

УДК 655.3.022.11

П.О. Киричок, Т.А. Роїк, А.С. Морозов,  
К.І. Савченко**ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛІЗОВАНИХ ФАРБОВИХ ПЛІВОК ПОЛІГРАФІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ****Вступ**

Існує практична необхідність дослідження процесів, які пояснюють закономірності структуроутворення металізованих поліграфічних фарб на водній основі від колоїдної системи до псевдодисперсійно-зміцненого композиційного матеріалу малої товщини.

У межах поліграфічного матеріалознавства мало освітлені питання про фізико-хімічне і структурне перетворення системи металізований золь—тиксотропний гель—полімерна плівка з металевими частинками. Даних [1–3] про властивості металонаповнених полімерних композицій, які використовуються в різних галузях хімічної промисловості, теж недостатньо. Відсутнє цілісне уявлення про кінетику формування міжчастинкових контактів у зоні зіткнення металізованої фарби і поверхні матеріалу з уже нанесеною друкарською фарбою, тому питання, що розглядаються в даній статті і спрямовані на деякі теоретичні узагальнення, є вельми актуальними.

**Постановка задачі**

Метою даної статті є більш глибокий аналітичний аналіз теоретичних аспектів формування структури металізованих полімерних плівок для подальшого прогнозування їх якості та експлуатаційних властивостей.

**Результати проведених досліджень**

Металеві пігменти на алюмінієвій і мідній основах, розмір яких не перевищує 20 мкм, не набули особливого поширення в традиційній порошковій металургії. Можливо, їх використання буде доцільне у сфері високих технологій у найближчому майбутньому. Більше застосування такий клас порошків одержав у лакофарбовій і поліграфічній промисловості. Для захисту будівельних конструкцій, декоративних робіт найчастіше використовують металізовані пасти як на-

півфабрикат. Розмір металевих частинок для поліграфічних фарб варіюється в діапазоні 0,1–15 мкм. У даному випадку знайшли застосування спливаючі і неспливаючі металеві пігменти, що характеризує ступінь їх змочуваності у фарбі. Спливаючі металеві пігменти внаслідок високого поверхневого натягу не змочуються і спливають на поверхню паралельно підкладці, а неспливаючі, навпаки, повністю змочуються в'язучою речовиною і рівномірно розподіляються по всій товщині поліграфічного покриття.

Полімерна композиція, що містить металеві пігменти, належить до класу псевдодисперсно-зміцнених матеріалів і має обмежену товщину порядку 1,5–2 мкм. При цьому підкладкою для таких композицій може бути папір підвищеної щільності, картон, а також невсмоктувальні поверхні: метал, пластик і т. д. У друкарському процесі фарба проходить кілька різних стадій, які відрізняються одна від одної характером і величиною напружень і швидкостей деформації:

- подача з фарбового ящика фарби в розкату систему;
- розкат і накат фарби;
- власне друкарський процес, що полягає в перенесенні частини фарбового шару з форми на папір;
- закріплення фарби на відбитку.

Залежно від приналежності друкарської фарби до того або іншого типу структурованих рідин — твердоподібних або рідиноподібних при механізмі закріплення фарбового шару на матеріалі з нанесеною фарбою відбуватиметься формування майбутньої структури полімерної композиції.

Металеві пігменти в полімерній плівці відіграють роль зміцнювачів. Вони мають високу міцність, твердість і модуль пружності. Ансамбль дисперсних частинок наповнювача зміцнює полімерний матеріал за рахунок опору руху дислокацій при навантаженні, що утруднює пластичну деформацію.

Спливаючі пігменти, площа яких розміщується паралельно підкладці, визначають явну ізотропію фізико-механічних властивостей, а неспливаючі, маючи різну орієнтацію в полімерній матриці, дають певний розкид міцнісних характеристик. Звичайно, в класичних псевдодисперсно-зміцнених композиційних матеріалах використовуються частинки розміром 10–500 нм при середній відстані між ними 100–500 нм і рівномірному розподілі їх у матриці. Оптимальний відсотковий вміст наповнювача звичайно не перевищує

5–10%. У поліграфічних фарбах об'ємна концентрація металевих пігментів може варіюватися від 10 до 70 %.

Такий клас матеріалів з малою товщиною плівки, структура якого визначається конкретною технологією використання поліграфічної фарби з металевими частинками, у виробництві можна назвати псевдодисперсійно-зміцненим мікронанокомпозитом.

Перед використанням фарбові системи перебувають у пограничному стані золь–гель. Особливо цей фактор є важливим для фарб на водній основі. Непрямою характеристикою кінетичної стійкості металізованої фарби як колоїдної системи є її схильність до седиментації. Чим більше в'язкість дисперсійного середовища, тим менше швидкість осідання чи спливання дисперсійної фази, яка визначається законом Стокса [1]:

$$U = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta},$$

де  $U$  – швидкість осідання чи спливання частинок, м/с;  $r$  – радіус частинок, м;  $d_1$  – густина дисперсійної фази, г/м<sup>3</sup>;  $d_2$  – густина середовища, г/м<sup>3</sup>;  $\eta$  – в'язкість середовища, с;  $g$  – прискорення вільного падіння, м/с<sup>2</sup>. У випадках зростання в'язкості середовища її густина  $d_2$  буде також збільшуватися, а швидкість пересування частинок зменшуватися. При виникненні умов для полімеризації (переміщення фарбового шару з форми на матеріал з нанесеною друкарською фарбою) починається стадія переходу колоїдної системи від в'язкотекучого до вискоеластичного, де  $U$  буде характеризувати не швидкість пересування частинок, а в'язкопластичну течію структурованої системи. Густина дисперсійної фази  $d_1$  буде реологічною константою фазового стану. Перед початковою фазою твердіння для системи характерна стадія тиксотропного геля (структуроподібний стан). Для утворення фарбової плівки необхідно, щоб розчин поступово, без фазових переходів, перетворювався в гель з неперервно наростаючим ступенем десольватації, обходячи стадію виділення з розчину кристалевої фази у випадку закріплення фарби. При структуроутворенні не встановлюється хімічний зв'язок метал–макромолекула за рахунок наявності на поверхні частинок оксидних плівок. У процесі седиментації і заповнення (у випадку неспливаючих пігментів) впадин мікронерівностей матеріалу з нанесеною друкарською фарбою дрібні частинки, у тому числі й металеві, утворюють коагулянти, пло-

ща контакту яких із поверхнею перехідного шару підкладки перевищує площу контакту початкових частинок. Коагулянти формуються з дрібних фракцій порошку на мікронерівностях поверхні достатньо щільної підкладки, які забезпечують адгезійну стійкість покриття за рахунок ван-дер-ваальсівської взаємодії. Згідно з [2] ймовірність заповнення мікровпадин перехідного шару розміром менше 10 мкм частинками діапазону від 0 до 8 мкм при розкиді 0–40 мкм досить велика. Наявність у дисперсійному середовищі пластифікуювальних домішок буде сприяти прискоренню механізму коагуляції частинок.

Передумовою для початку процесу твердіння є полімерофільність поверхні металевих частинок. Вона може бути досягнута попередньою поверхневою хімічною обробкою металевих порошків, яка збільшує спорідненість наповнювача з полімерною матрицею, а також за рахунок можливого часткового насичення поверхні частинок твердої фази хемосорбуючим модифікатором. На цій стадії відбувається поява ланцюгових коагуляційних структур, на яких як на матриці розвивається структура полімеру.

Для формування міжфазного шару велику роль відіграє морфологія поверхні металевих частинок, їх форма – це далеко не ідеальна сфера, що має певну шорсткість: чим більше вона, тим більше ступінь адгезії в зоні контакту.

Досягнення рівноважної структури міжфазної зони відбувається повільно, в адсорбційному шарі знаходиться переважно високомолекулярна фракція полімеру, макромолекули якої випрямляються перпендикулярно поверхні і утворюють шар з більшою густиною і жорсткістю. Якщо полімер кристалізується, то в адсорбційному шарі підвищується частка витягнутих кристалів і об'єму кристалевої фази, а також покращується з'єднання полімеру з наповнювачем (металевими пігментами).

Характер взаємодії полімерної матриці з металевими наповнювачами [3] може бути оцінений реологічними властивостями за допомогою відомого рівняння [3]

$$\eta_\phi = \eta_0(1 + k\phi), \quad (1)$$

де  $\eta_\phi$ ,  $\eta_0$  – відповідно в'язкість наповненого полімеру і полімерної матриці;  $k$  – коефіцієнт форми частинок наповнювача;  $\phi$  – об'ємна частка наповнювача.

Передбачається, що частинки наповнювача гранично жорсткі, їх об'єм малий по відношенню до об'єму дисперсійного середовища, во-

ни значно віддалені одна від одної і не відчують взаємного впливу. Для частинок кулеподібної форми маємо  $k = 2,5$ . Відхилення форми частинок від кулеподібної призводить до збільшення  $k$ . Для області концентрацій металевих частинок більше 50 % ця формула не коректна.

Аналіз рівнянь [4], які описують зміну в'язкісних властивостей від об'ємного складу наповнювача, показує, що найбільш поширеними рівняннями є:

рівняння Ейлера

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi^*}} \right)^2, \quad (2)$$

де  $\phi^*$  — об'ємна частка наповнювача з гранично можливою концентрацією;

рівняння Кандела—Мозера—Баумана

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{\left( 1 - \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{2,5}}; \quad (3)$$

експоненційне рівняння Муні

$$\ln \frac{\eta_0}{\eta} = \frac{k}{1 - \frac{\phi}{\phi^*}}, \quad k = 2,5. \quad (4)$$

У даних рівняннях величина  $\phi$  може змінюватися для частинок сферичної форми від 0,52 до 0,74. Для нашого випадку перехід від монодисперсного до полідисперсного наповнювача призводить до підвищення  $\phi^*$ .

Для зниження критичного ступеня наповнення використовують наповнювачі з частинками поздовжньої чи плоскої форми. Відомо застосування як електропровідного наповнювача алюмінієвих і нікелевих пластинок, срібла з формою частинок у вигляді луски. В'язкість полімерного в'язучого дуже залежить від питомої поверхні наповнювача і може бути описана рівнянням [5]

$$\eta = \eta_0 \rho^{k\phi}, \quad (5)$$

де  $\phi$  — об'ємний вміст;  $\eta$  — в'язкість полімерного в'язучого з наповнювачем;  $\eta_0$  — в'язкість окремо в'язучого;  $\rho$  — питома поверхня наповнювача;  $k$  — кількість полімеру, адсорбованого 1 м<sup>2</sup> наповнювача з питомою поверхнею  $\rho$ .

Металевий наповнювач впливає на властивості, характерні для полімерної матриці (міц-

нісні показники, густина), розширює інтервал температур і знижує рівень механічних втрат, покращує електроізоляційні властивості, а також забезпечує діапазон оптичних ефектів, починаючи від блиску та іскріння (brilliance and sparkie-effect) до зміни кольору залежно від точки зору (frost-effect). Оптичні характеристики, безумовно, є головною характеристикою металізованих поліграфічних покриттів, що поліпшують споживачькі властивості етикеточних і пакувальних виробів. Дуже часто для таких виробів можливий варіант тривалого використання "металевого блиску" споживачем, зумовлений антифрикційними, міцнісними, абразивними, електро- і теплопровідними властивостями поліграфічних покриттів. Останнім часом одержала розвиток технологія виготовлення транспондерів RFID-етикеток, які є основою новітніх систем логістики товарів і обліку в складських господарствах. Транспондери друкують електропровідними фарбами на основі металевих пігментів трафаретним, глибоким або флексографічним способами.

Зазвичай, полімерні композиційні матеріали характеризуються низькою електропровідністю. Проте на практиці часто потрібно зменшити на кілька порядків питомий електричний опір полімерного матеріалу, зберігши при цьому загальні властивості полімерної матриці. Цього можна досягти введенням у матрицю наповнювача з низьким питомим об'ємним електричним опором. Тому металеві порошки найбільш придатні для надання полімерним матеріалам електропровідності.

Важливо відзначити, що зміна електропровідності зі збільшенням ступеня наповнення носить нелінійний характер. Кожна система характеризується деякою критичною мірою наповнення, при якій електропровідність змінюється стрибкоподібно на кілька порядків [6]. Це зумовлено утворенням провідних структур, ланцюжків або провідних кластерів, що виконують роль каналів провідності в зразку. Як правило, для порошкоподібних металевих наповнювачів із псевдосферичною формою частинок критичний ступінь наповнення досить високий. Так, для отримання матеріалу з питомим об'ємним електричним опором 10<sup>-1</sup> Ом·см в поліметилметалкрилат необхідно ввести 60–90 % порошку нікелю з середнім розміром частинок 10 мкм [7], а з питомим об'ємним електричним опором 10<sup>-6</sup> Ом·см слід ввести 75 % порошку срібла [8]. Очевидно, при високих ступенях наповнення значно змінюються фізико-механічні властивос-

ті матеріалів. Поверхнева хімічна обробка металевих порошків, що збільшує спорідненість наповнювача з полімерною матрицею, дає можливість зменшити критичний ступінь наповнення. При цьому відбувається більш рівномірний розподіл наповнювача в об'ємі зразка, і нескінченний електропровідний кластер утворюється при нижчих ступенях наповнення.

Значна протяжність електропровідних ділянок, що обумовлена геометрією частинок, підвищує вірогідність створення надійного контакту і сприяє утворенню електропровідного кластера при порівняно невеликих ступенях наповнення. При цьому спостерігається також збільшення коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  композита.

Величина теплопровідності для полімерів становить 0,1–0,5 Вт/м·К, а передача тепла відбувається за фононним механізмом [8]. Фонони в зразках виникають при теплових коливаннях частинок і розсіюються при взаємодії один з одним або з дефектами структури. Низька теплопровідність може призвести до сильних локальних перегрівів у матеріалі при екстремальних умовах аж до руйнування зразків.

При введенні електропровідних наповнювачів зростає  $\lambda$  полімерного матеріалу. На відміну від чистих полімерів у таких композиціях разом із фононним спостерігається і електронний механізм теплопровідності, характерний для провідників.

Для забезпечення щільнішого контакту дрібнодисперсного електропровідного наповнювача вводять частинки графіту, які, маючи більшу пористість порівняно з металами, здатні адсорбувати в'язучу речовину і розчинник. За рахунок цього забезпечується щільніший контакт [9].

Структура металізованих полімерних покриттів перебуває в напруженому стані, особливо в зоні контакту частинки наповнювача і матриці, і є гетерогенною з чіткою межею розділу фаз.

Такі матеріали дослідники зазвичай розглядають як трьохелементну структуру: наповнювач—міжфазний шар—матриця.

Треба відзначити, що із зменшенням розміру частинок зростає питома поверхня наповнювача і протяжність межі розділу, а частка граничного шару при його товщині 0,02–0,5 мкм за

деякими даними становить 1–5 мкм. Частка граничного шару при розмірі частинок 0,5–5 мкм збільшується до 50% і зростає його вплив на властивості композиційного матеріалу. Для направленої регулювання властивостей зони контакту поверхню наповнювача обробляють низькомолекулярними речовинами (атрітами) з метою витіснення вологи з поверхні, її гідрофобізації і поліпшення змочуваності матриці.

Повертаючись до експлуатаційних характеристик полімерних металізованих плівок, які покращують зовнішній вигляд і споживацькі властивості пакувальних і етикеточних виробів, можна відзначити такі:

- міцнісні властивості, які визначаються при склерометричних випробовуваннях нанесенням подряпин на металізовану поверхню; при нормальній адгезії частинки деформуються разом з об'єктом, не відриваючись від нього;
- екстрагованість речовин, які входять до складу покриття в контактне агресивне середовище, втрата яких значно погіршує захисні властивості покриття.

## Висновки

Узагальнюючи викладене, слід відзначити, що парадоксальність ситуації полягає в тому, що в класичних псевдодисперсно-зміцнених матеріалах наперед можна прогнозувати їх експлуатаційні властивості на стадії виготовлення і керувати ними, а структуроутворення металізованих поліграфічних покриттів зумовлено цілою гамою механізмів полімеризації і складним комплексом фізико-механічних процесів формування її властивостей. Тому регулювати процес формування структури лакофарбових покриттів із металевим наповнювачем можна лише на стадії виготовлення фарби як колоїдної системи з наперед вибраним набором структуроутворювачів, а також вибором технології.

Формування коагулятивів з дрібних фракцій порошку з полімерофільною поверхнею на мікронерівностях матеріалу з нанесеною друкарською фарбою сприяє виникненню матрично-наповненого полімеру.

П.А. Киричок, Т.А. Роик, А.С. Морозов,  
Е.И. Савченко

#### ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ КРАСОЧНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Обобщены наиболее достоверные теоретические данные кинетики формирования структуры металлизированных пленок. Показана целесообразность использования металлических частиц при производстве металлизированных красок, их влияние на формирование межфазного слоя и конечные характеристики покрытия.

P.O. Kirichok, T.A. Roik, A.S. Morozov,  
K.I. Savchenko

#### FEATURES OF METALLIC FILMS USAGE FOR THE POLYGRAPHIC SETTING

The paper under consideration generalizes the most probable theoretical data of kinetics of metallic films structure formation. Emphasized here are the expedience of the metallic particles usage at production of metal-backer paints, their influence on the inter-phase layer formation and eventual coverage features.

1. *Цыренова С.Б., Балдынова Ф.П.* Коллоидная химия (поверхностные явления и дисперсные системы). — Улан-Удэ: ВСГТУ, 2004. — 47 с.
2. *Антонова Н.М.* Формирование структуры и свойств защитных покрытий с металлическими порошками Al, Fe, Zn и связующим натрий-карбоксилметилцеллюлозой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Новочеркасск, 2006. — 25 с.
3. *Пахаренко В.А., Кириченко Е.М., Малиновский В.В.* Текучесть стеклонеполненных термопластов в зависимости от степени наполнения // Хим. технология. — 1981. — № 5. — С. 11–13.
4. *Теплофизические и реологические характеристики полимеров: Справ. / А.И. Иванченко, В.А. Пахаренко, В.П. Привалко и др.* — К.: Наук. думка, 1977. — 246 с.
5. *Хархадин А.И.* Предельное измельчение наполнителей, пигментов // Пластмассы. — 1980. — № 2. — С. 45–47.
6. *Крикоров В.С., Колмакова Л.А.* Электропроводящие полимерные материалы. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 258 с.
7. *Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справ. пос. / Под ред. Г.С. Каца; Пер. с англ. под ред. П.Г. Бабчевского.* — М.: Химия, 1981. — 308 с.
8. *Годовский Ю.К.* Энциклопедия полимеров. Т. 3. — М.: Сов. энциклопедия, 1977. — 254 с.
9. *Пат. РФ RU 2042694.* Кондуктивность красок / А.К. Титомир, Ю.М. Платонов, 11.01.1994.

Рекомендована Радою Видавничо-поліграфічного інституту НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
14 березня 2008 року