

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БУМАГИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

Тарасов Дмитрий Александрович,
старший преподаватель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
г. Екатеринбург, E-mail: datarasov@yandex.ru

Ключевые слова: бумага, оптические характеристики, спектр, рентгено-флуоресцентный анализ, спектрофотометр, белизна, яркость.

Аннотация. Оптические характеристики бумаг существенно влияют на качество полиграфической продукции, при этом они изменяются в зависимости от используемого сырья и способа производства, так что характеристики материала одного и того же сорта, выпущенного разными предприятиями, имеют существенные различия. Современных производственных методов быстрого контроля оптических характеристик бумаг не существует. Мы исследуем связь оптических характеристик полиграфических бумаг и их элементного состава для того, чтобы использовать полученные данные для создания такого метода. Проводились спектрофотометрические измерения и рентгено-флуоресцентный анализ 254 образцов полиграфических бумаг и картонов, а также целлюлозы. Предложено в качестве количественной оценки оптических характеристик бумаг использовать CIE Lab координаты цвета. Установлена связь содержания определенных химических элементов и оптических характеристик бумаги. Проведена кластеризация бумаг по их оптическим характеристикам и элементному составу. Обнаружены 3 явных кластера.

A STUDY ON OPTICAL PAPER CHARACTERISTICS DEPENDING ON THEIR ELEMENTS COMPOSITION

Tarasov Dmitry Alexandrovich,
Senior Teacher, Ural Federal University,
Ekaterinburg, E-mail: datarasov@yandex.ru

Keywords: paper, optical characteristics, spectrum, X-ray fluorescence analysis, spectrophotometer, brightness, whiteness.

Abstract. Optical characteristics of papers significantly affect the quality of printed products, and they vary depending on the raw materials and the method of production used, so that the features of the material of the same grade, issued by different enterprises, have significant differences. Modern production methods of rapid control of the optical characteristics of papers do not exist. We investigate the relationship between the optical characteristics of printing papers and their elemental composition in order to use the data obtained to create such a method. Spectrophotometric measurements and X-ray fluorescence analysis of 254 samples of printing paper and paperboard, as well as cellulose, were carried out. It is proposed to use the CIE Lab color coordinates as a quantitative estimate of the optical characteristics of papers. The relationship between the content of certain chemical elements and the optical characteristics of the paper is established. Clustering of papers on their optical characteristics and elemental composition was carried out. There are 3 explicit clusters have been found.

Аддитивно-субтрактивный синтез цвета, используемый в полиграфии, основывается на применении полупрозрачных красок и нейтрально-белых бумаг и картонов [1, 2]. В случае

отклонения запечатываемого материала от требуемых характеристик могут возникнуть различные градационные искажения и прочие виды брака, связанные с вкладом цвета бумаги или картона в итоговый цвет оттиска. Систематически возникающее отклонение может быть в той или иной мере скомпенсировано дизайном и комплексом технологий дорепечатной подготовки. Однако в случае спонтанных отклонений учесть их практически невозможно и качество выпускаемой продукции страдает. Решением проблемы может стать оперативный входной контроль качества поступающих на производство материалов, в частности, оптических характеристик бумаг и картонов. Однако существующие инструментальные методы объективного контроля требуют наличия специализированного оборудования, лаборатории и подготовленного персонала, что в современных типографиях практически не встречается. Таким образом, остро стоит проблема создания технологии использования существующего на производстве измерительного оборудования для объективного контроля оптических характеристик бумаги.

Основная комплексная характеристика, определяющая оптические свойства бумаг – это белизна как комплексное свойство визуального ощущения, характеризующее степень приближения предмета к белому по силе его повышенной яркости, высокой рассеивающей способности и минимальному цветовому оттенку.

Абсолютные значения белизны возможно получить согласно CIE в условиях освещенности от различных источников света (ГОСТ Р ИСО 11475, 11476 2010) и методом измерения по ISO (ГОСТ 30113-94 (ISO2470-77)). Отличие этих методов заключается в измерении коэффициента диффузной энергетической яркости в полной видимой области спектра (белизна по CIE) и «синей» области спектра при эффективной длине волны 457 нм (белизна по ISO) [3, 4, 5]. Можно констатировать, что существует некоторое смещение понятий и неточность в применяемых методах, что также вносит неопределенность в их практическое применение. Измерения яркости (белизны по ISO) могут быть проведены с использованием приборов, соответствующих ГОСТ 30116-94 типа лейкометр Karl Zeiss Jena или спектрометр Spocol 10. Белизна CIE рассчитывается из измеренных цветовых CIE XYZ координат подложки. Производители печатных бумаг используют обе эти методики, и результаты указывают на упаковке и в сопроводительной документации. Причем следует учитывать, что абсолютные значения испытаний по этим методикам различаются размерностью. По ISO белизна выражается в процентах по отношению к эталону, а по CIE белизна выражается в условных единицах. Фактически, лейкометр показывает лишь насколько больше или меньше света во всей видимой зоне спектра способен отразить данный образец в сравнении с эталоном (сульфат бария, оксид магния или диоксид титана). Здесь следует заметить, что оптические свойства любого запечатываемого материала могут изменяться от партии к партии, независимо от заявленных значений. Более того, только белизна, рассчитанная по CIE, учитывает спектральный характер комплекса воспринимаемых оптических характеристик бумаг.

Современные полиграфические спектрофотометры отражения измеряют спектральный коэффициент отражения образца в диапазоне примерно 400-800 нм с разрешением 5-10 нм. Наряду с воспринимаемой светлотой (координата L), из спектральных данных легко получить и хроматические координаты (a , b), а большинство спектрофотометров проводят подобные вычисления автоматически. Таким образом, суммарный объем данных, получаемых при единичном измерении, может быть существенно больше, чем при других видах измерений, и этот факт целесообразно использовать для оценки оптических свойств запечатываемого материала. Более того, в литературе выявлена тесная связь между оптическими свойствами бумаг и картонов и их составом, а также печатными характеристиками.

В работе [6] исследуются оптические и поверхностные свойства бумаг в свете действующих отраслевых стандартов. Особое внимание уделено стандартизации различных типов бумаг и их оптических характеристик. Приведены рекомендуемые CIE *Lab* координаты основных полиграфических бумаг, в частности, мелованной глянцевой и немелованной (95/0/-2), а также допуски ($\pm 3/\pm 2/\pm 2$, соответственно). В работе [7] описываются методы оценки оп-

тических характеристик бумаг. В качестве основной указана модель Кубелки-Мунка [8]. Отмечено, что существенным фактором оценки оптических свойств является анизотропия отражения, рассеяния и поглощения светового потока.

Работа [9] посвящена оценке связи свойств немелованной бумаги (80 г/м^2 и выше, не содержащих флуоресцентных отбеливающих добавок) и ее оптических спектральных характеристик. Установлена тесная связь между вариациями в свойствах бумаги (плотность, состав, масса 1 м^2) и вариациями в ее оптических характеристиках. В разработанном подходе использовалась модель Кубелки-Мунка. Доказана связь коэффициентов рассеяния и поглощения света модели и характеристик бумаги. В ходе эксперимента наблюдалось увеличение коэффициента рассеяния света при росте количества наполнителя в бумаге и уменьшение – при увеличении плотности бумаги. Коэффициент поглощения света продемонстрировал небольшую вариабельность.

В статье [10] отмечено, что происходит увеличение доли минеральных наполнителей в бумаге за счет уменьшения количества используемого более дорогостоящего целлюлозного волокна. Указано, что среднее количество минеральных наполнителей в бумаге достигает 7,1 %, при этом общее количество карбонатных наполнителей достигает 57% от общего их количества [11].

В работе [12] предлагается исследовать оптические свойства бумаг методом спектроскопии с использованием специальных приборов с приставками для измерения с диффузным отражением. Отмечено, что особенности оптических свойств бумаги обусловлены большим разнообразием составов бумаги и оптических характеристик, в частности белизны, определяемой по ГОСТ 30113-94.

В книге [13] приведены виды сырья и основные способы получения волокнистых полуфабрикатов для производства бумаги и картона, технология и основное технологическое оборудование для получения бумаги и картона.

В статье [14] анализируется химический состав кроющих меловальных суспензий. Отмечено, что поверхностное покрытие бумаги минеральными пигментами применяется для придания бумаге гладкой и впитывающей печатные краски поверхности, скрытия или изменения цвета бумаги-основы и придания бумаге непрозрачности. Пигменты составляют обычно от 70 до 90% массы покровного слоя мелованной бумаги. Для повышения оптической яркости в бумаги добавляют оптические отбеливатели – люминофоры, а также синие и фиолетовые красители, устраняющие желтоватый оттенок, присущий целлюлозным волокнам. Так, мелованные бумаги без оптического отбеливателя имеют оптическую яркость не менее 76%, а с оптическим отбеливателем – не менее 84%. Печатные бумаги с содержанием древесной массы должны иметь оптическую яркость не менее 72%, а газетная бумага может быть недостаточно белой. Ее оптическая яркость составляет в среднем 65 %.

Проанализировав литературные источники, можно подытожить полученную информацию. Вот примерный перечень веществ, которые могут быть использованы при производстве мелованной бумаги: Целлюлоза ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$, H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, NaClO , ClO_2 , O_2 , O_3 , TiO_2 , CaCO_3 , BaSO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4 , $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$ и некоторые другие. Минеральные наполнители могут содержать соли различных металлов, а также прочие соединения как в виде примесей, так и в виде составной части основного вещества. Точный состав наполнителей и меловальных слоев для бумаги обычно является коммерческой тайной, поэтому анализ и классификация бумаг и картонов затруднена.

Удобным и быстрым методом определения элементного состава материала является рентгено-флуоресцентный анализ (РФА). Определение взаимосвязи состава бумаг и их оптических характеристик посвящена данная работа.

Для проведения эксперимента были отобраны 254 образца полиграфических бумаг и картонов (наборами не менее 50 листов). Также была проведена отливка референтного листа целлюлозы. Для проведения спектральных измерений был использован спектрофотометр от-

ражения X-Rite iOne Pro. Каждый образец измерялся на белой подложке (в стопе) в режиме измерения спектра 10 раз, затем измерения усреднялись. Спектральные данные по образцам записывались в таблицу. Для каждого образца рассчитывалась белизна и отеночность по CIE, а также CIE *Lab* координаты.

Для определения элементного состава образцов бумаг был выбран рентгено-флуоресцентный спектрометр INNOV X-5000 (единицы измерения ppm). Каждый образец был измерен в режиме измерения «почва» 10 раз, затем измерения усреднялись. Результаты измерений были сведены в общую таблицу, которая для проведения анализа была импортирована в пакеты Statistica 10, Matlab 14, Origin 9.

Виды спектров отражения исследуемых бумаг приведены на рис.1.

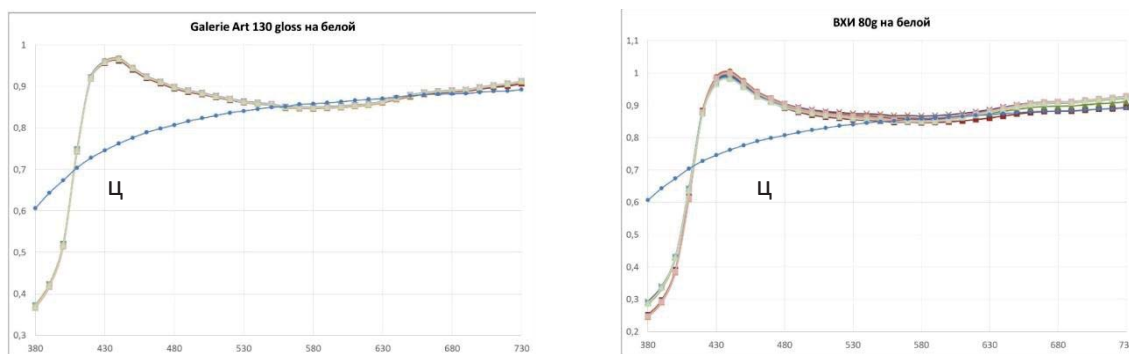


Рис.1. Виды спектров отражения целлюлозы (ц) и бумаг, измеренные для набора от 1 до 50 листов: слева – мелованная бумага, справа – немелованная бумага.

В составе образцов полиграфических бумаг обнаружены следующие элементы в различных концентрациях: S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, I, Cs, Ba, Pt, Hg, Pb, Th. Концентрации элементов приведены в табл.1. Для сравнения, приведем концентрации химических элементов в почве, т.н. «кларки» (табл. 2) по Виноградову [15] и Тейлору [16]. Близкие по порядку величины значения показывают только следующие элементы: Sr, Zr, Mo. Остальные, очевидно, имеют техногенный источник. Корреляционный анализ не выявил сильных зависимостей между переменными (концентрации элементов и оптические характеристики образцов).

Таблица 1

Концентрации обнаруженных элементов в бумагах и целлюлозы

| Элемент/концентрация в бумагах/концентрация в целлюлозе, ppm | | | | |
|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| S / 3911 / 194 | Cl / 1602 / 790 | K / 1053 / 230 | Ca / 487532 / 64 | Ti / 1303,50 / 9 |
| Cr / 19,89 / 10 | Mn / 77 / 3 | Fe / 1749,4 / 96 | Ni / 6,74 / 16 | Cu / 9,40 / 6 |
| Zn / 9,83 / 9 | As / 23 / 17 | Rb / 5,55 / 7 | Sr / 183 / 1 | Y / 610 / 30 |
| Zr / 50 / 1 | Mo / 2,37 / 1 | Sb / 127 / 6 | I / 272,68 / 15 | Cs / 384,5 / 417 |
| Ba / 97 / 27 | Pt / 34 / 10 | Hg / 1,88 / 3 | Pb / 2,09 / 4 | Th / 1174 / 793 |

Таблица 2

Концентрации элементов в почве

| Элемент/концентрация по Виноградову/концентрация по Тейлору, ppm | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|
| S / 470 / 260 | Cl / 170 / 130 | K / 25000 / 20900 | Ca / 29600 / 41500 | Ti / 4500 / 5700 |
| Cr / 83 / 100 | Mn / 1000 / 950 | Fe / 46500 / 56300 | Ni / 58 / 75 | Cu / 47 / 55 |
| Zn / 83 / 70 | As / 1,7 / 1,8 | Rb / 150 / 90 | Sr / 340 / 375 | Y / 29 / 33 |
| Zr / 170 / 165 | Mo / 1,1 / 1,5 | Sb / 0,5 / 0,2 | I / 0,4 / 0,5 | Cs / 3,7 / 3,0 |
| Ba / 650 / 475 | Pt / 0,005 / 0,005 | Hg / 0,083 / 0,080 | Pb / 16 / 12,5 | Th / 13 / 9,6 |

В дальнейшем для удобства расчетов и визуализации использовалось 3-мерное цветовое пространство *CIE Lab* и соответствующие цветовые координаты образцов. Было принято решение разбить разнородную группу бумаг по признаку визуальной светлоты (координата *L*) на группы. Значения всех измеренных параметров были для удобства сравнения нормированы на медианные значения.

Для выделения характерных групп бумаг были проведены кластерный и дискриминантный анализы, которые выявили 3 группы (рис.2).

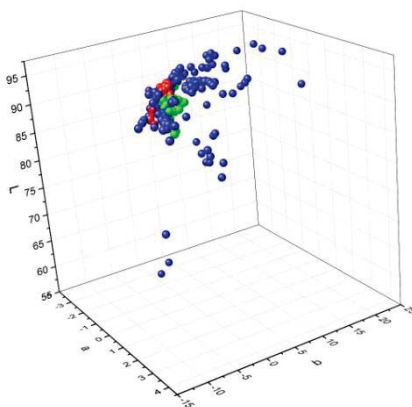


Рис.2. Кластеризация бумаг по оптическим характеристикам: 1 группа - красные точки, 2 группа – зеленые точки, 3 группа- синие точки

1 группа – 45 бумаг преимущественно двух производителей, обладающие наилучшими оптическими характеристиками; 2 группа – 28 бумаг четырех производителей, являющихся по сути пограничными с 3-й группой; поведение всех спектров указывает на небольшой разброс оптических параметров бумаг разных производителей, наличие выбросов в УФ-области говорит о присутствии оптических отбеливателей; 3 группа – 181 бумага, самая многочисленная группа с наихудшей белизной и высокой разнооттеночностью, поведение всех спектров у разных бумаг сильно отличается, наличие выбросов не только в УФ-области, но и в середине спектра говорит о сильной оттеночности. Спектры отражения бумаг по выделенным группам приведены на рис.3.

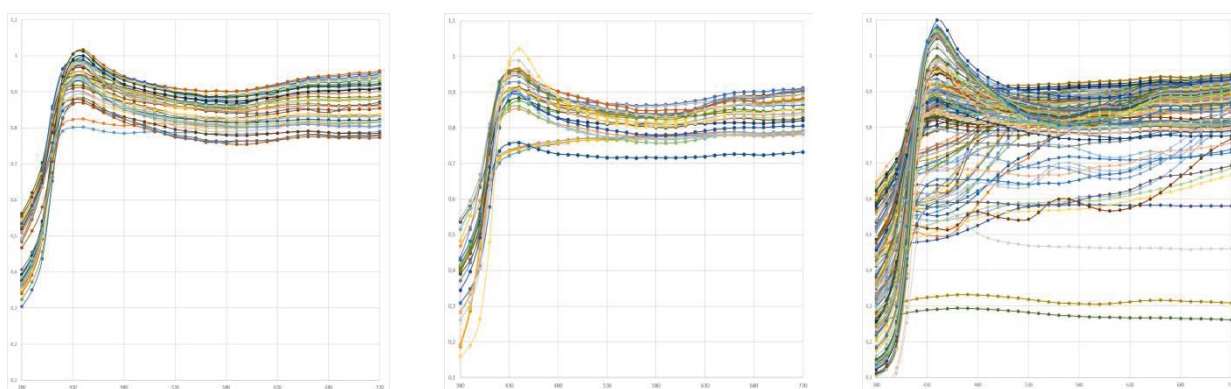


Рис.3. Спектры отражения бумаг (слева направо - 1, 2, 3 группы).

Оптические характеристики все трех групп бумаг существенно различаются. Так же различается и влияние тех или иных элементов, содержащихся в бумагах, на *CIE Lab* координаты образцов. Сравнение содержания различных элементов по кластерам приведено в

табл. 3. Для иллюстрации приведем зависимости светлоты (CIE L), а также хроматической составляющей (CIE a, b) от концентраций наиболее любопытных химических элементов (Y, Sr, Th) с кластеризацией по выделенным группам (рис.4).

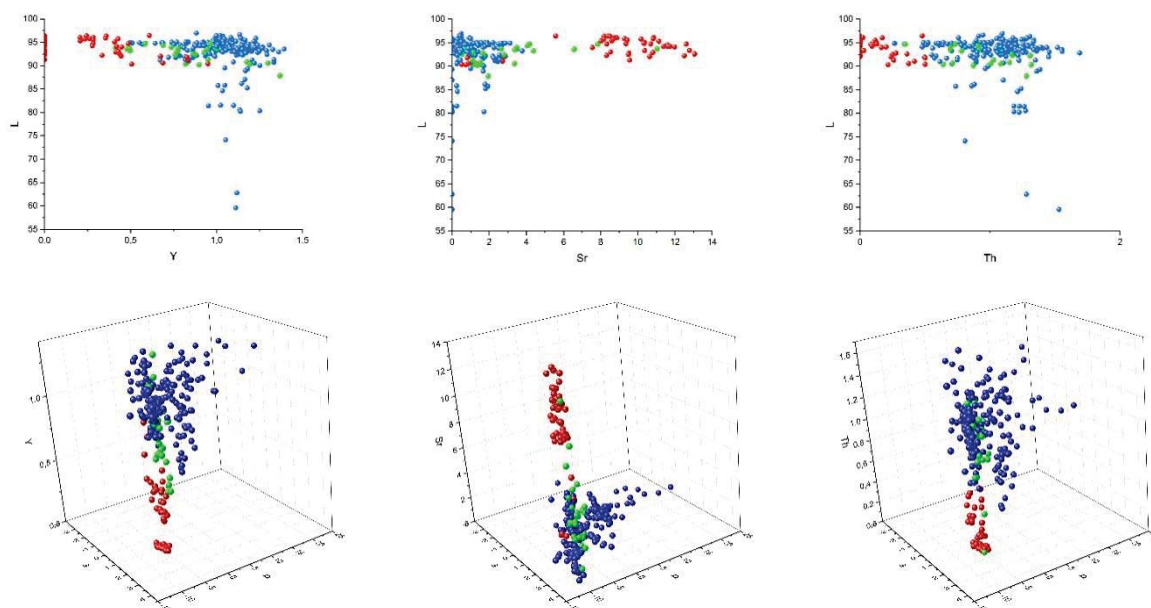


Рис.4. Зависимости CIE L (верхние графики) и CIE a, b (нижние графики) от концентраций элементов (слева направо - Y, Sr, Th) с кластеризацией по выделенным группам (1 группа – красные точки, 2 группа – зеленые точки, 3 группа – синие точки)

Таблица 3

Группы бумаг и концентрации элементов

| Группа | 1 (хорошие бумаги) | 2 (промежуточные бумаги) | 3 (плохие бумаги) |
|----------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Высокая концентрация | Ca, Sr | Ba, Ca, Pb, I, Mo, Y, Ni, Th | Y, Th |
| Низкая концентрация | Y, Pb, Pt, I, Mo, Ni, Th | | Ca, Ba, Pb, Ni, No, I, Sr |

Первая группа «качественных» бумаг с высокой белизной сравнительно малочисленна и представлена фактически двумя производителями. Это единственные бумаги, соответствующие требованиям ISO 12647-2. Вторая группа промежуточные бумаги со слегка пониженной белизной. Третья, самая многочисленная группа имеет низкие оптические характеристики (низкая белизна и высокая оттеночность) фактически не соответствует требованиям стандартов.

Химический состав групп сильно отличается. В «хорошей» бумаге мало примесей. Наличие стронция (Sr), а не иттрия (Y) говорит об относительно «свежем» используемом минеральном сырье. Иттрий (Y) и торий (Th) в группе «плохих» бумаг свидетельствует о не слишком качественном минеральном сырье.

Использование расчетного показателя белизны (CIE) и оттеночности на производстве не удобно. Гораздо проще и быстрее оперировать CIE Lab координатами.

Использование понятия «яркость» (белизна по ISO) не дает представления об оттенке бумаги и непригодно для использования с современными бумагами и картонами, которые обычно имеют флуоресцирующие добавки.

В целом, можно отметить невысокое качество поступающих на рынок России бумаг и картонов. Если раньше типографии в основном жаловались на печатные характеристики, то

теперь можно утверждать, что существует тесная связь между составом бумаг и их печатными и оптическими характеристиками.

Поскольку бумага играет ключевую роль в качестве изготавливаемой продукции, полиграфические предприятия должны более тщательно следить за ее показателями при закупке и требовать от поставщиков снабжать производство только высококачественным сырьем.

Список литературы

1. Лоуренс А. Вильсон. Что полиграфист должен знать о бумаге: пер. с англ. Е.Д. Климова – М.:ПРИНТ-МЕДИА центр, 2005. – 376с.
2. Киппхан Г. Энциклопедия по печатным средствам информации. М.: МГУП, 2003.– 1280с.
3. ГОСТ 30113-94 (ИСО 2470-77). Бумага и картон. Метод определения белизны. М.:ИПК Издательство стандартов. 1996. 11с
4. ГОСТ Р ИСО 11476-2010. Бумага и картон. Метод определения белизны по СIE. С/2° осветитель (искусственное освещение). М.: Стандартиформ. 2012. 20с.
5. ГОСТ Р ИСО 11475-2010. Бумага и картон. Метод определения белизны по СIE. D65/2° осветитель (дневной свет). М.: Стандартиформ. 2011. 16с.
6. Шахова И.И., Андреева О.В., Косоногова М.А. Исследование оптических и поверхностных свойств печатных бумаг // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2012. № 6. С.099–103.
7. Edström P. Next Generation Simulation Tools for Optical Properties in Paper and Print (2008) International Conference Modeling and Simulation in the Pulp and Paper Industry, 156–169.
8. Kubelka P. & Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z. Tech. Phys., 11a (1931), 593–601.
9. Hägglund H., Norberg O., Neuman M., & Edström P. (2012) Dependence between paper properties and spectral optical response of uncoated paper. Nordic Pulp and Paper Research Journal Vol 27 no.2/2012. 440–444.
10. Пенкин А.А. Применение карбонатных наполнителей модифицированных катионным крахмалом, в технологии бумаги для печати // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2009. Т. 1. № 4. С.290–293.
11. M. Lex et al. Fullstoffkaoline im wandel der papierherstellung. Wochenblatt fur Papierfabrikation. – 2003. Vol. 131, № 5. 233–237.
12. Варепо Л.Г. Исследование свойств бумаг методом спектроскопии // Фундаментальные исследования. 2007. № 12-3. С.463–464.
13. Вураско А.В., Агеев А.Я., Агеев М.А. Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона: учеб. пособие.– Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2011.–272с.
14. Мишурина О.А., Корниенко Н.Д., Жерякова К.В., Муллина Э.Р. Анализ влияния химического состава кроющих суспензий на качество покрытия при производстве мелованных видов бумаг и картона // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2015, № 5, с. 26–28.
15. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. No 7. С. 555—571.
16. Taylor S. R., Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. «Geochimica et Cosmochimica Acta», 1964, v. 28. p. 1273-85.