

УДК 655.3.066(075.8)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПАПЕРУ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ЙОГО СТІЙКІСТЬ ДО ЗАБРУДНЕННЯ В ОБІГУ

© П. П. Когут, здобувач, ФБП НБУ, Київ, Україна

Целью работы было исследование механизма адгезии загрязняющих агентов на поверхности бумаги специального назначения. Исследование показало, что бумага с большей стойкостью к загрязнениям имеет более низко-энергетическую поверхность.

Paper surface energy parameters for paper of the Arjo Wiggins, which have heightened stability to deterioration, were investigated. New banknotes of paper for real circulation also were investigated.

Постановка проблеми

Для підтримання у належному стані банкнот, що перебувають в обігу, Національний банк України встановлює і обов'язково оголошує ознаки їхньої платіжності. Відповідні ознаки встановлені Правилами визначення платіжності та обміну банкнот і монет Національного банку України [1]. Зазвичай, в процесі використання грошові знаки поступово зношуються, втрачаючи ці ознаки.

Забруднення та механічні дефекти на банкнотах, в процесі їх експлуатації ведуть до втрати можливості подальшого використання банкнот, зменшуючи таким чином термін їх експлуатації та викликаючи необхідність вилучення банкнот з обігу. Це, в свою чергу, призводить до значних фінансових витрат на відновлення номінального ряду. Тому важливо визначити рушійні механізми забруднення.

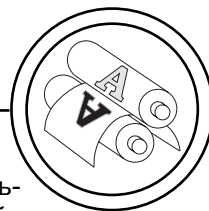
Тверді поверхні обмежують рідку фазу, визначають її форму

та обумовлюють появу межі розподілу тверде тіло—рідина. При контакті рідини з твердою поверхнею виникає адгезійна взаємодія. Одночасно рідина змочує цю поверхню.

Фундаментальні роботи по дослідженню адгезії рідин і змочуванню проводились Б. В. Дерягіним, П. А. Ребіндером та їх учнями.

У працях Б. В. Дерягіна [2, 3] розглянуті на основі розвиненої ним теорії поверхневих сил, питання адгезії рідини і змочування, властивості граничних шарів у зв'язку з цими явищами, видалення і нанесення шарів рідини, термодинаміка змочування і деякі інші аспекти адгезійної взаємодії.

Загальні питання змочування і використання цього явища в процесах флотації викладені в працях П. А. Ребіндера [4–6]. У роботі Б. В. Дерягіна та Н. А. Кроотової [7] висвітлені питання, пов'язані з адгезією рідини і, зокрема, з визначенням роботи



адгезії. Великий внесок в теорію адгезійної взаємодії рідин, а також у вирішення практичних питань внесли такі учені, як: А. Б. Таубман [8, 9], Л. М. Щербаков [10], Зимон А. Д. [11] і багато інших.

На цей час розроблені теоретичні основи явища адгезії і змочування: встановлена природа адгезійної взаємодії, та залежність адгезії від властивостей контактуючих партнерів, параметри, що характеризують це явище, і деякі інші.

Процес забруднення банкнот складається з кількох етапів [12], причому всі вони включають взаємодію поверхні паперової основи банкноти з забруднювальними агентами, переважна частина з яких є розчиненим, емульсованим, диспергованим або суспендованим брудом, коли часточки розподілені у водному чи масляному середовищі. Тому, на нашу думку, у формуванні забруднювального шару на поверхні банкноти важливу роль відіграють механізми адгезії.

Мета роботи

Метою даної роботи було дослідження механізму адгезії забруднювальних речовин на поверхні паперу спеціального призначення.

Результати проведених досліджень

На початковій стадії зношування в обігу, поверхня банкноти, контактуючи із забрудненими руками, гаманцями, косметичками або просто кишнями, повинна мати здатність до сприймання бруду, котра визначається механізмами адгезії.

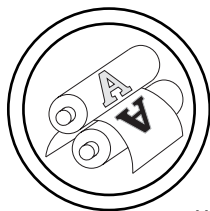
У випадку розчиненого, емульсованого, диспергованого або суспендованого бруду, коли часточки розподілені у водному чи масляному середовищі важливе значення має змочувальність, шорсткість та полярність поверхні паперу.

Під адгезією рідини розуміють взаємодію рідкої та твердої фаз на межі їх розподілу. Величину адгезійної взаємодії можливо визначити в процесі видалення рідини з поверхні твердого тіла. Характеризують її роботою адгезії та позначають W_a .

У зв'язку з тим, що контакт рідини з твердою поверхнею здійснюється на різній за величиною площі, її слід відносити до одиниці цієї площі. Зазвичай роботу адгезії вимірюють у мДж/м², хоча у літературних джерелах ще досить поширена така одиниця вимірювання, як 1 ерг/см², що дорівнює 0,001 Дж/м².

Адгезійна взаємодія між рідиною та твердою поверхнею поширюється на незначну відстань вглибину рідини, як правила ця відстань співвимірна розмірам її молекул або трохи більша. В процесі видалення шару рідини з твердої поверхні адгезійна дія зменшується та поступається когезійній. Когезія рідини — це взаємодія між молекулами (атомами, іонами) в об'ємі рідкої фази.

Під час видалення рідини з твердої поверхні можливий або адгезійний (по межі контакту) або когезійний відрив (через одну з контактуючих систем, як правило рідину). Інколи має місце адгезійно-когезійний відрив.



Через те, що рідини має низьку міцність до зсуву, величини як адгезійну, так і когезійну визначають для граничного шару рідини.

Адгезія та змочування — це два боки одного й того ж явища, що має місце під час контакту рідини з твердою поверхнею. Адгезія обумовлює взаємодію між твердим тілом та нанесеною на його поверхню рідиною, а змочування — це явище, яке має місце в результаті цієї взаємодії. Адгезія визначається на межі розподілу фаз. Цю взаємодію обумовлюють величини, котрі визначають властивості поверхні.

Перш за все, йдеться про питому поверхневу енергію та поверхневий натяг. При визначенні адгезії рідини та змочування замість терміну «питома вільна поверхнева енергія» застосовують термін «поверхневий натяг».

До твердих поверхонь, так як і до рідини, застосовують поняття про питому вільну поверхневу енергію та поверхневий натяг. При цьому слід враховувати, що поверхня твердого тіла енергетично неоднорідна, бо його молекули не мають такої рухливості, яку має рідина, тому мова може йти лише про середні значення цієї енергії.

По периметру змочування твердого тіла краплею рідини діють три поверхневі натяги: тверде тіло—газ (σ_{TG}); тверде тіло—рідина (γ_{TR}); рідина—газ (σ_{RG}).

Поверхневий натяг на межі тверде тіло—газ (σ_{TG}) збільшує площу контакту рідини з твердою поверхнею та сприяє роз-

тіканню краплі. У протилежність цьому, поверхневий натяг рідини (σ_{RG}) гальмує розтікання краплі та сприяє скороченню межі розподілу рідина—тверде тіло (γ_{TR}).

Для випадку рівноваги краплі рідини на поверхні можна записати:

$$\sigma_{TG} = \gamma_{TR} + \sigma_{RG} \cos \theta. \quad (1.1)$$

Це рівняння відоме за ім'ям вченого Юнга та характеризує умови рівноваги краплі рідини під час змочування твердої поверхні. Воно пов'язує фундаментальні термодинамічні величини — поверхневий натяг контактуючих речовин з кутом змочування рідиною — θ . З рівняння видно, що цей параметр є однією з основних характеристик змочування.

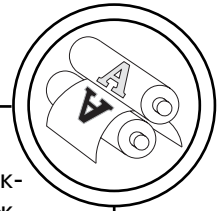
Вважається, що кут змочування не може об'єктивно характеризувати показник адгезії та змочування через чутливість до забруднень та інших факторів. Зі сказаного зрозуміло, що для випадку паперу для банкнот або самих банкнот, це скоріше не недолік, а перевага.

Значення кута змочування для однієї і тієї ж поверхні може бути різним у відношенні до різних рідин.

У зв'язку з тим, що крім кута змочування є доступним для експериментального визначення поверхневий натяг рідини σ_{RG} , можливо також визначити енергію змочування, або адгезійну напругу:

$$W_E = \sigma_{RG} \cos \theta. \quad (1.2)$$

Адгезійна напруга на гідрофільній поверхні перешкоджає



розтіканню краплі рідини, а на гідрофобній — сприяє цьому процесу.

Частіше взаємодію рідини з твердою поверхнею характеризують роботою адгезії

$$W_A = \sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{рГ}} - \gamma_{\text{Тр}} \quad (1.3)$$

Це рівняння з урахування кута змочування можна записати також:

$$W_A = \sigma_{\text{рГ}}^* (1 + \cos\theta) \quad (1.4)$$

Досить часто роботу адгезії порівнюють з роботою когезії. Фізичне розуміння роботи когезії полягає у том, що вона дорівнює тій роботі, яку необхідно прикласти, щоб подолати сили взаємодії між собою молекул рідини. При цьому утворюються дві поверхні розподілу фаз рідина—газ. Тому робота когезії дорівнює подвоєному значенню вільної поверхневої енергії (поверхневому натягу) утворених рідких фаз.

$$W_K = 2 \cdot \sigma_{\text{рГ}} \quad (1.5)$$

При визначенні роботи адгезії важливо знати площу поверхні, з якою контактує рідини. Тому для її визначення необхідно розділити роботу, що йде на видалення краплі, на площу контакту.

Як видно з рівняння (1.4), робота адгезії зменшується зі збільшення кута змочування.

Надзвичайно важливо встановити причини, що обумовлюють адгезію. Відомо, що адгезію рідини обумовлює молекулярна взаємодія на межі розподілу фаз рідини та твердого тіла. Розрахунок сил, що необхідно витратити на подолання моле-

кулярної взаємодії двох контактуючих плоских поверхонь можливо підрахувати за наступною формулою:

$$W_A = -\frac{A}{12 \cdot \pi \cdot H^2}, \quad (1.6)$$

де A — константа Ван-дер-Ваальса; H — відстань між поверхнями, що контактують.

Ця формула записана за припущення, що адгезія визначається лише тими молекулами, які знаходяться на поверхні контактуючих фаз. У зв'язку з тим, що таке припущення не завжди виправдане, та для урахування тих молекул, що знаходяться в глибині, запропонована наступна формула:

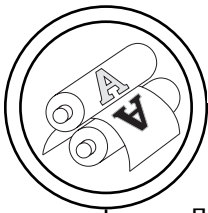
$$W_A = \frac{0,6 \cdot A}{\pi \cdot H^2} \quad (1.7)$$

Молекулярні сили взаємодії можуть бути викликані різними причинами. У зв'язку з цим робота адгезії дорівнює сумі наступних складових:

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^p + W_a^i + W_a^\pi + W_a^{da} + W_a^e \quad (1.8)$$

Індексми позначені наступні складові роботи адгезії: d — дисперсійна взаємодія Лондона; h — водневий зв'язок; p — диполь—дипольна взаємодія; i — індукційна взаємодія; π — π -зв'язок; da — донорно-акцепторний зв'язок; e — електростатична взаємодія.

Розглянемо детальніше кожну зі складових роботи адгезії.



Поверхневий натяг, який відповідає повному розтіканню рідини по поверхні, коли $\theta = 0$, а $\text{Cos}\theta = 1$, називається критичним поверхневим натягом змочування та позначається через σ_c . Не зважаючи на той факт, що це поняття досить умовне, саме воно може характеризувати ту межу змочування, нижче якої рідина буде розтікатися по твердій поверхні.

В умовах повного змочування між роботою адгезії і когезій має місце наступне співвідношення: $W_A = W_K = \sigma_c$. Важливо відзначити, що на величину критичного поверхневого натягу має суттєвий вплив граничний шар рідини, що визначається умовами адсорбції.

Розглянуті вище положення про роботу адгезії справедливі за умови, коли поверхні, що контактують (рідина—тверде тіло) знаходяться у газовому середовищі, яке не містить пару рідини. Зрозуміло, що на практиці таке положення не зустрічається, або зустрічається дуже рідко. Фактично поверхні оточені насиченими парами рідини, які можуть адсорбуватися на твердо-му тілі.

Наявність на поверхні адсорбованого шару призводить до того, що змінюється поверхневий натяг $\sigma_{\text{тг}}$ та крайовий кут, що у свою чергу впливає на роботу адгезії під час контакту рідини з твердою поверхнею. У зв'язку з цим роботу адгезії під час контакту рідини з поверхнею, що містить адсорбційний шар парів рідини, називають реальною роботою адгезії W_A^* .

Тоді реальну роботу адгезії можна записати:

$$W_A^* = \sigma_{\text{тг}}^* + \sigma_{\text{рг}} - \gamma_{\text{тр}} \quad (1.9)$$

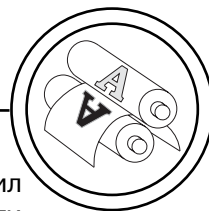
Класифікація поверхонь на гідрофільні та гідрофобні склалась досить давно та застосовується й нині. При цьому слід відзначити, що вона справедлива лише для контакту твердої поверхні з водою. У різі змочування іншими рідинами застосовують термін олеофобність або олеофільність.

Для характеристики твердих поверхонь частіше застосовують використовують термін низько- або високо енергетичні (відповідно до величини поверхневого натягу).

Низькоенергетична поверхня — це така поверхня, яка змочується не повністю та реалізує певний кут змочування. Приймають, що поверхневий натяг низькоенергетичних поверхонь не повинен перевищувати 100 мДж/м². Серед таких поверхонь найбільш поширеними є з поверхневим натягом від 15 до 70 мДж/м².

Високоенергетичні поверхні характеризуються відповідно більшими значеннями поверхневого натягу, тобто перевищують 100 мДж/м². Їх значення, як правило, лежать у межах від 100 до 500 мДж/м². Це означає, що $\sigma_{\text{тг}} \gg \sigma_{\text{рг}}$.

Зрозуміло, що величина кута змочування рідиною твердої поверхні може змінюватися у залежності від зовнішніх умов, наявності забруднення та інших причин. Тому змочування поверхонь доцільніше класифікувати за величиною поверхневого натягу твердого тіла, який має більшу стабільність та практично не залежить від властивості рідини.



На низькоенергетичних поверхнях рідина може знаходитись у вигляді крапель. Адгезія і змочування залежать перш за все від крайового кута та площі контакту краплі з поверхнею, які у свою чергу визначаються формою краплі. Тому визначення форми краплі набуло визначальне значення для встановлення її адгезії.

Поверхневий натяг є наслідком внутрішнього тиску — сили, що направлена перпендикулярно поверхні рідини. Внутрішній тиск втягує молекули, що розміщені на поверхні рідини, всередину, тим самим зменшуючи її поверхню до мінімальних розмірів за даних умов. Силу, що діє на одиницю довжини границі розподілу та зумовлює скорочення поверхні рідини, називають силою поверхневого натягу, або просто поверхневим натягом. Вимірюють її в мН/м. Слід відзначити, що ця сила направлена тангенційно до поверхні рідини.

Для збільшення поверхні рідини необхідно витратити роботу, пов'язану з подоланням сил, які обумовлюють внутрішній тиск. Робота для зворотного ізотермічного процесу, необхідна для створення одиниці поверхні, дорівнює питомій вільній енергії поверхні. Вимірюється вона в мДж/м², хоча у літературних джерелах ще досить поширена така одиниця вимірювання, як 1 ерг/см², що дорівнює 0,001 Дж/м².

Питома вільна поверхнева енергія чисельно дорівнює поверхневому натягу, обидві ці величини позначають літерою σ . Під впливом поверхневого натя-

гу за відсутністю зовнішніх сил рідина завжди прагне прийняти форму шару, як найбільш енергетично вигідну.

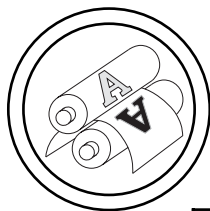
Якщо молекули рідини взаємодіють з молекулами твердого тіла сильніше, ніж між собою, то рідина розтікається по поверхні — змочує її. Розтікання здійснюється до тих пір, поки рідина не покриє всю поверхню твердого тіла або поки шар рідини не стане мономолекулярним. Такий випадок називається повним змочуванням.

Якщо молекули рідини взаємодіють між собою значно сильніше, ніж з молекулами твердої поверхні, розтікання не відбувається. Рідина на такій поверхні прагне набути форми краплі, яка під дією сил тяжіння набуває сферичної форми.

Між цими крайніми випадками існує низка перехідних, тобто коли спостерігається неповне або часткове змочування, коли крапля рідини утворює на поверхні твердого тіла певний рівноважний кут, що називається крайовим кутом змочування, або просто кутом змочування.

Поверхня твердого тіла називається гідрофобною, коли кут змочування її водою більший 90°. На відміну від них, у гідрофільних поверхнях з кутом змочування водою менший 90°, значний рівень міжмолекулярної взаємодії. До таких речовин з органічних сполук відноситься і целюлоза.

Якщо поверхня краще змочується неполярними вуглеводнями її називають олеофільною, в той саме час вона являється гідрофобною.



Енергетичні параметри паперу спеціального призначення

Зразок	Кут змочування		Полярна складова, мН/м	Дисперсійна складова, мН/м	Поверхневий натяг поверхні, мН/м	Полярність
	Вода	Етиленгліколь				
Арджовігінс	74	57	24,65	9,47	34,12	0,72
Тиражний	40	26	48,36	11,10	59,46	0,81

Для визначення кута змочування на поверхню наносять краплю рідини та за допомогою оптичних пристроїв вимірюють її параметри. Ці вимірювання можливо здійснити за допомогою професійної цифрової дзеркальної камери з об'єктивом для макрозйомки.

Для експериментальних досліджень вповноваженим підприємством було виготовлено банкноти з паперу для банкнот фірми Арджовігінс, котрий має підвищену стійкість до забруднення.

Було досліджено енергетичні параметри поверхні вказаних банкнот (досліджувався папір у місці розташування водяного знаку з лицевого боку банкноти).

Для порівняння досліджували також нові банкноти з тиражного паперу.

Метод визначення крайового кута для паперу встановлений методикою TAPPI T 458 om-89 "Surface wettability of paper (angle of contact method).

Отримані результати наведені у таблиці.

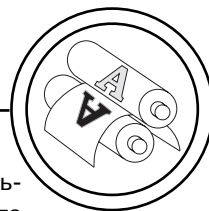
З таблиці видно, що значення полярності поверхні тиражного паперу більші від паперу фірми Арджовігінс лише на 11 %. При цьому поверхневий натяг

поверхні паперу фірми Арджовігінс майже на 46 % вищий, головним чином за рахунок полярної складової. Кути змочування водою та етиленгліколем також менші у тиражного паперу.

Висновки

1. Процеси адгезії є дуже важливими під час формування забруднювального шару на поверхні банкнот. Дослідження енергетичних параметрів поверхні паперу спеціального призначення показало, що папір з кращою стійкістю до забруднення має більш низкоенергетичну поверхню, порівняно з менш стійким до забруднення. Значення полярності поверхні тиражного паперу більші від паперу фірми Арджовігінс на 11 %. При цьому поверхневий натяг поверхні паперу фірми Арджовігінс майже на 46 % вищий, головним чином за рахунок полярної складової. Кути змочування водою та етиленгліколем також менші у тиражного паперу.

2. Отримані результати доцільно обрати за орієнтир для розроблення складу суміші для обробки поверхні банкнотного паперу з наданням йому підвищеної зносостійкості та стійкості до забруднення.



1. Правила визначення платіжності та обміну банкнот і монет Національного банку України (Затверджено Постановою Правління Національного банку України від 17 листопада 2004 р. N 547). 2. Дерягин Б. В. Исследования в области поверхностных сил / Б. В. Дерягин. — М. : Наука, 1964. — 363 с. 3. Дерягин Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1985. — 400 с. 4. Ребиндер П. А. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1967. — 624 с. 5. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1979. — 384 с. 6. Ребиндер П. А. Дисперсные системы / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1979. — 269 с. 7. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. — М. : Наука, 1973. — 270 с. 8. Маркина З. Н. Коллоидные поверхностно-активные вещества, пер. с англ. / З. Н. Маркина, А. Б. Таубман. — М. : Мир, 1966. — 321 с. 9. Таубман А. Б., Яхнин Е. Д., Воронков В. А. В кн. : Физико-химическая механика дисперсных структур. — М. : — Наука, 1966. — С. 39—44. 10. Щербаков Л. М. Краевые углы и адсорбционные слои / Л. М. Щербаков // Вопр. физики формообразов. и фаз. превращений. — Тула, 1973. — № 3. — С. 3—21. 11. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков / А. Д. Зимон. — М. : Химия, 1976. — 432 с. 12. From Fit to Unfit: How Banknotes Become Soiled. — Peter Balke, Cash Policy Department, De Nederlandsche Bank NV [Електронний ресурс]. — Шлях доступу : <http://www.dnb.nl/binaries>.

Рецензент — П. О. Киричок,
д.т.н., професор, НТУУ «КПІ»

Надійшла до редакції 23.12.11