

**ВПЛИВ ЗМІЦНЮВАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ РОЗЧИНІВ  
НА ПІДВИЩЕННЯ СТІЙКОСТІ ПАПЕРУ ДО СТАРІННЯ**

С. Ф. Гавенко, М. С. Кадиляк, Л. Й. Кулік

*Українська академія друкарства,  
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна*

*Удосконалення технології збільшення міцності друкованих видань потребує комплексних досліджень фізико-механічних, технологічних та експлуатаційних властивостей паперу. Так, під час хімічної обробки паперових носіїв друкованих видань виникають проблеми, пов'язані з багатьма змінними факторами, зокрема з типом паперу, хімічними властивостями розчинів. Для підвищення довговічності паперу запропоновано спосіб обробки паперу зміцнювальними розчинами.*

*Для досліджень розчинів використано метод інфрачервоної спектроскопії, який є одним із найбільш потужних аналітичних методів, часто використовується у фундаментальних і прикладних дослідженнях, а також для контролю виробничих процесів. Метод використовується для вивчення речовин найрізноманітнішої природи. Завдяки простоті методу і можливості його автоматизації інфрачервона спектроскопія широко застосовується в наукових лабораторіях та є надійним засобом контролю хімічних виробництв. Цим методом досліджено розчини для встановлення структури молекул і наявності функціональних груп.*

*Для дослідження характеру взаємодії паперу з полімером було використано метод електронної мікроскопії. Під час нанесення полімеру на поверхню паперу частина його проникає в пори аркуша паперу, а частина залишається на поверхні; полімер осідає на волокна паперу, вони зростаються між собою, утворюючи єдину комплексну структуру «волокно–полімер».*

*Виявлено, що нанесення поверхневої плівки, крім збільшення міцності, підвищує світлостійкість документа. Полімерна проклейка захищає також документ від пилу, вологи і здебільшого від цвілі, знижує шкідливий вплив перепадів вологості повітря. Зазначено, що найбільш ефективним для використання в практиці консервативних робіт є ЕТС-ПВП. Такий спосіб обробки паперових носіїв інформації можна розглядати як періодичне відновлення довговічності і механічної міцності документа.*

**Ключові слова:** *папір, довговічність паперу, захист друкованих видань, консервація та реставрація стародруків, метод інфрачервоної спектроскопії.*

**Постановка проблеми.** Збільшення асортименту сучасної поліграфічної продукції спонукає реставраторів широко використовувати різноманітні способи і методи для надання довговічності книжковим виданням. Серед них заслуговує на увагу спосіб нанесення хімічних розчинів на паперові носії інформації.

Будь-який папір з часом змінює свої фізико-механічні та хімічні властивості, папір старіє. Що повільніше протікає цей процес старіння, то папір довговічніший. Звідси випливає, що проблема довговічності паперу, від якого залежить тривале збереження різних архівних документів, книг та інших творів науки і мистецтва, потребує вивчення процесу старіння паперу.

Для підвищення довговічності паперу науковці УАД (Львів) запропонували спосіб обробки паперу біоцидними розчинами, які дають змогу нейтралізувати кислотність паперу, надати йому антисептичних властивостей із прийнятими показниками міцності. Саме тому проклейка зразків паперу зміцнювальними розчинами за тривалого зберігання потребувала перевірки і аналізу [1, 2].

**Мета статті** — за допомогою методу ІЧ-спектроскопії дослідити вплив полімерних розчинів на властивості старіння паперу.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Для досліджень використовували зразки чистого бавовняного паперу (1) та модифікованого обробкою його поверхні з однієї сторони 0,01 % розчином в ацетоні етилтіосульфанілату (2), 0,1 % розчином в ацетоні суміші етилтіосульфанілату ПВП (3), чистого ПВП (4) [3, 4].

ІЧ-спектри записували на спектрофотометрі «Spekord M-80» в діапазоні 3700–600  $\text{cm}^{-1}$ . Для нанесення зразків використовувалися прозорі в цьому спектральному діапазоні матеріали: KRS-5 (Thallium Bromide Jodide, TlBr – TlJ) негігроскопічний, для водних розчинів та KBr (бромистий калій) — для розтертих у вазеліновій олії порошків [5].

Мікрофотографування поверхні зразків паперу здійснювалося в системі, яка складається з оптичного мікроскопа «Ломо» (об'єктив \*10, окуляр \*15), перехідника — адаптера, цифрової камери «Olympus» та периферійних пристроїв телевізійного монітора, а також пульта дистанційного управління камерою. У системі використовується серійна цифрова камера марки «Olympus», яка дає змогу записувати інформацію через мікроскоп зображення в цифровому форматі та в реальному час виводити зображення на монітор. У системі 55 передбачено можливість зміни фокусної віддалі об'єктива та висоти трубки адаптера і використання функції цифрового збільшення, що в результаті призводить до можливості широких варіацій величини лінійного збільшення, якості та чіткості зображення [6, 7].

Визначення міцності паперу на згин здійснювали на фальцапараті, визначаючи кількість подвійних перегинів паперу в машинному і поперечному напрямках (ДСТУ 3369-96) [8].

Світлостаріння здійснювалось за допомогою ультрафіолетового випромінювання з використанням ламп (ЛУФ-80) великої інтенсивності з шириною спектра 350–700 мкм протягом 15, 30, 60 годин [8].

Перевагою розчину полімеру ЕТС-ПВП перед іншими є його здатність створювати на папері рівномірну, суцільну, еластичну і прозору плівку, яка має хороше зчеплення з поверхнею паперу. Застосовується розчин ЕТС-ПВП без додавання задублювача, з метою дослідження «зворотності», тобто можливості видалення плівки розчиненням ацетоном. Обробка розчинами малої концентрації газетного, офсетного, бавовняного паперів не створює блиску їх поверхонь, що є під час обробки

крейдяного паперу. Підвищені концентрації розчину до 0,05 % вже призводять до появи блиску і прозорості офсетного і газетного паперів.

Індивідуальність використаних біоцидів, полімерних матеріалів, їх композицій та модифікаторів підтверджена методом ІЧ-спектроскопією, електронною та оптичною електроскопією. Ми використали низку речовин, відомої структури, низькомолекулярні полімери для захисту паперу. Контакт розчинів з поверхнею паперу вивчався з застосування вищевказаних методів.

Оскільки використані розчини є багатофункціональними сполуками, то ідентифікація їх методом ІЧ доволі інформативно вказує на наявність їх на поверхні паперу. Особливість ІЧ-спекрів базового біоциду ЕТС — наявність смуг поглинання, що відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням  $\text{SO}_2$  групи в тіосульфатному фрагменті ( $1320\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  та  $1140\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ ) та зумовлених валентними коливаннями вільної аміногрупи  $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$  у вигляді двох піків (рис. 1).

Для біоцида нітрфеніл етилтіосульфат відсутні поглинання вільної аміногрупи, натомість присутні в області  $1610\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ , що відповідають коливанню ( $\text{C}=\text{N}$ ) зв'язку, та таутомерним  $3200\text{ см}^{-1}$  ( $\text{N-H}$ )- зв'язку. На вихідному ІЧ-спектрі ПВП наявні характеристичні смуги поглинання  $1680\text{ см}^{-1}$ , що відповідають коливанням карбонільної ( $\text{C}=\text{O}$ )- групи,  $1300\text{ см}^{-1}$ , що відповідає  $\text{N-CH}_2$  зв'язку та  $2850\text{ см}^{-1}$  -третинному аміду  $\text{N-}$ . Спектри полімерних композицій та модифікованих на основі біоцидів містять, відповідно, смуги поглинання, що вказують на присутність біоцидів у вільному (наявні характеристичні смуги) або у зв'язаному модифікованому вигляді з присутніми активними біоцидними групами.

Модифікований ЕТС стиромаль (в складі якого є 20 ланок модифікованого тіосульфатилату ЕТС малеїнового кільця стиромалу) містить характеристичні коливання  $\text{SO}_2$  групи  $1125\text{ см}^{-1}$  і  $1320\text{ см}^{-1}$  та смуги поглинання карбонільної  $\text{C}=\text{O}$ , ангідридної  $\text{C-O}$   $1760\text{ см}^{-1}$  групи малеїнового кільця та утвореної в результаті модифікації ( $\text{COOH}$ ) – групи  $1710\text{ см}^{-1}$ , а також  $1415\text{ см}^{-1}$  викликані коливаннями стирольного фрагмента.

Хімічну модифікацію полівінілпіролідону ЕТС ми здійснили вперше і дослідили за допомогою ІЧ-спектрів. Спектрограма хімічного модифікату, одержаного під час змішування компонентів ПВП та ЕТС (20 : 1) за звичайних умов в ацетоні, вказує на композиції і містить характеристичні смуги поглинання вільного ПВП, ( $\text{CO}$ )  $1680\text{ см}^{-1}$ , ( $\text{N-CH}_2$ )  $1300\text{ см}^{-1}$ ,  $2850\text{ см}^{-1}$  та вільно ЕТС ( $\text{NH}_2$ )  $3500\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , ( $\text{-N-}$ )  $1320\text{ см}^{-1}$ , ( $\text{SO}_2$ )  $1140\text{ см}^{-1}$ .

Проведення цієї реакції під час нагрівання  $t^\circ = 40\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хвилин дає утворення імідоільного  $\text{C}=\text{N}$  зв'язку, що підтверджується смугою поглинання  $1610\text{ см}^{-1}$ , що частково накладається на коливання ароматичного ядра, порівняно зі спектром чистих сполук, і особливо підтверджується відсутністю коливань вільної аміногрупи. Присутність коливань  $\text{SO}_2$  групи біоциду ЕТС, смуги поглинання  $\text{SO}_2$  групи при  $1320\text{ см}^{-1}$  розширенні завдяки накладанню коливань  $\text{N-CH}_2$  групи ПВП. Присутність широкої смуги поглинань в області  $3200\text{ см}^{-1}$ , аналогічної для вільного ПВП завдяки таутомерним переходам  $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{C-OH}$ , доводить наявність модифікаторів кількох ланок ПВП хімічно не змінених.

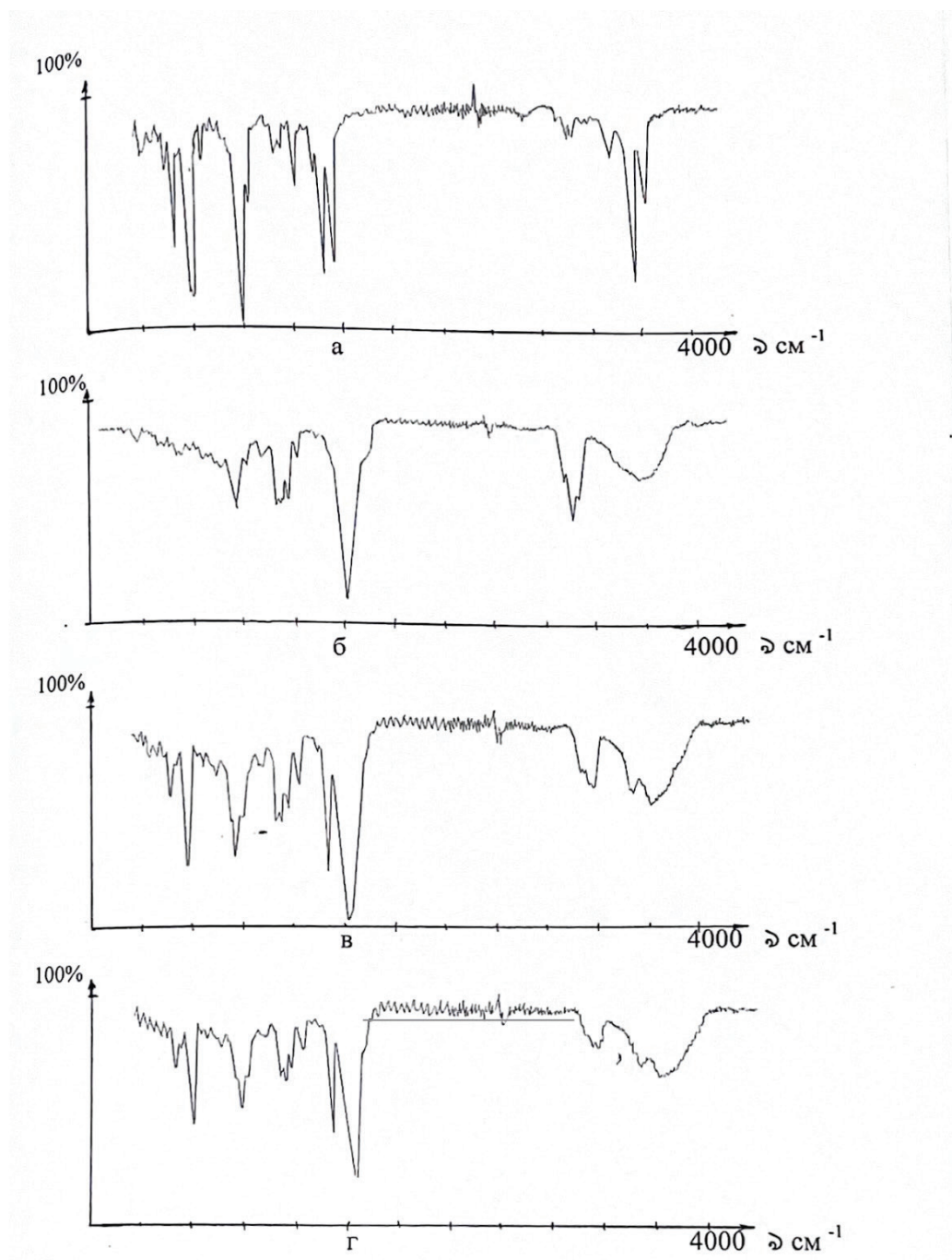


Рис. 1. ІЧ-спектри: а) — ЕТС; б) — ПВП; в) — ЕТС з ПВП (20:1); г) — ЕТС з ПВП 1:1 при  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Аналізуючи результати досліджень за допомогою ІЧ-спектра, можна стверджувати, що папір, оброблений розчинами біоцидів, після висихання містить вибрані біоциди, що доведено на електронних мікроскопічних фотографіях [5].

Для дослідження характеру взаємодії паперу з полімером було використано метод електронної мікроскопії (рис. 2). Під час нанесення полімеру на поверхню паперу частина його проникає в пори аркуша паперу, а частина залишається на поверхні; полімер осідає на волокна паперу, вони зростаються між собою, утворюючи єдину комплексну структуру «волокно–полімер». Під час першого контакту полімеру з волокнами паперу розчин полімеру швидко охолоджується, потім волокна паперу стають зародками утворення нової полімерної фази і прискорюють процес виділення полімерних кристалів. Тому міцність з'єднання «папір–полімер» є високою.

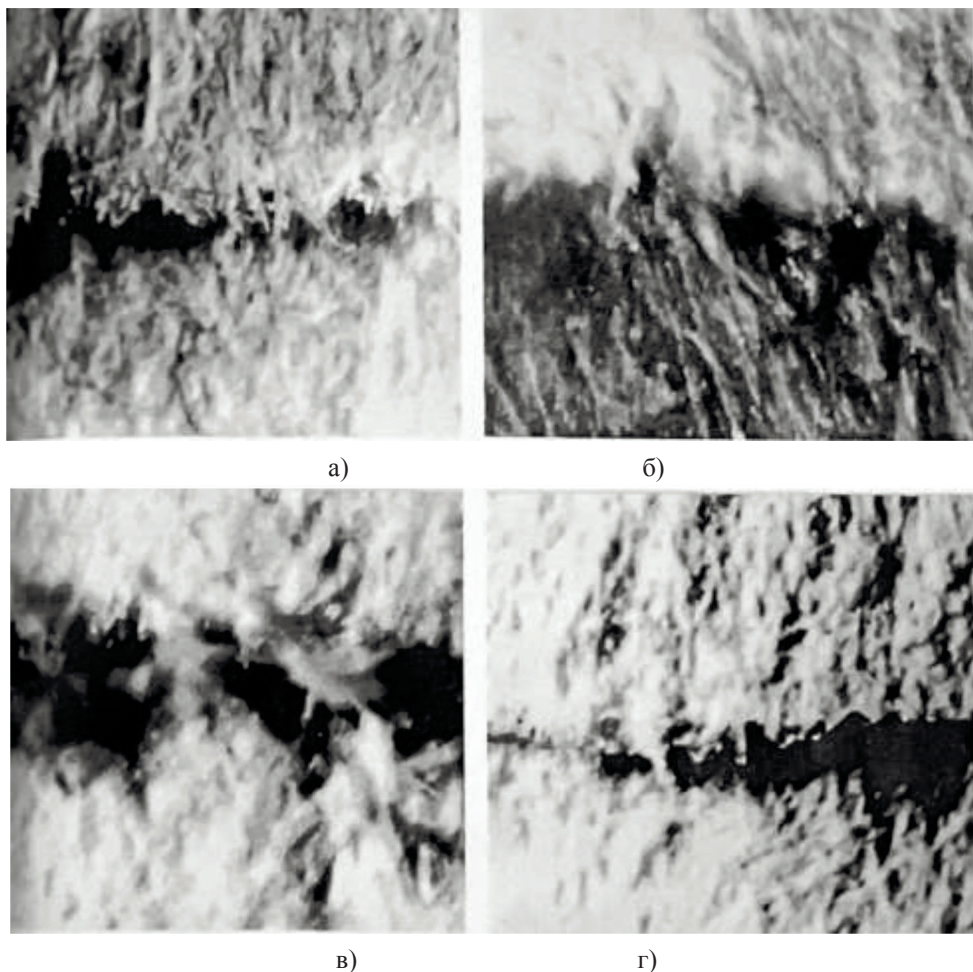


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні газетного паперу після подвійних перегинів:

а) — контрольний папір; б) — папір, який оброблений ЕТС-ПВП розчином;  
в) — контрольний папір після світло старіння; г) — оброблений папір після світлостаріння

Однак міцність полімерної плівки знижується через її усадку під час висихання. Частинки наповнювача паперу, будучи центрами кристалізації, сприяють виділенню полімеру із розчину, з одного боку, і у такий спосіб прискорюють процес склеювання, а з іншого — забивають пори паперу і перешкоджають проникненню в них полімеру і так сповільнюють процес склеювання.

Під впливом ультрафіолетових променів для полімерів властиво зшиватися, утворюючи сітчасті структури, унаслідок чого він втрачає властивість розчинятися, з'являються зовнішні ознаки руйнування (рис. 2, г), зморшки, матові плями, помутніння, втрата еластичності тощо. Електронномікроскопічні дослідження паперу показали, що при старінні поверхня паперу стає менш гладкою, а при згинанні утворюються глибокі тріщини.

Після оброблення паперу розчином ЕТС-ПВП поверхнева плівка є прозорою і лише через 60 год. старіння її еластичність зменшується і глибина тріщин стає набагато меншою, порівняно з іншими зразками полімеру.

Нанесення поверхневої плівки, крім збільшення міцності, підвищує світлостійкість документа, оскільки застосовувані полімери є досить світлостійкими і слугують фільтром, який захищає папір від дії світла. Полімерна проклеяка захищає також документ від пилу, вологи і здебільшого від цвілі, знижує шкідливий вплив перепадів вологості повітря.

**Висновки.** Найефективнішим для використання у практиці консервативних робіт є ЕТС-ПВП. Перевагою розчину полімеру ЕТС-ПВП перед іншими є його здатність створювати на папері рівномірну, суцільну, еластичну і прозору плівку, яка має хороше зчеплення з поверхнею паперу. Полімерний розчин всотується, зміцнює структуру паперу і частково залишається на поверхні. Такий спосіб обробки паперових носіїв інформації можна розглядати як періодичне відновлення довговічності і механічної міцності документа.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Використання методів термоаналізу для визначення стабільності паперу / Кадиляк М., Кочубей В., Онищенко Т., Єлічева В. *Технологія і техніка друкарства*. 2004. Вип. 4. С. 105–110.
2. Глосарій термінів з хімії / уклад. Й. Опейда, О. Швайка ; Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Донецьк : Вебер, 2008. 738 с.
3. Патент України D21H 25/00, A01N 31/00, A01N 25/02, C07C 309/006. Сірковмісна біоцидна композиція для захисту паперу / Кадиляк М. С., Комаровська-Порохнявець О. З., Онищенко Т. І., Швед О. В., Новіков В. П. ; заявник і патентовласник Українська академія друкарства. № 20031110091 ; заявл. 10.11.2003 ; опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2. 75. Пат. 76229 С2. Патент України D21H 25/00.
4. Біоцидна композиція для захисту паперу / Кадиляк М. С., Комаровська-Порохнявець О. З., Онищенко Т. І., Скорохода В. Й., Суберляк О. В., Швед О. В., Новіков В. П. ; заявник патентовласник Українська академія друкарства. 20040503904 ; заявл. 24.05.2004 ; опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7.

5. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry / Lindon J. 2nd Ed. Academic Press, 2010. 3312 p.
6. Effect of microwave drying of the spines of book blocks on the quality of printed materials / Havenko S., Korobchynskiy M., Yordan H., Kadyliak M., Bernatsek V. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Engineering technological systems, ISSN (print) 1729-3774, ISSN (on-line) 1729-4061, Vol 6, No 1 (90). 2017. Pp. 68–79.
7. Примаков С. П., Барбаш В. А. Технологія паперу і картону : навч. посіб. для вузів. Київ : ЕКМО, 2002. 396 с.
8. Лабораторний практикум з поліграфічного матеріалознавства / Анісімова С. В., Олексій Л. М., Токарчик З. Г., Шибанов В. В. Львів : Афіша, 2000. 180 с.

#### REFERENCES

1. Kadyliak, M., Kochubei, V., Onyshchenko, T., & Yelicheva, V. (2004). Vykorystannia metodu termoanalizu dlia vyznachennia stabilnosti paperu. *Tekhnolohiia i tekhnika drukarstva*, 4, 105–110 (in Ukrainian).
2. Hlosarii terminiv z khimii / uklad. Y. Opeida, O. Shvaika; In-t fizyko-orhanichnoi khimii ta vuhlekhimii im. L. M. Lytvynenka NAN Ukrainy, Donetskyyi natsionalnyi universytet. Donetsk : Veber. (2008) (in Ukrainian).
3. Patent Ukrainy D21H 25/00, A01N 31/00, A01N 25/02, C07C 309/006. Sirkovmisna biotsyidna kompozytsiia dlia zakhystu paperu / Kadyliak M. S., Komarovska-Porokhniavets O. 3., Onyshchenko T. I., Shved O. V., Novikov V. P. ; zaiavnyk i patentovlasnyk Ukrainaska akademiia drukarstva. № 20031110091 ; zaiavl. 10.11.2003 ; opubl. 15.02.2007, Biul. № 2. 75. Pat. 76229 S2. Patent Ukraïny D21H 25/00 (in Ukrainian).
4. Kadyliak, M. S., Komarovska-Porokhniavets, O. 3., Onyshchenko, T. I., Skorokhoda, V. Y., Suberliak, O. V., Shved, O. V., & Novikov, V. P. Biotsyidna kompozytsiia dlia zakhystu paperu ; zaiavnyk patentovlasnyk Ukrainaska akademiia drukarstva. 20040503904 ; zaiavl. 24.05.2004 ; opubl. 17.07.2006, Biul. № 7 (in Ukrainian).
5. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry / Lindon J. 2nd Ed. Academic Press. (2010) (in English).
6. Havenko, S., Korobchynskiy, M., Yordan, H., Kadyliak, M., & Bernatsek, V. (2017). Effect of microwave drying of the spines of book blocks on the quality of printed materials. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Engineering technological systems, ISSN (print) 1729-3774, ISSN (on-line) 1729-4061, 6, 1 (90), 68–79 (in English).
7. Prymakov, S. P., & Barbash, V. A. (2002). Tekhnolohiia paperu i kartonu. Kyiv : EKMO (in Ukrainian).
8. Anisimova, S. V., Oleksii, L. M., Tokarchyk, Z. H., & Shybanov, V. V. (2000). Laboratornyi praktykum z polihrafichnoho materialoznavstva. Lviv : Afisha (in Ukrainian).

doi: 10.32403/2411-3611-2022-2-42-7-14

#### INFLUENCE OF STRENGTHENING POLYMER SOLUTIONS ON INCREASING THE PAPER RESISTANCE TO AGING

S. F. Havenko, M. S. Kadyliak, L. Yo. Kulik

*Ukrainian Academy of Printing,  
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine  
kadelakmk@gmail.com*

*Improving the technology of increasing the strength of printed editions requires comprehensive research into the physical, mechanical, technological and operational properties of paper. Thus, during the chemical treatment of paper carriers of printed editions, problems arise related to many variable factors, in particular, the type of paper, chemical properties of solutions. To increase the durability of paper, a method of treating paper with strengthening solutions is proposed.*

*The infrared spectroscopy method, which is one of the most powerful analytical methods, is often used in fundamental and applied research, as well as for control of production processes. The method is used to study substances of the most diverse nature. Due to the simplicity of the method and the possibility of its automation, infrared spectroscopy is widely used in scientific laboratories and is a reliable means of control of chemical production. Solutions are studied using this method to establish the structure of molecules and the presence of functional groups.*

*The method of electron microscopy is used to study the nature of the interaction between paper and polymer. When the polymer is applied to the paper surface, part of it penetrates into the pores of the paper sheet, and part remains on the surface; polymer settles on paper fibers, they grow together, forming a single complex structure "fiber - polymer".*

*It is found that the application of a surface film, in addition to increasing the strength, increases the light resistance of the document. Polymer pasting also protects the document from dust, moisture, and in most cases from mold, reduces the harmful effects of changes in air humidity.*

*It is noted that the most effective for use in the practice of conservative works is ETS-PVP. This method of processing paper media can be considered as periodic restoration of durability and mechanical strength of the document.*

**Keywords:** *paper, durability of paper, protection of printed editions, conservation and restoration of old prints, method of infrared spectroscopy.*

*Стаття надійшла до редакції 07.09.2022.*

*Received 07.09.2022.*