

УДК 665.3.06

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ФІКСАЦІЇ ФАРБИ В ПРОЦЕСІ ДРУКУВАННЯ НА ФЛОКОВАНИХ ПОВЕРХНЯХ

© Р. В. Рибка, УАД, Львів, Україна

В статье исследуются физико-химические явления при закреплении офсетной краски в процессе печатания на флокованных материалах.

In the article the phenomena at fixing of offset ink in the process of printing on flocking materials physical and chemical are explored.

Постановка проблеми

В оздоблювальному виробництві маємо справу з своєрідними умовами, коли сам ворсовий матеріал, як складний субстрат, несучи на собі після друкування хімічні реагенти (барвники), є одночасно об'єктом взаємодії цих реагентів в певних температурно-вологіх умовах і реактором, в якому відбуваються фізико-хімічні перетворення. Подібна специфіка процесів вимагає особливого підходу для розуміння складної фізико-хімічної суті їх протікання, а саме врахування кінетичних закономірностей протікання цих процесів як гетерогенних явищ, включаючи в себе тверду фазу волокна (флока) і зовнішнього середовища. Тому **мета роботи** полягала в дослідженні міжфазового масопереносу в системі волокно—зовнішнє середовище при друкуванні на флокованих поверхнях.

Результати досліджень

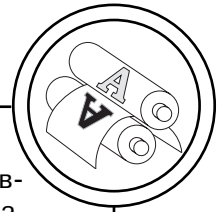
Теоретичні та практичні дослідження способів друку та процесів взаємодії фарби з основою-підкладкою вивчали закор-

донні та вітчизняні вчені, такі як Белозьоров Е. К., Готман М. Є., Козаровіцький Л. А., Попрядухін П. А., Рупп Е., Раскін А. М., Ромейков І. В., Тір К. В., Чехман Я. І., Прядко М. А., Величко О. М., Розум О. Ф., Шаблій І. В. та інші [1—4]. Проте є ще ряд нерозв'язаних задач теоретичного і практичного характеру, які стосуються нанесення друкованих зображень поліграфічним способом на флоковані поверхні. Аналіз досліджень попередників дозволяє припустити, що при друкуванні на флокованих паперах ймовірно відбувається фізична або хімічна сорбція (хемосорбція) барвників фарби на внутрішній поверхні волокна.

Масообмін складається з дифузійних потоків в зовнішньому і внутрішньому середовищі. Внутрішнім середовищем, в якому відбувається дифузія, є елементарне волокно, тобто твердий пористий, набухлий полімер.

Масоперенос в складному флокованому матеріалі складається з масопереносу в макропорах (пустоти між волокном ворсу) і в мікропорах (пустоти в

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



елементарних ворсинках флоку. Тобто флокований матеріал — це біпористий сорбент. Найповільнішою стадією міжфазового масопереносу є дифузія всередині волокна, тому кінетика процесу друкування може бути описана рівнянням дифузії всередині волокна. Як відомо, дифузія в плоских шарах описується рівнянням:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \pm \frac{\partial s}{\partial t}, \quad (1)$$

де, c і s — концентрація речовин, яка дифундує і сорбує у волокні; D — коефіцієнт дифузії фарби у волокні; x — віддаль від поверхні шару до його центру.

Згідно цього рівняння в процесі дифузії речовини через твердий пористий сорбент (волокно) відбувається її зв'язування (сорбція, знак $-$) або десорбція (знак $+$). Якщо швидкість сорбції або десорбції значно більша, ніж швидкість дифузії, то рівняння спрощується до відомого рівняння Фіка:

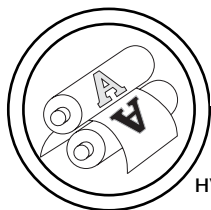
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2)$$

Кінцевою метою процесів друку на флокованих поверхнях є отримання однакового і яскравого зображення з заданими спектральними характеристиками (колір, інтенсивність, яскравість, відтінок), стійкість при експлуатації. Досягається це в процесі масоперенесення фарби з зовнішнього середовища (формного циліндра друкарської машини) у волокно. Міжфазовий перенос фарби склада-

ється з дифузії барвника в зовнішній фазі до поверхні волокна, сорбції фарби на поверхні флокованого матеріалу, дифузії у волокні і сорбції на внутрішній поверхні волокна. Міжфазовий масоперенос барвника закінчується фіксацією зображення, швидкість якої теоретично може залежати від кінетики протікання кожної з цих стадій. Складною, неоднорідною за фізичною природою є внутрішня фаза — волокно, яке в залежності від його надмолекулярної структури має для дифузії і сорбції фарби тільки визначених меншу частину свого внутрішнього об'єму. Доступний, ефективний для барвника об'єм волокна залежить від співвідношення розмірів його молекули і пор волокна. При переході від гідрофільних целюлозних до гідрофобних летких ацетатних і синтетичних поліамідних волокон, суттєво зменшується ефективний об'єм волокон.

Механізм, енергетичний характер і природа сорбційного зв'язку залежать від хімічної структури і властивостей фарб, хімічної і фізичної структури волокон, які визначають стійкість друкованих зображень на флокованих поверхнях до зовнішніх впливів при експлуатації. Сорбцію барвника на волокнах можна розділити на фізичну, обернену за рахунок водневих зв'язків, полярних і неполярних сил Ван-дер-Ваальса, на зворотню (хімічний зв'язок) і незворотню хемосорбцію.

Для міцного з'єднання фарби з волокнистим матеріалом необхідно, щоб елементарні волокна мали певну хімічну і фізич-



ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

ну структуру. Волокно повинно мати активні центри, на яких міг би сорбуватись барвник і мати систему субмікроскопічних пор, які утворюють розвинуту внутрішню поверхню (об'єм), на якій фарба могла б сорбуватися в кількості, яка забезпечує необхідну яскравість і тональність зображення.

Об'ємні властивості волокон відіграють важливу роль у фіксації друкованого зображення і визначаються тонкою надмолекулярною структурою волокон. Надмолекулярна структура волокна може змінюватися в процесі їх переробки. Ступінь упорядкування структури волокон змінюється в широких межах.

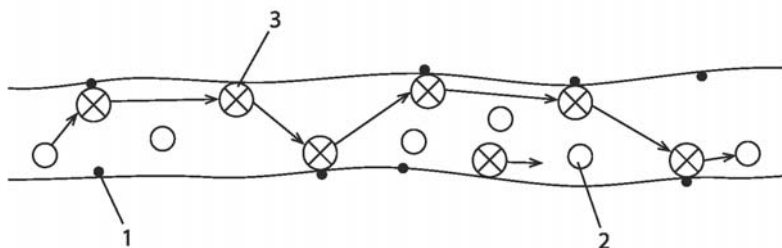
Волокна за своєю фізичною структурою є двофазовими гетерогенними, співвідношення між фазами визначається біологічною (природні волокна) або технологічною (хімічні волокна) природою їх формування. Гідрофільні волокна (целюлозні) мають достатньо рихлу пористу структуру за рахунок аморфних зон, в той час як гідрофобні синтетичні не мають високої пористості.

Середній діаметр пор набухлих гідрофільних волокон (целюлозних) коливається в межах

$30\text{--}40 \times 10^{-10}$, але в них є пори, пустоти, тріщини, які досягають розмірів від 200×10^{-10} до 2000×10^{-10} м.

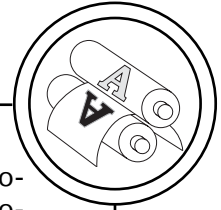
Швидкість дифузії фарби в елементарних волокнах залежить від природи полімеру і змінюється в широких межах та характеризується коефіцієнтом дифузії $D = 10^{-12}\dots 10^{-7}$ см²/с. Менша швидкість дифузії барвників у волокні пояснюється густиною структури волокон, яка перешкоджає пресуванню молекул іонів барвників, а також сорбційною взаємодією фарби з активним центром волокна. Сорбційна взаємодія має подвійний, діаметричний характер.

Схема на рис. показує узагальнену дифузію фарби у поверхневі шари флокованих поверхонь. Гідрофільні целюлозні волокна з розвинутою системою мікропор в сухому стані в рідких середовищах за рахунок капілярного підняття (всотування рідин) швидко набухають і являють собою насичений рідиною пористий матеріал. На границі волокно—фарба виникає градієнт концентрації барвника. Під дією останнього фарбник дифундує в глибину волокна. Сорбційна взаємодія барвника з активним центром, заторможує



Модель дифузії частин фарби в порах волокон: 1 — активний центр волокна; 2 — молекула барвника; 3 — сорбована молекула барвника

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ



дифузію всередині волокна і разом з градієнтом концентрації є причиною дифузії. Цей механізм дифузії пропонує наявність динамічної рівноваги між барвником, сорбованим на стінках пор волокна і барвником, який є в розчині фарби в рухомому стані, який характеризується константою рівноваги K .

Якщо ізотерма сорбції барвника в пори волокна має лінійний характер, то

$$K = \frac{\partial s}{\partial c} = \frac{s}{c}, \quad (3)$$

$$C_{об} = C + S; C = C_{об} / (1 + K). \quad (4)$$

З врахуванням пористості волокна і лінійної ізотерми сорбції потік дифузії барвника в порах волокна можна виразити рівнянням

$$\begin{aligned} I_d &= -\alpha D_c \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} = \\ &= -D_3 \frac{\partial s}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5)$$

звідки,

$$D_3 = \alpha \frac{D_c}{K}, \quad (6)$$

де D_3 — характеризує заторможену дифузію; D_c — справжній коефіцієнт дифузії, характеризує вільну дифузію барвника.

Відношення D_c/D_3 характеризує ступінь заторможення дифузії в порах волокон за рахунок сорбції на активних центрах. Чим більший K , тим більша величина зрівноваженої сорбції барвника на стінках пор волокна

(сорбційне тормозіння), тим повільніше протікає дифузія у волокнах.

Чим вища пористість волокна α , тим більший коефіцієнт дифузії:

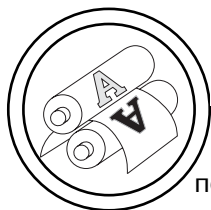
$$D_3 = \alpha D_c / (K_B), \quad (7)$$

де v — відношення довжини прямолінійної ділянки пори до всієї її довжини.

В паровій моделі дифузії барвника у волокні головну роль відіграє пористість волокна, але не враховується вплив морфології структури волокон. Так швидкість дифузії барвника багатовняних волокон обумовлена їх пористістю. А дифузія барвників у віскозні волокна, які мають менш кристалічну структуру і також високу пористість, заторможується через наявність орієнтаційної сорочки, яка відіграє роль елементів структури, що тормозять дифузію.

Сорбція барвника у внутрішній структурі волокна є кінцевим етапом друку. Так сорбцію можна розглядати як реакцію барвника розподілятися з часом від зовнішньої поверхні до центра волокна.

Відбувається не тільки сорбція барвника на активних центрах внутрішніх поверхонь волокна, але і полімолекулярна сорбція, тобто заповнення дефектів, пустот, волокна молекули барвника, щось на подібну капілярної конденсації. Відбувається міжмолекулярна дифузія барвника з макромолекулами волокна. Причиною сорбції барвника на зовнішній поверхні є термодинамічна подібність барвника до волокна, завдяки чому барвник



ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

переходить потенційний бар'єр у зовнішній поверхні волокна і сорбується в ній. При цьому виникає градієнт концентрації барвника по відношенню до внутрішнього об'єму волокна, який є причиною дифузії барвника у волокна. Якщо є спорідненість барвника і волокна, дифузії відбувається до тих пір, поки не встановиться міжфазова рівновага між барвником у волокну і барвником у зовнішньо-

му середовищі і градієнт концентрації не дорівнюватиме нулю.

Таким чином, схема закріплення фарбових зображень на флокованій поверхні при друкуванні включає чотири стадії: дифузія барвника з зовнішнього середовища до поверхні волокон; сорбція барвника на флокованій поверхні; дифузія барвника всередині волокна; сорбція барвника на внутрішній поверхні волокна.

1. Рупп Э. Химия и физика плоской печати. — М.: Книга, 1957. 2. Козаровицкий Л. А. Бумага и краска в процессе печатания. — М.: Книга, 1965. 3. Раскин А. Н., Ромейков И. В., Бирюкова Н. Д., Ефремова А. Н., Муратов Ю. А. Технология печатных процессов. — М.: Книга, 1989. 4. Бенеш Р. В., Шаблій І. В. Оперативні методи аналізу кольорових відбитків / Друкарство. — 2002. — № 1. — С. 36—37. 5. S. Havenko, O. Mazyuk, R. Rybka, E. Kibirkstis. Study of Physical. Aspectc of Electrofloclidng (flock Printing) / Materials science (MEDZIAGOTY RA). Kaunas. — 2007. — Vol. 13. — No. 3. — P. 206—209.

Рецензент — Е. Т. Лазаренко, д.т.н., професор,
заслужений діяч науки і техніки України, УАД

Надійшла до редакції 12.05.09