

Резюмета на основните резултати и научните приноси

от научните трудове на

гл.ас. д-р инж. Димитрина Атанасова Годорова

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“ по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост), обявен от ХТМУ и обнародван в Държавен вестник, брой 67 от 13.08.2021 г.

От 2008 година работя като главен асистент към катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ в Химикотехнологичния и металургичен университет (ХТМУ) в София, където основните дейности, които извършвам - преподавателска и научноизследователска, са насочени основно към изучаване процесите в химичната технология на хартиеното и опаковъчно производство. Още като студент огромен интерес за мен представляваше изучаването на методите и технологиите за производство на хартия и картони и процесите на тяхното превръщане в завършени продукти с широко приложен характер. Впоследствие полученото образование и личните ми научни интереси ме насочиха да се занимавам, вече 14 години, с изследване взаимозависимостите между типа и количеството на компонентите на хартията – различни по природа първични и вторични влакнести материали, пълнители и разнородни химични спомагателни вещества – с оглед оптимизиране на влиянието им върху свойствата на хартиената суспензия, подобряване на технологичните процеси и оптимизиране на разхода на химични спомагателни вещества за получаване на необходими балансирани технологични и потребителски свойства на хартиите, картоните и опаковките, произвеждани от тях.

След спечелена през 2016 година стипендиантска програма ERA Fellowship Programme на Федералното министерство на образованието и научните изследвания на Германия имах възможност да участвам в подготовката и осъществяването на няколко научно-приложни проекти, свързани с рециклиране на полимерни отпадъчни материали и подсилването им с целулозни влакна, с подкрепата на проф. Михаел Херцог и екипът му от Университета по приложни науки, Вилдау, Германия. През следващите три години по програма Erasmus+ изнасях лекции в същия университет по „Специални видове хартия“, а впоследствие получих покана за лекция в 1^{-вата} международна седмица на преподавателите във Вилдау, Германия – 2020. В резултат на това наследено дългогодишно сътрудничество между двата университета и в рамките на проект 01DS19023 Bridge2ERA организирах семинар „Нови полимерни системи“ в ХТМУ с участие на специалисти в областта.

Обобщени данни за научните, учебно-методичните и научно-приложните ми приноси представям в Таблица 1.

Настоящата справка е изготвена въз основа на представените 50 публикации, 21 от които са реферирани и индексирани в световните бази данни с научни издания (14 от тях с присъден IF и/или SJR), а 29 в нереферирани научни, специализирани издания с рецензенти (от тях 6 международни). Към момента, са забелязани общо 29 цитата на всички представени трудове. Съгласно общодостъпната налична информация в база данни Scopus, индексът на Хирш (h-index) е 1.

Натрупаните знания и опит ми дават възможност да представя кандидатурата си за участие в конкурса за заемане на академична длъжност „доцент“ по научна специалност

5.10. Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост), обявен от ХТМУ и обнародван в Държавен вестник, брой 67 от 13.08.2021 година, като успешното му преминаване ще даде възможност на мен и колегите, с които работя, да продължим да бъдем в полза за развитието на научните дейности в Университета и нашите студенти.

Таблица 1. Показатели за научни, учебно-методични и научно-приложни приноси

Научни показатели	Публикации, представени за участие в конкурса за доцент		Цитирания			Университетско учебно пособие		
	Реферирани в световни бази данни (от тях с IF и SJR)	Нереферирани научни, специализирани издания с рецензенти (от тях международни)	В реферирани издания или в монографии и колективни томове	В монографии и колективни томове с научно рецензиране	В нереферирани списания с научно рецензиране	1		
	21 (14)	29 (6)	12	6	11			
Учебно-методични	Възложени лекционни курсове					Защитили дипломанти		
	Общо	ОКС Бакалавър		ОКС Магистър		Общо	ОКС Бакалавър	ОКС Магистър
		Редовно обучение	Задочно обучение	Редовно обучение	Задочно обучение			
18	4	4	5	5	23	17	6	
Научно-приложни	Участие в научен или образователен проект		Ръководство на международен научен или образователен проект			Ръководство на проекти по договори с НИС при ХТМУ		
	национален	международен	1			12		
	1	5						

Тематиката на работата в периода след защитата на дисертацията за получаване на образователна и научна степен „доктор“ и настоящия конкурс, е разделена в няколко научни направления:

1. Изследване взаимозависимостите между вида на изходните влакнести материали, методите на обработване и свойствата на получените от тях хартии. Оптимизиране процесите на рециклиране на влакнести материали и подобряване на листообразуващите им свойства.
2. Изследване взаимозависимостите между химичните спомагателни вещества в хартиеното производство и влиянието им върху свойствата на хартията. Оптимизиране процесите на багрене, проклеяване и задържане.
3. Изследвания за оптимизиране мултифункционалните свойства на различни видове опаковъчни материали.
4. Изследване свойствата на вълнообразни картони с цел оптимизация на процесите при получаване и преработването им.
5. Други.

1. Изследване на взаимозависимостите между вида на изходните влакнести материали, методите на обработване и свойствата на получените от тях хартии. Оптимизиране процесите на рециклиране на влакнести материали и подобряване на листообразуващите им свойства.

1.1. Изследвания върху взаимозависимостите между вида на изходните влакнести материали, методите на обработване и свойствата на получените хартии.

Хартията като всяко физично тяло, се характеризира с комплекс от свойства, които определят реакцията ѝ при различни въздействия. Свойствата на хартията зависят от свойствата на изходните влакнести материали, тяхната морфологична структура и химичен състав, степента и характера на размилане, от наличието на пълнители, проклеиващи вещества и други химични спомагателни вещества, а също и от технологичните условия на производство. Всеки вид хартия се характеризира с определена комбинация и ниво на качествени показатели поради спецификата на условията, при които се използва.

С цел оптимизиране енергоемкия процес на размилане на влакнестите материали е проведено изследване [4_7] за установяване влиянието на постоянно магнитно поле (0,1Т) върху поведението на хартиената суспензия и якостните показатели на получените хартиени образци от избелена иглолистна и широколистна целулоза. Магнитното третиране на влакнестата суспензия с концентрация 0,2 % е проведено при скорост на потока от 0,6-0,8 m/s при петкратно и осемкратно преминаване през магнитното поле.

Предложеният метод за магнитното третиране на целулозни суспензии от избелена целулоза от борова и акациева дървесина преди размилане е подходящ метод за ускоряване на времето за размилане (за постигне степен на размилане от 30 °SR) с 4 минути за боровата целулоза и 3 минути за акациевата целулоза. Магнитната обработка на целулозни суспензии преди размилане подобрява структурата на хартиения лист, предизвиква пренареждане на влакната, което води до повишена здравина на получените проби от хартия. И за двата типа целулоза петкратно преминаване е достатъчно за достигане на оптимална якост.

Резултатите, описващи взаимозависимостите между вида на изходните влакнести материали, магнитното третиране преди размилането им и свойствата на получените хартии имат научно-приложен характер и са важни за производителите на хартия, тъй като използваният постоянен магнит може с изключителна лекота да се монтира на всеки тръбопровод за транспорт на хартиена суспензия преди съоръженията за размилане. Използваните параметри за обработване съответстват на тези в практиката и установените ефекти от обработването с голяма вероятност са съизмерими при всички избелени иглолистни и широколистни целулози, използвани за производство на хартии за писане, чертане, рисуване, печат, документи и др.

Проведени са задълбочени изследвания [7_9; 8_6] с цел да се проследи взаимовръзката между състава и характера на изходните влакнести материали на различни видове хартия (хартия за писане и печат, вестникарска хартия, опаковъчна хартия, документна хартия от 1940 г. и пет различни вида хартии за изработване на етикети за вино) и свойствата ѝ с оглед спецификите на предназначението ѝ. Извършен е обхванат микроскопски анализ за определяне състава на хартията и са направени редица експериментални изследвания за установяване връзката му със свойствата ѝ по предназначение.

След лабораторно определяне на основните свойства на използваните хартии е направен анализ на получените резултати и са определени основните граници на

структурно-размерни, капилярно-хигроскопични, физико-механични и оптични свойства. От особено значение за производителите на опаковки и етикети, както и за информираността на дизайнерите, работещи в тази област, са изведени специфики на тези хартии, влияещи върху печатопригодността на хартиите, позволяващи правилния избор на печатна технология и довършителни процеси. В допълнение с целия анализ на взаимовръзката между състава и свойствата на хартиите са направени специално моделирани печатни проби, отпечатани с различни видове печат (офсетов UV, флексо UV, сито, студено фолио, горещо фолио, копринено фолио) и довършителни (щамповане, лазерно рязане, лазерно гравирание) техники в условията на печатница Ротопринт, Равно Поле. Въз основа на получените резултати и проведената оценка на качеството на печатните проби са отпечатани десет нови дизайнерски етикети за вино, като са направени изводи за връзката между вида на влакнестия материал, свойствата на хартиите и печатопригодността им.

Дефинирани са зависимостите между вида на изходния влакнест материал в хартията и подходящите печатни и довършителни техники:

- Хартия от целулоза от 100% естествен памук с висока порестост и ниска якост може да се използва за производството на етикети за вино с ясен дизайн чрез различни техники за печат без довършителни процеси.

- Хартия от 100% естествена избелена целулоза от видове иглолистна и широколистна дървесина с висока порестост и здравина може да бъде подходяща за производството на етикети за вино чрез различни техники за печат с разнообразни довършителни процеси.

- Хартия с различен състав на влакната, включваща повече от три вида дървесни материала, също памучни влакна с висока плътност, ниска порестост и средна хидрофобност биха могли да бъдат подходящи за производството на етикети за вино чрез почти всички процеси на печат и довършителни техники.

- Хартия с различен състав на влакната, включително повече от три дървесни материали, също памучни влакна с висока плътност, ниска порестост и водопогълщащи свойства биха могли да бъдат подходящи за производството на етикети за вино с чист дизайн, които включват предимно довършителни, а не печатни процеси.

- Дълбоко обагрената хартия с различен състав на влакната, включваща повече от три дървесни материала, също памучни влакна с много висока плътност, ниска порестост и висока водопогълщаща способност биха могли да бъдат подходящи за производството на етикети за вино, които включват предимно довършителни, а не печатни процеси.

- Хартиите със силно развита макроструктура на повърхността (произведени чрез маркиращ филц) се характеризират с риск от прах и мъх в процеса на печат и довършителни работи.

В специализираната литература с изключителна рядкост може да се открият изследвания, характеризиращи взаимовръзката между вида на изходните дървесни видове целулоза, влизащи в състава на хартията и нейната печатопригодност. Поради обширността на извършените анализи, резултатите от работата в това направление не са само с приложен принос, но имат и научна стойност.

Проведените лабораторни изследвания и промишлени експерименти в печатница са изчерпателни и използваните специално моделирани печатни проби с широкообхватни печатни технологии и довършителни техники имат значително практическото приложение. На база на проведеното охарактеризиране за връзката влакнест състав – свойства на хартията – печатопригодност, с голяма

точност могат да се направят предвиждания за приложимостта на различните печатни и довършителни процеси при различни видове хартии за висококачествени етикети и ефекта от приложението им.

Приложимостта на изведените зависимости позволява икономия на материали и време за осъществяване на предварителни печатни проби при разработване на нови дизайни на етикети и други полиграфични изделия.

1.2. Изследване кинетичните закономерности между вида на изходните влакнести материали и стареенето на хартията.

Характерен външен признак за стареене на хартията е понижаването на степента на белота и влошаване на физико-механичните показатели на хартията. За изучаване на произтичащите изменения се провежда ускорено изкуствено термично стареене. Резултатът от стареене е свързан преди всичко с наличието на карбонилни групи, образуващи се в резултат на окислението на хидроксилните групи при втория и третия въглеродни атоми в елементарното звено на макромолекулата на целулозата и наличието както на алдехидни, така и на карбоксилни групи в целулозните материали. Понижението на степента на белота на хартията може да бъде свързано с присъствието на лигнин, хемицелулози, наличието на метали и с вида на проклеиването.

Хартията като еласто-пластичен и капилярно порест материал бързо се разрушава при повишена температура. Дълбочината на измененията в хартията зависят не само от температурата, но и от продължителността на въздействие. С цел изследване кинетиката на стареене на облагородена хартия за печат е проведено изкуствено термично стареене при три различни температури – 90, 105 и 120 °C в продължение на 48 часа [7_7]. С цел изследване кинетиката на процеса е определена степента на белота. Хартията, която се използва, е за корици на книги и е силно изложена на външни влияния. Масата на изследваната хартия с покритие е 128 g/m². При микроскопския анализ на състава на хартията се установи, че тя се състои от вторичен влакнест материал от избелена целулоза от иглолистна смърчова дървесина и избелена целулоза от широколистна тополова дървесина.

Кинетиката на процеса най-добре се описва с експоненциално кинетично уравнение, валидно за хетерогенен процес, протичащ върху равномерно неоднородни повърхности. Определени са началната и текущата скорост на процеса. Установено е, че те намаляват с увеличаване на степента на протичане на процеса. Изчислена е и скоростната константа на реакцията. Проследена е и температурната зависимост на скоростта и са изчислени стойностите на енергията на активиране и предекспоненциалният фактор в уравнението на Арениус.

Освен класическите методи за анализ и изчисление на кинетичните закономерности се провеждат и компютърно подпомогнати изследвания [7_8], чрез симулационни модели (модел на сушене, модел на пиролиза, модел на хомогенна реакция и окисляване на въглен и модел на газификация) за определяне на процесите при изгаряне на евкалиптова дървесина в пещ за биомаса. Моделирането е валидирано чрез сравнение с измерените лабораторни данни. Постигнато е добро съответствие между модела и измерените данни.

Проведените изследвания, описващи кинетичните закономерности на стареене на облагородена хартия за печат имат научен принос. Потвърждава се, че текущата скорост на процеса на изкуствено термично стареене на хартията намалява с нарастване на степента на протичане на процеса и нараства с увеличение на температурата.

Нарастването на активиращата енергия и на предекспоненциалния множител с нарастване на степента на протичане на процеса α се свързва в обща линейна зависимост, известна като “компенсационен ефект”. Проведените изследвания имат значение за контролиране процесите на стареене на книги.

1.3. Оптимизиране процесите на рециклиране на влакнести материали и подобряване на листообразуващите им свойства

Развитието на целулозно-хартиената промишленост през последните години е свързано с решаване на редица екологични, енергийни и суровинни проблеми. Рециклираната отпадъчна хартия е една от най-важните суровини за хартиената промишленост. Тя представлява около 50 % от влакнестите суровини, влагани в производството на хартии и картони. Характерно за вторичните влакнести материали (ВВМ) е разрушаването на клетъчните стени, при което се отделя фина фракция, която силно набъбва и преминава в гелообразна форма. Тя е причина за задържане на вода, забавяне на отводняването, затрудняване на сушенето и повишаване разхода на химикали.

Един от перспективните и екологични методи за подобряване листообразуващите свойства на ВВМ и увеличаване способността за повторното им влагане в хартиеното производство е тяхното модифициране чрез използването на ензимни продукти. Механизмът на тяхното действие се изразява в хидролиза на гелообразната форма на влакната.

В серия от изследвания [8_11; 7_2; 8_24] с разнородни по произход ВВМ (от хартии от отпадъчен вълнообразен картон, от офсетови хартии за печат и обща група отпадъчни хартии) бе поставена цел да се установи ефектът от действието на ензими (целулаза, липаза, амилаза и ксиланаза) върху отводняването, обезмастиляването при флотация и якостта на получените хартиени образци с цел обобщена преценка за листообразуващите им свойства.

Получените резултати за вторични влакнести материали след третиране с целулазен ензим [8_11] при концентрация на масата 6-10 %, температура 60 °С, рН=4-7 и разход на ензим 0,05-0,5 %, потвърждават положителното влияние, като подобряват отводняването с 45 % при минимални загуби на влакна, а якостта при скъсване с около 15 %, слабо намалява индексът на раздиране. Ефект има и при ВВМ от общата група хартии, която се характеризира с високо съдържание на остатъчни пълнители, проклеиващи вещества и дървесинна маса, което изисква използването на по-висок разход на ензим.

При изследване обезмастиляването на отпадъчна хартия с офсетов печат чрез флотация [7_2; 8_24] и използване на различни ензими - липаза, целулаза, амилаза, ксиланаза и ПАВ са проведени етапи на развлакняване в лабораторен хидропулпер, доразвлакняване в дезинтегратор при концентрация 2 %, флотация с ензими с разход 0,1-0,3 % във флотационна клетка и получаване на хартиени образци. При всички проби се наблюдава повишаване на обезмастиляващата способност, с повишаване на концентрацията на съответния ензим. Най-значително това се наблюдава при ензимите липаза и ксиланаза. Най-добра обезмастиляваща способност има пробата, която е в комбинация на всички ензими, дължащо се на синергичния ефект между ензимите. Изследвани и сравнени са физико-механичните и оптичните свойства на обезмастения вторичен влакнест материал чрез ензимна флотация. Резултатите показват, че при използването на различни ензими физико-механичните показатели не се променят съществено като образците, получени при флотация с ензима амилаза при концентрация 0,1 % имат най-добри якостни свойства. Изследването на оптичните показатели на

образците хартия показва, че най-високи стойности се получават за показателя степен на белота, получени чрез обезмастиляване с комбинация от четирите ензима при флотация.

Оптимална дозировка на ензимите зависи от вида на отпадъчния влакнест материал и при наличието на пълнители и други добавки е по-висока. Полученият ВВМ успешно може да се използва в състава на различни видове хартии, като ускореното отводняване е предпоставка за улеснено сушене на хартиеното платно и спомага за намаляване на консумацията на топлинна енергия за увеличаване на капацитета на хартиената машина.

При изследване възможностите за предотвратяване на разграждането на вложеното в производството на хартия за ВК нишесте, в процеса на рециклиране [8_3], е използван продукт на цинкова основа (цинков сулфат 28-30 %, цинков хлорид $\leq 0,58$ %), който инхибира амилазния ензим. Всички експерименти бяха извършени при нулев и 24 часа престой на суспензията на хартия. Използваната суровина е ВВМ за производството на тестлайнер за ВК, доставена от DS Smith Bulgaria SA. Разvlakняването се извършва в лабораторни условия в хидропулпер до степен на размилане 35 °SR. Добавката се използва при разход от 0,5 % до 2 %. Инхибиторът на амилазния ензим предотвратява ензимното разграждане на нишестения полимер и резултатите от анализа на хартиената суспензия показват положителен ефект на ензимния инхибитор върху ефекта на обезводняване и мътността на подситовите води. Изследваните якостни и деформационни свойства на получените проби от хартия са постоянни преди и след 24 часа престой на суспензията. Резултатът от концентрацията на нишесте в подситовите води е в диапазона от 0,05 % дори след 24 часа престой на суспензията от хартия.

В днешно време производителите са фокусирани върху повишаване устойчивостта на процесите, намаляване масата на хартията и повишени изисквания за опазване на околната среда. Една от възможностите за оптимизиране на процесите е използване на утайките от системата за пречистване на отпадъчни води, тъй като изискват допълнителни разходи за обезводняване и сгъстяване преди окончателно изхвърляне или депониране.

Фокусът в проведеното изследване [7_11] е да се проучи възможността за използване на утайки в производството на хартия с цел намаляване на загубите на влакна. Основната цел е да се изследва влиянието на утайката върху якостните и деформационни свойства на опаковъчната хартия, произведена с различен състав. Взети са предвид и потенциалните проблеми в реалното производство на DS Smith Bulgaria SA.

Предложени са два метода за изготвяне на хартиени проби, състоящи се от ВВМ и различен по обем утайка (15 % и 30 %) от двете основни точки на утаяване – DAF (Dissolved Air Flotation) и ЕТР (Effluent Treatment Plant). Утайките са добавени към хартиени суспензии, взети от производствената линия от три точки - след хидропулпера, след очистването и от машинния басейн. И двете изследвани утайки DAF и ЕТР имат положителен ефект върху изследваните параметри (СМТ и SCT), особено при 15% разход на утайката и дълговлакнеста целулоза. Поради по-тъмния цвят на утайката от ЕТР, тя би трябвало да се използва във флутинг хартиите. Предвиждат се по-нататъшни изследвания, за да се установи дали е възможен синергичен ефект от използването на двата типа утайка и да се оцени ефектът върху здравината в мократа част на ХМ и ефектът върху хидрофобността на хартията.

Проведеното обширно изследване за ефекта на ензимното третиране на ВВМ и използване на производствена утайка в състава на хартията е иновативно и е с доказан научно-приложен принос. Всички изследвания са с положителни резултати и са разработени с участието на студенти и докторанти към Катедрата, които работят в съответните предприятия. Получените резултати са взети под

внимание, като част от тях са послужили за оптимизиране на производствените процеси в DS Smith Bulgaria SA и са приложими за всички предприятия за производство на тестлайнер и флутинг хартии от вторичен влакнест материал.

2. Изследване взаимозависимостите между химичните спомагателни вещества в хартиеното производство и влиянието им върху свойствата на хартията. Оптимизиране процесите на багрене, проклеиване и задържане.

Многообразието на досега достигнатите приложения на хартията е възможно само чрез развитието и използването на различни химически спомагателни вещества (ХСВ). Същевременно ХСВ имат много съществен принос за по-добро използване на суровините, енергията и капиталите. Така се осигурява едно екологично и ефективно хартиено производство. Два са основните акценти, които се решават и заради които използването на 3 % химически спомагателни вещества (ХСВ) е задължително. Химически спомагателни вещества, които подобряват качеството на хартията и осигуряват достигането на определени нейни свойства (функционални ХСВ), за осигуряване на белота/цвет, хидрофобност, якост, бариерни свойства и др. Част от оптичните избелители имат и други приложения освен в класическото нюансиране на хартиите и много често се използват за специални видове хартия като сензори и индикатори [7_4], за подобряване на печатните свойства се използват различни по произход минерални пълнители [8_19]. Химически спомагателни вещества, които благоприятстват протичането на основните технологични процеси при производството на хартия (процесни ХСВ), като осигуряват оптимална производителност и екологичност.

2.1. Изследване и оптимизиране процесите на багрене с нови реактивни багрила

Поради голямата рядкост на научни изследвания за приложимост на реактивните багрила в хартиеното производство бяха проведени редица експерименти [8_23; 4_5; 8_1; 8_2; 4_4] с нови, лабораторно синтезирани реактивни багрила и бе проведен сравнителен анализ на действието им и спрямо налични в практиката реактивни багрила. Багрнето е осъществено с цел получаване на офсетови хартии за печат от първични влакнести материали от избелени иглолистни и широколистни целулози и е оценен ефектът им върху свойствата на хартиените суспензии (отводнителна способност, мътност, проводимост, рН, оцветеност) и капилярно-хигроскопичните, физико-механичните и оптични (преди и след 72 часа изкуствено толинно и светлинно стареене) свойства. Експериментите са проведени при съответствие на условията на реално хартиено производство със съответните ХСВ (проклеиващ реагент алкил кетен димер (AKD) – 2 %, пълнител естествен калциев карбонат (CaCO_3) – 20 % и модифициран полиакриламид с катионен заряд при разход 0,05 % като задържаща добавка). Разходът на багрила е 0,2 %, 0,4 %, 0,6 %.

По литературни данни механизмът на задържане на реактивните багрила е чрез образуване на ковалентни багрилно-полимерни връзки, например, с хидроксилните групи на целулозата. От експериментите се установи, че багрилата, съдържащи монохлоротриазинова реактивна група, са в състояние да реагират с целулозни влакна, в присъствието на алкали, за да образуват ковалентна връзка между багрилото и влакното.

Двете изследвани багрила са лабораторно синтезирани червени реактивни багрила. Съединенията са моноазо реактивни багрила, чийто хромофор е оранжево кисело багрило, получено чрез диазотизиране на аминокиселината С и впоследствие свързване с I киселина в слабо алкална среда. Реактивна група (хлорен атом) се въвежда в хромофора чрез реакция на киселото оранжево багрило с циануров хлорид и се получава дихлоротриазиново реактивно багрило. В последващия етап чрез реакция на последния

с 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин или амоняк са получени монохлоротриазин реактивни оранжеви багрила. Фрагментът на тетраметилпиперидин в молекулата действа като стабилизатор и въвеждането му е направено с цел увеличаване на устойчивостта на цвета към светлина (фотостабилност). Обагрената хартия трябва да има и по-голяма фотостабилност въз основа на факта, че обагрените влакна (памук и вълна) и химически оцветените полимери показват висока фотостабилност.

Установено е, че най-подходящо по отношение на отводнителна способност и мътността на подситовите води, е реактивното багрило 2 още при нисък разход от 0,2 %, а по отношение на всички свойства на получените проби от хартия, най-добрият резултат се постига отново с реактивен багрило 2, но при 0,4 % разход, с което се доказва и настъпилото образуване на ковалентна връзка. С двете реактивни багрила се получават хартиени образци със стабилно и равномерно оцветяване, като двете багрила дават хартия с близки цветови нюанси почти незабележима за човешкото око, отличаващи се със стабилност при термично стареене.

По време на ускореното термично стареене промените в цвета са по-малки и по-плавни, докато при светлинното промените в цвета са по-големи и имат повече вариации в цветните параметри. Най-променливият цветен параметър по време на ускорено стареене е цветността C^* . По време на термичното стареене по-стабилни във времето са цветовите характеристики на хартиените проби, обагрени с багрило 1, а тези на багрило 2 са по-стабилни по време на светлинното стареене, демонстрирайки положителния ефект от наличието на стабилизаторен фрагмент в молекулата му.

Тъй като реактивните багрила изискват високи концентрации на електролит, за да се подобрят взаимодействието на багрило с влакна и фиксиращата способност на багрилото се използва фиксиращ агент (катионен химичен реагент) преди добавяне на реактивното багрило. Багрила, присъстващи в отпадъчните води, биха разрушили естественото качество на водната среда и също така могат да причинят вредни дългосрочни за здравето и околната среда ефекти. Ето защо са проведени лабораторни експерименти [8_1; 8_2; 4_4] с три реактивни багрила, като двете са лабораторно синтезирани монохлоротриазинови реактивни оранжеви и реактивни червени багрила, съдържащи стабилизатор фрагмент, а другият е търговски продукт от гамата Levacell® на Kemira.

Използваното реактивно багрило 2 от предходните изследвания е сравнено с едно търговско реактивно червено багрило от гамата Levacell® на Kemira-Levacell® Neon Red 2B и едно ново синтезирано багрило 3. То е синтезирано подобно на РБ 1, където вместо аминокиселина и I киселина са използвани 2-аминобензенсулфонова киселина и H киселина. Хартиените суспензии за получаване на хартиени отливки са приготвени в следния ред на добавяне на компонентите: Целулоза - Фиксиращ агент - Реактивно багрило – Проклейващо вещество - Пълнител - Флокулант. За фиксиране на реактивните багрила е използван катионен полимерен фиксатор върху основата на епихлорхидрин-диметиламин-съполимер с разход от 1 %.

Установеното ускорено отводняване и повишено задържане в резултат на ефекта на флокуланта и багрилата обикновено означават и по-чисти води в хартиената фабрика. В процеса на добавяне на реактивните багрила в хартиените суспензии се получава ковалентна химическа връзка – багрило-целулоза. Това е причината за улавяне на част от хидроксилните групи от целулозните влакна, така че те не са в състояние да образуват връзки с водата. Следователно целулозните влакна не са толкова хидратирани и водата по-лесно преминава през образуваната целулозна мрежа. Установи се, че ефектът зависи от плътността на заряда на багрилото – колкото по-висока е плътността на заряда,

ефектът е по-голям. Концентрацията на багрилата в подситовите води е пренебрежимо малка, като и двете лабораторно синтезирани реактивни багрила дадоха практически чисти подситови води. Най-подходящо по отношение на мътността и проводимостта на подситовите води, е реактивното багрило 3.

С добавянето на изследваните реактивни багрила хидрофобността се повишава, което води до икономия на проклеиващ реагент, а якостта на опън на хартиените проби се подобрява или остава непроменена. Положителният ефект на изследваните реактивни багрила върху абсорбцията на вода може да се счита за голямо предимство пред другите видове багрила, използвани в хартиената промишленост.

По време на проведеното термичното стареене по-стабилни с течение на времето са оцветените хартиени проби с по-висок разход на багрило, като промените са плавни. Докато при ускореното светлинно стареене промените в цвета са по-големи и имат повече вариации в параметрите и след 36-ия час на стареене хартията „изгаря“.

На база на комплексния подход при изследване приложимостта на лабораторно синтезираните реактивни багрила за хартиено производство са предложени монохлортриазинови реактивни оранжееви и червени багрила за багрене на хартия за офсетов печат, които представляват интерес за промишленото производство. Използваният подход претендира за цялостност и изчерпателност при характеризирание на качествените показатели на обагрените хартиени суспензии и хартиени образци. Изследванията в тази област имат научна стойност по отношение синтез и приложимост на монохлортриазинови реактивни багрила със стабилизаторен фрагмент в хартиеното производство. Ефектът върху избистрянето на подситовите води зависи от наличието на реактивни групи на багрилото - колкото повече реактивни групи, толкова по-голям е ефектът.

За първи път са определени границите на разход на реактивни багрила за хартиено производство и са измерени техните цветови координати. Данните за тях, преди и след проведеното продължително изкуствено топлинно и светлинно стареене, могат да послужат за анализ и предвиждане на изменение на цветовете при съхранение на издания в библиотеки и хранилища на обагрени с кисели багрила хартии.

2.2.Изследване и оптимизиране процесите на проклеиване за подобряване бариерните свойства на хартии

Проклейването или придаването на хидрофобни свойства на хартията е важен и комплексен процес в хартиеното производство. Този тип ХСВ предотвратяват или забавят проникването на вода [8_11; 8_28; 8_9], масла [8_26] и др. в хартиеното платно и гарантират димензионната стабилност на хартията. Най-използваните в неутрално-алкалната област реагенти през последните 10 години, са алкил кетен димерите (AKD) и алкенлянтарни анхидриди (ASA). AKD представлява димер на кетена, с две алкилни вериги, получени от две мастни киселини чрез димеризация на киселинните им хлориди. AKD е по-слабо реакционноспособен от ASA. Той хидролизира по-бавно от ASA, но и проклеиването с него не се осъществява толкова бързо както с ASA. Емулсията на AKD се доставя до производителя на хартия с концентрация 5-15 % и е стабилна за период от няколко седмици до няколко месеца, в зависимост от условията на съхранение.

Степента на проклеиване с AKD се увеличава с повишаването на нивото на рН от 6,5 до 8,5, като оптималната стойност на рН е 7,5. ASA е с дълъг хидрофобен остатък (алкенил) и хидрофилни групи (анхидридни), които служат за ориентиране, респективно

фиксиране върху влакната. В случая фиксирането на клея върху влакната става чрез химична реакция с хидроксилните групи на целулозата (естерификация). ASA е много реакционен, поради което анхидридите му групи реагират не само с целулозата, но и с вода, като се получават странични нежелани продукти (дикарбоксилни производни). Тези производни не са ефективни по отношение на проклеиването т.е. те не проклеиват. Поради тези причини ASA изисква по-специални условия при приложението си като проклеиващо средство и не може да се доставя в хартиените фабрики като готов за употреба клей. Непосредствено преди използването му ASA се емулгира с катионно средство.

Проведени са изследвания [8_11; 8_28] за установяване ефекта на проклеиващите вещества тип AKD върху свойствата на хартиените суспензии, готовата хартия и стабилността им при термично стареене. Експериментите са проведени с избелени първични иглолистни и широколистни целулози за получаване на оцветени хартии за офсетов печат и вторичен влакнест материал от велпапното производство. В първата група експерименти заедно с хидрофобните добавки към суспензиите са добавени ХСВ за багрене, пълнене и задържане. Определени са отводнителната способност, диспергираните вещества и мътноста на суспензиите. На получените хартиени образци са определени капилярно-хигроскопичните, физико-механичните и оптичните свойства.

Установи се, че ефектът върху изследваните свойства е в пряка зависимост от количеството на активното вещество в клея и от неговия разход. Освен очаквания хидрофобен ефект изследваните проклеиващи вещества проявяват и задържащ ефект (по отношение на пълнителя, с подобрене от 10-13 %, при разход 0,5-1,5 % и по отношение на багрилото, характеризиращ се със стабилност на обагрянето след 72 часа термично стареене). Това оптимизиране на свойствата е от съществено значение за устойчивото развитие на хартиеното производство.

Доказан [8_9] е ефектът от действието на проклеиващи вещества – намаляване проникването на различни течности в хартията, а при някои и изменение на механичната якост, свързано с увеличаване на силите на свързване между влакната в хартиения лист. ASA се използват за проклеиване на копирни хартии, високонапълнени хартии за печат, крафтлайнер, тестлайнер и други хартии и картони на база вторичен влакнест материал, опаковъчни хартии, а също и хартии с термомеханична маса (вестникарски) и др., но за хартиеното производство в България интерес представлява проклеиването на крафт хартии за производство на хартии за торби. Тези хартии са специфичен вид хартии, за които е от съществено значение да притежават висока динамична якост и еластичност, но също така и определена хидрофобност, поради спецификата на приложението им и необходимостта от нанасяне на печатно изображение върху произвежданите хартиени торби. Ето защо, да се уточнят условията за използване на проклеиващо средство тип алкенилянтарни анхидриди (ASA) за проклеиване на хартия за торби е от научно-приложен интерес. В изследванията е работено с влакнест материал от 100 % неизбелена сулфатна иглолистна целулоза, размляна до 17 °SR, взета от поточната линия на Монди Стамболийски ЕАД.

Предложена е методика за емулгиране на клея и нишестето, като са направени значителен по обем експерименти за определяне и оптимизиране съотношението на клей-нишесте и скорост на емулгиране.

Изготвени са хартиени образци със състав и последователност на добавяне на химикалите от 100 % неизбелена сулфатна иглолистна целулоза – катионно нишесте - 0.3 % – антипрашещо средство - 0.14 % – ASA - 0.05; 0.1; 0.15; 0.2 % – ретенционно

средство SiO_2 - 0.16 % или модифициран полиакрил амид с катионен или анионен заряд - 0.02%.

На всички хартиени образци е определена степента на проклеиване като водопогълщаща способност Cobb_{60} и основните физико-механични показатели (съпротивление на скъсване, спукване, раздиране и двойни прегъвания).

Установи се, че хартията има необходимите хидрофобни свойства, като оптимални резултати се получават при емулгирането с ASA и Нишесте в съотношение 1:1, като проклеиващо вещество не влияе или леко подобрява физико-механичните показатели на хартията за торби. В зависимост от вида на проклеиваната хартия, разходът на клей тип ASA от изследваните видове е в границите 0.05-0.15 % от а.с.м.

Основна тенденция в хартиеното производство през последните 5 години е преминаване към повърхностно нанасяне на ХСВ като за придаване на хидрофобност, така и за маслоустойчивост и бактерицидност. Предимствата, освен икономически, поради 100% оползотворяване на добавките, са и екологични, намаляват замърсяването на оборотни води и понижават използваните добавки за пречистване.

С цел оптимизиране процесите на повърхностно нанасяне са проведени изследвания с три добавки върху два различни типа хартии (от избелена и неизбелена целулоза) за опаковането на храни. За получаване на хартия с бариерни свойства по отношение на маслоустойчивост са използвани два водни съполимери на стирен бутадиен и водна дисперсия на перфлуоро-алкил киселина [8_26]. Най-добри резултати по отношение на показателите масло- и водоустойчивост показва съполимер на стирен бутадиен при сравнително ниска маса на покритието.

Резултатите от изследване и оптимизиране процесите на проклеиване за подобряване бариерните свойства на хартии имат значителен научно-приложен принос поради своята изчерпателност, по отношение скорост на емулгиране и съотношение при емулгиране на клей и нишесте, тъй като в момента има ограничен брой изследвания, извършени от научни екипи, независими от компаниите производители, характеризиращи процесите на емулгиране на тези две ХСВ. Изследванията могат да послужат на изследователите и производителите на хартия за осъществяване на бърз и успешен избор на вид, количество и условия на емулгиране на проклеиващото вещество ASA с нишесте, тъй като дават и ясни насоки за правилните комбинации от видове влакнести материали и подходящите им проклеиващи вещества.

2.3. Изследване и оптимизиране процесите на задържане и отводняване в хартиеното производство. Подобряване свойствата на хартиените суспензии и бистротата на подситовите води.

Водата е неотменим компонент при производството на хартия. Нейната употреба е неразривно свързана с опазването на природната среда. Поради това рационалният кръгооборот на водите е един от важните проблеми във всяка хартиена фабрика. В този аспект основна задача е ефективното очистване на оборотните води с оглед повторното им използване и намаляване на водопотреблението.

Съществуват три метода за очистване на производствени води: флотационен, филтрационен и седиментационен. Всички те предвиждат механично отделяне на диспергираните вещества. В действителност фините частици от влакна, пълнители и др. вещества, част от които са с размери и свойства, близки до колоидните, трудно се отделят само по чисто механичен път. При повишено използване на вторични влакнести материали, които са част от хартиеният екоцикъл, проблемът се засилва. Това налага

необходимостта от използване и изследване [8_7; 4_3; 8_12; 4_2] на химични средства, предизвикващи коагулация и флокулация. В резултат на тяхното действие се получават агломерати, които по-лесно се отделят чрез утаяване, флотация или филтруване.

Изследвано е утаяването на подситови води [8_7], получени при производството на хартия от 100% вторичен влакнест материал в присъствие на катионни флокуланти и различно рН, осигурено с коагулант алуминиев сулфат. Подситовите води са взети от производство на обвивна хартия от 100 % смесена отпадъчна хартия от хартиената машина на НКФ “Искър”-София със съдържание на диспергирани вещества – 1,1 g/l, сух остатък - 2,3 g/l, рН = 6,8, мътност – 978 ед. NTU и електропроводимост – 1142 μ S. Флокуланти са синтетични полимери катионни акриламидни съполимери с различна молекулна маса и заряд. Това обяснява високото им насищане с колоидно разтворени “пречещи вещества”, което ги прави трудни за почистване.

Експериментите са проведени по авторска методика с проби от 1 l подситова вода, поставени в градуиран утайтелен съд. За регулиране на рН на системата е добавян разтвор на коагулант - алуминиев сулфат с концентрация 100 g/l.

От изследваните пет катионни флокуланта по отношение на ефекта върху утаяването най-добро е действието на катионния полиакрил амид със среден заряд и средна молекулна маса, като намалението е средно с 2 до 5 пъти, а мътността на избистрените води се понижава около 2 пъти. Резултатите показват, че за ефективно почистване е необходимо да се понижи рН чрез добавяне на коагулант, който спомага за намаляване на дебелината на двойния електричен слой на колоидните частици, в резултат на което се понижава отрицетелния им заряд и те имат възможност да се свържат помежду си посредством Вандер-Ваалсови сили на свързване. Присъствието на флокулант осигурява тяхното допълнително окрупняване.

При изследване на отводнителната способност на хартиени суспензии от 100% неизбелена сулфатна иглолистна целулоза [4_3], взета от технологичния поток на Монди Стамболийски АД, е оценено действието на анионен флокулант при три разхода (0,01; 0,02; 0,03%) без и с магнитно третиране на поле с постоянен интензитет. На получените хартиени суспензии са определяни: флокулационен обем – V, ml и седиментационен показател - SI, % по авторска методика; отводнителна способност (SR) – T700, s; ретенционна способност (Britt) – R, %, като на подситовите води е определяна и електропроводимостта и мътността (NTU).

С повишаване разхода на ретенционно средство стойностите на SI нарастват както с, така и без магнитна обработка, а флокулационният обем намалява. Ефектът от магнитното третиране на хартиената суспензия върху тези показатели е разрушаване на водородните мостове във водата. Получените флокули се утаяват по-лесно, тъй като водата е по-течлива и напуска по-лесно агломератите. Резултатът е по-малки и стегнати флокули. Ефектът е толкова по-голям, колкото по-висок е разходът на ретенционно средство, заради увеличения заряд на системата.

Положителният ефект от магнитното третиране се потвърждава и от резултатите за общата ретенция. При динамичното отводняване на суспензиите на апарата DDJ, с повишаване разхода на ретенционно средство задържането се подобрява, а намалява с нарастване сръзващите сили предизвикани от увеличаване оборотите на апарата. Най-голям ефект има магнитното третиране на суспензия, съдържаща 0,01 % ретенционно средство при 1000 оборота за минута. Този разход е напълно достатъчен за добро задържане и отводняване, което означава, че системата „хартиена суспензия” е достигнала оптимални стойности на характеристиките си, които допълнително се подобряват от магнитната обработка.

Характеристиките на подситовите води потвърждават ефекта от магнитното третиране. Стойностите за мътноста и електропроводимостта се изменят в посока, показваща избистряне на водите с повишаване разхода на ретенционно средство и с магнитната обработка. Най-осезаемо е подобряването на тези показатели в суспензиите без ретенционно средство, което се дължи на по-олекотената от заряди система. Добавянето на допълнителен анионен съполимер очевидно изисква магнитно поле с по-висок интензитет.

Изводите, направени от това изследване, показват положителното въздействие на магнитното третиране на флуидите върху протичането на технологичните процеси в хартиеното производство и върху свойствата на хартията. Магнитното третиране не би могло да замени използването на подходящи химични спомагателни вещества, но чрез него може да се увеличи тяхната ефективност, което би довело до понижаване на разхода им. То е технологично удобно, напълно екологично и изисква минимални инвестиционни и експлоатационни разходи, което е предпоставка за реалното приложение на този метод в практиката.

Не по-малко важно от екологична гледна точка е и производство и на плочи от дървестни влакна, при което от съществено значение е и чистотата на отпадните води, за което е анализирано [8_12] действието на флокуланти с различна молекулна маса и заряд върху филтруващата способност на отпадните води. За провеждане на изследванията са използвани девет флокуланта с ниска до висока молекулна маса. Седем от тях са с положителен заряд в интервала 0,8-2 meV и по един с отрицателен заряд (1,2 meV) и неутрален.

От всички използвани флокуланти най-добър ефект има флокулантът, който е със средна молекулна маса и сравнително по-висок катионен заряд. Нейногенните и анионните полимери не оказват достатъчно добър ефект върху отводнителната способност, най-голямо влияние оказва зарядът на използваните флокуланти. При конкретните изследвания, катионен флокулант с по-висок заряд, дава два пъти по-добър ефект върху отводнителната способност, в сравнение с този, имащ същата молекулна маса, но по-нисък заряд.

За подобряване на якостните свойства на хартиите в сухо състояние [4_1] се използват природни и синтетични органични вещества с хидрофилен характер, които имат подчертано сродство към целулозните влакна. В резултат на присъствието им се увеличават силите на свързване и се подобрява здравината и структурата на хартията. Такава роля имат анионните и катионни полиакриламиди с по-малка молекулна маса. Катионният ПАА съдържа аминни групи, чрез които се свързва добре с влакната, по-малко флокулира и спомага за получаване на еднородна структура.

За провеждане на изследванията е използван вторичен влакнест материал (BBM), получен от вестникарска отпадъчна хартия и неутрално проклеяна хартия за офсетов печат в съотношение 1:1. След получаване на цветни хартиени образци с маса 70 g/m², със състав влакнест материал, багрило, проклеяващо вещество, пълнител и катионен нискомолекулен полиакриламид (DSR) са определени водопоглъщане по Cobb₆₀, индекси на скъсване, спукване и раздиране, съдържание на пълнител и е проведено изкуствено термично стареене при температура 105 °C в продължение на 72 часа, като преди и след стареене са определени цветни параметри. L*, a*, b* и е определена цветовата разлика $\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$. Варирани са разходите на проклеяващото вещество (1%, 2% и 3%) и полиакриламида за якост в сухо състояние (0,1%; 0,2%; 0,3%).

Установи се, че с увеличаване количеството на клей от 1-3 % при DSR-const = 0,1% нараства хидрофобността на образците от 55 до 19 g/m². При увеличаване на разхода на

DSR от 0,1 % до 0,3 % при АКD-const допълнително хидрофобността се подобрява, съдържанието на минералната компонента нараства, като ролята на DSR е флокулираща с ретенционно действие, подобряващо задържането на късите влакна и пълнителите.

Действието на катионния DSR като свързващо вещество (средство подобряващо якостта в сухо състояние) се откроява не само при определяне на физико-механичните показатели, индекса на скъсване и спукване, но и при цветния параметър L^* . Те нарастват с увеличаване количеството на полимера. По-голямото съдържание на клей влияе положително върху изменението на тези показатели. Силите на свързване нарастват и те компенсират отрицателното влияние на минералната компонента. По-плътната структура определя и по-малкото съпротивление на раздиране и то намалява с увеличаване на разхода на DSR, но стойностите му са по-големи при по-голям разход на АКD. Резултатите от проведените изследвания показват, че в присъствие на вторичен влакнест материал, включващ високодобивен влакнест материал, широколистна и иглолистна целулоза и пълнител, може да се получи високо напълнена хартия със съдържание на минералната компонента 18,5 % и много добра хидрофобност – 20 g/m² и достатъчна якост при използване на 2 % АКD и 0,2 % DSR.

В резултат на проведеното термично старене се установява промяна на цветните параметри. Хартията става по-тъмна, което се дължи на високодобивния влакнест материал, който се променя повече при тези условия. Цветната разлика ΔE намалява с увеличаване количеството на анионния DSR и АКD в резултат на повишеното съдържание на пълнител. Изменението на ΔE показва, че независимо от влакнестия материал, присъствието на пълнителя CaCO₃ и неутрално-алкалната среда при получаването на хартиите са благоприятен фактор за по-малкото стареене на хартията и служи за буфер на продуктите, получени при окислителното действие на въздуха върху хартията. ΔE се изменя в интервала (1,2-1,58).

Със значителна научна и приложна стойност са предложените авторски методики за определяне скоростта на утаяване на частици в хартиени суспензии и флокулационната способност на химични спомагателни вещества в хартиеното производство, които са публикувани в издаденото в съавторство ръководство – доц. д-р инж. Надежда Иванова, доц. д-р инж. Сийка Бенчева, д-р инж. Димитрина Тодорова, „Ръководство за упражнения по химия, технология и свойства на хартията“, ХТМУ, София, 2009 – в точки 2.2.1.2. Определяне размера на частиците на каолина, „Скоростта на утаяване на частиците (v , m/s)“ – стр.7 и 2.6.1.3. Определяне на флокулационната способност на ХСВ, „Флокулационен обем (V , ml)“ – стр.29.

Резултатите от проведените изследвания и оптимизиране на процесите на задържане и отводняване за подобряване свойствата на хартиените суспензии и бистротата на подситовите води имат научно-приложен характер и биха послужили на изследователите и производителите на хартия за осъществяване на правилен и бърз избор на вид и количество ретенционно и задържащо средство. Изследванията дават нови насоки за правилните комбинации от видове влакнести материали, вид и количество химични спомагателни вещества и описват очакваните резултати от тяхната ефективност.

При изследване отводнителната способност на хартиени суспензии от вторичен влакнест материал от отпадъчна вестникарска хартия чрез шест полиелектролити с различна химична природа и заряд е установено, че за подобряване на отводняването и за избистряне на подситовите води, най-

целесъобразно е използването на ХСВ на основата на полиакриламид при разход $0,025 \div 0,05\%$.

3. Изследвания за оптимизиране мултифункционалните свойства на различни видове опаковъчни материали.

3.1. Изследване и оптимизиране свойствата на опаковъчни материали с добавка на биополимери – хитозан и оризово нишесте.

С цел установяване ефекта на хитозан и смес от хитозан и оризово нишесте върху комплексните свойства на хартии за печат и опаковъчни материали, бяха проведени серия от експерименти за влагането му в хартията както в маса, така и повърхностно и за получаване на филми [4_8; 7_10; 4_9; 4_10; 7_6].

Първият етап от експеримента е с цел да определи влиянието на хитозан и смес от хитозан с оризово нишесте (5 % и 7,5 %) върху вискоеластичните, структурно-размерните, капилярно-хигроскопичните, бариерните, физико-механичните, оптичните, антибактериалните свойства и дълготрайността при термично стареене на получените проби хартия [4_8; 7_10; 4_9]. В това проучване добавките са добавени в маса към влакнест материал от избелена сулфатна иглолистна и широколистна целулоза от смърчова, борова и букова дървесина, а за ретенционно средство бе използван модифициран полиакрил амид с катионен заряд.

При анализ на динамичните механични свойства на хартията само от целулоза се установи, че има два релаксионни прехода, което предполага нехомогенна структура (целулозата се състои от 50 % смес от бор и смърч и 50 % бук). Първият преход на релаксация е по-малко доминиращ и се осъществява в температурния диапазон 20-80 °С, докато вторият преход е по-интензивен при 110-220 °С. По време на преходите подадената топлина предизвиква релаксационна подвижност, изместване и приплъзване на структурните сегменти, които спонтанно се свиват. Температурата на първия преход на отпускане, е 45,39 °С, а вторият - при 163,0 °С (определено от наклона на кривата на модула за съхранение). Тъй като преходът на релаксация на целулозата е по-доминиращ във втория температурен диапазон с по-голямо затихване и по-висок $\tan \delta$, ние предполагаме, че основният релаксационен преход на целулозата може да бъде зададен при 163 °С. Поради подадената топлина пробата от хартия спонтанно се свива, тъй като междумолекулните и адхезивните връзки между структурните елементи се прекъсват.

С добавянето на ретенционно средство за задържане, преходните области на релаксация на хартията се изместват. Два прехода на релаксация все още остават, но основната релаксация се случва в първата област, която също е изместена към по-ниска температура (между 0 °С и 50 °С). Понижаването на температурата на прехода вероятно е следствие от образуването на свободен обем в целулозната структура, в резултат на флокулацията. Включването на разклонени полимерни вериги увеличава разстоянието между паралелно съседни вериги от целулоза, микрофибрили и финни целулозни влакна и да действа като пластификатор. По време на нагряването новообразуваната по-подвижна структура придобива по-висока степен на кинетична свобода и подвижност, така че изместването и подхлъзването на структурните сегменти може да възникне при по-ниска температура (с точка на релаксация при 15.83 °С).

Известни са различни температури на релаксационен преход на хитозан, вариращи от 140 °С до 230 °С, като тези стойности се отнасят само за сух хитозан, но в присъствието на влага температурите на релаксация на хитозана са значително намалени, до 30 °С за проби с водно съдържание от 8 до 30%. Това е следствие от хигроскопичната природа на хитозана, който е способен да образува водородни връзки с водни молекули при условия на околната среда (25 °С, 60% RH) чрез своите аминови и хидроксилни

групи. Водородните връзки на водна основа могат да разрушат междумолекулните връзки на хитозановите вериги и да причинят молекулно пренареждане, което улеснява подвижността на структурата и понижава температурата на стъклен преход на хитозана.

Когато е в смес, хитозанът не показва релаксиращ преход в температурната област, където е открита неговата преходна точка. За разлика от това, хартията с хитозан (независимо от концентрацията му), подобно на хартията с ретенционно средство показва две области на релаксация на температурата с повишени температури на преход.

Нашите резултати показват също, че намалената твърдост на хартията с хитозан не е пропорционална на количеството хитозан. Твърдостта на хартията с 7,5% хитозан се подобрява, но все пак остава по-ниска от тази за хартията само с ретенционно средство. С по-голямо количество хитозан има по-голям шанс водните молекули да бъдат напълно свързани с хитозанови молекули. Когато всички молекули на водата са свързани, внесеният хитозан може да се свърже с целулозата и неподвижността на структурата отново започва да се покачва. При по-голямо количество хитозан има повече възможност хитозанът да се свърже с целулоза, а не с вода. И в двата случая се образува по-омрежена структура, което води до по-висока температура на релаксиращ преход. Образуването на по-сложна структура с по-големи количества добавен хитозан се потвърждава от установените кривите на $\tan \delta$ и модула на механичните загуби. В случай на проба с по-голямо количество хитозан, температурата на най-голямото затихване и разсейване на топлина се намалява, отразявайки по-малко интензивно триене в структурата поради по-големия ѝ еластичен отговор.

Вискоеластичните криви на пробата с добавено оризово нишесте показват също две зони на релаксация при различни температури: първата, варираща от 15 до 45 °C с точка на преход при 28,18 °C и втората, доминираща, състояща се от много последователни преходи, вариращи от 45 до 95 °C с точка на преход при 78,38 °C.

От гледна точка на еластичността на хартията, динамичният механичен анализ потвърди, че добавянето на ретенционно увеличава еластичната на хартията, така че тя оправдано се използва за укрепване на структурата на хартията. Добавянето на хитозан самостоятелно или в комбинация с оризово нишесте намалява еластичността на хартията. Ако 5 % от съдържанието на хитозан в хартията е достатъчно за нуждите на производството на хартия, то може да се използва в комбинация с оризово нишесте, тъй като еластичността на хартията не намалява толкова, колкото при по-високи концентрации на хитозан. Въпреки това, ако се използват по-големи количества хитозан (7,5 %), комбинацията му с оризово нишесте не е подходяща, поради произтичащото от това намаляване на еластичността на хартията.

Въпреки по-високата цена на хитозана, нашето изследване препоръчва използването на хитозан като добавка в маса на хартията, тъй като резултатите показват подобряване на еластичността на хартията чрез увеличаване на количеството на хитозан в нея. Ретенционното средство увеличава еластичността и значително намалява температурата на релаксиращ преход на хартията. Хитозанът и оризовото нишесте са съвместими с целулозата и следователно са подходящи за производство на целулозни композити, но с някои ограничения - хитозанът повишава температурата на релаксиращ преход и намалява еластичността на хартията. Смес от хитозан и оризово нишесте има малко влияние върху температурата на релаксиращ преход, но намалява еластичността на хартията.

Резултатите от изследваните маслоустойчивост, хидрофобност, якост и структура на повърхността на хартията, доказват положителния ефект на хитозан и смес от хитозан и оризово нишесте. Добавянето на хитозан и оризово нишесте води до намаляване на

размера на порите и увеличаване на хидрофобността на хартиите. Свързването на целулозната матрица се променя от наличието на хитозан и оризово нишесте, както и абсорбцията на вода. На пробите от хартия с 7,5 % хитозан и оризово нишесте, абсорбцията на вода намалява с 33 %, в сравнение с хартия само с целулоза. Устойчивостта на мазнини при хартии с биопълнителите се подобри до 88%. Бе установено също, че пробите от хартия с биопълнителите хитозан и оризово нишесте имат повишена гладкост, въздухопропускливост и устойчивост на износване и в същото време няма значителна разлика в цветните координати на цвета на хартиите, но не бе установено антибактериалното действие срещу *Escherichia coli* K12. Следователно подготовката на хартия, използваща комбинация от пълнители от хитозан и оризово нишесте, е подобрена и удобна процедура за подобряване на много свойства на такива хартии. Изследването на оптичните свойства на получените проби от хартия по време на ускорено термично стареене показва, че измененията на цветните параметри през изследваните 72 часа са подобни и хитозанът не променя в голяма степен протичащите при стареене процеси, като при разход от 7,5 % положителният ефект е най-голям.

Втората част от изследванията [4_10; 7_6], баха насочени към определяне възможността за замяна на опаковъчните материали на синтетична основа със „зелени“, устойчиви материали, които също имат подобрени механични, антимицробни и бариерни свойства. Един от най-нетоксичните и широко използвани полимери са полизахаридите, като един от тях е хитозанът. Осъществени са лабораторни експерименти за получаване и характеризиране на филми от хитозан и оризово нишесте. За целта на изследванията бяха получени филми от хитозан-ориново нишесте, използвайки ултразвукова обработка за подобряване на механичните и оптични свойства.

Резултатите показват, че ултразвуковата обработка подобрява еластичността, устойчивостта на влага и че филмите са по-прозрачни. Удължаването при скъсване и якостта на опън се увеличават, особено при смесените филми. Освен това, съдържанието на влага показва намаление, пропорционално на увеличаване на дебелината с намаляване на разтворимостта на филма във всички третиранни проби. Повърхността на необработения смесен филм е по-неравна в сравнение с филмите от хитозан и оризово нишесте. Ултразвуковата обработка уеднаквява повърхността, което е добър показател за по-добри структурни и механични свойства, в сравнение с необработените филми. Механичната устойчивост на обработените филми беше подобрена, особено при смесения филм. Удълженията при скъсване бяха по-добри при всички третиранни проби също поради увеличаването на разтворимост и хомогенност на всички филмови разтвори, поради акустичното активиране в ултразвуковата вана. Наличието на оризово нишесте в смесените филми може да образува силно омрежени системи, предотвратявайки проникването на водни молекули в композитни филми. Такова поведение беше потвърдено в нашето изследване поради включването на глицерол и оризово нишесте, тъй като те пречат на омрежните връзки, което води до намалена разтворимост във вода. Като цяло ултразвуковата обработка помага да се получи по-гладка и хомогенна повърхност. Необходими са нови проучвания, за да се намерят най-добрите ултразвукови процедури (относно времето и честотата на третиране) за подготовката на филмите.

Проведените експерименти за оптимизиране свойствата на опаковъчни материали с добавка на биополимери – хитозан и оризово нишесте имат значителен научен принос към анализ на динамичните механични свойства на хартия от избелена иглолистна и широколистна целулоза от смърчова, борова и букова дървесина. Поради сложния анизотропен характер на хартията,

изследвания в областта на вискозно еластичните свойства на хартии е изключителна рядкост.

Установените при експериментите два релаксионни прехода потвърждават нехомогенната структура на хартията. Определените точни зони и температури на релаксационните преходи на използваните целулози и хартии, характеризират с голяма точност влиянието на вида и разхода на всяка използвана добавка в хартията (ретенционно, хитозан и нишесте) и допринасят за повишаване на познанията за вискозно еластичните свойства на хартията.

3.2. Изследване и оптимизиране антибактериалните свойства на опаковъчни материали с добавка на растителни екстракти, сребърни наночастици и др.

Изследването и разработването на нови опаковъчни материали на базата на растителни влакна за активни и интелигентни опаковки показва огромен потенциал за оптимизиране на веригата за доставки и за удължаване на срока на годност на хранителните продукти и за повишаване на потребителското съзнание за оползотворяване на храните. След направени проучвания за съществуващите в научната литература и търговската мрежа решения [8_16; 8_17; 8_21; 8_5] бе установено, че един сравнително нов и перспективен начин за постигане на тази цел, е получаването на опаковъчни хартии с антибактериални свойства, чрез използване на растителни екстракти от различни български билки.

В проведените изследвания [8_4; 8_27; 8_29] са получени течни екстракти от етеричномаслени растения: мащерка (*Thymus vulgaris L.*), босилек (*Ocimum basilicum L.*), розмарин (*Rosmarinus officinalis L.*), жълт кантарион (*Hypericum perforatum L.*), плодове на ким (*Carum carvi L.*). В експериментите са използвани три вида хартия: от избелена целулоза, от 100% рециклирана хартия и опаковъчна от неизбелена целулоза.

За определяне на антимикробното действие на ефекта от екстрактите от ким, босилек, мащерка, розмарин и жълт кантарион са използвани тест-култури – от Национална банка за промишлени микроорганизми и клетъчни култури, София – Грам-положителни: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538; *Bacillus subtilis* ATCC 6633; *Kocuria rhizophila* ATCC 9341 и Грам-отрицателни: *Escherichia coli* ATCC 8739; *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027; *Salmonella abony* NTCC 6017. Използвани са и дрожди: *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763; *Candida albicans* ATCC 10231, а също и плесенни гъби: *Aspergillus brasiliensis* ATCC 16404; *Fusarium moniliformae*. Пробите са култивирани в термостат при 35°C ± 2 °C за 24-48 часа.

При хартията от избелена целулоза, обработена с екстракт от розмарин се наблюдава най-голямо намаляване с 76,1 % на броя на жизнеспособните микроорганизми при *Staphylococcus aureus*, с 72 % при *Bacillus subtilis* и 84 % при *Salmonella abony*. Обработката с другите екстракти има малък или няма ефект, като намаляването на броя жизнеспособни микроорганизми е между 0 и 55 %.

Обработването на рециклираната хартия с екстракт от розмарин предизвиква намаляване на броя на жизнеспособните клетки с 74% при *Staphylococcus aureus*, с 78,5 % при *Bacillus subtilis* и с 70,3 % при *Salmonella abony*. Екстрактите от ким, мащерка и жълт кантарион предизвикват редуциране на броя на жизнеспособните клетки при *Bacillus subtilis* съответно с 52,5 %, 50 % и 67,5 %.

Обработването на опаковъчна хартия от неизбелена целулоза с екстракт от розмарин предизвиква намаляване на броя на жизнеспособните клетки с 80 % при *Staphylococcus aureus*, с 66 % при *Bacillus subtilis* и с 20 % при *Salmonella abony*.

Резултатите показват, че обработването с екстракт от розмарин има най-силно въздействие и при трите вида хартии. Физико-механичните свойства нямат съществено понижение и практически се запазват. Това дава основание растителните екстракти от розмарин, ким босилек и мащерка да бъдат препоръчани за обработване на различни видове хартии и изработването на активни опаковки.

В друго изследване [4_6] са разгледани възможностите за използване на сребърни наночастици в състава на опаковъчни харти. В лабораторни условия са получени сребърни наночастици с помощта на ултразвук, направени са микробиологични изследвания на образците от хартия и са изследвани физико-механични свойства на поручените хартии.

Поради ниската си цена и лесна реализация, както в лабораторни, така и в промишлени условия, методът за синтез на сребърни наночастици с помощта на ултразвуково поле представлява интересна алтернатива в сравнение с останалите познати методи. Проведено е цялостно изследване върху влиянието на работните параметри, с помощта на които бяха получени суспензии, които съдържат сребърни частици. Тяхната наличност бе доказана с помощта на атомно абсорбиционен анализ. Изследванията чрез флуоресцентен микроскоп показаха съществуването на много малко количество агрегирани частици с размери до няколко микрона. Интегрирахме успешно получените суспензии в целулозна маса с цел получаване на образци хартия, които бяха изследвани за установяване на антибактериално действие. Резултатите от това изследване показват, че бактерии Грам-отрицателни *Escherichia coli* не могат да преминават през целулозните повърхности, съдържащи сребърни частици. Установи се понижаване на стойността на удължение при скъсване в граници от 2-3 %. Това показва, че сребърните наночастици практически не променят физико-механичните характеристики, но хартията действа като бариера за бактерии и може да бъде използвана като материал за опаковки за храни.

Други методи за придаване на антибактериални свойства на опаковъчни материали е да се изследва възможността за консервация на дървесина чрез модифициране с различни вещества (алкално активиран хидролизен лигнин, Cu_2S и малеинов анхидрид) по метода на пропиване чрез горещи и хладни вани [7_5] и да се проследи въздействието на процеса върху някои експлоатационни свойства на дървесния материал.

Експериментите са проведени с тополова дървесина, която е с ниска плътност, добре развита капилярна система и лесно пропиваща се. Тя спада към дървесните видове с ниски експлоатационни показатели. Използвани са образци с размери $10 \times 1 \times 1$ cm. Модифицираните образци са охарактеризирани чрез инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие (FTIR), диференциална термогравиметрия (DTG) и термогравиметричен анализ (TG), водопоглъщане и антибактериална активност спрямо бактерии – *Bacillus subtilis* (G+) и *Escherichia coli* K12 (G-).

ИЧ-спектрите на модифицираните образци показват настъпили изменения в структурата на дървесните образци в резултат на протекли физични и химични процеси. Чрез DTG и TG методи е проследена промяната на теглото на пробите като функция на температурата. При сравняване на тегловните загуби при трите вида модифицирани дървесни образци се установи, че от използваните вещества положително влияние върху термичната стабилност оказват алкално активиран хидролизен лигнин и Cu_2S , вещества, за които от литературата е известен техният ефект на ретардант.

При изследване на водопоглъщането от модифицираните дървесни образци се установи, че се намалява водопоглъщането на образците, модифицирани с малеинов

анхидрид и Cu_2S . За пробите, модифицирани с ААХЛ не се наблюдава намаляване на водопоглещането.

Всички модифицирани образци проявяват антибактериалната устойчивост спрямо щам *Escherichiacoli K12*, като най-голям ефект проявява пробата, модифицирана с малеинов анхидрид.

Проведените експерименти за характеризирани и оптимизирани антибактериалните свойства на опаковъчни материали чрез добавяне на растителни екстракти, сребърни наночастици, меден сулфат, малеинов анхидрид и др. са със значителен научно-приложен характер.

Охарактеризираните антибактериални свойства на получените хартии, обработени с екстракти от пет вида етеричномаслени растения и сребърни наночастици, по отношение на десет микроорганизми и клетъчни култури, претендират за изчерпателност. Данните от изследванията са приложими за прецизиране на вид микроорганизми и клетъчни култури за провеждане на лабораторни експерименти. Изведените заключения позволяват оптимален подбор на вид и приложение на антимикробно средство за активни опатовъчни хартии, картони, дървесни композити и др.

4. Изследване свойствата на вълнообразни картони с цел оптимизация на процесите при получаване и преработването им.

Хартиената промишленост и човечеството са свързани по много различни начини. Всеки един момент ние разчитаме на продукт, направен от хартия и картон. Повече от 1200 различни видове продукти са изработени конкретно от хартия или с нейно участие. Повече от 70% от картоната в света се използва за производството на опаковки, 10-15 % - за нуждите на строителството, а останалото количество се разпределя между техническите и специалните видове картони с най-различно предназначение.

Основните материали, използвани за производство на вълнообразен картон са хартиите за навълнения слой и хартиите и картоните за гладките слоеве. Показателите на тези хартии и картони в голяма степен определят качеството на вълнообразния картон [8_14; 8_20; 8_21]. Редица специфични свойства на вълнообразния картон и опаковките от него са свързани с качеството или по-точно със свойствата и показателите на гладките му слоеве - съпротивление на спукване, на смачкване по ръба, външен вид, печатопригодност и т.н., а други се определят главно от качеството и свойствата на хартията за навълняване - съпротивление на плоско смачкване, амортизационна способност, твърдост и др. Освен високата механична якост, външният гладък слой трябва да притежава достатъчна гладкост и здравина на повърхността. Без спазването на това изискване се затруднява преработването на вълнообразния картон на съвременните технологични линии и особено нанасянето на едноцветен и многоцветен печат.

Съвременните тенденции при производството на вълнообразен картон са за нарастващо използване на тестлайнери както с бял лицев слой, така и класически, вместо крафтлайнери. Общата тенденция за намаляване масата на хартията е валидна и за хартиите за производство на вълнообразен картон.

Проведено е изследване [8_14] с дванадесет вида хартии тестлайнер, три вида хартии крафтлайнер и шест флутинг хартии, използвани за производство на вълнообразен картон, предоставени ни от „Dunapack Rodina”- Пловдив. На всички изследвани хартии е направен микроскопски анализ за определяне на влакнестия състав и са определени структурно-размерните, капиларно-хигроскопичните, физико-механичните и деформационни свойства.

По отношение на капилярно-хигроскопичните свойства (водопогълщането по Cobb₆₀) тестлайнерите с бял лицев слой са с най-висока степен на проклеиване, следвани от класическите (кафяви) тестлайнери и крафтлайнери. По своите якостни показатели, изследваните лайнери се подреждат в следния низходящ ред: Крафтлайнер – Тестлайнер с бял лицев слой – Тестлайнер – Шренц, а по своята значимост за якостта на готовата опаковка на динамични натоварвания, физико-механичните и деформационни свойства се подреждат във следния низходящ ред: Раздиране – Твърдост – Спукване – Скъсване – Огъване.

При проектирането на различни изделия често пъти се налага да се проведат някои изчисления по отношение на якостните показатели, които да дадат възможност за по-ефективното му използване. Съществуват редица аналитично и експериментално изведени зависимости, които дават възможност за определяне на някои показатели, даващи по-реална представа за поведението на вълнообразният картон при реални експлоатационни условия.

Създаването на модели, описващи напълно особеностите на опаковките от вълнообразен картон, е невъзможно. Желанието те да отговарят по-пълно на реалността води до прекаленото им усложняване, което в повечето случаи не дава очакваните резултати. За да се получат по-близки до реалността резултати при изследването на тези модели, е необходимо да се знае поведението на материала при различни натоварвания.

Целта на проведените изследвания [8_20; 8_21] е да се съберат и представят данни относно устойчивостта на материалите от вълнообразен картон на натоварване по ръба (ЕСТ) и съпротивление на плоско смачкване (FCT) при необработен и обработен вълнообразен картон и същите да се съпоставят с теоретично изчислените стойности на тези два показателя в зависимост от композиционния състав на материала, с което да се постигне предвидимост на якостните и деформационни свойства на вълнообразния картон и опаковките от него, за оптимизиране на производствения процес и икономия на материали и средства.

За нуждите на изследването са изпитани образци от шест вида трипластов и четири вида петпластов вълнообразен картон. Двата изследвани показателя дават възможност теоретично да се определи показателя ВСТ – Box Compression Test по формулата на McKee и да се сравни с експериментално получените такива.

Установено е, че показателят ЕСТ зависи много от два основни фактора: тип на вълната и масата на хартията, използвана за производство на вълнообразен картон. Първият фактор е свързан със съпротивлението на плоско смачкване FCT, което от своя страна е в корелационна зависимост с $СМТ - FCT = 0,11 \cdot СМТ + 0,24$

При трипластовия вълнообразен картон разликата между теоретично определеното ЕСТ и експериментално полученото ЕСТ след обработка зависи от големината на вълната и от типа на използваните хартии. Колкото вълната е по-малка, толкова разликата в показателя е по-малка и се движи в интервала 1,5-2 kN/m. Трипластовият вълнообразен картон, произведен с навълнен пласт, от хартия с усиленни свойства, дава по-малки разлики за показателя ЕСТ, теоретично изчислен и експериментално определен. Разликата между експериментално определения ЕСТ на трипластовия вълнообразен картон преди и след обработване е в интервала 0,2-0,5 kN/m и зависи от това на какъв тип машина е обработен картонът – плоско щанцова или слотерна машина. При плоскощанцовите опаковки разликата е по-малка. При показателя FCT разликата между теоретично изчисления и експериментално определения след обработване показател е от 35-70 kPa, като по-голямо влияние оказва масата на хартията, а не типа на вълната.

При петпластовия вълнообразен картон разликата между теоретично определеното ЕСТ и експериментално полученото ЕСТ след обработка зависи от големината на вълната и от типа на използваните хартии и е в интервала 2,4-3 kN/m. Петпластовият вълнообразен картон, произведен с навълнен пласт от хартия с усиленни свойства, дава по-малки разлики за показателя ЕСТ, теоретично изчислен и експериментално определен. Разликата между експериментално определения ЕСТ на петпластовия вълнообразен картон преди и след обработване е в интервала 1,3-2,0 kN/m и зависи от това на какъв тип машина е обработен картонът – плоско щанцова или слотерна машина. При плоскощанцовите опаковки разликата е по-малка.

Изследванията върху свойствата на най-употребяваните в практиката видове трипластови и петпластови вълнообразни картони, характеризиращи експлоатационните им качества, имат преди всичко научно-приложен характер. На база на получените нови данни за точни стойности за разликата между теоретично изчислените и експериментално определените деформационни показатели на вълнообразните картони, всички производители и преработватели могат да оптимизират процесите, без загуба на материали и време. Резултатите подпомагат да се предвиди устойчивостта на натиск на готовите опаковки от вълнообразен картон при палетизиране и транспорт.

5. Други

Компютърното проектиране (Computer-Aided Design - CAD) включва пълния спектър техники за създаване на модел за опаковка с помощта на компютър – от неговото моделиране до създаване на анимация, съгласно изискванията на потребителя. CAD системите са софтуер за разработване на инженерни и архитектурни проекти с възможност за двумерно (2D) и тримерно (3D) представяне на моделите.

Конструкторската работа, като етап от производствения процес, винаги започва с изработване на проект на опаковката. Уточняват се основните размери, материала за изработване на опаковката (вид на картон, дебелина, наличие на покритие, тип на лицеви слой и др.), разработва се структурата на тялото, на малките и големи капаци на опаковката, определят се местата за сгъване и залепване, определят се дали и къде ще се нанася лаково покритие и Брайлов текст.

Основната дейност на дизайнерите е да адаптират съществуващите дизайни или да създадат варианти на съществуващи продукти към новите изисквания. Оригиналните дизайни представляват само малка част. В случай, че проектната задача е адаптивна или вариантна конструкция, вече известните принципи на решението се запазват, но компонентите се модифицират според новите изисквания. Този тип дизайн често включва рутинни дейности, тъй като основната структура на компонентите остава непроменена, но познаването на тенденциите [8_13], основните елементи на структурата [8_15], зависимостите между тях и параметрите и свойствата на материала, от които ще бъдат направени, са от съществено значение за успешен и бърз процес по създаване на оптимален продукт по отношение на: структура – материал – качество – изработка [8_25].

При проследяване основните процеси от проектиране и производство на дисплей и опаковка за сувенири до етапа на тяхната одобрена реална мостра преди производство, чрез специализиран софтуер за проектиране на опаковки EngView Package and Display Designer [8_25] бе установено, че процесът от идеята до създаването на опаковката е работен процес, който трябва да бъде съобразен с материалите, технологиите, нуждите на пазара и потребителите.

Съвременният дизайн на опаковките и тяхната подходяща търговска реализация включва използването на голям брой софтуерни продукти, които многократно съкращават стъпките в дизайна, но изискват специфични познания за точните материали, от които опаковката трябва да бъде произведена, и специфични технологии, които позволяват успешно изпълнение на първоначалната идея.

Приносителите са от приложно-методичен характер за обучение на студентите и подготовката им за реални приложения в производствени условия.