



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88515

(13) C2

(51) МПК (2009)

D21H 23/00

B05D 1/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ГРУНТУВАННЯ ТА ПОКРИТТЯ

1

(21) а200710636
(22) 24.02.2006
(24) 26.10.2009
(86) РСТ/FI2006/000071, 24.02.2006
(31) 20050225
(32) 25.02.2005
(33) FI
(46) 26.10.2009, Бюл.№ 20, 2009 р.
(72) БАСКФОЛК КАЙ, FI, ХЕЙСКАНЕН ІСТО, FI, НЕВАЛАЙНЕН КІММО, FI, ПЕНТТІНЕН ТАПАНИ, FI, ПЕЛТОЛА МІННА, FI, ХАРЛІН АЛІ, FI
(73) СТОРА ЕНСО ОЙДЖ, FI
(56) WO 9735929, 02.10.1997
US 3549403, 22.12.1970
EP 0482513, 29.04.1992
(57) 1. Спосіб ґрунтування паперового або картоного субстрату, який включає приведення субстрату в контакт з ґрунтовкою, що подається з джерела ґрунтовки, та осадження ґрунтовки на субстрат, який відрізняється тим, що включає електростатичне осадження за допомогою електроспінінга.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що щонайменше частина ґрунтовки знаходиться у формі волокон, диспергованих в газовій фазі.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що волокна утворюються з розчину або емульсії ґрунтувального матеріалу в розчиннику або емульсійному середовищі.
4. Спосіб за п. 2, який відрізняється тим, що середній діаметр волокон становить від 0,05 до 1,0 мкм, переважно від 0,1 до 0,5 мкм.
5. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що вміст ґрунтувального матеріалу в розчині становить від 5 до 50 мас. %, переважно від 20 до 45 мас. %.
6. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що в'язкість розчину становить від 40 до 400 сПз, переважно від 50 до 200 сПз.
7. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що розчинник вибраний з водних систем розчинників і, переважно, являє собою воду або суміш, яка містить воду і спирт.
8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ґрунтувальний матеріал вибраний з групи, яка складається з природних полімерів, поліспиртів, металоорганічних сполук і синтетичних полімерів.

2

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що ґрунтувальний матеріал являє собою синтетичний полімер (гомо- або співполімер).
10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що синтетичний полімер є акриловим співполімером, переважно, емульгованим у водному емульсійному середовищі.
11. Спосіб за п. 10, який відрізняється тим, що вказаний акриловий полімер осаджують на субстрат до товщини 0,002-0,05 г/м², переважно 0,006-0,02 г/м², найбільш переважно близько 0,01 г/м².
12. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що ґрунтовкою є діетаноламіноетан (ДЕАЕ).
13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що діетаноламіноетан (ДЕАЕ) осаджують на субстрат до товщини 0,02-0,5 г/м², переважно 0,06-0,2 г/м², найбільш переважно близько 0,1 г/м².
14. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що ґрунтовка містить домішку для модифікації морфології частинок ґрунтовки на субстраті.
15. Спосіб за п. 14, який відрізняється тим, що домішка являє собою розчинний полімер, переважно поліетиленоксидний полімер.
16. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що електростатична сила, виражена як напруга, що ділиться на відстань між субстратом і джерелом ґрунтовки, зведена в квадрат, становить від 0,02 до 4,0 В/мм², переважно від 0,2 до 0,5 В/мм².
17. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що електростатична напруга становить від 10 до 50 кВ, переважно від 20 до 40 кВ, а відстань між джерелом ґрунтовки і субстратом становить від 100 до 1000 мм, переважно від 200 до 500 мм, найбільш переважно так, щоб електричне поле становило від 1 до 4 кВ/см.
18. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що заґрунтований субстрат піддають обробці в полум'ї або в коронному розряді перед нанесенням на нього покриваючої речовини.
19. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що заґрунтований субстрат піддають обробці в коронному розряді перед нанесенням на нього покриваючої речовини.

(19) UA (11) 88515 (13) C2

Винахід стосується способу ґрунтування субстрату (основи), який включає приведення субстрату в контакт з ґрунтовкою, що подається з джерела ґрунтовки, і осадження ґрунтовки на субстрат. Винахід також стосується способу нанесення покриття на субстрат, який включає приведення субстрату в контакт з ґрунтовкою, що подається з джерела ґрунтовки, осадження ґрунтовки на субстрат і покриття заґрунтованого субстрату покриваючою речовиною.

Існують різні способи поліпшення адгезії між субстратом та покриттям. До таких способів можна віднести обробку поверхні, надання шорсткості механічним шляхом, видалення слабких примезових шарів, мінімізацію напруження, використання підсилювачів адгезії, використання підходящих кислотно-основних взаємодій, а також забезпечення сприятливих термодинамічних властивостей і використання зволоження. Стандартні методи обробки включають використання хімічних речовин, таких як ґрунтовки і розчинники, використання

тепла і полум'я, механічні методи, плазмову обробку, обробку коронним розрядом та опромінювання. Кожен з методів може мати декілька ефектів, поліпшуючих адгезію.

Важливим способом поліпшення адгезії між субстратом та його покриттям є ґрунтування. Ґрунтування означає обробку субстрату ґрунтувальним покриттям (ґрунтовкою). Під ґрунтовкою мають на увазі попереднє покриття, нанесене на поверхні, що підлягають фарбуванню або обробці іншим способом. Див. McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms (Словник науково-технічних термінів МакГроу-Хілла), 6 ред., стор. 1668 та 1669.

Стандартні ґрунтовки являють собою склеювальні органічні речовини, розчинні у воді і/або органічному розчиннику, і використовуються для обробки поверхні субстрату з метою поліпшення її адгезії до покриття або зчеплення з покриттям. У наступній таблиці наведені стандартні ґрунтовки та їх адгезійні та експлуатаційні характеристики.

Таблиця 1

Властивості стандартних ґрунтовок

Тип ґрунтовки	Адгезійні характеристики			Експлуатаційні характеристики		
	Папір	Метал	Полімерна плівка	Термостійкість	Вологостійкість	Хімічна стійкість
Шелак	низька	відмінна	низька	низька	низька	низька
Органічний титанат	гарна	гарна	гарна	задовільна	задовільна	задовільна
Поліуретан	дуже гарна	відмінна	відмінна	відмінна	відмінна	відмінна
Поліетиленімін	дуже гарна	гарна	відмінна	відмінна	низька	низька
Етиленакрилова кислота	відмінна	відмінна	задовільна	задовільна	відмінна	гарна
Полівініліденхлорид	відмінна	задовільна	відмінна	гарна	дуже гарна	задовільна

Традиційне ґрунтування проводять за допомогою звичайних способів нанесення з розчину. Нанесення ґрунтовки підсилює адгезію між субстратом та покриттям за рахунок збільшення вільної енергії (змочуваності) поверхонь, індукування хімічних реакцій між ними і видалення з них домішок, що послабляють зчеплення.

Проте традиційне ґрунтування має недолік, який полягає в тому, що важко одержати точну масу покривного шару, підходящу для конкретної використовуваної ґрунтовки. Однорідне осадження є важливим для всіх ґрунтовок. Це особливо стосується випадку нерівних поверхонь, менш доступні ділянки яких складніше обробити звичайними способами ґрунтування.

Ці недоліки долаються за допомогою нового способу ґрунтування субстрату, який включає приведення субстрату в контакт з ґрунтовкою, що подається з джерела ґрунтовки, і осадження ґрунтовки на субстрат. Заявлений спосіб по суті відрізняється тим, що осадження проводять електростатично. Під «осадженням» мають на увазі нанесення будь-якого матеріалу на субстрат. Під терміном «електростатично» мають на увазі будь-що, що стосується статичної електрики, таке як

електричний заряд предмету. См. McGraw-Hill, Dictionary of Scientific and Technical Terms, 6th Ed., p.707.

Електростатичні способи нанесення покриттів відомі як такі. Проте авторами винаходу було встановлено, що ці способи, зокрема, підходять для цілей ґрунтування. За допомогою електростатичного нанесення покриття можна легко одержувати точну масу покривного шару, підходящу для будь-якого конкретного виду ґрунтовки. Крім того, за допомогою електростатичних способів ґрунтування зручно досягаються найменш доступні ділянки нерівної поверхні субстрату. Таким чином, велика частина поверхні субстрату буде мати адгезію, що покращується за допомогою ґрунтування.

Електростатичні способи нанесення покриттів можна розділити на три групи: електростатичне розпилювання та електроспінінг (електропрядіння), зазвичай з розчину під дією постійного електричного поля, а також сухе покриття порошковими матеріалами під дією змінних електричних полів.

При розпилюванні електричне поле високої напруги, прикладене до поверхні рідини, викликає емісію дрібних заряджених крапель. На цей про-

цес впливає маса, заряд і збереження імпульсу. Таким чином, існує декілька параметрів, що впливають на процес. Найбільш важливими параметрами є фізичні властивості рідини, швидкість протікання рідини, прикладена напруга, геометричні характеристики використаної системи та діелектрична міцність оточуючого середовища. Основними фізичними властивостями рідини є її електропровідність, поверхнєве натягнення і в'язкість. Пристрій для електророзпилювання, як правило, складається з капіляра, сопла високого тиску, поворотного сопла або розпилювача, в який подається покриваюча рідина, і плоского колектора, який підтримує субстрат, що покривається. Між капіляром і пластиною утворюють різницю електричних потенціалів.

Різниця потенціалів між пластиною і кінцем капіляра, з якого подають покриваючу рідину, становить декілька тисяч вольт, звичайно десятки кіловольт. Краплі, що утворюються, заряджені, але при необхідності вони можуть бути нейтралізовані різними способами. Їх розмір варіюється залежно від умов, що використовуються. Умови електророзпилювання, найбільш підходящі для ґрунтування, детальніше обговорюються нижче.

При електроспінінгу, так само як і при електророзпилюванні, використовують електричне поле високої напруги. На відміну від електророзпилювання, при якому утворюються краплі, що тверднуть, при електроспінінгу з полімерного розплаву або розчину, що пропускається крізь форсунку в міліметровому діапазоні, утворюються тверді волокна. Волокна, що утворюються, збирають на заземлену або протилежно заряджену пластину. За допомогою електроспінінгу можна одержувати волокна з окремих полімерів або полімерних сумішей.

Електроспінінг можна використовувати для одержання ультратонких безперервних волокон, діаметр яких варіює від нанометрів до декількох мікрометрів. Малий діаметр забезпечує малий розмір пір, велику пористість та значну площу поверхні, а також високе відношення довжини до діаметру. Продукти, що одержуються в результаті, зазвичай мають вид нетканого полотна. Такий малий розмір і неткана форма робить електропрядені волокна придатними для різних сфер застосування.

При прядінні на волокна, що одержуються в результаті, впливають різні параметри. Ці параметри можна підрозділити на три основні типи, серед яких параметри розчину, параметри способу та параметри оточуючого середовища. До властивостей розчину відносяться концентрація, в'язкість, поверхнєве натягнення, провідність та молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл і будова полімеру. До параметрів способу відносяться електричне поле, відстань від форсунки до колектора та швидкість подачі. Властивості оточуючого середовища включають температуру, вологість і швидкість руху повітря в прядильній камері. Умови електроспінінгу, найбільш підходящі для ґрунтування, детальніше обговорюються нижче.

Покриття сухим способом аналогічне до способів електророзпилювання та електроспінінгу, за

винятком того, що вихідний матеріал знаходиться в порошкоподібній формі. Один з новітніх винаходів полягає в тому, щоб покривати у такий спосіб папір. Нанесення на папір покриття сухим способом є альтернативою до традиційного пігментного покриття. Така суха поверхнева обробка (DST) паперу і картону об'єднує способи покриття та каландрування. При способі DST електрично заряджені частинки порошку напилюють на поверхню паперу або картону. Частинки утворюють шар на поверхні паперу і прикріплюються до паперу під дією електростатичних сил. Остаточна фіксація, що відбувається в зазорі між нагрітими валками, забезпечує адгезію і робить поверхню гладкою.

Далі обговорюються найбільш важливі технічні ознаки винаходу. Заявлений спосіб стосується електростатичного ґрунтування субстрату. Переважно, щоб субстрат, що підлягає ґрунтуванню, був твердим матеріалом, таким як деревина, папір або композиційний матеріал. Переважним типом субстрату є целюлоза або деревина, що містить <300г/м² непокритого або покритого типу, одержана за допомогою звичайних мокрих способів виробництва паперу. Найбільш переважно, щоб твердим матеріалом був папір. Під папером мають на увазі будь-який зваланий або матований лист, який містить як основну частину волокна целюлози.

У даному контексті «паперовий або картонний субстрат» стосується попередника або готового паперу, або картону або полотна або листа фібрового картону, або продуктів з них, таких як рулон, труба, пакет, контейнер, посуд, футляр, лоток тощо. У таких субстратах основа містить базовий шар, який включає целюлозне полотно або полотно з целюлозних волокон, при цьому вказаний базовий шар може мати покриття, наприклад, полімерне покриття. Ці субстрати також включають папір-основу для імпрегнування або імпрегнований папір, де кінцевим продуктом можуть бути, наприклад, листові продукти, імпрегнування феноловою, меламіновою смолою і/або іншими полімерами, і кінцеві продукти з них. Паперовий або картонний субстрат згідно з винаходом може бути утворений двома або декількома шарами або листами з однакових або різних матеріалів, оброблених разом.

Згідно з одним з переважних варіантів здійснення винаходу, електростатичне осадження, використане при ґрунтуванні згідно з винаходом, являє собою електророзпилювання. При електророзпилюванні ґрунтовка переважно спочатку знаходиться у вигляді крапель рідини, диспергованих в газовій фазі. Краплі можуть бути або краплями розплавленої ґрунтовки, або, що переважно, краплями розчину ґрунтувального матеріалу в розчиннику. Як правило, середній діаметр крапель рідини становить від 0,02 до 20мкм, переважно, від 0,05 до 2мкм.

Згідно з іншим переважним варіантом здійснення винаходу, ґрунтування шляхом електростатичного осадження згідно з винаходом являє собою електроспінінг. При електроспінінгу, щонайменше, частина ґрунтовки знаходиться у формі волокон, диспергованих в газовій фазі. Во-

локна можуть бути утворені або з розплавленого матеріалу ґрунтовки, або, що переважно, з крапель розчину ґрунтовки в розчиннику. При утворенні волокон ґрунтовки за допомогою електроспінінгу середній діаметр волокон переважно становить від 0,05 до 5,0 мкм, найбільш переважно, від 0,1 до 0,5 мкм.

Електростатичне ґрунтування згідно з винаходом також може бути комбінацією електророзпилювання та електроспінінгу, при якій на субстраті утворюються як тверді краплі, так і тверді волокна.

При використанні електростатичного осадження (розпилювання, спінінгу або того і іншого) з розчину, вміст ґрунтувального матеріалу в розчині переважно становить від 5 до 50 мас.%, найбільш переважно, від 20 до 45 мас.%. Переважно, щоб розчин мав в'язкість від 40 до 400 сПз, найбільш переважно, від 50 до 200 сПз. Розчинник вибирають відповідно до використовуваної ґрунтовки, беручи до уваги також, що для гарної продуктивності його леткість повинна бути достатньо низькою, а його провідність повинна бути підходящою для електростатичного способу. Переважним розчинниками є вода та водно-спиртові системи.

Як зазначалося вище у зв'язку із загальним описом винаходу, ґрунтувальний матеріал може бути природним полімером, поліспиртом, метало-органічною сполукою і/або синтетичним полімером. Як правило, ґрунтувальний матеріал являє собою синтетичний полімер (гомо- або співполімер). Згідно з одним з ефективних варіантів здійснення заявленого винаходу, синтетичним полімером є акриловий співполімер, найбільш переважно у вигляді водної емульсії. Товщина осадженого матеріалу, як правило, становить 0,002-0,05 г/м², переважно, 0,006-0,02, і найбільш переважно, близько 0,01 г/м². Згідно з іншим переважним варіантом здійснення, ґрунтовка є діетаноламіноетан (ДЕАЕ), переважно, у водному середовищі. Переважна товщина осадженого матеріалу становить 0,02-0,5 г/м², переважніше, 0,06-0,2, і найбільш переважно, близько 0,1 г/м².

Найбільш переважно, щоб ґрунтувальний розчин також містив домішку для модифікації морфології частинок ґрунтовки на субстраті. Переважною домішкою є полімер, розчинний в розчиннику і сумісний з ґрунтовкою, який має достатньо високу молекулярну масу для стабілізації способу. Переважно, щоб полімерна домішка, крім того, підходила для електростатичного способу. Прикладами полімерів, придатних як домішки в заявлених електростатичних способах, разом з іншим є полівініловий спирт, поліетіленоксид та акрилові смоли.

Електростатичне ґрунтування даного винаходу переважно здійснювати за допомогою установки, підходящої для електророзпилювання або для електроспінінгу. Установка складається з витяжної шафи з мінімізованими зовнішніми перешкодами, в якій розташована конструкція, яка включає металеву пластину для підтримки субстрату та завантажувальну зону. Джерело напруги з'єднують з металевою пластиною та завантажувальною зоною. Електростатична сила, виражена як напруга, що ділиться на відстань між субстратом та джерелом ґрунтовки, зведена в квадрат, становить, згідно

но з одним з варіантів здійснення, від 0,02 до 4,0 В/мм², переважно, від 0,2 до 0,5 В/мм². Електростатична напруга переважно становить від 10 до 50 кВ, переважніше, від 20 до 40 кВ, а відстань між джерелом ґрунтовки і субстратом, переважно, становить від 100 до 1000 мм, переважніше, від 200 до 500 мм.

Крім описаного вище електростатичного способу ґрунтування субстрату винахід також стосується способу нанесення покриття на субстрат, який включає приведення субстрату в контакт з ґрунтовкою, що подається з джерела ґрунтовки, осадження ґрунтовки на субстрат і покриття заґрунтованого субстрату покриваючою речовиною. Вказане осадження ґрунтовки на субстрат виконують електростатично.

Заявлений спосіб нанесення покриття, таким чином, включає вказане електростатичне ґрунтування, за яким відразу ж або пізніше йде нанесення покриття. Для стадії ґрунтування використовують ті самі технічні характеристики, що вказані вище, тому немає необхідності повторювати їх тут. Проте при переході від ґрунтування до нанесення покриття заґрунтований субстрат переважно обробити в полум'ї, або, найбільш переважно, в коронному розряді перед нанесенням на нього покриваючої речовини.

Як правило, покриваюча речовина являє собою термопластичний полімер. Оскільки найбільш переважним субстратом був папір, переважною комбінацією є покриття паперу вказаним термопластичним полімером. Кращим термопластичним полімером є поліолефіновий полімер, такий як полімер етилену (гомо- або співполімер).

Приклади

Експериментальна частина

Далі винахід пояснюється декількома прикладами, методики яких детально описані нижче. Даються посилання на наступні графічні матеріали:

На Фіг.1 зображена установка для електроспінінгу згідно з одним з варіантів здійснення винаходу.

На Фіг.2 показана завантажувальна зона установки для електроспінінгу з Фіг.1.

На Фіг.3 показана завантажувальна зона і пластина колектора установки для електроспінінгу з Фіг.1.

На Фіг.4 показаний знімок, виконаний скануючим електронним мікроскопом (далі, знімок SEM - Scanning Electron Microscope), паперу, покритого P1, із збільшенням 3500х, Фіг.4А - з масою покривного шару 0,1 г/м², Фіг.4В - з масою покривного шару 0,01 г/м².

На Фіг.5 показаний знімок SEM паперу, покритого P2, із збільшенням 750х, Фіг.5А - з масою покривного шару 0,1 г/м², Фіг. 5В - з масою покривного шару 0,01 г/м².

На Фіг.6 показаний знімок SEM паперу, покритого P3, із збільшенням 750х, Фіг.6А - з масою покривного шару 0,1 г/м², Фіг. 6В - з масою покривного шару 0,01 г/м².

На Фіг.7 показаний знімок SEM паперу, покритого P5, із збільшенням 1500х, Фіг.7А - з масою покривного шару 0,1 г/м², Фіг.7В - з масою покривного шару 0,01 г/м².

На Фіг.8 показаний знімок SEM паперу, покритого Р6, із збільшенням 1500х, Фіг.8А - з масою покривного шару $0,1\text{г/м}^2$, Фіг.8В - з масою покривного шару $0,01\text{г/м}^2$.

На Фіг.9 показаний знімок SEM паперу, покритого Р7, із збільшенням 3500х, Фіг.9А - з масою покривного шару $0,1\text{г/м}^2$, Фіг.9В - з масою покривного шару $0,01\text{г/м}^2$.

На Фіг.10 показаний знімок SEM паперу, покритого Р11, із збільшенням 3500х, Фіг.10А - з масою покривного шару $0,1\text{г/м}^2$, Фіг.10В - з масою покривного шару $0,01\text{г/м}^2$.

На Фіг.11 показаний знімок SEM паперу, покритого Р12, із збільшенням 1500х, Фіг.11А - з масою покривного шару $0,1\text{г/м}^2$, Фіг.11В - з масою покривного шару $0,01\text{г/м}^2$.

На Фіг.12 показаний знімок SEM паперу, покритого Р13, із збільшенням 1500х, Фіг.12А - з масою покривного шару $0,1\text{г/м}^2$, Фіг.12В - з масою покривного шару $0,01\text{г/м}^2$.

На Фіг.13 показане покриття з поліетиленової (ПЕ) плівки після випробування на розшарування, Р1-Р13 з обробкою в коронному розряді.

На Фіг.14 показаний картон з Р3 після випробування на розшарування. Фіг.14А - без обробки в коронному розряді та Фіг.14В - з обробкою в коронному розряді.

На Фіг.15 показаний картон з Р5 після випробування на розшарування. Фіг.15А - без обробки в коронному розряді та Фіг.15В - з обробкою в коронному розряді.

На Фіг.16 показаний картон з Р6 після випробування на розшарування і з обробкою в коронному розряді. Збільшення становило 1500х.

На Фіг.17 показаний картон з Р7 після випробування на розшарування і без обробки в коронному розряді. Збільшення становило 1500х.

На Фіг.18 показані знімки SEM після випробування на розшарування і без обробки в коронному розряді; на Фіг.18А - картон з Р11, збільшення 3500х; на Фіг.18В - картон з Р12, збільшення 1500х; і на Фіг.18С - картон з Р13, збільшення 1500х.

На Фіг.19 показане покриття з ПЕ плівки після випробування на розшарування без обробки в коронному розряді, Р1-Р13.

У даній експериментальній роботі ґрунтування проводили на установці електроспінінгу, такої як показана на Фіг.1. Установка включає витяжну шафу, стінки якої, за винятком передньої стінки, виготовлені з металевої пластини, щоб звести до мінімуму зовнішні та внутрішні електричні перешкоди. Внутрішні поверхні стінок покриті скловолнистим композиційним матеріалом. Використаним блоком живлення є високовольтне джерело живлення типу BP 50 Simco. Джерело живлення може виробляти як позитивну, так і негативну напругу 0-50кВ.

Установка також включає завантажувальну зону, яка має фільтер і голку. Голка приєднана до фільтера, виготовленої зі скла, з люерівським з'єднанням, джерело живлення приєднане до металевого з'єднання голки. Завантажувальна зона показана на Фіг.2.

Як протиелектрод в завантажувальній зоні встановлена квадратна мідна пластина розміром $400\text{мм}\times 400\text{мм}\times 1\text{мм}$. Ця пластина колектора, що підтримує субстрат, спирається на пластиковий стояк. Пластина колектора і завантажувальна зона показані на Фіг.3. До передньої частини пластини колектора приєднують субстрат, що покривається. Субстратом може бути, наприклад, металевий лист або папір. У дослідях, що проводяться, субстратом був іонно-покритий папір якості СТМ, картон з целюлози, що не містить деревини із щільністю 225г/м^2 .

Підходящі ґрунтовки вибирали за результатами попереднього випробування. Далі ці ґрунтовки, позначені як Р1-Р13, випробовували на в'язкість розчину (Brookfield DV-II+), морфологію (JEOL SEM T-100), поверхневу енергію (PISARA обладнання) та адгезію (випробування на розшарування на Alwetron). Крім того, перевіряли вплив на адгезію обробки заґрунтованого паперового субстрату в коронному розряді.

Були випробувані 13 зразків, тобто Р1-Р13.

Символи Р1-Р13 означають:

Р1 → карбоксиметилцелюлоза

Р2 → димер алкілкетену

Р3 → поліетиленамін

Р4 → полівініламін

Р5 → полівініловий спирт

Р6 → емульгований акриловий співполімер

Р7 → етиленовий співполімер

Р11 → полівініловий спирт, модифікований етиленовими групами

Р12 → діетаноламіноетан (ДЕАЕ)

Р13 → МСК/С₂₀ - С₂₄-олефін

В → С₂₀-С₂₄-олефін

С → етиленовий співполімер

Е → полівініламін

Г → полівінілацетон

Н → діетаноламіноетан (ДЕАЕ)

І → карбонілметилцелюлоза

Були одержані наступні результати.

Результати та обговорення

Придатність ґрунтування для електророзпилювання або електроспінінгу

Відповідні склади розчинів ґрунтовок і параметри способу встановлювали експериментально. Для кожної ґрунтовки випробовували декілька складів розчинів. Всі ґрунтовки розпилювали або формували волокна через голку довжиною 5см розміру 18G.

ґрунтовки Р5, Р6 та Р11 виявилися найбільш придатними без додавання в розчин для розпилювання/спінінгу модифікаторів морфології. ґрунтовки Р1, Р2, Р3, Р7, Р12 та Р13 також відповідали вимогам, але для них були необхідні домішки. Без домішок вони давали краплі великого розміру, а покриті площі виявлялися дуже малими. При введенні домішок покрита площа значно розширювалася, а розмір крапель зменшувався.

Продуктивність електророзпилювання або електроспінінгу

Продуктивність для кожної ґрунтовки представлена в Таблиці 2. У таблиці також вказані інші властивості, що використовувалися при розрахунку норми витрати, а саме, питома вага розчину,

вміст ґрунтовки в розчині і витрата ґрунтовки. Крім того, в таблиці представлений час, необхідний для

одержання маси сухого покривного шару $0,1\text{г/м}^2$ та $0,01\text{г/м}^2$.

Таблиця 2

Продуктивність та інші властивості кожної ґрунтовки

Ґрунтовка	Питома вага розчину [г/мл]	Вміст ґрунтовки в розчині [%]	Витрата розчину [с/1мл]	Площа [м ²]	Продуктивність [г/м ² с]	Необхідний час ґрунтування	
						для $0,01\text{г/м}^2$	для $0,1\text{г/м}^2$
P1	1,028	11,70	5040	0,0491	0,00049	21с	205с
P2	0,915	31,67	6252	0,0491	0,00094	11с	106с
P3	1,035	22,35	2768	0,0314	0,00266	4с	28с
P5	0,973	15,00	3300	0,0491	0,00090	11с	111с
P6	1,037	45,20	1410	0,0962	0,00346	3с	29с
P7	1,041	22,33	2040	0,1200	0,00095	11с	107с
P11	1,018	7,50	1800	0,0452	0,00094	11с	107с
P12	0,982	25,00	1920	0,0855	0,00149	7с	67с
P13	1,011	22,39	4562	0,0360	0,00138	7с	72с

Під час випробування на витрату було неважко побачити, які з ґрунток підходять для безперервного ґрунтування, а які ні, без внесення будь-яких змін до розчину або способу. Ґрунтовки P2, P3, P6 та P13 виявилися невідповідними для безперервного ґрунтування, оскільки вони загусали на кінці голки. Проте ґрунтовки P1, P5, P7, P11 та P12 підходили для безперервного ґрунтування.

Необхідний час ґрунтування є всього лише приблизним. При вимірюванні продуктивності припускали, що вся ґрунтовка поступає з голки на пластину колектора. Однак на практиці деякі частинки пролітають над пластиною, а деякі великі краплі можуть не долітати так далеко. При вимірюванні витрати процес йшов спочатку швидше, потім сповільнювався, оскільки рівень розчину і тиск в голці зменшувалися з часом. Таким чином, величинами витрати є середні значення. Площі покриття визначають візуально, тому вони також є приблизними величинами.

В'язкість розчинів ґрунтовки і морфологія заґрунтованих картонів

В'язкість використаних розчинів ґрунток являла собою в'язкість за Брукфільдом. Морфологію осаджених частинок ґрунток вимірювали на основі аналізу знімків SEM. Знімки SEM, представлені в даному розділі, вибиралися довільно. Крім в'язкості та морфології в даному розділі показані і інші параметри способу, такі як напруга і робоча відстань між субстратом та подавальним капіляром.

У наступних експериментах кожен зразок обробляли окремо.

ґрунтовка P1

В'язкість розчину становила 370сПз. Хоча в'язкість була високою, ґрунтовка P1 утворювала не волокна, а краплі. Розмір крапель становив $0,1\text{--}0,3\text{мкм}$, напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 35\text{кВ}$ та 350мм відповідно, а діаметр покритої площі - 25см . Знімок SEM шару P1 представлений на Фіг.4.

ґрунтовка P2

В'язкість розчину становила 170сПз. І знову, хоча в'язкість була достатньо високою, ґрунтовка P1 утворювала не волокна, а краплі. Розмір кра-

пель становив $0,5\text{--}6\text{мкм}$, напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 30\text{кВ}$ та 450мм , відповідно, а діаметр покритої площі - 25см . Знімок SEM шару P2 представлений на Фіг.5.

ґрунтовка P3

В'язкість розчину становила 215сПз. І в цьому випадку, хоча в'язкість розчину була достатньо високою, ґрунтовка давала краплі замість волокон. Краплі були дуже великими, і гранулометричний склад також виявився широким. Розмір крапель становив $1,2\text{--}17\text{мкм}$, напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 50\text{кВ}$ та 350мм , відповідно, а діаметр покритої площі - 20см . Знімок SEM шару P3 представлений на Фіг.6.

ґрунтовка P5

В'язкість розчину становила 193сПз. І знову, хоча в'язкість була достатньо високою, ґрунтовки утворювали не волокна, а краплі. Розмір крапель становив $0,2\text{--}1,5\text{мкм}$, напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 40\text{кВ}$ та 400мм , а діаметр покритої площі - 25см . Шар P5 представлений на Фіг.7.

ґрунтовка P6

В'язкість розчину була досить низькою: 90сПз, внаслідок цього з розчину утворювалися краплі. Розмір крапель становив $0,2\text{--}5\text{мкм}$, напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 30\text{кВ}$ та 300мм , відповідно, а діаметр покритої площі - 35см . Шар P6 показаний на Фіг.8.

ґрунтовка P7

В'язкість розчину становила 60сПз. Хоча в'язкість була низькою, ґрунтовка разом з краплями утворювала і волокна. Утворення волокон, можливо, було викликане використанням домішок. Діаметр волокон становив приблизно $0,1\text{мкм}$, розмір крапель становив $0,5\text{--}6\text{мкм}$, а напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 30\text{кВ}$ та 400мм , відповідно. Площа, покрита ґрунтом, виявилася дуже великою. Ґрунтовка покривала всю площу пластини колектора. Шар P7 представлений на Фіг.9.

ґрунтовка P11

В'язкість розчину становила 110сПз. Ґрунтовка 11 утворювала тільки тонкі волокна, включаючи деяку кількість зерен. Діаметр волокон був $0,4\text{--}0,1\text{мкм}$, а розмір зерна - $0,8\text{--}1,4\text{мкм}$. Напруга і робоча відстань дорівнювали $\pm 40\text{кВ}$ та 400мм , відпо-

відно, а діаметр покритої площі становив 24см. Шар Р11 представлений на Фіг.11.

Ґрунтовка Р12

В'язкість розчину становила 60сПз. Хоча в'язкість була низькою, ґрунтовка разом з краплями утворювала і волокна. Утворення волокон, можливо, було викликане використанням домішок. Розмір крапель становив 0,5-3мкм, а діаметр волокон - 0,1-0,4мкм. Напруга і робоча відстань дорівнювали ± 20 кВ та 300мм, відповідно, а напрямок електричного поля був від негативного потенціалу до позитивного. Діаметр покритої площі становив 33см. Шар Р12 представлений на Фіг.12.

Ґрунтовка Р13

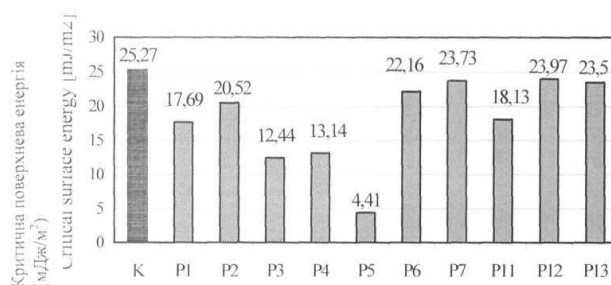
В'язкість розчину становила 310сПз. Хоча в'язкість була достатньо високою, ґрунтовка утворю-

вала краплі замість волокон. Розмір крапель становив 0,2-2,5мкм, напруга і робоча відстань дорівнювали ± 30 кВ та 250мм, відповідно, а діаметр покритої площі становив 18см. Шар Р13 представлений на Фіг.13.

Поверхнева енергія

Критичні значення поверхневої енергії представлені на Діаграмі 1. Ці значення поверхневої енергії порівнювали з величиною поверхневої енергії картону. Величини поверхневої енергії всіх ґрунтовок виявилися менше поверхневої енергії картону. На Діаграмі зразок К означає картон, а зразки Р1-Р13 - ґрунтовки, які були використані під час попередніх випробувань.

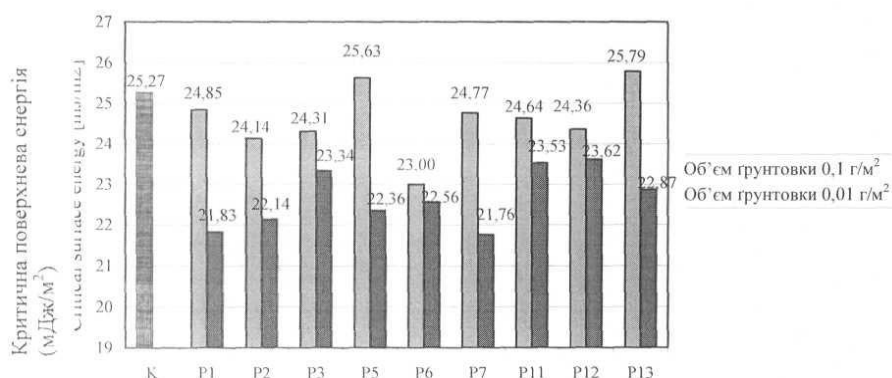
Діаграма 1: Критичні значення поверхневої енергії ґрунтовок і картону



Критичні значення поверхневої енергії заґрунтованого картону представлені на Діаграмі 2. Величини критичної поверхневої енергії заґрунтованого картону виявилися менше величини

поверхневої енергії самого картону. Значення поверхневої енергії, розраховані як середнє геометричне, надані в Додатку 1.

Діаграма 2: Критичні значення поверхневої енергії заґрунтованого картону



Для розрахунку поверхневої енергії використовували по три рідини, що становило мінімальну кількість.

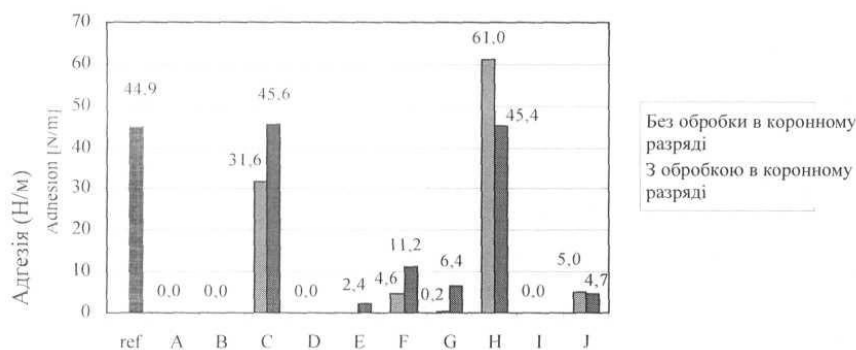
Адгезія ґрунтовок та способи ґрунтування

Адгезію вимірювали за допомогою ґрунтування паперу звичайним способом (ґрунтовки В-І) і згідно з винаходом (ґрунтовки Р1-Р13), екструзійного нанесення покриття з поліетилену низької щільності (ПЕНЩ) і, нарешті, вимірювання сили адгезії між ПЕНЩ і папером. Ґрунтовки В-І, якими ґрунтували картон звичайним намазуванням, з

хімічної точки зору аналогічні до ґрунтовок Р1-Р13, відповідно. При ґрунтуванні намазуванням маса ґрунтувального шару виходить більше в порівнянні з електростатичним способом ($>0,1$ г/м²).

Результати вимірювання адгезії ґрунтовок В-І, нанесених намазуванням, представлені на Діаграмі 3. Ґрунтовки В-І, нанесені намазуванням, давали незначне поліпшення адгезії. Лише ґрунтовка Н призводить до поліпшення адгезії при екструзійному нанесенні покриття без обробки в коронному розряді.

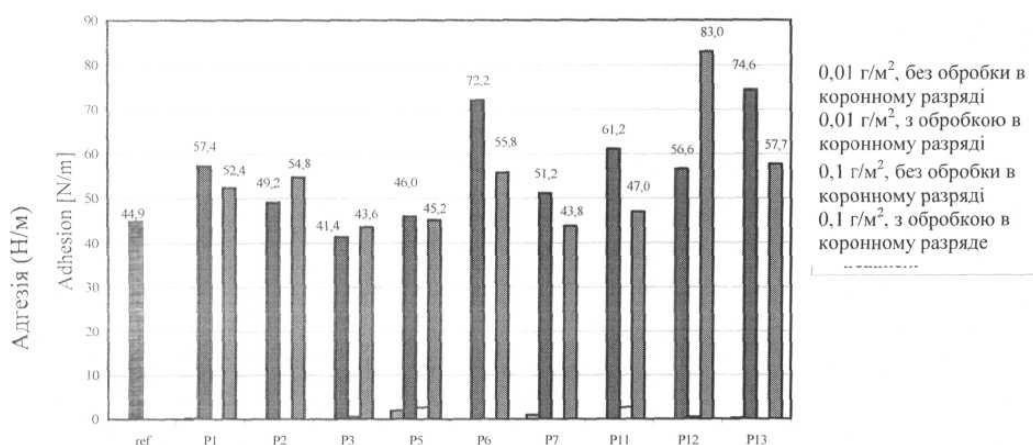
Діаграма 3: Адгезія з ґрунтовками А-І



На діаграмі 4 представлена адгезія зразків, у яких маса ґрунтувального шару становить $0,1\text{г/м}^2$ та $0,01\text{г/м}^2$. Ґрунтування проводили за допомогою електростатичного нанесення покриття. У випадку ґрунтовок Р1-Р13 для поліпшення адгезії була потрібна обробка в коронному розряді. Коли обробка в коронному розряді не застосовувалася, адгезія дорівнювала нулю практично для кожної

ґрунтовки. Ґрунтовки Р1, Р6, Р11 та Р13, особливо з масою ґрунтового шару $0,01\text{г/м}^2$, і Р12, особливо з масою ґрунтового шару $0,1\text{г/м}^2$, значно покращують адгезію. Ґрунтовка Р7 з масою покривного шару $0,01\text{г/м}^2$ і ґрунтовка Р2 з масою покривного шару $0,1\text{г/м}^2$ також є гарними підсилювачами адгезії.

Діаграма 4: Адгезія з ґрунтовками Р1-Р13



Еталоном на обох діаграмах є покритий картон ПЕ з обробкою в коронному розряді і без використання ґрунтовок.

Кожна ґрунтовка має індивідуальну масу покривного шару, що призводить до максимальної адгезії.

Ґрунтовки прикріплялися до картону і ПЕ плівці, коли при екструзійному нанесенні покриття використовували обробку в коронному розряді. Даний факт проілюстрований на Фіг.14. Знімок зроблений після випробування на розшарування на забарвленій йодом поверхні ПЕ плівки. Тільки ґрунтовка Р3 та Р6 з масою ґрунтового шару $0,1\text{г/м}^2$ приєднувалися до ПЕ плівки лише частково.

Коли при екструзійному нанесенні покриття не застосовували обробку в коронному розряді, ґрунтовки не призводили до посилення адгезії, оскільки не прикріплялися до ПЕ плівки. На Фіг.15 показана ПЕ плівка після випробування на

розшарування. Якесь частина целюлози закріплена на поверхні ПЕ, але велика її частина не прикріплюється до ПЕ без обробки в коронному розряді.

На наступних фігурах представлені знімки SEM після випробування на розшарування. Ці знімки SEM зроблені з боку картону. Таким чином, при порівнянні із знімками SEM, зробленими відразу після ґрунтування, ці знімки показують морфологічні зміни після екструзійного нанесення покриття.

Морфологія Р3 не змінюється, якщо при екструзійному нанесенні покриття не використовують обробку в коронному розряді. Коли використовувалася обробка в коронному розряді, ґрунтовка була розподілена по поверхні картону. На Фіг.16 знімок справа зроблений в зоні, яка не прикріплена до ПЕ плівки. Зони, де картон, заґрунтований Р3, прикріплюється до ПЕ плівки, виглядають аналогічно до Фіг.14.

Картон з ґрунтовою Р5 також частково прикріплюється до ПЕ плівки. Знімок справа на Фіг.17 зроблений в зоні, де картон не прикріплений до ПЕ. Морфологія ґрунтової Р5 трохи змінюється під час екструзійного нанесення покриття, не дивлячись на застосування обробки в коронному розряді.

Морфологія заґрунтованого Р6 змінювалася під час екструзійного нанесення покриття, якщо застосовували обробку в коронному розряді. Р6 розподіляється по поверхні картону. Фіг.18 зроблена в зоні, де відсутнє прикріплення до ПЕ. Можливо, маса ґрунтового шару $0,1\text{г/м}^2$ є надмірно великою, тому що картон з Р6 не прикріплений до ПЕ належним чином.

Морфологія Р7 значно змінюється при екструзійному нанесенні покриття. Волокно прикріплюється до поверхні картону, трохи розподіляється і, можливо, всмоктуються (Фіг.19). При цьому морфологія Р8 при екструзійному нанесенні покриття змінюється трохи (Фіг.20).

Морфологія Р11, Р12 та Р13 значно змінюється під час екструзійного нанесення покриття (Фіг.21). Всі ці ґрунтовки прикріплюються до поверхні картону, ґрунтовки розподіляються і, можливо, всмоктуються в поверхню картону.

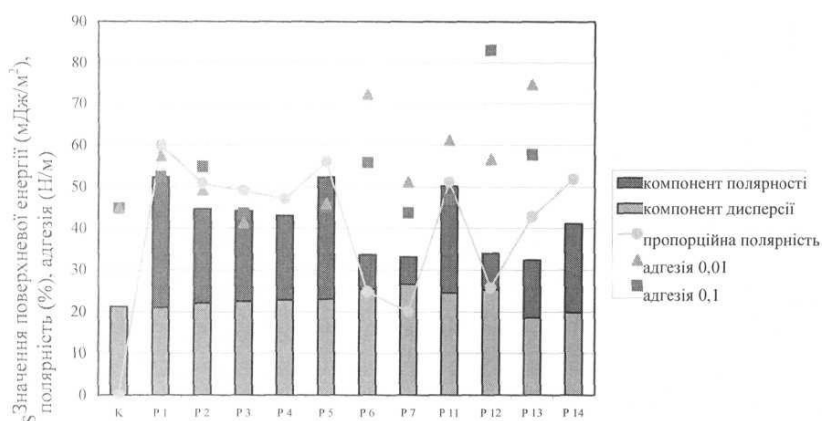
Морфологічні зміни в процесі екструзії залежать від ґрунтовок. Тільки зв'язок результату з використанням ґрунтовок, що вже підтверджено випробуваннями на розшарування, пояснює той факт, що обробка в коронному розряді при екструзійному способі значно покращує адгезію.

Висновки

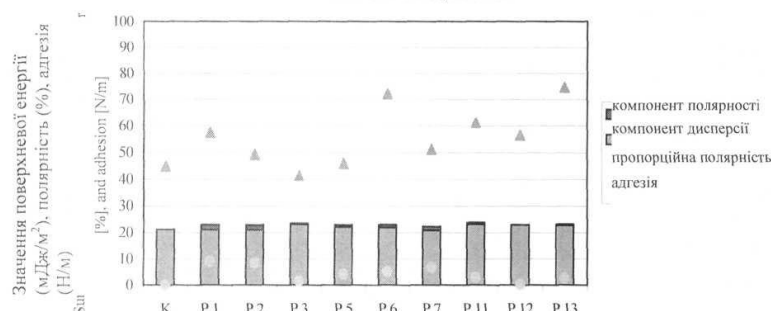
Дана робота підтверджує, що електростатичні способи нанесення покриття придатні для ґрунтування. Досягається поліпшення адгезії в порівнянні із стандартним ґрунтуванням за допомогою намазування. Менші маси ґрунтового шару дають навіть кращу адгезію, ніж більші маси ґрунтового шару. Проте переважно, щоб ґрунтовки були піддані обробці в коронному розряді при екструзійному нанесенні покриття при покритті паперу поліетиленом. Результати адгезії показують, що кожна ґрунтовка має індивідуальну масу ґрунтового шару, що забезпечує максимальну адгезію.

Кореляція між величиною поверхневої енергії та адгезією представлена на Діаграмах 5-7. З цих діаграм можна бачити, що низька полярність призводить до поліпшення адгезії.

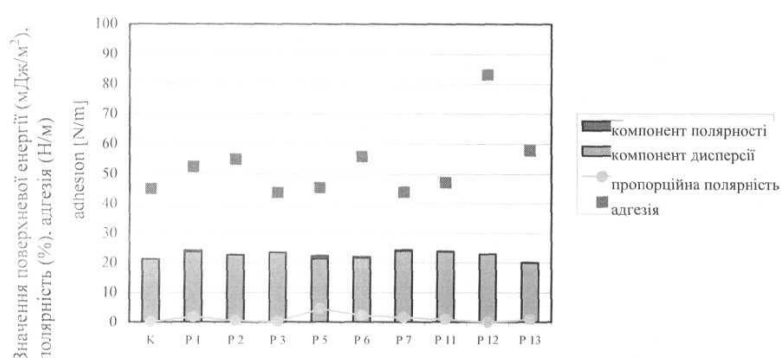
Діаграма 5: Величини поверхневої енергії (середнє геометричне) та адгезія ґрунтовок.



Діаграма 6: Поверхнева енергія (середнє геометричне) та адгезія, маса ґрунтового шару становила $0,01\text{ г/м}^2$.



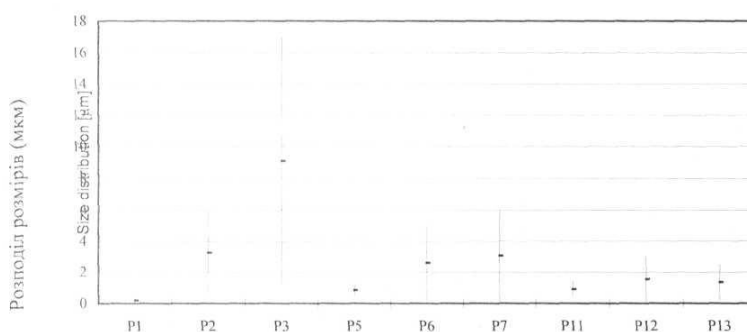
Діаграма 7: Поверхнева енергія (середнє геометричне) та адгезія, маса ґрунтового шару становила 0,1 г/м².



На Діаграмі 8 представлений гранулометричний розподіл для кожного ґрунтувального шару. На підставі розглянутої вище можна зробити висновок, що розміри частинок впливають на адгезію. Таким чином, ґрунтовка Р12 має дуже гарні адгезійні властивості, оскільки вона має низький

еквівалент полярності і невеликий розмір частинок. Можливо, вплив розміру частинок оснований на тому факті, що чим меншого розміру утворюються частинки, тим більше адгезивних ділянок відводиться на площу на поверхні картону.

Діаграма 8: Розмір частинок/волокон і гранулометричний склад ґрунтовок



Крім полярності ґрунтовки і розміру частинок, адгезійні властивості змінюються також залежно від маси ґрунтувального шару. Одні ґрунтовки краще підсилюють адгезію при масі ґрунтувального шару 0,01г/м², ніж при масі ґрунтувального шару

0,1г/м², інші ж краще підсилюють адгезію при масі ґрунтувального шару 0,1г/м².

ДОДАТОК 1

Величини поверхневої енергії картону у вигляді середнього геометричного ґрунтовок Р1-Р14 і заґрунтованих картонів

Картон	Компонент дисперсії [мДж/м ²]	Компонент полярності [мДж/м ²]	Частка полярності	Поверхнева енергія [мДж/м ²]
Картон	21,26	0,02	0,001	21,28
Р 1	20,96	31,41	0,600	52,37
Р2	22,03	22,72	0,508	44,75
Р3	22,49	21,73	0,491	44,22
Р4	22,8	20,35	0,472	43,14
Р5	22,99	29,35	0,561	52,34
Р6	25,37	8,36	0,248	33,73
Р7	26,56	6,65	0,200	33,21
Р8	28,27	8,64	0,234	36,92
Р9	23,27	21,78	0,483	45,05
Р10	24,39	9,38	0,278	33,77
Р11	24,52	25,75	0,512	50,27
Р12	25,27	8,74	0,257	34,01
Р13	18,53	13,87	0,428	32,4
Р14	19,81	21,35	0,519	41,16

Заґрунтовані 0,01г/м ²				
P1	21	2,08	0,090	23,08
P2	20,96	1,97	0,086	22,93
P3	23,17	0,33	0,014	23,49
P5	22	0,96	0,042	22,96
P6	21,84	1,19	0,052	23,03
P7	20,78	1,5	0,067	22,27
P11	23,14	0,69	0,029	23,83
P12	22,83	0,09	0,004	22,93
P13	22,64	0,61	0,026	23,25
Заґрунтовані 0,1г/м ²				
P1	23,75	0,45	0,019	24,2
P2	22,62	0,1	0,004	22,73
P3	23,45	0,02	0,001	23,47
P5	21,37	1,02	0,046	22,39
P6	21,66	0,5	0,023	22,17
P7	23,99	0,39	0,016	24,38
P8	21,34	1,71	0,074	23,06
P11	23,71	0,23	0,010	23,94
P12	22,89	0	0,000	22,9
P13	19,92	0,17	0,008	20,09

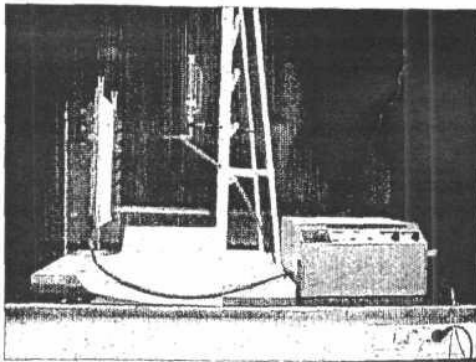


Fig.1

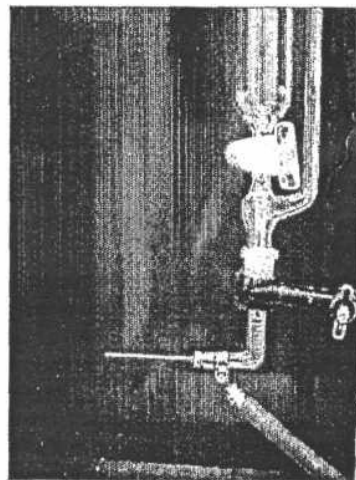


Fig.2

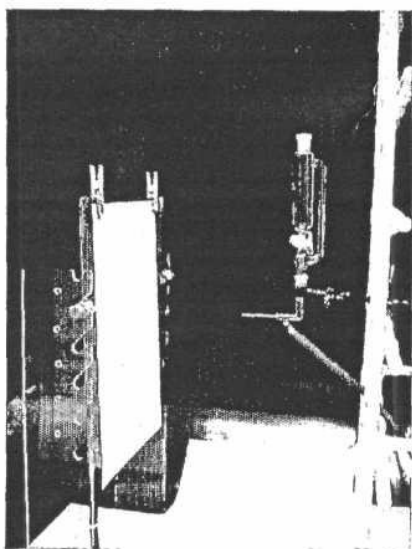


Fig. 3

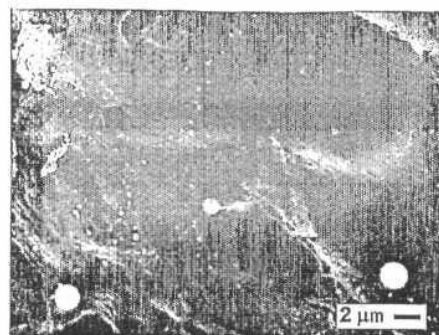


Fig. 4A

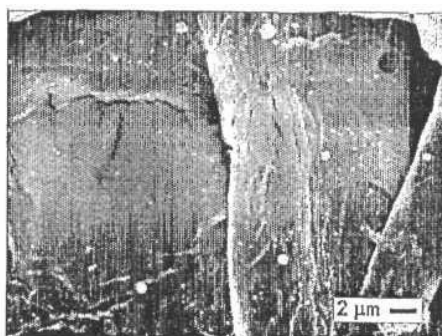


Fig. 4B

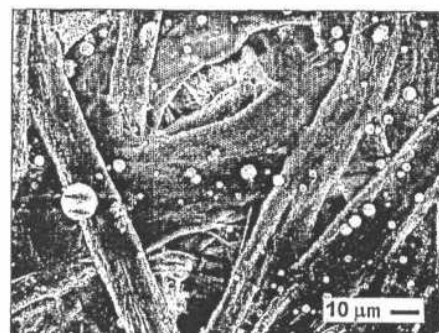


Fig. 5A

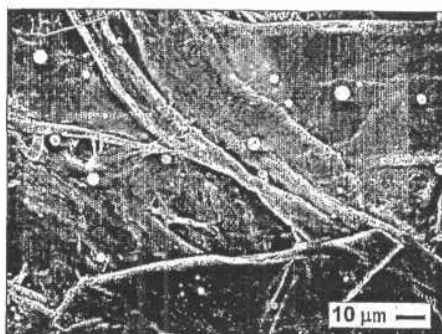


Fig. 5B

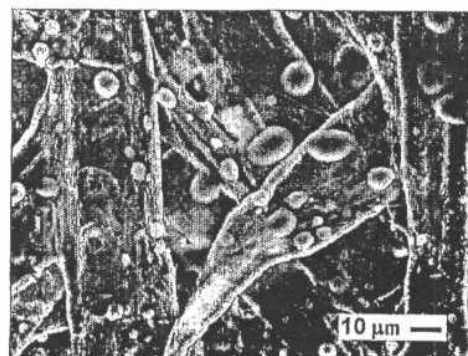
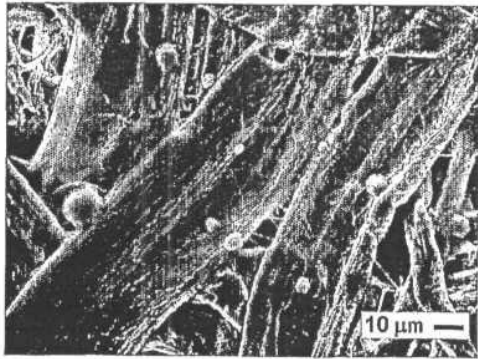
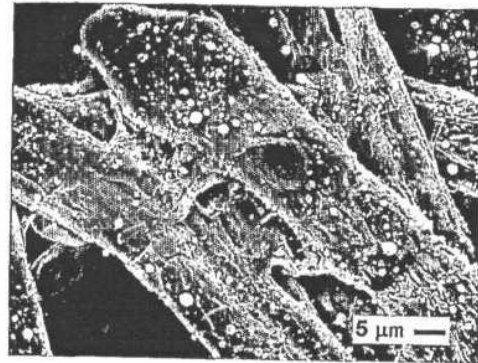
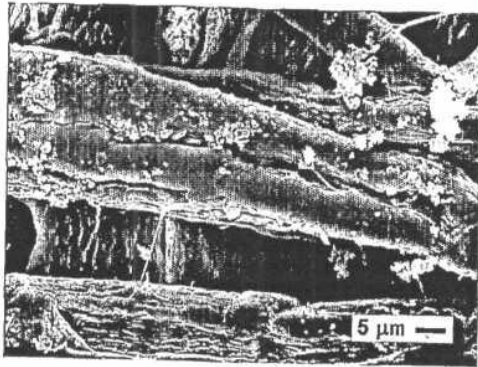
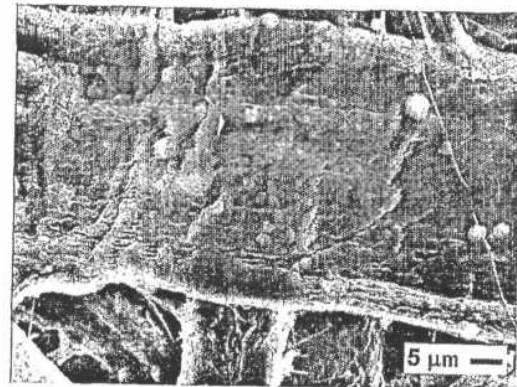
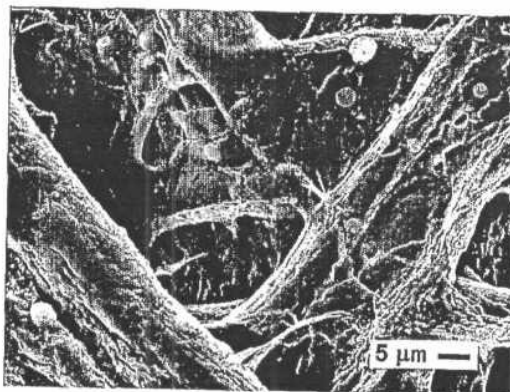
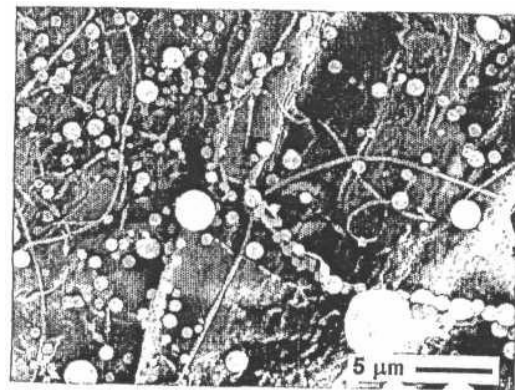
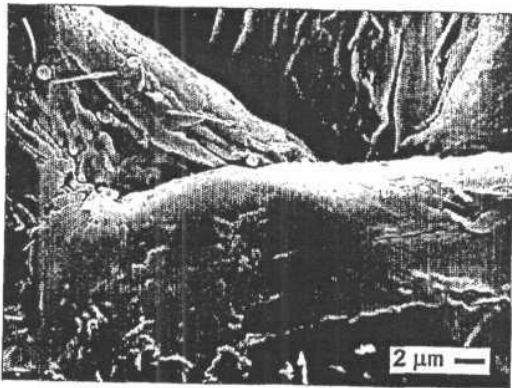
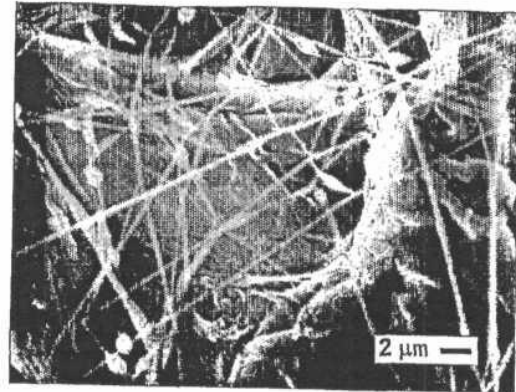
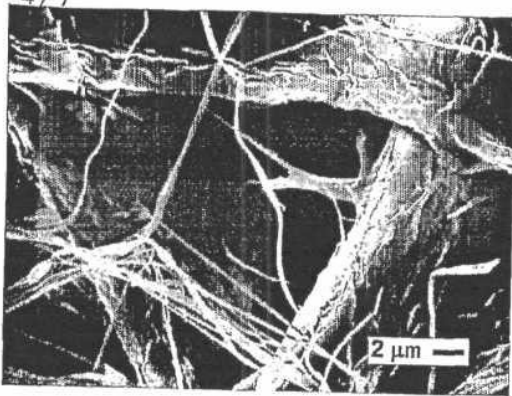
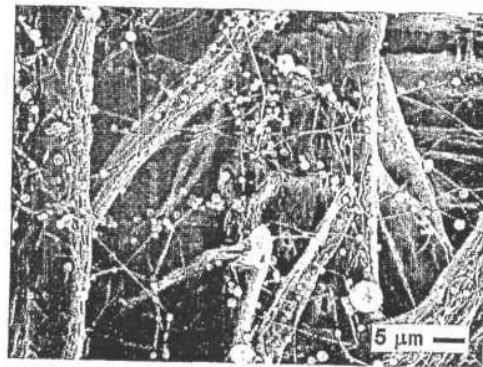
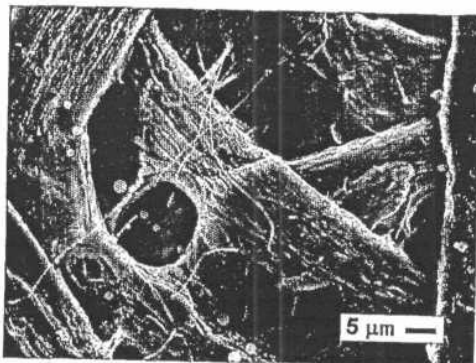
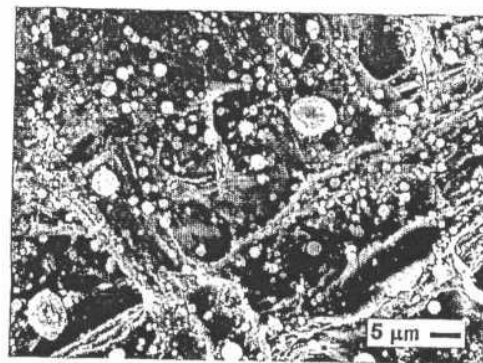


Fig. 6A

**Fig.6B****Fig.7A****Fig.7B****Fig.8A****Fig.8B****Fig.9A**

**Fig.9B****Fig.10A****Fig.10B****Fig.11A****Fig.11B****Fig.12A**

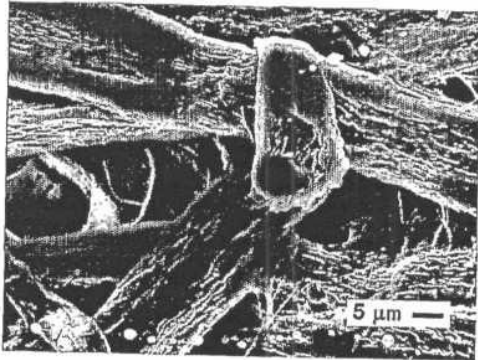


Fig.12B

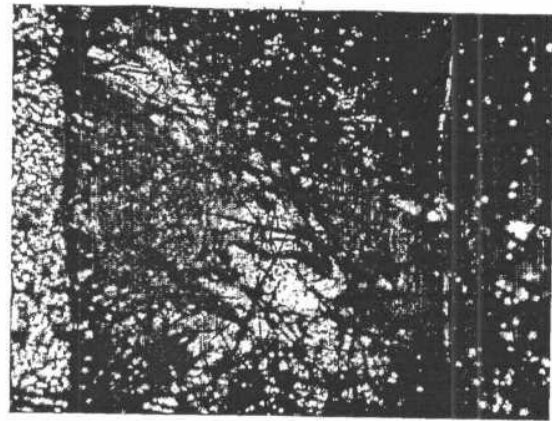


Fig.13



Fig.14A

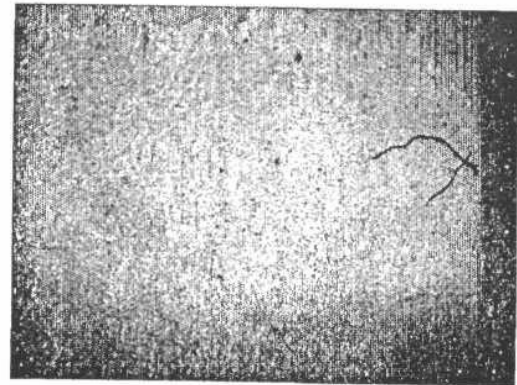


Fig.14B

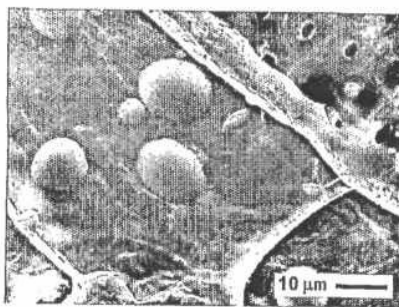


Fig.15A

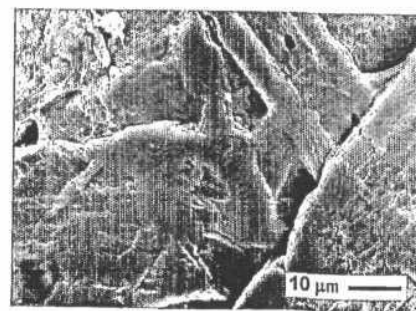


Fig.15B

31

88515

32

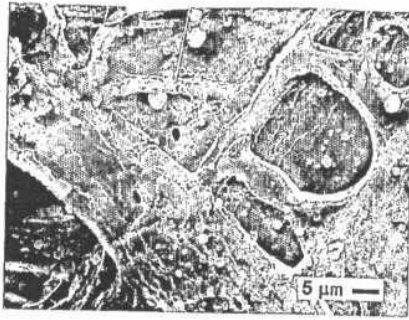


Fig.16A

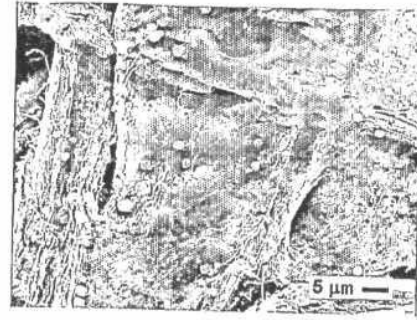


Fig.16B

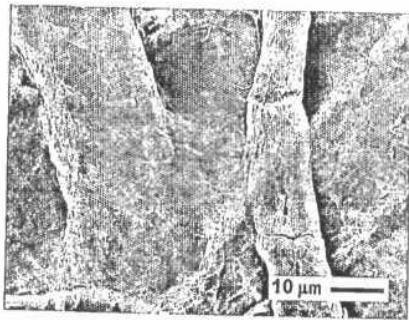


Fig.17

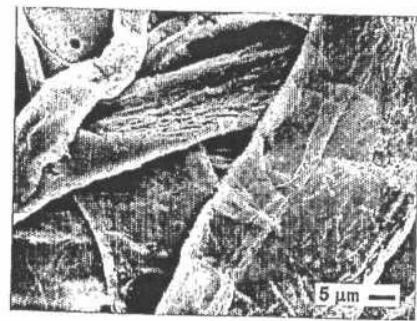


Fig.18

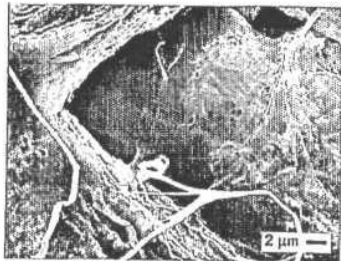


Fig.19A

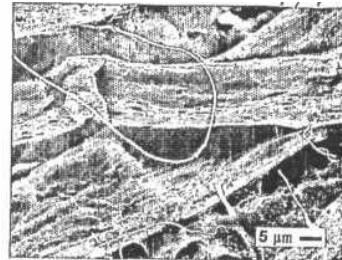


Fig.19B

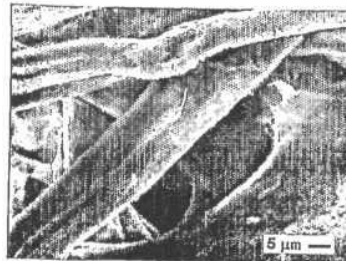


Fig.19C

