

Зильберглейт М. А., доктор химических наук; Корочкин Л. С., доктор технических наук;  
Губарев А. А., кандидат технических наук; Губарева Е. Г., кандидат технических наук

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ САМОКЛЕЯЩИХСЯ МАТЕРИАЛОВ С ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Clause is devoted to problems of creation of the self-glued materials possessing those or other systems of protection against a fake. Possible directions of creation of such materials on the basis of updating a target material and-or a glutinous component are considered.

В последние десятилетия наблюдается устойчивое возрастание доли использования самоклеящихся материалов в различных областях промышленности. Не является исключением такой специфический вид производства, как технология получения самоклеящихся материалов с защитными от подделки свойствами. На наш взгляд, возможны два основных направления создания такого рода материала — разработка или модификация клеевого компонента и выбор целевого материала (верхнего слоя), обладающего той или иной степенью защиты. В последующем для повышения степени защиты такому самоклеящемуся материалу можно придать дополнительную степень защиты применением специальной полиграфии.

Производство самоклеящихся материалов (далее липких лент) заняло достойное место во всех странах мира — резко возросло производство, расширяется ассортимент и области применения этого класса материалов. К настоящему времени в мире создано более 3000 разновидностей липких лент, и спрос на них непрерывно возрастает.

Массовое использование самоклеящихся материалов в республике насчитывает примерно десять лет. За это время значительно увеличивались как объемы потребления, так и сферы применения липких лент. Наряду с самоклеящимися материалами на бумажной основе значительную долю рынка составляют материалы на полимерных пленках. Это связано с увеличением производства, и в частности с более динамичным развитием упаковочной отрасли.

В гамму самоклеящихся материалов входят: бумага, пленка, картон, фольга — более 2 тыс. различных композиций поверхностных материалов, универсальных и специализированных клеев, силиконизированных бумажных и полимерных пленочных подложек.

С учетом новых областей применения липких лент и жестких требований экологического характера постоянно совершенствуются технологические процессы производства, направленные на получение новых видов клеев и улучшение эксплуатационных свойств материалов.

Автоматизированные линии по производству самоклеящихся материалов за счет высокой автоматизации управления технологическими

процессами позволяют получать чрезвычайно стабильные по своим свойствам материалы, что является важнейшим фактором, определяющим качество продукции.

В 1958 году в Париже была образована FINAT — международная ассоциация предприятий, так или иначе связанных с индустрией самоклеящихся материалов, в которую входили производители, печатники, научно-исследовательские организации, центры сертификации и стандартизации и др. Основные направления деятельности FINAT — информационное обеспечение, маркетинговые исследования, стандартизация.

Европейским комитетом нормирования (CEN) для Европейского Союза изготовителей самоклеящихся лент определены способы испытаний и соответствующее оборудование под названием CEN TC 253 «Selbstklebe bndner».

Крупные европейские производители самоклеящихся материалов образуют ассоциацию EPSMA, членами которой являются компании Avery Denisson, CYC Products S.A., Jackstadt GmbH, Samuel Jones & Co Ltd, Heinrich Hermann GmbH, Mactac Europe S.A., Raflatac, Scand Stick, Smith & McLaurin Ltd.

В то же время достаточно специфическим направлением производства самоклеящихся материалов, имеющих ограниченное применение, являются липкие ленты с защитными свойствами. Имеются в виду материалы, обладающие теми или иными системами защиты от подделки и, соответственно, обеспечивающие один из способов финансовой безопасности страны. В этой связи разработка технологии получения подобных продуктов, по сути, решается силами отдельно взятого государства и является достоянием последнего. В Республике Беларусь проводятся работы в данной области, целью которых является промышленное получение самоклеящихся материалов с защитными свойствами.

Как известно, наибольшее применение нашли трехслойные самоклеящиеся материалы. Несущей основой (нижний слой) является силиконизированная подложка, средний слой составляет клей, обладающий остаточной липкостью, и верхний слой — непосредственно целевой материал. Силиконизированная подложка представляет собой бумагу-основу (приемуще-

ственно крафт-бумагу) с нанесенным на ее поверхность защитным антиадгезионным покрытием, основу которого составляют полиметилсилоксаны. Несущий слой значительно увеличивает срок хранения самоклеящегося материала и позволяет разъединять слои без нарушения целостности клеевого слоя, что обеспечивает равномерную адгезию в процессе приклеивания целевого материала на какую-либо поверхность. Таким образом, несущий слой является съёмным и подлежит последующей утилизации.

Возможными направлениями создания самоклеящихся материалов с защитными свойствами являются: модификация целевого материала и/или создание (либо модификация) клеевого компонента.

При разработке или модификации клея остаточной липкости необходимо обратить внимание на следующие особенности. Клеи с остаточной липкостью относятся к термопластичным и являются специфической группой клеев, способных образовывать клеевые соединения невысокой прочности сразу же после соприкосновения клея со склеиваемой поверхностью под небольшим давлением. Липкость можно охарактеризовать как мгновенную адгезию клея, макромолекулы которого находятся в подвижном состоянии. Такое состояние характерно для вязкого или пластического течения полимерных тел. Придание липкости клеям возможно несколькими способами.

При традиционном способе подбирается такое сочетание эластомера, агента липкости и пластификатора в клеевой композиции, при котором в отсутствие растворителя обеспечивается упруговязкое или вязкотекучее состояние клея, а также его адгезионная способность и когезионная прочность. Подвижность макромолекул эластомера способствует мгновенному взаимодействию функциональных групп, присутствующих в молекулах эластомера и олигомера, с поверхностью субстрата, т. е. возникновению липкости. Традиционный способ обеспечивает возможность создания клеев с остаточной липкостью практически на любом типе эластомера путем его модификации агентом липкости и пластификатором.

Однако традиционному способу получения полимерных клеев для липких лент свойственны недостатки. В результате старения каучуков, миграции и улетучивания пластификаторов, окисления олигомеров, особенно натуральной канифоли и ее эфиров, с течением времени наблюдается снижение, а иногда и полная потеря липкости клеевого слоя, т. е. имеет место утрата функционального качества самоклеящегося материала.

По второму способу создание липкого клеевого слоя возможно за счет совместного

использования в рецептуре клея одного и того же полимера с разными молекулярными массами. Так, хорошо известны клеи для самоклеящихся материалов, построенные на сочетании высокомолекулярных (молекулярная масса 200 000) и низкомолекулярных (молекулярная масса 20 000) полиизобутиленов или бутадиенакрилонитрильных твердых и жидких каучуков или поливиниловых (поливинилметилловых, поливинилбутиловых, поливинилизобутиловых и др.) эфиров различных молекулярных масс [1]. В клеевых композициях такого типа функции эластомера выполняет высокомолекулярный полимер, а агента липкости и пластификатора — низкомолекулярный.

Придание липкости клеевому слою возможно за счет синтеза таких эластомеров, которые сами по себе обладают всем комплексом свойств, присущих клеям с остаточной липкостью. Такими эластомерами являются, например, тройные сополимеры бутилакрилата, винилацетата и акриловой кислоты; винилацетата и малеинового ангидрида; метилакрилата и акриловой кислоты; двойные сополимеры бутилакрилата и акриловой кислоты: 2-этилгексилакрилата и винилацетата; 2-этилгексилакрилата и акриловой кислоты, а также гомополимеры, такие, как поли-2-этилгексилакрилат, полибутилакрилат, полиэтилакрилат, полиакриловая кислота и др.

В акриловых сополимерах, например макромолекуле тройного сополимера винилацетата, бутилакрилата и акриловой кислоты, являющегося продуктом со свойствами липкого клея, роль когезионной составляющей выполняет звено винилацетата; а за эластичность и адгезию (липкость) ответственны звенья бутилакрилата и акриловой кислоты. Адгезия, эластичность и когезия у таких полимеров почти не изменяются при старении, поскольку составляющие молекулярного звена, ответственные за эти свойства, химически связаны в одной макромолекуле, а легкомигрирующие компоненты клея типа пластификаторов отсутствуют [2].

По составу клеи, использующиеся в производстве самоклеящихся материалов, очень разнообразны, но основными являются акриловые и каучуковые.

Акриловые клеи делятся на адгезивы на основе растворителей и на клеи на водной основе. Первые в настоящее время применяются крайне редко (они вредны для окружающей среды, пожаро- и взрывоопасны).

Каучуковые клеи также производились на основе растворителей. Но в настоящее время эта группа состоит исключительно из плавких клеев.

Не только отечественная, но и мировая практика показывает, что наибольшей популярностью на данный момент пользуются клеи

холодного нанесения на водной основе. На их долю приходится свыше 50% общего производства клеев в таких странах, как Германия и Япония, и около 50% в США.

Пленкообразование из акриловых дисперсий происходит при температуре большей температуры стеклования. Различают 3 этапа: на первом — формируется гель, на втором — он сжимается, а на третьем — полностью удаляется вода. Здесь границы между глобулами стираются из-за диффузии макромолекул. Необходимым условием для этого является вязкопластическое состояние полимера. Свойства покрытий зависят от химического состава, разветвленности макромолекул, распределения функциональных групп и др.

При формировании пленок из лиофильных систем образуется вначале обратимый гель с флокуляционными контактами. При концентрировании лиофилизующего агента (аммиак, диэтиламин) образуется необратимый гель. Чтобы получить хорошую пленку, надо стремиться при дальнейшем удалении воды получить не двухфазный, а однородный гель. Для большинства акрилатов минимальная температура пленкообразования ниже температуры стеклования из-за пластифицирующего действия воды и эмульгаторов при образовании пленки. Снизить температуру стеклования можно введением мягких акриловых мономерных звеньев или пластификаторов. Получаемые покрытия неглянцевые, эластичные, мягкие. Поэтому для понижения минимальной температуры пленкообразования вводят коалесцирующие добавки (метасиликат натрия, смеси высших полиатомных спиртов).

Модификация дисперсий (физическая, химическая или коллоидно-химическая) используется для улучшения процесса [3]. Для их стабилизации вводят водорастворимые полимеры с карбоксильными группами и совмещают преимущества обоих типов полимеров. Эмульсии акрилатов и винилацетатов синтезированы для адгезионных покрытий самоклеящихся этикеток. Адгезионная прочность покрытия определяется образованием водородных, химических связей и силой трения макромолекул. Латексы образуют пленку без сшивающих агентов, вода ослабляет водородные связи, а не механические. У полимера с полярными группами меньше когезионная прочность, но лучше адгезионная способность. Неполарные полимеры более подвижны, и температура стеклования у них низкая. Незастеклованное состояние полимера, наличие незаполимеризованного мономера обуславливают липкость. Сбалансированность адгезионно-когезионных свойств определяет технологичность акриловых эмульсий и область применения. Регулируют это изменением по-

верхностного натяжения на стадии синтеза или добавлением антиадгезивов (полиметилсилоксана).

На температуру стеклования влияет добавление, например, акрилового сополимера с низкой температурой стеклования. Акрилаты, как вязущие жидкости, в рецептурах липких клеев после нанесения на подложку долго сохраняют липкость, при легком давлении текут и заполняют неровности подложки, обеспечивая контакт.

Европейской ассоциацией потребителей самоклеящихся материалов FINAT стандартизованы показатели клеев, которые приводят в технической документации:

- *окончательное прилипание* — степень клейкости клея определяется путем измерения силы, необходимой для отделения образца от испытательной пластины.

- *начальное прилипание* — определяется как сила, необходимая для отделения образца после опускания его на испытательную пластину и приклеивания без усилия (этот показатель важный для процессов автоматического этикетирования).

- *устойчивость к сползанию* — измеряется в отрезке времени, необходимом для отделения образца от испытательной пластины (эта характеристика служит для определения сопротивления клея статической нагрузке, приложенной в плоскости приклеиваемого образца).

- *величина силы для отделения запечатываемого слоя от силиконовой подложки* — при низкой скорости отделения и высоких скоростях отделения (в системах автоматической высокоскоростной этикетровки).

Состав и способ получения клеев является «ноу-хау» производителей самоклеящихся материалов.

Анализ патентных и литературных источников позволил определить тенденцию развития и совершенствования акриловых клеевых композиций для липких лент.

Очень эффективно введение в состав клея серосодержащих компонентов. Кроме повышения адгезионной прочности, они улучшают текучесть, повышают модуль упругости клея.

При создании клеев повышенной липкости в качестве компонентов, обеспечивающих липкость (клейкость), вводят эфиры канифоли и терпены с фенольными добавками.

Кроме того, известны акрилатные клеи, в которых для повышения липкости составы содержат в виде наполнителя силикаты или силикогель. На основе полиакрилатов получают чувствительные к добавлению клея с УФ-полимеризацией. Для этого клеи содержат инициаторы фотополимеризации и фотоинициаторы, вводят в состав до 40% смол. Бимодальный акрилатный клей получают полиме-

ризацией смеси акриловой кислоты или ее эфиров, отличающихся молекулярным весом полимеров.

С учетом разнообразия типов поверхностных материалов и повышения требований к самоклеящимся материалам разработаны клеи с высокой огнестойкостью; для липкой ленты, удаляемой при растягивании без нарушения; с улучшенными эксплуатационными характеристиками и для липких лент общецелевого назначения. Такие клеи имеют улучшенные свойства, более низкое содержание остаточных мономеров и время их полимеризации.

При разработке или модификации клеевого компонента с остаточной липкостью, который может быть использован для получения самоклеящихся материалов с защитными свойствами, необходимым условием является то, что адгезионная прочность клеевого слоя должна быть выше прочности целевого материала. Такой подход позволяет разрушить продукт при попытке его отделения от поверхности, на которую последний нанесен. Другими словами, клеевой слой должен обладать реактивностью в течение определенного промежутка времени после соединения самоклеящегося материала с какой-либо поверхностью.

С другой стороны, такой метод защиты, как введение в композиционный состав клея инертных компонентов, обеспечивающих идентификацию при облучении световым потоком определенной длины волны (например, металлизированные, магнитные, поглощающие или отражающие в УФ-области спектра волокна), не целесообразен, так как в процессе использования липкой ленты целевой материал (в основном непрозрачный) заблокирует доступ к клеевому слою.

Ограниченное применение такой подход может иметь при использовании прозрачного целевого материала либо при соединении кле-

вой ленты к прозрачному и неокрашенному носителю (например, стеклу).

Основным способом получения самоклеящихся материалов с защитными свойствами является выбор целевого материала (верхний слой). Для этих целей может быть использована полученная непосредственно на бумагоделательной машине документная бумага с защитным водяным знаком и/или в композиции с видимыми, окрашенными в различные цвета светящимися под воздействием УФ-света волокнами. Также может быть использована, по сути, любая качественная бумага печатных сортов (как с оптическим отбеливателем, так и без него) с последующей защитой визуально или при помощи технических средств контроля идентифицирующими средствами защиты (оптические, полиграфические, графические и другие методы защиты).

Формирование трехслойного самоклеящегося материала с защитными свойствами возможно при непосредственном совмещении элементарных слоев и последующей защитой от подделки либо при использовании целевого материала с готовой системой защиты.

Таким образом, существует множество направлений получения самоклеящегося материала с защитными свойствами. При выборе того или иного способа получения материала необходимо руководствоваться его целевым назначением, условиями эксплуатации и достаточным уровнем защиты от подделки.

### Литература

1. Зубов, П. И. Структура и свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов, Л. А. Сухарева. — М.: Химия, 1982. — С. 252.
2. Пугачевич, П. П. Поверхностные явления в полимерах / П. П. Пугачевич, Э. М. Бегляров, И. А. Лавыгин. — М.: Химия, 1982. — С. 205.
3. Елисеева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. — М.: Химия, 1980. — С. 290.