

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МАССОВОЙ ОБРАБОТКИ
НОСИТЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ НА БУМАЖНОЙ ОСНОВЕ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА,
ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ИХ ДЛИТЕЛЬНУЮ СОХРАННОСТЬ**

**¹В. К. Иконников*, ¹Т. В. Добродская, ¹Н. Д. Ромащенко,
¹С. А. Сиротин, ²С. А. Добрусина, ²Н. И. Подгорная**

¹ФГУП Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия

²Российская национальная библиотека, Санкт-Петербург, Россия

*vikonnikov@rscac.spb.ru

Поступила в редакцию 2.12.2009 г.

Исследован метод неводной нейтрализации кислотности бумаги различных видов с использованием спиртовых растворов метоксида и метоксикарбоната магния. Установлен минимально необходимый уровень щелочного резерва (100—150 мг-экв/кг бумаги), обеспечивающий длительную сохранность свойств бумаги. Предложен и экспериментально отработан метод обработки бумаги нейтрализующим раствором, включающим хладон и спиртовой раствор нейтрализующего агента, с его насыщением диоксидом углерода в докритических условиях. Показано, что при определенных параметрах процесса пересыщение раствора диоксидом углерода приводит к рекристаллизации нейтрализующего агента из раствора с его осаждением в виде высокодисперсных частиц в порах бумаги. Метод позволяет регулировать величину щелочного резерва (ЩР) бумаги, варьируя концентрацию нейтрализующего агента и степень насыщения раствора диоксидом углерода. Изучена возможность использования сверхкритического CO₂ в качестве растворителя и транспортирующей среды нейтрализующего агента — метоксикарбоната магния — для обработки печатных изданий. Экспериментально установлен оптимальный режим растворения в нем нейтрализующего агента и процесса обработки бумаги, определены рабочие параметры в реакторе, соотношение компонентов, при которых достигается необходимый уровень ЩР бумаги. Предлагаемые методы массовой нейтрализации кислотности бумаги обеспечивают минимально необходимый уровень ЩР, обеспечивающий длительную сохранность свойств бумаги (до 100 лет) при ее естественном старении, с использованием минимального количества дорогостоящих органических растворителей, что свидетельствует о высокой конкурентоспособности разрабатываемых технологий массовой обработки печатных изданий.

К л ю ч е в ы е с л о в а: кислотность бумаги, диоксид углерода, нейтрализующий агент, хладон, метоксикарбонат магния, рекристаллизация, щелочной резерв, флюид.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в библиотеках всего мира, и в том числе России, накапливается все больший объем поврежденных и ветхих документов на бумаге. Причиной повреждения бумаги является катализируемая кислотами гидролитическая и окислительная деструкция целлюлозы, являющейся основным компонентом большинства видов бумаги. В процессе долговременного хранения бумага, как и все при-

родные и синтетические полимерные материалы, может окисляться и изменять свои свойства под воздействием внешних факторов, таких как атмосферные загрязнения окислами азота и серы, влажность воздуха, температура, свет, биологические агенты и т. п. Постепенное повреждение бумаги отражается в снижении или потере ее прочности, эластичности и пожелтении.

Актуальной проблемой длительной сохранности библиотечных и архивных фондов является разработка эффективной технологии массовой обработки нейтрализующим агентом большого количества документов без их расплетения, обеспечивающей нейтрализацию существующей кислотности бумаги и создание необходимого уровня так называемого щелочного резерва (ЩР) пролонгированного действия, замедляющего старение бумаги; величину ЩР выражают в мг-экв. ионов магния или кальция на 1 кг бумаги. На практике реализован ряд методов массовой обработки документов на бумаге: газофазная нейтрализация, неводная нейтрализация растворами, дисперсиями или эмульсиями нейтрализующих агентов в органических растворителях, в том числе с использованием сжатых газов [1—12].

В газофазном методе в числе нейтрализующих агентов применяют такие соединения, как амины, аммиак, алкоголяты металлов (диэтилцинк) и т. п. В обработанных печатных изданиях остается присущий им специфический запах. В ряде стран (США, Европейское сообщество) были созданы пилотные установки по обработке документов на бумаге с использованием паров диэтилцинка (Alko-process) [2] или морфолина [1]. Из-за серьезных технологических и экологических проблем данного метода, связанных с нестабильностью, токсичностью, взрывоопасностью используемых соединений, метод не получил распространения.

В методе неводной нейтрализации основную часть нейтрализующих агентов составляют органические соединения Са и Mg, предпочтительно алкоксиды (алкоголяты) Mg на основе первичных спиртов C₁—C₄ и их карбонатные производные [13—19]. Органические соединения Mg являются наиболее эффективными нейтрализующими агентами, обработанная ими бумага имеет высокие значения рН и ЩР. При этом в отличие от соединений Са они не вызывают щелочного гидролиза целлюлозы [6].

В ряде стран (Испания, Германия), в том числе в России, внедрена технология массовой нейтрализации кислотности бумаги книг и документов, в основе которой лежит CSC-метод [15, 16]. В качестве нейтрализующего агента в данном методе используется карбонизированный магнией ди-*n*-пропилат в *n*-пропиловом спирте, разбавленный хладоном R227ea. Обработка печатных изданий проводится при низких минусовых температурах.

Основная сложность состоит в необходимости использования для массовой обработки печатных изданий больших объемов дорогостоящего органического растворителя, который не должен оказывать химического воздействия на структуру целлюлозных волокон бумаги и компоненты печатных изданий, типографский шрифт, краски, чернила и т. д.

Авторы настоящей работы предлагают метод массовой нейтрализации кислотности бумаги с использованием сжатого газа — диоксида углерода в до- или сверхкритических (СК) условиях, который позволяет в значительной степени сократить объем органического растворителя [17—19].

При использовании CO₂ в докритических условиях в раствор нейтрализующего агента — метоксикарбоната магния (МКМ) — в смешанном органическом растворителе (спирт с хладоном) вводят газообразный CO₂. Насыщение жидкой

фазы сжатым CO_2 приводит к расширению (увеличению объема) растворителя в 2—3 раза. После пропитки бумаги раствором, насыщенным CO_2 , в реактор вводится дополнительное количество CO_2 для достижения критического насыщения раствора, при котором происходит рекристаллизация нейтрализующего агента с его осаждением в виде высокодисперсных частиц на поверхности и в порах бумаги.

При использовании CO_2 в СК условиях в нем растворяется только спиртовой раствор нейтрализующего агента и затем проводится обработка документов на бумаге СК- CO_2 с растворенным в нем нейтрализующим агентом в циклическом режиме.

Эффективность предложенных методов подтверждена результатами проведенных экспериментальных исследований по нейтрализации кислотности бумаги различных видов — из 100 %-й сульфитной целлюлозы (СФИ), газетной, типографской и печатных изданий.

Цель данной работы — экспериментальное определение оптимальных рабочих параметров технологического процесса массовой нейтрализации кислотности печатных изданий в рабочих растворах на основе двуокиси углерода при до- и сверхкритических параметрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исследования проводили на образцах бумаги следующих видов, представленных Российской национальной библиотекой:

- из 100 %-й сульфитной целлюлозы опытной выработки, масса 1 м^2 — 80 г, плотность $0,75$ — $0,80 \text{ г/см}^3$, $\text{pH} = 5,9$ — $6,4$;
- газетная промышленной выработки по ГОСТ 6445-74 производства ОАО «Кондопога», масса 1 м^2 — 45 г, плотность $0,59 \text{ г/см}^3$, $\text{pH} = 8,8$;
- типографская, после ~25 лет естественного старения, $\text{pH} = 5,0$ — $5,2$, изготовлена по ГОСТ 9095-59, масса 1 м^2 — 60 г, плотность $0,75 \text{ г/м}^3$;
- печатные издания — книги, журналы 1950—1990 гг., $\text{pH} = 2,5$ — $5,3$;
- газеты 2003—2005 гг., $\text{pH} = 6,5$ — $7,3$.

В качестве нейтрализующих агентов исследованы:

— метоксид и этоксид магния, метоксикарбонат магния — $\text{Mg}(\text{OR})_2$ и $\text{Mg}(\text{OR})_2 \cdot n \text{ CO}_2$ соответственно, где R — алкильная (метильная или этильная) группа, $n = 0,7$ — $2,0$ (синтезированы в РНЦ «Прикладная химия» согласно методам, описанным в [20, 21]);

— карбамат аммония — $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ производства FERAX, лаборатория GMBH, Германия, марка AR, массовая доля основного вещества (ОВ) — не менее 99,5 %.

Органические растворители:

— спирты: метиловый по ОСТ 6995, ХЧ, массовая доля ОВ — не менее 99,5 %, содержание влаги — не более 0,05 %; этиловый абсолютированный по ТУ 91-82-116-11726438-2003, массовая доля ОВ — не менее 99,8 %, содержание влаги — не более 0,05 %; изопропиловый по ТУ 2632-015-11291058-95, ХЧ, массовая доля ОВ — не менее 99,8 %, содержание влаги — не более 0,05 %;

— хладон R227ea — 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан производства фирмы «Озон», Россия, плотность при 20°C — $1,417 \text{ г/см}^3$, массовая доля влаги — не более 0,03 %;

— диоксид углерода — ГОСТ 8050-85, массовая доля ОВ — не менее 99,995 %, концентрация водяных паров при 20°C и $101,3 \text{ кПа}$ — не более $0,037 \text{ г/м}^3$.

Методы исследования концентрации растворов нейтрализующего агента и свойств бумаги

Содержание алкоксидов и алкоксикарбонатов магния в спиртовых растворах определяли по специально разработанным методикам:

- по общей щелочности растворов (метод обратного титрования), для карбонатов — после предварительного удаления CO_2 ;
- по содержанию CO_2 методом кислотного титрования карбонатов в поглотельном щелочном растворе.

Погрешность определения $\pm 0,5\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Содержание карбамата аммония в водно-спиртовых растворах определяли методом ионометрии, иономер типа И-120.2 с использованием ионселективного электрода ЭМ- NH_4^+ -01.

Влажность бумаги, растворимость нейтрализующего агента в СК- CO_2 определяли гравиметрическим методом, весы аналитические лабораторные общего назначения ВЛА-200г-М по ГОСТ 24104-80, точность определения $\pm 0,0003$ г; абсолютная суммарная погрешность определения данным методом $\pm 0,2\%$ при доверительной вероятности 0,95.

рН водной вытяжки бумаги при холодном экстрагировании определяли методом потенциометрии, иономер типа И-120.2 с использованием стеклянного электрода (ЭСЛ-43-07) в качестве измерительного и хлорсеребряного (ЭВЛ-1МЗ) — в качестве вспомогательного. Погрешность измерения рН составляет $\pm 0,05$ ед. рН.

рН на разных участках отдельных листов бумаги определяли контактным экспресс-методом — поверхностной рН-метрией с использованием поверхностного контактного электрода типа DIGITAL pH/mV/ORP Meter 5038-00 pH — Cole-Parmer Instrument Company, USA.

Щелочной резерв бумаги (буферную емкость) определяли методом потенциометрического титрования водных суспензий образцов бумаги 0,1 н раствором HCl до значения рН = 7,0; погрешность определения $\pm 0,3\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Содержание в образцах ионов магния исследовали методом атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрофотометр «Сатурн», чувствительность метода 0,025 мг/мл.

Физико-механические характеристики бумаги определяли в продольном направлении по стандартным методикам механических испытаний с предварительным кондиционированием образцов по ГОСТ 13523-78:

- сопротивление разрыву (ГОСТ 13525.1-79), разрывная машина для бумаги марки РБН, груз 5500 г;
- сопротивление излому (ГОСТ 13525.2-80), прибор И-2, натяжение 4,9 Н — для бумаги вида СФИ и бумаги печатных изданий, 3,9 Н — для газетной и типографской бумаги.

Относительная погрешность определения механических показателей: сопротивление разрыву — 10 %, сопротивление излому — 30 %.

Изменения цветовых составляющих (R—G—B, т. е. красный—зеленый—синий), яркость и насыщенность бумаги определяли по методике, в основе которой лежит колориметрический анализ объектов с использованием пакета программ «Matisse» [22]. На основании средних значений цветовых составляющих устанавливается значение яркости и насыщенности бумаги.

Выбранный комплекс свойств бумаги определяли также после ее ускоренного тепло-влажного старения, которое осуществляли в климатической камере «ТАВАИ» при температуре 80 °С и относительной влажности воздуха 65 % (продолжительность выдержки образцов бумаги при этих условиях в течение 3 суток (72 ч) эквивалентна 25 годам естественного старения бумаги в соответствии с ISO 5630-3:1996).

Эксперименты по обработке бумаги нейтрализующими агентами проводили в лабораторных условиях и на экспериментальных установках двух типов: с использованием CO₂ при до- и сверхкритических условиях.

В лабораторных условиях проведены экспериментальные исследования по обработке образцов бумаги — СФИ, газетной и типографской (с наиболее высокой кислотностью) известным методом неводной нейтрализации кислотности бумаги с использованием спиртовых (абсолютированные метанол, этанол, изопропанол) растворов алкоксидов и алкоксикарбонатов магния. Для сравнения образцы бумаги вида СФИ также были обработаны соединением другого класса — карбаматом аммония (NH₄COONH₂), содержащим азот в составе активных групп основного характера, в виде водно-спиртовых (1 : 1) растворов. Образцы бумаги обрабатывали методом их погружения в растворы нейтрализующих агентов с выдержкой образцов от 15 до 60 минут. Концентрацию растворов варьировали от 0,2 до 2,5 % мас.

Экспериментальные исследования при сверхкритических параметрах CO₂

Исследования процесса нейтрализации кислотности бумаги с использованием CO₂ при сверхкритических параметрах проводили на экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Образцы бумаги помещают в реактор обработки 2 (объем реактора 480 мл, максимальное рабочее давление, ограниченное прочностью окон, 20 МПа). В смесителе 1 (объем 350 мл) готовят смесь раствора нейтрализующего агента с диоксидом углерода. Раствор наносят на подложку с большой удельной поверхностью (стеклянные шарики, вата), которую помещают в смеситель. Все аппараты предварительно термостатируют при заданных температурах и заполняют CO₂ из термокомпрессора 6. Прокачку CO₂ через смеситель и реактор при температуре 35—38 °С осуществляют в динамическом режиме с помощью плунжерного насоса 4 в течение 2 — 4 ч. Перед поступлением в насос газообразный CO₂ охлаждается до температуры 0 — 5 °С в теплообменнике 3, который термостатируется хладагентом (тосол А-40) с помощью криостата. При этом CO₂ сжижается. После насоса 4 в трубчатом теплообменнике 5 CO₂ нагревается до заданной температуры с помощью термостата. Давление в системе измеряется образцовыми манометрами М1—М5 класса точности 0,6. Во всех аппаратах температура измеряется термометрами хромель-копель (ХК) с записью показаний на приборе КСП-4. Продолжительность опыта определяется скоростью растворения метоксикарбоната магния в СК-CO₂. Расход CO₂ составляет ~3 л/ч. По окончании опыта использованный CO₂ удаляется из реактора, смесителя и регенератора в емкость 6 или баллон (40 л) для его повторного использования после очистки и осушки.

Обработанные модельные образцы бумаги или печатные издания извлекали из реактора; оценка кислотности обработанной бумаги проводилась с помощью контактного рН-метра. После завершения гидролиза нейтрализующего агента определяли рН и ЩР бумаги методом потенциометрии. Выборочно в ряде экспери-

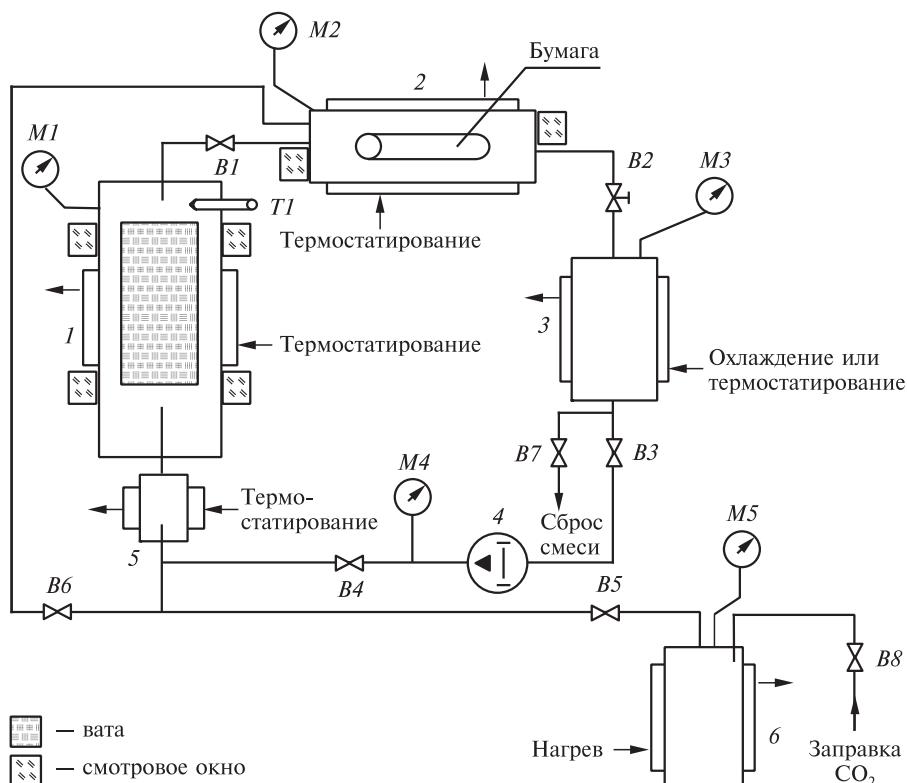


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для обработки бумаги нейтрализующим агентом с диоксидом углерода при сверхкритических параметрах: 1 — смеситель ($V \sim 0,3$ л), снабжен смотровыми окнами в верхней и нижней части камеры; 2 — реактор обработки образцов бумаги ($V \sim 0,4$ л); 3 — холодильник-регенератор (0,15 л); 4 — плунжерный насос высокого давления; 5 — теплообменник; 6 — термокомпрессор (4 л); B1—B8 — запорные вентили; M1—M5 — манометры (стандартные, образцовые типа МКИ-0.6)

ментов определяли физико-механические и оптические характеристики исходных (контроль) и обработанных образцов бумаги.

Эксперименты проведены в следующих диапазонах рабочих параметров: давление в реакторе $7 \div 12$ МПа, температура $35 \div 38$ °С, концентрация метоксикарбоната магния в исходном спиртовом растворе $7 \div 30$ % мас. Предварительно были проведены эксперименты по обработке бумаги чистым СК-СО₂ без нейтрализующего агента при температуре (до 40 °С) и давлении (до 12,0 МПа), превышающих критические; продолжительность воздействия до 4 ч.

В работе экспериментально исследованы статический и динамический методы обработки бумаги в СК-СО₂. Проведена отработка различных методов определения состава растворов в СК-СО₂: весового и спектроскопических (ИК и атомно-абсорбционного). Исследована растворимость метоксикарбоната магния в СК-СО₂ гравиметрическим методом по изменению массы подложки с нанесенной на нее навеской раствора МКМ после проведения экспериментов.

Отобранная для анализа ампульно-весовым методом газовая (СК) проба подается в ампулу, которая в свою очередь установлена в емкость калиброванного объема. Давление и температура газа измеряются датчиками. Проба в сосуде при-

водится к нормальным условиям (293 К, 101 МПа). Масса выпавшего в ампуле вещества определяется по разности веса с точностью до 1,0 мг. Количество магния в обработанных образцах бумаги определяли атомно-абсорбционным методом. Определение проводилось сжиганием образцов на пламенном спектрофотометре по интенсивности линии магния. Косвенное определение растворимости спиртового (в изо-С₃Н₇ОН) раствора ММК в СК-СО₂ проводили методом ИК-спектроскопии в термостатируемой СК-кювете объемом 5 см³ с окнами из селенида цинка, устанавливаемой в ИК-спектрофотометр UR-20. Определение проводилось по величине поглощения линии СН₃—С в изопропанол.

Исследованы различные варианты проведения процесса с включением дополнительных стадий обработки бумаги — предварительной обработки бумаги СК-СО₂, в том числе с добавкой в СО₂ модификатора — спирта изопропилового с целью повышения растворяющей способности СК-СО₂ по отношению к продуктам деградации бумаги, а также заключительной продувки обработанных изделий сухим нагретым до 40 °С диоксидом углерода.

Экспериментальные исследования при докритических параметрах СО₂

Исследования процесса нейтрализации кислотности бумаги с использованием СО₂ при докритических параметрах проведены на пилотной установке, принципиальная схема и общий вид которой представлены на рис. 2 и 3 соответственно. В данном случае объем реактора составлял 6,4 л, рабочее давление — до 20 МПа; объем смесителя — 4,2 л, рабочее давление — до 10 МПа.

В смеситель 4 из емкости 3 насосом 10/1 подают расчетное количество исходного раствора ММК в смешанном органическом растворителе (изопропиловый спирт — хладон R227ea). В реактор 5 помещают книги. Смеситель 4 порционно заполняют диоксидом углерода из термокомпрессора 2 до давления 4,0 — 4,5 МПа. СО₂, растворяясь в растворителе, увеличивает его начальный объем приблизительно в 2—3 раза. Во время напуска СО₂ работает поршневая мешалка 13. Смеситель и реактор термостатируют при заданной температуре (0—15 °С) с помощью хладагента, охлажденного в криостате.

После заполнения реактора с книгами раствором нейтрализующего агента, насыщенным СО₂, печатные издания выдерживают в растворе в течение времени, необходимого для полной пропитки бумаги (10—20 мин). Затем в реактор из емкости 2 вводится дополнительное количество СО₂. При достижении определенной критической величины пересыщения раствора диоксидом углерода (при давлении от 5,5 до 6,5 МПа в зависимости от температуры и концентрации метоксикарбоната магния) происходит рекристаллизация нейтрализующего агента из раствора в виде высокодисперсных частиц с их осаждением как в порах, так и на поверхности бумаги. После окончания стадии обработки бумаги реактор и ресивер соединяют по системе подачи газовой фазы. После выравнивания давления рабочий раствор самотеком сливают в емкость 6, которая с помощью криостата охлаждается до температуры –5 ... –10 °С. Далее отработанный раствор насосом 10/2 возвращается в емкость 3, а газообразный СО₂ с помощью компрессора 9 возвращается в термокомпрессор 2 через адсорбер 7.

Обработанные бумажные изделия сушат в реакторе путем периодического напуска из емкости 2 нагретого до 40 °С СО₂ до давления 0,1—0,2 МПа и сброса СО₂ в емкость 6. Просушенные изделия извлекают из реактора. Остатки рабочего раствора после отгонки газовой фазы подают насосом 10/2 из емкости 6 в емкость 2.

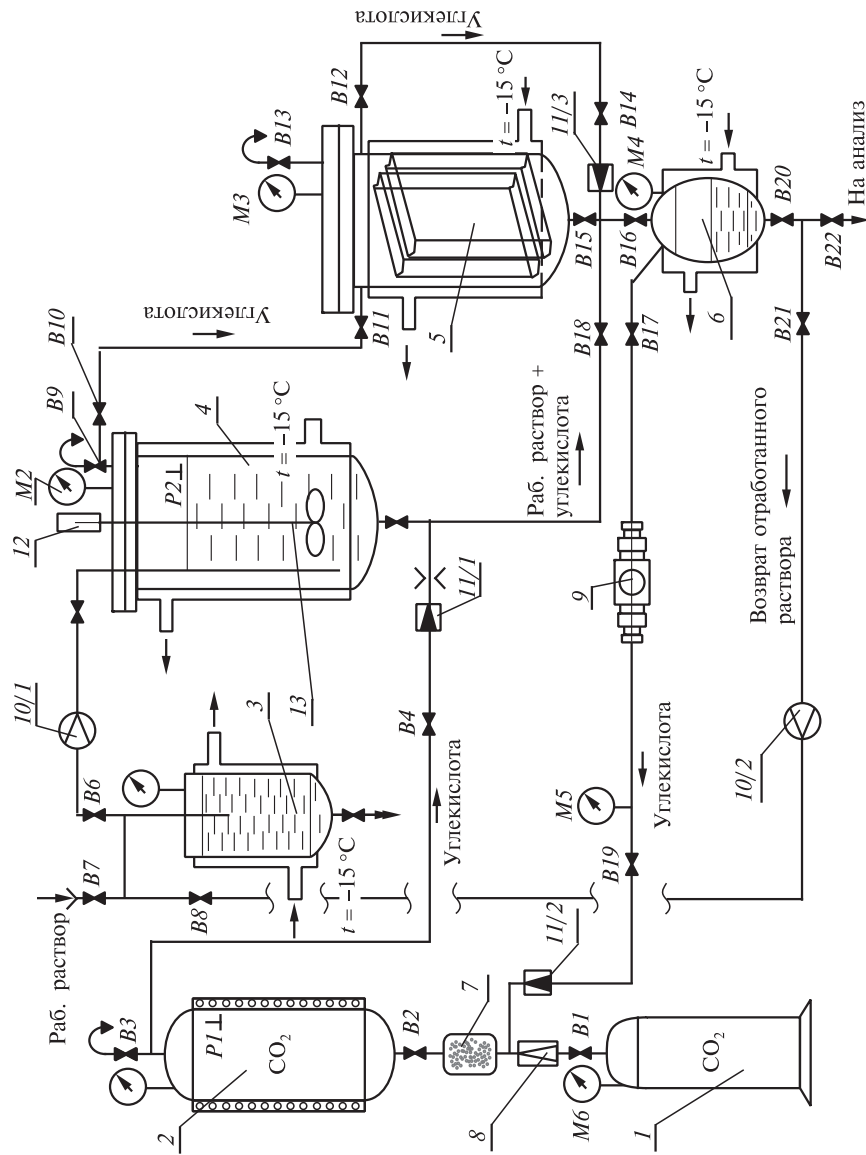


Рис. 2. Принципиальная схема пилотной установки по массовой обработке печатных изданий:

1 – баллон с CO_2 ; 2 – термокомпрессор CO_2 ; 3 – емкость для органического растворителя (1 л); 4 – смеситель (5 л); 5 – рабочий реактор (5 л); 6 – емкость для слива отработанного рабочего раствора; 7 – адсорбер очистки и осушки CO_2 (1 л); 8 – редуктор; 9 – компрессор; 10/1, 10/2 – насосы; 11/1, 11/2 – обратные клапаны; 12 – электромагнитный привод мешалки; 13 – поршневая мешалка; B1–B21 – вентили; M1–M7 – манометры

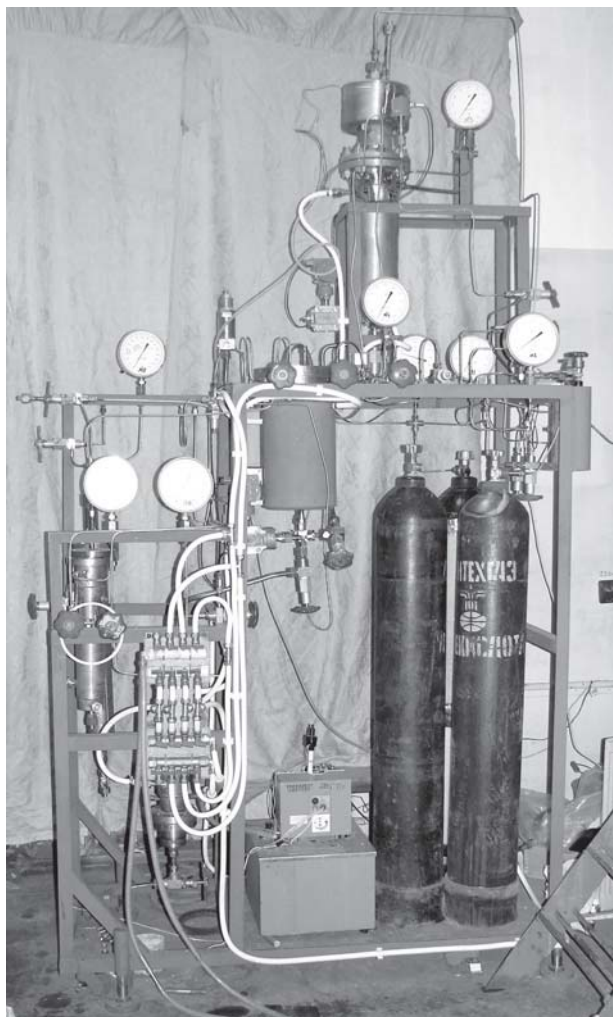


Рис. 3. Фотография (общий вид) пилотной установки для массовой обработки печатных изданий

Установка снабжена всей необходимой запорно-регулирующей арматурой, предохранительными устройствами на реакторе и смесителе, манометрами на всех аппаратах и основных коллекторах. На установке используются стандартные датчики давления «МЕТРАН» и ХК-термопары для дистанционного контроля и записи параметров опытов на персональном компьютере.

Для пропитки использовались насыщенные CO_2 растворы МКМ в смеси изопропанол — хладон R227ea, содержащие 1,5—6,0 % мас. МКМ и 3—10 % мас. спирта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе обработки образцов бумаги спиртовыми растворами нейтрализующих агентов исследована динамика изменения рН систем до достижения равновесного состояния — установления постоянного значения измеряемого показателя.

При статическом режиме обработки бумаги постоянное значение рН устанавливается через 10—20 мин в зависимости от плотности (пористости) бумаги и концентрации растворов.

В таблице 1 представлены результаты лабораторных исследований по обработке образцов газетной бумаги и СФИ, в том числе после ускоренного тепло-влажного старения, а на рис. 4 — зависимость рН от щелочного резерва для бумаги вида СФИ, полученная по результатам ее обработки растворами с различной концентрацией двух типов нейтрализующих агентов — магнийсодержащих органических соединений и карбамата аммония.

Наиболее высокие значения щелочного резерва бумаги получены при обработке низкоконцентрированными спиртовыми растворами метоксикарбоната магния, отличающегося более высокой растворимостью в органических растворителях и стабильностью растворов. Установлено, что после однократной обработки бумаги спиртовыми растворами МКМ с его концентрацией на уровне 1,0—1,5 % мас. достигаются значения рН > 9 и щелочного резерва от 100 мг-экв/кг и выше, которые обеспечивают сохранность свойств бумаги в условиях естественного старения до 75 лет. При обработке бумаги с более высокой плотностью и/или кислотностью требуется его более высокая концентрация. Для всего ряда использованных первичных спиртов в исследованном диапазоне концентраций МКМ получены близкие значения рН и щелочного резерва.

Таблица 1

Значения рН и щелочного резерва бумаги после обработки спиртовыми растворами метоксикарбоната магния

Вид бумаги	После обработки		После ускоренного старения		Выдержка, сутки
	рН	Щелочной резерв, мг-экв/кг	рН	Щелочной резерв, мг-экв/кг	
Газетная (контроль)	8,8	10	8,6	отсутствует	9
Обработан	10,7	880	10,6	510	9
	10,9	840	10,5	473	9
	10,5	855	10,6	571	9
	10,3	545	10,3	357	9
	10,6	560	10,2	207	9
	10,2	720	10,2	425	9
СФИ (контроль)	6,4	отсутствует	6,0	отсутствует	6
Обработан	10,4	540	10,3	323	6
	10,2	364	10,1	96	6
Контроль	6,0	отсутствует	5,3	отсутствует	9
Обработан	11,5	550	10,7	193	9
	11,4	346	10,6	184	9
	11,3	341	10,5	185	9
	11,4	424	10,9	256	9
	10,3	100	10,6	97	9
	10,5	143	10,8	102	9
	10,5	208	10,0	200	9
	10,4	180	10,9	166	9

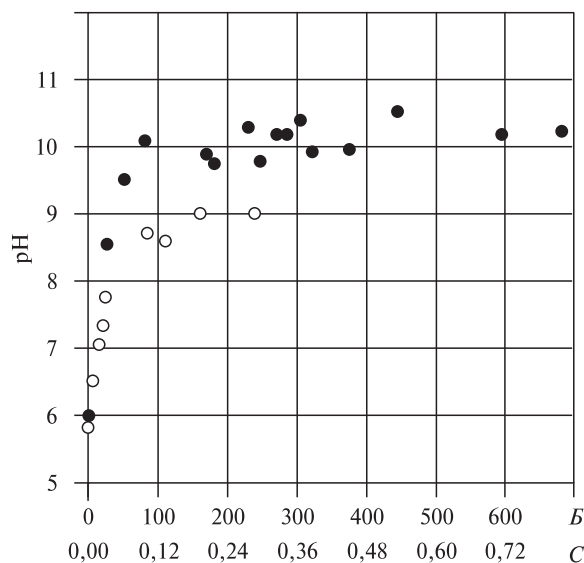


Рис. 4. Обобщенная зависимость значений pH, щелочного резерва (буфера) бумаги (B, мг-экв/кг бумаги) и адсорбции нейтрализующего агента (для соединений магния по концентрации ионов магния в обработанной бумаге — C, % мас.):

● — спиртовые производные магния; ○ — карбамат аммония

Из анализа экспериментальных результатов, представленных на рис. 4, следует, что:

- адсорбция спиртовых производных магния, в том числе карбонатных (до концентрации Mg^{2+} в бумаге 0,12—0,18 % мас.), приводит к увеличению значения pH бумаги до 10,0 — 10,4 с появлением в ней ЩР на уровне 100—150 мг-экв/кг бумаги; с дальнейшим ростом адсорбции происходит увеличение ЩР при неизменности достигнутого значения pH;

- адсорбция карбамата аммония также приводит к увеличению pH бумаги, но до более низкого постоянного значения — pH = 9,0, с появлением в ней ЩР на уровне 100—150 мг-экв/кг бумаги;

- очевидна взаимосвязь достигаемых значений pH бумаги с природой и основностью вводимых агентов, нейтрализующих кислотные центры в структуре целлюлозных волокон бумаги;

- химическое взаимодействие кислотных центров целлюлозной структуры бумаги с нейтрализующим агентом определяет вклад хемосорбции в суммарную величину ЩР, достигаемую при обработке бумаги нейтрализующими агентами различных типов.

Вопрос о вкладе химической сорбции метоксикарбоната магния в величину щелочного резерва бумаги является исключительно важным в плане оценки его наиболее стабильной части, которая будет расходоваться при старении бумаги при кислотном воздействии на нее в отсутствие запаса физически сорбированного агента. По литературным данным [23] природная целлюлоза, так же как и различные виды технических целлюлоз, обладает ионообменными свойствами, главным образом из-за наличия в ее составе кислотных групп. Однако ионообменная емкость кислотных центров целлюлозы достаточно мала и составляет ~50 мг-экв/кг. За сорбционные места в целлюлозе могут конкурировать растворитель нейтрализи-

зующего агента и присутствующие в растворе ионы, которые, сорбируясь на/в структуре целлюлозы, блокируют часть ее полной емкости. В зависимости от pH раствора, природы и концентрации присутствующих в нем компонентов количество свободных связей будет различным.

Химические свойства целлюлозы определяются наличием в каждом элементарном звене ОН-групп различной кислотности (одной первичной и двух вторичных), а также ацетальных (гликозидных) связей между элементарными звеньями. Надмолекулярная структура целлюлозы может затруднять диффузию реагентов к ОН-группам. В процессе естественного старения целлюлозных материалов на воздухе в результате окисления гидроксильных групп в элементарном звене целлюлозы образуются карбонильные ($-\text{CHO}$) и карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы [24]. При ускоренном тепловом старении скорость реакций окисления значительно возрастает, что приводит к увеличению содержания указанных групп. Так, по данным [25], для бумаги вида СФИ содержание CHO - и COOH -групп до старения составляет 0,215 % мас. и 0,053 мг/г соответственно. После ускоренного теплового старения при 80 °С в течение 9 суток их содержание увеличивается до 0,254 % мас. и 0,063 мг/г соответственно. Указанные активные центры отвечают за хемосорбцию нейтрализующих агентов.

При выборе рабочих параметров для обработки бумаги МКМ в среде СК- CO_2 исходили из зависимости от давления и температуры ряда физико-химических свойств сжатых газов, определяющих их растворяющую способность. Практический интерес представляет возможность регулировать растворяющую способность флюида, меняя степень сжатия газа без изменения температуры. При изотермическом сжатии газ становится более сильным растворителем, при изотермическом расширении — более слабым [27]. Важным условием проведения СК процесса с метоксикарбонатом магния является соблюдение температурного режима — не выше 38 °С, так как молекулярный комплекс МКМ со спиртом состава 1 : 4 уже при температуре 39 °С десольватируется до менее растворимого моносульвата состава 1 : 1 [20, 21].

При исследовании воздействия на свойства бумаги чистого CO_2 при температурах и давлениях, превышающих критические (31,3 °С; 7,38 МПа), т. е. при 35—38 °С и 10—11 МПа, отмечено, прежде всего, отсутствие деформации листов бумаги и переплетного материала книг. Установлено незначительное увеличение значений pH, очевидно, за счет экстракции диоксидом углерода из бумаги продуктов ее деградации. Сопротивление разрыву, характеризующее прочность связи между волокнами целлюлозной структуры бумаги, возрастает, оптические характеристики бумаги также улучшаются. Сопротивление излому при давлениях выше 11,0 МПа ниже, чем у контрольных образцов. Очевидно, внедрение СК- CO_2 в структуру целлюлозных волокон снижает прочность связей, действующих внутри самих волокон и определяющих их эластичность [26].

Растворимость в СК- CO_2 метоксикарбоната магния, введенного в смеситель установки в виде раствора (суспензии) в изопропанол, составляет ~0,24 % мас. при температуре 37—38 °С и давлении CO_2 10—11 МПа. Полученные гравиметрическим методом экспериментальные данные подтверждены методом атомно-абсорбционной спектроскопии, по результатам которого содержание магния в СК- CO_2 составило $(3,7\text{—}6,4) \cdot 10^{-2}$ % мас.

В процессе исследований обработки бумаги раствором МКМ в CO_2 при сверхкритических параметрах с модификатором-сорастворителем (изопропиловым спиртом) отработана схема проведения процесса в несколько стадий:

1 — обработка чистым СК- CO_2 для удаления из бумаги продуктов ее деградации с последующей очисткой CO_2 от экстрагированных из бумаги соединений перед растворением в нем нейтрализующего агента;

Разработка технологии массовой обработки носителей информации на бумажной основе с использованием диоксида углерода, обеспечивающей их длительную сохранность

2 — обработка раствором нейтрализующего агента в СК-СО₂ при 35—38 °С и 11—12 МПа в течение 4 ч;

3 — обработка чистым СК-СО₂.

Результаты экспериментов по обработке образцов бумаги по указанной методике, в том числе после их ускоренного старения, представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Значения рН и щелочного резерва бумаги после обработки растворами метоксикарбоната магния в сверхкритическом диоксиде углерода

№ п/п	рН	Концентрация магния в бумаге, % мас.	Щелочной резерв, мг-экв/кг
1	8,60	0,130	107
2	8,40	0,180	149
3	9,50	0,240	198
4	9,05	0,210	173
5	8,95	0,180	149
6	8,65	0,140	116
7	8,75	0,190	157
8	8,70	0,110	91

Таблица 3

Свойства бумаги после обработки растворами метоксикарбоната магния в сверхкритическом диоксиде углерода и после ускоренного тепло-влажного старения

Образец бумаги	Выдержка, сутки	Сопротивление разрыву, Н	Сопротивление излому, ч.д.п.*	рН
Контроль	0	75,7	104	5,52
	3	40,0	196	5,12
	6	45,3	106	5,70
	9	49,6	178	5,24
Образец 1 Обработан	0	79,4	110	8,60
	3	75,5	198	—
	6	68,2	—	8,52
	9	77,2	102	—
Образец 3 Обработан	0	78,9	89	9,50
	3	71,0	103	—
	6	68,8	—	8,9
	9	73,5	74	—
Образец 4 Обработан	0	77,2	146	9,05
	3	75,5	176	—
	6	68,2	—	8,75
	9	79,0	151	—

* ч. д. п. — число двойных перегибов бумаги, характеризующих сопротивление излому.

Для обработанных образцов бумаги получены значения рН = 8,5 — 8,8 и ЩР на уровне 100 — 150 мг-экв/кг, что свидетельствует об эффективности данного метода. При необходимости получения более высокой величины ЩР требуется по крайней мере двукратная обработка бумаги нейтрализующим агентом с его промежуточным гидролизом после первого цикла обработки. В качестве исходного раствора нейтрализующего агента рекомендовано использовать раствор метокси-карбоната магния в изопропиловом спирте с концентрацией МКМ до 8 % мас.

Результаты экспериментов по обработке печатных изданий на пилотной установке методом рекристаллизации нейтрализующего агента с использованием CO₂ при докритических параметрах представлены в таблицах 4 и 5. Здесь также приведены экспериментальные данные, полученные для нейтрализованных и контрольных образцов бумаги после ускоренного тепло-влажного старения в течение 3 и 12 суток.

При анализе полученных значений рН и щелочного резерва бумаги после ее обработки растворами МКМ различной концентрации в смеси изопропилового спирта с хладоном R227ea, насыщенными CO₂ при докритических параметрах, проявляются отмеченные ранее (рис. 4) области химически и физически связанного нейтрализующего агента. При ускоренном тепло-влажном старении обрабо-

Таблица 4

Значения рН и щелочного резерва бумаги печатных изданий после их обработки нейтрализующим раствором методом рекристаллизации нейтрализующего агента — метоксикарбоната магния при докритических параметрах CO₂ и после ускоренного тепло-влажного старения

№ п/п	Образец	После обработки		После ускоренного старения			
		рН	Щелочной резерв, мг-экв/кг	Выдержка 3 суток		Выдержка 12 суток	
				рН	Щелочной резерв, мг-экв/кг	рН	Щелочной резерв, мг-экв/кг
1	Исходный Обраб.	4,8	отсутствует	—	отсутствует	—	отсутствует
		9,5	264	9,1	120	7,1	109
2	Исходный Обраб.	4,8	отсутствует	4,6	отсутствует	4,0	отсутствует
		9,5	308	9,1	164	7,3	135
3	Исходный Обраб.	4,6	отсутствует	—	—	3,9	отсутствует
		9,1	214	—	—	8,7	138
4	Исходный Обраб.	4,3	отсутствует	—	отсутствует	—	отсутствует
		8,9	286	8,9	150	—	—
5	Исходный Обраб.	4,5	отсутствует	—	отсутствует	—	отсутствует
		9,1	152	—	—	7,0	101
6	Исходный Обраб.	4,3	отсутствует	—	отсутствует	—	отсутствует
		8,8	129	—	—	7,4	80
7	Исходный Обраб.	5,4	отсутствует	—	отсутствует	—	отсутствует
		8,5	110	—	—	6,8	56

Таблица 5

Физико-механические и оптические свойства бумаги печатных изданий после их обработки нейтрализующим раствором методом рекристаллизации нейтрализующего агента при докритических параметрах CO₂ и после ускоренного тепло-влажного старения

№ п/п	Образец	Сопротивление разрыву, <i>H</i>		Сопротивление излому, ч. д. п.		Яркость, %		Насыщенность, %	
		Выдержка образцов при ускоренном тепло-влажном старении, сутки							
		0	12	0	12	0	12	0	12
1	Контр.	49,9	40,4	127	15	98	91,9	7,1	7,7
	Обраб.	43,1	44,5	223	98	98	91,1	8,1	7,6
2	Контр.	36,1	30,9	39	6	97,6	88,1	8,3	11,2
	Обраб.	24,1	38,2	73	52	96,8	98,5	9,5	11,3
3	Контр.	42,9	38,6	132	14	96,1	91,1	6,6	8,4
	Обраб.	44,7	38,2	278	84	94,5	88,6	5,7	8,8
4	Контр.	58,0	45,3	182	70	97,3	90,8	7,1	7,5
	Обраб.	60,9	51,9	169	71	96,1	89,1	8,1	8,0
5	Контр.	56,8	45,9	375	6	94,4	82,5	8,4	12,4
	Обраб.	59,4	48,4	337	51	93,6	89,1	10,3	9,2
6	Контр.	36,5	36,5	114	16	92,1	86,4	7,1	11,3
	Обраб.	42,5	38,4	166	77	96,0	90,2	7,9	11,9

танной бумаги расход щелочного резерва, соответствующего хемосорбции МКМ, отсутствует или составляет не более 15—20 % мас.; основной расход ЩР приходится на физически связанный МКМ. Снижение его величины происходит практически без изменения рН бумаги.

После ускоренного тепло-влажного старения бумаги печатных изданий, соответствующего 100 годам естественного старения, в обработанной нейтрализующим агентом бумаге отсутствует кислотность и сохраняется величина ЩР в диапазоне 60 ÷ 130 мг-экв/кг.

Анализ результатов исследований физико-механических свойств обработанных образцов бумаги печатных изданий по сравнению с контрольными образцами позволяет сделать вывод, что после нейтрализации прочность и эластичность волокон бумаги повышаются. Нейтрализованная бумага более устойчива к различным механическим воздействиям и факторам окружающей среды. Характер изменения оптических свойств бумаги у контрольных образцов и нейтрализованных практически идентичен.

Сравнительный анализ значений физико-механических характеристик бумаги в зависимости от уровня ЩР, достигнутого после ее обработки нейтрализующим агентом, свидетельствует о том, что тенденция к повышению устойчивости обработанной бумаги по сравнению с контрольными образцами к различным механическим воздействиям и факторам окружающей среды, в том числе в процессе ее ускоренного тепло-влажного старения, проявляется уже при наличии ЩР бу-

маги на уровне 100 — 150 мг-экв/кг. Дальнейший рост ЩР практически не скажется на физико-механических характеристиках бумаги.

Параллельная оценка оптических показателей бумаги свидетельствует даже об их ухудшении при более высоких значениях щелочного резерва: происходит снижение значений отдельных цветовых составляющих, отражающих изменение белизны бумаги, понижение яркости и насыщенности цвета ряда типографских красок за счет появления на поверхности листов бумаги избыточного количества порошка карбоната магния, образующегося в результате гидролиза физически связанного метоксикарбоната магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ экспериментальных результатов обработки бумаги низкоконцентрированными спиртовыми растворами метоксикарбоната магния по известному методу неводной нейтрализации кислотности бумаги показывает, что достигаемые значения $pH = 9,0 - 9,5$ и щелочного резерва на уровне 100—150 мг-экв/кг обеспечивают длительную сохранность свойств бумаги в течение не менее 75 лет и могут быть рекомендованы как минимально необходимые значения.

2. Авторами предложены и отработаны новые методы нейтрализации кислотности бумаги метоксикарбонатом магния с использованием диоксида углерода при докритических ($10 - 15\text{ }^{\circ}\text{C}$; 5,0 — 5,5 МПа) и сверхкритических параметрах ($35 - 38\text{ }^{\circ}\text{C}$; 10 — 11 МПа); экспериментально показано, что они обеспечивают минимально необходимые значения pH и щелочного резерва бумаги.

3. Разработанные методы позволяют значительно сократить расход дорогостоящих компонентов (хладон и нейтрализующий агент) с использованием CO_2 при докритических параметрах и полностью исключить использование хладона при использовании CO_2 при сверхкритических параметрах. Данные методы также решают важную проблему сушки обработанных бумажных материалов и устраняют из них остаточные органические растворители (спирт, хладон), чего не обеспечивают известные авторам существующие методы.

4. Разработана технология массовой нейтрализации кислотности бумаги, создана пилотная установка, на которой отработан процесс обработки печатных изданий методом рекристаллизации нейтрализующего агента — метоксикарбоната магния — с использованием диоксида углерода при докритических параметрах. Преимущества предлагаемой технологии — обеспечение минимально необходимого уровня щелочного резерва бумаги, низкие расходные коэффициенты используемых компонентов, снижение эксплуатационных затрат по сравнению с известными методами, экологичность технологического процесса — определяют ее конкурентоспособность и перспективы ее внедрения для массовой нейтрализации кислотности документов на бумаге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. США 3837804 (1974).
2. Пат. США 3969549 (1976).
3. *Brandis L.* Restaurator. 1994. Vol. 15. No. 2. P. 109.
4. Пат. США 4927497 (1990).
5. Пат. США 3703353 (1972).
6. *Brederick.* Restaurator. 1990. Vol. 11. No. 3. P. 165.
7. *Lienardy A.* Restaurator. 1991. Vol. 12. No. 2. P. 75.

8. Международная заявка PCT WO 95-06779 (1995).
 9. *Mueller M., Meier U.* Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. No. 37. P. 2260.
 10. Пат. ЕР 1001084А2 (2000).
 11. Пат. ЕР ОЮ578Ю736 В1 (1996).
 12. Пат. США 0042380 А1 (2005).
 13. Пат. США 4860685 (1989).
 14. Пат. США 5208072 (1993).
 15. Пат. ЕР 1111128 (2001).
 16. Пат. WO 038459 А2 (2009).
 17. *Добродская Т.В., Егоянц П.А., Иконников В.К.* Ж. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 12. С. 2042.
 18. *Иконников В.К., Добродская Т.В., Добрусина С.А.* Консервация памятников культуры в единстве и многообразии. Материалы IV международной конференции. СПб.: Библиотека Российской академии наук, 2003. С. 195.
 19. Пат. РФ 2243309 (2003).
 20. *Турова Н.Я.* Успехи химии. 1965. Т. 34. В. 3. С. 385.
 21. *Турова Н.Я., Новоселова А.В.* Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 2. С. 351.
 22. *Добрусина С.А., Подгорная Н.И., Цыкин Д.О.* Сохранность культурного наследия: Материалы международной конференции. СПб., 2000. В. 3. С. 137.
 23. *Давидова Е.Г., Рачинский В.В.* Успехи химии. 1965. Т. 34. В. 2. С. 253.
 24. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 3. С. 861.
 25. *Ганичева С.И., Быстрова Е.С., Лоцманова Е.М.* Консервация памятников культуры в единстве и многообразии: Материалы IV международной конференции. СПб., 2003. С. 182.
 26. *Кейси Д.* Свойства бумаги и ее переработка. Л.: Гослесбумиздат, 1960. С. 14.
 27. *Жузе Т.П.* Сжатые газы как растворители. М.: Наука, 1974. С. 51.
-

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR MASS TREATMENT OF PAPER-BASED INFORMATION CARRIERS USING CARBON DIOXIDE PROVIDING FOR PROLONGED SAFETY

**¹V. K. Ikonnikov, ¹T. V. Dobrodskaia, ¹N. D. Romaschenkova,
¹S. A. Sirotin, ²S. A. Dobrusina, ²N. I. Podgornaya**

¹*FSUE Russian Scientific Center "Applied chemistry", Saint-Petersburg, Russia*

²*National Library of Russia, Saint-Petersburg, Russia*

The method of paper neutralization non-aqueous media using alcohol solvates of magnesium metoxide and metoxycarbonate is investigated. The minimal level of alkali reserve (100 — 150 mg-eq/kg) required for prolonged safety of materials under study is determined.

The suggested method of paper preservation consists in its treatment by neutralizing solution containing freon and alcohol solvates of the neutralizing agent saturated with carbon dioxide at sub-critical pressure. It is shown that super-saturation with carbon dioxide lead to re-crystallization of neutralizing agent and its sedimentation in the structure of paper in highly dispersed form. The method allows one to adjust alkali reserve by variation of neutralizing agent concentration and CO₂ saturation. The possibility of using supercritical CO₂ as a solvent and transport medium for neutralizing agent to treat paper-based printings is studied and optimal process parameters are determined that provide for the prolonged safety (for the period up to 100 years).

Key words: paper acidity, carbon dioxide, neutralizing agent, freon, magnesium metoxycarbonate, recrystallization, alkali reserve, fluid.
