

СРАВНЕНИЕ МАРОК-АНАЛОГОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА СВОЙСТВА БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

О.С. Мартьянова, И.О. Говязин

Научно-исследовательский институт — филиал АО «Гознак», отдел технологии бумаги, 115162, г. Москва, ул. Мытная, д. 19
martyanova_o_s@goznak.ru

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из наиболее распространенных полимеров, широко используемых для улучшения поверхностных свойств бумаги. ПВС повышает прочность поверхности бумаги, ее гладкость, лоск, оптические и барьерные свойства, что позволяет применять его при изготовлении печатных видов бумаги. Свойства поливинилового спирта в большой степени зависят от метода получения полимера и от содержания остаточных ацетатных групп. В данной статье рассмотрено влияние технических характеристик ПВС на печатные свойства бумаги.

Ключевые слова: бумага, поливиниловый спирт, поверхностная обработка, струйная печать, печатные свойства

Ссылка для цитирования: Мартьянова О.С., Говязин И.О. Сравнение марок-аналогов поливинилового спирта и влияние его на свойства бумаги для печати // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2019. Т. 23. № 3. С. 101–106. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-3-101-106

Благодаря хорошим пленкообразующим свойствам и способности совмещаться со многими пигментами поливиниловый спирт (ПВС) обеспечивает хорошее качество и высокую светостойкость изображения, быстрое впитывание и высыхание печатных красок и чернил и пониженное коробление бумаги. ПВС также хорошо зарекомендовал себя в покровном слое бумаги для струйной печати. Поскольку существует большое разнообразие марок ПВС, применяемых в покровном слое бумаги, то правильное определение технических характеристик ПВС обеспечивает получение высококачественной бумаги с требуемыми свойствами.

В настоящее время на российском рынке присутствует несколько основных производителей и поставщиков ПВС. Они предлагают ПВС различных марок и различного целевого назначения. Однако выбор оптимальной марки ПВС для использования в производстве бумаги для струйной печати может представлять определенную сложность. Существует возможность направленно влиять на поверхностные свойства бумаги для струйной печати, используя ПВС с разной степенью омыления и молекулярной массы [1–3].

Бумага для струйной печати — это композиционный материал, на котором осуществляют печать преимущественно чернилами на основе красителей. Она должна характеризоваться быстрым высыханием чернил, требуемым разрешением печати и высокой оптической плотностью изображения. Реализация всех указанных требований в одном продукте обычно вызывает затруднение [4–7].

В данной статье под печатными свойствами прежде всего подразумеваются поверхностные характеристики бумаги, позволяющие без проблем запечатывать ее в устройствах струйной печати чернилами на основе красителей.

Цель работы

Целью данной работы является сравнение по печатным свойствам некоторых марок ПВС, используемых в производстве бумаги для струйной печати, которые являются примерными аналогами с точки зрения заявленных производителями технических характеристик, а именно характеризуются близкими показателями по степени полимеризации, степени омыления, содержанию ацетатных групп и т. п.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны две марки ПВС с близкими техническими характеристиками (далее — марки-аналоги), а также для сравнения две марки ПВС с более высокой степенью полимеризации (~1500), отличающиеся по степени омыления (79 и 99 %).

Известно, что степень омыления ПВС влияет на его применение. В зависимости от условий омыления остаточные ацетатные группы могут быть расположены по цепи ПВС статически или в виде блоков, и их расположение влияет на важные характеристики полимера: температуры плавления и стеклования, поверхностное натяжение водных растворов [12–16]. Избегая рекламы или антирекламы, образцы марок ПВС обозначили буквами. Технические характеристики образцов ПВС, представленные в табл. 1, взяты из сертификатов качества на соответствующие марки ПВС.

Образцы ПВС марок-аналогов А, В находят широкое применение при производстве бумаги для струйной печати. Образцы ПВС марок С, D также могут применяться при производстве бумаги для струйной печати, однако в этой работе взяты исключительно для сравнения [8–11].

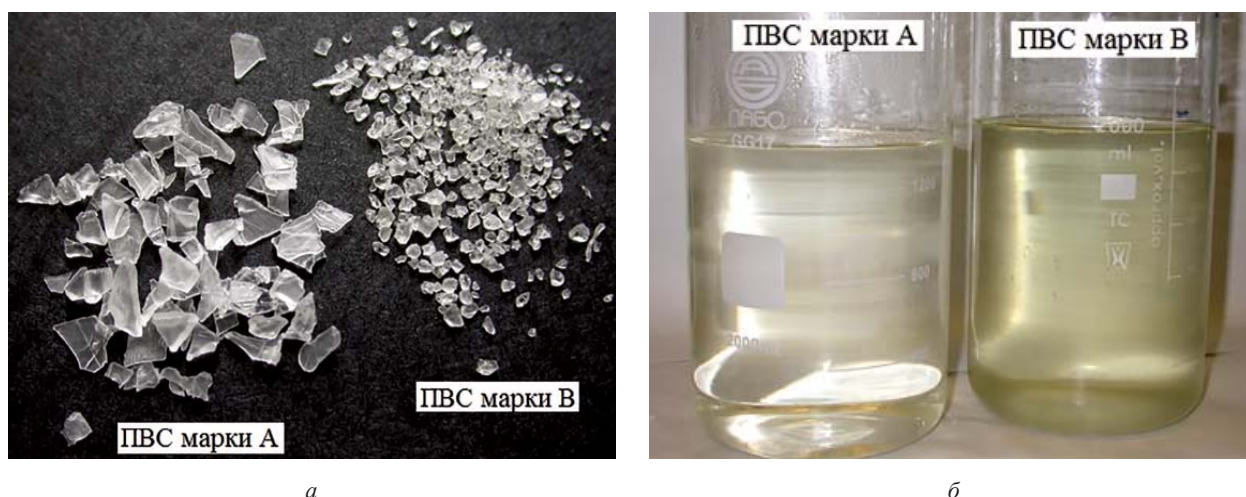


Рис. 1. Визуальный анализ образцов-аналогов ПВС: *a* — внешний вид исходных образцов ПВС; *б* — внешний вид растворов ПВС
Fig. 1. The visual analysis of samples-analogues of PVAL: *a* — appearance of the original samples of PVAL; *б* — appearance of PVAL solutions

Т а б л и ц а 1
Технические характеристики образцов марок поливинилового спирта
Specifications of polyvinyl alcohol grade samples

Наименование показателя	Марки ПВС			
	A	B	C	D
Степень полимеризации	1000	1000	1500	1500
Степень омыления, %	98	98	79	99
Ацетатные группы, %	0,9–1,9	< 2,5	13,8–7,0	0,9–1,9
Вязкость 4 % раствора при 20 °С, сП	10–12	10–12	15–19	15–19



Рис. 2. Внешний вид растворов на основе ПВС образцов-аналогов после качественной реакции с йодом
Fig. 2. Appearance of solutions based on PVAL of samples-analogues after qualitative reaction with iodine

Анализ заявленных производителями технических характеристик образцов ПВС марок-аналогов А, В показывает, что образец ПВС марки В может содержать примерно на 0,6 % больше ацетатных групп. С точки зрения других указанных характеристик они больше ничем не отличаются друг от друга.

Для сравнения образцов ПВС в лаборатории были проведены следующие исследования:

- 1) изготовление растворов ПВС концентрацией 4 %;
- 2) органолептический и визуальный контроль образцов и растворов ПВС;
- 3) испытание исходных образцов и растворов ПВС на качественную реакцию с йодом;
- 4) нанесение растворов ПВС на бумагу массой 80 г/м² с помощью автоматической ракельной установки (после исчезновения мокрого блеска образцы бумаги с покрытием сушили 60 секунд при температуре (23 ± 1) °С и 90 секунд при температуре (123 ± 2) °С в контактной сушке);
- 5) запечатывание образцов бумаги с покрытием на струйном принтере Canon iP7240 в режиме Normal, чернилами на основе красителя с последующей оценкой печатных свойств визуально и по оптической плотности черной и цветных плашек.

Результаты и обсуждение

Визуальный осмотр показал, что образец ПВС марки А состоит из крупных частиц (гранул) пластинчатой формы, а ПВС марки В — из мелких частиц с нечетко выраженной формой (рис. 1, *a*). При приготовлении растворов ПВС марок А и В было выявлено различие по времени растворения: ПВС марки В переходит в раствор при температуре (83 ± 2) °С несколько быстрее, чем ПВС марки А.

Приготовленные растворы этих ПВС также отличаются по своим визуальным и органолептическим характеристикам: раствор ПВС марки В, в отличие от раствора ПВС марки А, имеет светло-желтую окраску (рис. 1, б) и нехарактерный сильный запах.

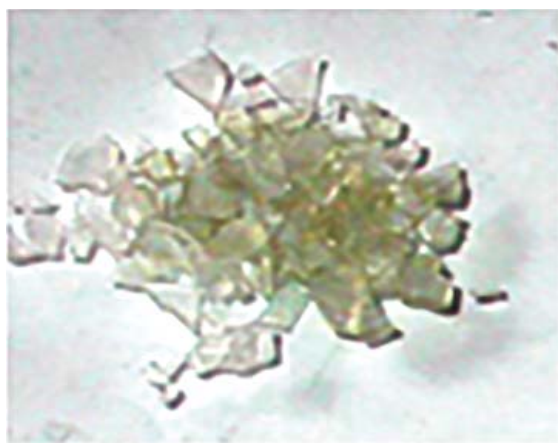
К каждому раствору ПВС добавили по одной капле раствора йода, полученного растворением 1 мл йодной тинктуры в 30 мл спирта. После перемешивания растворы приобрели разное окрашивание (рис. 2), что указывает на различие их химического состава. Раствор ПВС марки В, после добавления йода, окрасился в коричневый цвет, а раствор ПВС марки А — в зеленый.

Также по одной капле раствора йода нанесли на исходные сухие образцы всех ПВС, включая марки С и D. Через 1 час после нанесения раствора йода оценили внешний вид полученных образцов. Образец ПВС марки А (рис. 3, а)

приобрел зеленоватое окрашивание. Примерно такой же внешний вид после нанесения раствора йода приобрел взятый для сравнения образец ПВС марки D (рис. 3, з) со степенью омыления 99 %.

Образец ПВС марки В (рис. 3, б) показал после нанесения раствора йода наличие кристаллических вкраплений, окрашенных в ярко-красный цвет. Примерно такое окрашивание уже по всей площади продемонстрировал образец ПВС марки С со степенью омыления 79 % (рис. 3, в).

Известно, что частично омыленные виды ПВС, содержащие в макроцепи молекулы более 10 % остаточных ацетатных групп, образуют с йодом комплекс ярко-красного цвета. Кроме того, коричневое окрашивание при воздействии йода может свидетельствовать о значительной деструкции ПВС в процессе омыления поливинилацетата [12–18].



а



б



в



з

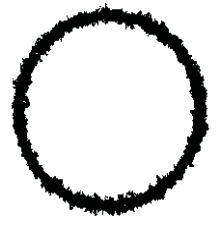
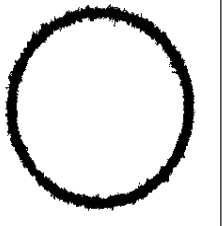
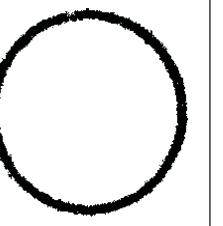

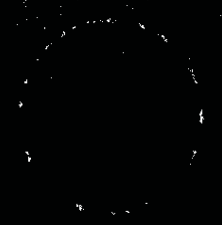
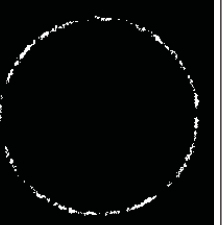
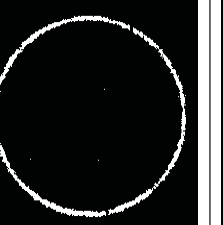
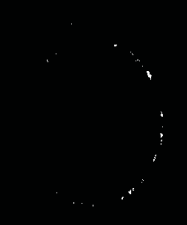
Рис. 3. Изменение цвета образцов-аналогов ПВС через 1 час после обработки раствором йода: а — ПВС марки А; б — ПВС марки В; в — ПВС марки С; з — ПВС марки D

Fig. 3. Color change of PVA samples in 1 hour after treatment with iodine solution: а — PVAL grade A; б — PVAL grade B; в — PVAL grade C; з — PVAL grade D

Таблица 2

Печатные свойства образцов бумаги с поверхностной обработкой растворами на основе ПВС

Printing properties of paper samples with surface treatment with solutions based on PVAL

Наименование показателя	Марки ПВС			
	A	B	C	D
Оптическая плотность, D:				
голубой	1,05	1,01	1,20	0,95
пурпурный	1,30	1,33	1,51	1,06
желтый	0,93	0,90	0,93	0,92
черный	2,25	2,03	1,65	2,47
Воспроизведение позитивных элементов изображения*				
Воспроизведение негативных элементов изображения*				

Примечание. * — изображение имеет растровую структуру, толщина колец — 100 мкм.

Таким образом, можно предположить, что сравниваемые марки-аналоги ПВС А и В, несмотря на заявляемые изготовителями одинаковые технические характеристики, не являются идентичными по химическому составу. Так образец ПВС марки В, вероятно, содержит в качестве примесей фракции с частичным омылением ацетатных групп или деструктивные продукты реакции гидролиза поливинилацетата, а образец ПВС марки А не содержит указанных примесей и является более стабильным по своему химическому составу.

На следующем этапе данной работы был осуществлен анализ печатных свойств образцов бумаги, обработанных растворами ПВС. Для нанесения на бумагу использовались растворы ПВС всех марок концентрацией 4 %.

Печатные свойства полученных образцов бумаги, обработанных с поверхности растворами ПВС, оценили по оптической плотности плашек, отпечатанных на струйном принтере с использованием чернил на основе красителей, и с помощью теста, основанного на анализе изображения, позволяющего оценить разрешающую способность поверхности бумаги [12]. Результаты приведены в табл. 2.

Образцы бумаги с поверхностной обработкой растворами на основе ПВС марок А и В показали значения оптической плотности плашек примерно на одном уровне (см. табл. 2). Однако по разрешающей способности поверхности бумаги лучший результат получился у образцов с покрытием на основе ПВС марки В: более хорошее воспроизведение элементов изображения в позитиве и расплыванием чернил в негативе. У образцов бумаги, взятых для сравнения, наибольшее значение оптической плотности для цветных плашек достигнуто при использовании частично омыленного ПВС марки С, но при этом отмечается снижение оптической плотности черной плашки до уровня серого. Самый плохой результат показал полностью омыленный ПВС марки D (см. табл. 2).

Таким образом, сравниваемые марки-аналоги ПВС А и В, несмотря на заявляемые изготовителями одинаковые технические характеристики, не являются идентичными и по-разному влияют на свойства бумаги при струйной печати.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что применяемые при изготовлении бумаги образцы-

аналоги ПВС, схожие по техническим характеристикам, могут отличаться по своему химическому составу и печатным свойствам. Для установления этого различия не требуется использовать специальное оборудование. В простейшем случае разница может быть выявлена на основании органолептических свойств ПВС или его водного раствора, а также с помощью качественной реакции на йод.

При выборе марки ПВС для поверхностной обработки бумаги для струйной печати следует обращать внимание на наличие в ПВС примесей фракций с частичным омылением ацетатных групп или продуктов деструкции, образующихся в процессе реакции гидролиза поливинилацетата. Наличие этих примесей в ПВС, несомненно, оказывает влияние на печатные свойства бумаги для струйных принтеров.

Список литературы

- [1] Мартянова О.С., Говязин И.О. Тестирование бумаги для струйной печати. Влияние степени омыления и других свойств поливинилового спирта на свойства бумаги для струйной печати // КомпьюАрт, 2008, № 8. URL: <https://compuart.ru/article/19394> (дата обращения 25.11.2018).
- [2] Мартянова О.С., Говязин И.О., Архипов К.С. Решение проблем струйной печати // КомпьюАрт, 2009, № 2. URL: <https://compuart.ru/article/20065> (дата обращения 25.12.2018).
- [3] Мартянова О.С., Кононов Г.Н., Говязин И.О. Исследование свойств бумаги для струйной печати // Вестник МГУЛ–Лесной вестник, 2008. № 6. С. 88–91.
- [4] Обзор и тесты бумаги для струйных принтеров. URL: https://www.thg.ru/consumer/paper_inkjet_printers/print.html (дата обращения 17.06.2018).
- [5] Чернила для струйной печати. URL: https://resetters.com/newsdesk_info.php?newsPath=12_15&newsdesk_id=161 (дата обращения 25.11.2018).
- [6] Ронен Зиони (НР): В кризисные времена цифровая печать становится еще более востребованной. URL: http://www.signbusiness.ru/theory_print/typy-chernil-dlya-struinoi-pechati.php (дата обращения 05.10.2018).
- [7] Способ изготовления бумаги для струйной печати с пигментным покрытием и бумага для струйной печати с пигментным покрытием. Пат. RU2304651. Патентообладатель ФГУП «Гознак»; заявл. 06.12.2005, опубл. 20.08.2007.
- [8] Svanholm E., Strom G. Influence of Polyvinyl Alcohol on InkJet Printability // Proceedings from International Printing and Graphic Arts Conference. Vancouver Canada: BC, 2004, pp. 187–198.
- [9] Hara K. Specialty PVON in InkJet Coating Formulations // Proceedings from PITA Coating Conference. Barcelona, Spain, 2005, pp. 77–80.
- [10] Покровный агент для бумаги. Пат. JP1045896 (A); патентообладатель Kuraray CO LTD; опубл. 20.02.1989.
- [11] Николаева И.П., Войтецкая З.П. Неслоистая бумага для высококачественной струйной печати. Пат. FR2862668A1, патентообладатель Nonporat Recherches & Services; заявл. 24.11.2003, опубл. 27.05.2005.
- [12] Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: АН СССР, 1979. Т. 1. С. 219, 317–318.
- [13] Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. С. 176.
- [14] Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. С. 39.
- [15] Finch C.A. Polyvinyl Alcohol Developments / Ed. C.A. Finch. Chichester: John Wiley & Sons Incorporated, 1992, Appendix 1, pp. 753–760.
- [16] Линдерман М. Полимеризация виниловых мономеров. М.: Химия, 1973. 311 с.
- [17] Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
- [18] Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 256 с.

Сведения об авторах

Мартянова Ольга Сергеевна — научный сотрудник отдела технологии бумаги НИИ — филиала АО «Гознак», martyanova_o_s@goznak.ru

Говязин Игорь Олегович — старший научный сотрудник отдела технологии бумаги НИИ — филиала АО «Гознак», govyazin_i_o@goznak.ru

Поступила в редакцию 01.12.2018.

Принята к публикации 21.01.2019.

ANALOGUES-GRADES OF POLYVINYL ALCOHOL COMPARISON AND ITS EFFECT ON PRINT PAPER PROPERTIES

O.S. Martiyanova, I.O. Govyazin

Research Institute — Branch of the Joint-Stock Company «Goznak», Department of the Paper Technology, 19, Mytnaya st., 115162, Moscow, Russia

martyanova_o_s@goznak.ru

The polyvinyl alcohol (hereinafter PVAL) is one of the most common polymers widely used to improve the surface properties of paper. The PVAL increases the strength of the paper surface, its smoothness, gloss, optical and barrier properties, which allows it to be used in the manufacture of printed paper. The properties of PVAL largely depend on the method of obtaining the polymer and the content of residual acetate groups. The influence of technical characteristics of PVAL on the printing properties of paper is considered in this article.

Keywords: paper, polyvinyl alcohol, surface treatment of paper, inkjet printing, printing properties of paper

Suggested citation: Martiyanova O.S., Govyazin I.O. *Sravnienie marok-analogov PVS i vliyanie PVS na svoystva bumagi dlya pechati* [Analogues-grades of polyvinyl alcohol comparison and its effect on print paper properties]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2019, vol. 23, no. 3, pp. 101–106. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-3-101-106

References

- [1] Mart'yanova O.S., Govyazin I.O. *Testirovanie bumagi dlya struynoy pechati. Vliyanie stepeni omyleniya i drugikh svoystv polivinilovogo spirta na svoystva bumagi dlya struynoy pechati* [Test paper for inkjet printing. The influence of the degree of saponification and other properties of polyvinyl alcohol on the properties of inkjet paper]. *Komp'yutArt [Compuart]*, 2008, no. 8. URL: <https://compuart.ru/article/19394> (accessed 25.12.2018).
- [2] Mart'yanova O.S., Govyazin I.O., Arkhipov K.S. *Reshenie problem struynoy pechati* [Solution to the problems of inkjet printing]. *Komp'yutArt [Compuart]*, 2009, no. 2. URL: <https://compuart.ru/article/20065> (accessed 25.11.2018).
- [3] Mart'yanova O.S., Kononov G.N., Govyazin I.O. *Issledovanie svoystv bumagi dlya struynoy pechati* [On the Study of paper properties for inkjet printing]. *Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik*, 2008, no. 6, pp. 88–91.
- [4] *Obzor i testy bumagi dlya struynykh printerov* [Review and tests of inkjet paper] URL: https://www.thg.ru/consumer/paper_inkjet_printers/print.html (accessed 17.06.2018).
- [5] *Chernila dlya struynoy pechati* [Ink for inkjet printing] URL: https://resetters.com/newsdesk_info.php?newsPath=12_15&newsdesk_id=161 (accessed 25.11.2018).
- [6] *Ronen Zioni (HP): V krizisnye vremena tsifrovaya pechat stanovitsya eshche bolee vostrebovannoy* [In times of crisis, digital printing becomes even more popular] URL: http://www.signbusiness.ru/theory_print/typy-chernil-dlya-struinoi-pechati.php (accessed 05.10.2018).
- [7] *Sposob izgotovleniya bumagi dlya struynoy pechati s pigmentnym pokrytiem i bumaga dlya struynoy pechati s pigmentnym pokrytiem* [The method of manufacturing paper for inkjet printing with pigment and coating paper for inkjet printing with pigment coating]. Pat. RU2304651. Assignees: FSUE «Goznak»; claimed. 06.12.2005, publ. 20.08.2007.
- [8] Svanholm E., Strom G. Influence of Polyvinyl Alcohol on InkJet Printability // *Proceedings from International Printing and Graphic Arts Conference*. Vancouver Canada: BC, 2004, pp. 187–198.
- [9] Hara K. Specialty PVOH in InkJet Coating Formulations // *Proceedings from PITA Coating Conference*. Barcelona, Spain, 2005, pp. 77–80.
- [10] *Pokrovnyy agent dlya bumagi*. Pat. JP1045896 (A) [The coating agent for paper. Pat. JP1045896(A)], Assignees: Kuraray CO LTD; publ. 20.02.1989.
- [11] Nikolaeva I.P., Voytetskaya Z.P. *Nesloistaya bumaga dlya vysokokachestvennoy struynoy pechati*. Pat. FR2862668A1 [Non-layered paper for high-quality inkjet printing. Pat. FR2862668A1]. Assignees: Honnorat Recherches & Services; claimed. 24.11.2003, publ. 27.05.2005.
- [12] Ushakov S.N. *Polivinilovyy spirt i ego proizvodnye* [Polyvinyl alcohol and its derivatives]. Moscow-Leningrad: AN SSSR, 1979, v. 1, pp. 219, 317–318.
- [13] Rozenberg M.E. *Polimery na osnove vinilatsetata* [Polymers based on vinyl acetate]. Leningrad: Khimiya [Chemistry], 1983, 176 p.
- [14] Nikolaev A.F., Okhrimenko G.I. *Vodorastvorimye polimery* [Water-soluble polymers]. Leningrad: Khimiya [Chemistry], 1979, 39 p.
- [15] Finch C.A. *Polyvinyl Alcohol Developments* / Ed. C.A. Finch. Chichester: John Wiley & Sons Incorporated, 1992, Appendix 1, pp. 753–760.
- [16] Linderman M. *Polimerizatsiya vinilovykh monomerov* [Polymerization of vinyl monomers] Moscow: Khimiya [Chemistry], 1973, 311 p.
- [17] Oudian J. *Osnovy khimii polimerov* [Fundamentals of polymer chemistry] Moscow: Mir [World], 1974, 614 p.
- [18] Plate N.A., Litmanovich A.D., Noa O.V. *Makromolekulyarnye reaktsii* [Macromolecular reactions]. Moscow: Khimiya [Chemistry], 1977, 256 p.

Authors' information

Martiyanova Ol'ga Sergeevna — Research Scientist of the Department of paper technology, Research and development Institute — branch of JSC «Goznak», martyanova_o_s@goznak.ru

Govyazin Igor' Olegovich — Senior Research Scientist of the Department of paper technology, Research and development Institute — branch of JSC «Goznak», govyazin_i_o@goznak.ru

Received 01.12.2018.

Accepted for publication 21.01.2019.