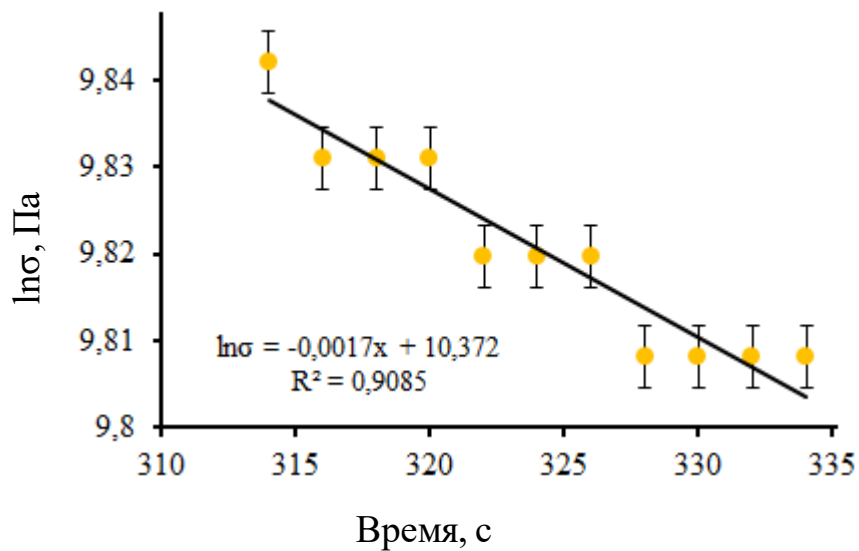
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 50°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 454,5$  с



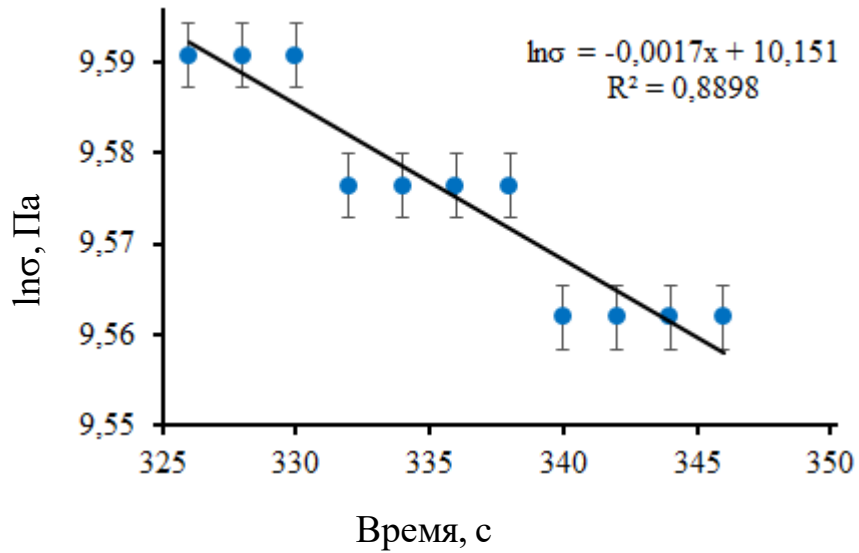
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 60°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 526,3$  с



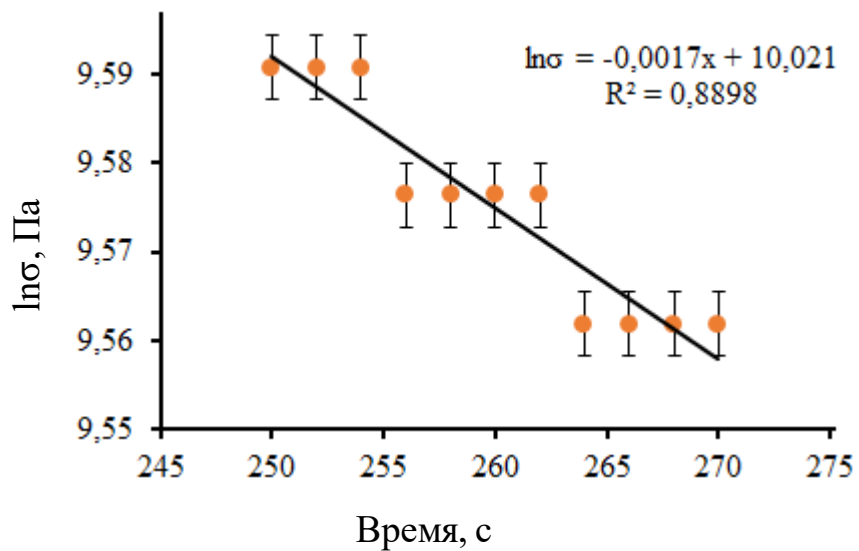
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 70°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 588,2$  с



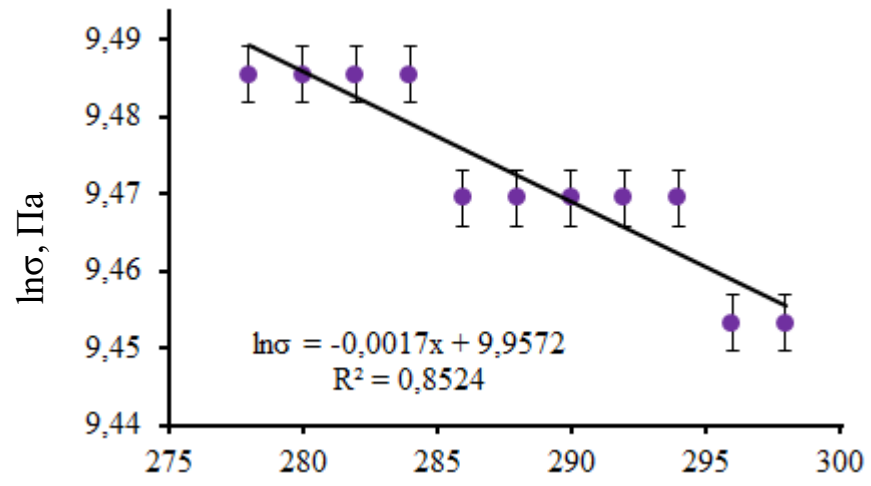
Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 80°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 588,2$  с



Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 90°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 588,2$  с

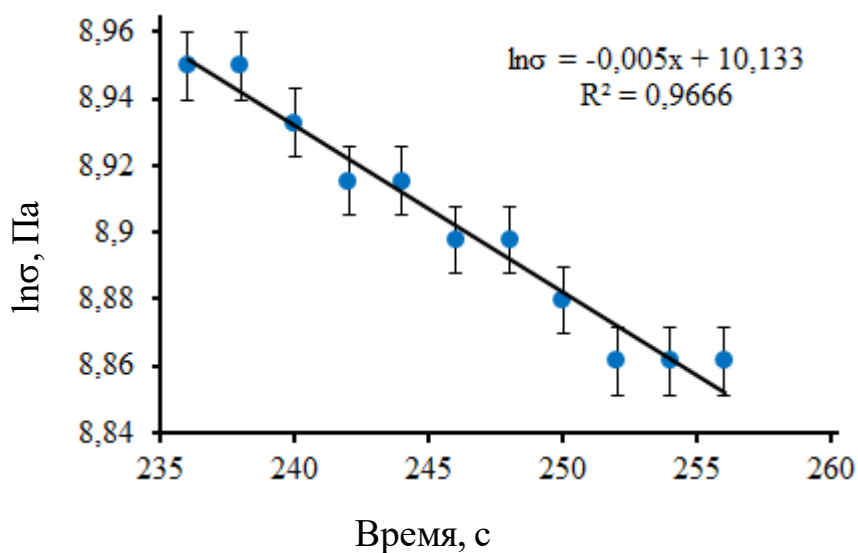


Образец термоусадочной пленки полиэтилентерефталата, обработанной прессом горячего тиснения при 100°C под давлением в течение 4 с.  
Время релаксации  $\tau = 588,2$  с

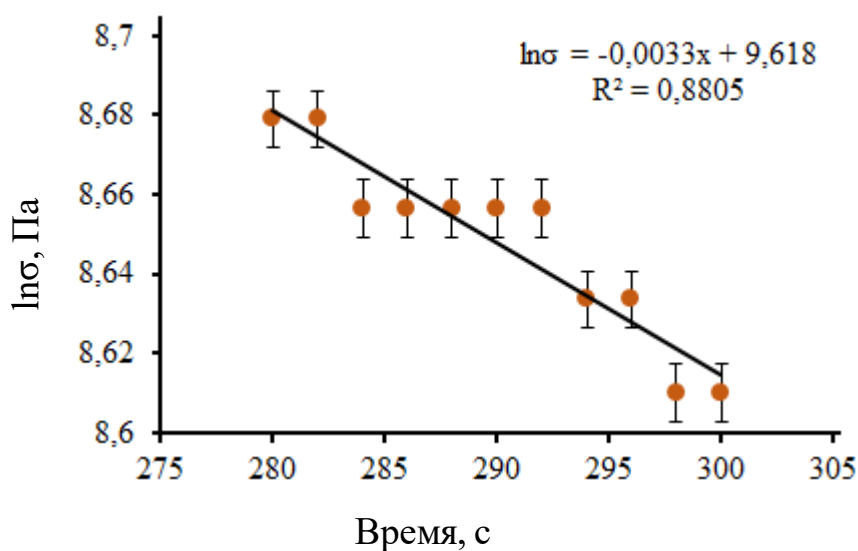


## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

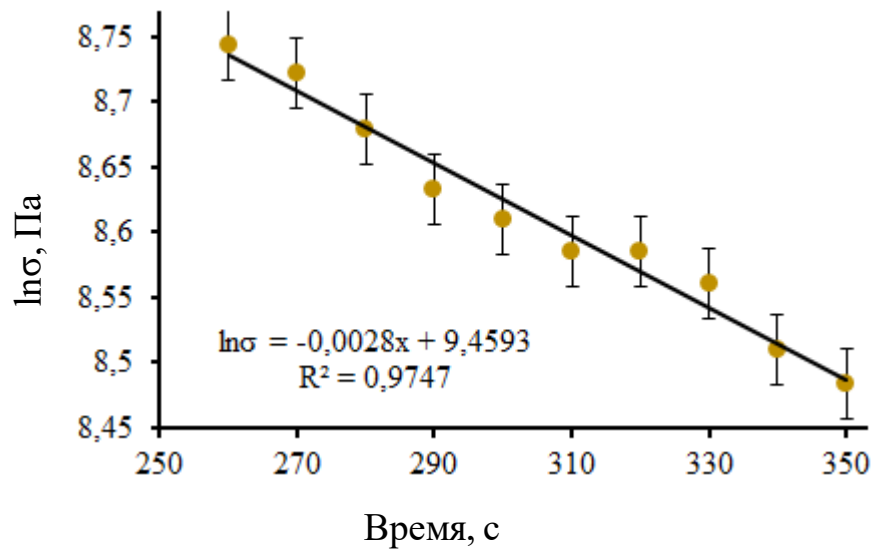
Изотермическая релаксация напряжения сжатия термоусадочной пленки сополимеров винилхлорида после изометрической термообработки (макромоделей интервалов). Время термообработки прессом (30 psi) в изометрических условиях 0,5 секунды.



Исходный образец термоусадочной пленки поливинилхлорида.  
Время релаксации  $\tau = 200,0$  с



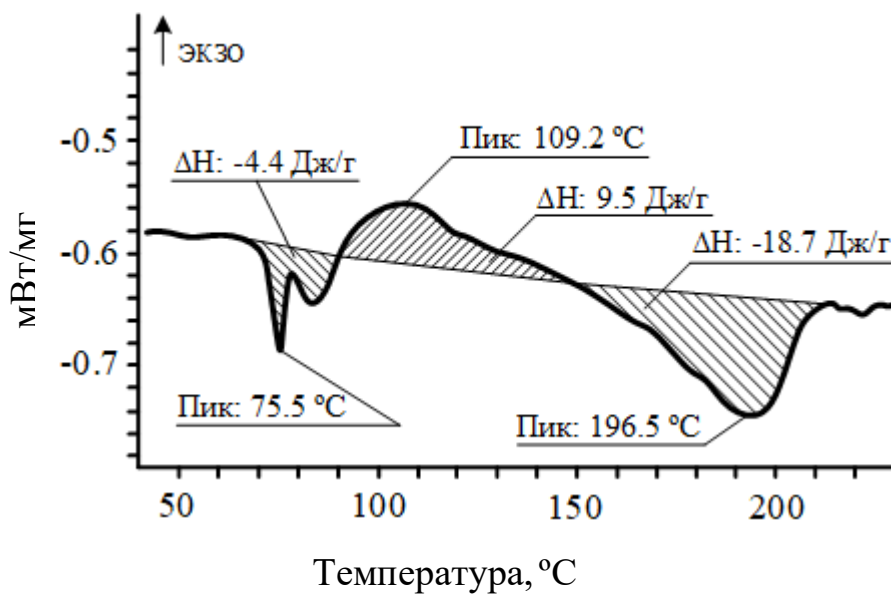
Образец термоусадочной пленки поливинилхлорида, обработанной прессом горячего тиснения при 40°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 303,0$  с



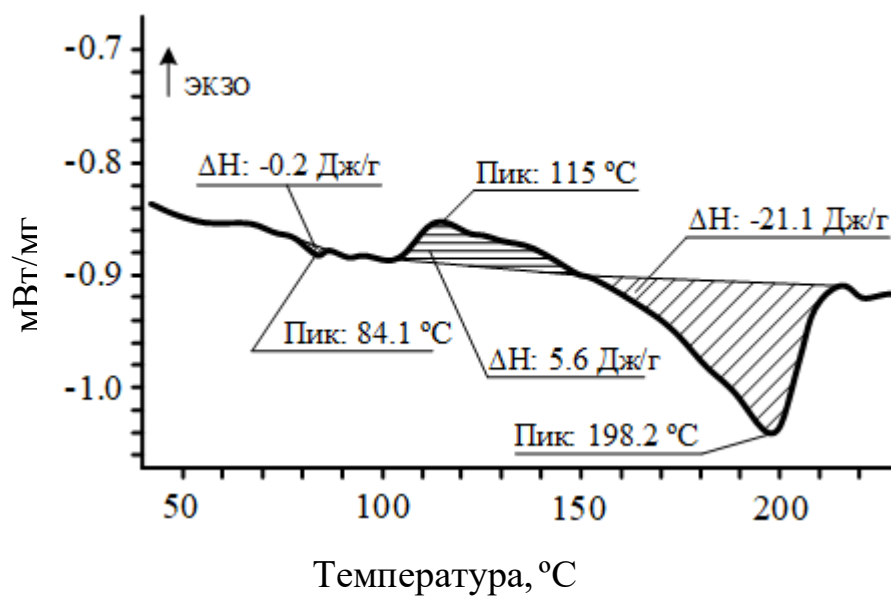
Образец термоусадочной пленки поливинилхлорида, обработанной прессом горячего тиснения при 50°C под давлением в течение 0,5 с.  
Время релаксации  $\tau = 357,1$  с

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок полиэтилентерефталата.

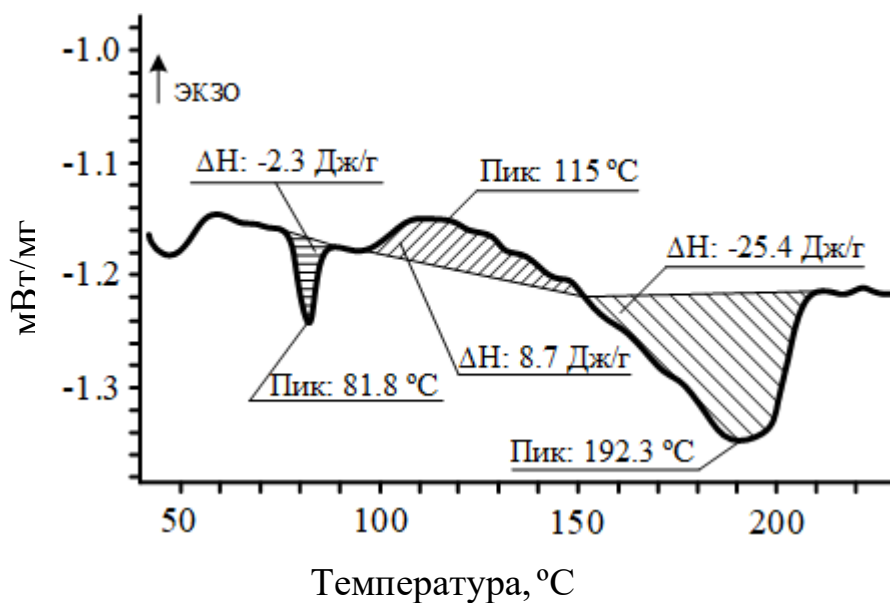


Термограмма (ДСК) исходного образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата

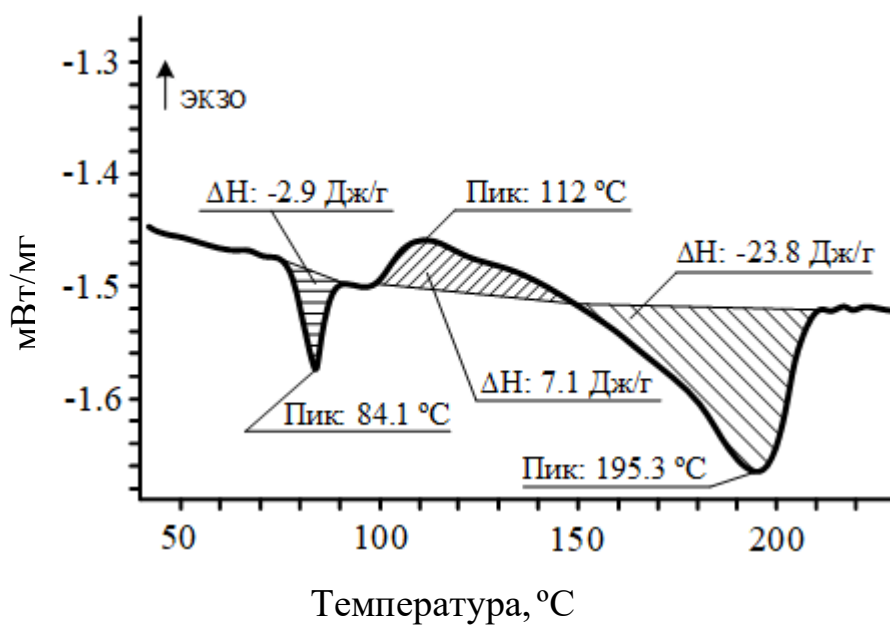


Термограмма (ДСК) образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата сразу после термообработки

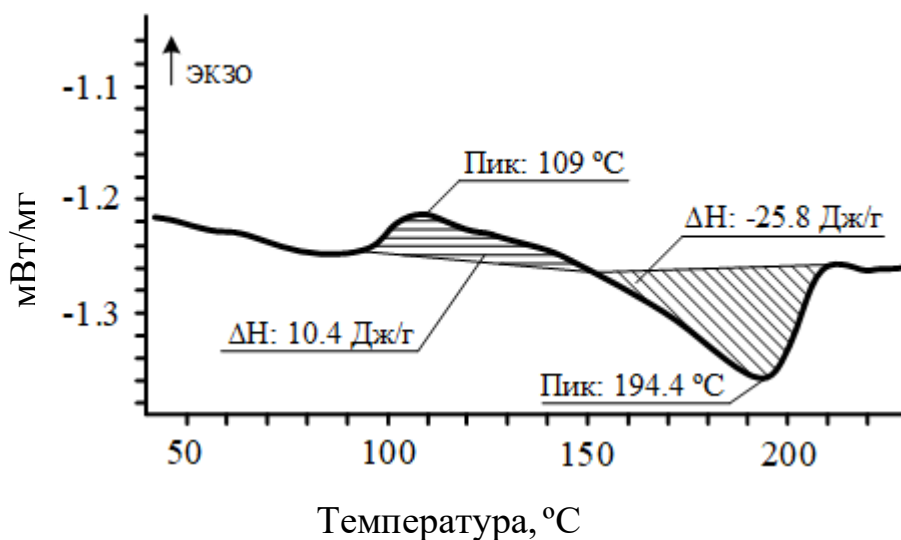




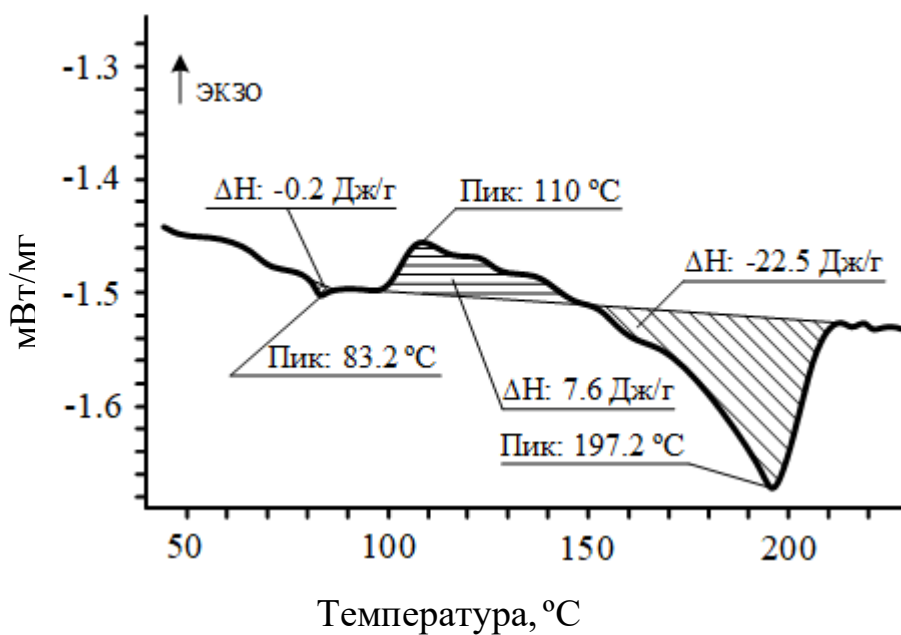
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 30 суток



Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 60 суток



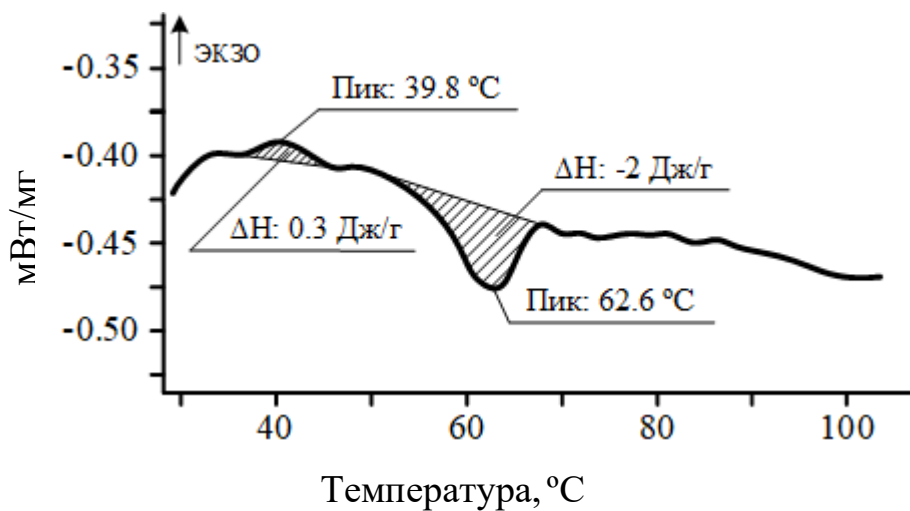
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата после выдержки при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  в течение 90 суток



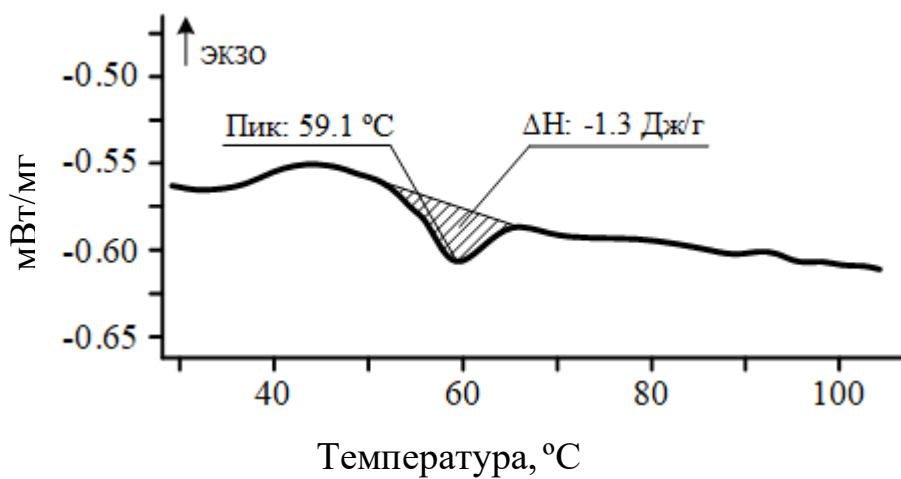
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полиэтилентерефталата после выдержки при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  в течение 180 суток

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

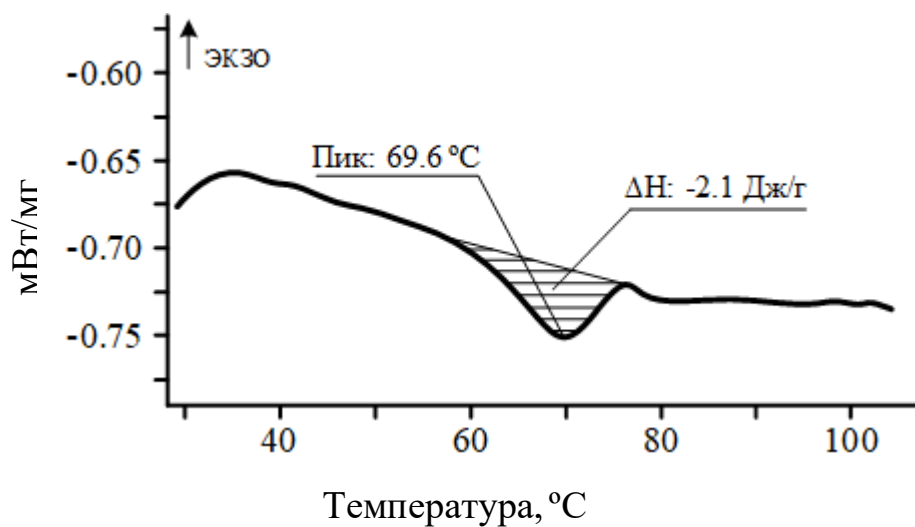
Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок поливинилхлорида.



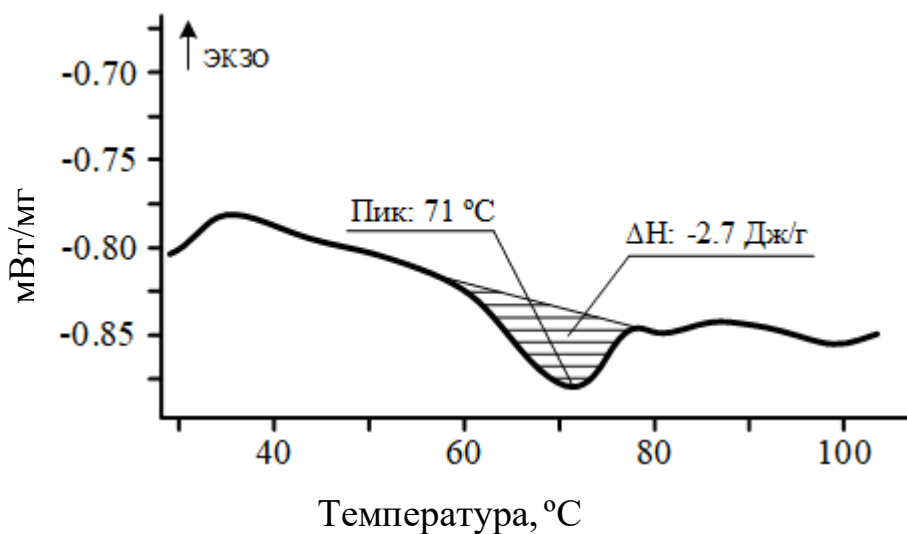
Термограмма (ДСК) исходного образца термоусадочной пленки поливинилхлорида



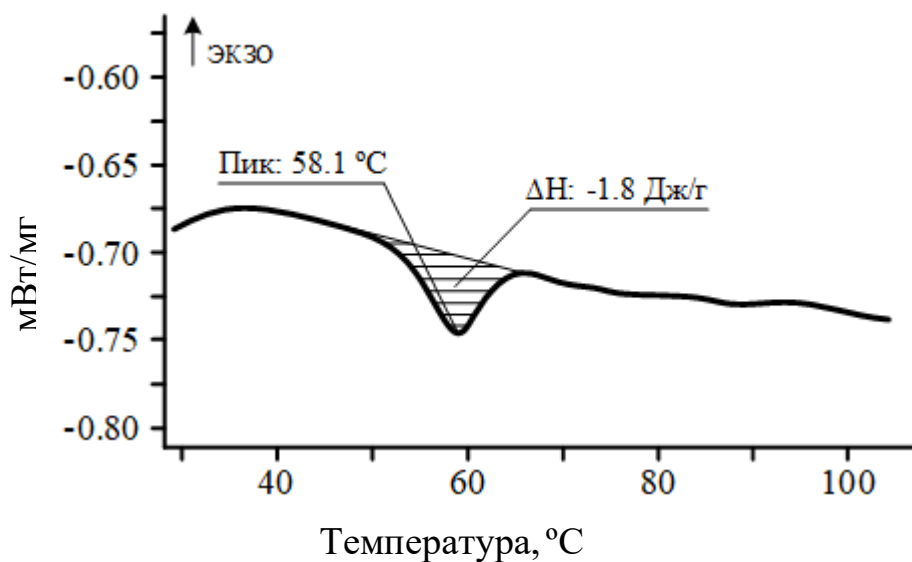
Термограмма (ДСК) образца термоусадочной пленки поливинилхлорида сразу после термообработки



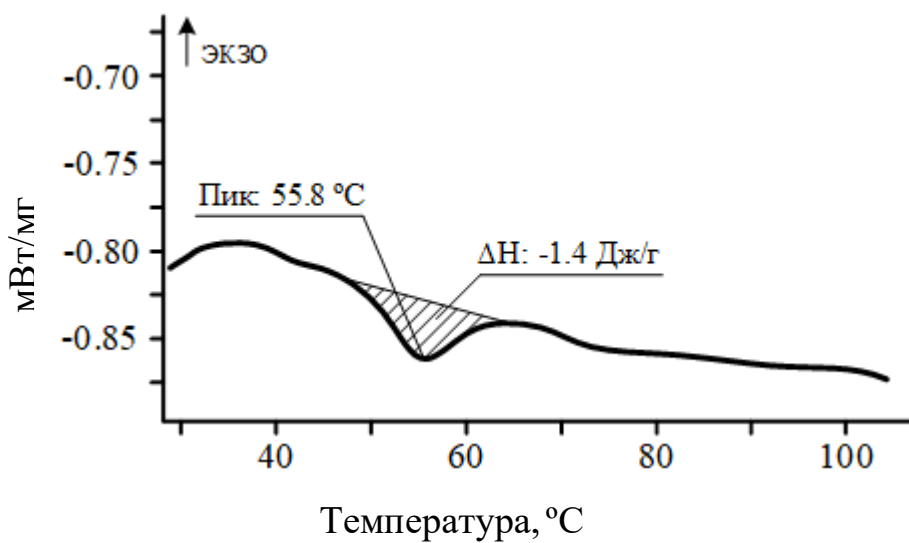
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки поливинилхлорида после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 30 суток



Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки поливинилхлорида после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 60 суток



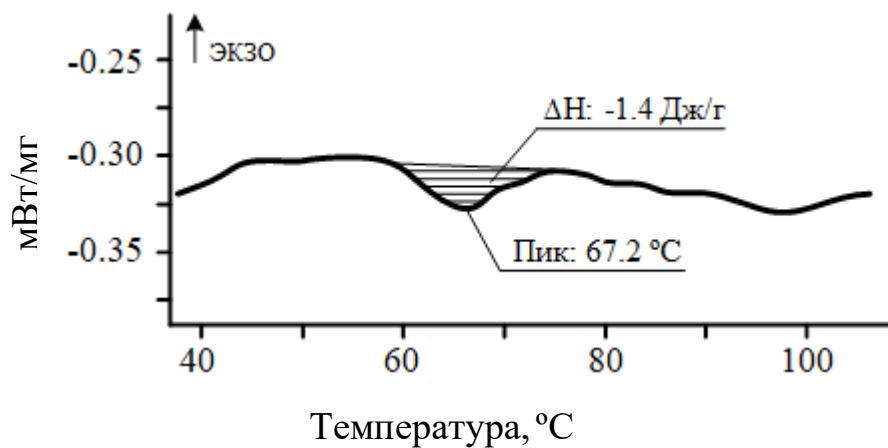
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки поливинилхлорида после выдержки при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  в течение 90 суток



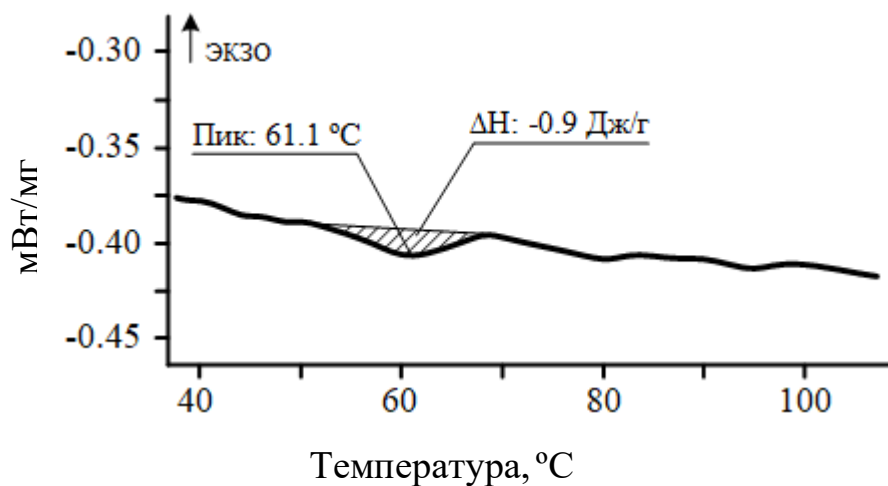
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки поливинилхлорида после выдержки при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  в течение 180 суток

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

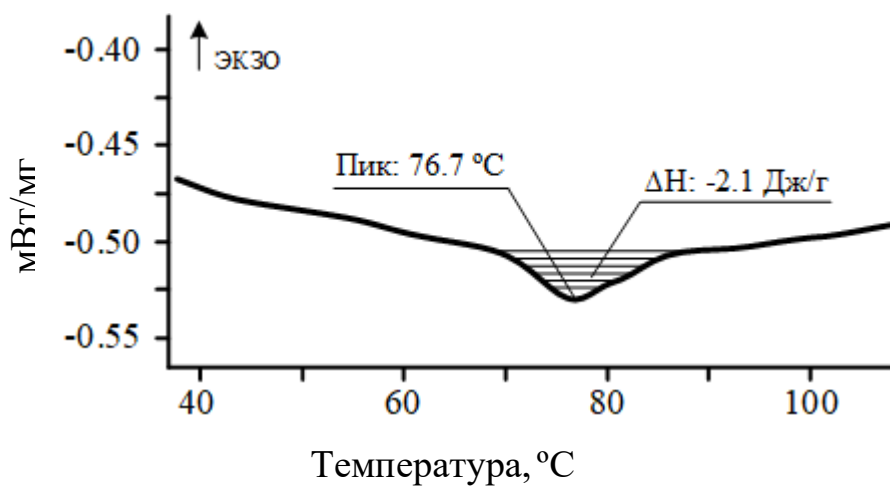
Термограммы (ДСК) термоусадочных пленок полистирола.



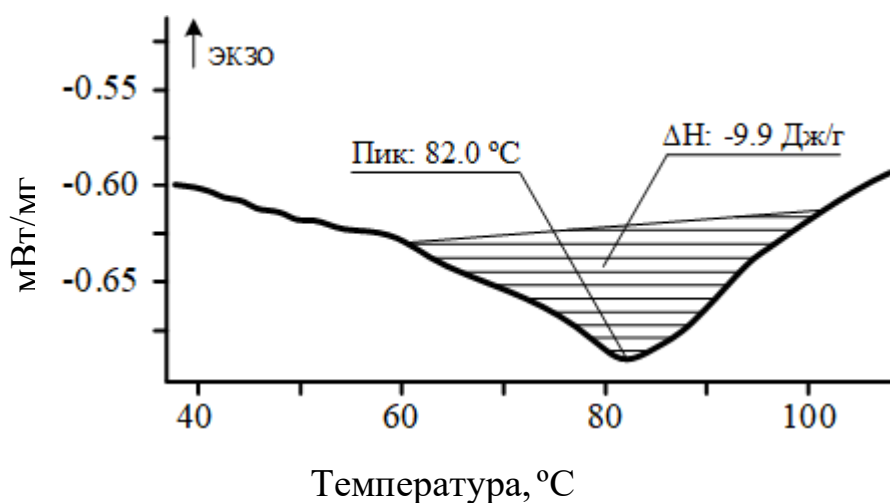
Термограмма (ДСК) исходного образца термоусадочной пленки полистирола.



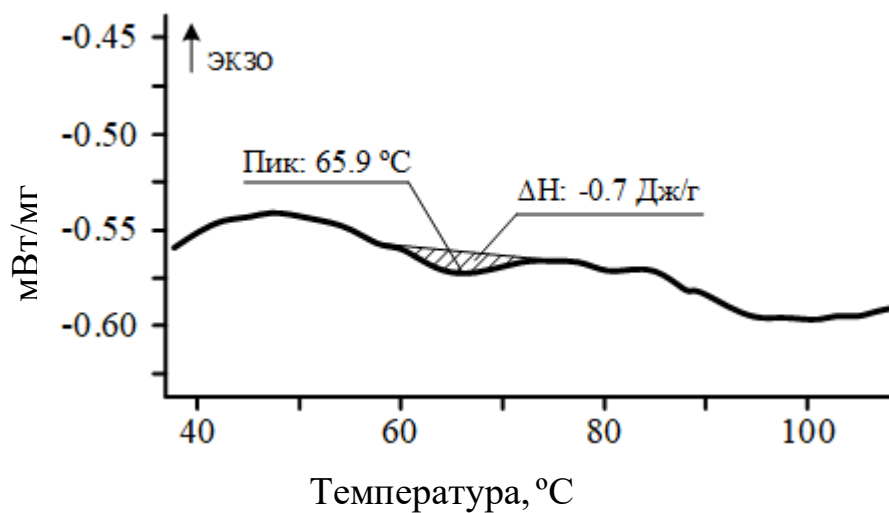
Термограмма (ДСК) образца термоусадочной пленки полистирола сразу после термообработки



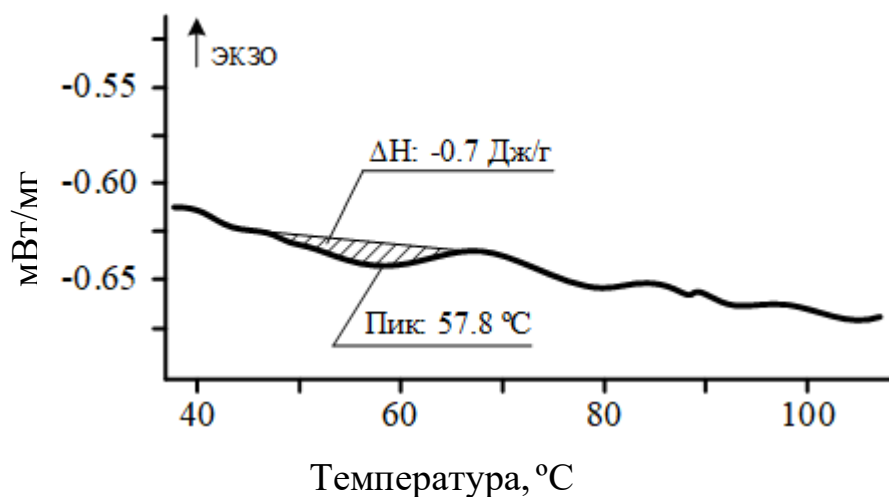
Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полистирола после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 30 суток



Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полистирола после облучения ультрафиолетовой лампой в течение 180 суток



Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полистирола после выдержки при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  в течение 90 суток



Термограмма (ДСК) термообработанного образца термоусадочной пленки полистирола после выдержки при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  в течение 180 суток