

Adrian K. Antosik*¹, Zbigniew Czech*, Paulina Bednarczyk*

Samoprzylepne etykiety dyspergowalne w wodzie – otrzymywanie i badanie

W artykule przedstawiono otrzymywanie dyspergowalnych w wodzie etykiet samoprzylepnych. Otrzymane etykiety poddano podstawowym badaniom, stwierdzającym zależność szybkości dyspersji od temperatury wody, przy uwzględnieniu różnej gramatury naniesionego rozpuszczalnego w wodzie akrylanowego kleju samoprzylepnego. Przedstawione badania mają charakter modelowy.

Słowa kluczowe: etykiety samoprzylepne, kleje wodorozpuszczalne, kleje samoprzylepne (PSA)

Self-adhesive labels dispersible in water – preparation and measurement

The article illustrates the preparation of water-dispersible adhesive labels. The resulting label was subjected to basic research finding the dependence of the rate of dispersion of temperature taking into account different weights of the applied water soluble pressure sensitive adhesive based on acrylic obtained. The presented research has a model character.

Key words: self-adhesive labels, water-borne adhesives, pressure-sensitive adhesives (PSA)

I. Wstęp

Etykiety samoprzylepne są produktami wielowarstwowymi. Najczęściej składają się z czterech części: wierzchniej z nadrukiem, kleju samoprzylepnego, spodniej – ochronnej dla kleju samoprzylepnego – oraz nośnika. Etykiety samoprzylepne wykazują wiele zalet w technikach znakowania. Są tanie, łatwe w użyciu i mają bardzo dobre właściwości elastyczne. Etykiety samoprzylepne znalazły zastosowanie w każdym rodzaju przemysłu. Rodzaj użytego kleju w etykiecie samoprzylepnej zależy od rodzaju materiału, z jakiego jest zrobiony przedmiot i warunków przechowywania etykietowanego przedmiotu. Etykieta jest narażona na różne czynniki, takie jak zmiany temperatury, wilgoć i naprężenia mechaniczne, przy których nie powinna się odrywać i ulegać zniszczeniu. Jednocześnie wymagania społeczne oraz narzucone normy, kładące nacisk na recykling materiałów, stwarzają konieczność, aby po zużyciu wyrobów etykiety mogły być łatwo usuwalne z ich powierzchni. Z tego powodu coraz częściej do wytwarzania etykiet są używane materiały rozpuszczalne lub dyspergowalne w wodzie [1–4].

Samoprzylepne kleje (PSA) są stosowane do wytwarzania różnorodnych wyrobów, takich jak taśmy montażowe, etykiety, folie ochronne, taśmy maskujące, banery reklamowe, a także do produkcji szerokiego asortymentu samoprzylepnych produktów medycznych w postaci plastrów, bandaży, taśm operacyjnych oraz elektrod

biomedycznych. Taśmy samoprzylepne są używane do łączenia ze sobą różnych materiałów, takich jak metal, papier, tworzywa sztuczne, szkło, drewno czy skóra. Charakteryzuje je stały poziom siły odrywania i przyklejania, a także doskonała odporność na starzenie, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej. Wysokiej jakości kleje samoprzylepne wykazują dużą odporność na działanie światła, tlenu i wilgoci [5–7].

Poliakrylanowe kleje samoprzylepne po raz pierwszy pojawiły się na rynku amerykańskim ok. 1932 r., kiedy to przyznano pierwszy patent dotyczący ich wytwarzania. Wraz z pojawieniem się klejów poliakrylanowych nastąpił na początku lat 50. XX w. gwałtowny postęp w chemii i technologii klejów samoprzylepnych. W 1960 roku wyprodukowano poliakrylanowe kleje samoprzylepne zawierające substancje sieciujące, o podwyższonej kohezji i zwiększonej odporności na warunki zewnętrzne. Jednak ze względu na zaostrzenie przepisów regulujących ochronę środowiska oraz z powodu wzrostu cen rozpuszczalników organicznych zwiększyła się produkcja dyspersji wodnych oraz klejów rozpuszczalnych w wodzie, a także zaczęto poszukiwać nowych metod wytwarzania samoprzylepnych klejów bezrozpuszczalnikowych [8–10].

Mgr inż. Adrian K. Antosik w roku 2012 ukończył studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej a w 2013 studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT. Specjalność – przetwórstwo tworzyw sztucznych.



* Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10 70-322 Szczecin, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

¹ e-mail: adriankrzysztofantosik@gmail.com

Rozpuszczalne w wodzie poliakrylanowe kleje samoprzylepne mają obecnie szerokie zastosowanie. Są one otrzymywane z typowych monomerów akrylanowych, takich jak: monomery obniżające temperaturę zeszklenia polimeru: akrylan 2-etyloheksyłu (2-EHA) oraz akrylan butyłu (BA), a także monomery funkcyjne, np. akrylan 2-hydroksyetylu, akrylan 2-hydroksypropyłu oraz karboksylowe kwasy winylowe, np. kwas akrylowy (AA) lub kwas β -akryloilooksypropionowy (BCEA). Po syntezie, rozpuszczalne w wodzie akrylanowe PSA są modyfikowane przez dodatek wodorocieńczalnych plastyfikatorów, etanoloamin, specyficznych żywic zwiększających adhezję oraz związków neutralizujących (KOH) [11–13]. Stanowią one jedną z głównych grup poliakrylanowych klejów samoprzylepnych. Ich udział w produkcji materiałów samoprzylepnych wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. Zastosowanie rozpuszczalnych w wodzie klejów poliakrylanowych do produkcji wszelkiego rodzaju materiałów samoprzylepnych, oprócz aspektów ekologicznych, jest również uzasadnione względami ekonomicznymi, kleje takie są bowiem zdecydowanie tańsze od klejów zarówno rozpuszczalnikowych, jak i termotopliwych [14, 15].

W artykule przedstawiono otrzymywanie dyspergowalnych w wodzie etykiet samoprzylepnych. Etykiety poddano podstawowym badaniom stwierdzających zależność szybkości dyspergowania od temperatury wody, przy uwzględnieniu różnej gramatury naniesionego wodorozpuszczalnego kleju samoprzylepnego otrzymanego na podstawie akrylanów.

Przedstawiona praca ma charakter modelowy, bez odniesienia do produkcji etykiet.

2. Część eksperymentalna

2.1. Materiały

W badaniach wykorzystano jako monomery kwas akrylowy firmy BASF (Niemcy) oraz glikol polipropylenowy – PPG 400 firmy BASF (Niemcy); acetyloacetonianu glinu – AlACA firmy Union Carbide (USA) – użyto jako środka sieciującego.

2.2. Synteza wodorozpuszczalnego kleju akrylowego

Akrylanowy klej samoprzylepny rozpuszczalny w zimnej wodzie, zawierający 50% polimeru otrzymano przez syntezę kwasu akrylowego (50% mas.) z glikolem polipropylenowym – PPG 400 (50% mas.) w wodzie desylowanej z dodatkiem środka sieciującego zwiększającego kohezję kleju – acetyloacetonianu glinu – AlACA (0,5% mas. w stosunku do suchej masy polimeru) (Tab. 1).

Do reaktora zawierającego wodę destylowaną podgrzaną do temperatury wrzenia wkrapłano mieszaninę

monomeru i PPG oraz środka sieciującego przez godzinę. Po zakończeniu wkrapłania prowadzono syntezę w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika jeszcze przez trzy godziny. Podczas czterech godzin reakcji mieszaninę polimeryzacyjną mieszano z prędkością 200 obr./min za pomocą mieszadła mechanicznego.

Tabela 1. Wzory strukturalne związków użytych do syntezy kleju

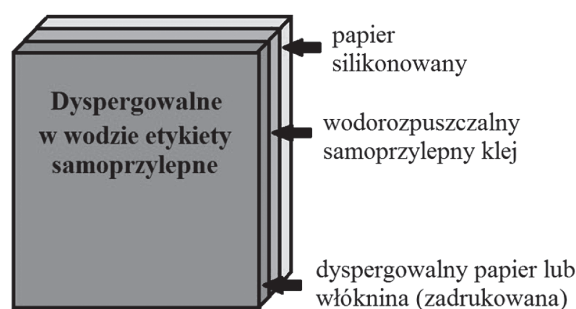
Table 1. The structural formulas of the compounds used in the synthesis of adhesive

Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny
Kwas akrylowy	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Glikol polipropylenowy – PPG	$\text{H}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]_n-\text{OH}$
Acetyloacetonian glinu – AlACA	$\left[\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \right]_3 \text{Al}^{3+}$

2.3. Otrzymywanie etykiet dyspergowalnych w wodzie

W celu uzyskania trójwarstwowej etykiety dyspergowalnej w wodzie otrzymany w wyniku polimeryzacji rozpuszczalny w wodzie klej akrylanowy наносzono na silikonowany papier, z prędkością 5 cm/s za pomocą półautomatycznej powlekarzki skonstruowanej w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Następnie powleczony klejem silikonowany papier suszono w kanale suszącym przez 10 minut w temperaturze 110 °C. Tak otrzymane filmy klejowe (o gramaturze 30 oraz 60 g/m²) zabezpieczono dyspergowalną w wodzie włókniną.

Analogicznie otrzymano etykiety samoprzylepne, gdzie zamiast włókniny użyto dyspergowalnego w wodzie papieru (Rys. 1).



Rys. 1. Budowa modelu dyspergowalnej w wodzie etykiety samoprzylepnej

Fig. 1. Construction of model water dispersible self-adhesive label

2.4. Badanie adhezji

Adhezję rozpuszczalnego w wodzie samoprzylepnego kleju poliakrylanowego do różnych podłoży (Rys. 2) zbadano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick-Roell Z1, według międzynarodowej normy Association des Fabricants Europeens de Rubans Auto-Adhesifs (AFERA) 4001. Próbkę etykiety samoprzylepnej o szerokości 1 cala (2,5 cm) i długości 5 cali (około 12,5 cm) przyklejono na odłuszczonej powierzchni stalowej płytki (powierzchnia kontaktu 15 cm²) pod naciskiem 2-kilogramowego gumowego wałka. Stalową płytkę umieszczono w dolnych szczękach maszyny wytrzymałościowej. Wolny koniec próbki umieszczono w górnych szczękach maszyny wytrzymałościowej, tak by otrzymać kąt 180° do powierzchni płytki. Badanie przeprowadzono ze stałą prędkością odrywania 300 mm/min. Odczyt skali w niutonach zanotowano jako siłę odrywania etykiety samoprzylepnej od powierzchni stali. Wyniki podano jako średnią arytmetyczną z siedmiu pomiarów.

Analogicznie zbadano adhezję do powierzchni szklanej, aluminiowej oraz z tworzywa (poliester – PET).



Rys. 2. Powlekanie próbek do badania adhezji rozpuszczalnym w wodzie klejem samoprzylepnym

Fig. 2. Coating samples of a water soluble pressure-sensitive adhesive for adhesion testing

2.5. Badanie dyspergowalności etykiet w wodzie

Dyspergowalność etykiet w wodzie określono przez pomiar czasu, jaki jest potrzebny do całkowitego zdypergowania kwadratowej etykiety samoprzylepnej o powierzchni 4 cm² (2 cm x 2 cm) pozbawionej warstwy ochronnej, w zlewce zawierającej 200 ml wody destylowanej o określonej temperaturze, podczas mieszania za pomocą mieszadła magnetycznego (300 obr./min). Każdorazowo pomiar przeprowadzano trzykrotnie, a wyniki uśredniono.

Obydwa rodzaje etykiet (na podstawie włókniny dyspergowalnej w wodzie oraz papieru dyspergowalnego

w wodzie), o gramaturze kleju 30 i 60 g/m², testowano w wodzie o temperaturze od 20 do 100 °C. W celach porównawczych zbadano również, w podanych warunkach, dyspergowalność w wodzie włókniny i papieru bez naniesionej warstwy kleju samoprzylepnego.

3. Wyniki badań i dyskusja

Otrzymano dwa rodzaje samoprzylepnych etykiet dyspergowalnych w wodzie, na podstawie rozpuszczalnego w wodzie poliakrylanowego kleju samoprzylepnego powleczonego na papierze i włókninie. Adhezję kleju samoprzylepnego do różnych podłoży określono według międzynarodowej normy AFERA 4001, a wyniki zebrano w Tabeli 2. Nie stwierdzono wpływu gramatury warstwy filmu klejowego na jego adhezję do podłoża. Niewielkie różnice pomiarowe mieszczą się w granicach błędów statystycznego.

Tabela 2. Adhezja kleju samoprzylepnego do różnych podłoży

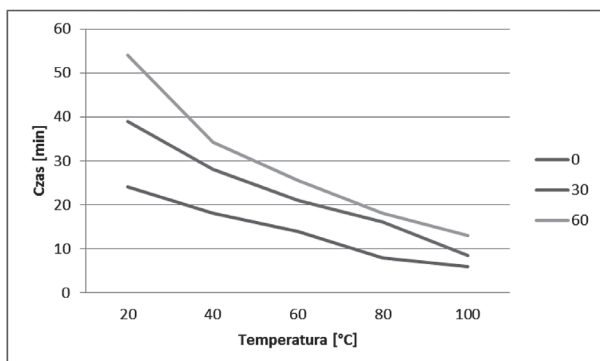
Table 2. Adhesion of pressure-sensitive adhesives to different substrates

Podłoże	Adhezja [N/m]	
	30 g/m ²	60 g/m ²
PET	116	120
szkło	532	528
aluminium	796	792
stal	844	848

Na Rysunku 3 przedstawiono wyniki szybkości dyspergowania otrzymanych etykiet przy uwzględnieniu temperatury wody (od 20 do 100 °C) oraz gramatury kleju użytego do powleczenia (odpowiednio bez kleju, 30 g/m² i 60 g/m²). W przypadku etykiet, w których jako wierzchnią warstwę wykorzystano dyspergowalną w wodzie włókninę, wraz ze wzrostem temperatury wody odnotowano zwiększenie szybkości dyspergowania. Zwiększenie gramatury warstwy samoprzylepnego kleju powodowało znacznie wydłużenie czasu dyspergowania w wodzie etykiet w porównaniu z czystą włókniną (zwłaszcza w niższej temperaturze). Zjawisko to można tłumaczyć dłużej utrzymywaną przez film klejowy zwartą strukturą etykiety, której rozpad jest poprzedzony rozpuszczeniem naniesionego na niej kleju.

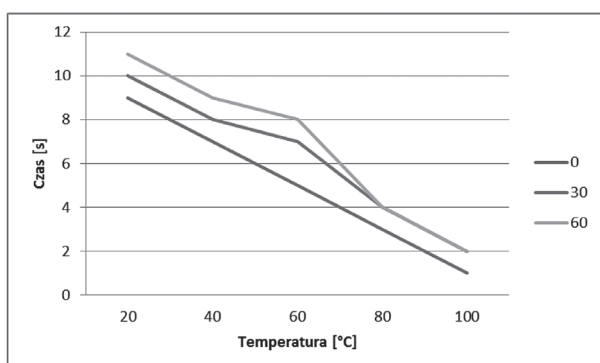
Na Rysunku 4 przedstawiono wyniki szybkości dyspergowania otrzymanych etykiet przy uwzględnieniu temperatury wody (od 20 do 100 °C) oraz gramatury naniesionego kleju (odpowiednio bez kleju, 30 g/m² i 60 g/m²). W przypadku etykiet z papierem dyspergowalnym w wodzie wraz ze wzrostem temperatury wody odnotowano wzrost szybkości ich dyspergowania. Zwiększenie gramatury kleju miało niejednoznaczny wpływ na wydłuże-

nie czasu dyspergowania etykiety. Było to spowodowane krótkim czasem (kilka sekund) procesu dyspergowania całej etykiety oraz jej błyskawicznym pęcznieniem po zanurzeniu w wodzie destylowanej.



Rys. 3. Wykres przedstawiający dyspergowanie etykiety z dyspergowalną włókniną

Fig. 3. Diagram showing the dispersibility process of dispersible nonwoven labels



Rys. 4. Wykres przedstawiający dyspergowanie etykiety z dyspergowalnym papierem

Fig. 4. Diagram showing the dispersibility process of dispersible paper labels

4. Wnioski

Podczas badań otrzymano z powodzeniem dwa rodzaje etykiet samoprzylepnych (zawierających dyspergowalne włókninę lub papier), uzyskanych przez nałożenie podsuszonego w kanale suszącym filmu klejowego na warstwę materiału dyspergowalnego w wodzie, (włókniny lub papieru). Analizując wyniki badań adhezji samoprzylepnych etykiet dyspergowalnych w wodzie stwierdzono, że charakteryzują je bardzo dobre właściwości użytkowe.

W obydwu rozważanych przypadkach etykiety wykazały bardzo dobrą adhezję do aluminium i stali oraz dobrą do szkła (przyjmuje się, że w przypadku materiałów samoprzylepnych adhezja do podłoża powyżej 560 N/m jest bardzo dobra, a między 320–560 N/m dobra).

Badane etykiety charakteryzowały się relatywnie dużą szybkością dyspergowania w wodzie, zarówno

w wysokiej, jak i niskiej temperaturze. Połączenie tych właściwości pozwala na dobre trzymanie się etykiety na powierzchni produktu oraz łatwe jej usuwanie za pomocą wody (np. gdy opakowanie ma zostać poddane recyklingowi). Wszystkie modelowe materiały wykorzystane w przedstawionej pracy są używane zarówno w opakownictwie, jak i wchodzi w skład materiałów etykietowanych.

Opisane etykiety samoprzylepne mogą znaleźć zastosowanie wszędzie tam, gdzie podczas użytkowania nie będą narażone na bezpośredni kontakt w wodą. Z racji krótkiego czasu (kilka sekund) dyspergowania całej etykiety oraz błyskawicznego jej pęcznienia po zanurzeniu w wodzie destylowanej etykieta zawierająca papier dyspergowalny w wodzie jest o wiele bardziej podatna na jej działanie niż etykieta zawierająca włókninę. Zastosowanie jako warstwy klejącej rozpuszczalnego w wodzie poliakrylowanego kleju samoprzylepnego pozwala, oprócz spełnienia coraz częstszych wysokich wymagań ekologicznych stawianych przez normy prawne, uwzględnić stronę ekonomiczną wytwarzania etykiet dyspergowalnych w wodzie. Z punktu widzenia wielkotonażowego recyklingu możliwość usuwania etykiet z materiałów recyklingowych przez ich oddzielenie, rozdrobnienie i wymycie w postaci dyspersji wodnej pozwala usprawnić proces odzyskiwania surowców wtórnych. Na tę możliwość jest kładziony nacisk w krajach wysoko rozwiniętych, do których wg raportu ONZ jest zaliczana również Polska.

Literatura

1. Dowse R., Ehlers M., *Patient Education Counselling* 2005, **58**, 63–70.
2. Mazurek K., Jakucewicz S., *Opakowanie* 2013, **8**, 64–68.
3. Irska I., Antosik A. K., Piesowicz E., Czech Z., *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2015, **54**, 12–13.
4. Czech Z., *International Journal of Adhesives and Adhesion* 2006, **26**, 414–418.
5. Antosik A.K., Ragańska P., Czech Z., *Polimery* 2014, **59**, 792–797.
6. Pang B., Ryu C.-M., Kim H.-I., *Journal of Applied Polymer Science* 2013, **129**, 276–281.
7. Tan H.S., Pfister W. R., *Pharmaceutical Science Technology Today* 1999, **2**, 60–69.
8. Czech Z., Butwin A., *Wiadomości Chemiczne* 2009, **63**, 269–284.
9. Antosik A.K., Czech Z., *Dokonia Młodych Naukowców* 2014, **4**, 15–17.
10. Czech Z., Kowalczyk Z., Gąsiorowska M., Soroka J., Kabatc J., *International Journal of Adhesives and Adhesion* 2011, **31**, 634–638.
11. Czech Z., Pelech R., Butwin A., *Czasopismo Techniczne – Chemia* 2008, **2**, 293–301.
12. Czech Z., Martysz D., *International Journal of Adhesives and Adhesion* 2004, **24**, 533–534.
13. Wilpiszewska K., Czech Z., *Starch* 2014, **65**, 1–8.
14. Czech Z., *Polimery* 2002, **47**, 234–241.
15. Czech Z., *Polymer International* 2003, **52**, 347–357.