

ADERENȚA ȘI TRATAMENTUL SUPERFICIAL AL SUBSTRATULUI UTILIZAT ÎN TEHNOLOGIA FLEXOGRAFICĂ

NEAGU I. Simona Gabriela

Conducător științific: Conf. dr. ing. Anca RĂZVAN

REZUMAT: În tehnologiile grafice este foarte importantă aderența la substrat. Pentru o aderență bună a cernelurilor și lacurilor, proprietățile superficiale ale materialului care urmează a fi tipărit trebuie să fie reglate în scopul asigurării durabilității legăturilor. Descărcarea corona, tratamentul cu gaz, activarea în plasmă reprezintă cele mai eficiente metode de pretratament a substratului polimeric, aplicate în tehnologia flexografică. Particularitățile, avantajele și dezavantajele acestor metode sunt descrise în lucrare. De asemenea, sunt evidențiate principalele proprietăți fizico-chimice ale suprafețelor care au efecte majore asupra capacității de aderență a cernelurilor la diverse substraturi.

CUVINTE CHEIE: unghi de contact, capacitate de umectare, aderență, tratament corona.

1 INTRODUCERE

1.1 Teoria aderenței - Mecanisme

Flexografia este un procedeu de imprimare cu tipar înalt, care folosește un clișeu tipografic în relief, confecționat dintr-un material flexibil. Se aplică pe diverse substraturi neporoase (metalice, plastice, peliculare, hârtie, cartoane) pentru realizarea unor produse tipice: materiale flexibile pentru ambalaje, cartoane, etichete, hârtie pentru ambalaje etc. Procedeu flexo utilizează cerneluri care trebuie să prezinte anumite cerințe de calitate: vâscozitate redusă, astfel încât filmele rezultate să fie foarte subțiri; compatibilitatea solventului din cerneluri cu plăcile tipografice [1, 2].

În timpul procesului de tipar este foarte importantă aderența la substrat. Există patru teorii principale prin care se interpretează aderența cernelurilor la substrat: absorbție, fenomen electrostatic, de difuzie și mecanic.

Potrivit teoriei **absorbției**, macromoleculele fazei mobile (adeziv, cerneală de tipar etc.) sunt absorbite pe substrat și menținute prin interacții fizice sau chimice: forțe de dispersie sau legături chimice.

Teoria **electrostatică** interpretează aderența prin existența unui transfer de sarcină între faza mobilă și substrat, astfel încât fixarea se realizează prin forțe electrostatice. Teoria **difuziei** consideră că mecanismul de aderență are la bază difuzia macro-

moleculelor fazei mobile în interiorul substratului, astfel fiind eliminată interfața.

În cazul **teoriei mecanice**, faza mobilă curge în suprafețele neregulate ale suportului (cavități și șanțuri) [1].

Fiecare din aceste teorii are particularitățile ei importante, dar absorbția este cea mai întâlnită și aplicată.

Acestor teorii li se adaugă și cea a non-aderenței, asociată existenței unor porțiuni în interfața materialului cu forțe de atracție foarte slabe.

În timpul procesului de fabricație a materialelor de imprimat, moleculele cu masa moleculară mică (prezente de obicei în polietilenele comerciale) se separă de topitură și formează o regiune cu o tensiune superficială mică. Această teorie a non-aderenței, a prezenței în material a suprafețelor cu interacții slabe, a fost subiectul unor cercetări recente și o mare parte din problemele cauzate de existența acestora au fost rezolvate.

Cauzele apariției acestor zone cu forțe superficiale mici pot fi variate, principalele fiind:

- impuritățile care intervin în timpul procesului de polimerizare
- formarea de oligomeri cu masa moleculară mică
- aditivii, precum antioxidanții și agenții de alunecare
- alte contaminări în timpul procesului.

Hansen și Schonhorn au contribuit la dezvoltarea teoriei non-aderenței, folosind în cercetările efectuate, poliolefinele ca substrat (Hansen & Schonhorn, 1966, 1967, 1968) [3-5].

În studiile lor s-a demonstrat că prin bombardarea polietilenei și a altor polimeri cu gaze inerte, aderența unui adeziv epoxidic la suprafața

polimerului crește, deși tensiunea superficială a polimerului respectiv rămâne neschimbată. Analiza prin spectroscopie FTIR nu a relevat nici o modificare chimică a suprafeței materialului polimeric.

Concluzia studiului a fost că prin tratarea suprafeței, zonele în care se manifestă interacții slabe au fost eliminate.

Condiția primară pentru ca aderența cernelurilor la substrat să se producă este dependentă de capacitatea de umectare a substraturilor pe care se aplică diversele cerneluri.

1.2 Capacitatea de umectare

Capacitatea de umectare a unei suprafețe de către un lichid poate fi determinată prin măsurarea unghiului de contact (θ), unghiul format de tangenta la suprafața lichidului cu suprafața solidă aflată în contact. La suprafața de contact solid-lichid acționează forțe de atracție moleculară numite forțe de adeziune, iar între moleculele lichidului se manifestă forțe de coeziune (vezi figura 1).

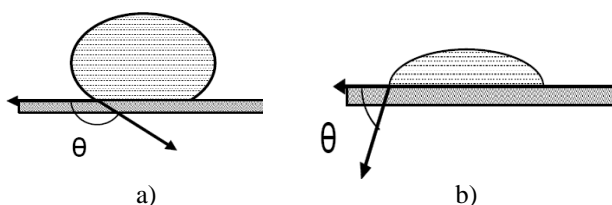


Fig.1. Unghiul de contact θ

- forțe de coeziune mai mari decât forțele de adeziune, $\theta > 90^\circ$,
- forțe de coeziune mai mici decât forțele de adeziune, $\theta < 90^\circ$.

Când există o atracție puternică între lichid și solid, unghiul va fi mic (sau chiar nul pentru o aderență perfectă), picătura de lichid are o aderență bună la suport, ceea ce semnifică un comportament hidrofil. Din contră, când atracția dintre lichid și solid este slabă, unghiul va fi mai mare de 90° , ceea ce indică un comportament hidrofob.

2 PRETRATAMENTE SI PRIMERI PENTRU MATERIALELE PLASTICE

Timp de mai bine de 50 de ani o serie de pretratamente au fost dezvoltate pentru a îmbunătăți aderența cernelurilor pe materialele plastice [6-8]. Aderența cernelurilor la materialele plastice poate fi îmbunătățită prin favorizarea penetrării rășinii din cerneală în straturile superficiale ale substratului. Metode de îmbunătățire a aderenței [2, 6, 7]:

- 1) tratamentul cu flacără
- 2) descărcarea corona,

- 3) imersarea în acid cromic,
- 4) expunerea la clor activată fotochimic cu radiație din domeniul UV
- 5) activarea în plasmă de joasă-presiune.

Aceste metode au devenit metode de bază pentru tratamentul polietilenei și mai târziu a polipropilenei.

Primerii se aplică de obicei sub formă de acoperiri organice subțiri, fiind adesea folosiți pentru creșterea aderenței sau ca alternativă la pretratamente. Aceștia prezintă vâscozitate mai mică decât adezivii și astfel pot asigura interacții mai importante între substrat și adeziv.

2.1 Tratamentul cu flacără

În această metodă, materialul este trecut prin unul sau mai multe cupatoare, alimentate cu amestec de aer și hidrocarburi, a căror proporție este foarte bine controlată și păstrată în limitele prestabilite (vezi figura 2).

Perioada de expunere este în general de 0.04-0.2 secunde. Raportul aer-hidrocarbura este stoechiometric. De exemplu, combustia completă a unui volum de metan necesită 9.55 volume de aer, deci raportul va fi aer: metan: 9.55:1. Într-unul din primele studii referitoare la tratamentul cu flacără, Ayres și Shofner au examinat influența principalelor variabile asupra eficienței activării suprafeței: natura gazului, raportul aer:gaz, timpul și distanța polimerului față de flacără (Ayres&Shofner, 1972) [9].

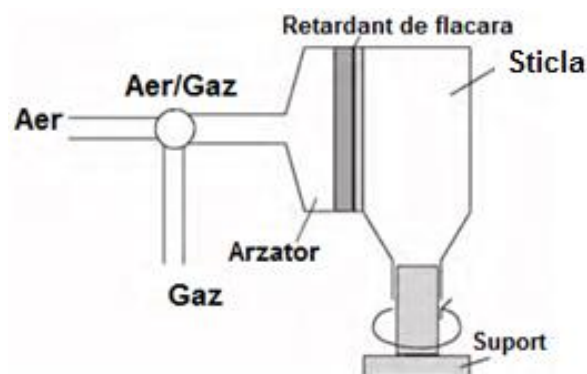


Fig. 2. Tratamentul suprafeței cu flacără

Rezultatul a fost testat folosind o banda scotch pentru a verifica aderența materialului. Această metodă, prin ușurința aplicării, a rămas în continuare frecvent utilizată pentru testarea aderenței (vezi figura 3).

Concluzia acestui studiu a fost că un grad mare de aderență se obține pentru un exces de aer față de raportul stoechiometric stabilit inițial, necesar pentru a arde tot alcanul (metan, propan sau butan) folosit în experiment.

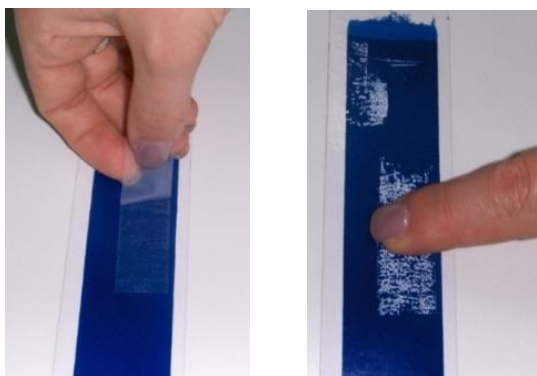


Fig. 3. Testul cu scotch [13]

Pentru celelalte variabile cu rol în această procedură de activare a suprafeței s-a stabilit un timp optim de tratament de 0.02 s și că distanța între polimer/materialul poliolefinic și flacăra ar trebui să fie aproximativ 10 mm.

2.2 Tratamentul Corona

Acest tratament constă în descompunerea aerului în specii active (atomi de oxigen, ozon și ioni) prin descărcarea electrică între doi electrozi. Prin acest tratament se introduc grupări polare pe suprafața polimerului. În consecință, crește energia superficială, capacitatea de umectare și se îmbunătățește aderența. Acest tip de tratament continuă să reprezinte cea mai folosită metodă de (pre)tratare a suprafețelor.

Filmul polimeric este trecut cu viteza de 3 m/s peste un electrod de metal. Distanța între film și electrod este de regulă de 1-2 mm. Un generator de înaltă frecvență (10-20kHz) și un transformator cu amplificare produc tensiune înaltă, care provoacă descompunerea aerului în specii active (vezi figura 4) [2, 10].

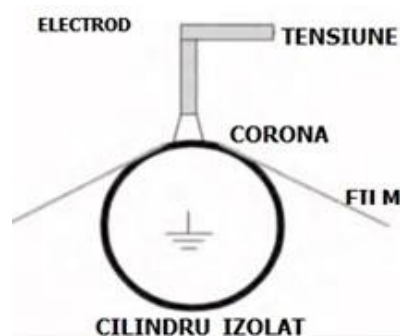


Fig. 4. Reprezentarea schematică a tratamentului cu descărcare electrică – Corona

Factorii care determină eficiența tratamentului suprafeței includ: energia aplicată, viteza de tipar(ire), distanța între electrozi, umiditatea relativă, natura chimică a polimerului, aditivii folosiți, precum și durata între procesarea polimerului și aplicarea

tratamentului. Aderența este, de asemenea, influențată de durata între tratament și tipar.

Analizarea suprafeței tratate a pus în evidență apariția unor grupări chimice, precum carbonil ($-\text{CH}=\text{O}$), hidroxil ($-\text{OH}$), carboxil ($-\text{COOH}$) la suprafața polimerului (vezi figura 5). În mod uzual, un procent de 5-10% oxigen este introdus în filmul poliolefinic [2].

Au fost raportate numeroase studii în care s-au folosit suporturi poliolefinice pentru determinarea efectului tratamentului corona a suprafeței asupra capacității de umectare și a aderenței. Aditivii precum agenții de alunecare și antioxidanții influențează negativ tratamentul corona dacă acesta nu este aplicat imediat înainte de tipărire. Dacă aditivii migrează în suprafața polimerului înainte ca tratamentul să aibă loc, gradul de aderență va fi mai mic deoarece polimerul poate suferi modificări chimice ale suprafeței și astfel să fie diminuate forțele de adeziune.

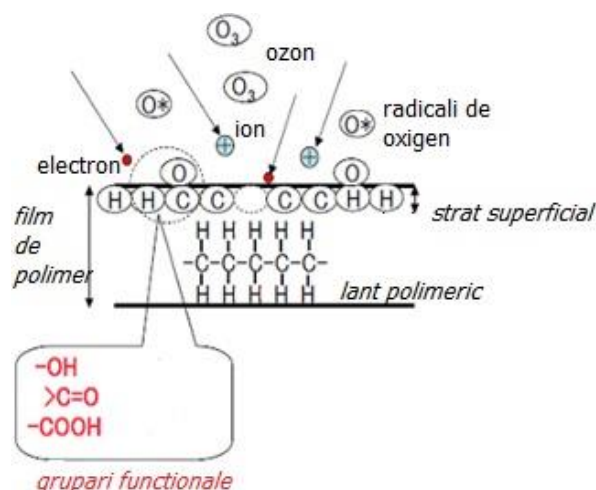


Fig. 5. Formarea speciilor active la suprafața materialului

2.3 Tratarea cu acid cromic

Această metodă este foarte eficientă în cazul obiectelor tridimensionale, dar efectul negativ asupra mediului înconjurător face această metodă neadecvată.

2.4 Tratamentul cu gaz

Acest tratament implică expunerea materialului plastic pentru un timp foarte scurt (mai puțin de 1 secundă) trecerii unui amestec de fluor și gaze inerte; este preferat în cazul tratării obiectelor cilindrice, de exemplu sticlele.

În anul 1980 a apărut interesul pentru folosirea halogenilor în tratarea poliolefinelor. Expunerea materialului plastic pentru câteva secunde la un

curent de halogen-gaz a condus la o îmbunătățire semnificativă a suprafeței polimerice.

Pornind de la acest studiu, primerii clorurați au fost dezvoltati ulterior prin tratarea cu Cl_2 gaz (sau în varianta în soluție: hipoclorit de sodiu în mediu acid sau un compus organic capabil să doneze Cl) a poliolefinelor și acești primeri au fost folosiți în locul pretratării materialelor plastice - filme polimerice.

2.5 Activarea în plasmă de joasă-presiune

Plasma reprezintă o stare a materiei, constituită din ioni, electroni și particule neutre (atomi sau molecule). Poate fi considerată ca fiind un gaz total sau parțial ionizat, per ansamblu neutru din punct de vedere electric. Fiind o stare de agregare distinctă, plasma prezintă proprietăți specifice. Datorită sarcinilor electrice libere plasma conduce curentul electric și este puternic influențată de prezența câmpurilor magnetice externe. La temperaturi joase, se poate obține plasmă în gaze rarefiate. Acestea devin bune conducătoare dacă li se aplică o tensiune electrică suficient de mare.

În această metodă puterea este generată între un gaz sau monomer la presiune scăzută (de obicei 1 torr) și plasmă. Se formează ioni, electroni, atomi și radicali liberi.

Parametrii care controlează efectul asupra polimerului sunt:

- natura gazului
- presiunea și debitul gazului
- puterea de descărcare
- frecvența de excitare
- natura polimerului
- temperatura polimerului.

Aderența mărită prin acest procedeu se datorează unor mecanisme diverse:

- îndepărtarea impurităților de la nivelul materialului prin ablație
- reticulare
- grefarea monomerilor pe suprafața polimerilor
- introducerea unor grupări funcționale.

Acest ultim efect poate să intervină ca urmare a tratamentului în plasmă (vezi figura 6) sau a expunerii în atmosferă, când radicalii liberi pot interacționa cu oxigenul sau cu apa (Hall J. R., 1972) [11] (Liston E. M., 1993) [12].

Prin aceasta metodă s-au supus pretratării diverse tipuri de poliolefine :

- tratamentul polipropilenei în plasmă de azot sau amoniac
- îmbunătățirea aderenței epoxid-polipropilenă datorită grupărilor CO prin introducerea unei plasme de aer, oxigen sau azot

- halogenarea polipropilenei cu plasmă de clorotrifluorometan
- tratamentul fibrelor de polietilenă cu plasmă de oxigen.

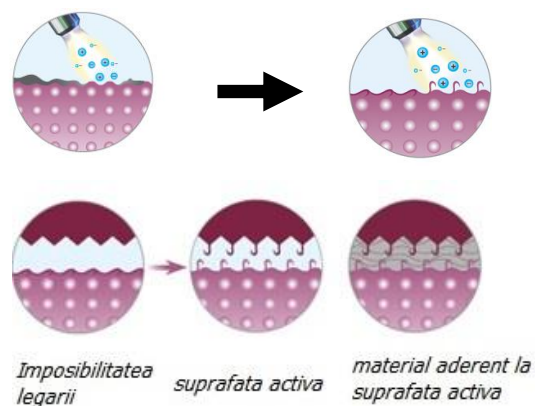


Fig. 6. Efectul tratamentului cu plasmă asupra substratului

3 CONCLUZII

Principalele proprietăți fizico-chimice ale suprafețelor care au efecte majore asupra capacității de aderență a cernelurilor la diverse substraturi sunt: rezistența mecanică, topografia și proprietățile chimice ale straturilor superficiale.

Pretratamentele (corona, în flacără de gaz, plasmă) sunt deosebit de eficiente pentru modificarea acestor factori, prin influențarea proprietăților superficiale ale materialelor/substraturilor în scopul mării performanței aderenței, în special în termeni de durabilitate.

În general sunt preferate metodele uscate, ca de exemplu cele de tratare prin descărcare corona care prezintă o serie de avantaje în comparație cu metodele chimice sau cele pe bază de plasmă [7] (Pocius AV., 2002.) și [8] (Mittal KL, Pizzi A., 1999), cum ar fi:

- implică un impact minim asupra mediului înconjurător prin comparație cu tratamentul chimic
- necesită investiții semnificativ mai mici pentru echipamente, în comparație cu cele pentru plasmă
- posibilitatea tratării unor suprafețe mari de substrat.

4 BIBLIOGRAFIE

[1]. *Flexography: Principles & Practices*, 1999, 5th edition, ed. by Foundation of Flexographic Technical Association, Inc., USA.

- [2]. *Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications*, 2005, edited by R. D. Adams, Woodhead Publishing Ltd (UK), ISBN 1 85573 741 8 and CRC Press LLC (USA), ISBN 0-8493-2584-6.
- [3]. Schonhorn, H. and Hansen, R. H., 1968, Surface treatment of polymers. II. Effectiveness of fluorination as a surface treatment for polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 12: 1231–1237, ISSN: 1097-4628.
- [4]. Hansen, R. H. and Schonhorn, H., 1966, A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, 4: 203–209, ISSN 1543-0472.
- [5]. Schonhorn, H. and Hansen, R. H. 1967, Surface treatment of polymers for adhesive bonding. *J. Appl. Polym. Sci.*, 11: 1461–1474, ISSN: 1097-4628.
- [6]. *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*, ed. Helmut Kipphan, 2001, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-67326-1.
- [7]. Pocius A.V., *Adhesion and adhesives technology: an introduction*, 2002, 2nd ed., Hanser Gardner Publications, ISBN 978-1569903193.
- [8]. Mittal KL, Pizzi A., *Adhesion promotion techniques, technological applications*, (1999), Marcel Dekker, ISBN 978-0824702397.
- [9]. Ayres R L and Shofner D L, Preparing polyolefin surfaces for inks and adhesives, *SPE Journal*, 1972, 28(12) 51-55.
- [10]. Brewis, D. M., Mathieson, I., *Adhesion and Bonding to Polyolefins*, Vol. 12, 2002, Smithers Rapra Publishing, ISBN 1-85957-323-1.
- [11]. Hall J. R., Westerdahl C. A. L., Bodnar M. J. and Levi D. W., 1972, Effect of activated gas plasma treatment time on adhesive bondability of polymers, *J Appl. Polym. Sci.*, 16(6), 1465-1477, ISSN 1097-4628.
- [12]. Liston E M, Martinu L. and Wertheimer M. R., 1993, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion - a critical review, *J. Adhes. Sci. & Tech.*, 7(10), 1091-1127, ISSN 1568-5616.
- [13] Laborator SC EUROTOP GRAFIX SRL