

ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРЕН ПОДХОД ПРИ ФОРМИРАНЕ И ОПТИМИЗИРАНЕ СВОЙСТВАТА НА ХАРТИИ

„Това, че живеем като хора и можем да оставим спомени – дължим на хартията“

Плиний

ВЪВЕДЕНИЕ

Настоящият сборник е обобщение на научните проучвания и знания на колектива през първия етап по проект КП-06-Н49/1 „Изследване на нови възможности за придаване на мултифункционални свойства на хартии“ с ФНИ.

В сборника са представени взаимовръзките между влакнести материали, технология и свойствата на хартията. Разгледани са възможностите за опазване на писменото културно наследство.

Сборникът е предназначен както за специалисти в областта на целулозно-хартиеното производство, така и за студенти степен бакалавър и магистър, обучаващи се в катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ специалности „Биопродуктово инженерство, хартия и опаковки“, „Целулоза, хартия и опаковки“, „Консервация и реставрация на хартия и книги“, „Дигитални и конвенционални печатни технологии“.

Настоящият сборник се издава в рамките на първия етап от изпълнението на проект „Изследване на нови възможности за придаване на мултифункционални свойства на хартии“, финансиран от ФНИ към МОН. С това издание екипът си поставя за цел да популяризира резултатите от проведените проучвания, изследванията и работата с

българските фирми и институции, свързани с изясняване на същността, структурата и характеристиките на хартията и хартиеното наследство; методологическите и практически проблеми при получаване съхраняване и опазване на документалните колекции; чрез създаването на иновативен, екологичен, структурен модел, с проучване и прилагане на водещи практики и тенденции, необходими за изграждането на съвременен модел за управление на процесите за получаване и облагородяване на хартиите в България; с обосноваване на необходимост от концепция за създаването на стратегия за опазване на документалното наследство на Република България; със създаването на алгоритъм на програма с внедряване на постигнатите резултати в интерактивна образователна среда в сферата на производствените, културните и творческите институции и създаване на комуникационен модел на иновативна образователна среда за личностно и общностно развитие в процеса на учене през целия живот.

Резултатите от реализирането на първия етап от проекта са пряко приложение в практиката и читателите на сборника ще се запознаят с екологичният подход, прилаган за подпомагане на работата на българските предприятия и институции за опазване на писмените документални колекции.

С реализацията на първия етап на проекта и с този сборник искаме да обединим технолози, учени, преподаватели, студенти, защото резултатът от проекта е и оценка на съществуващите концепции, свързване на наличните мрежи и компетентни кръгове и предложения за ефективни решения. Резултатите са ключови и насочени към създаване на стратегия в целулозно-хартиеното производство и опазване на документалното наследство.

Проектният екип вярва, че е успял да създаде интерес и чувствителност към проблема, че постигнатите резултати са в пряка

подкрепа на целулозно-хартиеното производство, опазване на документалното наследство и дейността на Химикотехнологичния и металургичен университет.

Авторите изказват благодарност на всички специалисти и колеги, работещи поколения преди нас в областта на целулозно-хартиената промишленост и в катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“, спомогнали за изграждането и развитието на знанията ни за хартията, нейните свойства и опазването ѝ.

От авторите

СЪДЪРЖАНИЕ

| | |
|--|----------|
| ВЪВЕДЕНИЕ | 1 |
| СЪДЪРЖАНИЕ | 4 |
| I. ХАРТИЯ | 7 |
| 1. Влакнести материали за получаване на хартия | 9 |
| 1.1. Листообразуващи свойства на влакнестите материали..... | 9 |
| 1.2. Целулоза от иглолистна дървесина | 13 |
| 1.3. Целулоза от широколистна дървесина..... | 16 |
| 1.4. Целулоза с висок добив и полуцелулоза..... | 19 |
| 1.5. Облагородена целулоза | 20 |
| 1.6. Целулоза от парцали и текстилни влакна | 21 |
| 1.7. Целулоза от слама и други едногодишни растения | 22 |
| 1.8. Дървесинна маса и високодобивни влакнести материали | 24 |
| 1.9. Отпадъчна хартия..... | 26 |
| 1.10. Изкуствени, синтетични и минерални влакна | 28 |
| 2. Технологични процеси при получаване на хартия | 29 |
| 2.1. Обща технологична схема на хартиено производство. Видове хартии и картони | 29 |
| 2.2. Подготовка на влакнестия материал за производство на хартия. | 31 |
| 2.3. Допълнително обработване на хартията..... | 61 |
| 3. Структура на хартията – особености и образуване..... | 64 |
| 3.1. Основни положения на структурата..... | 68 |
| 3.2. Свойства на структурата на хартията..... | 75 |
| 4. Състав на хартията | 77 |
| 4.1. Пълнители..... | 77 |
| 4.2. Проклейващи вещества | 78 |
| 4.3. Оптически избелители..... | 80 |
| 5. Свойства на хартията | 80 |
| 5.1. Физико-механични свойства на хартията..... | 81 |
| 5.2. Капилярно- хигроскопични свойства..... | 86 |
| 5.3. Поглъщателна и филтруваща способност на хартията. Влажност и статично електричество | 90 |
| 5.4. Деформационни свойства на хартията..... | 93 |
| 5.5. Оптични свойства на хартията..... | 99 |
| 5.6. Дълготрайност на хартията | 105 |
| 5.7. Хартия за печат..... | 108 |
| 5.8. Специални видове хартии за печат..... | 112 |

| | |
|--|------------|
| Литературни източници..... | 115 |
| II. ХИМИЧНИ СПОМАГАТЕЛНИ ВЕЩЕСТВА В ЦЕЛУЛОЗНО-ХАРТИЕНОТО ПРОИЗВОДСТВО..... | 117 |
| 1. Химични спомагателни вещества използвани в целулозно-хартиеното производство..... | 117 |
| 1.1. Класификация на химичните спомагателни вещества | 120 |
| 1.2. Условия за действие на химичните спомагателни вещества | 120 |
| 1.3. Химичен състав и структура на химичните спомагателни вещества.... | 121 |
| 2. ХСВ за интензифициране размилането на влакнести материали за хартиеното производство | 123 |
| 2.1. Основни задачи при размилането..... | 123 |
| 2.2. Видове ХСВ за размилане | 124 |
| 3. Свързващи проклеиващи вещества за подобряване проклеиването на хартията и якостта ѝ в сухо състояние – природни свързващи вещества и синтетични полимери..... | 127 |
| 3.1. Природни свързващи вещества..... | 127 |
| 3.2. Синтетични свързващи вещества | 131 |
| 4. ХСВ за придаване на влагоустойчивост на хартията | 135 |
| 4.1. Формалдехидни смоли..... | 136 |
| 4.2. Специални ХСВ за влагоустойчивост | 141 |
| 5. ХСВ за придаване на биоустойчивост | 143 |
| 5.1. Методи за придаване на биоустойчивост на хартията | 143 |
| 5.2. Използване на биоустойчиви хартии | 144 |
| 5.3. Съвременни предизвикателства към хартиите..... | 147 |
| Литературни източници..... | 150 |
| III. ОПАЗВАНЕ НА ПИСМЕНОТО КУЛТУРНО НАСЛЕДСТВО..... | 151 |
| 1. Дълготрайност на хартията | 151 |
| 1.1. Фактори и процеси, водещи до деструкция на хартията..... | 156 |
| 1.2. Стареење на влакнестите материали и хартията..... | 160 |
| 2. Проучване на добри практики за използване на химични спомагателни средства при опазване на писменото наследство | 183 |
| 2.1. Желатинов разтвор..... | 184 |
| 2.2. Укрепване на хартиени документи с метилцелулоза..... | 184 |
| 2.3. Укрепване на хартиени документи с карбоксиметилцелулоза..... | 185 |
| 2.4. Укрепване на хартиени документи с полиамиди | 185 |
| 2.5. Укрепване на хартиени документи с поливинил алкохол..... | 186 |
| 2.6. Укрепване с поливинил ацетат | 186 |
| 2.7. Укрепване на хартиени документи с Paraloid B 72..... | 186 |

| | |
|--|------------|
| 2.8. Укрепване на хартиени документи с „Регнал С1” | 186 |
| 2.9. Укрепване на хартиени документи с циклододекан | 187 |
| 2.10. Употреба на етерични масла за опазване на културното наследство | 188 |
| 2.11. Процес на превантивно наблюдение на колекциите - процес на консервационна намеса..... | 191 |
| Литературни източници..... | 192 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 193 |

I. ХАРТИЯ

Хартията е еластопластичен, капилярно-порест листов материал, получен от растителни влакна, обработени по определен начин и свързани здраво помежду си в тънък лист чрез силите на свързване. В нея се проявяват както еластичните, така и пластичните свойства, които в значителна степен се определят от листообразуващите свойства на влакнестите материали.

Разликата между хартиите и картоните е в дебелината – mm, g/m^2 . Долната граница на масата на хартията е от 10-15 g/m^2 . Границата между хартии и картони е от 150-250 g/m^2 , при маса под 150 g/m^2 се нарича хартия, а над 250 g/m^2 – картон с дебелина над 0,5 mm. Мукавата е по-дебела от картона с маса над 600 g/m^2 .

Основни определения, използвани в целулозно-хартиеното производство:

- *хартия с машинна гладкост* – това е хартия, която се произвежда на класическа хартиена машина;

- *каландирана хартия (суперкаландирана)* – допълнително изгладена хартия;

- *хартия с едностранна гладкост* – тази хартия е получена при изсушаване с един цилиндър, наречен „янки“ цилиндър. За разлика от хартията получена на класическата машина, при която има голям брой сушилни цилиндри и хартията се изсушава двустранно.

Понастоящем се произвеждат над 600 вида хартии, притежаващи разнообразни свойства и над 100 вида картони.

Видове хартии според предназначението:

- *хартии за печат (вестникарска, офсетова, за висок и дълбок печат)* – изискванията към тях са за белота или цвят, гладкост, висока

непрозрачност, съдържание на пълнител, степен на проклеяване. Изготвят се от избелени целулози.

- *хартии за писане, четене, рисуване, за тетрадки, кадастрон, паус* – тези хартии са силно проклеяни, имат слаба поглъщаща способност и висока гладкост. Те не съдържат пълнители и се произвеждат от избелени целулози.

- *опаковъчни хартии* – за торби и пликове (могат да бъдат и тънки). Произвеждат се от избелени и неизбелени целулози и имат висока якост. Те не съдържат пълнители, тъй като пълнителят понижава якостта.

- *електротехнически хартии* – за обвиване на кабели и кондензаторна хартия. Те са непроклеяни и без пълнител. Целулозата, от която трябва да се получат, е необходимо да бъде с ниско пепелно съдържание и висока чистота.

- *цигарени хартии* – те са три вида: цигарена, мундщучна и подмундщучна. Цигарената хартия е много тънка, много здрава, със специален влакнест състав и с висока степен на размилане.

- *попиващи хартии* – филтърна хартия за качествен и количествен анализ, попивателни и санитарно-хигиенни хартии (тоалетна хартия, меки салфетки). Те са непроклеяни и без пълнител.

- *светлочувствителни хартии* – фотографска – тези хартии са добре проклеяни, имат висока механична якост, висока чистота и имат редица специални свойства.

- *декоративни хартии* – получават се от хартия основа, която се облагородява повърхностно.

- *хартия основа* – за получаване на хартия за 7 и 8 група и някои за първата група. Пигментно покрити хартии от първа група са с гланц и се използват за списания. Те се получават чрез нанасяне на пигмент на

слой на хартиена машина преди края на сушилната част или на отделна машина.

- *технически видове хартии* – поддават се за преработване (хартии за фотоалбуми). Тези хартии се характеризират с висока еластичност и висока механична якост.

Видове картони според начина на получаване:

- *еднослоен картон* – произвежда се на дългоситови хартиени машини.

- *многослоен картон* – произвеждат се на кръглоситови машини с няколко сита, върху които се формират отделните слоеве. Това позволява вътрешните слоеве да се получават от вторичен влакнест материал от отпадъчна хартия, а горният слой да е от по-скъп и качествен влакнест материал. Многослойният картон се получава като отделните слоеве се свързват в мокро състояние чрез пресуване и сушене.

- *многослоен картон* – напр. вълнообразен картон, готова хартия или картон се съединяват посредством лепило.

Видове картони според предназначението:

- *опаковъчни картони* – за полиграфичното и опаковъчно производство - използват се и за корици на книги;

- *филтър картони*;

- *картони за леката промишленост* – за чанти, куфари и обувки;

- *технически картони* – за уплътнения, изолация, облицовъчни картони основа, които се пропиват с различни смоли;

- *строителни картони*.

1. Влакнести материали за получаване на хартия

1.1. Листообразуващи свойства на влакнестите материали

При получаването на нови видове хартия и за подобряване качеството на съществуващия асортимент хартии е необходимо да се

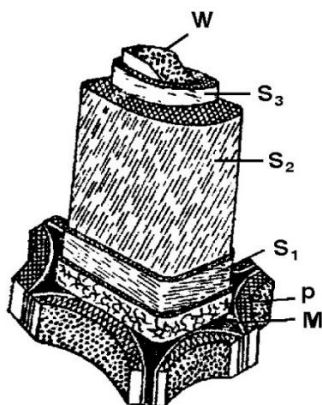
познават листообразуващите свойства. Изходните листообразуващи свойства на влакната, от които се получават хартии в значителна степен се изменят в зависимост от технологичния режим при тяхното използване. Това забележимо изменение на свойствата на получаваната хартия може да бъде осъществено на всяка степен от технологичния процес за производството на хартия. При получаването на хартия с предварително зададени свойства трябва да се отчитат не само свойствата на изходните влакна, определени от химичния състав и морфологията, но и възможното изменение на тези свойства в технологичния процес при получаването на хартия.

При изготвянето на различни видове хартии се използват влакнести материали в различни съотношения. Основно хартията се получава от един, два, три или повече вида влакнести материали, образуващи композиция по вида на влакната, подготвени по съответния начин. Често при изменение на технологичния режим за преработване на полуфабрикатите може да се получи хартия със същите свойства, като се използват други полуфабрикати. Всеки вид хартия се изготвя от най-евтините влакнести полуфабрикати, които обезпечават високо качество на продукцията при най-малко сложни технологични операции при тяхното преработване. При избора на влакнестите материали следва да се отчитат листообразуващите свойства комплексно, които обезпечават исканото качество на готовата продукция.

За установяване на взаимовръзката между различните свойства на хартията трябва да се свържат геометрическите свойства на структурата на хартията, които обуславят механическите и оптическите свойства със силите на свързване между влакната и условията на формиране на хартията.

1.1.1. Влияние на свойствата на изходните влакна на свойствата на хартията

Листообразуващите свойства на растителните влакна в значителна степен се определят от строежа на клетката, от които се състоят, схематично представено на *Фигура 1*.



Фигура 1. Схематично изображение на структурата на растителната клетка.

М – междуклетъчно вещество; р – първична стена; S_1 – външен слой на вторичната стена; S_2 – среден слой на вторичната стена; S_3 – вътрешен слой на вторичната стена.

Клетъчната стена на растителното влакно се състои от два слоя: първична (камбиална) стена, обозначена с p и вторична стена, която се разделя на три подслоя – S_1 – външен, S_2 – среден и S_3 – вътрешен. Първичната стена на влакното напълно се разрушава при изваряване и избелване на целулозата. Външният слой на вторичната стена се запазва при неизбелената целулоза и частично се разрушава при избелената целулоза. Именно този слой затруднява процеса на размилане и фибрилиране на влакната. При набъбване и размилане този слой имащ еднакъв строеж, но различен химичен състав при иглолистните и широколистните видове дървесина се премахва, след което клетъчната стена на средния слой се фибрилира без затруднение. Вътрешния слой S_3

трудно се отделя от останалите слоеве на растителната клетка. Колкото повече са фибрирани влакната и е разгърната външната повърхност, толкова повече са възможностите за контакти между влакната и възможностите за образуване на водородни връзки, ван дер Валсови сили и сили на триене. Важно е при фибрирането да не се скъсяват влакната. Най-здрави междувлакнести връзки в хартията се получават, когато влакната се свързват чрез фибрилите на слоя S_2 , по-малко здрава между p и S_1 .

1.1.2. Влияние на химичния състав върху листобразуващите свойства

Техническата целулоза съдържа целулозни вериги с различна дължина като се има предвид съдържащите се целулоза, хемицелулози, лигнин. За съдържанието на целулоза се съди по съдържанието на α -целулоза, която не се разтваря в 17,5% разтвор на натриева основа и е със степен на полимеризация (СП) над 200. Високото съдържание на α -целулоза осигурява на влакнестия материал повишени показатели на механична здравина, химична и термична стабилност, а също и дълготрайност и стабилност на белотата. β -целулозата съдържа от 50 до 200 глюкозни остатъка, като се състои от най-дългите хемицелулозни вериги и от продуктите на деструкция на дългите целулозни молекули по време на химично третиране и се разтваря в 17,5% разтвор на натриева основа. γ -целулозата е най-нискомолекулната част на техническата целулоза. Състои се от хемицелулозни вериги и нискомолекулни остатъци, образувани в процеса на деструкция на целулозните молекули. Хемицелулозите са група полизахариди, макромолекулите на които са съставени от остатъци хексози, пентози и уронови киселини. В хартията хемицелулозите пластифицират влакната, облекчават фибрирането и спомагат за повишаване на здравината на връзките между влакната.

Съдържанието на лигнин от гледна точка на листообразуващите свойства на растителните влакна се явява неблагоприятен елемент в техническата целулоза. Той възпрепятства пластифицирането на влакната, ограничава набъбването, затруднява размилането и фибририрането им. Лигнинът е причина за пожълтяването и стареенето на хартията при продължително съхраняване.

Целулозата $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ е полизахарид, изграден от β -глюкозидни остатъци и е съставна част от клетъчните стени на растенията.

Основните влакнести материали, които се използват при производството на хартия са от растителен произход (*целулоза* – 45-55% добив; *целулоза (висок добив)* – 55-65% добив; *полуцелулоза* – 65-85% добив; *дървесинна маса* – 85-98% добив; *отпадъчна хартия* – вторичен влакнест материал (ВВМ); *естествени влакна* – памучни, ленени, конопени; *текстилни отпадъци*; *изкуствени влакна* – коприна; *синтетични влакна* – полиамидни; *минерални влакна*).

1.2. Целулоза от иглолистна дървесина

Състои се главно от дълги влакна трахеиди и съвсем малко паренхимни клетки. Средната дължина на целулозните влакна е 2,4-3,0 mm, а средната ширина е 35-40 μ m. От иглолистна дървесина се получава сулфитна и сулфатна целулоза. Сулфитната избелена целулоза в зависимост от степента на изваряване бива мека (до 65°Б¹), средна (65 до 90°Б) и твърда (над 90°Б). Меката избелена сулфитна целулоза се използва за производството на хартии с ниска механична якост, но висока поглъщателна способност. Средните и твърдите целулози в композиция с бялата дървесинна маса – за подпергамент, хартии за апарати и други. Сулфатната избелена целулоза се класифицира по степен на белота и физико-механични свойства. Използва се за всички видове хартии за

¹°Б - по Бьоркман

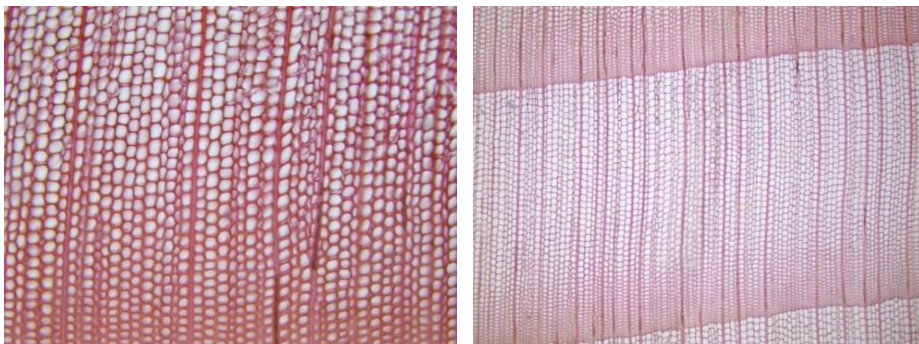
чертане и картографска, фотоподложка и други. Сулфатната иглолистна целулоза се произвежда в избелен и неизбелен вид. Неизбелената бива: крафт, електроизолационна и за избелване.

Крафт целулозата е със степен на изваряване 140°B , използва се за производството на хартии за чували и опаковки, с висока механична якост.

Електроизолационната целулоза е със степен на изваряване $120-130^{\circ}\text{B}$, в зависимост от химичната чистота, съдържанието на пепел и диелектрични свойства се използва за производството на кабелна, кондензаторна и изолационна хартия.

Целулозата със степен на изваряване $80-100^{\circ}\text{B}$ се избелва, а по меката се използва за производство на попивателни хартии. Избелената сулфатна целулоза с белота от 81 до 90%, дължина на скъсване 7000-10000 m и брой на двойните прегъвания от 1500-4000, се използва вместо избелена сулфитна целулоза и в композиция с късовлакнести материали.

Влакната на целулозата, получена от иглолистна дървесина представляват дълги лентовидни клетки (над 90%) – трахеиди. Пролетните трахеиди са по-широки, стените им са тънки, каналът е широк, краищата са леко закръглени. Имат характерните дворчести пори, които се виждат като две концентрични окръжности. Есенните трахеиди са по-тесни, стените им са силно надебелени, каналът е тесен, краищата – заострени, порите са малки и се срещат по-рядко. Дължината на влакната е 2,5-4,4 mm, а ширината – средно 0,03-0,04 mm.



Фигура 2. Напречен разрез на дървесина от ела



Фигура 3. Напречен разрез на дървесина от: а) бор; б) смърч



Фигура 4. Избелена целулоза от смесена иглолистна дървесина (бор и смърч)

Наличието на по-дълги влакна в иглолистната целулоза придава на хартията по-висока устойчивост на показателя съпротивление на

скъсване при опън. Конкретният иглолистен вид се определя преди всичко по количеството и размера на порите в местата, свързващи трахеидите със сърцевинните лъчи. Последните се състоят от дребни паренхимни клетки и при изваряването на дървесината не се запазват, но по протежение на целулозното влакно на мястото на връзките остават пори.

1.3. Целулоза от широколистна дървесина

Средната дължина на целулозните влакна като се има предвид дължината на либриформните, паренхимни и съседсти клетки на широколистната дървесина е 0,8-1,2 mm, т.е. три пъти по-малки от тази целулозата от иглолистна дървесина. Тази целулоза е богата на пентозани (8-20%), което изисква по-малко размилане, без скъсяване на влакната и без значително повишаване степента на размилане на масата. Тя има сравнително висока дължина на скъсване, но ниски двойни прегъвания и съпротивление на раздиране, за това се използва в композиция с целулоза от иглолистна дървесина.

Целулозата от широколистна дървесина се получава по сулфатния, сулфитния, неутрално-сулфитния и по натроновия метод. Най-широко разпространение има сулфатната целулоза и неутрално сулфитната полуцелулоза.

Неизбелената целулоза се използва в композиция с избелена целулоза от иглолистна дървесина за производство на хартии за опаковане и амбалаж, а избелената в композиция с избелена целулоза от иглолистна дървесина за производство на хартии за писане и печат.

Натроновата целулоза се избелва и се използва за производство на попивателни хартии с висока степен на белота. Добавя се и за подобряване на печатните свойства на хартиите за печат.

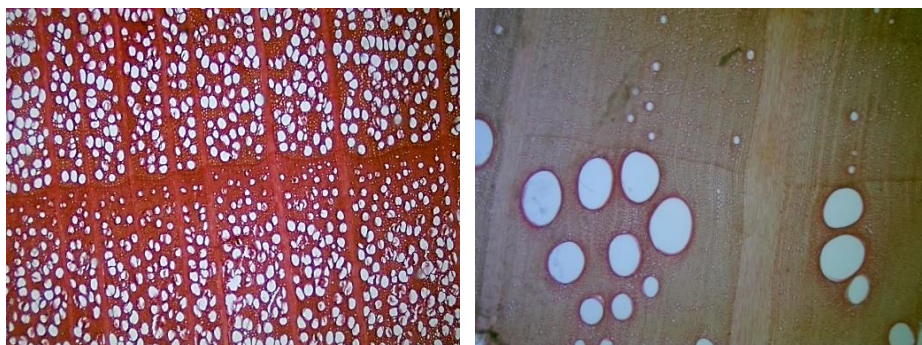
Добавяне на сулфатната към сулфитната целулоза в състава на хартията, намалява способността на хартията към изкорубване и леко повишава началната ѝ якост във влажно състояние. Наличието на широколистна целулоза в състава на хартия води до получаване на по-еднородна структура на листа, в който късите влакна на широколистната целулоза запълват пространствата между дългите влакна на иглолистната.

В резултат се произвежда хартия с по-малка способност към изкорубване, по-малка разностранност, с по-добро задържане на минерален пълнител и по-малка деформация при навлажняване. При използване широколистна целулоза в състава на хартията се повишава непрозрачността на листа, особено ако се използва избелена сулфатна широколистна целулоза. Освен това се повишава гладкостта на хартията и попиващата ѝ способност, в т.ч. и към печатарски мастила. Полуфабрикатите от широколистни видове дървесина придават на хартията мекота – свойство много важно за санитарно-хигиенни видове хартия и безшумност при прелистване.

Различията в химичния състав и морфологичната структура на широколистните и иглолистните видове дървесина изискват тяхната разделна подготовка, на първо място разделно размилане. Съвместното размилане е допустимо само при малко съдържание на широколистна целулоза в състава на хартията. Използването на широколистна целулоза в хартиеното производство води до определено понижаване на якостните показатели на хартията и съществено намаляване на влагоустойчивостта и повърхностната якост. Тези затруднения в значителна степен могат да се преодолеят чрез установяване на подходящ режим на размилане на широколистната целулоза и въвеждане на свързващи вещества в

хартиената маса, а също така чрез повърхностно обработване на хартията.

Широколистната дървесина се отличава с по-къси влакна от иглолистната дървесина. Основна част на целулозата от широколистна дървесина са клетките от механична тъкан (либроформни). Те са относително къси (0,7-1,5 mm), с ширина около 0,025 mm, дебелостенни с игловидни заострени краища. Общата им форма е вретеновидна. Порите са много малки, тесни, разположени под наклон към оста на влакното.



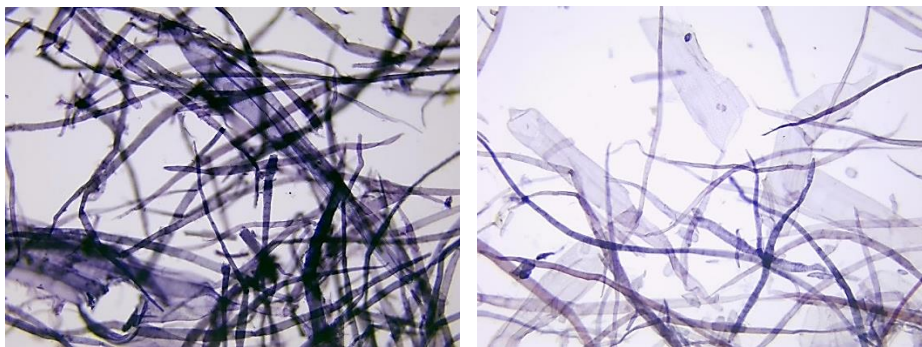
Фигура 5. Напречен разрез на дървесина от: а) бук; б) дъб.



Фигура 6. Напречен разрез на дървесина от: а) летен дъб; б) зимен дъб.



Фигура 7. Напречен разрез на дървесина от: а) акация; б) ясен.



Фигура 8. Избелена целулоза от: а) бреза; б) топола

Характерна особеност на съседните клетки е, че са къси, тънкостенни, широки тръбички (дължина 0,3-0,7 mm, ширина 0,05-0,6 mm). Стените им са гъсто покрити с прости кръгли или продълговати пори във вид на мрежа. Конкретният широколистен вид се определя предимно по вида на съседните клетки. Добавянето на целулоза от широколистна дървесина в състава на хартии за писане и печат подобрява еднородността и прогледа на хартията и съответно печатните свойства.

1.4. Целулоза с висок добив и полуцелулоза

Целулозата с висок добив (55-65%) се получава по сулфатния и сулфитния метод. Има добри физико-механични свойства, но повишена

твърдост и понижена чистота. Използва се за производството на картони и някои видове хартии.

Полуцелулозата е с добив 65-85% и заема място между целулозата и механичната маса. Тя се получава предимно от широколистна дървесина и едногодишни тревисти растения по сулфитния, бисулфитния, неутрално сулфитния и натроновия метод. Полуцелулозата по строеж и размери на влакната се доближава до целулозата, а по физико-механични свойства не и отстъпва, само е по-замърсена, по-тъмна и по-нестабилна с времето. Белотата и е от 35 до 55%, а след избелване достига до 70-80%. Неизбелената полуцелулоза се използва за производство на картони и за нискокачествени хартии, а избелената за горните слоеве на картона и в композициите на някои видове хартии.

На избелване се подлага главно полуцелулозата от широколистна дървесина, получена по моносулфитния, бисулфитния и сулфатния метод. Избелването се извършва най-често в три степени по схемата хлор-алкали-хипохлорит. Степента на белота може да бъде 80-82%. Загубите на лигнин и хемицелулози при избелването достигат 15-25%. Механичните показатели на избелената полуцелулоза обикновено са по добри от тези на не избелената. Полуцелулозата може да се произвежда и като полуизбелена с белота 70-75% при едностепенно хипохлоритно избелване или при избелване с пероксид при разход на 3% H_2O_2 и др.

Предимствата на полуцелулозата са: сравнително малък разход на дървесина (2,2-2,5 m^3/t); възможност да се използва главно широколистна или смес от дървесина; по-добри механични показатели в сравнение с тези на механичната и химичната дървесинна маса.

1.5. Облагородена целулоза

Облагородява се и сулфитна и сулфатна целулоза. Получава се с различно съдържание на α -целулоза и пентозани. Чрез горещо

облагородяване се получава целулоза с максимално 94% α -целулоза и 3,5-4,5% пентозани. Тя се използва като заместител на парцалената полумаса в производството на хартии с добри физико-механични свойства и устойчивост с времето, за производство на основа на фибър и пергамент.

Целулоза с 94-96% α -целулоза и 2-3% пентозани се използва за производството на филтърна хартия, фотоподложка и други хартии с по-малка механична якост.

Целулоза с 91-93% α -целулоза се използва за производството на санитарно-хигиенни хартии.

1.6. Целулоза от парцали и текстилни влакна

Парцалена полумаса от памучни тъкани по химичен състав представлява 96-98% α -целулоза, ~1% хемицелулози и < 0,3% пепел със степен на белота 90-95%. Памучната полумаса има дълги влакна с формата на лента и широк канал. Фибрилите във вторичната стена са разположени под ъгъл 45° към оста на влакното, а в съседните слоеве на клетъчната стена те са с противоположно разположение. Поради този особен строеж, химичен състав и висока СП на целулозата памучните влакна трудно се размилат, слабо се фибрилизират и хидратират. От памучната целулоза се изработват хартии за документи с висока якост и хартии с висока химическа чистота – за хроматография, електрофоретичен анализ, електрохимична и друга.

Избелената полумаса от линтер и други отпадъци от памучното производство се използват за получаване на порести, попивателни, филтърни хартии, основа за фибър и пергамент, а в композиция с избелена целулоза за висококачествени хартии за писане и печат, за чертане, картографска и други.

Полумасата от парцали или отпадъци от производство на лен, коноп и други е различна от памучната. Ленените влакна са с кръгло сечение, с дебели стени, а фибрилите във вторичната стена са успоредни на оста на влакната. Тя съдържа 80-90% α -целулоза и приблизително 20% хемицелулози. Тя лесно се фибризира при размилане (мазно размилане) за това се използва за производството на тънки видове хартии като електроизолационни, кондензаторни и други отличаващи се с висока еластичност и механична якост.

1.7. Целулоза от слама и други едногодишни растения

Тази целулоза се характеризира с дълги тънки ликови влакна, подобни на широколистните либроформни, но по-тънки; къси, широки, с тънки стени паренхимни клетки; сравнително къси и широки съседни клетки; дребни лигнифицирани прозенхимни клетки и клетки на епидермиса. Средната дължина на ликовите клетки е 1,3 mm, а на останалите клетки 0,4 mm; $\frac{l}{b} = 100$ за ликовите клетки и $\frac{l}{b} = 5$ за останалите, които не могат да се считат за влакна и служат като пълнители.

Съдържанието на дълги клетки е 50% от всички клетки в стъблото на сламата и тръстиката. Средната дължина на целулозните влакна от тези растения е 0,7-0,8 mm.

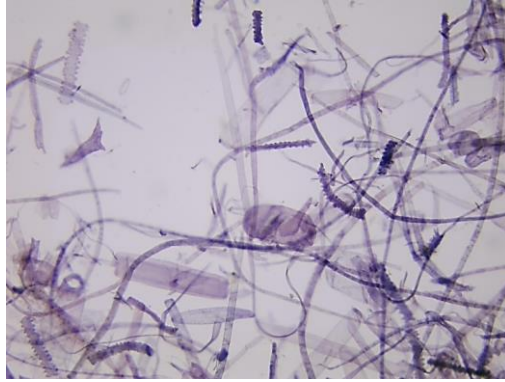
По химичен състав стъблата на тези растения са подобни на широколистната дървесина. Те съдържат много пентозани (20-30%), сравнително малко лигнин (13-24%) и много пепел (5-6 %).

Целулозата от слама и тръстика се получава по сулфатният метод. Използва се в неизбелено и избелено състояние. Отличава се с ниско съдържание на α - целулоза (75-80%), високо съдържание на пентозани (18-24%) и пепел (1,5-3,0%).

Целулозата от тези материали се хидратира добре при размилане, но трудно се фибрилизират, за това хартиите от нея са твърди, добре се проклеиват, но имат не добри физико-механични свойства, особено двойните прегъвания и съпротивление на раздиране. Използва се в композиция с дървесна целулоза за хартии за писане и печат, офсетова, за рисуване и за висококачествени картони. Сламената целулоза подобрява структурата и прогледа на хартията, повишава гладкостта и, понижава въздухопропускливостта и повишава обемната маса. Използва се за производство на маслонепропускливи хартии.

От слама и тръстика се получава още полуцелулоза и механична маса, която се използва за производството на нискокачествени опаковъчни хартии и картони.

Целулозата от слама се отличава с голямо разнообразие от клетки: ликови, паренхимни, съдове, спирални, пръстеновидни. Основните са ликовите (дължина 0,5-1,5 mm, ширина 0,01-0,02 mm) – дълги, тънки, лентовидни, със заострени краища, подобни на либриформните клетки на широколистната целулоза, но по-тесни. Имат извивки, коленца, тесен канал, дълбоки пори. Паренхимните клетки са широки, тънкостенни, със закръглени краища, с различни размери. Характерна особеност са малки клетки от покривния слой (епидермис) с трионовидна (назъбена) форма. Срещат се и пръстеновидни и спирални клетки, много тънки. Съдовете са тръбовидни, удължени, с дребни пори по стените.



Фигура 10. Целулоза от слама

При избора на влакнест материал в композиционния състав на хартията се отчита поведението на влакнестите материали в технологичните процеси. Когато в състава на хартията се използват както целулоза от иглолистна, така и целулоза от широколистна дървесина или слама, необходимо е разделно размилане, оптимално за всеки вид целулоза.

Препоръчва се при получаване на маслоустойчиви, плътни и здрави хартии, да се използва целулоза, съдържаща достатъчно количество хемицелулози.

При получаване на пухкави, поглъщащи влага хартии като филтърна, трябва да се използват целулози с ниско съдържание на хемицелулози. Влакната слабо се фибрилират, лесно се нарязват в напречно направление, което обезпечава получаването на хартия с добра поглъщаща способност.

1.8. Дървесинна маса и високодобивни влакнести материали

Дървесинната маса се получава главно от смърч, по-рядко от широколистна дървесина. Тя представлява смес от дълги влакна (1-2 mm) и къси и развлакнени фрагменти от влакна (0,5 mm), снопчета влакна и голямо количество тъкани и дребни влакънца, по размер подобни на

микрофибрилите ($d = 0,4 \mu\text{m}$; $l = 10-200 \mu\text{m}$). Средната масова дължина на влакната на дървесината маса е $0,5-0,7 \text{ mm}$. Тя се използва със степен на размилане $55-80^\circ\text{SR}$ и в смес с избелена сулфитна целулоза, а не самостоятелно, тъй като при сравнително добра дължина на скъсване $2000-3600 \text{ m}$ тя има много ниски двойни прегъвания и съпротивление на раздиране.

Дървесинната маса (ДМ) бива бяла, кафява и химическа. Бялата ДМ е с $55-65\%$ степен на белота. След избелване с H_2O_2 , NaClO , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaHSO_3 и други, белотата достига до $70-75\%$. В такъв вид се използва за хартии за печат, санитарно-хигиенни и вестникарски хартии.

Кафявата дървесинна маса има по дълги влакна по-малко дребни влакна, по-тъмен цвят.

Химическата дървесинна маса се използва за производството на вестникарска хартия и някои видове картон.

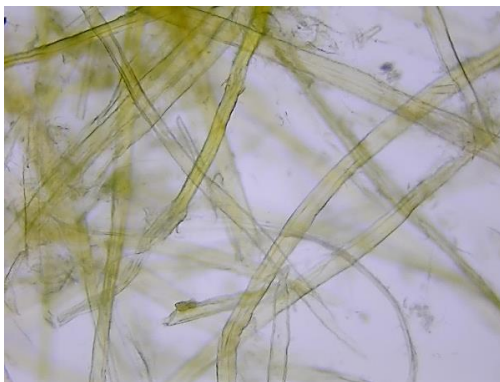
При въвеждането им в състава на хартията обикновено се намалява механичната ѝ якост, гладкост, затвореност на повърхността и дълготрайност, при което се повишава пухкавостта на хартията. Тя се произвежда от иглолистна и широколистна дървесина.

Според метода на производство дървесинната маса бива: механична (дефибърорна), химична (дефибърорна или рафиньорна), термомеханична (рафиньорна) и химикотермомеханична (рафиньорна).

В нашата страна се произвежда само механична дървесина маса. Тя е високодобивен евтин продукт, екологична е, тъй като се оползотворява пълна степен дървесината, има малък разход на химикали, но по-голям разход на енергия. Дървесината маса съдържа по-голямо количество лигнин и е най-некачественият материал. Получената от нея хартия старее по-бързо и е с по-ниска якост, но придава непрозрачност и

пористост на хартията. Тя се влага и при производството на някои хартии за печат.

Високодобивните влакнести материали се използват в състава на вестникарската хартия и в състава на санитарно-хигиенни хартии.



Фигура 11. Високодобивен влакнест материал – химикотермомеханична маса

За разлика от целулозните влакна те са твърди, поради високото съдържание на лигнин, имат неправилна форма и по-малка дължина. При въвеждане в състава на хартията обикновено понижават здравината, степента на белота, гладкостта и дълготрайността.

1.9. Отпадъчна хартия

Увеличеното използване на дървесина, изисква по икономичен разход и максимална замяна на дървесината в целулозно-хартиената промишленост с други влакнести материали (ВМ), сред които важно място заема отпадъчната хартия (ОХ). От нея се получава вторичен влакнест материал (ВВМ), той има по-ниски показатели от първичният влакнест материал. Интересен факт е че с използването на 100 t отпадъчната хартия се спестяват 250-350 m³ плътна ценна дървесина. Много важно условие за оползотворяването на отпадъчната хартия е тя

да бъде добре сортирана, почистена и балирана, това води до използването и точно по предназначението ѝ в по-големи количества.

Влакната на отпадъчната хартия са с променени свойства в сравнение с изходните им влакна, тъй като вече са минали през цикъла на хартиеното производство и в някои случаи са претърпели процес на по-краткотрайно и по дълготрайно стареене.

От процесите на хартиеното производство особено силно върху свойствата на влакната оказва тяхното сушене в резултат на което се получават някои необратими изменения: загуба на еластичност, ороговяване на повърхността и увеличаване на крехкостта. В резултат от необратимите изменения и загубата на част от късите влакна през ситото при получаване на хартиеното платно, свойствата на хартията получена от 100% ВВМ се различава от тези при сравнение с изходната хартия. Поради по-малките сили на свързване между влакната хартията от ВВМ има по-ниско съпротивление на скъсване, докато непрозрачността е по-висока отколкото при изходната.

Имено листообразуващите свойства на изходните материали основно определят свойствата на готовата хартия: механичната якост, оптичните свойства, поглъщателна способност, електроизолационни и други свойства специфични за един или друг вид хартия.

В световен мащаб нараства използването на отпадъчната хартия като вторичен влакнест материал. При получаването на хартии от вторичен влакнест материал се наблюдава понижаване на физико-механичните показатели, което се дължи на намаляване дължината на влакната и междувлакнестите сили.



Фигура 12. Отпадъчна хартия

След многократно преработване на отпадъчната хартия дължината и обема на влакната на целулозата намаляват и показателите на новата хартия се понижават. При вторичния влакнест материал се наблюдава понижение на междувлакнестите сили на свързване.

1.10. Изкуствени, синтетични и минерални влакна

Тези влакна се използват самостоятелно за специални видове хартии или съвместно с растителни влакна.

За производството на хартии се използват вискозни и ацетатни влакна (изкуствени); полиамидни, полиетиленови, полиестерни, полиакрилнитрилни и поливинилалкохолни (синтетични влакна) и минерални влакна – стъклени и азбестови. Определен интерес представляват фибрилируемите влакна. За повечето синтетични влакна е необходимо предимно химично обработване с оглед тяхното активиране, способстващо по-доброто им свързване с растителните влакна. За получаване на по-стабилни дисперсии се използват подходящи диспергатори.

Изкуствените и синтетичните влакна намират приложение в производството на хартии за писане и печат, технически филтърни хартии, тапетни хартии, хартии за документи и други.

Минералните влакна са устойчиви на действието на химикали, водо- и термоустойчиви, но с понижена механична якост. Те се използват в производството на антикорозионни филтри, на изолационни и термоустойчиви хартии.

2. Технологични процеси при получаване на хартия

2.1. Обща технологична схема на хартиено производство.

Видове хартии и картони

Хартията е необходим продукт за човека и намира приложение за:

- *предаване на информация и комуникация;*
- *опаковане;*
- *други цели* (напр. филтри).

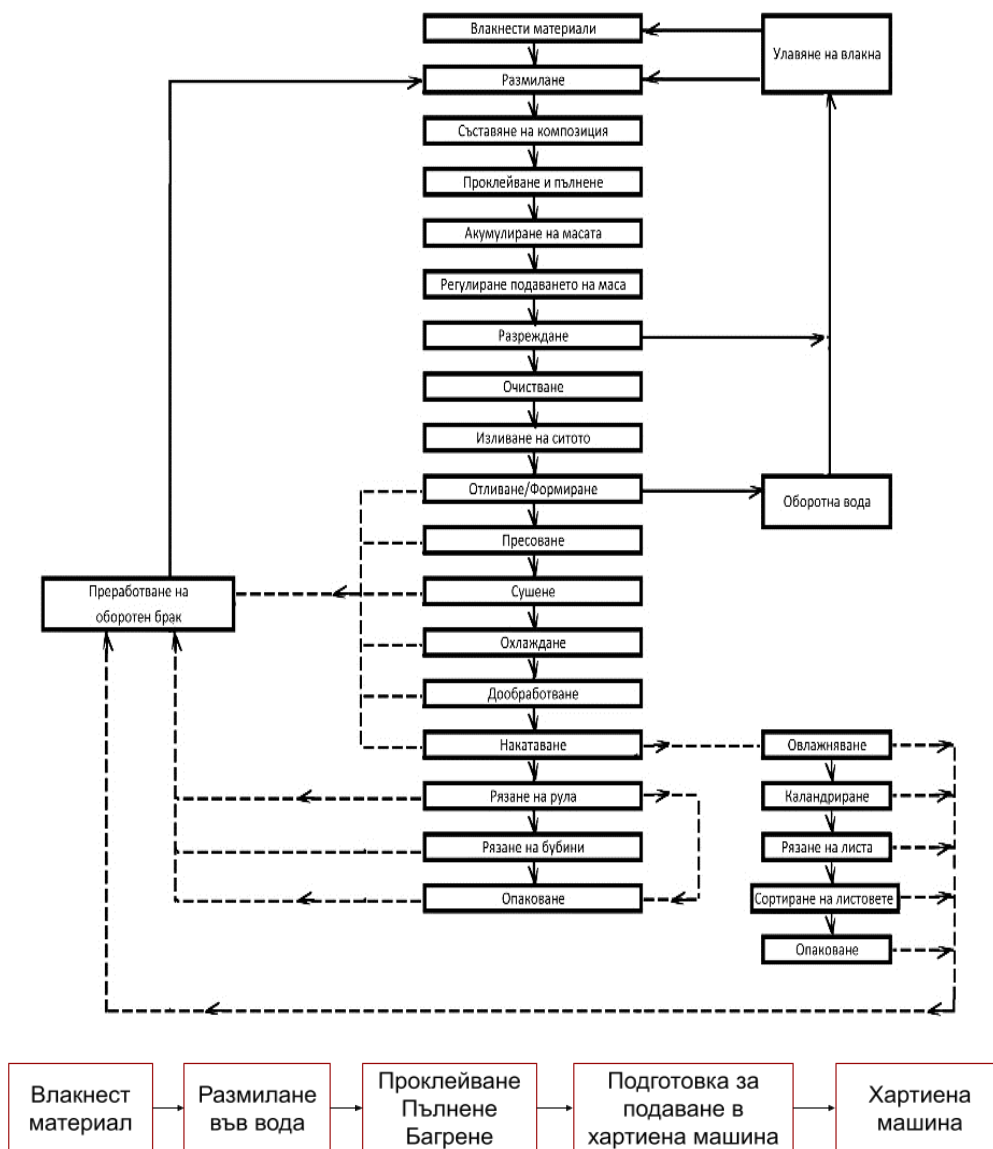
Изобретяването на хартията е свързано с името на китайския благородник Цай Лун 105 г сл.н.е.

Основният технологичен процес за производство на хартия е запазен и до днес. Растителните влакна са били размилани в каменни корита с тежко дървено чукало, след което от тях се е получавала разредена водна суспензия (дисперсия), която е пропускана през сито върху което се отлива лист. Приблизително до 17 век хартията се произвежда ръчно без да настъпват никакви усъвършенствания. В края на 18 век започва промишленото производство на хартия, след изобретяването на първата машина за производство на хартия от Никола Луи Робер (Франция) през 1799 г. Тази машина е имала механично задвижване „гауч“ вал и две преси. Сушилната част все още е липсвала, едва през 1820 г. е било осъществено сушенето на хартията върху цилиндри, нагривани с пара.

Хартията е еластопластичен, капилярно порест листов материал, получен от растителни влакна, обработени по определен начин и

свързани здраво помежду си в тънък лист посредством силите на свързване.

На *Фигура 13* е представена общата схема за производство на хартия.



Фигура 13. Обща технологична схема за производство на хартия

Първичният влакнестият материал (целулозата) се подава в хидропулпери, където се развлакнява при концентрация 4,5%, след което се размила в съответните съоръжения до необходимата степен на размилане (в зависимост от вида на хартията). Следва създаването на определен композиционен състав и добавяне на проклеиващи вещества, пълнители и оцветители. Влакнестата суспензия се разрежда и се подава към хартиената машина. На хартиената машина се отлива хартиеното платно, като се отводнява в ситовата част, след това се пресова и суши. Следващият процес е каландриране (изглаждане) и навиване на роли.

Основни процеси за формиране на хартиеното платно са:

- *проклеиване* – в хартията се влага проклеиващо вещество с цел да се получи частична хидрофобност, така че мастилото да не се разлива. Санитарно-хигиенните и филтърните хартии не се проклеиват.

- *пълнене* – в хартията се влагат пълнители, минерални прахообразни вещества (каолин, CaCO_3). Не във всички хартии се влагат пълнители.

- *багрене* – в хартията се добавят багрила, те също не са задължителни.

2.2. Подготовка на влакнестия материал за производство на хартия.

Подготовката на влакнестия материал за производство на хартия се основава на следните технологични процеси:

- развлакняване на влакнестия материал в хидропулпер;
- почистване;
- размилане;
- добавяне на спомагателния материал;
- получаване на хартиена суспензия.

2.2.1. Размилане – общи положения и фактори

Размилането е много важен процес при производството на хартия, от който зависи формирането на свойствата ѝ. То е задължителен процес, при който се извършва механично въздействие върху влакнестия материал във водна среда.

Целта на размилането е да се предаде определена структура на влакнестия материал за сметка на размерите на влакната в желано направление, за да се осигури необходима структура и плътност на хартиения лист. В резултат на размилането се повишава хидрофилността на влакнестия материал, а също така се подобряват и еластично-пластичните му свойства, от което зависи създаването на силите на свързване в хартиения лист.

Размилането на влакнестия материал се осъществява в съоръжения с периодично и непрекъснато действие. Към периодично действащите съоръжения се отнасят холендрите, а към непрекъснатите – конусни и дискови мелници.

Принципа на действие е един и същ, а именно влакнестия материал с определена концентрация се подава между въртящите се ножове на барабани или конуси мелници. В зависимост от разстоянието между ножовете на статора и ротора се извършва насичане (скъсяване), развлакняване в надлъжно направление, размачкване от ножовете и повърхностно фибрилиране.

По характер размилането може да бъде: *постно* (промяна на размерите, без хидратация, без фибрилиране); *мазно* (преобладава фибрилирането); *междинно* (дълговлакнесто – постно или мазно – късовлакнесто).

Размилането зависи от много фактори, като ефектът на размилането се определя от степента на размилане, изразяваща се в

°SR/°ШР, и се определя на едноименния апарат – *Schopper-Riegler*. Хартията за печат е от влакнест материал със степен на размилане 30-40°SR, цигарена – 90°SR, а хартията за торби – 30°SR.

При размилането протичат два типа процеси:

а) *механични и хидродинамични въздействия* на размилащата гарнитура върху влакната – извършва се насичане и частично развлакняване по дължината на влакната. В размилащите се съоръжения, които се използват – холендри (най-старите), конусни и дискови мелници се извършва скъсяване на влакната и фиблиране.

б) *колоидно-химични процеси* – изразяват се в т.нар. хидратация на влакната. Под хидратация в случая се разбира процесът на адсорбиране на водни молекули от влакната и нейното набъбване, съпроводено с фиблиране и разрушаване на влакната, включващо отцепване на тънки фибрили. Всичко това води до увеличаване на активната повърхност на влакната и до откриване на повърхностни и свободни ОН-групи. Доброто размилане зависи от дължината на влакната. Дълговлакнестата целулоза от иглолистната дървесина е най-здравата целулоза, но само от дълговлакнестата целулоза трудно се получава равномерен лист с добър проглед. Наличието на разнообразни по размер влакна, което се получава след размилането, способства да се запълват пространствата в хартиения лист и той да бъде равномерен, а не с облачен проглед. Ако има само дълги влакна те ще се групират (*флокулират*) и няма да се получи равномерен лист. Скъсяването на влакната не е главна цел на размилането. В повечето случаи по-важно е разрушаването на влакната в надлъжна посока, т.е. фиблирането в резултат, на което се увеличава активната повърхност на влакната.

Факторите, влияещи върху процеса на размилане са:

- *продължителност на размилането* – при всеки процес продължителността е фактор, но в случая няма голямо значение, тъй като времето на престой в мелницата е много малко.

- *специфично налягане* (главен управляем фактор) – то е в зависимост от разстоянието между размиланите повърхности, т.е. когато се доближат налягането нараства. С повишение на налягането намалява фибрирането, нараства скъсяването на влакната (намалява чисто механичния ефект). Специфичното налягане, при което трябва да се размила влакнестия материал, се определя от неговия вид (якостта на самите влакна) и зависи от това за производство на какъв вид хартия ще се използва, от свойствата на хартията, от типа и конструкцията на размиланото съоръжение.

- *концентрация на суспензията* – тя е спомагателен фактор и се определя от конструкцията на размиланите апарати. Концентрацията влияе върху характера на размилането – колкото е по-висока концентрацията, толкова по-трудно се придвижва суспензията. При по-висока концентрация намалява механичния ефект, а от там намалява скъсяването и се увеличава фибрирането. При по-ниска концентрация на суспензията при размилането се образува тънък слой маса върху режещата повърхност на ножовете или листовите, влакната силно се насичат и по-слабо хидратират. Получаваният ефект от намаляването на концентрацията на масата е подобен на ефекта от увеличаване на налягането при размилането.

- *окръжна скорост на ротора* – това е един от най-важните фактори на процеса на размилане. Колкото по-висока е окръжната скорост и по-широки са ножовете на размиланата гарнитура и по-висока е концентрацията на масата, толкова е по-силно хидратиращото действие

и по-слабо режещото. Размилането е най-енергоемкия процес в хартиеното производство.

- *температура* – най-подходяща е температурата в интервала от 20 до 25°C и е нежелателно тя да се повишава, тъй като намалява набъбването на влакнестия материал.

2.2.2. Сили на свързване в хартиения лист – видове и фактори за възникването им

Видове сили на свързване в хартиения лист

В хартиения лист действат междувлакнести сили, които имат различна природа.

- *сили на водородните връзки* – те възникват в процес на сушене, когато в резултат на отделяне на погълната при размилането вода, влакната се доближават достатъчно едно до друго на разстоянието от 0,24 до 0,27 nm (2,4 до 2,7Å), при което може да се образуват водородни връзки между тях. Те са основните връзки в хартиения лист. Водородната връзка е физико-химична и е по-слаба от химичната и по-здрава от ван дер Ваалсовата връзка. Възниква между два електроотрицателни атома. При омокряне водните молекули се вмъкват между целулозните вериги и водородните връзки се разрушават и якостта на хартията намалява.

- *механични сили на свързване* – възникват в резултат на триенето върху влакната. Имат вторично значение за повечето видове хартии. За хартиите, съдържащи дървесинна маса механичните сили играят важна роля за якостта им. Това се дължи на факта, че влакната са груби и грапави, съдържат повече лигнин, а от друга страна функционалните групи не са достатъчни за образуване на водородни връзки. Такава е вестникарската хартия.

- *ван дер Ваалсови сили* – действат на разстояние 0,28-0,5 nm между влакната. Енергията на връзката е по-малка от тази на водородната

връзка. Тези сили са много малки в хартиения лист, поради, което не могат да осигурят необходимата механична якост. За възникване на тези сили и на водородните връзки способстват силите на повишено напрежение на водата в суспензията на хартията. Тези сили по-лесно придвижват и сближават тънките фибрили, получени след размилането.

Фактори обуславящи възникването на междувлакнестите сили на свързване:

- *размилане на влакнестия материал* – с повишение на степента на размилане, силите на свързване увеличават водородните връзки. Ефекта от размилането се състои в увеличаване на активната повърхност на влакната, влакната са по-добре фибрилизирани и имат повече водородни групи. Получава се по-здрава хартия.

- *природа на влакнестия материал* – морфологична структура и химичния състав. Той е много важен фактор. Целулозата за хартия трябва да и съдържа хемицелулози (хексозани, пентозани), които са с по-малки размери и по-голяма хидрофилност и способстват за хидратирането и фибрилизането на влакната, и за повишаване на силите между влакнестите връзки поради по-богатия им състав. По-късите им вериги определят по-голям брой крайни функционални групи. Когато влакнестия материал е набъбнал по-добре, размилането е по ефективно, т.е. бързо и с по-добро фибрилизане. При по-добра хартия се образуват повече сили на свързване. Ако α -целулозата (неразтворим в 17,5% натриева основа) е в по-голямо съдържание, то водородните връзки са по-малко, защото α -целулозата по-трудно набъбва. Хемицелулозите в памучните влакна са в минимални количества, затова заедно с водородните връзки решаваща роля за механичната якост на хартията, съдържащи тези влакна играят механичните сили. Памучните влакна се фибрилизират по-трудно и поради разположението на фибрилите в

клетъчните стени под ъгъл 45° под оста на влакното. При тях по-малко се увеличава активната им повърхност и резултата е по-малко водородни връзки. За дървесинната маса е характерно, че чисто механичните връзки преобладават над водородните връзки.

- *пресоване на хартиения лист* – в пресовата част се продължава отвеждането на водата. С повишаване на налягането, при пресоване на листа в мокро състояние се увеличават междувлакнестите сили на привличане. При пресоването влакната се доближават едно до друго и има предпоставка за образуване на водородна връзка.

- *влажност на хартията* – колкото е по-висока влажността на хартията, толкова са по-слаби силите на свързване между влакната и обратното.

- *режим на сушене на хартията* – за да се развият по-големи сили на свързване между влакната в хартиения лист, е необходимо през първите стадии да се суши при ниска температура и постоянно да се повиши температурата от първата група сушилни цилиндри до втора, трета и т.н. При бързо сушене се получават по-малко сили на свързване в хартиения лист. Ако в началото има бурно пароотделяне, влакната в хартията се раздалечават и се получава пореста хартия „разрушават се силите на свързване”, понижава се механичната якост на хартията.

- *ролята на химично спомагателни вещества* – или вещества, които способстват за образуване на допълнително водородни връзки и увеличаване на силите на свързване (нишесте, карбоксиметилцелулоза (КМЦ)).

2.2.3. Проклейване на хартията – същност, фактори и видове проклеиващи вещества

Хартията е капилярно-пореста, а целулозните влакна са хидрофилни, това обуславя поглъщащата ѝ способност. Ако последната е

неограничена, хартията е негодна за писане и печат. Целта на проклеиването е да се понижи поглъщащата способност на хартията по отношение на вода и водни разтвори (мастилата също са водни разтвори). Чрез добавяне на проклеиващо вещество – клей, колофонон клей, модифицирани производни на колофонония клей и други вещества, се придава хидрофобност на хартията, поради факта, че клеят запълва порите ѝ. При използване на подходящи проклеиващи вещества за сметка на увеличаване на силите на свързване между влакната, в хартията може да се повиши и механичната якост, в сухо и мокро състояние, и да се намали линейната ѝ остатъчна деформация. Терминът проклеиване на хартията се корени в далечното минало, когато за да се получи хартия, непронускаща мастило и вода, са се използвали нишестен клейстер и животински клей.

В зависимост от начина на внасяне на проклеиващи вещества, проклеиването бива:

- *проклеиване в маса* – в този случай проклеиващото вещество под формата на суспензия, разтвор или емулсия, се подава в композиционния смесителен басейн. Това е класическото проклеиване.

- *повърхностно проклеиване* – при него на повърхността на хартията се нанася проклеиващо вещество на проклеиващата преса, която се намира на последната третина на сушилната част. По този метод хартията се обработва с клей само повърхностно, а вътре в обема си остава непроклеяна.

Хартиите могат да имат различна степен на проклеиване и в зависимост от този показател се обособяват 4 типа хартии:

- *силно проклеяни хартии* – за тапети, фото-хартия, хартията за пощенски картички и пликове. Степента на проклеиване е над 1,75-2 mm, определена по щриховия метод.

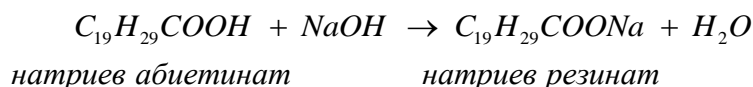
- *средно проклеяни хартии* – за писане, за тетрадки, за чертане, за рисуване, паус, хартии за плосък печат (литографска, офсетова), някои видове хартии за опаковки. Степента на проклеяване, определена по щриховия метод е 1,25-1, 5 mm.

- *слабо проклеяни хартии* – за висок (типографски), дълбок печат и някои опаковъчни хартии. Проклеяването е с цел да се понижи поглъщащата им способност по отношение на вода и водни разтвори. Степен на проклеяване 0,25-0,75 mm.

- *непроклеяни хартии* – филтърни и попивателни хартии, санитарно-хигиенни, основа за фибър, пергамент, електроизолационни хартии (за да са химично чисти) и някои видове опаковъчни. Степента на проклеяване може да се определи по щриховия метод и чрез поглъщане по Коб.

Проклеяване в кисела среда – в миналото (до преди 200 години) се е проклеявало с различни смоли. Проклеяващото вещество, което било открито от Илиг през 1806 г. е колофоновият клей. Той се получава от балсамова смола – биологичен продукт от иглолистна дървесина. Колофоновият клей представлява смес от смолни и мастни киселини. Най-голямо е съдържанието на абиетинова киселина – $C_{19}H_{29}COOH$. Тя се съдържа от 80-90% в колофона. Той е кристален, не се разтваря във вода, но се осапунва:

- осапунване (*неутрализиране с натриева основа*):

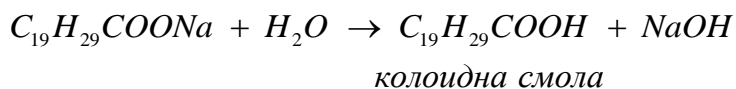


Тази сол (*натриевия резинат*) се разтваря във вода и представлява колофоновият клей. Осапунването може да се проведе с различно количество натриева основа и се получават различни видове клей. При 100% осапунване, се получава неутрален (кафяв) клей, в който всички

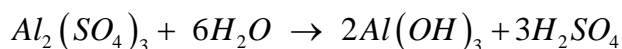
смолни киселини са неутрализирани. Бял клей със съдържание от 40-45% на свободна смола, и третия вид – високосмоленн клей със съдържание от 70-98% на свободна смола.

Проклейване с бял колофонов клей

В процеса на проклейване участват от една страна влакнестия материал, от друга страна – компонентите на проклеиващия разтвор-емулсията. Белият колофонов клей съдържа свободна смола и натриев резинат (смолен сапун). При подаване на клея във водна среда, се осъществява хидролиза:



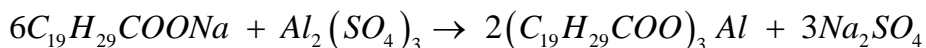
Тази реакция протича интензивно, защото целулозата адсорбира натриева основа, и равновесието се изтегля надясно. Така че като се добави клея във водна среда, в която има влакна, се получават три компонента – колоидна смола, свободна смолна киселина и натриев резинат. Частиците на клея трябва да се фиксират върху влакната (целулозните влакна са отрицателно заредени). И трите вида частици са отрицателно заредени и се отблъскват от влакната, също отрицателно заредени, при което проклеиването на влакнестия материал е възможно само при презареждане на една от компонентите на системата. Това става с алуминиев сулфат, който се добавя в суспензията под формата на разтвор. Той встъпва в много разнообразни реакции и процеси от химичен и физикохимичен тип с влакната, с проклеиващата емулсия и със солите, определящи твърдостта на водата. Протичането на тези реакции зависи от рН на средата и от това в каква форма се намира алуминия от алуминиевия сулфат. Във водна среда той се хидролизира:



Тази химична реакция е многостепенна – алуминият има

комплексообразуващо число 6 в зависимост от рН на средата, се намират различни йони – Al^{+3} ; $[Al(OH)]^{+2}$; $[Al(OH)_2]^+$.

Алуминиевите йони могат да образуват различни хидроксилни комплекси:



Тази утайка може по различен начин да се фиксира върху повърхността на влакната, средата е кисела – рН = 4,5-5,5

Недостатъци на киселото проклеиване са: по-малката дълготрайност на хартията и корозията на оборудването.

Проклеиване в неутрална и слабоалкална среда – увеличава дълготрайността на хартията, т.е. намалява се стареенето ѝ поради намаляване на окислително-хидролитичните процеси. Стареенето е свързано с пожълтяването, с появата на чупливост и намалена якост на хартията. Намалява се корозията на съоръженията. Понижават се енергийните разходи в следствие на по-доброто набъбване в неутрална и слабоалкална среда. Постига се разширяване на спектъра на използваните пълнители, т.е. възможност за използване на калциевия карбонат като пълнител (рН < 6,5).

Проклеиващите вещества за неутрална и слабоалкална среда се подразделят на:

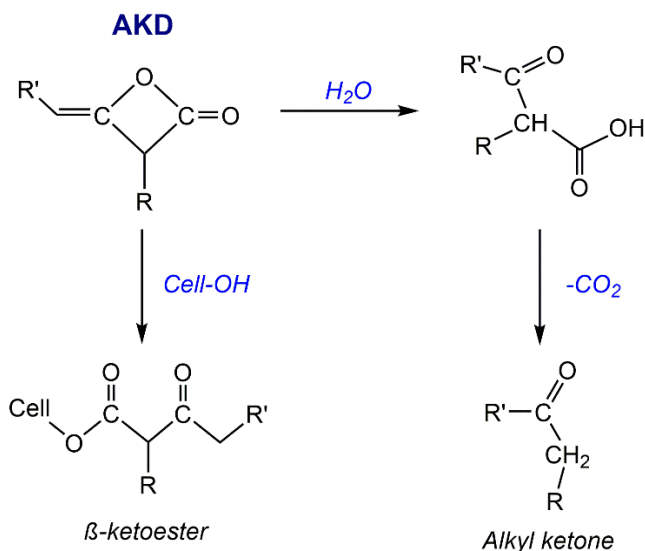
- *модифицирани смолни киселини* – те се модифицират с ненаситени дикарбоксилни киселини или анхидридите им. Правят се различни модификации на колофона, за да има по-добра проклеиваща способност. При тях се работи от рН = 6,6-7,5.

- *синтетични проклеиващи вещества* – при тях проклеиването може да се осъществи при рН = 7,8. Най-масово използвани са:

- *полимерни синтетични проклеиващи вещества* – те са на база акрилати, метаакрилати, акрил-нитрилни (латекси). Най-добре е да

бъдат с катионен заряд. Малко се използват в маса, а повече за повърхностно проклеиване. Те са филмообразуващи вещества и не встъпват в химична реакция при фиксирането си.

- *мономерни синтетични проклеиващи вещества* – най-известни са алкинил-янтерните анхидриди (на *англ. ез.* – *Alkyl Succinic Anhydride (ASA)*) и алкилкетендимерите (на *англ. ез.* – *Alkyl Ketene Dimer (AKD)*), които се получават от висши мастни киселини с брой въглеродни атоми от C₁₆-C₂₂. Те имат в молекулата си хидрофобна част и реакционноспособна хидрофилна част. Те са реактивоспособни, което се дължи на двойната връзка с кислорода и реагират с водата, алкохолите и други химични съединения. Доказано е, че тези два вида се свързват ковалентно с влакната с образуване на естери (фиксиране чрез химични връзки). AKD реагира с OH-групи на целулозата като формира β-кетоестери (*Фигура 14*).



Фигура 14. Реакция AKD/целулоза във вода

Така клеят се задържа върху влакната. На изхода от хартиената машина, хартията не е проклеяна. Необходимо е време за протичане на

химичната реакция.

Предимства на проклеиването с ASA и AKD – те са ефективни и не се изисква фиксиращо средство. Разходът им е много малък 0,1-0,5% спрямо абсолютно сухия влакнест материал.

Като недостатък се отбелязва ниската им трайност. Също така необходимото проклеиване не се получава в края на хартиената машина, а се изисква време за узряване около 24 часа. Трудно се постига различна степен на проклеиване. Хартията е или проклеяна, или непроклеяна.

2.2.4. Пълнене на хартията – същност на процеса, фактори за задържане на пълнителя, видове пълнители

При някои видове хартии в състава им се включва минерален пълнител (прахообразуващо вещество). Основната цел на пълненето е да се придадат определени полезни свойства на хартията (белота, непрозрачност, мекота, порестост, намалена деформация, подобрена гладкост, понижена еластичност и др.) чрез внасяне на минерален пълнител, каолин, талк, гибс, калциев карбонат, цинк, сяра и др.

Пълнителят позволява да се замени част от дефицитния влакнест материал с по-евтини минерални вещества. Присъствието на пълнител допринася за понижаването на производствените разходи на крайния продукт. Пълненето на хартията има и своите недостатъци: понижават се якостните свойства на хартията, тъй като частиците на пълнителя се вмъкват между влакната, раздалечават ги, като разрушават Н-връзки, т.е. хартията става по-пореста; влошава се степента на проклеиване, тъй като пълнителя измества клея.

За количеството на пълнителя в хартията се съди по съдържанието на пепелта, която остава след изгаряне на хартията. Това е в резултат от минералния характер на пълнителя. Ако хартията има пепелно

съдържание 1%, то тя не съдържа пълнител. Според съдържанието на пълнител се различават четири групи хартии:

- *хартии с естествена пепелност* – имат пепелно съдържание до 1%. Тя се дължи на естествената пепелност на влакнения материал. Такива хартии са електроизолациони, филтърни, санитарно-хигиенни, здравите опаковъчни хартии за торби.

- *нископепелни хартии* – съдържат до 5% пепел. Към тази група се отнасят вестникарската хартия, хартия за тапети, основа за фотография.

- *среднопепелни хартии* – съдържат до 12-15% пепел. Такива хартии са за офсетов и висок печат, хартии за писане.

- *вископепелни хартии* – съдържат над 15% пепел. Това са хартиите за дълбок печат, за речници и др.

Пепелното съдържание на хартията не винаги е равно на съдържанието на пълнителя. Пепел остава и от влакната:

$$P_x = P_n + P_{вл}$$

P_x – пепелно съдържание на хартия; P_n – пепелно съдържание на пълнител; $P_{вл}$ – пепелно съдържание на влакна.

Минералните пълнители добавени в хартиената суспензия не се задържат 100% в хартията. Значителна част от тях преминават в отделената вода в ситовата част на хартиената машина. Факторите, които влияят върху задържането на пълнителя са свързани със свойствата на пълнителя и свойствата на хартиена суспензия. Механизмът на задържането по отношение на пълнителя най-общо се основава на два успоредно протичащи процеса, които са взаимносвързани:

- *механично задържане за сметка на филтруването* – пълнителят се задържа в хартията чисто механично при филтруването през слоя влакнест материал. Така се задържат грубо дисперсните пълнители с големи частици. Влияние оказва и формата на частиците (кръглите се

задържат по-трудно от звездовидните). Колкото е по-висока степента на размилане, толкова механичното задържане е по-голямо.

- *физико-механично задържане за сметка на адсорбцията и флокулация* – физико-механичното задържане на пълнителя е в резултат на колоиднохимични процеси, включващи адсорбция на частиците от пълнител върху влакната, презареждане или понижаване на електрокинетичния потенциал (ξ -потенциал). Обикновено пълнителите и влакната във водна среда имат отрицателен ξ -потенциал, поради което се отблъскват и се адсорбират. Необходимо е системата да се презареди или да се намали отрицателния заряд, който се постига с алуминиев сулфат или с алуминиеви соли. Това е валидно за всички пълнители с изключение на калциевия карбонат, когато се получава кисело проклеиване на хартията.

Флокулацията е процес на образуване на флокули (по-големите се наричат агломерати), а по-големите частици се задържат по-добре върху ситото. Флокулите са от влакна-пълнител – флокулант. При неутрално-алкално проклеиване се използват флокуланти (ретенционни средства), които са полимери. Тези вещества имат положителен заряд и висока молекулна маса. Ретенционните средства са вещества флокуланти, задържащи късите влакна и пълнителите. От конкретните условия зависи преобладаващия механизъм по който ще се извърши задържането, например по първи механизъм се задържа пълнител с по-груби дисперсни частици, а пълнители с финодисперсни частици се задържат по втори механизъм. Пълнителят се задържа по-добре при по-висока степен на размилане на влакнестия материал и при по-висока маса на хартията.

Видовете пълнители, които се използват днес в хартиеното производство могат най-общо да се разделят на две групи:

- *обикновени пълнители* – те са достъпни и евтини (каолин, природен калциев карбонат, талк и др.) и се използват в големи количества предимно за заместване на 15-30% от влакнестите материали.

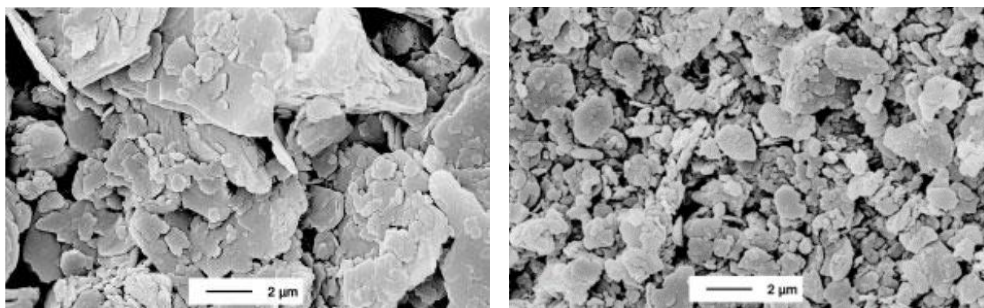
- *специални пълнители* – те служат за осигуряване на определени свойства на хартията (титанов диоксид, калциниран и структуриран каолин, утаечен калциев карбонат, аморфни силикати и др. Това са синтетични или сложно и скъпо преработени продукти с минерален, а в някои случаи и с органичен характер и се използват за подобряване на специфични свойства на хартията и то по-ефективно, отколкото това би могло да стане с обикновен пълнител. Специалните пълнители са по-скъпи, но имат сравнително по-малък разход.

Основните характеристики на най-широко използваните пълнители в хартиеното производство, които имат отношение към свойствата на получената хартия са: химичен състав, морфология на частиците, размер на частиците, белота, коефициент на отражение на светлината, специфична повърхност, заряд, абразивност и др.

Основните минерални пълнители, по отношение на количеството, използвани в хартиеното производство са каолин, природен калциев карбонат, утаечен калциев карбонат и талк. От изброените най-използвани днес са природния калциев карбонат и утаечния с над 55%, следван от каолина и талка.

Каолин – това е първият минерален пълнител използван в хартиеното производство, тъй като се използва предимно при кисело проклеиване на хартията. Днес се използва предимно за пълнене на хартии, съдържащи дървесинна маса – суперкаландирани хартии за списания и каталози. Не са малко и случаите, при които се комбинира с натурален калциев карбонат, поради непрекъснато нарастващото търсене на хартии с по-висока белота. Находища на каолин се срещат по целия

свят, но за хартиеното производство каолин се доставя от Северна Америка и Европа (Фигура 15а, б).

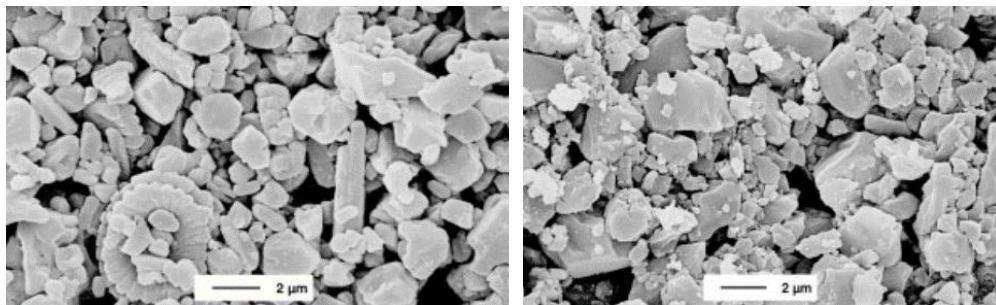


Фигура 15. а) каолин (първичен нанос) Европа; б) каолин (вторичен нанос) Северна Америка

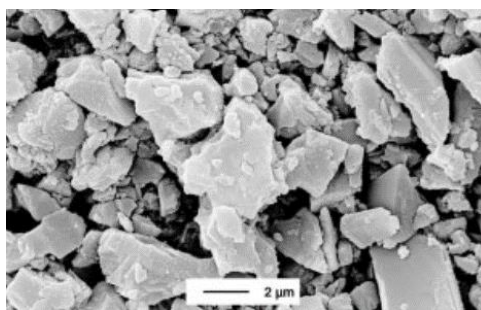
Той е алуминиев силикат, бяла глина с относително тегло от 2,2-2,8 g. В повечето случаи се добива, пречиства и избелва. От 50-60% от частиците на каолина трябва да бъдат от 2 до 10 µm. Характеризира се с добра мекота, което подобрява печатните свойства на хартията.

Природен калциев карбонат – той се използва при неутрално-алкално проклеиване на хартията, поради разтворимостта си в кисела среда. Главно в състава на целулозни хартии, в състава на хартии основи за повърхностно облагородяване, вестникарска хартия и лицевия слой на многослойните сгъваеми картони. Природния калциев карбонат е по-разпространен от каолина, по-чист, по-фин и с по-висока белота. Среща се в природата в три геоложки модификации – креда, варовик и мрамор (Фигура 15в, г, д). Находища има по целия свят, тъй като 1% от земната кора е съставена от калциев карбонат в различни форми. Произвежда се на няколко етапа – промиване, смилане и сортиране, чрез отстраняване на нежеланите примеси чрез магнитно сепариране и флотация. Транспортира се в сухо състояние и суспензия, обикновено с концентрация 65-72%. Формата на частиците най-често е ромбоидна и се

характеризира с висока степен на пречупване на светлината. Калциев карбонат – креда, поради по-ниската си белота, се използва в състава на хартии за вестници.



Фигура 15. а) натурален калциев карбонат – креда; б) натурален калциев карбонат – варовик



Фигура 15. в) натурален калциев карбонат – мрамор

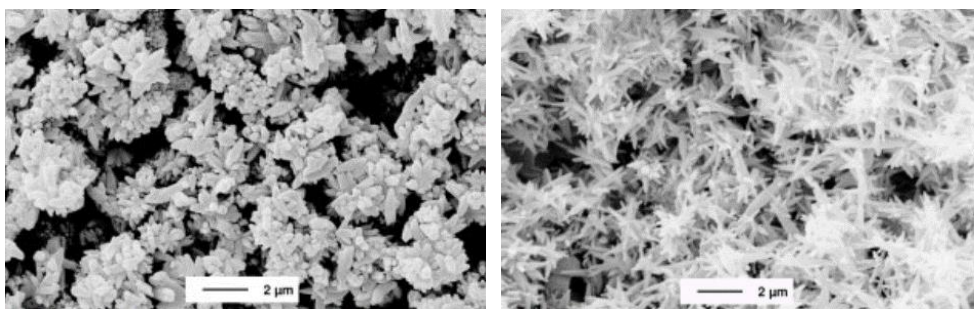
В хартиеното производство, финострития природен калциев карбонат е специално модифициран в пигмент с напълно различна морфология и следователно различни свойства. Модифицирането на пълнителя се провежда, чрез компресиране и трябва да се спомене, че той също се характеризира с изключително висока специфична повърхност. Осигурява висока яркост, лесно постигане на гланц и добра печатопригодност в офсетов и дълбок печат. Използва се и при производство на супер каландрирана хартия за списания. Често се използва и като специфичен пигмент, който се прилага в комбинация със стандартен природен калциев карбонат.

Утаечен калциев карбонат – също като природния калциев карбонат, предимно се влага в състава на повърхностно необлагородени целулозни хартии и такива с дървесинна маса (в комбинация с каолин), целулозни хартии-основи за облагородяване, хартии за справочници и лицеви слоеве на многослойни картони. С цел контролиране на порестостта на хартията и скоростта на горенето ѝ, се влага в цигарените хартии.

Една много важна суровина за производството на утаечен калциев карбонат е подходящо находище на природен калциев карбонат. Само няколко варовикови находища отговарят на строгите изисквания за производството на високо качество утаечен карбонат. Внимателно подбран варовик се калцинира при температура 800-900°C, за да се получи калциев оксид (негасена вар), което изисква енергия и освобождава въглероден диоксид. Качеството и еднородността на калциевия оксид има огромно влияние върху качеството на крайния продукт. Добавянето на вода (екзотермична реакция) произвежда калциев хидроксид (гасена вар), обикновено се прилага процес на карбонизация чрез въглероден диоксид, като в края на процеса се получава утаечния калциев карбонат. Процесът може да бъде контролиран в различни граници, при което се получават частици с различна форма и дебелина. Този карбонат често се произвежда в завода, разположен на място във фабриката за хартия (*Фигура 15e*).

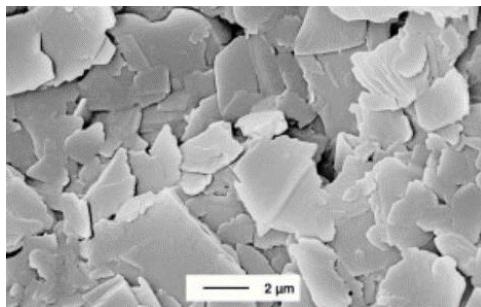
Утаечен калциев карбонат се получава и при някои неорганични химични производства. Получения карбонат е химично много чист и финодисперсен. Морфологията на частиците е разнородна (кубична, игловидна) и зависи от параметрите на процеса на получаване, като температура, налягане, скорост на реакцията, добавки и т.н. Частиците могат да бъдат както индивидуално пръснати, така и в агломерати, което

е още една възможност да се влияе на свойствата на крайния продукт – хартията.



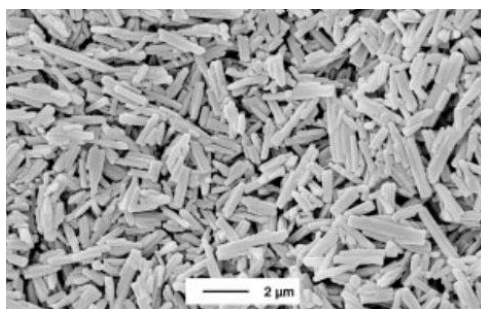
Фигура 15. е) утаечен калциев карбонат

Талк – магнезиев силикат, който се влага в необлагородени целулозни хартии предимно в Азиатско-Тихоокеанския регион, придава на хартията гладкост, мекота и гланц при каландриране и я прави безшумна с ниска абразивност. Често се комбинира с природен калциев карбонат. Той е химично инертен, с висока белота, неразтворим във вода, органофилен и хидрофобен. Този пълнител е подходящ за производство на хартия за нотни издания. Поради хидрофобната си природа, се характеризира с някои ограничения в използването му в състава на офсетови хартии, когато се използва самостоятелно. По-рационално е да се използва умерено в комбинация с други хидрофилни минерали като калциев карбонат или каолин. Талка има положително въздействие върху свойствата на хартии за дълбок печат, тъй като подобрява мекотата. Често се използва и в състава на хартии от вторичен влакнест материал, заради способността си да адсорбира и покрива лепкави компоненти.



Фигура 15. ж) талк, Европа

Гипс – калциев сулфат, използва се много малко в състава на хартии за писане и печат и се замества с природен калциев карбонат. Използва се предимно при производството на хартии за гипсокартон. Получава се от природни минерали или като страничен продукт при производството на тор и лимонена киселина (*Фигура 15з*). Недостатък е неразтворимостта му във вода. Гипсът придава на хартията твърдост, звънкост и повишава непрозрачността.

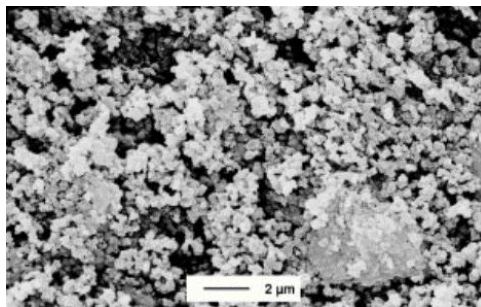


Фигура 15. з) гипс

Титанов диоксид – той е специален и особено ефективен пълнител. Влага се в специални хартии, често в такива с ниска маса, с особено високо изискване за белота и непрозрачност в сухо и мокро състояние. Титановият диоксид се влага в тънка хартия за печат, особено за библии, речници, хартия с висока непрозрачност, етикетна и декоративна хартия. В природата титанът се среща само под формата на

оксиди или смесени оксиди с други елементи. Земните находища обикновено са с вулканичен произход. Титановият диоксид се произвежда промишлено по сулфатен или хлориден процес. Той съществува в три модификации с различни кристални решетки и следователно различни физични свойства. Модификациите са рутил, анатаз и брукит. Само рутил (хексагонална форма с плътно разположени кислородни атоми) и анатаз (кубична форма с плътно разположени кислородни атоми), които се различават един от друг по някои от физичните си свойства, са от технологично значение. Характерното за тях е почти двойно по-големия коефициент на пречупване на светлината, в сравнение с природния калциев карбонат. Има висока плътност и непрозрачност, а анатазът подпомага в голяма степен ефекта от оптичните избелители влагани в хартиите за печат, тъй като поема по-малко ултравиолетовата светлина.

Този пълнител притежава висока степен на дисперсност и висока белота. Средни размери на частиците 0,2-0,25 μm . Има много висок коефициент на пречупване на светлината и има забележителен ефект върху непрозрачността на хартията, както във влажно (за етикетна хартия) така и в сухо състояние (библии, речници, декоративни хартии). Той е много ефективен, а разходът не превишава 2-3%. Ефектът на 2% TiO_2 е еквивалентен на този при 20% каолин. Якостта на получената хартия е по-висока. Той се използва също и при производство на цигарена хартия, хартия за ламиниране на плочи и др. Поради високата си цена често се използва в комбинация с други специални пълнители, като синтетични силикати, бариев сулфат, цинков сулфат и др.



Фигура 15. и) титанов диоксид

Пълнителите в хартията оказват влияние на структурно-размерните и оптични свойства на хартията. Влагането на минерални пълнители в състава на хартията намалява нейната дебелина и линейната ѝ деформация при навлажняване, подобрява гладкостта, повишава мекотата, поради това, че намалява количеството на силите на свързване между влакната. Поглъщателната способност по отношение на течности расте, тъй като хартията с повече пълнител е с по-висока порестост. Белотата на хартията се повишава, но ефекта зависи от белотата на използвания пълнител. Расте непрозрачността, тъй като хартията става оптически нееднородна.

Пълненето на хартията е с дългогодишни традиции и в духа на съвременните тенденции, остава напълно екологично, целесъобразно и икономически изгодно. Разнообразието на наличните видове пълнители, позволява на производителите на хартии да подбират с много голяма точност правилния пълнител, с оглед свойства на хартията и цената ѝ.

Пълнителят оказва влияние върху свойствата на хартията: намалява дебелината на хартията; намалява линейната деформация; подобрява гладкостта; повишава мекотата, поради намаляване на силите на свързване; поглъщателната способност нараства, тъй като хартията получава по-висока порестост; белотата нараства (зависи от белотата на

пълнителя); повишава се непрозрачността, тъй като хартията става оптически нееднородна.

2.2.5. Багрене на хартията – същност и фактори, видове багрила, оптически избелители

Багренето не предава специфични технически свойства, при него се получава разнообразие на асортимента с чисто търговска цел. Малка част от хартиите се оцветяват. Различават се два вида багрене – истинско, когато хартията се оцветява с багрило в определен цвят и второ нюансиране на белите хартии с подходящи вещества с цел да се освежи и подсили белотата им като се отстранят жълтеенето и сивите тонове.

Багренето може да се извърши по следните методи: при добавяне на багрилото в хартиената суспензия – класическо (същинско) багрене; чрез повърхностно нанасяне върху получената хартия (само от едната страна).

Багренето се извършва на проклеиващи преси, към машините за производство на хартия, а също има и полиграфическо багрене – нанасяне на определен цвят мастило (в печатниците), но това е по-скъп начин.

Всички тела частично поглъщат и частично отразяват светлинните лъчи. Ако тялото поглъща или отразява различни светлинни лъчи в различна степен, то е оптически нееднородно тяло и изглежда оцветено. Следователно причината телата да имат определен цвят не е в избирателното поглъщане на светлинните лъчи с определена дължина на вълната, а цветът на тялото се дължи на отразените лъчи на допълнителните цветове с определена дължина на вълната.

Багренето е колоидно-химичен процес по своята природа. Багрилото е под формата на разтвор или в дисперсен вид и трябва

равномерно и здраво да се свърже с компонентите на хартията (влакна и пълнители).

Природата на силите на свързване на багрилото с повърхността на влакната и пълнители е различна и зависи от вида на багрилото. Механизмът на задържане на различни багрила зависи от физико-химичните свойства на целулозата и на багрилата и тяхното поведение във водни разтвори.

Според произхода си багрилата се разделят на естествени и синтетични. Според химичната си природа багрилата, които се използват в хартиената промишленост се разделят на минерални и органични. Днес се използват основно синтетични органични вещества, които се разделят на водоразтворими багрила и неразтворими във вода пигменти. Разтворимите багрила се класифицират като: основни, кисели, директни (субстантивни).

Основните багрила са соли на органични основи с азотна, солна, сярна, оцетна и оксалова киселина. В разредени разтвори се намират в катионна форма. Реагират с киселинни групи. Те имат афинитет към влакната, съдържащи киселинни групи – дървесната маса, неизбелена целулоза, високодобивни влакнести материали. Лигнина има кисели групи. Избелената целулоза се багри лошо и то в присъствие на Al_2SO_4 , а памучната полумаса само в присъствие на свързващи вещества – тинин и водно стъкло (Na_2SO_4).

Киселите органични багрила представляват натриеви, по-рядко медни и амониеви соли на сулфонови и сулфокабоксилни киселини. Имат отрицателен заряд и нямат добро сродство към целулозата и дървесната маса. Много добре багрят вълна, коприна и ПА влакна. Обикновено се използват за багрене на проклеяни хартии в кисела среда, тъй като с алуминия образуват финодисперсни лакове, които се утаяват върху

влакната и добре се задържат от тях. Оптималното рН за багрене с кисели багрила е от 4,5 до 5,6. Багрилото се внася след подаването на клея и преди Al_2SO_4 .

Директните багрила са натриеви соли на сулфонови и сулфокарбоксилни киселини на сложни органични съединения. Отличават се с голям афинитет към целулозата. Те са най-масово използваните. Повечето имат отрицателен заряд (има ограничаващо действие), но имат голям афинитет към целулозата, тъй като образуват водородни връзки с хидроксилните групи на целулозата. Доброто задържане на тези багрила от целулозните влакна се дължи на функционалния им състав и на структурата на молекулата им. Те могат да багрят всякакви видове харти и картони. При анионите има адсорбция и образуване на водородни връзки, а при катионите адсорбция и притегляне.

Директните багрила имат от средна до добра светлоустойчивост; добра устойчивост на миграция; получават се безцветни подситови води, в резултат на по-големия им афинитет към влакната.

Багрилата се използват при разход под 1% от абсолютно сухия влакнест материал.

Основните багрила оцветяват добре дървесната маса, полуцелулозата и неизбелената целулоза. Избелената целулоза се багри по-лошо, а най-лошо облагородената.

Директните багрила багрят най-добре чистите избелени облагородени целулози. По-лошо багрят неизбелената целулоза, а най-лошо дървесната маса.

Киселите багрила багрят влакнестите материали само в присъствие на Al_2SO_4 . При производство на непроклеяни хартии тези багрила не се използват.

Пигментните багрила багрят влакнести материали само в присъствието на Al_2SO_4 .

Дървесинната маса се багри нееднородно поради нееднородния си строеж, а неизбелената целулоза се багри винаги в по-тъмни тонове, поради тъмния и цвят.

Оптически избелители – те са вещества от рода на багрилата. Тези вещества наричаме флуоресцентни. Те адсорбират невидимите UV-лъчи от слънчевата светлина с дължина на вълната 300-390 nm, трансформират ги в сини и виолетови лъчи от видимия спектър, като ги изпускат заедно с отразената част на светлината, падаща върху хартията и повишават белотата ѝ. Всъщност жълтия оттенък на целулозата се измества към синьо на флуоресценцията. При това белотата на хартията се повишава толкова повече, колкото повече UV-лъчи се съдържат в светлината, при която се разглежда хартията. Оптическите избелители не оказват отрицателно влияние на другите свойства на хартията.

Използвани в малки количества от 0,1 - 0,2% от абсолютно сухия влакнест материал, те значително повишават белотата. Но при влакнест състав с над 20% неизбелената целулоза или дървесинна маса не е целесъобразно да се използват оптически избелители, тъй като лигнин-съдържащите полуфабрикати поглъщат UV-лъчи и в значителна степен възпрепятстват действието им.

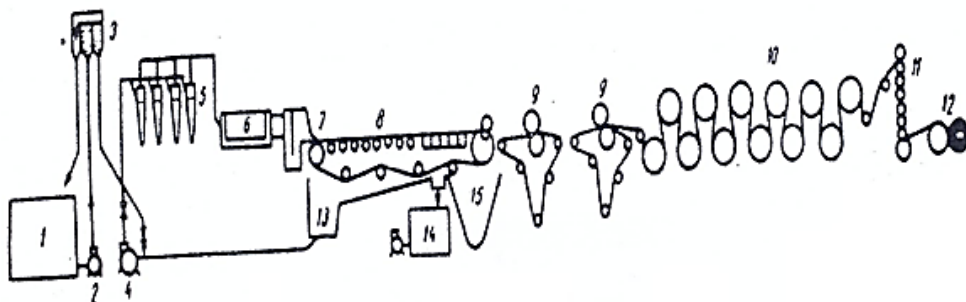
Не е препоръчително използването на оптически избелители в присъствието на TiO_2 , тъй като той поглъща UV-лъчите и с това се губи действието на оптическия избелител.

Оптическите избелители са производни на диаминостилбенсулфонови киселини.

2.2.6. Подготовка за подаване на хартиената суспензия към хартиената машина

В подготвителното отделение на хартиената машина се получава готовата хартиена суспензия. Осъществява се размилане на влакнестия материал, подават се проклеиващите вещества, пълнителя, багрилото и тя постъпва в машинния басейн. В него хартиената суспензия се съхранява и следва подготовката ѝ за подаване. От машинния басейн до напорното устройство хартиената суспензия се подготвя за подаване.

Етапи на подготовка на хартиената суспензия за подаване на машината



1. *Съхраняване и разбъркване* – готовата хартиена суспензия от подготвителното отделение постъпва в *машинен басейн* (1) с *бъркалка*, за да не се позволи утаяване в него се хомогенизира по отношение на състав, степен на размилане и концентрация. Концентрацията е от 4 до 6%.

2. *Допълнително размилане* – допълнителното размилане на хартиената маса се извършва в конусни или дискови мелници, разположени между машинния басейн и мястото за разреждане на масата (*смесителната помпа* (4)). Целта е:

- допълнително размилане или рафиниране за отстраняване на влакнестите снопчета намиращи се в масата;
- регулиране на степента на размилане на масата;

- егализиране (изравняване) на суспензията – хомогенизиране, когато се използват различни влакнести материали и не е задължително допълнително размилане.

От композиционния басейн (1) масата посредством *помпа* (2) постъпва в *преливник* (3) и от там в смесителната помпа (4), където се разрежда с подситови (оборотни) води.

3. *Разреждане на хартиената суспензия* – разреждането е до концентрация 0,1-1% и с нея се подава на хартиената машина. То е необходимо, за да се осигури правилно формиране на хартиения лист в ситовата част на хартиената машина и добро почистване на суспензията. Разреждането зависи от типа на хартиената машина и от вида на произвежданата хартия.

Важни условия са:

- *маса (g/m^2) и дебелина на хартията* – при по-голяма маса на хартията се налага да се работи при по-висока концентрация, а за получаване на по-тънка хартия се работи обратно – с по-ниска концентрация.

- *степен на размилане* – с увеличаване на степента на размилането на влакнения материал отводняването става по-трудно и за това се налага по-слабо разреждане.

- *температура на хартиената суспензия* – с повишаване на температурата се понижава вискозитета на водата и се улеснява отводняването, т.е. може суспензията да се разрежда повече, но това оскъпява производството.

- *вида на влакнения материал* – при широколистната целулоза и вторичния влакнест материал отводняването е по-трудно при еднакви други условия и за това разреждането трябва да е по-малко. Разреждането става с подситови води със смесителна помпа.

4. *Очистване* – осъществява се в две степени. От него зависи качеството на хартията и работата на хартиената машина. Колкото е по-добре очистена масата, толкова по-рядко се къса в ситовата и пресовата част.

- *първа степен* – включва *вихрови очистители* (5) в батерия 2 до 5 броя. Работят ефективно при ниска концентрация като очистват суспензията от минерални и метални примеси и от едри снопчета.

- *втора степен* (фино очистване) – то се осъществява в проточни сортировки под налягане (*селектифаери* (6)), където се отстраняват примеси предимно с влакнест и органичен произход. Селектифаерите представляват неподвижни, цилиндрични сита с кръгли отвори снабдени с пропелер (ротор с перка). Очистената хартиена суспензия минава през ситото.

5. *Обезвъздушаване (деаерация) на хартиената суспензия* - при отливане на хартията на хартиената машина един от нежеланите компоненти в хартиената суспензия се явява въздухът, навлязъл с всички компоненти от помпите и от повърхността. Той пречи, защото може да започне да се отделя и тогава ще се получат дупки и въздушни мехури в хартията.

Начини на отстраняване на въздуха:

- чрез вихрови очистители, работещи под вакуум;

- чрез специални инсталации за обезвъздушаване наречени *декулатори*. Тези инсталации се състоят от собствен затворен съд с цилиндрична форма, с прегради и тръби, в които се създава вакуум. Суспензията се удря в стените и преградите и въздуха се отделя от водата и влакната и се отстранява от вакуумната уредба. Декулаторите работят при вакуум 86-96 kPa. Те се инсталират след селектифаера.

- чрез добавяне на вещества – обезвъздушители. Те са от класа на пеногасителите. Очистената маса постъпва в *напорното устройство (7)*, от където под определено налягане се подава непрекъснато върху ситото на хартиената машина (8).

Съвременната машина е широка 10 m и се движи със скорост 2000 m/min и произвежда продукция 500 t/денонощие.

Видове хартиени машини:

- дългоситова машина – има дълго сито, преси, сушилна част;
- кръглоситова машина – с няколко кръгли сита;
- комбинирани – съставени от дълго сито и кръгли сита;
- двуситови машини – отливането става между две сита (не е задължително ситата да са хоризонтални)

2.3. Допълнително обработване на хартията

След сушилната част сухостта на хартията е 95%. Под дообработване на хартията се разбират всички операции осъществени на специални устройства в края на хартиената машина, които подобряват потребителските ѝ свойства. Към тези операции се отнася обработването (уплътнението) в машинния каландър, облагородяването на повърхността по различен начин – проклеиване в проклеиваща преса, нанасяне на пигментни покрития, микрокрепиране, овлажняване, охлаждане, каландриране.

2.3.1. Повърхностно проклеиване

Това е процес на допълнително облагородяване на хартията (не е задължително). Осъществява се като върху хартията се нанася проклеиващо вещество посредством клеилна преса, която се монтира в началото на последната третина на сушилната част. Проклеиващите преси могат да бъдат с хоризонтално, вертикално и наклонено разположени два вала. Масата на покритието може да варира от 1-10

g/m². След клеилната преса са монтирани допълнително сушилни цилиндри (броят им варира от 16-24% от общия им брой). Съвременните клеилни преси се състоят от вал и вана както вакумформерите.

При повърхностното проклеиване се повишава хидрофобността на хартията и се подобрява устойчивостта на повърхността (да не се праши и скубе) и се повишава гладкостта. За повърхностното проклеиване се използват вещества способни да образуват филм върху хартията (натурални и модифицирани нишестета, карбоксиметил целулоза (КМЦ), синтетични смоли, восъчни дисперсии, поливинилов алкохол, латекси). Хартията, която се проклеива трябва да е с определена сухост. Влияние върху повърхностното проклеиване оказват от една страна свойствата на хартията, а от друга мястото на поставяне на пресата. Обикновено хартията се проклеива до известна степен в маса и след това се осъществява повърхностно проклеиване. Това е така защото в противен случай ще има голям разход на проклеиващи вещества.

Повърхностното проклеиване е икономически и технологично целесъобразно, тъй като разхода на проклеиващо вещество е по-малък, няма загуби в производствените води. Могат да се използват вещества негодни за подаване в суспензията (някои латекси се пресичат във вода) липсва замърсяване на сита и филци.

2.3.2. Нанасяне на пигментни смеси

Пигментно покритата хартия или картон се получава тогава когато на повърхността е нанесено покритие, състоящо се основно от пигмент и свързващо вещество с цел облагородяване на повърхността на хартията, за да се предадат по-голяма белота, гладкост и добри печатни свойства. В последно време се извършва в хартиената машина. Може да се осъществи и извън нея.

2.3.3. Охлаждане на хартията

Хартията се суши максимално до 4%-на влага и температура минимум 80°C. Такава хартия е твърда, не е еластична, трудно се изглажда, поради което трябва да се охлади и частично овлажни. Охлаждането става на последните два сушилни цилиндъра, в които не се подава пара, а студена вода (нар. се хладилни цилиндри). При това се намалява температурата на хартията и тя се овлажнява.

2.3.4. Каландриране на хартията на машината

В повечето случаи хартията след изсушаване и охлаждане се направлява към машинния каландър за изглаждане (каландриране). Целта на каландрирането е да се предаде на хартията гладка повърхност, да се уплътни, изравни по дебелината и в някои случаи да се придаде прозрачност (но не за хартиите за писане и печат). Каландрирането се извършва по два начина:

- *с машинен каландър* – получава се хартия с машинна гладкост, но не и гланц;

- *с суперкаландър* – осъществява се извън хартиената машина. Получава се суперкаландрирана хартия. Не всички хартиени машини имат каландър (няма за санитарно-хигиенни хартии). При пергамината трябва да има много добър каландър. При машинния каландър валовете са само метални. При супер каландъра се редуват един метален вал и един хартиен вал.

Същност на процеса на каландриране – в каландъра се подава предварително овлажнена хартия. Върху нея действат два вида сили – налягане между валовете, обуславящо гладкостта и триене (хартията се трие върху повърхността на валовете), обуславящо гланца на хартията. След каландъра има навиващо устройство с него завършва хартиената машина.

3. Структура на хартията – особености и образуване

Структурата на хартията се определя от особеностите в строежа на изходните компоненти, тяхното взаимодействие, ориентация и разпределение. Структурата до голяма степен определя потребителските характеристики на хартиения лист.

При изучаване структурата на хартията особено място заемат въпросите, изучаващи и микро- и макроструктурата ѝ. При изследване съвкупността от проблеми, свързани със структурата на различните видове хартия (свойства на изходните материали, разпределение на масата на влакната по повърхността на хартията, ориентацията на структурните компоненти и тяхното взаимодействие) се различават два подхода. Първият подход изучава микроструктурата на хартията (надмолекулната структура на влакната и характера на връзките на изходните компоненти на структурата на хартията). В областта на микроструктурата се отнасят въпроси, определящи термини като консолидация на листа (цялост, близост), а така също въпроси за ориентацията и взаимодействията в структурите на листа и фракционното разпределение на първичните структурни елементи, в това число и влакната по дебелината на хартията. Микроструктурата обуславя в значителна степен деформационните и оптичните ѝ свойства. Важно значение има микроструктурната повърхност на някои видове хартии, особено при такива за печат, ламиниране и метализиране. За взаимодействие и свързване на влакната важна роля играят връзките, обусловени от силите на триене и ван дер Ваалсовите сили. Микроструктурата характеризира ориентацията и фракционното разпределение на структурните компоненти в обема на хартията. Фракционното разпределение на влакната на компонентите по дебелината на хартията определя явления на филтрация при отливане и е

свързано със степента на фибриране, изходния фракционен състав и дължината на влакната, приемането на спомагателни вещества, типа на оборудване, режима на приготвяне и др. При ръчното отливане е характерно отсъствие на преимуществено ориентирани влакна, а малките влакна са съсредоточени в дебелината на листа по-надолу от средата му. За влакнестия лист, получен на кръглоситова машина е характерна ясно изразена ориентация на влакната в структурата на хартията.

Вторият подход изучава макроструктурата на хартията, чийто теоретичен анализ се основава на модел, отразяващ представите и хипотезите за структурните свойства на пространствено разположените решетки на хартията. Първият етап от статистическия анализ на структурата на хартията е представен като съвкупност от геометрично-идентични влакна и междувлакнести връзки, без да бъдат взети под внимание индивидуалните свойства на първичните структурни елементи и явленията на ориентация и флокулация. При анализа установен на база на експериментални факти, че в триизмерния лист хартия влакната са разположени в слоя едновременно по повърхността и затова той може да бъде представен като набор от няколко елементарни слоя, представляващи само размерите и дебелината, която не превишава два пъти дебелината на влакната. По този начин структурата на хартията се образува в резултат на сложни технологични процеси на подготовка на хартиената маса, последвано от пресуване, сушене и когато е необходимо – допълнително уплътняване (каландриране).

Основен компонент на хартията, както е известно, е целулозата. Всяка целулозна клетка има удължена, цилиндрична форма със съответна кухина и обвивка. Структурата на клетъчната стена има многослоен характер и включва: първична стена – P и вторична – S , с нейните подразделения – S_1 – външен, S_2 – среден и S_3 – вътрешен слой. Отделните

слоеве се различават помежду си по обем и по различна текстура, която е резултат от различното разположение на целулозните микрофибрили в тях. Първичната стена е значително по-малко реакционно способна, отколкото вторичната. Това оказва съществено влияние върху протичането на някои реакции независимо от това, че масата на първичната стена е само около 2,5-5% от масата на влакното. По химичен състав първичната стена се отличава от влакното като цяло по сравнително по-голямото съдържание на нецелулозни компоненти в нея (белтъчни вещества, пектинови вещества, восъци и др.). Характерната за влакнестите клетки спираловидна структура придава особено добри якостни свойства на природните влакна.

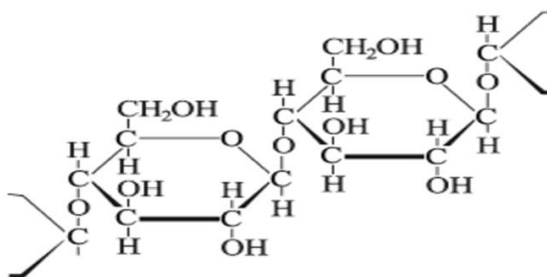
Предполага се известно различие в степента на полимеризация на целулозата в различните участъци на клетъчните стени: в първичната стена е около 1000-2000, а във вторичната 3000-5000. Степента на кристалност е съответно около 40-50% (*в първичната*) и около 70% във вторичната стена.

Произходът на влакното оказва голямо влияние върху неговата морфологична структура. Целулозните влакна в дървесината имат свои особености, които се определят от различната индивидуална функция, която имат неговите съставни елементи (различни видове влакнести клетки – трахеиди и сърцевидни лъчи в иглолистните дървесни видове, либроформни, съсъдести и паренхимни в широколистните видове и пр.).

От химична гледна точка целулозата е високо молекулно съединение, което се отнася към групата на полизахаридите. Макромолекулата ѝ е построена от многократно повтарящи се структурни звена – остатъци на β -*d*-глюкоза ($C_6H_{10}O_5$)_n. Числото *n*, или коефициентът на полимеризация, показва колко пъти структурното звено се повтаря в макромолекулата на целулозата и характеризира дължината

на молекулната верига и на молекулната ѝ маса. Коефициентът на полимеризация на целулозите с различен произход е различен. Например за дървесинната целулоза той е 3000, а за памучната – 12000, за ленената – 36000.

Връзката между отделните структурни звена се осъществява, чрез един гликозид-кислороден мост на първи въглероден атом на единия гликозид и кислородният атом при въглероден атом C₄ на съседното ядро. Структурната формула на целулозата е представена на Фигура 16.



Фигура. 16. Структурна формула на целулозата в хартията

По своята същност хартията е листов материал, състоящ се основно от растителни влакна, обработени и съединени в тънък лист, в който влакната са свързани помежду си с повърхностни сили на сцепление. Тя е хигроскопично, капилярно-поресто тяло с пропускливост по отношение на газове и течности и податливост на деформация и микробиологично разрушение. Отличава се с нееднороден състав на структурните елементи, което се определя от сложната изходна композиция, включваща влакна с различна природа, размери, форма, обработка, както и спомагателни вещества. Характеризира се с многобройни типове взаимодействия на компонентите, определящи наличието на възникващи между тях връзки в процеса на изготвяне на хартиения лист. Основните елементи и параметри на структурата на хартията определят сложният хетерогенен състав, който характеризира

наличието в състава на хартията както на сравнително дълги, така и на къси влакна с различен произход (растителен, минерален, синтетичен), а също така и на проклеиващи вещества и пълнители.

3.1. Основни положения на структурата

3.1.1. Особенности на структурата на хартията

По своята същност хартията е листов материал, състоящ се основно от растителни влакна, обработени и съединени в тънък лист, в който влакната са свързани помежду си с повърхностни сили на сцепление. Свойствата на хартията като основен носител на информация от миналото до днес, се определят главно от характеристиката на структурата ѝ.

Понятието структура като определящо взаимовръзката и взаиморазположението на съставните части, обуславящи строежа на материала (хартията), включва такива характеристики като: обем, размери, изотропия, тип на връзките на отделните структурни елементи, а така също влиянието на средата, в която се получава хартията. Предвид на това, структурата може да се разгледа като един вид свързващо звено между технологията на производство на хартията и нейните потребителски свойства.

Особеностите на структурата на хартията се определят преди всичко от нейния капилярно-порест колоиден строеж, обуславящ такива свойства на хартията, като: въздухопроницаемост, поглъщаща способност, хигроскопичност, линейна деформация при сравнително неголеми колебания на влажността, необратими изменения на свойствата при значителни механични въздействия и сушене.

Хартията се отличава с нееднороден състав на структурните елементи, което се определя от сложната изходна композиция, включваща влакна с различна природа, размери, форма, обработка, както

и спомагателни вещества. Структурата ѝ се характеризира с многобройни типове взаимодействия на компонентите, което определя наличие на възникващи между тях връзки в процеса на изготвяне на хартиения лист.

Съвременната теория за образуване на структурата на хартията, нейната здравина и други свойства, анализирайки хартията с различни методи като: физико-химичен, структурен, механичен дава следното обяснение по въпроса: в процеса на отделяне на водата от водната целулозна суспензия и нарастването на концентрацията, на определен етап се развиват коагулационни контакти между влакната и се образува пространствената мрежеста структура на хартията. Такава първична коагулация (структура) на хартията притежава определени механични свойства и представлява основа за нейния геометричен строеж. Тази структура е способна да се деформира при най-малки напрежения.

Отличителна способност на първичната коагулационна структура се явява свойството „*миксотропност*“, състоящо се в лесно разрушаване при механични въздействия и самовъзстановяване в състояние на покой. Обаче при механични напрежения, превишаващи пластичната здравина, деформацията се проявява като процес на пластично „*изтичане*“, при което едновременно непрекъснато се разрушават и възстановяват коагулационните контакти.

На даден етап от технологичния процес е характерна също така своеобразна висока еластичност, която се изразява в сравнително бавно развиващи се, но значителни по размер деформации с еластично последствие. Това последствие се изразява в определен диапазон на механичните натоварвания, обусловено е от ориентацията на структурната мрежа на влакната в посока на приложената сила и не се съпровожда с деформации на самите влакна. В този случай (при постоянна температура) модулът на еластичност (E_e) е пропорционален

само на обемната концентрация на влакната и се определя от силата на свързване на възникналите коагулационни контакти.

Образуването на първичната коагулационна структура на хартиения лист, вероятно допуска още определени геометрични изменения, свързани с преместване на масата на целулозните влакна и тяхната ориентация в листа. На този етап се подготвят условията на последващите образувания на трайните адхезионни и кохезионни сили на свързване между влакната. Получената първична структура на хартията се характеризира със слоесто-разместени влакна по дебелина на хартиения лист, предимно паралелно на неговата повърхност.

Процесът на последващо обезводняване може да се характеризира като коагулационно-структурно преплитане. Този тип структури се характеризират с образуване на повече интензивни сили на свързване между структурните елементи, чието пространствено разположение е образувано на предходния етап. Това взаимодействие се определя от силите на ван дер Ваалс и слабите сили на триене. Тези сили възникват между отделни атоми и затова са толкова малки, че дори в микроскопичния свят този изтънчен феномен не се среща често.

Производството на хартия е основано на разделянето на растителната суровина на части, с последващо свързване на определени части при съдействието на водата. За разкриване на произхождащите при това процеси, е необходимо да се има представа за връзките, съществуващи във веществата, свойствата на течностите и в частност на водата, както и да се познават механичните сили, показателите на здравина, характеристиките на движения и повърхностни явления.

Основни елементи и параметри на структурата на хартията:

- *сложен хетерогенен състав на елементите* – характеризират се с наличие в хартията на влакна с различен размер и произход (основно

растителни, по-рядко синтетични и минерални), пълнители, проклеиващи вещества, химични спомагателни средства (ХСС).

- *анизотропно разположение на елементите на структурата* по трите, взаимно перпендикулярни направления – машинно, напречно и по дебелина. Тази анизотропност на структурата се определя основно от метода на изготвяне на хартията и използваното оборудване. Тя оказва влияние на анизотропията на основните свойства на хартията.

- *капиларно-порест колоиден характер на структурата* – обуславя такива свойства като попиваща способност, въздухопропускливост, хигроскопичност, деформация на хартията при изменение на нейната влажност, необратими изменения на свойствата на хартията в резултат на сушенето.

- *наличие на сили на свързване между елементите на структурата на хартията*, което определя механичната якост и други свойства на хартията.

- *наличие на разностранност на структурата* за повечето от хартиите, т.е. разликата в свойствата от двете страни на хартиения лист. Това е основано не от анизотропията, а от разликите в релефа на повърхността на хартията. Ситовата страна на хартията обикновено е по-малко гладка (по-грапава) и по-пореста.

3.1.2. Образуване на структурата на хартията

Хартиената маса (суспензия) е система, притежаваща обратимо тиксотропно-коагулационна структура. Тази колоидна структура се състои от микроелементи (vlakна, частици пълнители, проклеиващи вещества, които си взаимодействат на голямо разстояние). При отводняване на хартиената суспензия върху ситото на хартиената машина концентрацията ѝ нараства. Между vlakната се установяват коагулационни контакти и се образува пространствената структура на

мокрия лист. Той притежава известна якост, определяща се от силите на сцепление между влакната и независеща от якостта на влакната. При малки натоварвания (при мокрия лист) в тази структура се наблюдава еластична деформация, обаче с нарастване на натоварването в структурата се проявяват тиксотропни свойства изразяващи се в това, че структурата под действието на механичните сили леко се разрушава, а при отстраняването им тя се възстановява.

Съществуващият механизъм на формиране, на хартиеното платно води до образуване на слоеста структура – влакната в листа са разположени главно успоредно на повърхността без да се преплитат с влакната, разположени в другата плоскост (в ситовата част). При уплътняване на хартиеното платно в пресовата и в сушилната част структурата на хартиеното платно от коагулационна преминава в структура на преплитане, в която действат силите на ван дер Ваалс и силите на триене. В процеса на сушене тази структура постепенно преминава в по-здрава адхезионна структура на срастване, в която основните сили между влакната са водородните връзки, а силите на триене достигат своя максимум особено при изготвяне на хартия от влакна с грапава повърхност.

Изушената хартия има вече нетиксотропна структура, т.е. структура необратимо разрушаваща се под действието на външни (механични) сили. Якостта на тази структура се определя не само от здравината на връзките между влакната, но и от здравината на самите влакна и равномерното им разпределение. Вида на използваните хартиени машини, основно определя структурата на изготвената хартия. При разглеждане на структурата на хартията е необходимо да различаваме макро- и микроструктура:

- *микроструктурата* изучава взаимното разположение и устройство на елементите на структурата на хартията, които могат да се различават само със специални методи и прибори. Тук се включва надмолекулната структура на влакната, характера на връзките между тях. От нея до голяма степен се определят якостните и деформационни свойства на хартията;

- *макроструктурата* изучава строежа и агрегирането на вторичните елементи в пространствената структура на хартията и разпределението на влакната в обема и на повърхността на хартиения лист, които са видими с обикновено око.

3.1.3. Структура на повърхността – гладкост на хартията

Структурата на повърхността на хартията е важен фактор определящ много свойства на хартията, най-вече нейните печатни свойства. Тя определя способността на хартията да е носител на печатни изображения. Качеството на отпечатъка (графичната точност на възпроизвеждане) в значителна степен зависи от контакта на хартията с печатната форма. Ако има неравности на повърхнината този контакт ще се наруши и отпечатъка няма да е пълен.

Козаровидски, разделя неравностите на повърхността на хартията на два вида:

- статистически неравномерно разпределение на неравностите;
- систематически неравности, наречено вълнистост.

И двата вида могат да бъдат микро- и макро неравности:

- микронеравности – те са свързани с първичните елементи на структурата – влакна, фибрили, микрофибрили, отделни частици пълнител и други компоненти, непревишаващи 1 mm. Микроструктурата е свързана с гладкостта на хартията.

- макронеравности – те са свързани с вторичните елементи на хартията (нееднородност на дебелина на листа, натрупвания на влакна и снопчета). Тези вторични елементи са резултат от групирането на първичните елементи при формиране на хартията и определят макроструктурата ѝ, като нейн изразител е прогледа на хартията. Макронеравностите са основните причини за облачен проглед на хартията, което е сериозен дефект. Вълнистостта на повърхността винаги е свързана с макронеравностите от систематичен порядък. Например, маркировката на хартията, която се явява следствие на ситата и филца. Макровълнистостта в хартията е свързана с макронеравностите вследствие на водния знак и релефа на хартиите със специално предназначение, което означава разлики в дебелината на хартията.

За оценка на ефективната площ на контакта на печатната форма с хартията и на разрешаващата способност на повърхността се различават две понятия:

- гладкост (грапавост) – характеризира основно нейната микроструктура. При гладката структура отсъстват макронеравности.

- равнинност – характеризира вторичната структура на хартията, нейната макронееднородност. Когато има равна хартия съхранено е общото ниво на повърхността.

Видове неравности на повърхността на структурата:

- равна грапава повърхност, има макронеравности;
- равна гладка повърхност, няма неравности;
- неравна грапава повърхност, има микро- и макронеравности;
- неравна гладка повърхност, има макронеравности.

Най-важните технологични изисквания към качеството на повърхността на хартията като носител на печатното изображение се явява еднородността на нейната макроструктура (равномерен проглед) и

високо развита микроструктура. Обобщената характеристика на релефа на повърхността без различаване на микро- и макронеравности, условно се нарича гладкост.

За определяне на гладкостта се използват стандартни уреди:

Апарат на Бек (s) – най-използвания апарат е този на Бек. Метода се състои в определяне на времето за преминаване на въздуха между полирана стъклена повърхност и притисната към нея изпитвана хартия. Колкото е по-гладка хартията и колкото по-плътно тя приляга към стъклото, толкова по-голямо време е необходимо за преминаване на дадения обем въздух между неравностите на повърхността. Гладкостта се изразява с времето, в секунди, необходимо за преминаването на 10 mL въздух при среден вакуум в системата 380 mm Hg стълб.

Апарат на Бендстен – апарат, работещ на принципа на пневматиката. Изпитваната повърхност на хартията се притиска към тънкостенен съд (шише). Този метод дава по-правилна характеристика, тъй като при контакт на хартията с плоската повърхност не се отчита влиянието на изолирани изпъкналости. При него се измерва обема на въздуха преминал между хартията за една минута (mL/min).

При 40 mL/min хартията е по-гладка от тази с показание 400 mL/min.

3.2. Свойства на структурата на хартията

3.2.1. Порестост на хартията

Порестостта характеризира структурата на хартията и определя редица нейни свойства – въздухопроницаемост, филтруваща и поглъщаща способност по отношение на водата и др. течности, разтвори, емулсии в това число и на печатарски мастила. Порестостта на хартията представлява отношението на обема на порите на хартията към общия обем на хартията:

$$W = \frac{V_n}{V} \cdot 100, \%$$

V_n – обем на порите; V – общия обем на хартията.

При това се отчита общия обем на порите, включващ макропорите (порите между влакната) и микропорите (порите във влакната). Ориентировъчно за порестостта се съди по обемната маса (плътността). Обемната маса представлява отношението на масата на 1 m^2 хартия към нейната дебелина (kg/m^3). Пухкавостта на хартията, се нарича също и специфичен обем и се явява обратна величина на плътността (m^3/kg). Обемната маса варира от $500\text{-}1000 \text{ kg/m}^3$. Порестостта може да се измери чрез капилярното налягане, въздухопропускливостта и чрез определено съпротивление на хартията по отношение преминаващ поток вода.

3.2.2. Проглед на хартията

Той характеризира степента на еднородност на нейната структура, т.е. степента на равномерното разпределение в нея на влакната. За прогледа се съди при наблюдаване на хартията на проходяща (преминаваща) светлина, при което се вижда оптичестката еднородност на хартията.

Облачен проглед – това е наличието в хартията на светли и тъмни места, свидетелства за неравномерното разпределение на влакната и неравномерната ѝ дебелина. Хартията със силен облачен проглед е съвсем нееднородна и е с ниско качество. Има вероятност влажността също да не е равномерна. Хартията с облачен проглед, неравномерно възприема печатарските мастила. Колкото е по-дебела хартията, толкова по-лесно тя се изготвя с равномерен проглед. За проглед може да се говори при хартия с маса до 150 g/m^2 . При равномерен проглед хартията е оптичестки еднородна. При каландриране на хартия с облачен проглед

дефектите се засилват (стават като по-тъмни петна). За контрол на структурата на хартията се използват оптически методи.

4. Състав на хартията

Освен влакнести материали в състава на различните видове хартии се включват – пълнители, проклеиващи вещества, различни видове консерванти, багрила и пигменти, глицерин, гликол, оптически избелители.

4.1. Пълнители

Пълнителите са вещества от минерален произход, които представляват пигмент с висока белота, като каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), талк ($\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{OH}$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бариев сулфат (BaSO_4), титанов диоксид (TiO_2), цинков оксид (ZnO), варовик и др. Те оказват влияние върху свойствата на хартията, като я правят равна, гладка, непрозрачна, пластична и капилярна, увеличават нейната белота. Пълнителите с алкален характер оказват благоприятно влияние върху дълготрайността на хартията. Установено е, че каолинът и CaCO_3 понижават киселинността на хартията и служат като буфер и стабилизатор на процеса на стареене. TiO_2 действа каталитично при въздействието на светлината, който ускорява стареенето на хартията. Използването на каолина в качеството на пълнител не ускорява стареенето на хартията. Това налага пълнителите да се включват в състава на хартията в такова количество, че да не понижават значително нейните механични показатели, т.е. хартията трябва да притежава достатъчно голям запас от потенциална механична здравина, тъй като този показател намалява в процеса на стареене на хартията. Разширява се приложението на CaCO_3 като пълнител вместо традиционния каолин. Освен важната му буферна функция, неговото предимство е и ниската му цена, неограниченото му присъствие на пазара, в голямата степен на

белота – до 96% срещу 82-84% на каолина. Като цяло като ефективни пълнители, допринасящи за повишаване устойчивостта на хартията към стареене е необходимо да се отбележат CaCO_3 , каолин, талк, гипс и различни полимерни дисперсии, нишесте и поливинилацетат. Понякога, чрез пълнителите се внасят и вредни съставки в хартията. Така например с недобре промит каолин се внася железен оксид (Fe_2O_3), който впоследствие води до корозиране на хартиения лист. Пълнителите понижават механичната здравина на хартиите, поради което количеството им е ограничено в композиционния състав на хартията, предназначена за използване и съхранение в продължителен период от време.

4.2. Проклейващи вещества

Проклейващите вещества влизат в композиционния състав на хартията. Те спомагат за премахване на естествената хигроскопичност на целулозните влакна и придават пригодност за писане и печат. Проклейващите вещества, които се използват в хартиените технологии са: колофонов клей, нишесте, алкилкетил димери, парафинови емулсии, органосилициеви полимери и др. Проклейването е най-добре да се извършва в неутрална или слабо алкална среда. Киселата среда оказва неблагоприятно действие върху дълготрайността на хартията. Забелязана е обща тенденция, открита в библиотечните архиви, че всички хартии, получени в началото на XIX в., непосредствено след откриване на колофоновото проклеяване в маса са засегнати от процеси на стареене. Очевидно причината е в доминирането на киселинното проклеяване и въобще на киселото получаване на хартия. Известно е, че повишената киселинност на водния извлек на хартията (изразена в единици рН), е един от основните фактори, предизвикващи ускорено стареене на хартията. Ниското значение на рН на средата на проклеяните видове

хартия е обусловено на първо място от $Al_2(SO_4)_3$, който обикновено се използва при проклеиване на хартията с колофонов клей. Използването на дървесинна маса, както и на киселото проклеиване в присъствието на $Al_2(SO_4)_3$, водят до влошено качество по отношение на дълготрайността на хартиите. Проклеиването в кисела среда е „бомба със закъснител“ в архивите и библиотеките. Осъществяването на неутрално проклеиване, често комбинирано с $CaCO_3$, действа положително и на стабилността на белотата. Хартии, обработени с неорганични пигменти са по-устойчиви. Проклеиващите вещества на база димера на алкилкетена и вещества, придаващи влагоустойчивост на база полиамид-, полиамин-, епихлорхидрин, както и някои нови смоли, намаляват пожълтяването. Тъй като проклеиването на хартията с колофонов клей, с използване на $Al_2(SO_4)_3$ усилва деструкцията на целулозата, днес е вече напълно ясно, че хартии с голяма дълготрайност трябва да се произвеждат, респективно да се проклеиват в неутрална или слабо алкална област, в маса или повърхностно.

За неутрална и слабоалкална среда се използват различни проклеиващи вещества, като процесът протича при $pH=7-8$. Използват се мономерни синтетични проклеиващи вещества, които съдържат в молекулата си хидрофобна част и реакционоспособна хидрофилна част. Тяхната реакционоспособност се дължи на двойната връзка с кислорода, като реагират с водата, алкохолите и други химични съединения. Най-разпространени са алкенилянтарните анхидриди (ASA) и алкилкетендимерите (AKD). Предимства на проклеиването с тях е, че са високоефективни, не изискват фиксиращо вещество ($Al_2(SO_4)_3$) и са с нисък разход (~ 0,1-0,5%). Недостатък е ниската им трайност и трудното достигане на различна степен на проклеиване.

4.3. Оптически избелители

Оптическите избелители са сложни органични съединения с молекулна структура, подобна на тази на багрилата, но без способност да придават цвят. Тези вещества абсорбират невидимите UV-лъчи от слънчевата светлина и ги преобразуват във видимо синьо-виолетово излъчване. То се добавя към отразената част от светлината, падаща върху хартията и се получава оптичен ефект на по-висока белота.

5. Свойства на хартията

Хартията се характеризира с комплекс от свойства, които определят нейното предназначение. Познаването на свойствата ѝ позволява рационалното ѝ използване, т.е. да се познава и управлява поведението ѝ при употреба и по-нататъшното ѝ преработване. Свойствата на хартията могат да бъдат физични, химични и микробиологични. Те могат да обособят следните групи:

- *състав на хартията* – вид влакнест материал, пепел, влага, различни добавки;

- *структурно-размерни свойства* – формат, маса на хартията, дебелина, направление (машинно и напречно), двустранност, обемна маса (плътност) – g/cm^3 , въздухопропускливост, гладкост (структура на повърхността на хартията), проглед;

- *физико-механични свойства* – съпротивление на скъсване при опън (дължина на скъсване), съпротивление на спукване, съпротивление на раздиране, двойни прегъвания;

- *деформационни свойства* – мекота, твърдост на огъване, твърдост при натиск (на смачкване), удължение при скъсване;

- *капилярно-хигроскопични свойства* – степен на проклеиване (може да се определи по щриховия метод, чрез капилярно поглъщателна

способност (Клем) и водопоглъщане по Коб 60), линейна деформация при навлажняване, поглъщаща способност (не само за вода);

- *оптични свойства* – белота, цвят, непрозрачност, светлопроницаемост, гланц;

- *химични свойства* – съдържание на α -целулоза, рН на хартията (рН на воден извлек), съдържание на аниони и катиони;

- *електрични свойства*;

- *печатни свойства* – свойството да се печата върху хартията (печатопригодност и печатопроходимост);

- *специални свойства* – бариерни свойства (маслоустойчивост, бактерицидност, влагоустойчивост), дълготрайност, термоустойчивост, огнеустойчивост.

Повечето от свойствата на хартията зависят от влагата и температурата на въздуха и затова те се определят при стандартни условия.

5.1. Физико-механични свойства на хартията

Те са едни от основните и най-важни свойства на хартията. Според предназначението си хартията трябва да отговаря на определени свойства. Не за всички хартии се изисква висока якост. Тя е особено важна за опаковъчните хартии. Вестникарската и цигарената хартия изискват също висока якост, защото машините за печат при тях са високоскоростни. Основни фактори, които оказват влияние върху формирането на физико-механичните свойства на хартията се отнасят условно към две основни групи:

- определят се от свойствата на изходния влакнест материал, т.е. от какво се прави хартията. Към тази група се отнася якостта и дължината на влакната, степента на фибрилност на влакнестия материал, химичния състав на влакната.

- определят се от условията при които протича технологичния процес при производството на хартия, т.е. къде и как се прави хартията. Към тях се отнасят условията за подготовка на масата и формирането на хартиеният лист на ситото на хартиената машина, пресите, режим на сушене и каландриране и допълнително обработване на хартията.

Всички тези променливи фактори могат да се формират в три основни главни фактора, от които зависят физико-механичните свойства, а те са:

- силите на свързване между влакната в хартиения лист и повърхността върху която те действат. Зависят от вида на влакнестия материал и от степента на размилане.

- размера, еластичността, якостта на влакната – те зависят от природата на влакнестия материал и от степента на размилане.

- разпределението на влакната в хартиеният лист зависи от размера на влакната и от хартиената машина.

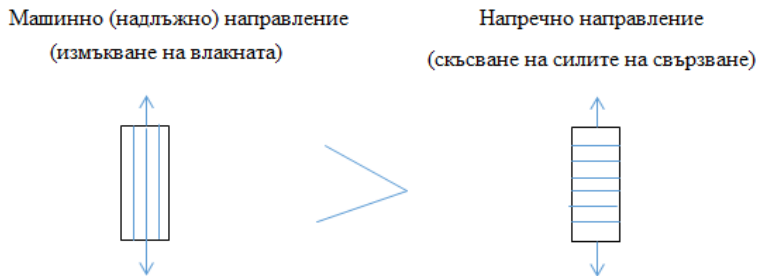
5.1.1. Съпротивление на скъсване (скъсване при опън)

Определя се на динамометър, поставя се лентичка с ширина $l = 15$ mm и се измерва силата, при която се къса лентата. Силата при която се къса лентата се дава в N . Съпротивлението на скъсване може да се изрази:

- чрез силата на скъсване, която варира в граници 10 до 100 N

- чрез дължината на скъсване, която се изразява в метри (1000 до 10000 m)

- чрез индекс на скъсване ($N.m/g$) - той представлява силата на скъсване в нютони отнесена спрямо масата на хартията и ширината на лентата.



Влиянието на трите фактора върху този показател са следните - якостта на скъсване при опън зависи преди всичко от силите на свързване между влакната и по-малко от дължината и якостта на влакната. Хартията е анизотропна има машино и напречно направление. В машинно направление, дължината на скъсване е по-голяма от тази в напречно направление. Машинното направление се получава в резултат от движението на ситото. Счита се за неправилно дължината на скъсване да се изразява като средно аритметична стойност в напречно и надлъжно направление на хартиения лист. Известно, е че както при голяма така и при малка разлика в стойностите на дължината на скъсване в двете направления, може да се получи една и съща средна дължина, която няма да съответства на еднаква якост на двата образца. Дължината на скъсване или съпротивлението на опън зависи от дължината на влакната по следния начин - $l^{0,5}$.

5.1.2. Съпротивление на спукване

Много важен показател за опаковъчните хартии. Отчита се налягането при което хартията се пука (kg/cm^2), представлява абсолютното съпротивление на спукване (kg/m^2). $0,1 = \text{MPa}$ (в система SI). Друг начин за изразяване – относително съпротивление на спукване – показва стойността на този показател за хартия с маса = 100 g/cm^2 .

$$R^{oin} = \frac{(MPa \cdot 100)}{g}$$

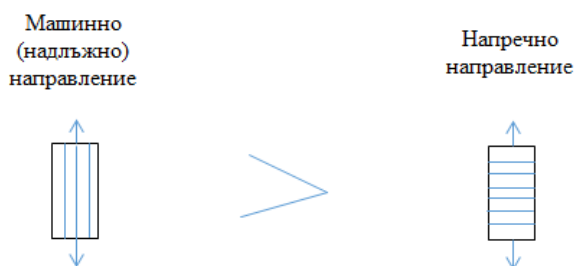
g – масата на изпитваната хартия.

$$\text{Индекс на спукване} = \frac{\text{MPa} \cdot 1000}{g}, \text{ kPa} \cdot \text{m}^2 / g$$

Съпротивлението на спукване зависи от дължината на влакната и на силите на свързване между тях. Наличието на дълговлакнеста целулоза способства за увеличаването на този показател. С повишаване степента на размилане се повишава и съпротивлението на спукване. Съпротивлението на спукване е пропорционално на дължината на влакната по следния начин l^1 .

5.1.3. Съпротивление на огъване

То се изразява в броя на двойните прегъвания на хартията. Дименсията е брой. Важен показател е за опаковъчните хартии, за хартиите за печат на документи, банкноти и подвързии. Съпротивлението на хартията на огъване зависи в по-голяма степен от дължината, якостта и еластичността на влакната и по-слабо от силите на свързване между тях.

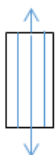


5.1.4. Съпротивление на раздиране

Изразява се със силата, която предизвиква по нататъшното раздиране на определена дължина на изпитвания хартиен образец, който е получил началното разкъсване от ножа на апарата (апарат на Елмендорф). Съпротивлението на раздиране зависи преди всичко от дължината и якостта на отделните влакна и в минимално количество от силите на свързване между влакната. Този показател се влияе от

структурата на самата хартия.

Машинно (надлъжно) направление



Напречно направление



В напречно направление съпротивлението на раздиране е по-голямо от това в машинно направление.

Всички фактори водещи до увеличаване на порестостта на хартията, спомага за нарастването на R на раздиране. То характеризира динамичната якост на хартията и зависи преди всичко от структурата на хартията, маса, плътност, ориентация на влакната и от свойствата на влакната. Силите на свързване имат по-малко значение. На апарата се отчита силата, при която се раздира определена дължина на хартията.

$$R^{otn} = \frac{(N \cdot 100)}{g}, N$$

$$\text{Индекс на раздиране} = \frac{N \cdot 1000}{g}, \frac{mN / m^2}{g}$$

Влияние на размилането върху свойствата на хартията – с увеличаване степента на размилане, до определени граници (в първия стадий на размилане) протича по-интензивно образуване на силите на свързване, отколкото насичане (скъсване) на влакната и за това всички физико-механични показатели се подобряват. След това настъпва момент, когато образуването на междувлакнестите сили не може да компенсира отрицателния ефект от силното насичане на влакната. За това понататъшното повишение на степента на размилане води до влошаване на физикомеханичните свойства т.е. имаме прекомерно скъсване при степен на размилане над 50-60°SR. Съществува оптимална степен на

размилане при различните видове хартии.

*показатели в зависимост от силите на свързване:

$$L_{\text{скъсване}} > L_{\text{спукване}} > L_{\text{раздиране}}$$

*показатели в зависимост от дължината на влакната:

$$R_{\text{раздиране}} > R_{\text{спукване}} > R_{\text{скъсване}}$$

5.2. Капилярно- хигроскопични свойства

5.2.1. Хигроскопичност на хартията

Хартията е капилярно-поресто тяло. Тя има висока хигроскопичност (свойство свързано със абсорбция на водни пари). Поставена в среда с въздух, с висока относителна влажност, вследствие на хигроскопичността ѝ, т.е. има висока абсорбционна способност по отношение на влагата тя се навлажнява. В резултат от проникването на молекулните слоеве вода връзките между влакната в хартията се разхлабват. Хартията става по-мека и деформируема. Абсолютно сухата хартия в резултат на крехкостта на пресушените влакна се отличава със сравнително не висока механична якост (особено двойните прегъвания). С повишаване на влагосъдържанието влакната придобиват гъвкавост и се подобрява якостта. Тази зависимост е в сила до някои оптимални стойности на влажността. Има относителна влажност, при която хартията е с най-висока якост. На определена влажност на въздуха съответства определена влажност на хартията. якост на влакната съответства определена влажност на хартията.

Графичната зависимост между равновесното влагосъдържание на хартията и относителната влажност на околния въздух се нарича адсорбционна изотерма в случая, в който хартията приема влага от околния въздух до достигане на равновесие и десорбционната изотерма, когато тя отдава влага на околния въздух. Изотермите на адсорбция и десорбция на хартията съвпадат само в две точки при $r = 0$ и $r = 1$ (100%).

При всички други междинни стойности тези изотерми не съвпадат, т.е. има хистерезис.

5.2.2. Видове влага в хартията съобразно начина на свързване

- *химична (стехиометрична) влага* – присъства винаги и по никакъв начин не може да се отстрани.

- *физико–химична влага* – тя е два вида: абсорбционна и осмотична – дължи се на повърхностното напрежение;

- *механична влага* – тя също е два вида – капилярна и влага на омокряне още в хартиената машина;

- *хигроскопична влага* – тя е свързана с влакната по физико-механичен начин и частично механичен и е абсорбционна осмотична капилярна. Когато влажността на въздуха е по-ниска влагата се адсорбира по физико-механичен път. При висока влажност на въздуха хартията може да приеме и капилярна влага. Количеството на хидроскопичната влага в хартията се определя освен от атмосферните условия (влажност на въздуха) още и от степента на хигроскопичност на влакнестите материали и големината на вътрешната повърхност на хартията.

- *равновесна влажност* – това е тази влага на хартията, която ще се получи при престояване на хартията на въздуха. Равновесната влага на хартията зависи от външните условия, но и от вида на хартията (от вида на влакнестия материал).

а) вида на влакнестия материал – дървесинната маса повишава равновесната влажност. Дървесинната маса не е по-хидрофилна, но обуславя по-висока хигроскопичност поради по-порестата структура на хартията. Най-масовата хартия за печат (вестникарската) е с високо съдържание на дървесинна маса и е с най–голяма равновесна влажност в

сравнение с другите хартии. Съдържанието на памучни влакна намалява равновесната влажност.

б) *съдържание на хемицелулози* – те повишават равновесната влага. Хемицелулозите имат повишена способност да абсорбират водни пари.

в) *съдържание на пълнител* – от значение е неговия вид и количество. Увеличеното съдържание на пълнител намалява равновесната влага, защото растителните влакна са много по-хигроскопични от минералния пълнител. В случая причината не е в структурата.

г) *степен на размилане на влакнестия материал* – с увеличаването и равновесната влажност нараства, но малко.

д) *структура (гладкост) на повърхността на хартията* – с увеличаване гладкостта на хартията се намалява равновесната влажност (влагата трудно прониква през повърхността). Пигментното покритие също обуславя по-ниската равновесна влажност. При каландриране настъпват частични изменения в капилярната структура, при което проникването на парите в хартията се затруднява.

5.2.3. Климатизиране и кондициониране на хартията

Тези термини се използват във връзка с влажността на хартията:

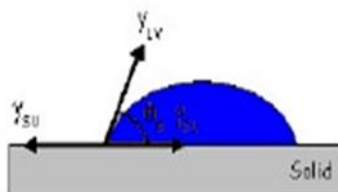
- *климатизиране* – това е процес на достатъчно дълго съхранение (задържане) на хартията в атмосферата на помещенията, в които ще се използва за печат с цел достигане в хартията на равновесие с относителната влажност на въздуха. Ако не се направи то може върху повърхността на хартията да кондензира влага и да се получи изкорубване. Прието е хартията за печат да е с влажност 8%.

- *кондициониране* – това е процес на предаване на хартията на определена или необходима влажност, която може да е различна от

равновесната, тъй като относителната влажност на въздуха и неговата температура значително влияят на влагосъдържанието на хартията, а от там и на свойствата ѝ (физико-механични и деформационни), необходимо е основните показатели да се определят при стандартни условия ($T=23^{\circ}\text{C}$ с $\varphi =50-2\%$)

5.2.4. Омокряне на хартията

За омокряне говорим, когато има контакт между хартията и течността (вода, мастило, лепило, лак и др). При допир първото открояващо се явление е омокрянето. Омокрянето е физико-химично явление, което се обяснява с възникването на повърхностно напрежение на границата на всяка двойка от различните среди (фази).



Допирателната $\sigma_{1,2}$ образува с повърхността на твърдото тяло в точката на допиране на трите фази ъгъл на омокряне тита (θ). Той е количествена оценка за омокрянето и мярка за стойностите му: при $\theta < 90^{\circ}$ – омокряне; при $\theta = 0^{\circ}$ – пълно омокряне; при $\theta = 180^{\circ}$ – неомокряне/

Върху капката действат много сили – дисперсионни (разделящи), индукционни (привличащи) и ориентационни. Когато хартията е непроклеяна тя се омокря добре от водата и водните разтвори, а при проклеяната хартия повърхността е частично хидрофобизирана и имаме условие за неомокряне. Течностите могат да бъдат полярни (вода) или неполярни (масло и органични разтворители). Последните влизат в състава на свързващите вещества в мастилата. Привличането на неполярните молекули към ОН групите на целулозата макар и по-слабо в сравнение с водата е по-силно в сравнение с притеглянето на

неполярните групи една към друга. Следователно течностите омекват хартията по-добре, колкото е по-слабо взаимодействието между техните молекули, т.е. силите на адхезия са по-големи от кохезионите сили на течността. Винаги омекването е по-добро при по-висока температура и по-малка разлика между полярността на твърдото тяло и течността.

5.3. Погълщателна и филтруваща способност на хартията. **Влажност и статично електричество**

5.3.1. Погълщателна способност на хартията

Това е етап след омекването на хартията. Не винаги тези процеси могат да се разделят, защото протичат почти едновременно. Много видове хартии е необходимо да имат повишена погълщателна способност. Например филтърните хартии, хартии основи за пергамент, санитарно-хигиенни и др. Погълщателната способност е от голямо значение при печат (поглъщане на мастилото), при залепване (поглъщане на лепилото). Погълщателната способност е проникване на течност в поресто тяло (хартията) под действието на капилярно налягане, което при омекване има положителен знак, ако нямаме омекване, то налягането е със знак минус и следователно нямаме поглъщане. Способността на хартията да поглъща течност зависи от: свойствата на самата хартия, свойствата на течността, а също и от взаимната връзка между свойствата на течността и хартията. Течностите добре омекват хартията, която има хидрофилни свойства, но не проникват в хартии с хидрофобизирана повърхност. Обработването с ПАВ ускорява пропиването на водата в хартията. Върху погълщателната способност на хартията оказва влияние посоката на проникване на течността – в направление успоредно на повърхността на хартията проникването е по-добро, отколкото в перпендикулярно направление (дълбочина). В машинно направление пропиването е по-лесно отколкото в напречно.

Свойства на течността влияещи на поглъщателната способност на хартията:

- способността на течността да предизвиква набъбване на влакната в резултат на което се изменя капилярната структура на листа. Това се отнася за полярните течности.

- наличието или отсъствието на разтворени или суспендирани вещества в течността - те оказват влияние на скоростта на движение по капилярите.

- рН на течността – от него зависи набъбването на влакната. При по-високо рН имаме по-добро набъбване.

- вискозитет на течността – при висок вискозитет имаме по-бавно проникване на течността.

Свойства на хартията, които влияят на поглъщащата способност

- структура (плътна или пореста) – поглъщателната способност е по-висока при хартии с по-ниска обемна маса (плътност), т.е. по-порести и по-пухкави.

- съдържание на α -целулоза и хемицелулози – влакнести материали с по-високо съдържание на α -целулоза и ниско съдържание на хемицелулози имат по- висока поглъщателна способност. Филтърната хартия съдържа 99% α -целулоза.

- *степен на размилане* – при по-висока степен на размилане се получава хартия с висока плътност и ниска поглъщателна способност.

- *характер на размилането* – за да има хартията добра попиваща способност тя трябва да е произведена от целулоза, която да е минимално фибрирана, т.е. да има насечено размилане. Ако е мазно има добро фибриране и ниска поглъщателната способност.

- *вид на целулозата* – хартията от иглолистна сулфитна целулоза поглъща по-добре от хартията от иглолистна сулфатна целулоза.

- *режим на пресуване и сушене* – при режим с минимално уплътняване и интензивно сушене се получава пореста хартия, която има по-голяма поглъщателна способност.

- *съдържание и вид пълнител* – повишаването на съдържанието на пълнител повишава поглъщателната способност поради увеличаване на междувлакнестото проникване за сметка на увеличаването на размера на порите, чрез пълнителя се осигурява необходимата поглъщателна способност за печат в определени граници.

Поглъщателната способност се определя като: капилярна (по Клем) – по-висока в машинно направление; обемна и повърхностна (водопоглъщане по Коб).

5.3.2. Филтруваща способност

Това е способността през хартията да преминава течност с определена скорост. Независимо от предназначението филтърната хартия трябва да има еднородна структура, малко съпротивление при изтичане (протичане) на филтруващите продукти и максимална задържаща способност към частиците. Установено, е че филтърната хартия не трябва да има плътност над $0,5 \text{ g/cm}^3$, защото се влошава ефективността на филтруването, нараства хидравличното съпротивление при незначително подобряване ефекта на филтруване.

5.3.3. Влажност на хартията и статично електричество

Влажността на хартията определя и появата на статично електричество. Пресушената хартия с влажност по-малка от 4% е диелектрик. Когато хартията се трие в машинните части на повърхността ѝ се натрупва статично електричество, което затруднява печатния процес. Получава се слепване или отблъскване на листата, прилепване към

частите на машината, възможно е получаване на искри. Преодоляването на статичното електричество става чрез климатизиране, увеличаване на влагата на хартията от 6-8%. Това става чрез увеличаване на влажността на въздуха в помещението. При влажност над 6-7% проблема е премахнат - зарядите се отвеждат в земята. Освен това след машината има устройство за неутрализиране на статичното електричество.

5.4. Деформационни свойства на хартията

5.4.1. Еластичност

Това е способността на хартията подложена на деформация, след прекратяване на действието на напрежението предизвикващо деформация, да възстанови първоначалното си състояние. По такъв начин еластичността представлява способността на телата да изпитват обратими деформации. Идеалното еластично твърдо тяло при прилагане на натоварване в съответствие със закона на Хук мигновено се деформира до величина правопрпорционална на натоварването и при отстраняването му възвръща първоначалния си размер.

Граница на еластичност – това е максималното напрежение (натоварване), което може да издържи тялото и след което може да си възвърне формата.

5.4.2. Пластичност

Свойството на твърдите тела и на някои вискозни течности и дисперсни системи да заемат определена форма под влияние на напрежение без да се разрушават и неопределено дълго време да запазят тази форма. Това означава, че пластичните тела изпитват остатъчна деформация.

Хартията не е идеално еластично и идеално пластично тяло. Тя има еластични и пластични свойства (нар. реологични) в зависимост от предназначението ѝ. Реологията установява връзката между напрежение

и деформация като отчита фактора време. Различните видове хартии имат различни свойства. Повишена еластичност трябва да притежава хартията използвана за набивка на валове, хартиените валове на каландъра, а така също хартиите и картоните предназначени за опаковки включително хартията за торби. Хартията основа за преговане трябва да се отличава със пластичност тъй като полученият релеф трябва да се съхрани на повърхността ѝ. Не всички хартии за печат са със еднаква еластичност и пластичност. Това се определя от вида на печата. Най-голяма еластичност притежават влакната на памука, а най-голяма пластичност влакната на сламената целулоза. Влакната на сулфатната целулоза са по-еластични от тези на сулфитната. На неизбелената са по-еластични от избелената целулоза. Хартията по природа е еласто-пластична, защото растителните влакна са еластични, а в зависимост от връзката им в листа се получава пластичност в различна степен. Еластичността зависи от влагата. Да разгледаме как се променят еласто-пластичните свойства на хартията. Влажната хартия в ситовата част може да се разглежда като коагулационна структура, която под действието на не големи напрежения се деформира еластично. С повишаване на напрежението тази структура придобива тиксотропни свойства, тя леко се разрушава под действието на механичните сили, но след това се възстановява след отстраняването им проявявайки висока еластичност. Сухата хартия има необратимо разрушаваща се нетиксотропна структура с ясно изразени якостни свойства. Ако върху хартиената лента действа нарастваща сила и се построи зависимост деформация (относително удължение) – сила на натоварване (напрежение), то първоначално хартията се отнася като еластично тяло съгласна закона на Хук. Началният участък на кривата е проволинеен, а в последствие се проявяват пластичните свойства на хартията и зависимостта придобива вид на крива. Когато натоварването

е над границата на еластичност деформацията започва да става пластична. Пределът на якостта зависи от времето и температурата, при продължително действие на силата върху тялото се понижава предела на якостта поради умора на материала, а краткотрайното натоварване го повишава.

5.4.3. Зависимост на еласто-пластичните свойства от състава на хартията

- *обемна маса (плътност)* – хартията с повишена обемна маса има голяма еластичност в сравнение с пухкавата хартия. В пухкавата хартия преобладават пластичните свойства.

- *влага* – при навлажняване хартията губи еластичните свойства, водата я пластифицира. Нараства способността на хартията да се удължава, но намаляват еластичните ѝ свойства и пределът на якост.

- *пълнител* – с увеличаване на съдържанието пълнителят в хартията нараства общата сумарна деформация.

5.4.4. Релаксация на напрежението

Това е намаляване с времето на напрежението в хартията след отстраняване на деформиращото усилие. Хартия с висока скорост на релаксация на напрежението ще се къса по-късно. За да бъде хартията с висока скорост на релаксация трябва структурата ѝ да е равномерна. За някои видове хартии това е много важно свойство например хартиените торби за цимент. При хартията за печат това зависи от скоростта на печатната машина.

5.4.5. Удължение на хартията преди скъсване

То характеризира способността на хартията да се разтяга при натоварване без да се къса. Понякога характеристиката на хартията по отношение на удължението преди скъсване се явява по-важна от регламентираното съпротивление на скъсване. Този показател е особено

важен за опаковъчните хартии, хартиите за торби, хартиите и картоните за щанцовани изделия. За вестникарската хартия е също от значение повишеното удължение при неголямо натоворване. На показателя относително удължение на хартията оказват влияние следните фактори:

- дължината на влакната от които е изготвена хартията – по-голяма дължина – по-голямо относително удължение. Хартията за торби се произвежда от 100% иглолистна целулоза.

- гъвкавост на влакната – по-голяма гъвкавост по-голямо относително удължение.

- сили на свързване между влакната – повече сили на свързване по-голямо относително удължение.

- *влажност* – с увеличаването ѝ удължението нараства, защото се увеличава еластичността. По-високото навлажняване на хартията се отразява вече отрицателно на показателя тъй като силите на свързване между влакната в хартията се толкова слаби, че тя не може да се противопостави на приложената към нея сила. Веднага настъпва скъсване без забележимо удължение. Удължението на хартията в значителна степен зависи от технологичния режим на нейното изготвяне и от конструктивните особености на хартиената машина. Хартиите за торби се произвеждат на определени машини. За да се повиши способността на хартията към удължение е необходимо в скоростите на отделните възли на хартиената машина да има малки разлики. Свиването на хартиеното платно при сушене трябва да бъде по възможност максимално. Това се постига при бавно сушене и при относително невисока температура на сушилната повърхност и минимално налягане. Значително се повишава относителното удължение на хартията при наличие на добавки, а другият начин е крепирането и микрокрепирането. Микрокрепира се хартията за торби, за салфетки и носни кърпи.

Стойностите за удължение в напречно направление са по-големи отколкото в машинно направление. При хартиите за печат удължението в напр. направление е от 2-3% , в машинно от 0,3-1%. При опаковъчните хартии удължението в напр. направление е от 2-6%. При крепираните хартии удължението в напр. направление е от 10%.

5.4.6. Твърдост на хартията

Това е съпротивлението което се оказва на деформациите възникващи под действието на външни сили. В зависимост от характера на приложената сила се различава: твърдост при смачкване - особено важна при печатните процеси (приложената сила е перпендикулярна на хартията) и твърдост при огъване – важна при преработвателните процеси (мери се силата или ъгъла на огъване). Лист хартия, който показва малък ъгъл на огъване е по-твърд. С увеличаване на междувлакнестите сили на свързване в хартията твърдостта се повишава и обратно с отслабване на междувлакнестите сили твърдостта намалява. При навлажняване на хартията с вода, а също и при въвеждане на пластификатори твърдостта се понижава в резултат на отслабване на междувлакнестите връзки. Твърдостта се характеризира с произведението:

$$T = E.l$$

E – модул на еластичност и инерционен момент (за листови материали е пропорционален на дебелината на хартията на трета степен). По дебелината хартия е по-твърда. Хартията с увеличена маса има по-голяма дебелина и по-голяма твърдост. При каландриране се намалява твърдостта на хартията поради намалена дебелина. За да се достигне максимална твърдост на хартията е необходимо произведението $E.l$ да достигне максимални стойности. За някои видове хартии (салфетки, кърпи за лице, нотна хартия, пергамент) повишаването на твърдостта е нежелателен, а

на картона за опаковки е необходимо. На твърдостта на хартията при огъване оказва влияние ориентацията на влакната в хартията в машинно направление съпротивлението на огъване е по-голямо в резултат на увеличената ориентация на влакната.

5.4.7. Мекота на хартията

Тя има значение при хартиите за печат. Мекотата на хартията способства за изравняване на повърхността при натиск. Мекотата се характеризира с изменението на гладкостта под налягане. Мекотата може да се определи по следната формула:

$$M = \frac{G_{ef}}{G}$$

G_{ef} – гладкост при определено налягане отговарящо на печатната машина. G – гладкост определена при стандартни условия (условията на апарата на Бек). Идеалният случай е висока гладкост и мекота (трудно се постига). При печат за предпочитане е по-гладката хартия, тъй като мекотата е условна, зависи от налягането. Апарата ППС измерва гладкостта при различни налягания. Факторите които влияят върху мекотата на хартията са:

- *навлажняването* – намаляват се силите на свързване в хартията
- *степен на размилане (CP)* – ниската CP осигурява по-малко сили на свързване.
- *видът на влакнестият материал* – трябва да се получи по-пухкава хартия с високо съдържание на α -целулоза.

5.4.8. Деформация на хартията при навлажняване

Линейната деформация при навлажняване е увеличаване на размера на навлажнения хартиен лист в двете направления изразена в процент по отношение на първоначалните размери на сухия лист. Това увеличаване е винаги по-голямо в напречно направление.

Остатъчна линейна деформация – след изсушаване листът може да не възстанови първоначалните си размери. Остатъчната линейна деформация може да бъде по-голяма, по-малка или равна на нула. Хартиите за печат трябва да имат минимална деформация при навлажняване. Линейната деформация в машинно напр. е по-малка от тази в напречно поради набъбването на влакната. Изменението на размера в напречно направление е по-голям. Пълтната хартия се деформира повече, а най-малко порестата. Пълнителят повишава порестостта на хартията и води до намаляване на деформацията ѝ, защото порите поемат част от набъбването на влакната и ефектът е по-малък. Линейната деформация на хартията зависи от вида на влакната от които тя е получена. Най-малка е деформацията при памучната целулоза (тя е алфа-целулоза и не набъбва), а най-голяма е при дървесните целулози. При проклеиването хартията се хидрофобизира и по-малко се влияе от влакната.

5.5. Оптични свойства на хартията

Оптичните свойства на хартията, а също и на влакнестите материали условно могат да се разделят на свойства свързани с: отразяване на светлината, белота, цвят, коефициент на яркост на отражението, гланц, пропускане на светлината – прозрачност и непрозрачност, светлопроницаемост, проглед. Към оптичните свойства могат да се отнесат и някои свързани с външния вид – онечиствания и други дефекти. Много оптични свойства са свързани с други неоптични. Така гланцът зависи от гладкостта и грапавината. Прогледа предопределя физико-механичните свойства. Печатните свойства на хартията зависят от оптичните свойства (например гланца, белотата). Оптичните свойства имат голямо значение тъй като в много случаи те се явяват основен критерий за качеството на крайната продукция. По тях може да се съди

за правилното водене на технологичния процес и за поведението на полуфабрикатите при по-нататъшното им обработване или използване. Тези свойства са важен естетичен показател.

5.5.1. Взаимодействие на светлината върху хартията

При попадане на светлината върху хартията в общия случай протича: отразяване – поглъщане – преминаване на светлината. Светлинният баланс може да се запише като:

$$\frac{I_{\text{паднала}}}{I_{\text{паднала}}} = \frac{I_{\text{отразена}} + I_{\text{погълната}} + I_{\text{преминала}}}{I_{\text{паднала}}} = 1 = 100\%$$

$$R = \frac{I_{\text{отразена}}}{I_{\text{паднала}}}$$

$$K = \frac{I_{\text{погълната}}}{I_{\text{паднала}}}$$

$$T = \frac{I_{\text{преминала}}}{I_{\text{паднала}}}$$

- R – коефициент на отражение, който характеризира светлоразсейването на хартията, т.е. нейната белота и гланц;

- K – коефициент на поглъщане на светлината, който характеризира светлопоглъщането на хартията, т.е. нейната непрозрачност;

- T – коефициент на преминаването на светлината, който характеризира светлопроницаемостта, т.е. прозрачност на хартията.

$$R + K + T = 1 = 100\%$$

- $R = 0, K = 0, T = 100\%$ – хартията е идеално светлопроницаема и безцветна, т.е. напълно прозрачна;

- $R = 0; K = 100\%; T = 0$ – хартията не е светлопроницаема и изглежда черна;

- $R = 100\%; K = 0; T = 0$ – хартията няма да пропуска светлина и изглежда бяла.

В действителност явленията се смесват и няма идеални случаи. Възможни случаи на отразяване и преминаване на светлината представени чрез тъй наречените индикатрици на разсейване, т.е. линии съединяващи края на отразените или пропуснати лъчи представени като вектори.

Индикатрицата може да има различна форма, която зависи от повърхността. При насочено отразяване по-голямата част от светлината се отразява от ъгъл равен на ъгъла на падане (а). Например от блестящата гланцирана хартия. При дифузното отразяване на светлината индикатрицата няма ясно изразено направление (в). При насочено пропускане (г) светлината преминава в направление съвпадащо с това на падащия поток. На практика както отразяването така и пропускането протича смесено (б) и (д). От насоченото отражение (а) се определя нейния гланц. Гланцовата хартия има индикатрица тип (б). Обикновено при хартиите по-голямата част от светлината 60-80% се отразява, 15-30% се поглъща и само от 10-30% – преминава през хартията. За повечето видове хартии са важни отражателните свойства. При хартиите за печат е от значение непрозрачността, а при пауса обратното, от значение е прозрачността.

5.5.2. Светлопроницаемост на хартията

Това е способността на хартията да пропуска падащата светлина. Тя зависи от прогледа на хартията. Ако хартията има облачен преглед, то светлопроницаемостта е неравномерна. Дадени видове хартия напр. пауса трябва да имат висока светлопроницаемост. Хартиите за опаковане на светлочувствителни материали трябва да има минимална светлопроницаемост.

5.5.3. Непрозрачност

Това е свойство обратно на светлопроницаемостта. Тя е важен критерий за хартиите за печат. Непрозрачността е свързана с поглъщането на светлината, но зависи и от разсейването на светлината в дълбочината на хартията, а също и от оптичестката нееднородност. За увеличаване на непрозрачността се използват – пълнители с висок показател на пречупване на светлината, по-ниска степен на размилане, тъмни багрила, пигментни покрития, дървесинна маса (тя е разнороден влакнест материал). Обратно за понижаване на непрозрачността се използва пресуването.

5.5.4. Прозрачност на хартията

Тя се определя от степента на видимост в отразена светлина през хартията на различни знаци и рисунки нанесени на подложка. Прозрачността се определя от количеството светлина преминала през слоя, без разсейване в насочен лист.

С увеличаване плътността на хартията расте прозрачността ѝ, отстранява се въздуха от дебелината на хартията и тя става оптичестки по-еднородна. Порестата хартия е по-непрозрачна на тази база е технологията за получаване на прозрачна чертожна хартия чрез уплътняване на пергамин в суперкляндъра. Прозрачността на хартията нараства при нейното пропиване със специални масла, при това се изгонва въздуха и се създава оптичестки по-еднородна среда. Така се получава абажурна хартия.

5.5.5. Гланц на хартията

Той е оптично свойство на повърхността на хартията, което се характеризира с огледално (насочено) отражение на светлината. Това отражение се създава от малки огледални участъци на повърхността. Колкото повече такива участъци има в една равнина, толкова по-голям е

гланца. Гланцът е свързан с гладкостта. Като правило гланцът е пропорционален на гладкостта.

5.5.6. Белота на хартията

Тя е много важен показател за редица хартии за писане и печат. Белотата на хартията се определя от белотата на влакната, а също химичните спомагателни вещества, пълнителите, проклеиващите вещества, багрилата, чистотата на водата. Белотата определя контраста на текста при писане и печат. Асоциира се с естетическите представи за чистотата и високото качество. Белият цвят е свързан с човешкото око, той не съществува в природата. Само човешкото око възприема сместа от спектралните цветове като бяло. Белотата е свойство на хартията да отразява по-голямата част от падащата светлина и то разсеяно (дифузно) и равномерно по цялата видима част на спектъра. Това означава, че благодарение на относително грапавата си повърхност хартията разсейва отразената светлина в различни направления. При отражението не се променя спектралния състав на светлината. Количествено белотата се изразява с коефициент на отражение. Белотата се измерва посредством спектрофотометър. Белотата е отражението, което се измерва при син филтър при дължина на вълната 457 nm. Когато коефициента на отражение е над 50% човешкото око възприема хартията като бяла. Най-ниска белота от хартиите за печат има вестникарската хартия (степен на белота 60%). Когато е по-висока белотата, толкова е по-голям контраста между елементите на изображението и фона, т.е. изображението се възприема по-добре.

Методи за увеличаване белотата на хартията: чрез използване на по-бели целулози; чрез използване на пълнители с по-висока белота - TiO_2 (той е най-бял); чрез нюансиране на хартията с малки количества синьо или виолетово багрила, което поглъща вълните в жълто-червената

област и понижава жълтината на хартията; чрез добавяне на оптични избелители.

Оптичните избелители са вещества от рода на багрилата. Тези вещества наречени флуоресцентни преобразуват UV-лъчи във видимата светлина с излъчване в синьозелената област и повишават белотата на хартията (в същност жълтият оттенък на целулозата се неутрализира от това излъчване на флуорисценцията). По този метод може да се получи абсолютно бяла хартия, но това оптическа измама. Тези вещества не оказват отрицателно влияние на другите свойства на хартията. Използвани в малки количества 0,1- 0,2% от абсолютно сухия влакнест материал те значително повишават белотата. Но при влакнест състав с над 20% неизбелена целулоза или дървесинна маса не е целесъобразно да се използват оптически избелители, т.к. лигнин-съдържащите полуфабрикати поглъщат UV-лъчи и в значителна степен препятстват действието им. Не е редно използването на оптически избелители в присъствието на TiO_2 , т.к. пълнителят поглъща UV-лъчи и в значителна степен препятства действието му. Когато се измерва със спектрофотометър може да се получи белота над 100%, което показва, че имаме оптически избелител в хартията.

5.5.7. Цвят на хартията

Оцветените хартии са с увеличено светлопоглъщане, съответно намалена светлопроницаемост. Природата на цветността на хартията или на друго физическо тяло се заключава в избирателното поглъщане на светлинните лъчи с определена дължина. Ако оцветената хартия поглъща особено силно определени дължини от спектъра на видимата светлина и отразява останалите допълнителни цветове, то хартията изглежда цветна. Това което човек възприема като цвят се явява отразената светлина (напр. синята хартия поглъща жълтата светлина). Пълната характеристика на

цвета включва неговата яркост и цветност. Системата CIE Lab е създадена през 1976 г. и тя е най-употребяваната. Определя цветното пространство.

L – яркост на цвета; с – степен на цветност; h – ъгъл на цветния тон; a – коефициент на цветност по оста червено-зелено, ако $a > 0$ – червен, ако $a < 0$ – зелен; b – коефициент на цветност по оста жълто-синьо, ако $b > 0$ – жълто, ако $b < 0$ – синьо.

5.6. Дълготрайност на хартията

При продължително съхранение на хартията в нея настъпват необратими промени в свойствата ѝ – хартията старее. Този процес се съпровожда с изменение на химичния ѝ състав и намаляване на механичната ѝ якост. При стареене на хартията влакната стават крехки и чупливи. Някои видове хартии особено тези съдържащи в състава си дървесинна маса са с ниска дълготрайност, поради голямото съдържание на лигнин. Той се окислява, изменя се и хартията става крехка и пожълтява. Колофоновото проклеиване, което се осъществява в присъствие на алуминиев сулфат в кисела среда води до получаване на бързо стареещи хартии. Също така под въздействието на светлинните лъчи може бързо да се измени цвета на оцветената или нюансирана с неустойчиви багрила хартия.

Измененията, които протичат при стареене се явяват в резултат на два вида процеси:

- реакции на окисление и окислителна деструкция на влакнестия материал, които са под въздействието на кислорода в обкръжаващия въздух;

- хидролитични процеси и хидролитична деструкция под действието на влагата – при съвместното действие на кислорода и влагата се установява синергичен ефект, изразяващ се в по-голяма активност от

тази, която би се очаквала от сумарното въздействие на тези два фактора действащи по отделно. В процеса на стареене се намалява степента на полимеризация на целулозата и се повишава съдържанието на нискомолекулни фракции с карбоксилни и карбонилни групи. С развитието на техниката все по-големи количества от произвежданата хартия в света се отличават с понижена дълготрайност.

5.6.1. Фактори обуславящи стареенето на хартията

Върху процеса на стареене на хартията влияние оказват много променливи фактори:

a) състав на хартията – по отношение на окислението най-чувствителен е лигнинът, т.е. високодобивните влакнести материали стареят в най-голяма степен.

- в избелените целулози има деструкция на целулозата и тези нискомолекулни фракции се окисляват по-лесно. Стареенето зависи от режима на избелване. Сулфатната целулоза е по-дълготрайна и термоустойчива. Най-дълготрайната хартия е от ленени и памучни влакна и с добавка на синтетични.

- хидролизните процеси поради присъствието на влага се съсредоточават главно върху хемицелулозите.

- хартия с високо съдържание на α -целулоза е дълготрайна.

- съдържание на пълнител – каолинът използван в качеството на пълнител не ускорява стареенето. Каолинът и особено CaCO_3 задържат нарастването на Cu – число. Пълнителят трябва да е такова количество, че да не понижава значително механичната якост, т.е. хартията да притежава достатъчно голям запас от потенциална якост понижаваща се при стареене. Пълнителят не старее, но хартията има понижена якост при стареене.

- рН на воден извлек – при ниско рН настъпва хидролитична деструкция. По-ниското рН може да се дължи не само на алуминиевия сулфат, но и на недоброто съхранение на хартията.

б) съдържание на вредни компоненти в околната среда

- кислородът във въздуха ускорява стареенето, защото предизвиква окисление.

- SO₂ – основен причинител на разрушаване на хартията е H₂SO₄. SO₂ под катализиращо действие на металните йони и в присъствието на кислорода от въздуха се окислява до SO₃.

- CO₂ – получава се въглена киселина. Ускорява се стареенето и се понижава якостта.

- влажност на въздуха – ускорява стареенето.

- микробиологични фактори – те предизвикват микробиологично разрушаване на компонентите в хартията.

5.6.2. Методи и оценка на дълготрайността на хартията

За определяне дълготрайността на хартията се използват изкуствени методи за ускоряване на стареенето. Има два метода:

- *изкуствено термично стареене* – то се осъществява в сушилен шкаф с циркулация на въздуха при температура 105°C в продължение на 72 часа при поддържане на определена влажност. Престоят от 72 часа при температура 105°C се равнява на 25 години стареене. Шест денонощия се равняват на 50 год., а 24 дни на 200 год. При повишена влажност процеса е по-интензивен.

- *изкуствено светлинно стареене* (фотостареене) - хартията се облъчва с UV-лъчи на определено разстояние. При провеждане на изкуственото стареене се следят следните свойства: белота – понижава се; жълтина – повишава се; физико-механични свойства – понижават се.

Най-много се влияят двойните прегъвания при стареенето поради намаляване на еластичността на влакната.

5.6.3. Регулиране дълготрайността на хартията

За получаване на дълготрайна хартия е необходимо да се подбере най-рационалният състав на хартията по отношение на влакната. Хартия от влакнест материал с високо съдържание на α -целулоза (памучни влакна). Хартията да се проклеива в неутрална среда, да отсъстват метални йони (без пълнител), както и правилно съхранение на хартията.

5.7. Хартия за печат

5.7.1. Характеристика на хартиите за печат

Хартиите за печат са с машинна гладкост или каландрирани, непрашещи се и нескубещи се като материал за печатане на различни печатни изделия по използваните методи за печат. Освен изискванията, определени от условията на печат и особеностите на печатната продукция, има общи изисквания към всички видове хартии за печат, които важат винаги, те включват: Гладка повърхност на хартията, без навълняване и изкорубване; Достатъчна механична якост; Добра попиваемост по отношение на печатните мастила; Здрава и плътна повърхност, която не позволява изскубване на влакна и прашене (за да не се замърсяват печатните форми); Непрозрачност, за да не се вижда отпечатания текст от обратната страна; Еднороден цвят или белота; Минимална деформация при навлажняване и последващо изсушаване; Да няма гънки, дупки и петна.

Хартиите за печат се съпровождат с характеристика, включваща: маса от 40-240 g/m^2 , най-използвани са хартиите с маса 60-70 g/m^2 ; плътност (в този показател се крие порестост и пухкавост) kg/m^3 ; гладкост по Бек (s); белота – син филтър 457; якост на скъсване (основно

се определя в машинно направление); деформация при навлажняване – дименсия % (в напречно направление); онечиствания (брой).

Хартиите за печат се различават по влакнест състав: хартии от първични влакнести материали – целулозни хартии (от 100% целулоза); без дървесинна маса; обикновени хартии – смес от целулоза и дървесинна маса; от дървесинна маса; от вторичен влакнест материал (от отпадъчна хартия).

5.7.2. Свойства на хартията, определящи печатаемостта ѝ

Пригодността на хартията за печат се определя от нейните печатни свойства. Печатните свойства характеризират способността на хартията да предава изображението ясно и без изменение на цветовете. Необходимо е да се възпроизведе оригинала точно, с всички детайли и да се запази интензивността и равномерността на цветовете и тяхната чистота. Това трябва да стане при висока скорост на печат без да се допуска късане на хартията. Печатните свойства на хартията могат да се определят от три групи свойства:

- *способност на хартията да попиwa печатно мастило* (поглъщаща способност) – тук влизат омокрянето и попиването (до известна степен). Ето защо голямо значение има омокряемостта на повърхността на хартията с мастило, а също и неговото фиксиране и сушене. Съвременните печатни машини допускат контакт на хартията с мастилото само за няколко хилядни от секундата, поради което голямо значение има скоростта на пропиване на мастилото. Колкото е по-голяма скоростта на печат, толкова по-голяма трябва да е тази способност. Ако хартията има много голяма поглъщаща способност, то мастилото ще пробие от другата страна на хартията. Обратно недостатъчната поглъщаща способност води до разлив на мастилото. Поглъщателната способност трябва да е достатъчна.

- *хартията трябва да има достатъчна якост, т.е.* определени физико-механични свойства, деформационни, еластичност и свиваемост, мекота и твърдост. В случая говорим за якост не само на хартията като цяло, но и якост на повърхността (при лоша якост на повърхността има скубане и прашене).

- *способност да възпроизвежда печатното изображение* – първостепенна роля играе структурата на повърхността, която се представя най-добре чрез гладкостта. С подобряване на гладкостта се подобрява възпроизвеждането на най-фините елементи на изображението. Висока гладкост имат пигментно покритите хартии. При висока гладкост се осигурява по-добър контакт между хартията и печатната форма, т.е. с мастилото. Много високата гладкост в някои случаи е вредна и може да затрудни попиването на мастилото.

- *Белота или цвят* – при предаване на изображението, значение имат белотата и отъняка на хартията и нейната непрозрачност. Всъщност цветния тон при печата се определя от белия цвят на хартията и цвета на печатното мастило. Ако се печата на хартия с по-ниска белота, то цветовете търпят промяна (многоцветния печат изисква по-висока белота). Тези печатни свойства могат да се диференцират (разделят) на две основни групи от свойства – печатопригодност и печатопреходимост.

Печатопреходимост – включват се всички свойства на хартията, които определят безпрепятствената работа на печатната машина:

- физико-механични свойства – всички якостни показатели;
- деформационни свойства – свиваемост при натиск, мекота, удължение при опън;
- структурни свойства – здравина на повърхността;
- капилярно-хигроскопични свойства – влажност на хартията.

Печатопригодност – влизат всички свойства, които определят взаимодействието на хартията с мастилото:

- структурни свойства – проглед, гладкост, порестост, здравина на повърхността;

- капилярно-хигроскопични свойства – степен на проклеиване, поглъщаща способност, линейна деформация при навлажняване (трябва да е минимална);

- деформационни свойства – еластичност, мекота, твърдост на смачкване;

- оптични свойства - белота или цвят, гланц, непрозрачност.

Една хартия трябва да е с добра печатопригодност и висока печатопреходимост. Всички тези свойства определят взаимодействието „хартия–печатна машина“.

5.7.3. Влияние на състава на хартията върху печатните свойства

- *съдържание на дървесинна маса* – много печатни свойства на хартията се подобряват от въвеждането на дървесинната маса в състава ѝ (всички от изброените по-горе свойства, без белотата и якостта се подобряват). Тя придава равномерен проглед (има разнородни влакна), повишава непрозрачността (хартията става много нееднородна), увеличава се порестостта и поглъщащата способност (по-груби влакна и по-малко водородни връзки, повече пори), увеличава се мекотата и еластичността (една по-пореста хартия е по-мека). Такъв вид хартия е с ниска себестойност, поради високия добив на дървесинна маса и е с висока екологичност (малък разход на химикали).

Недостатъци – хартията е с по-ниска белота, по-ниска якост, по-ниска гладкост и най-вече по-ниска дълготрайност.

- *съдържание на широколистна целулоза* – широколистната целулоза също подобрява печатните свойства. Тя е задължителна компонента в хартиите за печат. При целулозните хартии, добрите печатни свойства се дължат именно на широколистната целулоза. Хартии от 100% иглолистна целулоза са с лоши печатни свойства. Широколистната целулоза подобрява непрозрачността си, поради оптичната нееднородност. Една хартия, за да е добра за печат, трябва да има разнообразен състав, който ѝ осигурява непрозрачност, равномерен проглед, а също и порестост.

- *съдържание на пълнител* – задължителен компонент за хартиите за печат е пълнителя. Той подобрява печатните свойства. Използва се калциев карбонат за проклеиване в алкална среда, а в кисела – каолин. Пълнителят в хартията осигурява добра порестост, а от тук и добра поглъщаща способност, придава добра непрозрачност, намалява линейната деформация (не набъбва), повишава белотата, светлостойчивостта, осигурява висока гладкост, особено при каландриране.

5.8. Специални видове хартии за печат

- *банкнотна хартия* – изискванията към банкнотната хартия, са много високи, много странни и често противоречиви. Хартията трябва да има: висока влагоустойчивост; устойчивост на спукване, огъване и раздиране; много добра печатаемост и то при различни методи на печат; много добро фиксиране на изображението; влакнест състав от висококачествен влакнест материал; памучни и ленено-конопени влакна; степен на размилане -висока, за да бъде хартията плътна и здрава; устойчивост на органични разтворители, алкали, киселини и хипохлорит – след печат; проклеиване – то е много е важно, осъществява се в маса и повърхностно – проклеива се хартиена суспензия с клей и се добавя

смола за влагоустойчивост. След това изсушената хартия се пропива с животински клей. Той подобрява якостта на хартията, особено двойните прегъвания и придава на хартията специфичност при допир, звънкост и много добра печатаемост. Допълнително се проклеива повърхностно. Хартиените машини, на които се произвежда банкнотната хартия, са кръглоситови. Тази хартия е многослойна – така се вмъкват защитните нишки.

Специални защиты – влакнест състав, влагане на добавки, воден знак, защитни ленти, влагане на химикали (реагенти проявяващи се при манипулационни въздействия), мелираци влакна, видими и невидими за човешкото око (с ултравиолетови лъчи).

- *суперкаландрирана хартия (SC)*

- *повърхностно третирана и каландрирана (ST)* – проклеяна на клеилна преса

- *пигментно-покрита хартия, получена в хартиената машина (MFC).*

- *хартия, получена на хартиена машина с покритие, по-голямо от повърхностното проклеиване (MFP).*

- *пигментно-покрити хартии* – тяхното приложение при печат нараства:

- *хартии с леко пигментно покритие (на англ. ез. – Light Weight Coated (LWC));*

- *хартии със средно покритие (на англ. ез. – Medium Weight Coated (MWC));*

- *хартии с висока маса на покритието (на англ. ез. – Heavy Weight Coated (HWC));*

При LWC хартиите хартията основа е с маса 40-60 g/m², а масата на покритието – 10 g/m², или LWC има маса – 50-60 g/m².

За пигментно покритите хартии е от значение хартията основа. Идеалната основа може да се облагороди с пигментно покритие, а лошата – не. Хартията основа трябва да е с равномерен проглед, равномерна дебелина, равномерно да попива и задържа пигментното покритие. То осигурява по-голяма гладкост на хартията.

- *документна хартия* – обикновено такава е офис хартията, но в някои случаи се използва 100% целулозна хартия без или с малко пълнител, за да е с висока якост и има воден знак.

- *самокопирна хартия* (химизирана хартия не е правилно понятие) – *Carbonless Copy Paper* – тя е повърхностно облагородена с химикали. Тя е алтернатива на индиговите хартии за писане на ръка, без да се използва електроника. Тя е биоразградима. Самокопирните хартии се състоят от слоеве хартия, които са с нанесено покритие от двете страни, или от едната с микрокапсули съдържащи багрило (или мастило) и реактивен пълнител – каолин (проявител). Гърба на първия пласт хартия (*Coated Back*) е покрит с микрокапсули с размер от 5-7 микрона мастило. Средния пласт хартия (*Coated Front Back*) е покрит с пълнител, който бързо реагира с багрилото и образува непрекъсната следа. Гърбът е покрит с микрокапсули с багрило. На третия пласт (*Coated Front*) има слабо покритие с каолин (проявител). При печат или писане под действие на натиска, капсулите се пукат и багрилото се смесва с проявителя, и се получава изображение. Самокопирната хартия може да бъде и от повече многопластови готови документи – до 15.

Литературни източници

1. Фляте, Д. М. Свойства бумаги, Москва, 1976
2. Фролов М.В, Структурная механика бумаги, Москва, 1982
3. Драганова Р, Ненкова С., Химия и структура на растителните тъкани. ХТМУ, С., 2002
4. Бенчева С.П. Лекционен курс „Формиране и свойства на хартията“, 2016
5. Camargos, C.H.M., J.C.D.F. Jun., F.V. Pereira. Cellulose Nanocrystal-based Composite for Restoration of Lacunae on Damaged Documents and Artworks on Paper., Journal of Cultural Heritage, Vol. 23, Jan.–Feb. 2017
6. Иванова Н., С. Бенчева, Д. Тодорова, Ръководство за упражнения по химия, технология и свойства на хартията , София, 2009
7. Добрусина С.А, Стабилизация документов, Москва 2014
8. Добрусина С.А., Чернина Е.С., Консервация документов: наука и практика, Санкт-Петербург, 2013
9. Комаров В.И., Галкина Л.А., Лаптев Л.Н., Савицкий Е.Е., Ковернинский И.Н., Смолин А.С. Технология целлюлозно-бумажного производства (том 2, част 1)р Политехника, С. Петербург, 2005
10. Parmar A., Kaur G., Reactive and Functional Polymers Green chemistry mediated synthesis of PLGA-Silver nanocomposites for antibacterial synergy: Introspection of formulation parameters on structural and bactericidal aspects, 141, 2019, 68-81
11. Shen W., Zhang T., Multifunctional AgO/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical, anticorrosion and bactericidal properties, Progress in Organic Coatings, 152, 2021, 106130
12. Jiang Q., Luo B., Antibacterial composite paper with corn stalk-based carbon spheres immobilized AgNPs, Materials Science and Engineering: C, 113, 2020, 111012
13. Agarwal C., Aggrawal S., Cerium oxide immobilized paper matrices for bactericidal application, Materials Science and Engineering: B, 232-235, 2018, 1-7

14. D. Todorova, V. Lasheva Proceedings, XIII National Conference with International Participation of Open and Underwater Mining of Minerals, September 1-5, 2015, Varna, Bulgaria, 347-353

II. ХИМИЧНИ СПОМАГАТЕЛНИ ВЕЩЕСТВА В ЦЕЛУЛОЗНО-ХАРТИЕНОТО ПРОИЗВОДСТВО

1. Химични спомагателни вещества използвани в целулозно-хартиеното производство

В основите на съвременното производство на хартия стоят две природни възстановяващи се суровини: растителни влакна и вода.

В готовия потребителски продукт „хартия“ всъщност 99% са природни продукти. Това са целулозата и високодобивните влакнести материали. Те са така наречените първични влакна. Делът на вторичните влакнести материали (отпадъчна хартия) непрекъснато нараства.

В състава на хартията се включват и минералните компоненти – пълнители като каолин, калциев карбонат и други.

Приблизително 3-4% са химични спомагателни вещества (ХСВ) в състава на хартията: 1,5% нишесте и неговите производни; 0,5% алуминиеви соли; 1% са другите ХСВ, най-вече синтетични или природни, които се използват при проклеиване на хартията.

Стойността на влаганите ХСВ в хартията е средно около 4-5% от стойността на цената ѝ.

ХСВ са необходими както функционално, така и в технологично отношение. Те имат голяма заслуга съвременната хартиена технология да бъде екологична.

Два са основните акценти, които се решават и заради които използването на химични спомагателни вещества е задължително и според които те се разделят на две групи (съобразно основния им ефект):

- *химични спомагателни вещества, които подобряват качеството на хартията и осигуряват достигането на определени нейни свойства (функционални)* – например ХСВ за осигуряване на хидрофобност, якост, белота, цвят, повърхностни свойства и т.н.

- химични спомагателни вещества, които благоприятстват протичането на основните технологични процеси (процесни) при производството на хартия, като осигуряват оптимална производителност и екологичност в т.ч.:

- фиксиращи и ретенционни свойства, флокуланти, диспергатори и др., необходими за задържане на пълнители и къси влакна, за ускоряване на отводняването, за избистряне на оборотни и отпадъчни води.

- средства за предотвратяване на някои производствени затруднения, като вредни смоли, пречещи и слизести вещества, пянообразуване, съдържание на въздух и т.н.

Химични спомагателни вещества и тенденции в хартиеното производство

Основните тенденции в целулозно-хартиената технология са взаимнообусловени и са свързани с непрекъснато нарастващите изисквания към качеството и екологичността на хартията. Те са:

- оптимално затворен кръгооборот на водите, в т.ч. рационално използване на оборотните води;

- повишена рециклируемост на суровините, най-вече все по-нарастващо влагане на вторични влакна от отпадъчна хартия;

- повишаване съдържанието на минерален пълнител в хартията, като преобладаващият е CaCO_3 за сметка на каолина;

- използване на технологични методи в неутрална среда, в т.ч. неутрално проклеиване, неутрално обезмастиляване и др.

Това са четирите стълба, на които се базира ЦХП и те са немислими без използването на подходящи ХСВ.

За отстраняване от оборотните води на натрупващите се „*пречещи вещества*“, които нарастват особено, когато преобладаващият

суровинен източник е отпадъчна хартия или високодобивен влакнест материал, са необходими катионни полимерни продукти.

За да се получи висококачествена хартия от вторични влакна, е необходимо облагородяване и избелване на отпадъчната хартия с подходящи химикали. Необходимо е също осигуряване на достатъчна отводнителна способност и якост на влажното хартиено платно, които се достигат с подходящи флокуланти и свързващи вещества.

Минералният пълнител поевтинява хартията и ѝ придава редица специфични свойства, най-вече добра печатопригодност, но неговото присъствие в хартията е неразделимо от използването на подходящи ретенционни средства и свързващи ХСВ за осигуряване на достатъчна якост. Когато пълнителят е CaCO_3 системата е чувствителна към понижаване на рН и много често се образуват газообразни компоненти, които е необходимо да се отстранят с помощта на специални обезвъздушители.

Така наречените неутрални методи изискват на първо място заместване на традиционния колофонов клей с нови модифицирани природни или синтетични проклеиващи вещества, способни да се фиксират върху влакната при повишено рН.

Използването на съвременните видове суровини като високодобивни и вторични влакнести материали изисква специално оборудване за развлакняване, размилане, очистване и обезвъздушаване на дисперсиите.

Масово се използват хидродинамичен тип конструкции напорни устройства и листообразуващи формери с нови отводнителни елементи.

Повишава се производствената скорост на хартиените машини, които са снабдени с автоматични системи за управление на процесите, при непрекъснат стремеж за понижаване масата на хартията.

При реализирането на тези тенденции се оказва, че един от неотменимите фактори е присъствието на подходящи химични спомагателни вещества – това са ретенционни и ускоряващи отводняването средства, антипенители, обезвъздушители и др.

1.1. Класификация на химичните спомагателни вещества

Най-общо от всички ХСВ 70% се използват при самото производствена хартията и 30% при повърхностното облагородяване. Съществуват разнообразни класификации. ХСВ се класифицират според функционалнотоим въздействие върху технологичните процеси и върху свойствата на хартията (*Таблица 1*).

Таблица 1. Химични спомагателни вещества

| За подобряване качеството на хартията | За оптимизиране на технологичните процеси |
|--|---|
| 0,5% свързващи вещества (за пигментни смеси) | 0,05% ретенционни и фиксиращи средства, флокуланти |
| 0,25% проклеиващи вещества | 0,01% пеногасители и обезвъздушители |
| 0,06% избелващи и обезмастиляващи вещества | 0,01% други (диспергиращи, почистващи, за крепиране, за оцветяване) |
| 0,03% багрила и оптически избелители | 0,01% биоциди |
| 0,08 % ХСВза влагоустойчивост | |

1.2. Условия за действие на химичните спомагателни вещества

ХСВ проявяват своето действие при специфични условия на хартиената технология:

- наличие на повърхностен електрокинетичен заряд с различен знак и количество при основните структурни компоненти – влакнести материали и пълнители;

- осъществяване на контакта между компонентите в условията на силно разредена водна дисперсия (1-10 g/L) и сравнително ниска температура 15-25°C;

- възможност за реакционно взаимодействие за много кратко време при температура 80-100°C при сушене на хартията;

- влияние на различните по вид ХСВ.

При тези условия са възможни три механизма на присъединяване на ХСВ върху влакната и пълнителя:

- въз основа на заряда им (електростатични сили), напр. при ретенционните ХСВ;

- чрез междумолекулни сили – напр. при багрила;

- чрез утаечни реакции – напр. при проклеиване със смолни клейове.

1.3. Химичен състав и структура на химичните спомагателни вещества

Изборът на подходящо ХСВ със съответното предназначение трябва да жонглира между параметрите реактивност (въздействие), цена и екологичност.

От химична и физико-химична гледна точка ХСВ могат да бъдат:

- йоногенни и нейоногенни;

- анионни или катионни;

- нискомолекулни или високкомолекулни;

- хидрофилни или хидрофобни.

Най-често се срещат различни взаимни съчетания между тези четири възможности. Всички ХСВ трябва да се отличават с висока реакционна способност по отношение на компонентите на хартиената суспензия, най-вече да имат функционални групи, способни да образуват водородни връзки да могат да проявят афинитета си в комплексните

условия на формиране на хартиения лист. Химичната природа на ХСВ е най-често комбинация от алифатни вериги с реакционно способни групи на подходящо място, съединени до необходимата молекулна маса. Общият принцип тук е: високомолекулна полярна структура от многоядрени комплекси, способна да образува водородни мостове и йонни връзки. Молекулната маса в някои случаи достига 10 млн. Всички тези полимери са обикновено модифицирани, много често са кондензационни продукти на многовалентни алифатни киселини с многовалентни алифатни амини или съединения с високореакционни групи, напр. епихлорхидрини. Голяма част от ХСВ могат да имат ефект както върху свойствата на хартията, така и едновременно да влияят на протичането на процесите (Таблица 2).

Таблица 2. Видове химични спомагателни вещества

| ХСВ | Ефект върху свойствата | Ефект върху процесите |
|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| <i>Процесни</i> | | |
| - ретенционни и отводняващи | + | +++ |
| - фиксиращи | | +++ |
| - биоциди | | +++ |
| - пеногасители/обезвъздушители | | +++ |
| - за оборотни води | + | ++ |
| - за почистване | | +++ |
| <i>Функционални</i> | | |
| - проклеиващи | +++ | + |
| - за якост в сухо състояние | ++ | + |
| - за якост във влажно състояние | +++ | + |
| - багрила | ++ | |
| - оптически избелители | ++ | |

ХСВ спомагат за оптимизиране на хартиеното производство чрез повишаване на производителността и регулиране свойствата на хартията.

2. ХСВ за интензифициране размилането на влакнести материали за хартиеното производство

Размилането на влакнестите материали е един от основните процеси при производството на хартии и картони. Този процес има решаващо влияние върху формирането на свойствата на готовата продукция. Освен това има съществен дял в себестойността ѝ, поради големия разход на енергия. Съвременните тенденции за интензифициране на размилането се състоят в създаване на условия за оптимално въздействие върху свойствата на влакната при минимален разход на енергия. Това се постига чрез използване на химични средства с хидрофилен характер.

2.1. Основни задачи при размилането

ХСВ с хидрофилен характер съкращават времето за достигане на определена степен на размилане, при което се осигурява: икономия на енергия; подобряване производителността на съоръженията; подобряване фракционния състав на влакната, съответно на хартията; увеличаване скоростта на отводняване, което позволява по-висока скорост на машината за производство на хартия; подобряване на физико-механичните свойства; запазване якостта при повишено съдържание на пълнител и къси влакна; подобряване на влагоустойчивостта на хартията; осъществяване на определена комбинация от желани свойства.

От химичните средства, добавяни във влакнестата маса при размилане, най-голямо приложение намират някои нискомолекулни

съединения, хидрофилни колоидни вещества, целулозни производни, ПАВ.

2.2. Видове ХСВ за размилане

2.2.1. Нискомолекулни вещества

Това са обикновено неорганични вещества: натриева основа, алкални соли (алуминати, цинкати, фосфати, цитрати), карбамид и др.

При повишаване на рН на средата чрез добавяне на натриева основа, размилането се ускорява, като в по-голяма степен се запазва дължината на влакната и се образуват по-голямо количество междувлакнести връзки в резултат на силното набъбване и пластифициране на целулозата. Този ефект е различен в зависимост от вида на влакнестия материал и се проявява по-силно едва при рН 10-11. За да се осигури оптималната скорост на размилане и якост на хартията рН трябва да бъде 9,5-10,5. При по-високо рН се наблюдава понижаване на физико-механичните свойства в резултат на по-интензивното разрушаване на влакната. Размилането в алкална среда има и други отрицателни ефекти – води до пожълтяване на хартията и влошаване на проклеиването.

Сравнително перспективно химично вещество за интензифициране на размилането е воден разтвор на карбамид. Добавянето на тази хидротропна добавка в алкална среда в количество 2% от абс.с.в.м. съкращава продължителността на размилане с 11-23% и намалява съдържанието на къси влакна в размляната маса около 2 пъти. Карбамидът е по-ефективен при хартии, изискващи висока степен на размилане.

2.2.2. Хидрофилни колоидни вещества

В тази група химични вещества се включват растителните гumi и слизести вещества, алгинати, екстрактивни вещества, хемицелулози,

полиурониди и други вещества с колоиден характер. Тези вещества придават на повърхността на относително неразмлените влакна колоидни свойства, подобно на тези, които се достигат при продължително механично обработване. По този начин се съкращава продължителността на размилане и съответно се намалява разходът на енергия, като се подобрява отводняването.

Някои от тези вещества се получават чрез екстракция на плодове на екзотични дървесни видове с основен химичен състав галактоманан, други се извличат от различни водорасли (алгинати), а трети представляват екстрактивни вещества на лиственица с основен състав арабогалактан. Всички тези вещества имат голямо сродство с целулозните молекули. Те се адсорбират лесно на повърхността на влакната като образуват хидратни обвивки.

Към тази група химични средства могат да се отнесат някои хидрофилни производни на техническия хидролизен лигнин, за които има данни, че оказват благоприятно влияние върху редица процеси на хартиеното производство, в това число и на размилането.

2.2.3. Целулозни производни

В тази група се включват масово произвежданите производни на целулозата – карбоксиметилцелулоза (КМЦ), метилцелулоза, етилцелулоза, оксиетилцелулоза, монокарбоксиметилцелулоза, микрокристална целулоза и др., които стимулират размилането, благодарение на химичното сродство с целулозните влакна. Най-много данни има за използване на КМЦ във вид на натриевата ѝ сол. За размилане на избелена сулфитна целулоза е подходящо количество 0,5-1% от абс.с.в.м., а на памучна полумаса – 1,5-2,0% от абс.с.в.м. В зависимост от условията на размилане и вида на целулозата продължителността се съкращава от 20-50%.

Подобно е действието на другите целулозни производни, но тяхната употреба като хидрофилни спомагателни вещества при размилане се ограничава, поради високата им стойност.

2.2.4. Повърхностно активни вещества (ПАВ)

В тази група се включват някои специални ПАВ, които не оказват вредно влияние на проклеиването и пълненето на хартията, а стимулират размилането. Тези вещества се адсорбират на повърхността на целулозните влакна, при което възникват разклоняващи усилия (т.нар. *ефект на Ребиндер*) и размилането се ускорява.

2.2.5. Природни и синтетични полиелектролити

Някои химични средства (най-вече т.нар. свързващи природни и синтетични полиелектролити), които се използват е целесъобразно да се добавят при размилането. Така например при размилане в присъствие на 1% алкално клейстеризирано нишесте води до ускоряване на процеса и същевременно осигурява по-високи стойности на съпротивлението на раздиране и на удължението на хартията. При размилане на сулфитна избелена целулоза в разтвор на катионно нишесте (*Солвитозе*) продължителността намалява с 35%, като се подобряват прогледът на хартията, задържането на късите влакна и пълнителите, също проклеиването и механичната якост. При размилане на неизбелена сулфитна целулоза в присъствие на разтвори на диалдехид нишесте с концентрация до 1,75 g/L продължителността се съкращава с 26%, а при избелената сулфитна целулоза с 20%.

Някои традиционно задържащи вещества, предимно с ниска флокулираща способност също могат да се подават по време на размилането. В присъствие на разтвор на полиакриламид (0,05 g/L) размилането на иглолистна целулоза се ускорява с 30%. Установено е, че при размилане на неизбелена сулфатна целулоза до 60°SR в

присъствието на хидролизиран модифициран полиакрилонитрил (ХМП) с концентрация 0,25 g/L продължителността се съкращава с 30%, а при избелената – с 14%.

3. Свързващи проклеиващи вещества за подобряване проклеиването на хартията и якостта ѝ в сухо състояние – природни свързващи вещества и синтетични полимери

По-голямата част от свързващите проклеиващи вещества са обикновено природни или синтетични хидрофилни органични колоиди, които имат подчертано сродство към целулозните влакна, в резултат на което се увеличават силите на свързване и се получава хартиен лист с повишена механична якост и подобрена структура и повърхност.

3.1. Природни свързващи вещества

Към тях спадат нишесте, целулозни производни и др.

3.1.1. Нишесте

Едно от основните приложения на нишестето е за увеличаване на якостта на хартията в сухо състояние, като ефектът изчезва в присъствие на вода. Нишестето взаимодейства с влакната и пълнителя чрез водородни връзки. Нишестето може да бъде:

- *обикновено нишесте* – то е едно от най-старите свързващи вещества, използвани в хартиеното производство. По своята химична природа нишестето е много близко до целулозата и има ОН-групи, които образуват допълнителни водородни връзки в хартиения лист. В резултат на това се подобряват проклеиването и физико-механичните свойства и се уплътнява структурата.

За да се използва ефективно нишестето, е необходимо то да се клейстеризира с вода или натриева основа, тъй като добавяното сурово нишесте се разпределя неравномерно и лошо се задържа във влакнестата

суспензия. Клейстеризацията се провежда при непрекъснато разбъркване при температура 65-95°C, продължителност 30 min и концентрация на масата 2-4%. Ако се използва натриева основа тя се подава в количество 5-6% от нишестето. Проклейва се с прясно приготвен разтвор на нишестен клейстер. Нишестето се добавя в количество 1-2% от абс.с.в.м. Поради анионния характер необходимо е използването на алуминиев сулфат или други катионни средства.

При използване на нишесте дължината на скъсване се увеличава с 25-30%, а броят на двойните прегъвания се удвоява.

- *окислено нишесте* – използването на окислено нишесте дава подобър ефект в сравнение с обикновеното нишесте. Окисленото нишесте може да се получи чрез окисление със специфичен окислител(перйодат) – диалдехиднишесте или с неспецифични окислители (най-вече хлорни съединения). При третиране на нишестето с натриев хипохлорит (NaClO) в алкална среда алдоновите и първичните алкохолни групи се окисляват до карбоксилни, а вторичните алкохолни групи до кетогрупи.

При окисление с перйодна киселина или перйодат се получава диалдехид нишесте (ДАН), продукт, който съдържа две СНО-групи при втори и трети въглероден атом в глюкозната единица.

Окисленото с хипохлорит нишесте се приготвя непосредствено преди употреба и веднага се подлага на клейстеризация. ДАН се получава от някои фирми като търговски продукт и преди употреба само се клейстеризира.

Наличието на полярни СООН- и СНО- групи в окисленото нишесте създава по-големи възможности за образуване на допълнителни водородни връзки между влакната, вследствие на което се подобряват физико-механичните свойства на хартиите. Подобрява се

проклеиването, понижава се водопогълщането, хартията става поплътна. Диалдехиднишестето повишава водоустойчивостта на хартията.

Както обикновеното, така и окисленото нишесте има отрицателен заряд и за по-доброто му задържане е необходимо добавяне на алуминиев сулфат до рН 4,5-5,0.

- *модифицирано нишесте* – физико-химичните свойства на нишестето, освен чрез окислително действие, могат да се променят посредством обработване с други реагенти, при което в молекулата се внасят най-различни функционални групи. При внасяне на естерни групи нишестето става хидрофобно, а аминок- групите му придават положителен заряд и катионен характер. Съществуват различни видове катионно нишесте, представляващи предимно третични аминокалкилестери. Катионното нишесте се адсорбира добре на отрицателно заредените целулозни влакна и не изисква използване на алуминиев сулфат, но преди употреба трябва да се клейстеризира.

Може да се получи и при действие с ензими (α -амилаза) като се съчетае с последваща клейстеризация. Този вид нишесте е подходящо за повърхностно проклеиване.

3.1.2. Целулозни производни

Най-голямо приложение при проклеиване на хартии и картони в маса имат целулозните производни, КМЦ, метилцелулоза и етилцелулоза.

Техническите видове КМЦ се произвеждат с влажност 30-40% или изсушени с влажност 10%. Действието на КМЦ зависи от степента на заместване, от средната степен на полимеризация (ССП), от вискозитета, от вида на целулозната суровина, от метода на получаване и т.н. При употреба на КМЦ в маса се използва продукт със степен на заместване 0,3-0,6 и ССП 250. За повърхностно облагородяване се

използва КМЦ с висока степен на заместване (1,2). КМЦ се разтваря добре във вода, особено при висока степен на заместване.

КМЦ има анионен характер, поради което се адсорбира лошо от целулозата. При нейното използване е необходимо наличие на фиксиращо вещество, обикновено алуминиев сулфат, който да осигури задържането на КМЦ от целулозата.

КМЦ се използва при производството на хартии и картони като добавка при размилане на влакнести материали, при проклеиване на хартията в маса, при повърхностно проклеиване, като свързващо вещество в пастите за пигментно покритие на хартии и картони, за повишаване на якостта на хартията в сухо състояние и подобряване на някои печатни свойства, както и за увеличаване на степента на задържане на късите влакна и слизестите вещества.

КМЦ е най-подходяща при производството на хартии за писане и печат и специални опаковъчни хартии – подобрява проклеиването, гладкостта, структурата на повърхността и вида на отпечатъка; при хартиите за вълнообразен картон в комбинация с нишесте повишава стойностите за съпротивлението на плоско смачкване и подобрява еластичността на вълните.

3.1.3. Други природни свързващи вещества

- *протеини* – от белтъчните свързващи вещества сравнително по-голяма употреба при проклеиване в маса имат животинския клей, получен от животински отпадъци, и соевият протеин. Животинският клей се употребява предимно за повърхностно проклеиване, но в някои случаи, когато има изисквания за висока степен на проклеиване и повишено съпротивление на изтриване, се добавя в маса. Животинският клей се произвежда в различни модификации от животински кожи, кости и др. и съдържа преди всичко колаген (амфотерен животински протеин).

- *алгинати и растителни гуми* – алгинатите са разтворими соли на полиуроновите киселини и са типични полиелектролити от анионен тип. Те се използват при повърхностно проклеиване. Растителните гуми, съдържащи маногалактан (карубин, гуаран), се използват повече като добавки в маса, тъй като оказват благоприятно влияние при размилането. Същевременно, явявайки се добро диспергиращо средство те подобряват прогледа на хартията, спомагат за образуване на допълнителни водородни връзки между влакната и повишават якостта и съпротивлението на скубане, изтриване и прашене. Маногалактаните се използват при производството на опаковъчни хартии, хартии за торби и етикети. От особено значение са при работа с целулозни материали бедни на хемицелулози. Маногалактановият препарат *Мейпroud 680* в количество 0,5% от абс.с.в.м. подобрява печатните свойства на хартията с 20%. Особено добър е ефектът, ако се използва арабаногалактан, съдържащ аминок групи, чийто разход е 10 пъти по-нисък (0,1-0,5% от абс.с.в.м.) в сравнение с разхода на обикновения арабаногалактан (1-4%).

- *производни на лигнина* – модифицираните производни на технически хидролизен лигнин (нитролигнин, аминоклигнин, хлорлигнин, лигносулфонати и др.) също имат проклеиваща способност, подобна на колофоновия клей, като същевременно подобряват физико-механичните свойства.

3.2. Синтетични свързващи вещества

Днес в хартиеното производство се използват синтетични полимерни вещества с полиелектролитен характер, които оказват многостранно влияние върху процесите при формиране на хартиения лист. Някои от тях се използват като свързващи вещества за подобряване на проклеиването и физико-механичните свойства: полиакриламид (ПАА), поливинил-, или поливинилиденхлорид.

3.2.1. Полиакриламид (ПАА)

Той е водоразтворим полимер с линейни макромолекули, състоящ се от мономерни единици на акриламид ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$). Получава се чрез радикална полимеризация в оксиредукционна система. Когато не съдържа никакви други групи освен amidни, е нейногенен полимер и има слаби свързващи свойства. Анионният и катионният ПАА могат да се произвеждат чрез модификация на производствения процес. Анионният (АПАА) промишлено произведен ПАА е съполимер на акриловата киселина и акриламида. Обикновено съдържа наред с amidните групи и известно количество COOH - групи и се проявява като анионен полиелектролит. Наличието на тези групи придава на АПАА способност за интензивно междумолекулно взаимодействие и образуване на допълнителни водородни връзки. В зависимост от условията на съполимеризация могат да се получат продукти с различна молекулна маса и различно съдържание на COOH - групи. За задържането на АПАА е необходимо присъствие на алуминиев сулфат до рН 4,2 -5,0. Разходът на АПАА е до 0,6% спрямо абс.с.в.м.

Катионният ПАА (КПАА) директно се прикрепва към целулозните влакна. Молекулната им маса може да варира от няколко хиляди до няколко милиона. КПАА с висока молекулна маса се използват в хартиената промишленост като ретенционни ХСВ, докато нискомолекулните като ХСВ за якост в сухо състояние, тъй като те имат по-малка способност да предизвикат флокулация. Количеството на дозиране е 0,2-0,5%. Изследователите предполагат, че полярните NH_2 групи, съдържащи се в КПАА образуват водородни връзки с OH - групите на целулозата. Има доказателства, че тези водородни връзки са по-здрави от обикновените H -връзки между целулозните макромолекули. В присъствие на КПАА нараства здравината в сухо състояние, с

изключение на съпротивлението на раздиране. Опитите показват, че слабо анионните ПАА дават по-добри резултати от КПАА. Причината за това не е установена, независимо от това, че алуминиевият сулфат се използва за задържане на АПАА. КПАА е ефективен при рН 4-8.

3.2.2. Поливинилов алкохол (ПВА)

Получава се чрез осапунване на поливинилацетат в присъствие на алкален или киселинен катализатор. В зависимост от условията може да е с различна степен на полимеризация и с различно съдържание на ацетилни групи. Добре набъбва и се разтваря във вода. Употребява се предимно за повърхностно проклеиване, но се добавя също в маса, особено при някои специални видове хартии.

ПВА има най-висок ефект като активатор на действието на оптичните избелители в системите от синтетични свързващи вещества. Известна е също така високата маслоустойчивост на покритията, съдържащи ПВА.

Свойствата на ПВА зависят от степента на полимеризация и съдържанието на ацетатни групи и влага. Търговският продукт е прахообразен. Разтваря се добре във вода. Температурата му на размекване е около 200°C. Добри проклеиващи свойства притежава поливиниловият алкохол със степен на полимеризация 60-90 и съдържание на ацетатни групи 20%.

Поливиниловият алкохол се използва за повърхностно проклеиване и облагородяване на хартии и картони, в резултат на което се подобряват гладкостта, еластичността и печатните им свойства. При обработване на поливинилов алкохол с формалдехид се получават покрития с повишена водоустойчивост. Добавките на поливинилацетат или нишесте подобряват маслонепроницаемостта на покритието.

Поливиниловият алкохол с високо съдържание на поливинилацетат (20-40%) се използва при производството на пощенски марки, етикети и др.

3.2.3. Хидролизиран модифициран полиакрилонитрил (ХМП)

Този водоразтворим полимер представлява бледожълта вискозна течност с молекулна маса от 53000 до 800000. Съдържа amidни и карбоксилни групи, като линейните макромалекули на полимера са периодично свързани напречно чрез метиленова група (резултат от получаването му в присъствие на формалдехид). Установено е, че ХМП има отнасяния на свързващо проклеяващо вещество. Ефектът е още подобър, ако ХМП се използва в двойна система с катионни полиелектролити.

3.2.4. Латекси

Използват се за проклеяване в маса и подобряват на хартиите и картоните съответно съпротивлението на спукване, раздиране ни огъване, придават повишена еластичност и влагоустойчивост. Най-голямо приложение намират следните латекси: хлорбутадиеновия, хлорвиниловия, бутадиенакрилонитриловия, бутадиенстироловия, неопренов и пр. Те представляват водни дисперсии на синтетичен каучук в присъствие на емулгатор, понижаващ повърхностното напрежение на системата. Обикновено частиците на полимера са отрицателно заредени, а емулгаторите са анионни соли на сулфокиселини или на мастни киселини. Използват се и катионни емулгатори – соли на амини или амониеви комплекси.

Коагулация на латекса трябва да се избягва, поради което не трябва да се използват кисели оборотни води. По-добре се задържат модифицирани катионни латекси, които имат сродство към целулозата. Използването на латекс в количество 0,5-2,0% от а.с.в.м. подорява гъвкавостта, еластичността и якостта в сухо и влажно състояние при

запазване на добра поглъщаща способност. Особено значение като свързващо вещество имат латексите при производството на хартии, съдържащи синтетични, стъклени или азбестови влакна.

Повечето латекси имат анионен характер и за фиксиране на частиците им е необходимо добавяне в маса на алуминиев сулфат до $pH = 4,5$.

4. ХСВ за придаване на водоустойчивост на хартията

ХСВ, придаващи водоустойчивост на хартиите са значима група от ХСВ за хартиеното производство. В голямата си част по начина на действие те са причина за необратимата промяна на характеристиката на физичните свойства на хартията.

Понастоящем в хартиената промишленост се използват основно две групи от вещества:

- формалдехидни смоли, които могат да се разделят на карбамидформалдехидни (КФМ) и меламинформалдехидни смоли(МФС);

- епихлорхидринови смоли, ДАН, ПАА модифициран с глиоксал, глиоксал, латекси и др. вещества, които се използват при специални случаи.

Характеристиките и разликите на основните видове представители се резюмират така:

- всички ХСВ, придаващи водоустойчивост на хартията повишават здравината ѝ в сухо състояние;

- хартията трябва да престои, преди да достигне максимална водоустойчивост;

- течните продукти имат ограничено действие;

- КФС и МФС са по-ефективни в кисела среда;

- всички формалдехидни смоли съдържат свободен формалдехид, той се получава при току-що произведените хартии;

- формалдехидните смоли също се използват за повърхностно третиране и за покрития;

- хартиите, съдържащи МФС са по-устойчиви в алкална среда, от тези, съдържащи други смоли;

- полиамидоаминоепихлорхидриновите смоли (ПААЕХС) се използват главно в неутрална или слабо алкална среда, но те също са ефективни и в слабо кисела среда; ПААЕХС действат като ретенционни средства и съдържат органичен хлор.

4.1. Формалдехидни смоли

4.1.1. Карбамидформалдехидна смола (КФС)

Карбамидформалдехидната смола е една от най-старите реактивни смоли, притежаващи водоустойчивост. Обикновената КФС представлява кондензационен продукт на карбамида и формалдехида във вид на прах или на 50% воден разтвор и има нейонен характер. Добре се разтваря във вода, но слабо се задържа от целулозните влакна. КФС може да бъде анионна, катионна, или амфотерна.

- *анионната смола (АКФС)* се получава чрез модифициране с NaHSO_3 по време на кондензационната реакция. Анионната смола е с отрицателен заряд и се фиксира върху целулозните влакна с алуминиев сулфат. Тя се използва в количество 0,5 до 3% от абс.с.в.м., а рН в системата трябва да бъде 4,5-5,0, за да се получи оптимална водоустойчивост. Прилагането на топлина в присъствие на кисела среда е причина тя да кондензира във влакнестата матрица, когато хартията се суши при температура 100-120°C. За да се достигне максимално втвърдяване на смолата са необходими най-малко 14 дни. АКФС могат да се използват за увеличаване якостта в сухо и влажно състояние на

хартиите, получени от неизбелена целулоза. Те се прилагат при натроновите хартии и крепираните с ниска маса.

КФМ с положителен заряд – катионна (ККФС) се получава чрез внедряване на амини или полиамини по време на кондензацията. Поради наличие на положителен заряд тя се задържа върху целулозните влакна, дори и върху избелена целулоза без да е необходимо присъствие на алуминиев сулфат. Счита се, че задържането на ККФС се дължи главно на образуването на ковалентни връзки между активните функционални групи на смолата и ОН-групите на целулозните молекули.

ККФС могат да бъдат използвани за увеличаване на здравината в сухо и влажно състояние за всички видове хартии и картони, произведени в кисела среда. Те могат да се използват за видове хартии несъдържащи дървесинна маса. ККФС не влошават действието на оптически избелители. Нарастването на здравината във влажно състояние може да достигне 40%, докато нарастването на съпротивлението на спукване във влажно състояние може да е високо.

Амфотерните КФС се получават чрез въвеждане на аминокиселини или подобни субстанции по време на кондензацията. Както би се очаквало техните свойства се кръстосват между тези на анионните и катионни смоли. Както ККФС, те се адсорбират върху избелените целулози, но поради анионната си част е необходимо добавянето на алуминиев сулфат, за да се фиксират.

При добавяне на КФС трябва да се избягва интензивно механично въздействие върху суспензията, но е необходимо достатъчно време за контакт с влакната.

Самостоятелно ККФС няма проклеиващи свойства, обаче с колофонов клей подобрява ефекта на проклеиване и намалява разхода му с 50%.

4.1.2. Меламинформалдехидна смола (МФС)

Мономер на смолата е триметиллол амин, получен чрез кондензация на меламин с формалдехид. В кисела среда при рН 2 протича поликондензацията в продължение на 3-6 h до получаване на продукт със ССП – 10-20 и положителен заряд. Катионната МФС се използва за влагоустойчиви хартии, анионната и нейонната се използват за покрития.

МФС се добавя между регулатора на концентрацията и смесителната помпа, в количество от 0,1 до 1%. Тази смола се адсорбира добре от целулозните влакна. При сушене на хартията се втвърдява бързо и преминава в неразтворим вид с образуване на междувлакнести връзки, които водата не може да разруши. След престояване на хартията в продължение на 2-3 седмици поликондензацията завършва напълно и хартията достига максимална влагоустойчивост. МФС се добавя в маса след размилане и добавяне на клея и алуминиевия сулфат, като присъствието на последния не е противопоказно, макар че не е необходимо за задържане на смолата.

Присъствието на МФС подобрява проклеиването, намалява деформацията, прашенето, скубането на хартията и незначително понижава поглъщащата ѝ способност.

МФС е по-скъпа от КФС, но осигурява по-добра влагоустойчивост и то при малък разход.

Хартията с МФС е с по-голяма устойчивост по отношение на химикали. Смолите на база МФС са подходящи за получаване на специални видове хартии, устойчиви на химикали: хартии за етикети,

филтърна хартия, хартия за ламиниране, хартии с техническо предназначение, а също и за влагоустойчиви, но меки и попиващи хартии като тису за носни кърпи и салфетки.

За да бъде ефективна КФС хартията трябва да е получена в кисела среда.

Независимо, че МФС зависи по-слабо от киселинното присъствие, те твърдо нямат ефект при рН по-високо от 6.

4.1.3 Полиамидаминоепихлорхидринови смоли (ПААЕХС)

Полиамидаминоепихлорхидриновите смоли добре действат в неутрална и слабокисела среда. Продуктите от този тип се получават чрез кондензация на адипинова киселина и диетилентриамин, при което се получава вода. Този полиамидоаминов прекодензат реагира с епихлорхидрина, така че частично напречно се свързва посредством съществуващите външно достатъчно реактивни групи. ПААЕХС съдържат третични и квартерниерни amino групи, които им придават катионност и способност да се адсорбират върху отрицателните целулозни влакна в неутрална област. Тези реактивни групи продължават напречно да се съшиват, което е причина смолите да се втвърдяват при сушене и складиране на хартията.

Влагоустойчивостта се постига при престояване на хартията най-малко 7-10 дни в зависимост от условията на съхраняване. Високата температура на сушене ускорява процесът на втвърдяване. Влагоустойчивостта на току-що получената хартия може да бъде достигната посредством 5 min сушене при 110°C в камера.

ПААЕХС могат да бъдат използвани при рН = 4-10, но са най-ефективни при рН = 6-8. Присъствието на алуминиев сулфат и киселата среда няма ефект при концентрация 1-2%, но при високи количества намаляват и двата вида якости (в сухо и влажно състояние). Максимална

влагоустойчивост, която може да се получи е до 35% и тя зависи от вида на хартиената суспензия и степента на размилане. Най-добри резултати се получават при степен на размилане 20-60°SR.

Здравината в сухо състояние може да достигне 10-30%. Най-добри резултати се получават с неизбелена сулфатна целулоза. Обикновено ПААЕХС имат малък или нямат ефект върху белотата. Те се използват в количество 0,05 до 1%.

Странични ефекти: освен високата якост във влажно състояние, която придават ПААЕХС има и други причини за тяхното приложение. Тези смоли имат положителен заряд, разтворими са във вода, имат относително висока молекулна маса и подобряват ретенцията на късите влакна и пълнителите. Те имат предимства, че образуванията не влошават флокулацията.

Те са подходящи за хартия за оверлей (за дървесно-влакнести плочи).

За тишу хартиите трябва да се добавят в количество 0,05-0,1%.

ПААЕХС подобряват задържането на АКД и повишават твърдостта.

Поради ниската плътност на заряда им 4 mV/g ПААЕХС могат да се използват като фиксиращи за анионните олигомери и полимери върху влакната. Анионните полиакриламиди, които нормално се използват в клеилните преси за якост в сухо състояние могат да доведат до увеличаване на влагоустойчивостта, ако те са фиксирани върху влакната с ПААЕХС, добавени в хартиената суспензия. Присъствието на КМЦ влияе по същия начин върху влагоустойчивостта на хартията.

4.2. Специални ХСВ за влагоустойчивост

4.2.1. Полиетилен имин (ПЕИ)

Високомолекулният ПЕИ е първото ХСВ за влагоустойчивост, излязло на пазара, но понастоящем изместено от ПААЕХС. Използването на ПЕИ е подходящо при производството на хартии и картони, съдържащи трудно отводняващи се влакнести материали: отпадъчна хартия, силно размлени целулози, широколистна целулоза.

Предимства – липсва хлор в молекулата му. Хартията се получава веднага с определена влагоустойчивост, без да е необходимо да се оставя за втвърдяване. ПЕИ е ефективен в неутрална рН област. Високомолекулният ПЕИ има по-голям ефект върху задържането и отводняването в сравнение с другите ХСВ, придаващи влагоустойчивост. Поради високата плътност на заряда му, той е добро фиксиращо средство за анионни олигомери и полимери.

Отпадъчните хартии с ПЕИ се развлакняват лесно, ако се прибави киселина.

Повечето видове ПЕИ са ефективни в количество 0,4%. ПЕИ е полиелектролит с висока плътност на катионния си заряд, поради силна протонизация на аминокрупите. Смята се, че образува йонни връзки с анионните участъци на повърхността на целулозните фибрили, които са достатъчно здрави, за да преодолеят взаимодействието между водата и полимера.

Недостатъци – относително неефективен, влошава степента на белота на избелените видове хартии и тези, съдържащи оптични избелители. Той може да предизвика интензивна флокулация в суспензията.

4.2.2. Латекси

Водоустойчивостта на хартиите и картоните може да се повиши чрез използване на неопренов латекс. Другите видове латекси обикновено влияят върху якостта в сухо състояние. Неопреновият латекс (съполимер на хлоропрен и акрилонитрил) се подава във влакнестата суспензия след размилане и се коагулира с алуминиев сулфат до рН = 5.

4.2.3. Полиакриламид-глиоксална смола

Тя се използва за хартии, за които е необходима временна влагоустойчивост. Това са хартии с висока влагоустойчивост при иницирирано овлажняване, но които бързо се интегрират за няколко минути или часове. Хартиите за ръце са типично приложение на този продукт. Хартиите от този вид лесно се развлакняват. Глиоксалният ПАА е повече популярен в Северна Америка.

4.2.4. Глиоксал

Глиоксалът е типично средство за придаване на временна влагоустойчивост. Глиоксалът е диалдехид (-СНО-СНО) и много добре се задържа от целулозата, като при сушене реагира с нейните ОН-групи с образуване на полуацетални връзки. В количество от 0,5 до 2% той повишава влагоустойчивостта с 25-40%, като се запазват мекотата и поглъщащата способност. Тъй като глиоксалът добре реагира с ОН-групи на водата, то обработената хартия при навлажняване запазва водоустойчивостта си само 5-20 min. Този ефект е благоприятен при санитарно-хигиенните хартии, особено тоалетната хартия. Оптималното рН за използване е 6.

4.2.5. Диалдехид нишесте (ДАН)

Диалдехид нишесте (ДАН) се получава чрез окисление с перйодат. То придава на хартията добра влагоустойчивост (40-60%) без да е необходимо престояване или топлинна обработка при сравнително

нисък разход. ДАН има отрицателен заряд и за да се задържи върху целулозните влакна е необходимо добавянето на алуминиев сулфат до рН 2,5-5,5. Поради това е целесъобразно да се подава в комбинация с катионно нишесте като то трябва да се добави преди ДАН, за да осигури неговото задържане.

При окисляване на катионното нишесте с перйодат се получава ДАН от катионен тип, което се диспергира много добре и добавено при разход от 0,5 до 4% осигурява добри физико-механични свойства и хидрофобност.

Преди да се използва ДАН трябва да се клейстеризира.

5. ХСВ за придаване на биоустойчивост

Понятието „*биоцидна хартия*“ обединява различни видове хартии, притежаващи способността да убиват бактерии (бактерицидна), плесенни гъби (фунгицидна) и насекоми (инсектицидна). Всеки един от биоцидните видове хартии може да притежава едно, две или три от посочените свойства.

Способността на хартията да набъбва във вода я прави достъпна за проникване на микроорганизмите. Затова използването на методи, ограничаващи набъбването на влакната, от които се състои хартията спомагат за повишаване на биоустойчивостта на хартията.

5.1. Методи за придаване на биоустойчивост на хартията

Биоустойчивостта на хартията и картона се придава по различни начини:

а) прибавяне на съответните биоцидни препарати във вид на разтвори във влакнестата суспензия преди отливане на хартиеното платно. Този метод има ограничено приложение поради големия разход

на биологично активни вещества, замърсяване на водоемите и недостатъчна степен на задържане в готовата продукция.

б) използване на влакнести материали, притежаващи антимикробни свойства, чрез предварително присъединяване към макромолекулата на целулозата със здрава химична връзка. Този метод на присаждане или модифициране е сложен и скъп и затова намира приложение предимно за медицински цели.

За получаване на антимикробни целулозни материали могат да се добавят вещества, за образуване на връзки между функционалните групи на макромолекулата на модифицираната целулоза и бактерицидните реагенти (риванол, трипофлавин и др.). Механизмът на действие се обяснява, че в присъствие даже на неголямо количество влага протича непрекъсната хидролиза и непрекъснато преминаване във водата на нискомолекулярния бактерициден реагент, свързан с предварително въведен в молекулата на целулозата или чрез междумолекулни връзки. При непосредствено съприкосновение на отделеният реагент с микробите става потискане на жизнената им дейност.

в) повърхностно обработване на готовата продукция с разтвори или дисперсии на биологично активни вещества. Този метод е с най-големи възможности благодарение на своята икономичност, достъпност, разнообразие и ефективност. Повърхностното обработване на хартията чрез впръскване е практичен метод за придаване на биоустойчивост на хартията.

5.2. Използване на биоустойчиви хартии

Биоцидните вещества за придаване на биоустойчивост са доста разнообразни. Към тях се отнасят киселините, използвани за консервиране като салицилова киселина, сорбинова, дехидрооцетна, а също и производните на бензоената киселина.

Покритията със свързващо вещество метилцелулоза се нанасят във вид на водна суспензия при концентрация 20% на повърхността на хартията.

При използване на калциев сорбат като консервант, нанасянето на повърхността на хартията е в количество 0,2-20 g/m², заедно със свързващия компонент 1-20 g/m², който може да бъде поливинил-ацетатна емулсия.

За придаване на влакнестите материали фунгицидни свойства се използва салициланилид (C₁₃H₁₁O₂N) и ортооксихинолин (оксин) (C₉H₇ON).

Противогъбично действие има хартия, съдържаща меламинформалдехидна смола. Съвместното въвеждане на меламинформалдехидна смола и салициланилид има по-силно въздействие, отколкото тяхното въздействие поотделно.

Използването на метилцелулоза повишава устойчивостта на хартията към развитието на гъбички.

Високоэффективни противогъбични съединения са антимоновите и живачните съединения, но те са токсични и е недопустимо използването им при опаковане на хранителни продукти.

За по-продължително съхранение на хранителни продукти в опаковъчната хартия се влагат следните вещества: дифенил – при опаковане на цитрусови плодове, сорбинова киселина при опаковане на кашкавал, пропионова киселина за опаковане на кашкавал и хляб, дехидрооцетна киселина за опаковане на кашкавал, хляб, колбаси, масло. Добре се запазват лимони, обвити в хартия пропита с боров вазелин.

В опаковъчните и обвивни хартии често се въвеждат бензоена и салицилова киселина и техните производни за придаване на бактерицидни свойства.

От древността са известни антибактериалните свойства на среброто. Проучванията за включването му в композитни материали и наноструктури продължават и показват значителен ефект на въздействие.

При контактното и конвективно сушене на хартията практически се извършва дезинфекция на влакнестите материали.

Различните влакнести материали в различна степен се поразяват от плесенните гъби. Учени са установили, че най-малко поражения се причиняват на ленените и памучните влакнести материали, а най-много на сулфатните. С най-голяма биоустойчивост се оказва хартията, съдържаща пълнители като калциев карбонат и каолин, а най-малко високопроклеяните хартии. Старенето на хартията увеличава пораженията на всички видове хартии. Вероятно изменението на химичните и физичните свойства на хартията в процеса на стареене създава благоприятни условия за развитието на гъбички.

За унищожаване на гъбичките и дезинфекция на книги в библиотеките в Русия се използват пари на формалдехид в съотношение 1 g на 1 kg книги.

За обеззаразяването на книги и документи се препоръчва обработване в поле с висока честота. Преимуществото на този метод е, че могат да се използват и за водонеустойчиви мастила.

Използването на химични свързващи вещества като полиетиленамин при производството на санитарно-битовите хартии, спомага за придаването на антисептични свойства. Понякога за повърхностно обеззаразяване на хартията се използва облъчване с ултравиолетови лъчи.

В литературата и практиката се срещат изследвания за използването на екстракти от етерични масла, които оказват

антибактериално действие в състава на хартии. В НБКМ „Кирил и Методий“ се използват изпарения от чаено дърво за дезинфекция на книгите в хранилищата.

Трудно е да се определи колко време заразената хартия запазва носителите на заразата. Това зависи от биологичните особености на самите микроби и от условията.

Методът аноксия, при който в специални камери се изсмуква въздухът и се вкарва най-често азот или въглероден диоксид, като по този начин жизнеспособността на микроорганизмите спира. Хартиените документите и образците за обеззаразяване престояват 21 дни, след което се считат, че са обеззаразени.

5.3. Съвременни предизвикателства към хартиите

Пандемията COVID-19 създаде сериозни предизвикателства пред целулозно-хартиената индустрия. Хартията е постоянен спътник на човека и може да задържи вируса на своята повърхност до няколко денонощия. Това са различни документи, книги, пари, опаковки на лекарства, кашони.

В информационно-библиотечните центрове се въвежда хигиенизиране на библиотечните документи и книги. Като най-сигурен и най-ефективен начин за дезинфекция след ползване от библиотекарите или след връщане от читателите се възприема 72-часово престояване на книгите и другите документи в отделни помещения, преди отново да бъдат заети. В голяма част от библиотеките се въвеждат в експлоатация машини за дезинфекция.

Изследванията показват, че вирусът може да се задържи на пластмаса до 72 h, на картон не се установява жизнеспособен SARS-CoV-2 след 24 h, а на SARS-CoV-1 след 8 h.

Търсенето на хартиени изделия на фона на пандемията COVID-19, нараства значително. С нарастващата информираност на хората относно безопасността и хигиената, нараства и търсенето на продуктите за хигиена от хартия (хартиени кърпи за еднократна употреба, дезинфектантни кърпички, маски за лице, хартиено бельо и други свързани хигиенни продукти).

Чешки изследователи разработват нов тип хартия, която се характеризира с бактерицидни, вирусцидни и фунгицидни свойства. Използването на хартия с подобни свойства може да намали значително риска от инфекции в бъдеще при работа с банкноти, ценни книжа и различни документи. Според учените от Академията на науките на Чешката република, новата технология подобрява качеството на продукта, който те наричат „антиковидна хартия“, тъй като ефективно унищожава новите щамове на коронавируса.

Бактериите се неутрализират в рамките на 1 min с ефективност над 99%, при което настъпва пълно инактивиране. С помощта на Covid-тестове се потвърждава, че след 10 min инактивирането на вируса е около 70%, а след 30 min – 100% на цялата повърхност. Новостта на хартията се крие в специално разработен пълнител. Собек обяснява, че в пълнителя са фиксирани наноструктурирани цинкови и сребърни комплекси, които неутрализират вируси, бактерии и дрожди. Друг важен момент е, че тези комплекси не се отделят от хартията и по този начин са безопасни за човешката кожа. Според учените тези комплекси могат да бъдат фиксирани и върху други материали, като тъкани. Материалите имат добри печатащи свойства и текстът върху тях не избледнява. Бактерицидната и вирусцидната функция се запазват през целия живот на хартията. Антиковидната хартия може да се използва за обикновена офис хартия, включително и за различни методи за печат. Повърхността

не заслепява и затова е подходяща за четене, писане и е възможно да се оцветява. Може да се използва и в здравеопазването като превантивен материал, както и на други работни места с повишен риск от инфекции.

Производството на биологично активни хартии и картони предизвиква все по-голям интерес и непрекъснато се разширява. През последните години бързо се увеличават биоцидните вещества за обработване на хартии и картони, предназначени за опаковане на стоки. В резултат на прилагането им, времетраенето на съхраняване на хранителните продукти нараства. Изискванията към тези средства се регламентират от санитарните органи, тъй като някои от тях при използване в недопустимо големи количества са вредни и опасни.

Литературни източници

1. Вълчев В., Пулиева Н., Божков И., Иванова Н., Димитрова С., Химични спомагателни средства за хартиената промишленост, Техника, С, 1987
2. Комаров В.И., Галкина Л.А., Лаптев Л.Н., Савицкий Е.Е., Ковернинский И.Н., Смолин А.С. Технология целлюлозно-бумажного производства (том 2, част 1), Политехника, С. Петербург, 2005
3. Бенчева С.П. Лекционен курс „Химически спомагателни вещества в ЦХП“, 2016
4. Фляте Д.М., Свойства бумаги, 1986, 590-596
5. Parmar A., Kaur G., Reactive and Functional Polymers Green chemistry mediated synthesis of PLGA-Silver nanocomposites for antibacterial synergy: Introspection of formulation parameters on structural and bactericidal aspects, 141, 2019, 68-81
6. Shen W., Zhang T., Multifunctional AgO/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical, anticorrosion and bactericidal properties, Progress in Organic Coatings, 152, 2021, 106130
7. Jiang Q., Luo B., Antibacterial composite paper with corn stalk-based carbon spheres immobilized AgNPs, Materials Science and Engineering: C, 113, 2020, 111012
8. Agarwal S., Aggrawal S., Cerium oxide immobilized paper matrices for bactericidal application, Materials Science and Engineering: B, 232-235, 2018, 1-7
9. Цветанска, И., Съхранение и опазване на документалното наследство, Дисертация, 2017.
10. Yankova I., Tsvetanska I., Contemporary environmental approaches to the training in the conservation and restoration of documentary cultural heritage, International Journal Knowledge, 35.6, 2019, 2071-2074
11. Александрова К., Богданова-Иванова Ив., Владинова Н. Библиотеките в условията на COVID-19, София, 2020

III. ОПАЗВАНЕ НА ПИСМЕНОТО КУЛТУРНО НАСЛЕДСТВО

1. Дълготрайност на хартията

Хартията, получена от растителни влакна с течение на времето старее. Този процес е необратим и е свързан с изменение на химичния състав на хартията и с понижаване на механичната здравина. Дълготрайността на хартията представлява нейната способност да запазва непроменени във времето определени физико-механични, оптични и химични свойства. Дълготрайността на хартията зависи преди всичко от нейния състав и от условията на получаване и съхраняване.

Основна суровина за производството на хартия е целулозата от иглолистна и широколистна дървесина. Целулозните вериги образуват твърди кристални снопчета, които са окрупнени в микрофибрили и макрофибрили, намиращи се в клетъчната стена на растителните влакна. Фибрилната структура обуславя листообразуващите свойства и възможността за междувлакнести връзки. В целулозните влакна освен кристални области има и аморфни, които са по-достъпни за химичните реагенти и реакционно способни, отколкото кристалните. Тяхната част в целулозата от дървесина е по-голяма. Природният полимер целулоза се състои от верижни молекули с различна дължина: α -целулоза със степен на полимеризация над 200; β -целулоза със степен на полимеризация 50-200; и γ -целулоза – със степен на полимеризация по-малко от 50. В растителното влакно освен целулоза се съдържат хемицелулози и лигнин. От сулфитната целулоза се получава здрава и дълготрайна хартия в сравнение с тази от дървесинна маса, но значително отстъпваща по показатели на сулфатната целулоза. От избелена сулфатна целулоза се получава хартия за писане и печат. Използването на различни технологични режими за производство на полуфабрикати обезпечава определени свойства, влияещи на по-нататъшния процес на изготвяне на

хартия и съответно на нейните свойства. От значение е използвания вид дървесина – иглолистна или широколистна.

Природната целулоза по силата на своята структура е способна към реакциите на окисление и хидролиза, в резултат на които се явява деполимеризацията, т.е. деструкцията. Състава на растителните влакна, процесите и резултатите от преработване на суровината, условията на околната среда определят началото и скоростта на деструкцията.

Стареенето на хартията се съпровожда от понижаване на механичната здравина и степен на белота, предизвикано от дълбоки химични изменения в макромолекулата на целулозата – разкъсване на полимерните вериги, възникване на нови функционални групи, инициращи по-нататък деструктивните процеси. Химичните реакции при стареене се предизвикват от многообразни фактори.

В присъствие на влага, адсорбирана от въздуха се иницира хидролитична деструкция на целулозата. В процеса на стареене окислителните процеси увеличават киселинността на хартията. По такъв начин стареенето на хартията се ускорява.

Тъй като процеса на естественото стареене е твърде дълъг, то за определяне склонността на хартията към стареене се използва методът на изкуствено ускорено стареене.

Свойствата на хартията съществено се променят при дългогодишното съхранение на ръкописната и печатна книжнина и при извършване на консервационно-реставрационни процедури. Те зависят от природата на растителните влакна, от обработката на влакната, от композиционния състав на хартията (процентното съотношение на влакна, пълнители и проклейки). Обикновено хартията се получава от един до три вида влакнести материали, намиращи се в определено количествено съотношение и съставлящи нейната композиция.

Свойствата на хартията се определят от свойствата на влакнестите материали, от които са съставени и от технологичния режим на преработването им. Затова е важно добре да познаваме влакнестите материали, които се използват, да познаваме техния химичен състав и морфологичен строеж. Основните суровини за получаване на влакнести материали са иглолистна дървесина (най-подходяща за производство на хартия, тъй като има дълговлакнеста структура), широколистна дървесина (отличава се с по-къси влакна и получената от нея целулоза има по-лоши физико-механични свойства) и стъбла на едногодишни растения (слама, тръстика, багасо). Влакната им са къси, затова се използват съвместно с иглолистни влакнести материали.

Влияние на морфологичната структура на влакната върху листообразуващите свойства на използваните влакнести материали оказват влакната с тръбен строеж, които водят до получаване на пухкави видове хартии, притежаващи висока поглъщателна способност. Този вид влакна изискват повече време за фибрилиране. От влакната с лентовиден строеж се получава плътна, здрава хартия, влакната от твърди видове дървесина осигуряват по-висока непрозрачност, пухкавост, въздухопроницаемост и поглъщаща способност, а влакната от меките видове дървесина придават на хартията относително по-висока прозрачност, плътност на структурата и високи показатели на съпротивление на скъсване. Дълговлакнестата целулоза осигурява най-здрава хартия.

Върху листообразуващите свойства влияние оказват техническата целулоза (която съдържа целулозни вериги с различна дължина), съдържанието на α -целулоза (колкото по-голямо е количеството ѝ, толкова по-здрави са влакната), съдържанието на β -целулоза (състояща се от най-дълги хемицелулозни вериги и от продукти

от деструкцията на дълги целулозни молекули по време на химичното третиране, стареене и други процеси, при които е възможна деструкция), съдържание на γ -целулоза (състояща се от хемицелулозни вериги и нискомолекулни отломки, образувани в процеса на деструкция на целулозните молекули), съдържание на хемицелулози (които облекчават фибрилането ѝ, водещо до увеличаване устойчивостта на свързване между влакната в хартиения лист). Способността на целулозата да набъбва се определя преди всичко от съдържанието на хемицелулози, които осигуряват висока якост, благодарение на междувлакнестите връзки, получени при производството на плътна хартия. Съдържанието на лигнин от своя страна се явява неблагоприятен елемент в техническата целулоза, като затруднява пластифицирането на влакната, размилането и фибрилането им и ограничава набъбването. Той е и причина за пожълтяването и стареенето на хартията при продължителното ѝ съхранение.

В заключение за зависимостта на някои свойства на хартията от морфологичната структура и химичният състав може да се каже, че късовлакнестата фракция съдържа около десет пъти повече смолни вещества и пепел от изходната сулфитна целулоза и има по-лоша способност за отводняване, следователно намалява съпротивлението на скъсване и огъване на хартията. Отделянето на късовлакнестата фракция повишава дълготрайността и термоустойчивостта на хартията. При избора на влакнест материал се отчита поведението на влакнестите материали в технологичните процеси при получаване на хартията, но и неговото влияние върху свойствата на хартиената суспензия и готовата хартия.

По отношение на процеса на размилане, листообразуващите свойства на материала характеризират неговата склонност към

фибрилиране, скъсване или скорост за достигане на необходимата степен на размилане.

Особеностите в морфологичния строеж на целулозните влакна от широколистна дървесина осигуряват в състава на хартията добри печатни свойства. Късите ѝ влакна запълват промеждутъци между по-дългите влакна на иглолистната целулоза, благодарение на което се придава по-равномерен проглед. Задържането на пълнителя в хартията повишава гладкостта ѝ. Хартията става малко по-прозрачна, особено когато в състава ѝ се използва избелена широколистна сулфитна целулоза. Късовлакнестата целулоза от широколистна дървесина понижава механичната устойчивост на хартията и при по-голямо количество предизвиква нейното прашене.

За разлика от целулозните влакна, влакната на дървесинната маса са чупливи, твърди, имат неправилна форма и по-малка дължина. При въвеждане в състава на хартията тези влакна обикновено намаляват нейната механична здравина, белота, гладкост, плътност на повърхността и дълготрайността ѝ. Влакната на дървесинната маса, притежават всички компоненти, съдържащи се в природната дървесина. Това се отразява на листообразуващите им свойства. При използване на рафиньорна дървесинна маса, съпротивлението на раздиране на отливките се оказва няколко пъти по-висока, отколкото при отливките на дефибърорна дървесинна маса.

В заключение може да се каже, че познаването на листообразуващите свойства на влакнестите материали за хартиено производство създава възможност за получаване на даден вид хартия с определени качества. По този начин може да се отчита ефективно поведението на изходните материали, определени от химичния състав и морфологичната структура на изходната дървесина. За свойствата на

хартиите и картоните от особено значение са влакнестите материали, от които са произведени.

1.1. Фактори и процеси, водещи до деструкция на хартията

Множество фактори и процеси със своето деструктивно действие оказват влияние върху структурата на хартията. Това са киселинността на хартията, въздействието на естествената и изкуствената светлина, вредните атмосферни газове, механичните замърсители на въздуха, биоагенти и др.

1.1.1. Увеличена киселинност на хартията

Това е увреждане, което се среща при 45% от книгите, вестниците и архивите. Дължи се на натрупването на киселинност, получена чрез естествената деструкция на целулозата, на присъствието на сярна киселина, включена в структурата на хартията още при производството ѝ, или на каталитичното окисление на тежки метали, намиращи се като онечистване още при производството ѝ. Киселинността се увеличава от SO₂, който се съдържа във въздушната среда и влиза в реакция с компонентите на хартията при овлажняването ѝ. Окислената хартия е обикновено потъмняла, крехка на пипане и се разпада на отделни парченца. Вредните газове в промишлените райони също способстват за измененията в киселинността на хартията. Показателно е състоянието на краищата на повечето хартиени обекти – те са потъмнели и разкъсани. За повишаването на киселинността спомагат и някои съставки или примеси в хартиената маса – колофон и алуминиев сулфат, остатъците от избелването на изходната суровина и замърсяването с метални оксиди. SO₂ се натрупва в хартията и води до получаване на свободна сярна киселина вследствие катализиращото действие на някои катиони, соли и йони. Установено е, че сулфатите разрушават краищата на листа (най-уязвимите места на книгите). За разрушаване действието на

катализаторите, способстващи превръщането на SO_2 в SO_3 , Лангуел е предложил да се въвеждат в хартията инхибитори (калциев фeroцианид, натриев пиросулфат и други). За защита на хартията от разрушение той смята отделянето от хартиената маса на метални йони, явяващи се катализатори на окислението. Счита, че е целесъобразно покриването на повърхността на хартията със защитни лакови покрития, действащи обезвреждащо на катализаторите на окислението. При проведени в сравними условия опити за нагряване на целулозата в кислородна и азотна среда било установено, че при нагряване с кислород ($T = 170^\circ\text{C}$) повече се понижава степента на полимеризация на целулозата в сравнение с нагряването ѝ в азотна среда. Установено е, че в продължение на 36 h на всеки 100 глюкозни единици се образува една карбоксилна група, докато при нагряване в азотна среда при подобни условия карбоксилни групи въобще не се образуват. Количеството на образуваните карбоксилни групи е било по-голямо при нагряване с O_2 , отколкото с N. Едновременно се оказва, че при нагряване в кислородна среда се образуват някои количества CO_2 , H_2O и оксиди на въглерода.

Друг учен – Кинцлер изучил влиянието на влажността на целулозата при съхранението ѝ и промяната на свойствата на целулозата в резултат на нейното стареене. Той отбелязва, че някои свойства на неизбелената сулфитна целулоза, имаща сухота само 35-45% забележимо се изменят за 2-4 денонощия при транспортирането ѝ от целулозния завод до хартиената фабрика. В по-малка степен се изменят показателите за механична якост при съхраняване на влажна целулоза в случай на използване на сулфатна целулоза. Повишаването на температурата при съхранение на влажна целулоза води до ускоряване процеса на стареене.

1.1.2. Въздействие на естествената и изкуствената светлина

Активно разрушение на хартията и на писмените материали се наблюдава под въздействието на естествената и изкуствената светлина. Деструкцията на хартията в тези случаи се дължи на фотоокислителните процеси, които протичат твърде активно в присъствието на кислорода от въздуха. Всяка светлина, независимо от дължината на вълната, е енергия, която способства за протичане на фотоокислителни процеси в органичната материя. В практиката на библиотеките контролирането на този процес означава ограничено ползване на оригиналите. За предпазване на писмените материали от светлинното въздействие е необходимо да се спазват задължително следните изисквания: намаляване на продължителността на естественото и изкуственото осветление, намаляване на силата на осветлението и предпазване от вредните ултравиолетови лъчи. Всичко това се осъществява, като стриктно се спазват следните изисквания: документите и книгите да не се излагат на пряка слънчева светлина, силата на изкуственото осветление в читалните да не превишава 100 лукса (lx), а осветлението в хранилищата да бъде краткотрайно (50-70 lx).

1.1.3. Вредни атмосферни газове

Друг микроклиматичен фактор, който активно допринася за деструкцията на документите е действието на вредните атмосферни газове (SO₂, NO₂, CO и др.). Консервационните мерки за предпазване от това вредно въздействие са насочени към филтриране на въздуха, проветряване и отстраняване на праха. Филтрирането на въздуха, постъпващ в книгохранилищата се осъществява най-добре с климатични инсталации. За библиотеки, които не разполагат с такива технически съоръжения, въздухообмена се осъществява, чрез ежедневно проветряване. През 2016 г. като стандартна практика за институции,

съхраняващи културно наследство, се превърна химическата филтрация на въздуха в климатичните системи на типичните архивни и библиотечни хранилища. Предлагат се с научни доказателства факти, че замърсеният въздух катализира процесите на деструкция, особено на крехки и чувствителни документи и се правят съпоставки за финансови и екологични разходи за контрол на замърсяването на въздуха. Затова за архивни и библиотечни хранилища, от гледна точка на разходите и ползите, се препоръчва химическата филтрация на въздуха в климатичните системи. За оптимизация на условията на съхранение се препоръчват относително прости мерки, като например изграждане на плътно затворени витрини с помощта на ниско излъчващи материали, инсталирането на активен въглен, който да абсорбира вредните емисии. Прилагането на такива мерки ще доведе до подобряване качеството на въздуха.

1.1.4. Механични замърсители на въздуха

Разрушително действие оказва и замърсяването на въздуха с дим (сажди), прах, пясък и др. Поради своята хигроскопичност хартията задържа влагата на повърхността си и с това се ускоряват деструктивните процеси.

1.1.5. Биоагенти

Като най-силно увреждащият биоагентен фактор, разрушаващ хартията се определят: плесенните гъбички, целулозоразрушаващите бактерии, актиномицетите, насекомите и гризачите. Процесът на увреждане на хартията от изброените биоагенти е свързан с начина на съществуване на тези организми. Те се хранят, разграждайки целулозата с помощта на специфични биологични катализатори – ензими някои от тези микроорганизми се хранят не само с целулозата в хартията, но и с

различни въглехидратни субстрати), явявайки се като „санитари на природата“.

1.2. Стареене на влакнестите материали и хартията

Стареенето е процес, свързан с изменение на свойствата на влакнестите полуфабрикати под въздействие на светлината, въздуха, влагата и топлината в процеса на тяхното съхраняване и употреба. В резултат на стареенето се понижава белотата и физико-механични показатели на влакнестата маса. Различните влакнести материали се отнасят по различен начин в процеса на тяхното стареене, като определящ фактор е съдържанието на лигнин. Хартиите, чийто състав е от избелени целулозни влакна стареят по-бавно в сравнение с тези, които включват влакнести материали с по-голямо съдържание на лигнин. Свойствата и качествата на отделните видове хартии зависят от свойствата на влакнестите материали, използвани за тяхното получаване, от технологията на производството им (размилане, отливане, наличие на проклеиващи вещества). Процесът зависи от вида и химичния състав на влакнестите материали, проклеиващите вещества, пълнителите, оцветителите, рН на средата, условията ѝ на съхранение (относителна влажност и температура), степента на въздействие на светлинните лъчи върху хартията и микробиологичните фактори. Типичен външен признак за стареене на хартията е намаляване степента на якост и влошаване на физичните и механичните ѝ свойства.

Най-съществено влияние върху стареенето на влакнестите материали оказват светлината и топлината. Във връзка с това различаваме термично и светлинно стареене. Тези явления протичат независимо от нашата воля. Пълното им преустановяване е невъзможно, но във възможностите на човека е да забави процеса или ограничи действието му. Естественото стареене на хартиите определя

значителното изменение на експлоатационните свойства на документите. То зависи от влакнестия състав на хартиите, от проклеяващите вещества и използваните пълнители. Всичко това определя как една хартия ще издържи на експлоатационните свойства, ако е дълготрайна. Всяка промяна в условията на съхранение нарушават изграденото равновесие на системата хартия – околна среда. Създават се условия за протичане на реакции, които водят до бавни или до по-бързи промени в хартията, в съответствие с отслабване съпротивата на материалите. Състоянието се влошава и от биологични фактори и вредители – бактерии, плесени, гъбички и насекоми. Тяхното развитие върху хартията се благоприятства от температурата и повишената влажност в архивохранилищата, при което хартията става крехка и чуплива, пожълтява, мастилото избледнява, а кожата и пергаментата губят своята еластичност.

1.2.1. Стареење на хартията

В съвременните условия, когато не само икономиката, но и екологията оказват значително въздействие на производството съществено се изменя технологията за получаване на влакнестите полуфабрикати и хартия. Основните направления за развитие на производството на хартия за печат са свързани с подобряване на потребителските свойства на хартията. Хартията за офсетов печат е една от най-разпространените. Изследвания показват, че съвременната хартия, предназначена за печатане на книги запазва свойствата си около 50 години.

Във връзка с обезпечаване на устойчивостта на хартията за офсетов печат, изучаването на процеса на стареење е твърде актуален.

Печатните произведения – книги, речници, документи, ценни книжа, художествени произведения с течение на времето променят вида

и свойствата си. В процеса на тяхното съхранение под въздействието на въздуха, светлината, влагата и топлината се понижават степента на белота и физико-механичните показатели.

Различните влакнести материали се отнасят по различен начин в процеса на тяхното стареене, като определящ фактор е съдържанието на лигнин. Хартиите, чийто състав е от избелени целулози стареят по-бавно в сравнение с тези, които включват влакнести материали с по-голямо съдържание на лигнина. Изучаването на процеса стареене дава възможност да се вземат мерки за удължаване на дълговечността на хартията.

Свойствата и качествата на отделните видове хартии зависят от свойствата на влакнестите материали, използвани за тяхното получаване, от технологията на производството (размилане, отливане, наличие на проклеиващи вещества, дообработващи процеси).

Наличието на високодобивни влакнести материали намалява дълготрайността на хартията.

Пълнителите са съществен компонент в състава на хартията, като те понижават якостните показатели на хартията.

Проклейването на хартията се извършва като проклеиващите вещества се въвеждат във влакнестата маса или като се нанасят повърхностно. Използват се различни вещества с проклеиващо действие: колофонов клей, нишесте (природно и модифицирано), парафинови емулсии, меламинформалдехидни смоли, карбамидформалдехидни смоли, поливинилацетати и др.

Проклейването в кисела среда (при рН 4,5 до 5) оказва неблагоприятно влияние върху дълготрайността на хартията, ето защо при производството на хартия с повишена дълготрайност се търсят проклеиващи вещества, действащи в неутрална среда. Такива са

например алкилкетендимерите, които осъществяват проклеиването при рН около 6 до 7,5.

За производството на дълготрайна хартия е необходимо пълненето и проклеиването да става в неутрална или слабо алкална среда.

Основните свойства на хартията като информационен носител са структурно-механични, печатни, оптични, капилярни, хигроскопични и специални.

Физико-механичните свойства на хартията определят износоустойчивостта и дълготрайността на печатните произведения. Якостта е необходима също и за да не се разрушава хартията в процеса на печатане.

Особено място сред печатните свойства на хартията заемат нейните оптически свойства: белота, непрозрачност, гланц, цвят и др.

Оптични свойства на хартията могат да бъдат отнесени към две групи:

- свойства, свързани с отразяване на светлината – белота, цвят, гланц;
- свойства, свързани с пропускане на светлината – прозрачност, непрозрачност, светлопроницаемост, проглед.

Към повечето видове хартии за писане и печат се предявяват изисквания за непроницаемост към светлинните лъчи, особено за тънките хартии, които са длъжни да притежават по-високи показатели на светлоразсейване и светлопоглъщане. За много видове хартии за писане, печат, чертане, рисуване и др. белотата се явява важен показател за качеството и респективно за потребителската стойност на хартията.

Белотата, като свойство на хартията да отразява голяма част от падащата светлина разсеяно и равномерно се определя от белотата на

влакната, от използвания пълнител, от клея, водата и условията на получаване и съхранение. Тя определя контраста на текста при писане и печат. Белотата характеризира процесите на стареене.

Друга важна характеристика на хартията е нейната непрозрачност. Тя е особено важен параметър при двустранен печат. За повишаване на непрозрачността в хартията се добавят пълнители.

Към оптичните свойства на хартията се отнася и нейната гланц или огледалното отражение от повърхността на попадащата върху нея светлина. Естествено, това е пряко свързано с микрогеометрията на повърхността, т.е. от гладкостта на хартията. Обикновено с повишаване на гладкостта гланцът също се увеличава. Тази връзка не винаги е еднозначна. Гланцът на гланцираните хартии може да има стойност 75-80%, а на матовите – до 30%.

Определението „*печатни свойства на хартията*” не може да бъде дадено еднозначно, тъй като към хартиите за различните видове печат се предявяват различни изисквания, дори при определен вид печат, печатни свойства на хартията не могат да бъдат еднозначно изразени. Прието е да се счита, че те се характеризират с комплекс от показатели, които обезпечават високо качество на отпечатъците при един или друг вид печат, или накратко свойствата определящи годността на хартията за печат са:

- *способност на хартията да поглъща мастилото до определена степен*. За малкото време на контакт мастилото трябва да попие, фиксира, изсъхне, но без пробив и без да се разлива по листа. Това свойство е свързано с капилярно-порестата структура на хартията, но и със свойствата на мастилата, предимно плътност и лепливост. За повишаване на порестостта, а следователно и всмукващата способност на мастилото спрямо хартията в композицията се въвеждат: дървесинна

маса и пълнители с минерален произход, а обратния случай се повишава степента на размилане на изходния влакнест материал или се използва по-каландрирана хартия.

Интензивно проникване на мастилото в хартията, например при по-пореста хартия и слабо вискозно мастило, може да предизвика дефект характеризиращ се с пробиване на мастилото на противоположната страна на листа или разливане по листа, което се обяснява с навлизане на мастилото в дълбочината на хартиения лист, а не остава на повърхността ѝ.

В някои случаи, например при неравномерна структура на листа с преимуществено ориентирани влакна в машинно направление, мастилото може не толкова да пропие в листа, колкото да се разтече в напречно направление над и под повърхността. В резултат се получава намаляване на контраста на отделните елементи на отпечатъка, като се наблюдават удължени ореоли.

- *достатъчна механична якост* – определя се от всички физико-механични и деформационни свойства на хартията, както и от скоростта на машината за печат, а също и от предназначението на получаваното изделие. При печатане механичното въздействие върху хартията се характеризира с упражняване на сравнително високо налягане за съвсем кратко време в точките на контактуване между печатната форма и хартията. Хартията се подлага на деформация от разтягане и свиване. Ако хартията е много твърда, то това може да стане причина тя да се скъса.

Голямата еластичност на повърхността пък може да доведе до първоначално изглаждане при контакт с печатната форма и последващо възвръщане към първоначалната неравна повърхност, което се придружава от накъсване на изображението.

- *способност на хартията да възпроизвежда печатното изображение* – това свойство е свързано най-вече с гладкостта и белотата на хартията. От тези две свойства зависи точността и добрата четливост на изданията.

Четливостта се определя от контрастността на напечатаните и ненапечатаните участници на хартията. При многоцветния печат точността на тоналността на изображението с тази на оригинала е възможна само при печатане върху достатъчно гладки и бели хартии. Колкото е по-гладка хартията, толкова по-голямо количество печатарски мастила и багрила се пренасят върху хартията при печатане, заради подобря контакт между хартията и печатната форма.

За офсетовата хартия гъвкаво-еластичните свойства от гледна точка на възприемането на мастилото не представлява голям интерес, тъй като гъвкаво-еластичните свойства на офсетовото гуменото платно ги превъзхождат в голяма степен. А пластичността на хартията е даже вредна, тъй като може да предизвика размазване на печатните елементи.

Недостатъкът от по-ниската гладкост на хартията до голяма степен се компенсира с висока мекота. Тя е особено важна в случай на висок и дълбок печат. Мекотата зависи от много фактори. Така например, с увеличаване на степента на овлажняване и при наличието на дървесинна маса, широколистна и облагородена целулоза, мекотата на хартията се повишава. С увеличаване степента на размилане мекотата се понижава.

Към печатопреходимостта се включват съвкупността от свойствата на хартията (а също и на мастилата), които обуславят безпрепятствената работа на печатните машини. Това са свойствата осигуряващи всъщност преминаването, транспортирането на хартията през печатните машини.

Това са: якост на скъсване, якост/съпротивление на раздиране, удължение, прашене и скубане, плоско лежане (при листови формати), плътност на навиване (при ролна хартия). Тези свойства са отговорни за взаимодействието „печатна машина – хартия“.

Към печатопригодност се включват съвкупността от свойствата на хартията, които я правят годна да възприема печатното мастило и да се възпроизведат изображенията. Тук се включват: здравина на повърхността (да не се праши и скубе), гладкост, непрозрачност, белота/цвет, гланц, порестост, линейна деформация, еластичност, мекота.

Тези свойства определят всъщност взаимодействието „хартия-мастило“.

Трябва да се отбележи, че обикновено печатопроходимостта е предпоставка за печатопригодността на хартията, т.е. необходимо е хартията да може да преминава през печатната машина и след това е възможно да се търсят оптимални условия за качествен контакт между хартия и мастило с оглед добър печат.

Тези две групи свойства са взаимно свързани и повечето фактори влияят едновременно върху тях.

Например съпротивлението на скубане – ако е недостатъчно, влошава се работата на печатната машина (замърсяват се печатните форми и трябва да се спира за почистване), но също се влошава и контакта с мастилото и качеството на печат.

И върху двете групи свойства влияят вида на влакнения материал и на пълнителя, и то в противоположни посоки. Например, дървесинната маса и широколистната целулоза подобряват печатопригодност, в това число непрозрачност, порестност, равномерност на проглед и структура, поглъщаща способност. Но те понижават физико-механичните якост, т.е.

влошават печатопрободимостта. Пълнителят също подобрява непрозрачност, белота, гладкост, проглед и т.н. (т.е. печатопрободност), но влошава якостта, обуславя скубане и прашене при недобро задържане.

В зависимост от избора на влакнести материали, пълнители, състав на хартията и условия за нейното формиране се осигуряват необходимите печатни свойства, печатопрободност и добра печатопрободност.

Изложените характеристики, свойства и особености на хартията определят нейното предназначение като най-добър материал за трайно съхраняване на информация.

Изменение на свойствата на хартията в процеса на съхранение под въздействието на влага, топлина, въздух и светлина се нарича стареене.

Стареенето на хартията е дълъг, сложен и необратим процес, свързан с изменение на химичния състав и намаляване на механичната ѝ якост под влияние на многобройни променливи фактори.

Процеса стареене зависи от вида и химичния състав на влакнестите материали, проклеяващите вещества, пълнителите, оцветителите, рН на средата, условията за съхранение на хартията (относителна влажност на въздуха и неговата температура), степента на въздействие на светлинните лъчи върху хартията и микробиологичните фактори. По тази причина, под съпротивление на стареене на влакнестите материали се разбира тяхната способност да се противопоставят на действието на външните и вътрешните фактори при продължително съхранение.

Факторите, които влияят върху процеса на стареене на две категории: външни и вътрешни. Към вътрешните фактори, които предизвикват постепенно разрушаване на хартията могат да се

причислят: изходните полуфабрикати, технологичния режим на производство на дадения вид хартия, а към външните: светлината, температурата, влажността на въздуха, съдържанието на SO₂, CO₂ във въздуха, дейността на микроорганизмите и условията за съхранение и експлоатация на хартията.

1.2.2. Термично стареене

Термичното стареене е много сложен процес и зависи от много фактори – вид на влакнения материал, вида и количеството на проклеиващите вещества, пълнителя, багрилата, рН на средата, условията на съхранение, относителната влажност и температура на въздуха при съхранение, степента на изменение на тези параметри и фактори, обуславящи микробиологичното разрушаване на съставните части на хартията. Термичното стареене се дължи на окислителни процеси протичащи под действие на топлината, кислорода от въздуха и хидролиза, под действие на влагата или на тяхното съвместно действие. Термичната деструкция на влакнестата маса е свързана с намаляване на здравината им и предизвиква по-големи или по-малки изменения в химичния им състав и свойства. Дълбочината на тези изменения зависи от температурата, времето на въздействие, присъствието на вредни газове и др. Различните влакнести маси се отнасят по различен начин в процеса на стареене. В зависимост от изменението на механичните им свойства и степента на белота при изкуствено термично стареене, те могат да се подредят по следния начин: памучна маса < сулфатна избелена целулоза < сулфитна избелена целулоза < дървесинна маса.

Съдържанието на лигнин в състава на хартията е основният фактор, от който зависи стареенето на влакнестата маса. Доказано е, че пожълтяването на лигнинсъдържащите полуфабрикати започва при окисление на фенолните му хидроксилни групи с възможност за

последващо образуване на хинони, хинонметиди и циклохексадиени, които дават оцветени вещества при димеризация или кондензация. Високодобивните влакнести полуфабрикати, които съдържат голямо количество лигнин стареят по-бързо в сравнение с избелените целулози. Чиркин и Тищенко в свои изследвания доказват, че оцветени о-хиноидни групи могат да се образуват след хидролиза на метоксилните групи в структурните единици на лигнина и последващо окисление. Термоустойчивостта е един от основните показатели, характеризиращи дълготрайността на материала. Общоприети методи за определяне дълготрайността на хартията и много други материали са основани на изпитване на техните свойства при изкуствено стареене в термостат с повишена температура 105°C. В процеса на изкуствено стареене на хартията се понижава хидрофилността на влакната, повишава се влагоустойчивостта на хартията, твърдостта, понижава се якостта на изходните влакна, което води до понижаване на съпротивлението на раздиране и скъсване и особено съпротивлението на огъване на хартията. Хартията се разрушава бързо при повишена температура. Нагряването ускорява всички химични реакции, протичащи в хартията при стареене. При тази скорост химичните реакции, в първия момент са окислителни и могат да се опишат с уравнението на Арениус:

$$k = k_0 \cdot e^{-Ea/Rt},$$

където: k – скоростна константа на реакцията; k_0 – предекспоненциален множител; E – активиращата енергия на процеса (kJ/mol); R – газова константа, 8,314 (kJ/mol); T – абсолютната температура, °C.

Счита се, че съхранението на хартията в камера в течение на 72 h при 105°C е еквивалентно на 25 години естествено стареене. Влагата тук е само съдържаща се в хартията, която катализира хидролизната

деструкция на целулозата. Дългото стоене на хартията при повишена температура намалява съдържанието на влагата в хартията. Затова това стареене, се нарича „сухо стареене“ и не дава отражение на многообразните химични превръщания, срещащи се в процеса на топлинна деградация на целулозата. Методите на ускорено топло-влажностно стареене позволяват да се приближим до реалните протичащи процеси в хартията. При проследяване на всички тези експерименти обикновено се оценяват различни свойства на хартията. Гъвкавостта на влакната и силите на свързване между тях са максимално чувствителни към измененията във влакнестия състав на хартията в процеса на нейното стареене. Характерен външен признак за стареене на хартиите се явява пожълтяването, т.е. намаляване на степента на белота. Тъй като процесът на естествено стареене на хартията е дълъг, за да се определи съпротивлението на този процес се използват изкуствени методи за ускорено стареене в сушилен шкаф с циркулация на въздуха при температура 105°C в течение на 72 h. Температурата е основен и лесно възпроизводим фактор и затова термичното стареене е най-разпространения метод, при който настъпват необратими промени във влакната, в резултат на изсушаването, което се съпровожда със загуба на гъвкавост. Затова термичното стареене само с известно приближение може да се смята почти за модел на естественото стареене.

При стареене на хартията се изменя нейната структура и еластичност. В резултат на това хартията става крехка и чуплива, пожълтява, мастилото избледнява, боята на миниатюрите, както и пергамента и кожата, губят своята еластичност. В присъствието на кислород настъпва окислително разграждане, което увеличава скоростта си под влиянието на светлина, топлина, бактериални ензими. Успоредно с разпадането на макромолекулите на по-малки фрагменти, обикновено

протича съединяване на тези фрагменти, наречено "омрежване", което причинява промяна в химическата структура.

Исходната якост на хартиения лист зависи от: морфологичните особености на влакната; от химичните фактори, които са свързани със състава на дървесината – лигнин, хемицелулози и целулоза; от физико-механични фактори на база степен на набъбване на влакната и здравината им. Изследванията на Краузе показват, че при размилане, при което се повишава изходната якост, причинена от освобождаването на допълнителни групи за изграждането на връзки между влакната, стареенето се ускорява, тъй като някои реакционноспособни групи на повърхността на влакната взимат участие в деструктивните реакции.

Доказано е, че колкото по-високо е съдържанието на целулоза в използваната хартия, толкова по-голяма е нейната дълготрайност. Водородните връзки остават непроменени за столетия, даже за хилядолетия, но късите целулозни вериги са склонни към окисляване. Така възниква целулозната деструкция, при която се намалява якостта и продължителността на живот на хартията. Затова основно изискване е хартиите, които подлежат на архивиране да се произвеждат от суровинни материали с високо съдържание на целулоза (памук, памучен пух, коноп, лен или от облагородена целулоза от дървесина), но в никакъв случай от вторични влакна, дори и с най-добро качество. Количеството на карбоксилните и карбонилните групи във влакнестия материал трябва да бъде по възможност минимален.

Особеностите при протичането на химичните процеси в хартията по време на стареене са хидролитично и окислително разграждане на целулозата, която е основен компонент на влакната в един лист хартия. Скоростта на разграждането при хидролиза се увеличава значително при подкиселяване на хартия, което се появява в резултат на непълно

промиване на пулп след методите за неговото получаване и избелване, и по-късно по време на съхранението на хартията – в резултат на сорбция на кисели продукти във влакната. Скоростта на хидролитичната деградация обикновено е по-висока. Съвместното действие на двата процеса е така наречения синергичен ефект, т.е. скоростта на процеса разграждане с едновременно излагане на влага и кислород е по-висока, отколкото би се очаквало от кумулативния (натрупващ се) ефект на тези два фактора.

Въвеждането в хартията на някои пълнители (като напр. креда), могат да удължат експлоатационния им живот, действащи като буфер, намаляващи скоростта на хидролитичното целулозно гниене. За да се увеличат съпротивителните сили към стареене на книгите, са разработени различни технологии, които да намалят разрушаващото въздействие на времето върху тях.

Изменението на свойствата на хартията под влияние на съвкупността от разрушаващи фактори е свързано с окислителната и хидролитичната деструкция на целулозата. Влошаване свойствата на хартията става в голяма степен за сметка на намаляване на якостта на самите влакна, което отслабва връзката между тях. Една от основните причини, които предизвикват стареенето на хартията, се явява повишената киселинност, която се определя чрез нейния воден извлек. Отбелязва се, че за дълготрайността на хартията киселинността има даже по-голямо значение, отколкото вида на влакната, от които е изготвена. Използването на алуминиевия сулфат, наличието на други примеси от киселинен характер катализират процеса на окисляване и хидролитна деструкция на целулозата, предизвиквайки стареене на хартията.

1.2.3. Светлинно стареене

Слънчевата светлина или светлината от други източници са причина за светлинното стареене. То се изразява най-вече в пожълтяване и едновременно с това понижаване на физико-механичните показатели. Фотохимичното действие на светлината се проявява само в ултравиолетовата област (300-450 nm). Само в този случай погълнатата енергия е достатъчна, за да предизвика химични изменения. Същността на протичащите процеси е преди всичко образуване на хромофорни групи и частична деструкция на въглехидратната компонента на дървесината. Става също и разрушаване на междувлакнести връзки, което обяснява намаляването на физико-механичните показатели. Под действието на светлината, в присъствие на кислорода се предизвиква деструкция на целулозата. Особено силни се оказват лъчите в ултравиолетовата област на спектъра, способни да разрушат целулозата даже и при отсъствие на кислород (т.нар. фотохимична деструкция) и да ускорят процеса на хидролизна и окислителна деструкция. Скоростта на фотохимичната деструкция допълнително зависи от присъствието на кислород и се повишава с увеличаването на относителната влажност на въздуха. Механизмът на фотохимичната деструкция е свързан с процесите на окислителната и хидролизна деструкция на целулозата. Хартия, съдържаща в своя състав проклеиващи вещества, лигнин и други компоненти, способни да поглъщат ултравиолетовите лъчи под действието на светлината, намаляват своята якост и жълтеят. Причина за пожълтяването може да бъде не само лигнинът, а и наличието на някои видове екстрактивни вещества. Те могат да образуват цветни съединения, особено ако във влакнестата маса има наличие на йони на тежки метали като Cu, Fe, Mn и др. Редица изследвания показват, че ако първо се екстрахира дървесината и след това се получи влакнест

материал, той има по-стабилна белота. Най-чувствителни към действието на светлината са фенолните хидроксилни групи. В присъствие на кислород те лесно се окисляват, като образуват нови полухиноидни и хиноидни структури, имащи жълт оттенък. Изследванията, свързани с измененията в хартията под действие на ултравиолетовото облъчване показват, че са подобни както при изкуственото термично стареене.

Изучаването на кинетиката на физико-механичните и химични промени на хартиите с различен композиционен състав под действие на слънчевата светлина и ултравиолетовото облъчване позволява да се направи извод, че устойчивостта на хартията към стареене намалява с различна скорост в зависимост от вида на влакнестите материали и вида на проклеяващите вещества. По устойчивост на хартиите към стареене, влакнестите материали могат да се подредят в следния ред: памучна маса > ленена маса > сулфатна избелена целулоза > сулфитна избелена целулоза > дървесинна маса. Влагата, кислородът и озонът от въздуха се явяват основните инициатори за стареенето на влакнестите материали.

Избелените влакнести материали имат по-добра дълготрайност и по-трудно намаляват своята белота и физико-механичните показатели при съхранение и употреба. Това зависи и от метода на избелване и използваните реагенти. При избелване с окислител (например H_2O_2) протича по-дълбоко разрушаване на хромофорите и съответно белотата е по-висока и материалът има по-малка склонност към пожълтяване. При едностепенно избелване с редутор (хидросулфит) той редуцира само простите хиноидни структури, но не ги разрушава. Под действие на външни фактори те отново могат да се окислят и да преминат в цветната си форма. Най-добри резултати по отношение на дълготрайността се

получават при избелване в две степени – на първа степен – окислител, а на втора – редуктор.

Най-важните фактори, влияещи върху стареенето на влакнестите материали са:

- *температура* – съхраняването на влакнестите материали при повишена температура ускорява процеса на стареене. Така те намаляват своите физико – механичните показатели и пожълтяват. Оптималната температура се явява 20-25°C. За провеждане на изкуствено термично стареене най-често се използва температура 105°C, при която процесите на пожълтяване и деструкция протичат с достатъчна скорост.

- *съдържание на влага* – влагата, заедно с топлината предизвиква протичането на хидролизни процеси. Те могат да засегнат лигнина, но при по-висока температура и ниски стойности на рН може да се стигне до хидролиза на хемицелулозите и целулозата.

- *рН на средата* – в кисела среда се катализират хидролизните процеси, което води до намаляване на физико - механичните показатели. В зависимост от метода и технологията на получаване, влакнестите материали могат да притежават различно рН, особено важно за дълготрайността им.

- *наличие на йони на тежки метали* – в зависимост от използваната суровина, метода на получаване, начинът на избелване може да повлияе върху дълготрайността на влакнестите материали. Това е причината да се обръща особено внимание на възможностите за стабилизиране на свойствата им. Повишаването на устойчивостта на влакнестите материали към действието на топлината и светлината може да бъде постигнато чрез предварителното им метилиране или бензолиране, т.е чрез заместване на свободните хидроксилни групи в молекулата на лигнина с метоксилни, ацетилни или бензолни групи.

Отсъствието на хиноидни съединения е едно от главните условия за стабилизиране на белотата на влакнестите материали.

Физико-механичните показатели на хартията и нейната дълготрайност в значителна степен зависят от режима на избелване на изходните влакнести материали. Избелването на изходния влакнест материал оказва голямо влияние върху устойчивостта на хартията на стареене. Така например по-благоприятно се отразява на хартията и нейната дълготрайност избелването на памучната полумаса с хлорен диоксид в сравнение избелване с калциев хипохлорид. Затова при избелване на сулфатна целулоза с хлорен диоксид се получава маса, хартията на която при изкуствено стареене се отличава със стабилност и белота. Добавянето на алкали, редуктори на буферирани вещества стабилизират процеса и не водят до значително изменение на свойствата на съхраняваната влажна целулоза. При добавка на 1% натриев сулфит, показателите на якост остават постоянни при съхраняване на влажна целулоза в течение на 3 седмици. С използване на натриев бикарбонат за същата стабилизация е необходимо добавяне на този реагент около 3%. В тези случаи, когато увеличаването на пепелта на целулозата не се явява противоположна, се препоръчва да се използва добавка от прясно утаен калциев карбонат в количество от 0,5 до 1%.

Анализът на якостните показатели на хартията след изкуствено стареене е много важен за оценяване влиянието на състава ѝ върху нейната дълготрайност.

1.2.4. Стареење на хартията под въздействието на замърсяващи газове

При опити, проведени в институт за дълготрайност на изображенията, в две стаи от материал, устойчив на корозионно влияние, предизвикано от газове в околната среда са контролирани температурата

и относителната влажност на въздуха – съответно 25°C и 50%. Образци от хартия (свободно окачени) са били излагани под въздействие на SO₂, NO₂ и O₃. Били използвани и 7 от специалните видове хартии – 2 с кисел, 5 с алкален характер, като 3 от тях без съдържание на лигнин и 4 – със съдържание на лигнин. Концентрациите на SO₂, NO₂ и O₃ били 10 до 1000 пъти по-големи от нормалното, което довело до следния извод, че NO₂ е най-силно отровен и нараняващ газ и, че когато SO₂ се прибави към NO₂, влиянието върху увредената хартия намалява. Промяната в цвета и якостта на огъване са свойствата, най-силно повлияни от излагането на замърсяващи газове. И тук лигнин-съдържащите хартии в най-силна степен са увеличавали жълтината си. Киселинните са имали значителна загуба на якост при огъване, докато алкалните и тук са запазвали най-силно якостта си на огъване.

Въз основа на тези изводи, се препоръчва да се използва NO₂ за определяне стабилността на хартиите за писане и печат при дълготрайно излагане към общите атмосферно замърсяващи газове. Така с помощта на това изследване са били утвърдени трите метода на изследване хартиите за стареене: температурен, светлинен и метод със замърсители.

Първостепенна задача на лабораториите за консервация и реставрация на писмените материали е не само механическото залепване на разкъсаните части на отделни страници, не само възстановяване на липсващи части от документи с нов материал и цялостна реконструкция на книжното тяло, но и стабилизация на материалната основа на книгата, за да бъдат прекратени по-нататъшните разрушителни процеси. Целта е физически да се запазят за максимално дълго време.

За да бъде съхранен добре един реставриран обект е необходимо да бъде поставен в подходящи папки или кутии, изработени от безкиселинен картон. Неправилното съхраняване най-често е причина за

механичното разрушение на художествените сбирки. Поставянето на обектите в неподходящи, тесни папки или кутии, смесването на различни формати и техники, завързването с шнурове, прикачването с кламери водят до разкъсване и измачкване на хартията, напукване или изтриване на живописния слой или рисунката, облепване с трудноразтворими лепила и тиксо и др. причиняват допълнителни повреди. Честото транспортиране на произведенията, без да се вземат сигурни предохранителни мерки, природните бедствия, като пожар и наводнения, рязкото спадане на температурите водят до тежки последици, понякога с необратим характер.

Разкъсването на хартията е често срещано механично разрушаване при художествени произведения върху хартия. Обработваният документ се омокря върху стъклена подложка до определена степен и преди да изсъхне, разкъсаните участъци внимателно се наместват. Съединяването им става чрез подлепване от обратната страна с подходяща японска хартия и обратимо водно лепило – клейстер (метилцелулоза). Лицевата страна трябва да бъде предпазвана с допълнително фолио или хартия, като се следи за правилното съединяване и съвпадане на парчетата. Освен това трябва да се внимава мястото да не се овлажнява прекомерно, както и да няма излишък от лепилото за да не се образуват ореоли и набръчквания по листа. Обикновено по-дебели картони се залепват по същата технология, но с помощта на разтвори и водни емулсии на термопластични смоли (напр. поливинилацетат и креда).

Липсващи части от листа се обработват по аналогичен начин. Характерно е, че при реставрацията на машинно получена хартия, направлението на влакното на запълващата част трябва да бъде еднопосочно с това на хартията. Използва се по-сухо брашно лепило.

Накрая леко се притиска. Обикновено когато е необходима вставка, тя се прави от хартия, по възможност еднаква по вид, дебелина и цвят с реставрираната. Но и при най-добрия случай много рядко може да има пълно съвпадение на двете хартии. Съществуват най-малко разлики в проклеиването, свиваемостта при съхнене и др. Краищата се разръфват с пила, за да съвпадат напълно с изреза, намазва се по края с брашно лепило, монтира се на място, след това се изсушава под преса и накрая се изглажда с парче фина пемза.

Разпрашаването на хартията се среща в около 25% от хартиените носители. Разпрашаването е състояние, което е критично за съществуването на книгите. Този вид повреда е в резултат на лошото им съхранение. Както влакнестите, така и останалите компоненти на хартията – пълнителите и проклеиките, са загубили всякаква стабилност и при лекото им докосване оригиналите се разпадат на прах.

Слепването (циментиране) на хартиените листове е един разрушителен процес, проявяващ се в около 2% от книгите. При него повредата се изразява в трайно, почти необратимо слепване на страниците на книгата. Зацментирането е особено силно в издания, отпечатани на хромова хартия, която е предпочитан материал в случаите, когато се търси високо качество на печатните продукти. Те са облагородени със специално покритие, състоящо се от три компонента - пигмент, свързващи вещества и добавки, нанесено между един и три слоя. В зависимост от печатният процес за който е предназначена хартията и желаният ефект (гланц, мат, сатен, копринен ефект), вида и съотношението на свързващите вещества може да бъде едно – или двустранно хромова хартията. Двустранната представлява хартия – основа с нанесен слой от бели пигменти и свързващи вещества. Този вид повреда се дължи на комплексното въздействие на много фактори –

намокряне, изсъхване в затворено състояние, дейност на микроорганизми и пр. Борбата с този проблем се води посредством т.н. „протеинова хирургия“. Това са т.нар. „ензимни инструменти“, една аналогия на способността на протеините да „разцепва“ молекулата на градивните ѝ елементи. Чест проблем на реставраторите е „отварянето“ на увредени слепени документи, тъй като е опасно да не бъдат повредени текста и илюстрациите. Смятайки, че съвременната химия би трябвало да разреши този проблем, учените са използвали 2 основни принципа:

- използването на вещества, намаляващи повърхностното напрежение на водата;

- използване на пенообразуващи разтвори, при които книги били наkisвани в H_2O_2 и подлагани на обработка. В резултат на това страниците са се разделяли частично, но хартията е ставала уязвима, поради образуване на мехурчета газ в отделните листа. При опита да се отворят листата, били нанесени поражения на текста и илюстрациите.

Най-вредни за състоянието на фондовете са биоагентите – плесени и бактерии. При подходящи условия те атакуват едновременно и хартията, и живописните материали, и лепилата, използвани в производството на хартия или в консервацията. Интензивността на микробиологичното разрушение зависи от условията на съхранение, от химичния състав на хартията и боите, от контакта със заразени обекти. Резултатите от ензимното разлагане са трудноотстраними цветни петна по оригиналите, впоследствие стигащи до пълното унищожаване на хартиения лист. Заплесеняване на книжното тяло, проникващо на дълбочина в книгата, е такъв вид увреждане на книжните фондове, който е резултат от повишаването на влажността в книгохранилищата или от намокрянето на книгите при аварийни и природни бедствия. Началото на заболяването започва от подвързията – забелязват се бели

памукообразни петънца, с различна големина и форма (в зависимост от степента на овлажняване), които постепенно се прехвърлят на страниците. Увреждането от микробиологични агенти се проявява главно в разрушение на целулозата. Спороносенето на плесенните гъбички предизвиква силни пигментации, които се разпространяват широко върху хартиения лист. Пигментациите, причинени от микроорганизмите, обикновено проникват в дълбочина на хартията и засягат целулозните влакна. Около 27% от прегледаните книги и документи са с този вид повреди. Резултатите от ензимното разлагане са трудноотстраними цветни петна по оригиналите, впоследствие стигащи до пълното унищожаване на хартиения лист.

1.2.5. Начини за съхранение

Условията, при които е необходимо да бъдат съхранявани реставрираните обекти са температура 18-20°C и относителна влажност на въздуха 50-60%. При разрушителните процеси на недълготрайните хартии продуктите от деструкцията мигрират на повърхността, а също и в съседните листа, като в последствие нанасят поражения на документите. Добра възможност за повишаване съхранението на материалите дава фазовата консервация, при която документите, в която и да е фаза на тяхното съществуване (частично или пълно реставрирани, повредени или нови), се поставят в контейнер от безкиселинен картон или от инертен материал. Фазовата консервация защитава документите в процеса на съхранение от механични повреди, светлина, прах, резки температурни колебания и относителна влажност на въздуха, а така също от различни видове газообразни примеси, съдържащи се във въздуха и отрицателно влияещи на материалите.

2. Проучване на добри практики за използване на химични спомагателни средства при опазване на писменото наследство

Писмените колекции върху хартиен носител са от органичен произход и с течение на времето загубват своите първоначални свойства и стареят във времето. Химическата деградация на хартията е свързана с нарушаването на нейната устойчивост и се предизвиква преди всичко от наличието или отсъствието на влажност. По тези причини принципно условие за консервацията на хартията е стабилизирането на системата: вода – хартия. Тази стабилизация на писмените материали от един и същи период не е сложен процес. Но при голямото количество на книги, архивни материали, ценни документи от различни епохи и с различно ръчно или полиграфическо оформление, стабилизацията на хартията по отношение на влагосъдържаемостта е един сериозен проблем. По тези причини библиотечните и архивните фондове в процесите на реставрация трябва да се стабилизират, посредством укрепителни и стабилизационни средства, така че да не се влияят от неблагоприятното действие на различните видове фактори на разрушение. Пак по тези причини в консервационно-реставрационната практика се използват различни укрепителни средства. Подходите са индивидуални както за самите документи, така и за всяка отделна реставрационна лаборатория или институция.

Стабилизацията на хартията и на текста на силно разрушените материали, както и на онези писмени материали, на които в процесите на реставрация са проведени водни процедури и химическо почистване, се осъществява с подходящи укрепителни средства. Стабилизационният процес обикновено се осъществява чрез потапяне, с четка или чрез пулверизация на материалите с даден укрепител. В реставрационно-консервационната практика се използват различни укрепителни и

стабилизационни средства.

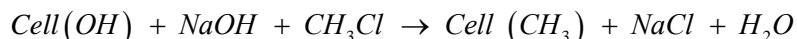
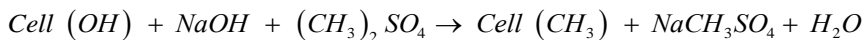
2.1. Желатинов разтвор

Укрепването на хартията с желатинови разтвори е твърде популярно средство, още повече, че се ползва и като проклейка при нейното производство. Желатинът е белтъчно вещество – глутин, което се състои от аминокиселини (АК), съединени помежду си с амидни групи (-NH-CO-) в дълги полипептидни молекули. Получава се от обрезки от телешки кожи и кости на едрия рогат добитък. В тях се съдържа белтъчното вещество – колаген, който е водонерастворим. При продължително нагряване във вода, колагенът се превръща в белтък – глутин, който е разтворим в гореща вода и има лепилни свойства. Като консервационно средство желатинът притежава редица ценни качества – осъществява здрава връзка между целулозните влакна, придава на хартията еластичност и здравина, не променя външният вид на документите, не им придава гланц или блясък, или твърд филм. Негативните страни на желатиновите разтвори се проявяват в това, че лесно се атакуват от биоагенти, отличен хранителен субстрат за инсекти, плесенни гъбички, актиномицети и бактериална флора. Това налага при стабилизация на хартиени материали с желатинови разтвори, задължително да се ползват консерванти (нипагин, формалин, амониеви соли, бета нафтол).

2.2. Укрепване на хартиени документи с метилцелулоза

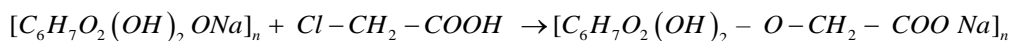
Има най-широко приложение в реставрационната практика. Метилцелулозата е бял аморфен прахообразен или на гранули прост естерен продукт на целулозата. По-известни търговски марки са: „Глутолин“, „Тилоза МН300“ и „Глутофикс 600“. Метилцелулозата стабилизира добре хартията, а филмът, който се получава след изсъхване, е безцветен, еластичен и здрав. Може да се пластифицира с

глицерин, гликол или други полиалкохолати. Водните разтвори на метилцелулозата имат рН 6-6,6. Реакцията на получаване на метилцелулозата протича по следната схема:



2.3. Укрепване на хартиени документи с карбоксиметилцелулоза

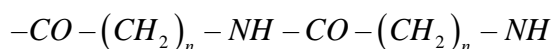
Карбоксиметилцелулозата е етер на целулозата и на гликоловата киселина. Получаването ѝ е основано на взаимодействието на алкалицелулоза и монохлороцетна киселина по следната схема:



В консервационната работа за стабилизация на хартията се предпочитат КМЦ, произведена от висококачествена целулоза.

2.4. Укрепване на хартиени документи с полиамиди

Полиамидите са изключително здрави синтетични полимери, които се използват за получаване на синтетични влакна (анид, перлон, капрон). По своя строеж те много приличат на белтъчините и по-точно на естествената коприна. Полиамидите са безцветни, прозрачни, много еластични, здрави и светоустойчиви. Получават се чрез полимеризация на карпо- или анид-лактами, където изходните мономери се присъединяват един към друг до образуване на една верижна молекула:



За консервационни цели се използват всички разтворими полиамиди в етилов или метилов алкохол. Използва се „Ултрамид С“, който, нанесен върху хартията, дава безцветен, еластичен, здрав и устойчив на светлинни въздействия филм. Добре стабилизира железно-галови, кампешови, ализаринови и тушови мастила. Не се използва за

анилинови и тампонни мастила, а също и за химични и цветни моливи.

2.5. Укрепване на хартиени документи с поливинил алкохол

Поливиниловият алкохол се използва повече като средство, което подобрява механичните и физическите качества на хартията, отколкото като консервационно средство, защото получените филми след укрепване не са устойчиви на киселинно въздействие и на атаките на микрофлората.

2.6. Укрепване с поливинил ацетат

Представлява термо пластичен полимер във вид на твърд, прозрачен материал. При добавяне на пластификатори придобива гъвкаво еластични свойства. Добре пластифицираната му водна дисперсия се използва като лепило – мовелит. Алкохолният разтвор на поливинилацетата е силно еластичен лак. В реставрационната практика се използва като лепило във вид на водна дисперсия. Като укрепително средство – във вид на разтвори, но с прибавка на поливинил алкохол, като стабилизатор.

2.7. Укрепване на хартиени документи с Paraloid B 72

Paraloid B 72 е най-използваната акрилна смола в реставрацията. Използвани разтворители са ксилол, толуол, етилацетат. Филмът е релативно мек и трайно еластичен. Основният му недостатък е пожълтяването на слоя при продължително съхранение.

2.8. Укрепване на хартиени документи с „Регнал С1”

Това стабилизационно средство е чешко изобретение и се използва като средство за защита, консервация, реставрация, хидрофобизация и импрегнация на всички видове библиотечни материали. Като консервационно средство дава здрав и прозрачен филм върху хартията, устойчив на светлинно въздействие и биоагенти. Използва се и още като хидрофобизационно средство след провеждане

на водни процедури.

2.9. Укрепване на хартиени документи с циклододекан

Използването на циклододеканът ($C_{12}H_{24}$) като фиксиращ агент, преди водните обработки в реставрацията на хартия, е удобно, защото за известно време служи като водоотблъскващ фиксатор. Представлява бял филм-образуващ материал с кристална структура, принадлежащ към групата на циклоалканите. За разлика от други фиксатори, образуващи филм, като *Klusel* или *PVA*, които са подложени на стареене, циклододеканът сублимира, без остатък в хартията и не е токсичен.

Прилагането на *циклододеканът* е една *съвременна тенденция* в опазването, като един полезен и временен консервант, напълно обратим. Решаващо значение за приложението на циклододекан като фиксиращ агент, преди водните обработки е, не разтворимостта му във вода и липсата на сублимация, което означава, че веществото се изпарява при стайна температура, директно от твърдото състояние, като заобикаля течността. За разлика от други филмообразуващи фиксатори, които използваме в практиката като желатин, клусел, паралоид, които подлежат на стареене, то циклододекана не оставя никакви следи.

Пред специалистите стоят трудни и отговорни задачи, защото всяка деструкция на книжовен писмен паметник е не само материална загуба като архивна или библиотечна единица, а загуба с огромно историческо, културно, етично и социално значение. Стабилизацията на библиотечните и архивните фондове, посредством укрепителни и стабилизационни средства е един от най-важните консервационни процеси, която не трябва да се влияе от неблагоприятното действие на различните видове фактори на разрушение.

2.10. Употреба на етерични масла за опазване на културното наследство

Етеричните масла биха могли да се прилагат успешно в борбата с вредителите.

Как да разпознаем плесенните гъби върху книжните материали? Плесенните гъби се хранят с материала, върху който попаднат, като първият видим ефект е появата на петна по книгите. Има много различни средства за борба с биологичните вредители. Десетилетия наред, обеззаразяването на книгохранилищата се е извършва чрез опушване с фунгициди, фенол-съдържащи съединения, етиленов оксид, калиев перманганат, циановодород, сероводород, формалин и неговите производни и др.

Независимо, че всички гореспоменати химични съединения имат доказано дезинфекциращо действие, напоследък все повече се говори за потенциалния им карцерогенен ефект, върху хората.

Важно условие при избора на дезинфекционни методи, материали и реактиви е те да са безвредни както за книгите, така и за човека. Затова е особено актуален въпросът за намиране на безвредни средства, за предпазване от микробиологично заразяване на книжни материали.

Следвайки световната тенденция за използване на биологично чисти продукти, във всяка сфера на живота, които не замърсяват околната среда и щадят здравето на човека, и позовавайки се на сведения за приложението в практиката на растителни извлекци и етерични масла, екип от библиотечни и музейни служители разработи иновативна методика с доказана ефективност в съхраняването на книжни материали.

В основата на тази методика стои приложението на природните продукти с доказани антибактериални и противогъбични свойства.

Повече от 6000 години човечеството познава чудодейното действие на натуралните етерични масла с техните лечебни и пречистващи свойства, както и неповторими аромати.

Известно е, че Хипократ е препоръчвал използването на етерични масла за вани и масажи.

Характеристики на етеричните масла:

- етерично-маслените растения са около 30% от ботаническите семейства. Повечето от тези видове са диворастващи и само малка част от тях се отглеждат като градински култури.

- етеричните масла са природен продукт, получен от растителни суровини чрез методи като дестилация, пресоване (например маслата от цитруси) или екстракция.

Имат сложен химичен състав. Количеството органични и неорганични вещества в него варира от 120 до 500 и затова не е възможно да бъдат произведени по изкуствен, химичен начин.

Етеричните масла имат защитни функции:

- *при хората*: предпазват и защитават от бактерии, вируси, гъбички, паразити, алергени и токсини.

- *при растенията*: изпаряването на етеричното масло от повърхността им привлича насекоми за опрашването; има защитна роля срещу вредното действие на бактерии, гъбички или други вредители.

Приложение на етеричните масла в консервационните дейности:

- етеричните масла, респективно техните съставки, имат изразено противогъбично и антибактериално действие;

- в практиката по консервация и реставрация е познато карамфиловото, лавандуловото, ментовото, евкалиптовото, кедровото и др. масла;

- етеричните масла в ниски концентрации са безвредни за човека, имат приятна миризма, а разтворимостта им в спирт е съвместима с изискванията за консервация и реставрация;

- от първата половина на 20 век в Британския музей при обработка на естествени кожи се използва смазка, съдържаща масло от кедър;

- у нас първите изследователски опити в това направление са направени през 1978 г.

Консервацията е интердисциплинарна дисциплина, която включва познания и умения на различни специалисти: биолози, химици, физици, историци, художници, изкуствоведи и др.

Консервационният процес включва три основни направления:

- проучване на природата на материалите и изследване на причините за тяхното увреждане;

- същинска консервационна намеса, свързана със стабилизиране на природата на материала и преустановяване на разрушителните процеси;

- опазване и превантивна дейност, свързана с поддържане на оптимален температурно-влажностен режим на помещенията на съхранение.

Масло от чаено дърво

Проучванията показват, че механизмът на действие на това етерично масло се състои в разрушаване на мембранната цялост, придружено с освобождаване на вътреклетъчен материал и инхибиране на клетъчното дишане, което води до невъзможност да се поддържа хемостазата на клетката.

Ако има микроорганизми в помещение с периодични издания. За кратко време плесента, регистрирана по гърба на книгите се

разпространява и обхваща почти всички книжни единици в книгохранилището.

Приготвяне на дезинфекциращ разтвор – изпитаната ефикасна концентрация е с 0.05% спиртен разтвор, т.е. към 100 mL 70% спирт да се прибави 0.5 mL масло от чаено дърво. Или на 1 L спирт е нужно да се прибавят 5 mL масло от чаено дърво. Използва се 70% спирт, защото по последни данни, тази концентрация на спирта е най-ефикасна в процесите на дезинфекция.

Важно условие преди употребата на етерични масла е да се познава техниката за безопасност при работа с тях.

Въпреки качествата си, етеричните масла, като много силно наситени вещества, могат да доведат до алергии, изгаряния и зачервявания.

Работата с етерични масла е свързана с използване на основни предпазни средства – задължително условие за съхраняване здравето на специалистите: латексови ръкавици, предпазна маска, очила, защитна престилка.

2.11. Процес на превантивно наблюдение на колекциите - процес на консервационна намеса

Книгите се поставят върху равна повърхност (напр. стъкло) и с четка се намазват със спиртен разтвор. Необходимо е да се изчака известно време, докато спирта се изпари от повърхността на хартията. Поставя се филтърна хартия между страниците и от външните страна на книгата. Обработената книга се поставя в затворен обем (ексикатор, найлонови чували) за период от 3-4 дни – това е нужното технологично време за унищожаване на спорите на плесените.

Литературни източници

1. Добрусина С.А, Стабилизация документов, Москва 2014
2. Плендърлейт, Х. Дж., Консервация и реставрация на старинни предмети и художествени творби, София, 1991
3. Съйкова, Г.А., Основни методи за консервацията и реставрацията на хартията, София, 1990
4. Добрусина С.А., Чернина Е.С., Консервация документов: наука и практика, Санкт-Петербург, 2013
5. Tsvetanska, I., I. Yankova, S. Stancheva, R. Vasileva. Training in restoration and conservation of written heritage - a priority in the activities of University of library studies and information technologies, *15th International Technology, Education and Development Conference*, 8th-9th March, 2021, INTED2021 Proceedings, pp. 8606-8612.
6. Tsvetanska, I., V. Lasheva, I. Yankova, D. Dimitrova. Creating an eco-chemical model for university, postgraduate professional and continuing education for the preservation of written cultural heritage. // 13th annual International Conference of Education, Research and Innovation, 9-10 November, 2020, pp. 4566-4571, ICERI2020 Proceedings, ISBN: 978-84-09-24232-0, <https://library.iated.org/view/TSVETANSKA2020CRE>
7. Лоцманова, Е., Бъистова, Е. Атлас повреждений бумаги, блока, переплета библиотечных и архивных материалов. Санкт-Петербург: Наука, 2011г. с.5-30
8. Dimitrina Todorova, Veska Lasheva, Greta Radeva, Radostina Cenkova, Investigation on the kinetics of coated paper thermal aging, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 54, 1, 2019, 30-34
9. Green, T. J. Cultural Resource Management: Conservation of Cultural Heritage, *International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences*. 2nd Ed., 2015, pp.488-490
10. Preventol, *Lanxess* – product information

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всички представени в настоящия сборник материали показват проучванията от колектива на проект „*Нови възможности за получаване на мултифункционални хартии*“, финансиран от фонд „Научни изследвания“ 2020-2022 г.

Ползотворните постигнати резултати се дължат основно на колектива на проекта: доц. д-р инж. Веска Лашева – ръководител, доц. д-р инж. Димитрина Тодорова, гл. ас. д-р инж. Николай Яворов, д-р инж. Искра Цветанска, доц. д-р Калина Иванова, както и на участието на докторанти, студенти и колеги по изследваните проблеми, свързани с българския и чуждестранен опит при производството на хартии и употребата на химични спомагателни вещества, както и за опазване на документалното наследство и намиране на правилно екологично решение.