

УДК 655.3.022.51:655.355

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАТРИКЕЕВА-МАЛЛИНЗА В ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ НА ЛАТЕКСНЫХ ВОЗДУШНЫХ ШАРАХ

© А. В. Ерофеева, А. П. Кондратов, профессор,  
МГУП, Москва, Российская Федерация

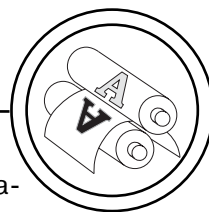
**Дослідження направлені на вдосконалення технології виготовлення сувенірної і рекламної продукції способом трафаретного друку на повітряних кульках. Мета розробки — підвищення виходу готової друкарської продукції за рахунок скорочення числа зруйнованих заготовок, розширення технологічних можливостей трафаретного друку, колірної різноманітності і зниження собівартості фарб, використовуваних для нанесення зображень на еластичні задруковувани матеріали за рахунок збільшення числа допустимих інгредієнтів і збільшення їх безпечної концентрації в трафаретних фарбах.**

**The research is aimed at improvement of the technology of manufacturing of the souvenir and advertising products by stencil printing of balloons. The purpose is to increase the output of the finished printed products by decreasing the number of destroyed fabricated parts, to expand technological possibilities of stencil printing, color variety and to decrease the cost of the inks used for drawing images on elastic printed materials by increasing the number of allowed ingredients and their safe concentration in stencil inks.**

Одной из главных проблем трафаретной печати на деформированных изделиях из эластичных материалов вообще и на воздушных шарах из латексной резины, в частности, является ограничение ассортимента красок, которые могут быть использованы для нанесения на поверхность эластичных изделий, вследствие их малой прочности в напряженно-деформированном состоянии и высокой чувствительности их долговечности (долговременной прочности) к действию органических рас-

творителей и иных компонентов красок, в которых запечатывается материал шара (латексная пленка, натуральная резина, синтетический эластомер) интенсивно набухает или которые обладают способностью ускорять растрескивание его поверхности. Для расширения технологических возможностей и обеспечения конкурентоспособности сегмента полиграфических производств, осуществляющих печать на воздушных шарах и иных деформируемых изделиях из эластомеров, необ-

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



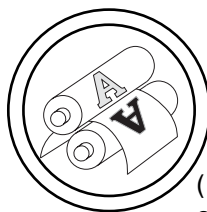
ходимы тщательный подбор рецептуры используемых материалов и совершенствование способов трафаретной печати. На решение этой научно-технической задачи направлено данное исследование.

Известны технологические приемы окраски поверхности и печати изображений на резиновых изделиях, включающие придание необходимой формы заготовке из невулканизированной (сырой) резины, нанесение слоя краски или изображения на ее поверхность и вулканизацию (термообработку) окрашенного изделия из резины [1]. Такой способ не применим при печати на воздушных шарах и подобных изделиях, подвергаемых значительным деформациям при эксплуатации.

В практике многих известных полиграфических фирм-производителей рекламной и сувенирной продукции используется способ трафаретной печати на воздушных шарах, включающий раздув заготовки шара сжатым воздухом до размеров составляющих 30-80 % от предела деформируемости, нанесение краски на поверхность шара сквозь сетку трафарета на специализированном оборудовании (станке для трафаретной печати на шарах), кратковременную предварительную сушку полученного изображения при температуре производственного помещения или обдув потоком воздуха в течение 3÷5 с, удаление сжатого газа, уменьшение размеров шара до исходных, окончательную досушку отпечатков в течение 1÷3 часов и упаковку готового изделия [2].

Недостаток технологии заключается в отсутствии на станках, используемых при печати, средства для фиксации оптимального размера шара в момент нанесения рисунка, который должен быть предусмотрен технологией трафаретной печати на эластомерах и обусловлен габаритами, толщиной и физическими свойствами латексной заготовки (шара). Как следствие этого конечным результатом является снижение точности воспроизведения изображений по размерам и увеличение доли брака из-за разрушения части заготовок под действием механического напряжения и агрессивных компонентов краски.

Практическими целями настоящей разработки является повышение выхода готовой печатной продукции путем сокращения числа разрушенных заготовок, расширение технологических возможностей трафаретной печати, цветового разнообразия и снижение себестоимости красок, используемых для нанесения изображений на эластичные запечатываемые материалы за счет увеличения числа допустимых ингредиентов и увеличения их безопасной концентрации в трафаретных красках. Указанная цель может быть достигнута путем использования фундаментальных знаний о структуре резины в целом и структурной механике латексных пленок в частности, которые известны специалистам в области механики полимеров как эффект Патрикеева-Маллинза [3]. Сущность эффекта Патрикеева-Маллинза состоит в физической модификации



## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

(необратимой перестройке) структуры резины во всем объеме материала в результате деформирования и традиционно иллюстрируется диаграммой циклического растяжения образца эластомера в режиме постоянной скорости деформации [4]. Перестройка структуры резины при однократном (первом) растяжении приводит к ее «размягчению» и значительному снижению напряжения в материале, как при частичном сокращении до определенной степени раздува, так и при повторном растяжении до такой же степени раздува. На графике эффект необратимого «размягчения» эластомера выглядит как петля гистерезиса при циклическом растяжении и сокращении об-

разца резины (рис. 1). Ширина петли зависит от свойств материала и условий проведения деформации (температура, скорость и вид напряженного состояния). При печати воздушные шары подвергаются двухосной деформации до значительных величин со скоростью, определяющейся расходом и давлением сжатого газа. В момент печати в шарах возникают напряжения, близкие к пределу прочности, что обуславливает их быстрое разрушение при соприкосновении с трафаретной печатной формой и нанесении краски.

Различие между напряжениями, возникающими в оболочке воздушного шара при одноосной вытяжке и при раздуве

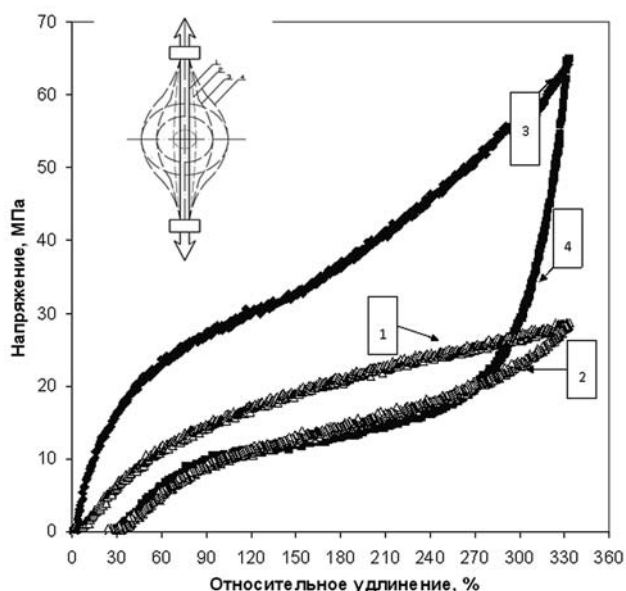
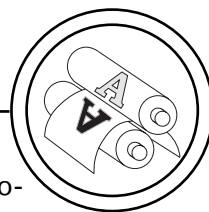


Рис. 1. Диаграмма растяжения воздушных шаров. Петля гистерезиса.  
1, 2 — одноосная деформация шара из натурального латекса;  
3, 4 — деформация шара из натурального латекса с фиксированным поперечным размером (двухосная); 1, 3 — растяжение шаров до 330 %;  
3, 4 — сокращение до исходных размеров

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



(двухосной деформации), весьма существенны, что отражается диаграммой растяжения. Видно (рис. 1), что петля гистерезиса при двухосной деформации значительно шире, чем при одноосной вытяжке, и разность между напряжением, соответствующим определенной деформации при растяжении и при сокращении тем больше, чем больше относительное удлинение и поперечный размер шара.

Для изучения особенностей эффекта Патрикеева-Маллинза при двухосной деформации была разработана специальная методика подготовки латексных заготовок шаров к механическим испытаниям. Сущность методики заключается во введении в полость шара дозированного количества компонентов, необходимых для синтеза внутри шара легкой сферы из жесткого пенополиуретана (алифатический полиол и толуилендиизоцианат). После проведения синтеза пенополиуретана внутри шара, формирования и отверждения сферы из полимерной пены, размеры которой определяются количеством введенных компонентов, образцы имеют вид, показанный на рис. 1, а. Их поперечный размер фиксирован изначально. При продольном растяжении таких образцов со сферическими вставками на разрывной машине латексная пленка испытывает растяжение близкое к двухосной деформации, реализующейся при раздуве шара, и на диаграмме растяжения фиксируется величина растягивающего напряжения соответствующую

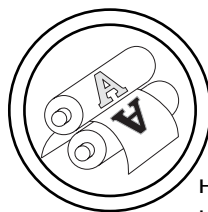
его продольной составляющей. На полученной диаграмме растяжения образца с фиксированным поперечным размером (рис. 1, б) видно, что при одной и той же степени раздува шара (относительной деформации в одном направлении), например, 270 % (кривые 3, 4 при двухосном растяжении) соответствует напряжению 51 МПа при растяжении и 20 МПа при сокращении. Таким образом, шар в стадии раздува напряжен более чем в 2,5 раза больше, чем в стадии сокращения, поэтому вероятность его разрушения (с потерей заготовки, дорогостоящей краски и производительности) существенно выше.

Время до разрушения изделий из эластомеров (долговременная прочность или долговечность) зависит от величины механического напряжения. Эта зависимость применительно к сшитым эластомерам описывается степенной функцией [5] следующего вида:

$$\tau = C_1 \cdot \sigma^{-b},$$

где  $\tau$  — время до разрушения изделий, с;  $\sigma$  — напряжение, Па;  $C_1$  — константа;  $b$  — константа (2,7÷3,4 для резин).

Применяя степенной закон, отражающий связь долговечности эластомеров и напряжения правомерно предположить, что если напряжение, при котором находится воздушный шар, раздутый до необходимой для печати величины, может быть снижено в 2 раза за счет применения предлагаемого способа, то его долговечность возрастает в 8 раз. Если снижение напряжения кратно трем, то долговеч-



## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

ность шара возрастает в 27 раз и т. д. Такой эффект изменения долговечности при снижении напряжения следует ожидать при деформировании эластомеров в газовой среде (на воздухе). Поведение напряженных эластомеров в контакте с жидкостью, вызывающей набухание (растворителем) или растрескивание поверхности полимера (ПАВ) менее предсказуемо.

Как было показано еще в 60-х гг. XX в. на примере различных эластомеров Догадкиным, Федюкиным и Гулем зависимость между прочностью и степенью набухания имеет сложный характер. Если при малых степенях набухания преобладает положительное влияние повышения гибкости цепей, то наблюдается повышение степени ориентации и прочности (это характерно особенно для полярных каучу-

ков). Если же при малых степенях набухания эффект повышения гибкости цепей незначителен, то эффект понижения прочности превалирует [6].

Очень наглядно влияние жидкости на долговечность напряженно-деформированных эластомеров проявляется при определении долговечности резины на графиках, построенных в логарифмических координатах (рис. 2). В условиях, когда благоприятное влияние растворителя как пластификатора не успевает проявиться, а это имеет место при его действии на резину, уже находящуюся под большим напряжением, разрушение резины в среде растворителя идет значительно интенсивнее, чем разрушение резины на воздухе и даже резины, содержащей растворитель как объемный пластификатор в ко-

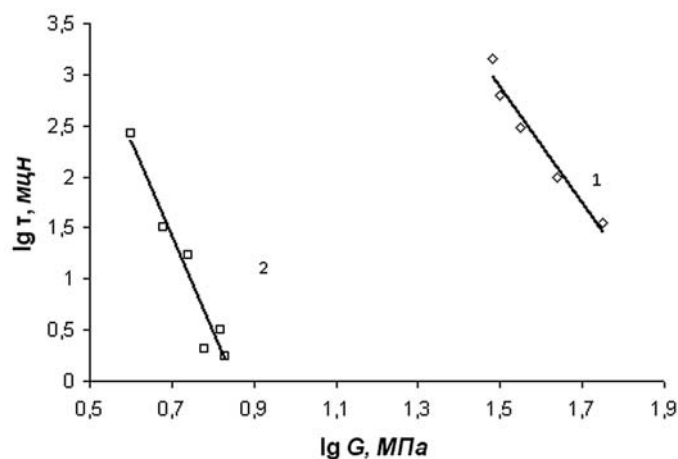
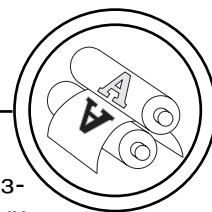


Рис. 2. Влияние условий действия растворителя (пластификатора — дибутилфталата) на долговечность резины из наирита. Зависимость времени до разрушения образцов ( $\tau$ ) резины от напряжения в логарифмических координатах. 1 — испытание на долговечность при постоянной нагрузке в воздухе; 2 — испытание в контакте с растворителем (дибутилфталатом) после предварительного растяжения на воздухе

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



личество превышающем 15 % (массовые) [8]. В случае кратковременного контакта с жидкостью, по-видимому, проявляется эффект ослабления межмолекулярного взаимодействия в тонком поверхностном слое полимера, снижение его поверхностного натяжения до величин, близких к нулю. Уменьшение долговечности тем больше, чем сильнее снижается поверхностное натяжение и межмолекулярное взаимодействие [9]. В случае наирита [8] разрушение материала под действием жидкости сопровождается появлением на поверхности отдельных крупных трещин. Аналогичная

картина наблюдается при разрушении материала латексных шаров в контакте с растворителями красок.

Влияние агрессивных компонентов красок, вызывающих набухание эластомера, на разрушение шаров в процессе печати иллюстрируется диаграммами растяжения воздушных шаров с кратковременным односторонним контактом с органическими растворителями (рис. 3). В качестве моделей агрессивных компонентов красок при разработке данного способа использовали летучие органические растворители: уайт-спирит, бензин, тетрахлорид углерода и

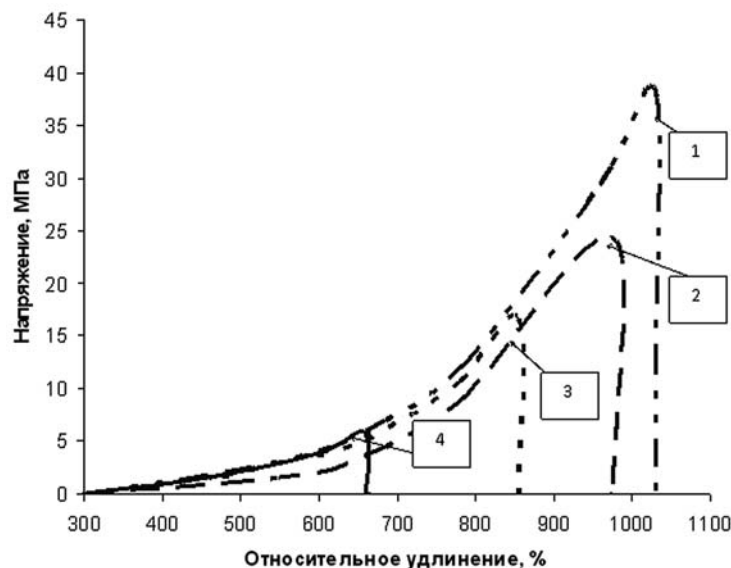
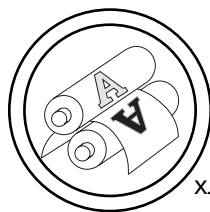


Рис. 3. Диаграмма одноосного растяжения материала воздушных шаров до фиксированной деформации с последующим смачиванием (контактом) участка поверхности тетрахлоридом углерода. 1 — растяжение «на воздухе» до разрыва (1040 %), 2 — растяжение до относительной деформации 970 % с последующим касанием тампона с тетрахлоридом углерода; 3 — растяжение до относительной деформации 840 % с последующим касанием тампона с тетрахлоридом углерода; 4 — растяжение до относительной деформации 660 % с последующим касанием тампона с тетрахлоридом углерода



## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

хлороформ. Образцы материала воздушных шаров в форме колец вырезанных из нижней части заготовок цилиндрической формы растягивали с постоянной скоростью на разрывной машине типа РМ-50 до деформации, составляющей 95, 80 и 65 % от предельной деформируемости материала, что соответствует 970, 840 и 660 % относительной деформации при линейном растяжении. При нанесении ватным тампоном самого агрессивного из исследованных растворителей — тетрахлорида углерода на образец, деформированный на 95 % от предельной деформируемости материала (кривая 2, рис. 3) обрыв последнего происходит практически мгновенно, поверхность шара разрушается за 2-4 с.

При нанесении ватным тампоном тетрахлорида углерода на образец, деформированный до 80 % от предельной деформируемости материала (кривая 3, рис. 3) обрыв последнего происходит через 20 с, что несколько больше, но недостаточно для нанесения и сушки краски, содержащей агрессивный компонент.

При нанесении ватным тампоном тетрахлорида углерода на образец, деформированный на 65 % от предельной деформируемости материала (кривая 4, рис. 3) обрыв последнего происходит через 120 с, что может быть достаточно для нанесения и сушки краски. Напряжение в данном образце, который не разрушился при контакте с агрессивной жидкостью, вдвое

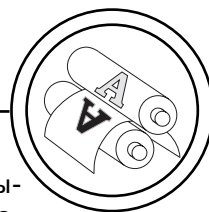
Расчетные и измеренные в опыте (рис. 1) деформационно-прочностные характеристики латексной резины

Параметры и вид деформации	Ширина (диаметр) образца, мм	Модуль эластичности E100, МПа	Модуль эластичности E300, МПа	Напряжение при печати*, МПа
Растяжение пленки	20	15,4	27,0	21
Сокращение пленки	20	5	12	14
Коэффициент ослабления, крат	20	3	2,3	1,5
Увеличение долговечности, крат	20	27	18,3	2,4
Раздув** шара	40	28,1	52,5	—
Сокращение** шара	40	10,0	29,9	—
Коэффициент ослабления, крат	40	2,8	1,8	—
Увеличение долговечности, крат	40	21,9	5,4	—

\*Напряжение при деформации шара составляющей 75 % от предельной.

\*\*Испытание на растяжение раздутого шара с фиксированным диаметром (вставкой из жесткого пенополиуретана).

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



меньше, чем в предыдущем и может быть достигнуто путем предварительной обработки заготовки по предлагаемому способу.

При исследовании физико-механических свойств запечатываемых материалов на примере воздушных шаров из натурального латекса цилиндрической формы вырезали кольцеобразные образцы шириной 10 мм и измеряли предел прочности и характеристики деформируемости материала: модуль эластичности 100 (E100), модуль эластичности 300 (E300), напряже-

ние соответствующее 75 % вытяжки от предела деформируемости при растяжении и при сжатии. Данные измерений физико-механических параметров и расчетные коэффициенты, отражающие состояние материала в момент нанесения краски, приведены в табл. Видно, что применение предложенного способа позволяет повысить надежность процесса трафаретной печати на раздутых изделиях из эластомеров и увеличить их долговечность в напряженном состоянии в 5÷20 раз.

1. Патент Японии JP55101441, МПК В29В11/00; В29D30/00, 1980 г. 2. Тест лаборатория, Шарм-арт, Издательский дом Шарм-арт, 2008, № 2. 3. Энциклопедия полимеров. — М. : СЭ, 1972. — т. 1. — С. 821. 4. Г. А. Патрикеев, Д. И. Байдаков, ДАН СССР, 1972. — т. 207. — № 2. — С. 381. 5. Г. М. Бартенев. Прочность и разрушение высокоэластических материалов / Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев. — М. : Химия, 1964. — С. 387. 6. Б. А. Догадкин / Б. А. Догадкин, Д. Л. Федюкин, В. Е. Гуль // Коллоидный журнал. — 1957. — т. 19. — № 1. — С. 287. 7. S. Oswitsch. Reinforced Plast. — 1963. — v. 8. — № 4. — P. 116. 8. Ю. С. Зуев. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю. С. Зуев. — М. : Химия, 1972. — С. 323. 9. А. П. Кондратов / А. П. Кондратов, Е. М. Клендо, В. Н. Манин // Высокомолекулярные соединения. — 1983. — сер. Б. — т. 25. — № 3. — С. 202. 10. А. П. Кондратов. Пластические массы / А. П. Кондратов, А. Н. Громов, В. Н. Манин. — 1985. — № 7. — С. 40.

Надійшла до редакції 29.06.10