

УДК 655.3.022.51

АДСОРБЦІЙНА РІВНОВАГА ВОДЯНИХ ПАРІВ ПРИ АКЛІМАТИЗАЦІЇ ПАПЕРУ

© А. С. Морозов, к.т.н., доцент, НТУУ «КПІ», Київ, Україна

Проанализирован процесс установления равновесных условий газообразных фаз воды при акклиматизации бумаги для улучшения качества запечатываемых материалов.

Process of statute equivalent conditions of gaseous phases of the water at acclimatization of papers for the improvement quality of printed materials is analyzed.

Постановка проблеми

В атомістичній моделі термін «поверхневий центр» застосовується до мікроскопічної групи атомів на поверхні, що при якось вмісті активна.

Як поверхневі центри можна розглядати атоми основної ґратки з обірваним зв'язком, дефекти неоднорідної поверхні, домішки і т.і. Пов'язані з ними локальні напруження на поверхнях частіше усього є центрами адсорбції [1].

Наявність таких центрів на поверхнях, обумовлена особливостями виготовлення паперу і необхідністю релаксації матеріалу; їх хімічний потенціал дуже великий. За правилом Ле Шательє — якщо на систему, що перебуває в стані метастабільної рівноваги, впливати зовнішніми чинниками, змінюючи хоча б одну з умов, які визначають стан рівноваги, то в системі виникають процеси, направлені проти дії зовнішнього чинника. Досягти умовної адсорбційної рівноваги при акліматизації паперу мета кожного технолога перед друком. Аналіз джерел науково-технічної інформації, не виявив відомостей, які б висвітлювали питання фі-

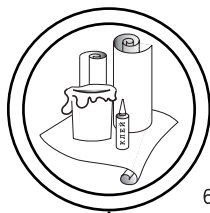
зико-хімічної взаємодії поверхневих шарів паперу та парціальних параметрів відносної вологості (температура, тиск), що пов'язані з процесами поліконденсації води в технологічному приміщенні, де відбувається друк. В роботі представлені дослідження, що пояснюють умови виникнення адсорбційної рівноваги водяних парів при акліматизації паперу.

Мета досліджень

Метою роботи є аналіз чинників, які впливають на процеси випаровування і конденсації водяної пари в паперових стогах, регулюючи таким чином кругообіг води між навколишнім середовищем і папером в замкнутому технологічному приміщенні та пов'язаного з ним процесу акліматизації.

Результати проведених досліджень

Найпоширеніший у природі клас органічних сполук — це вуглеводи, які є продуктом фотосинтезу. Схема цього процесу, починаючи з 70–80-х років минулого століття, зображається рівнянням [2]:



(1)

Формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ мають такі продукти фотосинтезу, як глюкоза, фруктоза та інші прості цукрові сполуки. Прості вуглеводи можуть конденсуватись у складніші вуглеводи — дисахариди, як наприклад, у цукрозу, полісахариди — у крохмаль, целюлозу тощо.

Целюлоза (клітковина) — найпоширеніша природна органічна речовина. У рослинах целюлоза утворюється в результаті складних біохімічних перетворень, які починаються з фотосинтезу найпростіших вуглеводів. Формула молекули целюлози $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5)_n$, де n — число елементарних одиниць $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Однією із основних складових процесу фотосинтезу є вода, тобто структура целюлози обумовлена наявністю вільних гідроксильних груп ОН. Реакційна здатність гідроксильних груп целюлози неоднакова: більш активна первинна ОН-група біля C_6 , менш активна вторинна — біля C_2 й ще менш активна — біля C_3 . Це зумовлює й кінетику їхньої взаємодії: гідроксильні групи целюлози утворюють адитивні сполуки з лугами — алкалі-целюлози, з кислотами — кислотні целюлози, з солями — сольові целюлози.

Целюлоза є основною сировиною для виготовлення паперу і тому гідрофільність паперу проявляється не тільки в його змочуванні водою і вбиранні ним води, але і тому, що він сор-

бує (поглинає) пари води з вологого повітря. Гігроскопічність обумовлена лінійною волокнистою будовою макромолекул целюлози, а також міжмолекулярними водневими зв'язками між індивідуальними ланцюгами останньої, утворюючи мікрофібрилі і високовпорядковану структуру.

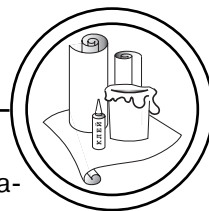
Кожний папір, який витримується у вологій атмосфері, поглинає з часом певну кількість вологи, поки не досягне рівноважної вологості, відповідній даним кліматичним умовам: відносній вологості повітря і його температурі. Навпаки, якщо вологий папір витримувати в приміщенні з сухим повітрям, то відбудеться десорбція і вологість паперу знизиться до рівноважної.

Вода відноситься до найпростішої гетерогенної системи, яка складається з одного компонента $k = 1$. Відповідно до правила фаз Гіббса, для однокомпонентних систем $C = 3 - p$ (2), де C — ступінь вільності, p — кількість фаз.

Отже, в однокомпонентних системах одночасно в рівновазі може перебувати не більш трьох фаз ($p < 3$), тому що ступінь вільності C не може бути від'ємною величиною.

Однокомпонентні системи характеризуються лише двома незалежними змінними — температурою й тиском.

Розглянемо для прикладу плоску діаграму стану води при невисоких тисках (рис.). Лінія oa зображує залежність тиску на-

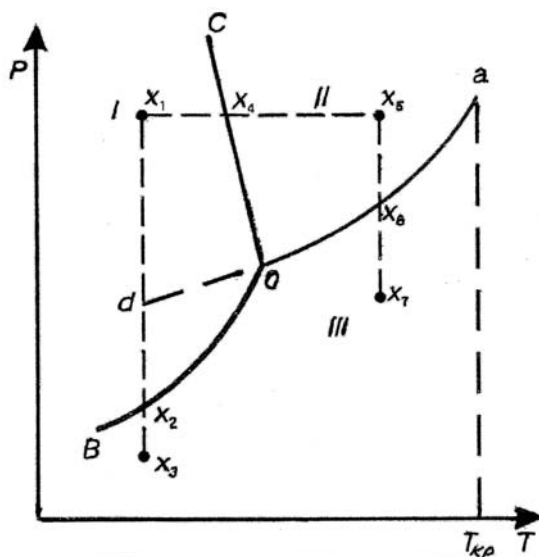


сиченої пари води від температури, лінія *ob* передає залежність тиску насиченої пари льоду від температури (співіснування льоду і пари), а лінія *oc* — залежність температури плавлення льоду від тиску. Зі збільшенням тиску температура плавлення льоду зменшується (крива спрямована вліво). Для більшості ж інших речовин — навпаки, тобто при збільшенні тиску температура плавлення підвищується (крива нахилена вправо). Це залежить від знаку похідної у рівнянні Клаузіуса-Клайперона [2] для даного процесу $dp/dT = L/(v_1 - v_2) T$, v_1 і v_2 — мольні об'єми у твердому і рідкому станах. Для води $v_2 - v_1 < 0$, і тому $dp/dT < 0$ (крива нахилена вліво). У більшості випадків $v_2 - v_1 > 0$ і $dp/dT > 0$.

Площа I (рис.) характеризує область існування твердого

льоду, II — рідкої води і III — пари. У т. x_5 — існує тільки рідина. Якщо зменшувати її тиск при постійній температурі, то до т. x_6 буде залишатися тільки фаза рідини: у т. x_6 виникає фазова рівновага вода—пара. Подальше зменшення тиску призводить до зникнення рідини і в т. x_7 буде вже ненасичена пара. Крива *oa* переривається в т. *a*, що відповідає критичній температурі $t_{кр}$. В цій точці зникає різниця між властивостями рідини та її пари, тобто досягається критичний стан (всі фази перебувають між собою у стані термодинамічної рівноваги).

Всі три криві *oa*, *ob* і *oc* перетинаються в одній точці *o*, що називається потрійною точкою. У цій точці одночасно знаходяться в рівновазі три фази: лід, вода й пара. Відповідно до правила Гібса $p = 3$ і $C = 0$. Такі сис-



Фазова діаграма стану води [3]



теми ще називають нонваріантними. Три фази води існують при чітко визначених тиску і температурі: $P = 60,8814$ Па і $T = 0,00076$ °С.

В технологічному приміщенні, де відбувається офсетний друк, повинен відбуватися чітко встановлений кругообіг води.

Щоб уникнути деформації паперу в процесі друкування, його акліматизують, тобто призводять вологість паперу у рівноважний стан з вологістю навколишнього середовища. При цьому відбувається релаксація напруг, отриманих папером у процесі його виробництва.

Розглянемо більш детально кінетику адсорбції певної кількості вологи поверхнею окремого аркуша паперу. Згідно Ленгмюру, можна записати рівняння кінетики адсорбції часток [4]:

$$dN/dt = \alpha P(N^* - N) - \beta N, \quad (3)$$

де N^* — концентрація центрів адсорбції, N — концентрація адсорбованих часток, P — тиск.

$$\alpha = \sqrt{s} / \sqrt{2\pi M T},$$
$$\beta = \theta \exp(-E_d/kT), \quad (5)$$

де M — маса адсорбованої молекули, s — її ефективна площа, $\sqrt{}$ — імовірність того, що газова молекула, що потрапила на центр адсорбції, виявиться на ньому закріпленою, θ — імовірність десорбції адсорбованої молекули, віднесена до одиниці часу, $\tau = 1/\beta$ — середній час життя молекули в адсорбованому

стані, E_d — енергія зв'язку адсорбованої частки із центром адсорбції, t — час.

Нехай після встановлення адсорбційної рівноваги між поверхнею й газовою фазою тиск газової атмосфери різко знижується. У цьому випадку адсорбовані раніше газові частки починають залишати поверхню твердого тіла, тобто розвивається процес десорбції газових молекул і атомів. У рамках теорії Ленгмюра цей процес описується рівнянням (3), у якому, однак, варто тепер використовувати $P = 0$, враховуючи встановлення адсорбційної рівноваги.

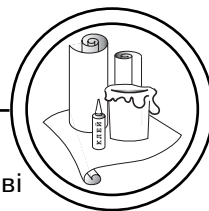
Інтегруючи (3) при прийнятних допущеннях і використовуючи початкові умови $N^* = N_0$ при $t = 0$ (N_0 — рівноважне значення концентрації адсорбованих часток), одержуємо концентрацію десорбованих часток $N_{\text{дес.}}$:

$$N_{\text{дес.}} = N_0 \exp(-\beta t). \quad (6)$$

Десорбція відбувається тим швидше, чим вище температура. Однак, при високих температурах не завжди вдається повністю видалити з поверхні всі адсорбовані частки. Частина молекул і атомів адсорбуються незворотно або дифундують в об'єм твердого тіла.

Якщо знехтувати десорбційним членом β у рівнянні (3) і величиною N , тоді рівняння (3) після інтегрування приймає наступний вигляд:

$$N = \alpha P N^* t + C, \quad (7)$$



де C — температурний градієнт адсорбції.

При певному спрощенні фізичної моделі акліматизації аркуша паперу в технологічному приміщенні можна припустити, що настає умовний момент рівноваги між процесами випаровування і конденсації водяних парів:

$$N = N_{\text{дес.}} \text{ або } \alpha PN^*t + C = N_0 \exp(-\beta t). \quad (8)$$

Безумовно, на процес поглинання вологи впливає і структура самого паперу, ступінь його проклеювання і т.і. В папері вода може бути у трьох станах: вільному, капілярно-зв'язаному та молекулярно-зв'язаному, і саме в вільному стані вона приймає участь в процесах адсорбції і десорбції [5].

Умови виникнення активних центрів адсорбції пов'язані із станом поверхні паперу: чим дрібніший мікрорельєф, тим більша його питома поверхня і тим більше можливостей для зародкоутворення таких центрів.

Вода як один із структурних показників паперу, визначає багато його властивостей. Для такої характеристики, як фарбосприйняття, має значення форма пор, особливо капілярних (закриті або відкриті). Якщо фарба на водній основі, повинен зберігатися водний баланс, тобто об'єм водної складової поліграфічної фарби відповідає наявному об'єму відкритих капілярних пор паперу, за рахунок яких відбувається набрякання мікрофібрил.

Гідроксильні групи важливі в процесі виготовлення паперу, оскільки волокна целюлози з'єднуються між собою в паперовому аркуші завдяки утворенню численних водневих зв'язків. Таким чином, водневий зв'язок між макромолекулами целюлози не лише створює структуру клітини рослини, а й надає міцності паперу. Мала міцність водневого зв'язку дозволяє порівняно легко руйнувати структуру природної сировини та розділяти її на окремі волокна.

Як відомо, відносна вологість паперу знаходиться в межах 2...6 %. А так як для друку рекомендується зволоження до 7...8 %, то для уникнення статичної електризації та зменшення міцності, необхідно акліматизувати папір перед його використанням.

При всіх перевагах папір має і недоліки, головними з яких є чутливість до дії вологи, тому на стадії виробництва не тільки потрібно застосовувати гідрофобні компоненти, але і формувати штучно рельєф поверхні паперу.

Висновки

З одержаних залежностей можна зробити висновок, що головним критерієм рівноваги повинно бути певне співвідношення центрів адсорбції та рівноважне значення концентрації адсорбованих частинок. Всі інші показники, пов'язані з адсорбцією, є залежними змінними від тиску і температури.

При адсорбційній рівновазі число часток, що приходять із га-



зового середовища на поверхню твердого тіла, стає рівним числу цих же часток, що переходять за той же проміжок часу з поверхні тіла знову у газове середовище. Це свідчить про важливість визначення рівноважної вологості паперу і дозволяє виключити появу деформації його поверхневих шарів, яка може призвести до несуміщення фарб під час друкування, а при багатоколірному друку спричиняє скручування, утворення хвилястості тощо. Досягнення метастабільної адсорбційної рівноваги особливо важливо для такої характеристики, як фарбосприйняття задрукованого матеріалу, яка в остаточному підсумку визначає якість поліграфічного покриття.

міщення фарб під час друкування, а при багатоколірному друку спричиняє скручування, утворення хвилястості тощо. Досягнення метастабільної адсорбційної рівноваги особливо важливо для такої характеристики, як фарбосприйняття задрукованого матеріалу, яка в остаточному підсумку визначає якість поліграфічного покриття.

1. А. С. Морозов. Внутрішні напруження та їх вплив на міцність і структуру фарбової металізованої плівки поліграфічного призначення / А. С. Морозов // Технологія і техніка друкарства. — 2010. — № 1. — С. 179—184.
2. Л. С. Воловик. Фізична хімія / Л. С. Воловик, С. І. Ковалевська, В. В. Манк, О. М. Мірошников, Г. Л. Федоренко. — К. : Фірма «Інкос». — 2007. — 196 с.
3. Л. Д. Бобрівник. Органічна хімія / Л. Д. Бобрівник, В. М. Руденко, Г. О. Леженко. — К. : Ірпінь: ВТФ «Перун», 2005. — 544 с.
4. В. А.Сминтина. Фізико-хімічні явища на поверхні твердих тіл / В. А.Сминтина. — Одеса : Астропринт, 2009. — 187 с.
5. Л. М. Олексій. Технологія виготовлення паперу / Л. М. Олексій. — Львів : УАД, 2007. — 72 с.

Рецензент — Т. А. Роїк, д.т.н.,
професор, НТУУ «КПІ»

Надійшла до редакції 21.02.11