

КОМИТЕТ ПО ПЕЧАТИ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Инж. С. А. КИЗБЕР

**СОВРЕМЕННЫЕ КЛЕИ  
ДЛЯ БРОШЮРОВОЧНО-  
ПЕРЕПЛЕТНЫХ  
ПРОЦЕССОВ**

*Обзор отечественной  
и иностранной литературы*

Москва 1966



КОМИТЕТ ПО ПЕЧАТИ ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Инж. С. А. КИЗБЕР

СОВРЕМЕННЫЕ КЛЕИ  
ДЛЯ БРОШЮРОВОЧНО-  
ПЕРЕПЛЕТНЫХ  
ПРОЦЕССОВ

*Обзор отечественной  
и иностранной литературы*

Москва 1966

УДК 668.31

## ВВЕДЕНИЕ

Клей — необходимый вспомогательный материал в процессе изготовления книжной продукции: от его качества в значительной мере зависит внешний вид, прочность и долговечность книги. Неправильно подобранный или недостаточно тщательно изготовленный клей может испортить внешний вид книги. Так, например, применение щелочных клеящих веществ изменяет цвет переплетного материала и может даже разрушить этот материал.

В настоящем обзоре рассматриваются клеи для брошюровочно-переплетных процессов, применяемые в СССР и за рубежом: клеи на животной и растительной основе (костный клей, крахмал, казеин, декстрин) и различные синтетические клеи на основе поливинилбутираля, полиамида, каучуков (латексов), поливинилацетата, производных целлюлозы и др.

За последние годы клеящие вещества на основе синтетических полимеров получили широкое распространение во многих отраслях промышленности. Синтетические клеи используются для склеивания разнообразных материалов в автомобильной, химической, деревообрабатывающей, обувной, полиграфической и других отраслях промышленности. Применение синтетических клеев дает большой экономический эффект, позволяет сокращать производственные площади, совершенствовать технологические процессы.

В настоящее время на полиграфических предприятиях проводятся большие работы по механизации брошюровочно-переплетных процессов и созданию поточных линий в переплетных цехах. Успехи в нормализации и механизации брошюровочно-переплетных процессов во многом зависят от правильного выбора клеящего вещества, отвечающего необходимым требованиям для тех или иных процессов.

Клеи представляют собой вещества или смеси веществ органического или неорганического происхождения, которые благодаря своим свойствам обеспечивают прочное соединение различных материалов. Все применяющиеся клеящие вещества относятся к классу высокомолекулярных соединений.

Различные исследователи по-разному определяют характер сцепления клея со склеиваемыми поверхностями. В настоящее время не существует общепринятой теории, объясняющей процесс склеивания, однако имеется ряд точек зрения на природу адгезии, возникающей при склеивании материалов.

Мак-Бен [1] рассматривает процесс склеивания как механическое «заклинивание» клеящего вещества в поры склеиваемого материала. Однако последующими работами [2] эта теория была отвергнута.

Некоторые исследователи, изучавшие в основном клеи животного происхождения, рассматривают склеивание как коллоидно-химический процесс перехода золя в гель. Однако это направление не объясняет всей совокупности сложных явлений процесса склеивания.

Позднее появилась теория о «специфической» адгезии. Под адгезией понимается сцепление, возникающее между двумя приведенными в соприкосновение разнородными материалами. В случае клеевых соединений адгезия — это сцепление между клеящим веществом и склеиваемой поверхностью. При рассмотрении адгезионных явлений должна учитываться когезия — сцепление внутри клеевых материалов.

В настоящее время приобрели большое значение адсорбционная, электрическая и диффузионная теории адгезии.

Адсорбционная теория является наиболее распространенной. Она рассматривает образование связи между клеящим веществом (адгезивом) и склеиваемым материалом (субстратом) как результат действия межмолекулярных сил. Основы адсорбционной теории разработаны Дебройном [3] и Мак-Лареном с сотрудниками [4, 5].

Адсорбционная теория имеет ряд слабых мест, а именно: фактическая работа адгезии значительно больше работы, которую надо было бы затратить на преодоление межмолекулярных сил.

В основе электрической теории адгезии, развитой Б. В. Дерягиным и Н. А. Кротовой [6], лежит представление о двойном электрическом слое, образующемся при тесном контакте двух поверхностей.

Электрическая теория адгезии выявляет два основных положения:

1. Адгезия твердых пленок обуславливается электростатическим притяжением зарядов двойного электрического слоя (микроконденсатора), возникающего на поверхности раздела адгезив — субстрат.

2. Отрыв адгезива от субстрата представляет собой процесс разведения обкладок микроконденсатора до наступления газового разряда.

В. В. Карасев, Н. А. Кротова и Б. В. Дерягин [7] обнаружили при отрыве явление электронной эмиссии, подтверждающее электрическую теорию адгезии.

Электрическая теория адгезии учитывает значение сил молекулярного взаимодействия в явлениях адгезии. Адсорбционные явления учитываются лишь тогда, когда в результате их возникает перераспределение электронов на границе раздела, приводящее к образованию двойного электрического слоя.

Диффузионная теория адгезии, разработанная С. С. Воюцким, И. Шаповаловой и А. П. Писаренко [8], сводит адгезию и аутогезию высокополимеров к диффузии цепочечных молекул или их участков и к образованию в результате этого прочной связи между адгезивом и субстратом.

Диффузионная теория адгезии объясняет влияние на процесс склеивания ряда технологических факторов, таких, как применение растворителя, общего для адгезива и субстрата; введение в адгезив пластификатора, наполнителя и т. д.

На процесс склеивания и выбор клея существенное влияние оказывает природа склеиваемого материала. Полярные материалы требуют применения полярных клеев и наоборот. Состояние поверхности склеиваемых материалов также существенно влияет на прочность клеевого скрепления.

Э. Рупп [9] определяет склеивание двух твердых тел, как соединение их тонким слоем другого вещества, наносимого в растворенном или расплавленном состоянии, таким образом, чтобы полученное клеевое соединение вело себя по отношению к внешним механическим воздействиям как новое целое тело. Поэтому склеивающий слой должен быть в конечной стадии процесса склеивания твердым телом.

По мнению Д. А. Кардашева [10], при образовании клеевой пленки могут иметь место три основных процесса: а) удаление растворителя из раствора полимера; б) плавление твердого полимера; в) полимеризация или поликонденсация исходного мономера.

Возможны и более сложные случаи, когда при формировании клеевой пленки, представляющей собой многокомпонентную систему, одновременно протекают процессы полимеризации мономера и удаления растворителя.

### ПРИМЕНЯЕМЫЕ КЛЕЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Классификация клеев представляет значительные трудности. Классифицировать клеящие вещества можно либо положив в основу химическую природу основного компонента, либо по величине когезии, либо по их физическому состоянию.

Когезия склеивающего слоя обуславливается тем, что при высыхании клея макромолекулы цепочечного строения соединяются друг с другом нормальными силами Ван-дер-Ваальса.

Классификация клеящих веществ по величине когезии представляется Э. Руппу [9] наиболее целесообразной. К нормально когезионным клеям Рупп предлагает отнести, например, крахмальный клейстер, водорастворимые производные целлюлозы, декстрин, гуммиарабик. У высококогезионных клеев величина когезии превышает нормальный уровень. Такими клеями являются белковые вещества и затвердевающие искусственные смолы.

Причины повышенной когезии у разных клеев различны. У смол повышенная когезия объясняется химическим взаимодействием молекул, у белковых веществ — наличием многочисленных групп  $\text{CONH}$ , обладающих высокой молекулярной когезией и способствующих процессу адгезии молекулярных цепей.

Проявляется повышенная когезия также по-разному. Животный клей, например, при повышенной когезии застудневает при комнатной температуре. Другие белковые вещества, например, кровяной альбумин, начинают свертываться при нагревании. Казеин с некоторыми добавками, например, с кальцием образует нерастворимые соли, что еще больше повышает когезию.

Наличие гидроксильных групп повышает совместимость одних веществ с другими, а также адгезию к различным поверхностям (например, целлюлозным материалам). Повышается температура размягчения, увеличивается прочность на растяжение и сопротивление удару.

Большое содержание карбоксильных групп в клеящем веществе способствует растворению в водных щелочах. Если карбоксильная группа этерифицирована, растворимость в органических растворителях возрастает с увеличением длины алкильной группы. Сополимеризация двух или более мономеров сообщает веществам промежуточные свойства, а также делает их более растворимыми.

В литературе встречаются несколько вариантов классификации клеящих веществ, близких по принципу построения. Приводим одну из них (см. схему на стр. 7).

Основное сырье для изготовления рабочих растворов клеев, предназначенных для брошюровочно-переплетных процессов, весьма разнообразно.

Применяется как растительное сырье (крахмал, декстрин), так и животное (костный клей, мездровый клей, желатин, казеин). В последнее время нашли широкое применение клеи на основе синтетических материалов.



Схема классификации клеящих веществ  
по Р. Келеру

(цитировано по Э. Руппу [9])

Наименование клея	Причины когезии	Область применения
<i>Высококогезионные клеящие вещества</i>		
Животный клей и желатин	Чрезвычайно сильно выраженная тенденция к застудневанию	Склеивание дерева, склеивание бумаги (если требуется быстрое склеивание и высокая прочность)
Казеин	Образование нерастворимых высокомолекулярных солей	То же
Кровяной альбумин	Образование нерастворимых высокомолекулярных солей. Денатурирование при нагревании (термолиз)	Склеивание фанеры
Затвердевающие искусственные смолы, полученные путем конденсации, например, фенола, мочевины или меламина и формальдегида	Затвердевание смолы вследствие ассоциации молекул в очень крупные агрегаты	Склеивание дерева (склейка обладает водостойкостью)

*Нормально когезионные водорастворимые клеящие вещества*

Крахмал и продукты его переработки, водорастворимые эфиры целлюлозы, пектиновые вещества, растительные клеи, синтетические водорастворимые высокополимеры	Приклеивание бумаги, картонажные работы, обойные работы
---	---

*Клеящие вещества, растворимые в органических растворителях*

Природные и синтетические смолы	Для специальных работ по склеиванию синтетических веществ, резины, пластмассы и т. п., а также поверхностей, покрытых лаком
Производные целлюлозы, растворимые в органических растворителях	Водостойкая склейка бумаги
Синтетические вещества, полученные путем полимеризации	Склеивание кожи
Природные и синтетические каучуки	Склеивание кожи и других материалов

### Клеящие вещества животного происхождения

Костный клей представляет собой белковое вещество — глютин, обладающее клеящими свойствами. Клей поступает на предприятия в виде твердого клея и в виде галерты — клеевого студня 49%-ной концентрации.

Клеевые растворы костного клея требуемой концентрации получают расплавлением в воде глутина при температуре 60—70°. Для брошюровочно-переплетных процессов применяется костный клей в чистом виде и с различными добавками: мочевины, экстракта сульфитно-целлюлозных щелоков, глицерина и т. д.

Изготовление рабочего раствора костного клея должно производиться следующим образом. В котел заливают необходимое количество воды, включают мешалку и медленно вводят взвешенное количество костного клея. После загрузки клея постепенно включают нагрев и, продолжая перемешивание клея, доводят температуру до 60—70°.

Готовые растворы клея необходимо сохранять при температуре не выше 60—70°. Перегрев выше этой температуры приводит к гидролизу — разрушению молекул клея и быстрому падению вязкости клеевых растворов. Скорость гидролиза повышается с температурой и обратно пропорциональна температуре. Гидролиз клея уменьшает пригодность склейки и эластичность высушенной пленки.

Минимальная температура хранения рабочих растворов не должна быть ниже 51—54°, так как при более низких температурах клей подвергается действию бактерий. Особенно подвержены действию бактерий растворы клеев низкой концентрации. Для устранения плесневения костного клея в него вводят антисептики: карболовую или салициловую кислоту, бетанафтол (0,5—0,10%) и др. Для увеличения эластичности пленки костного клея вводят 7—10% глицерина.

Для устранения пенности рабочих растворов клея добавляют различные пеногасители: раствор пчелиного воска в скипидаре в отношении 1:2, терпинеол, касторовое мыло [12, 13]. Рабочие растворы на основе костного клея применяются на ряде операций: крытья брошюр обложкой, изготовления переплетных крышек № 5 и № 7.

Желатин технический применяется для некоторых переплетных работ, приклейки марли к корешку книжного блока.

Клей мездровый по основному составу и свойствам аналогичен костному клею и употребляется для тех же работ. В полиграфической промышленности употребление его очень незначительно.

Приготовление рабочих растворов клея из желатина технического и мездрового клея такое же, как костного клея.

Казеин технический представляет собой продукт, получаемый из обезжиренного коровьего молока (обрата) путем осаждения казеина сычужным ферментом либо минеральными или органическими кислотами с последующей обработкой и сушкой получаемого сгустка.

В зависимости от способа получения казеин технический делится на казеин сычужный и кислотный. Для изготовления клея для переплетных работ пригоден лишь кислотный казеин.

Клеевой раствор из казеина получают обработкой кислотного казеина щелочью или щелочной солью. Для этой цели применяется бура, едкий натрий, тринатрийфосфат, аммиак.

Клеевые растворы казеина, изготовленные с добавлением кальцинированной соды (углекислого натрия), обладают неудовлетворительными свойствами, так как вызывают пожелтение бумаги из древесной массы, подвергаются быстрому распаду и имеют повышенную пенистость при работе.

Технологический процесс изготовления казеинового клея сводится к предварительной замочке в течение 6—15 час технического кислотного казеина в холодной воде (в зависимости от величины частиц) и последующего его растворения при нагревании до 50—60° с добавлением буры, едкого натра или аммиака и других веществ. Количество щелочных добавок должно быть таким, чтобы получить нейтральные по фенол-фталенину клеевые растворы. В некоторых случаях допускается применение клеевого раствора, дающего с фенол-фталенином слабо-розовую окраску. Количество буры должно составлять 15% к весу воздушно-сухого казеина, а едкого натрия от 3,5 до 3,8% в зависимости от свойств исходного казеина.

Бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) обеспечивает получение устойчивых при хранении клеевых растворов, обладающих хорошими клеящими свойствами. При изготовлении казеиновых растворов с едким натром необходимо вводить антисептик. Лучшим антисептиком является бета-нафтол, который вводится в клей из расчета 0,3% к весу воздушно-сухого казеина.

Для получения казеинового клея может быть также использован 25%-ный аммиак, раствор которого должен быть взят в количестве 10% к весу воздушно-сухого казеина.

Растворы казеина в зависимости от назначения изготавливаются с концентрацией от 13 до 20%. Существенным недостатком технического казеина является неоднородность свойств даже в одной партии, что значительно осложняет изготовление и применение клеевых растворов. При приготовлении клея в раствор казеина добавляют мочевины от 14 до 40% к весу воздушно-сухого казеина, в результате получают

незастудневающие, липкие растворы, устойчивые при хранении.

Казеиновый клей применяется преимущественно для заклейки корешков книжных блоков, для крытья плотной обложечной бумагой крышек переплета № 5 [11, 14].

#### Клеящие вещества растительного происхождения

В брошюровочно-переплетных цехах большое применение имеет крахмал, меньшее декстрин. Клеи на основе крахмала применяются в основном для вставки книжных блоков в переплетные крышки, вручную и на машинах, для приклейки первого и последнего листа при работе на ниткошвейных машинах и в виде крахмала щелочной обработки (клей № 39) для заклейки корешка.

В зависимости от исходного сырья получают крахмалы: картофельный, пшеничный, кукурузный (маисовый), рисовый. Из крахмала можно получить путем химической и термической обработки разнообразные клеи.

В полиграфической промышленности большее применение нашел картофельный крахмал, так как клейстер из маисового крахмала нестойк при хранении и вскоре после изготовления и остывания сильно густеет, плохо размазывается, выделяет воду и сильно промачивает бумагу и коленкор. Температура клейстеризации маисового крахмала  $75^{\circ}$ , а картофельного —  $65^{\circ}$ .

Картофельный крахмал применяется для переплетных работ в виде клейстера, получаемого завариванием крахмала в воде при температуре  $60-65^{\circ}$ .

Отсекание воды в крахмальном клейстере можно замедлить добавлением антисептиков и растворов едкого натра или соды. Но эти средства не предохраняют клейстер от сильного загустевания. Вязкость клейстера за время его хранения при комнатной температуре постепенно возрастает, и на другой день после приготовления клейстер становится непригодным для работы. Такой загустевший клейстер при нагревании не разжижается и не приобретает первоначальной консистенции. Склонность клейстера к загустеванию объясняется химическими свойствами крахмала. При нагревании с водой зерна крахмала сильно гидратируют и в большей или меньшей степени распадаются на мицеллы, которые разделены между собой пленками воды и поэтому могут скользить по отношению друг к другу, что обуславливает надежность и текучесть горячего клея. При охлаждении клейстера мицеллы довольно прочно соединяются между собой в длинные нити или волокна, которые создают внутри клейстера трехмерную губкообразную структуру (скелет), ячейки которой заполнены водой. Это структурообразование протекает во времени. Поэтому

вязкость клейстера возрастает с течением времени до некоторого максимума, а затем начинается выделение воды из набухших частиц крахмала.

Из картофельного крахмала можно изготовить стабильные клеи различными способами химической обработки крахмала. Изготовление стабильного крахмального клея возможно при введении в крахмальный клейстер хлористого кальция или хлористого магния в количестве 0,25% к весу клея. Такой клей можно хранить в течение нескольких дней и применять в холодном виде. Явления синерезиса (отсекания воды) в нем не наблюдается. Этот клей может применяться на ниткошвейных машинах для приклейки первой и последней тетрадей.

ВНИИ полиграфической промышленности были предложены [11] способы химической обработки крахмала, позволяющие получить клеи улучшенного качества по сравнению с крахмальным клейстером.

Известен так называемый окисленный крахмал, употребляемый для заклейки корешка книжного блока. Крахмал окисляется хлористой известью. Окисление крахмала проводится в железном чане с механической мешалкой, обогреваемой водяной или паровой рубашкой. Раствор хлорной извести берут из такого расчета, чтобы на окисление картофельного крахмала приходилось около 4% активного хлора.

Наибольшее распространение получил клей из крахмала щелочной обработки (№ 39). Он легко размазывается, стабилен при хранении в течение длительного времени, устойчив к загниванию, разводится холодной водой [14].

Для получения клея из крахмала щелочной обработки крахмал обрабатывают щелочью при перемешивании, после получения однородной массы нейтрализуют соляной кислотой и затем для увеличения липкости клея вводят жидкое стекло.

Крахмальный клей применяют для заклейки корешка шитого книжного блока и ряда других операций.

Незначительное применение в брошюровочно-переплетном производстве находит декстрин. Декстрин получают при нагревании картофельного или маисового крахмала с кислотами.

Для приклейки бумаги и тканей в переплетном деле могут применяться только растворы, содержащие 45—58% декстрина, так как более слабые растворы слишком жидки, впитываются в материал и не обладают клеящими свойствами.

Применяются в промышленности также костно-декстриновый и крахмально-декстриновый клеи. Декстриновый клей в смеси с костным клеем может применяться для изготовления крышек переплета № 7 (коленкор).

## Синтетические клеящие вещества

Применяемые в брошюровочно-переплетных цехах клеи на животной и растительной основе имеют ряд недостатков. Применение этих клеев вызывает необходимость сушки или выстоя полуфабрикатов, что приводит к увеличению производственного цикла, требует больших производственных площадей.

Кроме того, применение клеев на животной и растительной основе не позволяет получить книжную продукцию высокого качества. Клеи на этой основе вызывают коробление полуфабрикатов. При хранении обработанных этими клеящими веществами книг легко развивается плесень, что приводит к порче продукции.

Для автоматизации операций технологического процесса необходимо резкое сокращение времени сушки полуфабрикатов. Это можно осуществить при замене клеящих веществ на растительной и животной основе на синтетические клеящие вещества.

За последние годы как в СССР, так и за рубежом проводятся многочисленные работы по замене клеящих веществ на животной и растительной основе синтетическими.

Существуют различные классификации синтетических клеящих веществ.

Э. Рупп [9] делит вещества, применяемые в брошюровочно-переплетных цехах, на полусинтетические вещества, в состав которых как основная часть входят растительные вещества, например, целлюлоза, и на полностью синтетические вещества, получаемые из каменного угля и его основных частей и из неограниченных веществ.

Синтетические клеящие вещества многие авторы делят на растворимые вещества, полимеризационно-конденсационные вещества и клеевую фольгу.

Некоторые клеящие вещества могут относиться к нескольким группам одновременно.

### 1. Растворимые клеящие вещества:

а) растворимые в органических растворителях. К этой группе можно отнести поливинилхлоридные смолы (Игелит, Децелит и др.), акриловые смолы (Акронал и Плексигум), поливинилацетат (Мовилит, Винапас и др.), нитроцеллюлозные клеящие вещества, производные бутилена, в том числе Оппанол, различные каучуковые клеи;

б) растворимые в воде. К этой группе можно отнести растворимые в воде акриловые смолы типа Колакрол N, Плексилайм, Плексигум и др. Меламиновые смолы (Прессал), суперполиамиды (Игамид), поливиниловый спирт (Игевин) и целлюлозные клеи, выпускаемые под различными названиями.

ми: Тилоза, Глутофикс, Глутолин, Целлайм, Цихозель, Целлура и др.

## 2. Полимеризационно-конденсационные клеящие вещества.

К ним относятся клеящие вещества, полимеры которых образуются в процессе полимеризации и конденсации.

К этой группе можно отнести акриловые смолы (Акронал, Плексигум и др.), производные бутилена, поливинилацетатные эмульсии, выпускаемые за рубежом под торговыми наименованиями Планатол, Дартекс, Мовилит, Винапас и др., водные эмульсии каучука (латексы), поливиниловые эфиры — эмульсии Игевина.

## 3. Клеевая фольга.

К этой группе можно отнести различные фенольные смолы, мочевино-формальдегидные, целлюлозные и другие смолы, наносимые на подложку, а также пленки, изготовленные из этих смол.

Клеевую фольгу можно получать как из водных дисперсий и растворов, так и из расплавов. Эта фольга представляет большой интерес, так как при ее применении значительно сокращается производственный цикл и устраняется сушка полуфабрикатов и готовых изделий.

Наибольший интерес для полиграфической промышленности представляют группы 1, б, 2 и 3.

Сырье для групп 1, б и 2 поступает в основном в виде веществ, растворяющихся в воде, и в виде эмульсий. К ним относятся синтетические вещества, например, Игевин или иначе поливиниловый спирт, порошок, например, Мовилит *FD* и Акронал *10FD*, которые переходят в дисперсии при растворении в воде.

Систематизировать синтетические материалы можно также по их технологическим свойствам и с этой точки зрения разделить их на четыре группы.

Это деление условное, так как материалы одной группы в отдельных случаях могут быть отнесены к другой группе [12, 13].

1. Водорастворимые клеи: поливиниловый спирт, мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы, производные целлюлозы, сульфитно-целлюлозные щелока.

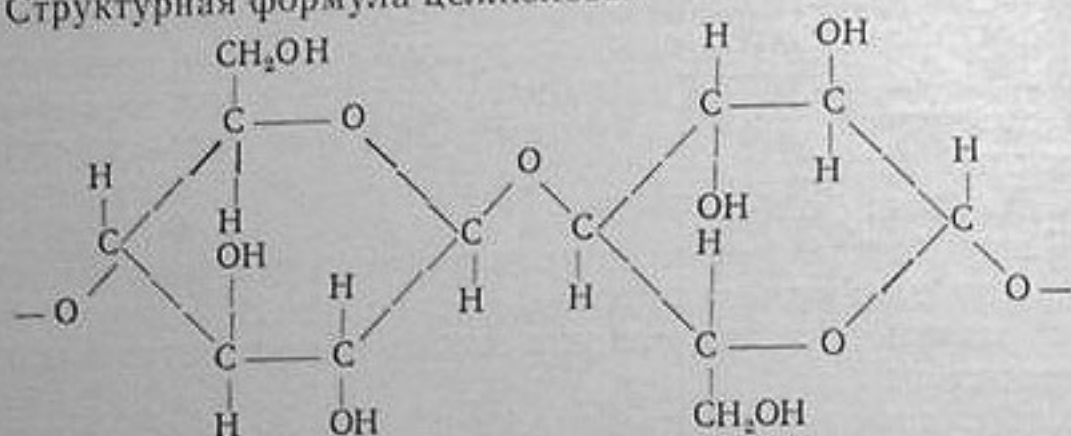
2. Эмульсионные: метакрилатная эмульсия, латексы на основе натурального и синтетического каучуков, латексы на основе смол, например, поливинилацетатная эмульсия и др.

3. Растворимые в органических растворителях: метилакрилатные соединения, каучуковые клеи, поливинилацетатные и полиамидные клеи.

4. Термоклеи: поливинилацетатные, поливинилхлоридные, полиамидные и фенолформальдегидные смолы.

Химическая структура целлюлозы очень похожа на структуру крахмала. Молекулы строятся из тех же самых групп атомов  $C_6H_{10}O_5$ , но они соединяются зеркально по отношению друг к другу.

Структурная формула целлюлозы:



Целлюлоза растворима в органических растворителях, прежде всего в сложных эфирах и кетонах. При обработке целлюлозы метилхлоридом или хлоруксусной кислотой получают водорастворимые производные целлюлозы: метилцеллюлозу и целлюлозогликолевую кислоту и ее солеобразные соединения. Эти вещества относятся к целлюлозным эфирам.

Целлюлозогликолевая кислота отличается высокой растворимостью в воде. Метилцеллюлоза растворяется в воде медленнее.


Из растворимых в воде целлюлозных эфиров за рубежом получают пригодные для переплетных работ клеящие вещества 2, 3%-ной концентрации. Они более экономичны, чем крахмал, так как устойчивы и не плесневеют. Целлюлозные эфиры поступают в продажу почти исключительно в виде сухих клеев или в виде высококонцентрированных паст.

Водостойкие клеящие вещества получают, добавляя дубящие вещества, например, танин в раствор Тилозы с аммиаком.

**Целлюлозные эфиры.** Выпускаются следующие целлюлозные эфиры:

1) метилцеллюлоза  $R - CH_2OCH_3$  (торговое название Тилоза), растворима в холодной и нерастворима в горячей воде;

2) гидроксиэтилцеллюлоза  $R - CH_2OCH_2CH_2OH$  (торговое название Глутофикс);

3) бензилцеллюлоза  $R - CH_2OCH_2$   — выпускается

под следующими торговыми марками: Зихель, Целлайм, Релатин. Различные марки растворимы в бензоле и ди- и триэфире;



4) этилцеллюлоза  $R - CH_2OC_2H_5$  (торговая марка — Глуталин).

Однозамещенная этилцеллюлоза растворима в холодной воде и нерастворима в горячей. Ди- и триэтилцеллюлоза нерастворимы в воде, но растворяются в ряде органических растворителей.

Нерастворимые в воде соли целлюлозно-гликолевой кислоты с одновалентным металлом растворяются в воде; целлюлозно-гликолевые кислоты с многовалентным металлом образуют вещества, нерастворимые в воде. Их можно сделать растворимыми, добавив щелочь, например, аммиак. Алюминиевая соль целлюлозно-гликолевой кислоты может растворяться в воде при добавлении щелочи, причем величина pH щелочного раствора должна быть не меньше 9.

Гликоляты целлюлозы обладают высокой силой схватывания, они находят широкое применение в картонажном производстве [15].

В СССР наибольшее применение в переплетных процессах нашел клей на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), представляющий собой водорастворимый продукт взаимодействия щелочной целлюлозы и натриевой соли монохлоруксусной кислоты [14].

Карбоксиметилцеллюлоза имеет преимущества по сравнению с крахмалом, в этом клее не наблюдается синерезиса и он может храниться длительное время. Клей 10—14%-ной концентрации может применяться взамен крахмала для ниткошвейных машин, для вставки блоков в переплетные крышки. Для этой же операции он может применяться и в смеси с другими клеями, например поливинилацетатной эмульсией; возможно применение и метилцеллюлозы.

**Нитроцеллюлозные клеи.** Нитроцеллюлозные клеи состоят из нитроцеллюлозы, пластификаторов и органических растворителей.

Нитроцеллюлоза — это сложный эфир целлюлозы, его получают при действии азотной кислоты на целлюлозу. Для улучшения клеящей силы в нее добавляют смолу, например, канифоль, наполнители — цинковые белила.

Для брошюровочно-переплетных процессов эти клеи не представляют интереса, так как их готовят на растворителях.

**Сульфитцеллюлозный щелок.** Сульфитные щелока, получаемые при изготовлении целлюлозы по кислому сульфитному методу, дают клеящие вещества, применяющиеся как холодные клеи. У этих клеящих веществ темная окраска, в результате которой при пробивании клея образуются темные пятна на бумаге. Кроме того, сульфитный щелок обладает гигроскопическими свойствами.

Клеи поступают в продажу под самыми различными названиями, например, «темный клейстер». В переплетных цехах большей частью используют нейтральные коричневые сульфитные клеящие вещества. Их применяют для склеивания картона, проклейки упаковочных бумаг. Сульфитно-целлюлозный щелок можно смешивать с декстрином, животным клеем и др.

Нейтрализацию щелоков можно производить 10%-ным известковым молоком и окисью магния. Для получения сульфитно-целлюлозных щелоков более светлого цвета рекомендуется перемешивание его со «свинцовым сахаром». На 100 г сульфитно-целлюлозного щелока (уд. в. 1,03—1,06) вводят 1 г свинцового сахара, либо на 100 г сульфитно-целлюлозного щелока (уд. в. 1,32) берут 1 г водного раствора желатина [9].

В СССР сульфитно-целлюлозные щелока применяются в виде концентрата сульфитно-спиртовой барды или в виде жидкой сульфитно-спиртовой барды в смеси с костным клеем для изготовления переплетных крышек на крышкоделательных машинах [16]. Клей на основе сульфитно-спиртовой барды может применяться лишь для переплетных крышек из материала темных тонов, так как на крышках, изготовленных из материала светлого тона, образуются пятна, и клей проходит через ткань.

#### Поливиниловые смолы

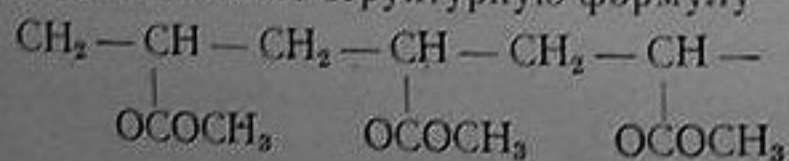
**Поливинилацетат.** В группе поливиниловых смол, применяемых в качестве клеящих веществ, особенно важную роль играет поливинилацетат, который отличается хорошей адгезионной способностью. Он применяется как для различных переплетных работ, так и для упаковки, склеивания полированных поверхностей и других целей [17, 18, 19].

Поливинилацетат представляет собой смолу, полученную в результате полимеризации винилацетата  $\text{CH}=\text{CHOCOSCH}_3$ .

Винилацетат — это термически стойкая жидкость, бесцветная, с запахом уксусного альдегида. Ее получают из ацетилена и уксусной кислоты в присутствии ртутных, либо цинковых катализаторов. В присутствии катализаторов, например, перекиси бензоила, из винилацетата получают поливиниловые полимеры в виде смол, обладающих высокими адгезионными свойствами.

Поливинилацетат — полимер винилацетата  $\text{CH}_2-\text{CHOCOSCH}_3$  представляет собой сложный эфир уксусной кислоты и винилового спирта.

Поливинилацетат имеет структурную формулу



Хорошие адгезионные свойства, которыми обладает поливинилацетат, возможно, объясняются наличием богатых кислородом групп  $\text{CH}_3\text{COO}$  в его структуре.

Получаемый поливинилацетат бесцветен, не имеет запаха и неядовит. Он светостоек, полимеры отличаются высокой вязкостью и высокой температурой плавления. При длительном нагреве до  $130^\circ$  поливинилацетат разлагается, его молекула расщепляется и выделяется уксусная кислота. Поливинилацетат растворяется во многих растворителях, к которым относятся спирты с низким молекулярным весом, кетоны, сложные эфиры, ароматические углеводороды, а также хлорированные углеводороды. Поливинилацетат не растворяется в простых эфирах, в высших спиртах и в углеводородах алифатического ряда.

В качестве основы для клея поливинилацетат может быть применен в смеси с натуральными и искусственными смолами, такими как копалы, даммара, нитроцеллюлоза, ацетат целлюлозы и некоторые алкидные смолы.

Клеи, изготовленные на поливинилацетатной основе, можно подразделить на следующие основные группы:

- 1) клеи в летучих растворителях;
- 2) клеи без летучих растворителей;
- 3) клеи эмульгированные.

Можно изготовить клеи в летучих растворителях на основе поливинилацетата в виде 30%-ного раствора в метилацетате или в этилацетате, в виде 25%-ного раствора в толуоле и, в зависимости от молекулярного веса полимера, в растворе ацетона концентрацией от 35 до 70% [17].

Адгезия этих растворов повышается добавлением глифталевых смол или полиалкоголя, малеиновых смол. Введение танина улучшает адгезию поливинилацетатных клеев к бумаге.

На основе поливинилацетата изготавливают клеевые ленты [17] путем нанесения на подложку клея, состоящего из поливинилацетата, эфира целлюлозы и растворителя. После сушки этими лентами можно пользоваться, предварительно освежив их растворителем.

Для изготовления клеевых лент применяется клей на основе поливинилацетата, канифоли, модифицированной алкидными смолами, и шеллака.

Клеи без летучих растворителей получают из поливинилацетата путем его расплавления. При этом поливинилацетат смешивают с искусственными или модифицированными смолами.

К эмульгированным клеям относится поливинилацетатная эмульсия. Поливинилацетатная эмульсия за последнее время завоевала широкое признание за рубежом и в СССР.

Поливинилацетатная эмульсия — продукт эмульсионной полимеризации винилацетата в водной среде в присутствии эмульгатора и инициатора.

В качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации поливинилацетата применяют соли жирных кислот (мыла) и другие смачивающие вещества. Вместе с эмульгаторами в реакционную среду вводят защитные коллоиды — растворимые в воде высокомолекулярные коллоиды, поливиниловый спирт, метилцеллюлозу и др. В качестве инициаторов полимеризации применяют водорастворимые перекиси и активатор. Для обеспечения кислой реакции при полимеризации вводят уксусную кислоту. Полученную поливинилацетатную эмульсию нейтрализуют до рН 4,5—5,0.

Поливинилацетатная эмульсия представляет собой белую жидкость различной вязкости. Она содержит около 50—60% сухого вещества, около 1% мономера и 2% кислоты. Вязкость эмульсии колеблется в пределах 50—500 *спз*.

После высыхания поливинилацетатная эмульсия образует твердую хрупкую пленку. Для придания ей эластичности в нее вводят пластификаторы. Наиболее широко применяемым пластификатором является дибутилфталат и трикрезилфосфат. Пластификатор вводится в количестве 15%.

Получение поливинилацетатной эмульсии непосредственно в процессе полимеризации является наиболее распространенным способом.

Известен и другой способ получения поливинилацетатной эмульсии, применяемый фирмой «Карлид энд Карбон Кемикл», США. Клей изготовляют из поливинилацетата, мягчителя, толуола, олеиновой кислоты. Затем вводят 18% дистиллированной воды и 25%-ный аммиак.

В США основным изготовителем, выпускающим свыше 50% всех эмульсий, является фирма «Дюпон». Поливинилацетатную эмульсию выпускает также фирма «Юнион Карбид», «Эйр Редакши», «Желанез корп.» и др.

В Канаде крупным поставщиком эмульсий является фирма «Шовиниген Кемикелс».

В больших количествах поливинилацетатная эмульсия изготавливается и в других странах. В ФРГ, Англии, Италии, Франции, Японии производство поливинилацетатной эмульсии достигло значительных размеров.

Фирма «Вакер Хеми», ФРГ выпускает ПВА под общим названием Виннапас различных марок. Средний размер частиц у марок *H*, *D* около 2 мк, у марки *M* — 1 мк, а у марки *У* — 0,5 мк.

Разные марки поливинилацетатной эмульсии могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях, рН их колеблется в пределах 3,8—4,2.

Виннапас совмещается с казенном, декстрином, крахмалом, сульфитным щелоком. Однородные смеси получают также при сочетании с эмульсиями на основе эфиров акриловой кислоты, каучуковыми латексами, битумными и парафиновыми эмульсиями.

В Италии фирмой «Соснета Роднаточе» выпускается 10 разновидностей поливинилацетатных эмульсий под наименованием Винавил; некоторые из этих эмульсий пластифицированные. Винавил марок N, MV, AV представляет собой непластифицированные эмульсии различной вязкости: низкой у марки N, средней у MV и высокой у AV [20].

В качестве загустителей поливинилацетатной эмульсии применяется метилцеллюлоза, натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы, декстрины и т. д.

Эмульсии поливинилацетата смешиваются с эмульсиями натурального каучука и хлоркаучука.

Фирма «Фарбверке Хохст», ФРГ изготовляет поливинилацетатную эмульсию под названием Мовилит десяти различных марок.

Клей под названием Мовилит D-32 имеет следующий состав (%):

Поливинилацетат . . . . .	38,7
Поливиниловый спирт . . . . .	1,9
Дибутилфталат . . . . .	11,6
Трикрезилфосфат . . . . .	7,7
Спирт . . . . .	3,3
Вода . . . . .	36,8

Существует еще один вид Мовилита D-32, который содержит 66% сухого вещества и эфир октилфенилдигликоля. Марка Мовилит D-3 и D-300 представляет собой сополимер винилхлорида и винилацетата в виде эмульсии. Для повышения прочности склейки в клей вводят хлористый цинк или хлористое олово. Небольшое количество солей бихромата повышает водостойкость клея.

Во Франции эмульсии поливинилацетата изготавливаются в промышленном масштабе под названием Родопак и Эмультекс.

По данным Научно-исследовательского института в Лейпциге [21], в ГДР применяется много различных марок клеев Дартекс для разнообразных работ:

клей Дартекс 77 — для машинного склеивания оклеенных алюминиевой фольгой небольших картонажных изделий;

клей Дартекс 100/6 — для склейки натуральной и искусственной кожи, ткани и картона с картоном, для упрочнения;

клей Дартекс 1480 — для заклейки корешка книжного блока; для склеивания алюминиевой фольги с бумагой и картоном; для оклеивания алюминиевой фольгой картонажных изделий и упаковочных пакетов, для склеивания искусственной и натуральной кожи, ткани и картона;

клей Дартекс 1573 — для склеивания переплетных крышек из мягкого поливинилхлорида с бумажным форзацем книжного блока;

клей Дартекс 2488/4 — для бесшвейного скрепления книг;

клей Дартекс KZV — для склеивания кожи под действием тепла.

Широко применяемые клеи Дартекс изготавливают на поливинилацетатной эмульсии, выпускаемой под названием Поливинилацетат Шкопау марок DC-50, DC-39/20 и DC-44/11 (заводы «Буна»). Поливинилацетат Шкопау DC-50 не содержит пластификатора, марки DC-39/20 и DC-44/11 имеют в своем составе дибутилфталат.

1. Клей Дартекс 109/6 LF, например, состоит из следующих компонентов (%):

Поливинилацетат Шкопау DC-50 . . . . .	33,0
Поливинилацетат Шкопау DC-39/20 . . . . .	28,0
Загуститель AN . . . . .	5,0
Целлин М (10%-ный водный раствор целлюлозы) — производное целлюлозы) . . . . .	10,0
Трикрезилфосфат . . . . .	5,0
Формальдегид . . . . .	0,9

Для приготовления 10%-ного раствора Целлина растворяют измельченный Целлин в воде при температуре 60° при перемешивании. Клей готовят в мешалке. Вначале загружают загуститель AN, а затем медленной струей при перемешивании добавляют трикрезилфосфат. Потом добавляют раствор Целлина и ведут перемешивание до получения однородной массы. Затем вводят при перемешивании поливинилацетат DC-50 и DC-39/20, воду и формальдегид до получения однородной массы.

2. Клей Дартекс холодный 1480 готовится из двух компонентов:

Поливинилацетат Шкопау DC-50 . . . . .	50
Поливинилацетат Шкопау DC-39/20 . . . . .	50

Клей перемешивают до однородной консистенции.

3. Клей Дартекс KZV (%):

Поливинилацетат Шкопау DC-50 . . . . .	70
Поливинилацетат Шкопау DC-39/20 . . . . .	30

Изготавливается также, как и клей Дартекс 1480.

Клеи Дартекс, Планатол и другие применяются для заклейки корешка книжного блока [17].

В СССР поливинилацетатная эмульсия по ГОСТу 10002—62 выпускается трех марок, которые отличаются по вязкости: низковязкая НВ, средневязкая СВ и высоковязкая ВВ. В полиграфической промышленности нашла применение поливинилацетатная эмульсия марки ВВ с введением 15% дибутилфталата.

Ж  
4

Поливинилацетатную эмульсию применяют в брошюровочно-переплетном производстве на ряде процессов: на заклежке корешка как сшитого книжного блока, так и при бесшвейном скреплении для изготовления переплетных крышек на машине «Родас», для механизированного крытья брошюры обложкой при обработке книжных блоков на блокообрабатывающем агрегате БТГ, для вставки книжных блоков в переплетные крышки [22—25]. Она обеспечивает достаточную прочность заклеенного корешка блока, быстро высыхает при комнатной температуре.

Поливинилацетатная эмульсия является самым распространенным клеем для бесшвейного скрепления на машинах «Ротор-Биндер» и «Флексибек Термопластик Байндер», на машине книжной фабрики им. Фрунзе (г. Харьков). Большим достоинством поливинилацетатной эмульсии является высокая скорость схватывания, что обеспечивает бесперебойную работу машин.

Недостатки поливинилацетатной эмульсии — неморозостойкость пленки и недолговечность бесшвейного скрепления. При пользовании книгой с течением времени наблюдается раскол корешка книжного блока, изготовленного бесшвейным способом. Поэтому при использовании поливинилацетатной эмульсии рекомендуется скреплять без шитья только издания краткого срока службы. Опасность раскола возникает только в том случае, если книга раскрывается в условиях низкой температуры. При нагревании клеевой пленки до комнатной температуры она восстанавливает свою эластичность [24].

Во ВНИИ полиграфической промышленности был разработан клей на основе поливинилацетатной эмульсии с введением натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы для вставки книжных блоков в переплетные крышки механизированным путем [25]. Этот клей стабилен во времени, обладает большой склеивающей силой и обеспечивает склеивание форзаца с различными переплетными материалами, в том числе с нитропокрытиями. Клей не обладает тиксотропными свойствами и при вращении клеевых валков не меняет своей консистенции и не пенится. При введении различных добавок в поливинилацетатную эмульсию следует следить за тем, чтобы не происходило расслаивания (коагуляции) эмульсии, которая наблюдается при увеличении рН выше 5.

Применяемые в промышленности для этой операции клеи на основе латекса в сочетании с костным клеем и натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы [25] и латекса в сочетании с костным клеем и крахмальным клеем щелочной обработки (№ 39) [26] нестабильны во времени: при хранении их более суток после изготовления они расслаиваются.

Характеристика и рецептура клеев, применяемых для вставки блоков в переплетные крышки, по клеящей силе, времени скольжения, пенности по сравнению с клеем на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и смеси с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы с поливинилацетатной эмульсией приведены ниже.

*Рецептура клеев, %*

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Na-КМЦ . . . . .	15,90	6,10	14,00	12,00
Латекс СКС-30ШР . . . .	20,71	40,00	—	—
Костный клей сухой . . . .	0,69	4,21	—	—
Вода . . . . .	62,70	49,69	86,00	74,80
ПВА . . . . .	—	—	—	12,60

*Свойства клеев*

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Клеящая сила, г/см . . . .	96	134	80	184
Время скольжения, сек . .	240	240	900	750
Пенность:				
объем первоначальной пены, мл . . . . .	4	5	—	—
время опадения пены, сек . . . . .	120	160	—	—

Из этих данных следует, что клей на основе латекса СКС-30ШР пенятся и имеют меньшее время скольжения и меньшую клеящую силу, чем клей на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и поливинилацетатной эмульсии.

Клей на основе поливинилацетатной эмульсии с введением небольшого количества костного клея может быть использован на блокообработывающих агрегатах для приклейки марли и бумаги [22].

Сополимерные эмульсии поливинилацетата с дибутилмалеатом и поливинилацетата с винилбутиратом находят применение в качестве клеящих веществ для различных операций, где требуется большая липкость и быстрое схватывание. Они обладают хорошей адгезией к материалам с нитропокрытием и к поливинилхлориду.

Сополимерные эмульсии применяются для вставки книжных блоков в поливинилхлоридные крышки [27]; в смеси с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы — для механизированной вставки книжных блоков в переплетные крышки [25].

**Поливиниловый спирт.** Поливиниловый спирт получают путем кислого или основного гидролиза поливинилацетата. Продукт, полученный в результате щелочного гидролиза, имеет слегка желтоватый или коричневый оттенок, а продукт кислого гидролиза белый.



Поливиниловый спирт представляет собой белый порошок с характерным приятным запахом с удельным весом 1,21; объемным весом 0,4—0,6, температурой размягчения около 70° (температура плавления зависит от степени полимеризации). Поливиниловый спирт растворяется в воде, глицерине и гликоле. Получают его омылением поливинилацетата. Растворимость поливинилового спирта в воде зависит от содержания ацетильных групп. Поливиниловый спирт, применяемый в качестве клея, должен содержать 5—10% ацетильных групп (температура воды для его растворения равна 65—70°). При содержании 40% ацетильных групп поливиниловый спирт растворяется в воде при комнатной температуре, но при нагревании до 35—40° выпадает из раствора. При содержании в поливиниловом спирте 20% ацетильных групп температура воды, требуемой для растворения, должна превышать 35—40°. При содержании ацетильных групп менее 5% он совершенно не растворяется в холодной воде. Водный раствор поливинилового спирта сам по себе уже обладает большой липкостью, добавление буры значительно увеличивает ее.

Реакция чистого раствора поливинилового спирта нейтральная. Технический продукт имеет слабокислую реакцию, что не влияет на свойства клея и на склеиваемые предметы. Бактерии на него совершенно не действуют. Слой клея не пропускает газов и жиров, однако неустойчив к воде.

Поливиниловый спирт можно превратить в водостойкий [28] добавлением буры, борной кислоты, соединений железа или хрома, нагревая смесь до 160—170° [29].

Клеи на основе поливинилового спирта смешиваются с другими клеями, например, латексами, крахмальными и казеиновыми клеями. Так, крахмал перемешивают с раствором поливинилового спирта до получения однородной массы, причем крахмал адсорбирует воду.

Наилучшие результаты получают при применении поливинилового клея [29] следующего состава (%):

Поливиниловый спирт 3,4%-ный . . . . .	66,6
Бура . . . . .	6,6
Пластификатор (глицерин, гликоль или полигликоль) . . . . .	10,0
Борная кислота или соединение железа или хрома . . . . .	3,3
Крахмальный клей . . . . .	около 13,5

В СССР поливиниловый спирт применяют в виде водного раствора [10] для склеивания бумаги.

Поливиниловый эфир, получаемый из поливинилового спирта, используется как клей. Он обладает стойкостью, большой силой схватывания, достаточной клеящей силой и дает

прочную эластичную пленку. Поливиниловый эфир применяют как загуститель в системах, подобных латексу. Поливиниловый эфир растворяется в холодной воде. При 35° и выше он образует гель.

Под общим названием Игевин выпускается несколько марок клея из поливинилового эфира. Его употребляют для склеивания кожи, картона и текстиля; он может быть использован для изготовления клеевых лент.

Растворенные в органических растворителях, эти клеи имеют низкую вязкость. Для повышения вязкости необходимо вводить в клей Оппанол (полиизобутилен) [21].

Выпускаются следующие марки Игевина:

У-Игевин растворяется в большинстве растворителей за исключением низкокипящих спиртов;

Игевины А-50 и А-25 растворяются также и в низкокипящих спиртах, соединяются с нитроцеллюлозой и обладают свойствами пластификаторов;

Игевин-40 растворяется в растворителях и в воде, причем при низкой температуре растворимость большая. Для увеличения адгезии в его раствор добавляют Коллакрол N (акриловые смолы).

Термоклей из них получают при соединении поливиниловых эфиров с парафиновыми смолами. Эти клеи применяются для склейки алюминиевой фольги с бумагой.

При взаимодействии поливинилового спирта с альдегидами образуются соответствующие поливинилацетали. Поливинилацетали могут быть получены также из поливинилацетата.

Наиболее широко в качестве клея и его компонентов используются производные формальдегида (Формвар), ацетальдегида (Альвар) и масляного альдегида (Бутвар). Наибольшее техническое значение имеет поливинилбутираль, содержащий в качестве пластификаторов эфиры себациновой и фталевой кислот и другие соединения.

В СССР 13%-ный спиртовой раствор поливинилбутираля используется в качестве клея для заклейки корешка сшитого книжного блока из тяжелых сортов бумаги [12—14]. Прочность заклейки корешка книжного блока этим клеем очень высокая. Пленка поливинилбутираля при длительном хранении книг не изменяется, остается эластичной и не плесневет.

**Поливинилхлорид.** Поливинилхлорид как клеящее вещество не имеет широкого применения из-за небольшой клеящей способности. При наличии в поливинилхлориде избытка хлора повышается его растворимость и клеящая сила.

За рубежом поливинилхлорид выпускается под названием Игелит.



товлении ковров, при производстве игрушек и картонажей и в ряде других областей. Например, латекс выполняет роль клея в комбинации со смолами при производстве шин, где он применяется для пропитки корда и обеспечивает его сцепление с каркасной резиной.

Натуральный латекс представляет собой молочный сок каучуконосного растения *Hevea Brasiliensis*, которое растет в тропиках. Из латекса получают каучук.

Синтетические латексы получают путем полимеризации различных мономеров в водных эмульсиях. Варьируя рецептуру и условия процесса, можно получить большое число различных латексов, обладающих специфическими свойствами.

В СССР работы по получению латекса полимеризацией дивинила в водных эмульсиях начались в 1934 году под руководством профессора Б. А. Догадкина.

Синтетические латексы, также как натуральный, представляют собой дисперсии каучука в воде, стабилизированные различными поверхностно-активными веществами (например, мылами).

Диаметр частиц в натуральном латексе составляет 0,15 мк с преобладанием более крупных частиц [30]. В синтетических латексах, наоборот, преобладают более мелкие ультрамикроскопические частицы. В отличие от частиц натурального каучука, имеющих довольно сложное строение, частицы синтетических латексов представляют собой круглые или неправильной формы сплошные каучуковые образования.

Размер частиц в одном и том же латексе различен и колеблется в довольно широких пределах. Содержание каучука в синтетических латексах в виде частиц величиной около 1 мк колеблется обычно от 18 до 50% [31].

Латекс синтетических каучуков представляет собой коллоидную систему, в которой мелкие частицы каучука находятся во взвешенном состоянии и имеют одноименный заряд. Частицы синтетических латексов, как и натурального, несут на себе отрицательный заряд, средняя величина которого составляет 60 мв. Под влиянием этих зарядов частицы отталкиваются друг от друга, чем в известной степени и объясняется стабильность латекса.

Синтетические латексы обладают разнообразными ценными свойствами — бензостойкостью, огнестойкостью, химической стойкостью и др., отсутствующими у натурального латекса.

Наиболее важные показатели, определяющие рабочие свойства синтетических латексов — концентрация, степень дисперсности, вязкость и устойчивость при воздействии различных факторов. Комплексом этих свойств определяется техническая ценность того или иного латекса. В латексы вводит-

ся ряд веществ: стабилизаторы, загустители, вулканизирующие агенты, наполнители, пластификаторы и другие вещества для придания необходимых свойств.

Клеи на основе каучука находят широкое применение во многих странах. Они выпускаются под разными названиями: Дартекс, Индефоль, Игетекс, Гумлейм, Планатоль, Зихель. В ГДР клеи на основе каучука выпускаются заводами «Буна» нескольких номеров. В зависимости от целевого назначения изделий и природы склеиваемых материалов рецептура латексных клеев меняется.

Эти клеи имеют цвет от мутно-молочного до белого. Клеи разбавляются растворителями и дают влагоустойчивую клеящую пленку.

Сырьем для них служат уголь, известь и вода. Из ацетилена получают бутадиев — углеводород, являющийся исходным продуктом для веществ Буна. Применяются также клеи на основе бутадиев или хлоропрена или неопрена, растворенных в органических растворителях.

Водные дисперсии Буна, как и Игетекс, поступают в продажу с различной концентрацией, часто с 45% сиккатива с рН 7,5. Из них изготавливаются клеящие ленты и затвердевающие клеящие вещества, применяемые для изготовления переплетных крышек и заклейки корешка книжных блоков. Эти дисперсии обладают высокой эластичностью, устойчивостью к действию воды и низких температур.

Применяют также клеи типа латекса из сортов искусственного каучука В и S и Пербунана.

Латексные клеи существенно отличаются от растворов каучука. Каучук набухает в растворителе и образует высоковязкую жидкость. Поэтому обычно используются клеящие растворы с концентрацией каучука не выше 12%. Латексные же клеи представляют собой водную дисперсию частиц каучука, в которую входят различные компоненты. Эта дисперсия может содержать 60 и более процентов каучука.

Пленки, образуемые растворами каучука, имеют ряд недостатков. Они непрочны, быстро стареют, что вызывается чрезмерным размалыванием на вальцах, которому подвергается каучук перед растворением в растворителе, в результате чего уменьшается длина цепи молекулы каучука.

Несмотря на то, что латексный каучук непластифицирован, он дает прочную, плотную пленку с хорошим сопротивлением старению.

Клеящие свойства латекса могут быть изменены в широких пределах путем комбинирования латекса с эмульсиями различных веществ: растительными и минеральными маслами, смолами, эфирами канифоли, смоляным маслом, казеином, кровяным альбумином, силикатом натрия, коллоидной дву-

окисью кремния, крахмалом, декстрином, гуммиарабиком и др. Адгезионная способность латексных пленок может быть увеличена специальной обработкой латексной композиции нагреванием в течение нескольких часов, особенно в присутствии модифицирующего вещества (меркаптобензотиазола).

Имеется ряд рецептов клеев общего назначения, изготовленных из натурального латекса с добавкой эмульсии керосина, эмульсии смол, силиката натрия. Для склейки бумаги и картона изготавливают клей с добавлением декстрина и казеина и других веществ. Для склеивания бумаги с металлической фольгой предлагается [32] следующая рецептура клея (в вес. ч.):

Латекс концентр. . . . .	15
Казеин . . . . .	2
Поливинилацетат 20%-ный . . . . .	30
Вода . . . . .	40

В качестве заменителя натурального латекса используются дисперсии виниловых и акриловых смол, поливинилацетата, латексов *GR-S*, неопреновых латексов и дисперсий регенерированного каучука.

Латексы *GR-S* обладают некоторой липкостью в сухом состоянии, но меньшей, чем неопреновые латексы. Их пленки имеют низкую растяжимость, что является недостатком.

Для изготовления клеев рекомендуется использовать неопреновые латексы, особенно неопрен 571 и 572, с добавлением веществ, придающих липкость: дисперсию эфира канифоли, канифольное масло, растворы каучука и т. д. [32].

В патенте США [33] сообщается о клее для брошюровочно-переплетных процессов и для изготовления белых товаров. Клей быстро высыхает, обладает достаточной липкостью. Используется для бесшвейного скрепления книжного блока и для приклейки невпитывающих поверхностей. Клей не подвергается действию низких температур и обладает эластичной пленкой.

Этот клей представляет собой водную дисперсию каучука в сочетании с водным раствором казеина или другого водного клея, стабилизирующего латекс. Казеин предварительно обрабатывают при температуре 49—71° щелочью (бура, аммиак, едкая щелочь). Для обеспечения стабильности клея и необходимой вязкости вводят в качестве стабилизатора 2,4,5-трихлорфенолят натрия. Это вещество служит и антисептиком и предотвращает распадение ингредиентов. Вязкость и липкость латекса можно регулировать соответствующей обработкой казеина и подбором количества стабилизатора. В большинстве случаев наиболее эффективно введение 2% 2,4,5-трихлорфенолята натрия. В качестве вулканизатора клея вводят хлористый аммоний или серу.

Скорость высыхания клея можно регулировать увеличением количества вулканизатора. Автор рекомендует применять латекс искусственный и натуральный. 2,4,5-трихлорфенолят натрия можно заменить хлорированным бензолом или трижды дистиллированным «сосновым маслом». Рецептuru клея следующая (%):

Казеин . . . . .	13,25
Дистиллированная вода . . . . .	26,50
Центрифугированный 72%-ный латекс . . . . .	33,75
Натуральный латекс 60%-ный . . . . .	26,50
2, 4, 5-трихлорфенолят натрия . . . . .	2,00
Хлористый аммоний . . . . .	0,30

Для особых случаев рекомендуется вводить в патентованный клей гигроскопические высококипящие и замерзающие при низкой температуре вещества типа глицерина и водорастворимого гликоля. Они замедляют высыхание и позволяют сухому остатку, имеющемуся в клее, соединиться с поверхностью. Глицерин в сочетании с 2,4,5-трихлорфенолятом натрия увеличивает устойчивость к коагуляции, позволяет перевозить клей при низких температурах и предотвращает замерзание.

В Англии [34] запатентован способ бесшвейного скрепления книги обработанным каучуковым латексом с последующим испарением жидкости. Обработанный каучуковый латекс представляет собой натуральный латекс с добавкой аммиака или другого вещества, который поддерживает латекс в жидком состоянии и обладает свойством переходить из жидкого состояния в твердое. Пленка клея не теряет эластичности и устойчива к действию тепла и влаги. Латексный клей наносят на раздуваемые или раскрытые листы и на края листов кистью или пульверизацией, таким образом, чтобы часть его осела на листы около края. Затем на края листов помещают бумажную или тканевую полоску и сверху еще слой латекса, после чего приклеивают обложку.

В СССР разработано большое количество различных марок синтетических латексов, отличающихся по своим свойствам.

Нашей химической промышленностью выпускаются латексы [31]:

СКС — образуется из мономеров стирола и дивинила;

СКД-1 — получают полимеризацией дивинила с метакриловой кислотой;

СКН-26, СКН-40 — получают полимеризацией дивинила с 40% нитрила акриловой кислоты;

ДП-50 — дивинил-пипериленовый;

ДВХБ-70 — дивинил-винилиден-хлоридный; можно приме-

нять лишь с введением пластификатора, так как при высыхании образуется хрупкая пленка;

Л-2, Л-3, Л-4, Л-7 — хлоропреновые. Получают полимеризацией хлоропрена. Содержат около 2% летучих веществ, поэтому вредны;

ЛНТ — наиритовый, хлоропреновый, также с содержанием органических летучих веществ более 2%. Получают при низкой температуре полимеризации.

Наиболее распространенными видами синтетических латексов являются дивинилстирольные. Эти латексы применяются главным образом для пропитки шиного корда, изготовления губчатых изделий и других целей [31].

Дивинилстирольные латексы наименее вредны по сравнению с выпускаемыми на других основах. Они более стабильны при хранении, устойчивы к механическим воздействиям, обладают хорошей стойкостью при разбавлении. Дивинилстирольные латексы однородны по строению, их вязкость меняется незначительно от партии к партии и ее можно поддерживать в узких пределах; они не подвержены гниению.

Дивинилстирольные латексы несколько лучше противостоят старению вследствие своей ненасыщенности, а так как эти латексы склонны при старении затвердевать, а не размягчаться, это позволяет использовать их в невулканизированном виде.

Дивинилстирольные латексы нашли применение в качестве сырья для клея.

В работах ВНИИ полиграфической промышленности [12, 13, 16, 22, 35—41] изучались свойства ряда дивинилстирольных латексов с целью получения из них клеев.

На рис. 1 показана характеристика клеев, изготовленных на различных латексах. Из диаграммы видно, что все клеи, получаемые на основе латексов СКС, обладают пенистостью, за исключением клея на основе латекса СКС-30 ШХП. Но этот латекс имеет малую концентрацию и темный цвет.

Клеи на основе латексов типа СКС-50 ГП и СКС-65 ГП плохо размазываются и плохо наносятся на бумагу, не обладают адгезией к бумаге, при разведении не дают однородной системы. С увеличением содержания стирола в латексе пленки становятся тверже и соответственно уменьшается их эластичность.

Клей на основе латекса СКС-30П обладает значительно меньшей липкостью, чем клей на основе латекса СКС-30Ш и СКС-30ШР.

Наилучшие результаты получены при изготовлении клея на основе латексов СКС-30Ш и СКС-30ШР. Эти латексы наиболее стойки к разведению, к тепловым и механическим воздействиям, обладают способностью загущаться.



**Изготовление латексного клея.** Для изготовления клея применяют латексы с введением различных добавок. Добавки вводятся в латекс с таким расчетом, чтобы не было коагуляции латексной системы и чтобы не разрушалась структура латекса от резкого сдвига рН. Как известно, латекс стабилен при рН 8—10. При сдвиге рН латекса в кислую сторону латекс коагулирует.

Введение в латекс белковых добавок в виде костного клея вызывает увеличение частиц латекса, происходит их слипание

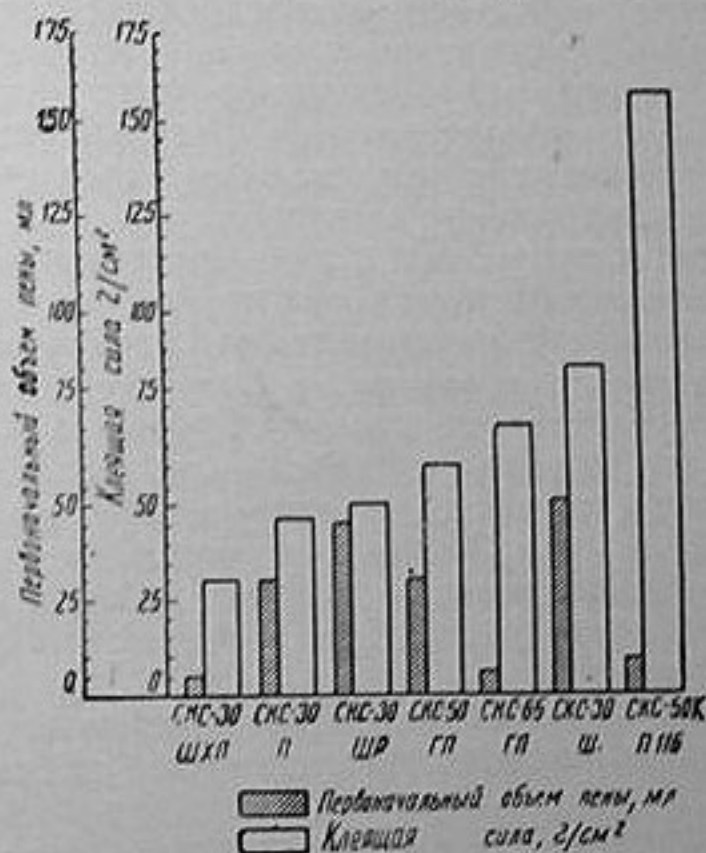


Рис. 1. Характеристика клеев на основе различных латексов по пенящей способности и клеящей силе.

за счет обволакивания их мицеллами белковых добавок. Из-за этого меняются технологические свойства латекса, увеличивается его вязкость, клеящая сила, ускоряется образование пленки и обеспечивается высокая прочность склейки.

Увеличение количества костного клея в латексе позволяет увеличить липкость и клеящую силу полученного клея, однако резко сдвигает рН латекса в кислую сторону. Поэтому в клей вводят мочевины.

Добавка мочевины обеспечивает необходимую эластичность и увеличивает клеящую способность, что объясняется наличием карбоксильной группы СО, которая является полярной. Клей латексный с введением большого количества костного клея и добавкой мочевины более стабилен, чем клей без введения мочевины. Мочевина, являясь амфолитом, поддержи-

вадет необходимую величину рН, при которой латекс не коагулирует при введении в него большего количества костного клея.

Введение в латекс добавок в виде казеината аммония и натронно-канифольного мыла также увеличивает стабильность латексной системы. Не наблюдается образования серума и коагулюмов, так как рН изменяется в незначительной степени.

Добавление к латексу казеината аммония сохраняет защитную оболочку латекса, так как при этом вокруг каждой частицы латекса образуется адсорбционный слой защитного коллоида, который обеспечивает стабильность системы.

Следует отметить, что защитные средства в виде казеината аммония, заметно увеличивающие размеры частиц латекса, повышают и вязкость системы, так как уменьшается свободное пространство для движения частиц.

Добавление в латекс мыл в виде натронно-канифольного мыла и липинов способствует сохранению или увеличению степени гидратации или же увеличивает отрицательный заряд латексных частиц и тем самым не позволяет им слипаться, что повышает стабильность латексной системы.

В латекс можно также вводить кумарон-инденовую смолу, водную эмульсию канифоли, раствор канифоли в бензине, керосине. Введение этих добавок незначительно увеличивает липкость полученных клеев, однако эти добавки увеличивают адгезию клея к металлу и затрудняется его смывка с металлических частей машины.

В настоящее время в брошюровочно-переплетных цехах на ряде процессов уже нашли применение клеи на основе латекса СКС-30ШР.

Широко применяемый клей на основе латекса СКС-30ШР с введением костного клея рекомендуется изготавливать следующим образом.

В котел цилиндрической формы (соотношение диаметра котла к высоте 1,75:1) с водяной рубашкой загружается латекс, а затем при перемешивании механической мешалкой со скоростью 90 об/мин вводится предварительно приготовленный 60%-ный расплавленный костный клей, нагретый до 50—60°. Клей готовится в течение 4—6 час в зависимости от требуемой консистенции при температуре 70—80° [35].

Вводить сухой костный клей не следует, так как это приводит к образованию коагулюмов (свертыванию латекса) из-за неравномерного распределения костного клея. Поэтому приходится удлинять время варки и повышать температуру, для того чтобы расплавить костный клей.

Явление коагуляции вызывается двумя процессами: с одной стороны — изменением размера частиц латекса под влиянием костного клея, с другой стороны — расплавлением кост-

ного клея. Готовый латексный клей может быть неоднородным также из-за неполного расплавления костного клея. Латексные частицы не могут быть окружены равномерным слоем костного клея, поэтому они слипаются, так как в сухом виде костный клей мало реакционноспособен.

Если клей на основе латекса изготавливают без варки, образуется механическая смесь латекса и 60%-ного расплавленного костного клея; происходит первоначальное загустевание клея. Клей обладает малой клеящей силой. Кроме того, при хранении такого клея наблюдается отслаивание и образование серума, т. е. возникновение жидкой фазы.

Латексный клей, изготовленный по описанному выше режиму, может храниться в нержавеющей посуде длительное время (1—3 месяца). Рабочая температура клея комнатная.

Для уменьшения скорости высыхания в клей можно вводить 3—5% глицерина, а для уменьшения пенистости — керосин, терпинеол, молоко.

Латексный клей с введением 10 в. ч. 60%-ного костного клея применяют на следующих операциях:

- а) приклейке форзацев и иллюстраций механизированным способом и вручную;
- б) приклейке крайних тетрадей на ниткошвейной машине;
- в) приклейке каптала и бумаги вручную;
- г) крытье брошюр обложкой;
- д) вставке блоков в крышки вручную и на машинах «Родас»;
- е) изготовлении переплетных крышек при ручной и машинной намазке клеем ткани и бумаги;
- ж) вставке книжных блоков в полужесткую винилхлоридную крышку;
- з) изготовлении переплетов № 3.

*Смесь латексного клея с поливинилацетатной эмульсией* применяется для заклейки корешка сшитого книжного блока на блокозаклеечном станке. При изготовлении клея также необходимо следить, чтобы не происходило свертывания, не образовывались коагулюмы.

Вливать поливинилацетатную эмульсию в латексный клей следует медленно. Рецепт клея, %:

Латекс СКС-30 ШР . . . . .	20,0
Костный клей . . . . .	7,8
ПВАЭ . . . . .	20,0
Вода . . . . .	52,2

Рабочая температура клея комнатная.

Лучшие результаты при заклеивке корешка книжного блока дает клей, в который введено 20% поливинилацетатной эмульсии. Меньшее количество поливинилацетатной эмульсии приводит к расколу корешка книжного блока.

Недостатком латексного клея с введением 10 вес. частей 60%-ного костного клея является его малая липкость, поэтому его нельзя применять на механизированных процессах: на машине КД, БТГ.

Для повышения липкости можно приготовить клей на основе латекса с большим количеством костного клея, но при этом необходимо вводить в него мочевины.

Можно повысить липкость клея путем введения в него бензина. Однако в этом случае образуется не водный раствор клея, а клей с растворителем, т. е. происходит растворение каучука в бензине. Поэтому клей приобретает резкий запах, становится вредным, пенится. Приготовление такого клея очень сложно. При этом необходимо соблюдать правила техники безопасности, так как клей становится огнеопасным.

Латексные клеи могут применяться на крышкоделательных машинах КД при изготовлении переплетных крышек [16].

На машинах КД рекомендуется применять клей следующей рецептуры (%):

	Для бумажных обложек составных крышек № 5	Для цельноткане- вых крышек № 7 (ледерин, коленкор)
Латекс СКС-30 ШР . . . . .	32,2	30,2
Костный клей сухой . . . . .	30,2	39,2
Вода . . . . .	26,4	26,4
Мочевина . . . . .	1,9	1,9
Глицерин . . . . .	0,9	1,9
Терпинеол . . . . .	0,9	0,9

Клей готовится следующим образом. Вначале готовят 60%-ный костный клей. После его расплавления в него вводят при перемешивании мочевины. Все перемешивают. Затем в клей постепенно вводят латекс при перемешивании до получения однородной массы. Сливают клей, охлаждают до температуры 28—34° и добавляют необходимое количество терпинеола и глицерина. Рабочая температура клея 28—34°. На переплетный материал клей наносят тонким слоем. С рук и деталей машины клей смывается горячей водой. Он быстро сохнет, через 20 мин можно производить тиснение крышек. Клей может применяться как для темных, так и для светлых тонов переплетного материала. Применение этого клея позволяет экономить костный клей.

Для крытья брошюры обложкой на крытвенной машине КМО применяется клей следующей рецептуры (%):

Латекс СКС-30 ШР . . . . .	13,32
Костный клей сухой . . . . .	49,90
Вода . . . . .	36,78

Этот клей готовится таким же образом, как клей для КД.

Клей на основе латекса с казеинатом аммония и натронно-канифольным мылом, как указывалось выше, может храниться длительное время [38].

Рецептура клея для заклейки  
корешка, %

Латекс СКС-30 ШР . . . . .	57,0
Казеин кислотный . . . . .	3,4
Аммиак . . . . .	1,1
Канифоль . . . . .	1,7
Едкий натр . . . . .	0,4
Вода . . . . .	36,4

Клей может готовиться на том же оборудовании, что и латексный клей с костным клеем.

Для изготовления клея предварительно готовится 13%-ный раствор казеината аммония и 30%-ный раствор канифольного мыла.

Казеинат аммония готовят следующим образом. В котел загружают необходимое количество казеина, заливают водой и вводят аммиак. Затем при температуре 60—70° содержимое перемешивают при скорости вращения мешалки 60—90 об/мин.

Натронно-канифольное мыло приготавливают следующим образом. В котел наливают воду, добавляют необходимый по рецептуре едкий натр и подогревают до температуры 80° при перемешивании со скоростью 60 об/мин. Затем вводят небольшими порциями измельченную канифоль. Перемешивание производят до полного растворения канифоли. Изготовленное натронно-канифольное мыло может храниться в течение 2—3 месяцев и расходоваться по мере необходимости.

Для изготовления клея в котел загружают латекс СКС-30ШР, затем казеинат аммония и натронно-канифольное мыло. Варку клея производят при температуре 70—80° и перемешивании мешалкой со скоростью 90 об/мин в течение 2—3 час. Изготовление клея должно производиться при работе вытяжной вентиляции.

В случае хранения изготовленного клея не более 2—3 суток натронно-канифольное мыло можно не вводить.

Клей на основе латекса, казеината аммония и натронно-канифольного мыла можно хранить в стеклянной, эмалированной посуде в течение 1—2 месяцев при температуре не менее 15°. Рабочая вязкость клея 16—21 сек по вискозиметру ВЗ-4, сухой остаток 33—35%, рабочая температура комнатная. Время схватывания клея 10 сек. Разрывное усилие модельных блоков 300—340 г/см, склеивающая сила 136—150 г/см<sup>2</sup>.

Клей на основе латекса для заклейки корешка книжных блоков внедрен на ряде полиграфических предприятий.

При сушке блоков, заклеенных клеем, температура воздуха в сушильной установке должна быть 35—40°. Для уменьшения пенистости в клей вводится молоко, керосин, терпинеол.

При хранении блоков, заклеенных этим клеем, в течение 60 суток выявлено, что разрывное усилие не уменьшается, а увеличивается.

На ряде предприятий приготавливают клей на основе латекса путем прибавления латекса в казеиновый клей.

Полученный таким образом клей нестабилен. Рабочая температура клея 40°, так как при понижении температуры клей густеет. Хранить длительное время его нельзя, потому что он резко меняет свою вязкость.

Во ВНИИ полиграфической промышленности была проведена возможность заклеивания корешков книжных блоков,

Таблица

Изменение разрывного усилия книжного блока, изготовленного из разных сортов бумаги, в зависимости от вида клея

Бумага	Разрывное усилие блоков, г/см, заклеенных разными клеями:				
	Казеиновый	Костный	Поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ)	Смесь латексного клея с ПВА	Клей на основе латекса с казеинатом аммония и натронно-каниф. мылом
Типографская № 1 Сухонского ЦБК	131	200	736	111	330
Типографская № 1 Неманского ЦБК	Раскол	215	866	113	345
Типографская № 1 Вишерского ЦБК	131	213	880	157	330
Типографская № 2 Камского ЦБК	131	162	874	183	345
Мелов. двухсторонняя Корюковской фабрики	Раскол	Раскол	306	65	150
Мелов. двухсторонняя фабрики «Октябрь»	Раскол	Раскол	300	84	130

изготовленных из разных сортов бумаги, различными видами клея. В таблице показано разрывное усилие модельных блоков в зависимости от вида и сорта бумаги. Как видно из таблицы, разрывное усилие блоков, заклеенных клеем на основе латекса СКС-30ШР и казеината аммония и натронно-канифольного мыла, более высокое, чем у остальных видов клея, применяемых в промышленности (кроме поливинилацетатной эмульсии). Поэтому для заклейки корешка книжных блоков можно рекомендовать клей на основе латекса, казеината аммония и натронно-канифольного мыла и поливинилацетатную эмуль-

сию. Клей на основе латекса в настоящее время почти в 5 раз дешевле поливинилацетатной эмульсии.

Во ВНИИ полиграфической промышленности изучалось влияние времени хранения блоков, заклеенных разными видами клея, на изменение разрывного усиления блоков [39]. На рис. 2 показана зависимость разрывного усилия модельных блоков, заклеенных разными видами клея, от времени хранения. Выявлено, что разрывное усилие блоков, заклеенных костным клеем, в процессе хранения уменьшается. Разрывное усилие блоков, заклеенных клеем на основе латекса с костным клеем, поливинилацетатной эмульсией и клеем на основе латекса с казеинатом аммония, увеличивается с течением времени в незначительной степени.

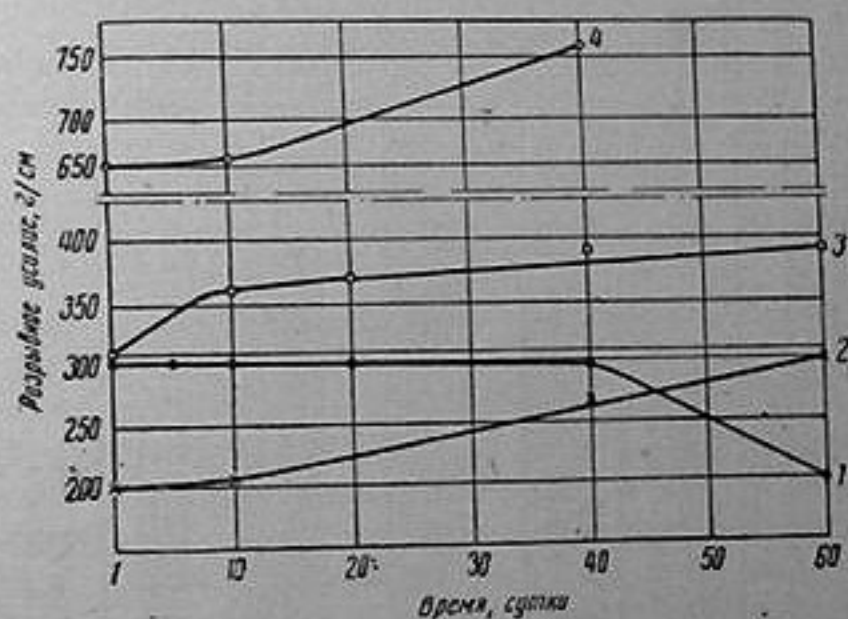


Рис. 2. Зависимость разрывного усилия модельных блоков, заклеенных разными видами клея, от времени хранения:

1 — костный клей, 2 — клей на основе латекса с костным клеем, 3 — клей на основе латекса с казеинатом аммония и натронно-канифольным мылом, 4 — поливинилацетатная эмульсия

Увеличение в клее на основе латекса количества казеината аммония и натронно-канифольного мыла позволяет увеличить его липкость и схватывающую способность и тем самым обеспечить его применение на блокообрабатывающем агрегате БТГ [22].

Рецептура клея для блокообрабатывающего агрегата БТГ (%):

Латекс СКС-30 ШР . . . . .	45,0
Едкий натр 5%-ный . . . . .	0,9
Казеинат аммония 34%-ный . . . . .	45,0
Натронно-канифольное мыло 23%-ное . . . . .	9,1

Клей можно хранить при комнатной температуре в течение 1—2 мес.

Консистенция готового клея при 20° 19—22 мм. Рабочая температура комнатная. С рук и деталей машины клей смывается горячей водой. Клей обладает большей склеивающей силой и высыхает в течение 13 мин, в то время как применяемый на секции приклейки бумаги 54%-ный костный клей высыхает в течение 90 мин. Клей такого состава может применяться также для изготовления переплетных крышек на машине КД.

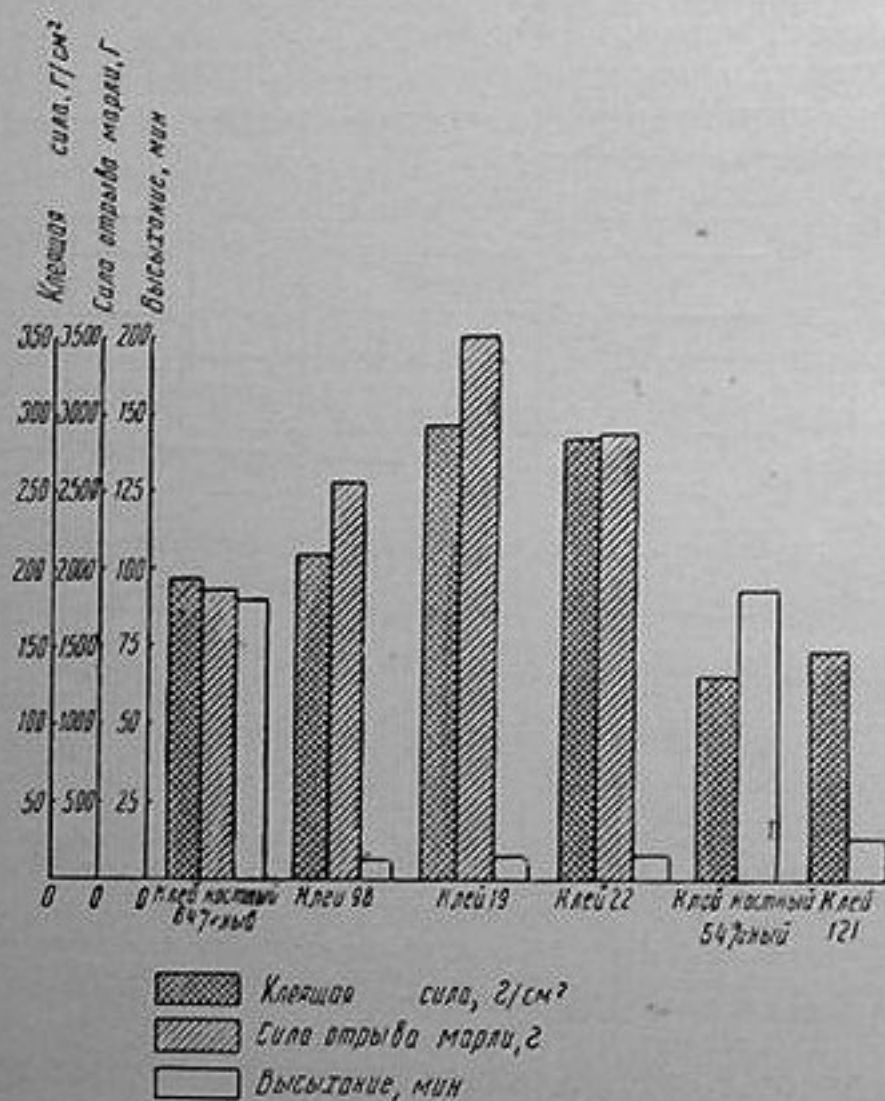


Рис. 3. Характеристика клеев по клеящей силе, силе отрыва марли от корешка книжного блока и времени высыхания: клей 98 — латекс, СКС-30 ШР, костный клей и мочевина; клей 19 — ПВАЭ, костный клей; клей 22 — ПВАЭ и Na-КМЦ; клей 121 — латекс СКС-30 ШР, казеинат аммония, натроино-канифольное мыло

На рис. 3 показана характеристика клеев, применяемых на машине БТГ на секциях приклейки марли и бумаги, по клеящей силе, силе отрыва марли и времени высыхания по сравнению с клеями на основе костного клея. Клей на основе латекса СКС-30 ШР (№ 121) на секции приклейки бумаги показы-



вает лучшие результаты, чем 54%-ный костный клей. Клей на основе латекса, мочевины и костного клея по своим клеящим свойствам выше, чем 64%-ный клей. Поливинилацетатная эмульсия с костным клеем и поливинилацетатная эмульсия с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы показывает по клеящей силе лучшие результаты. Однако 64%-ный костный клей обладает большей липкостью, чем клей на основе поливинилацетатной эмульсии.

Клеи на основе латекса СКС-30ШР получили большое распространение на полиграфических предприятиях в брошюровочно-переплетных цехах. Недостатком этих клеев является его пенистость на механизированных процессах.

ВНИИ полиграфической промышленности совместно с ВНИИ синтетического каучука разработал малопенящийся латекс СКС-50К, который проходит широкие производственные испытания [36, 41].

#### Полиамиды и суперполиамиды

Из аминокарбоновых кислот и других соединений (диамин, дикарбоновых кислот и др.), содержащих атмосферный азот, наряду с обычными составными группами жидких кислот получают очень стойкие прочные клеящие вещества: полиамиды, суперполиамиды и их разновидность — суперполиуретаны. Торговые марки: Игамид, Лиафол, Перлон, Нейлон.

Для получения клеящих веществ соответствующие диизоцианаты и полиоксисоединения растворяют в растворителе. Полученный таким образом раствор набрызгивают на склеиваемые детали, при этом происходит образование полиуретановых соединений либо при нормальной температуре, либо при нагревании примерно до 160°.

В качестве клея применяют диизоцианаты под названием Демодур и Демосфен. Эти соединения употребляют для склейки бумаги. Разработан клей под названием Полисталь. Скорость закрепления этого клея зависит от температуры.

Наиболее перспективными соединениями являются полиамиды.

К полиаидам относятся природные и синтетические полимеры: белки, полимерные амиды аминокарбоновых кислот, амиды полиакриловой и полиметакриловой кислот и др. Они содержат в составе основного звена амидную группу —  $\text{CONH}_2$  или  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Если цепь макромолекулы построена из атомов углерода, а амидные группы находятся в боковых цепях, то такие полиамиды называются карбоцепными; если же амидные группы расположены в основной цепи макромолекулы, то полиамиды называются гетероцепными.

В качестве основного сырья для производства полиамидов применяются аминокислоты (аминокапроновая, аминокундека-

новая и аминоксантовая), диамины (гексаметилендиамина) и диоксикислоты (адипиновая и себациновая).

Полиамиды могут быть получены двумя путями: взаимодействием аминокислот или их лактамов и взаимодействием двух основных органических кислот и диаминов. Полиамиды получают методами конденсации дифункциональных исходных компонентов, содержащих аминную  $\text{NH}_2$  и карбоксильную  $\text{COOH}$  группы.

Полиамиды представляют собой твердые роговидные непрозрачные кристаллические вещества, плавящиеся в узком температурном интервале.

Если в молекуле полиамида в  $\text{NH}_2$  — группе полностью или частично заместить водород метильными, этильными или другими группами, то пропорционально замещению и величине группы снижается температура плавления и уменьшается способность к кристаллизации.

В зависимости от строения исходных веществ можно получить циклические и линейные продукты. Кроме того, могут быть получены так называемые сополиконденсаты (смешанные полиамиды). Это продукты высокого молекулярного веса, изготовленные из смесей различных реагентов, например, полиамид из смеси капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина или из смеси адипиновой и себациновой кислот и гексаметилендиамина и т. п. При совместной поликонденсации полимеры состоят из смешанных звеньев, что нарушает регулярность строения полиамида. А это влияет на физико-механические свойства полимеров: снижается температура плавления, увеличивается растворимость в полярных растворителях и т. п.

Сополиконденсаты или так называемые смешанные полиамиды применяются как пленочные материалы, покрытия по дереву, клеи и т. д. Они легко совмещаются с пластификаторами, пигментами, красителями и стабилизаторами.

Для клеев представляют интерес низкомолекулярные смолы с невысокой температурой плавления.

Во ВНИИ полиграфической промышленности в качестве клеящих веществ для бесшвейного скрепления корешка книжного блока были испытаны смешанные полиамиды: № 54, полученный поликонденсацией капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, и № 548, полученный конденсацией капролактама, себациновой кислоты и гексаметилендиамина, растворенных в спирто-водной смеси. Клеевая пленка этих растворов после высыхания дает значительную усадку, что приводит к изменению формы корешка книжного блока и снижению прочности скрепления [13, 24].

Применение метилполполиамидного клея позволило устранить эти недостатки.

Метилполполиамиды получают путем обработки полиамидов формальдегидом. Они обладают большей адгезией к материалам, чем полиамиды, при сохранении таких свойств полиамидов, как высокая механическая прочность и др. Высокая адгезия метилполполиамидов ко многим материалам объясняется введением полярных метилольных групп в макромолекулу полиамида. В зависимости от количества введенного в полиамид формальдегида, от типа полиамида и от модификации метилполполиамида другими смолами можно получить разнообразные продукты.

Метилполполиамидный клей ПФЭ-2/10 представляет собой 25—30%-ный спирто-водный раствор полимера вязкостью 20—60 *спз*. Клей обладает хорошей адгезией ко многим материалам. Склеивание метилполполиамидным клеем можно производить при комнатной и повышенной температурах. Пленка клея устойчива в течение длительного времени эксплуатации. Кроме того, пленка клея эластична при пониженных температурах (минус 25°).

Метилполполиамидный клей был рекомендован ВНИИ полиграфической промышленности для бесшвейного скрепления книжных блоков [13, 24]. В настоящее время он применяется для изготовления географических атласов без шитья. Метилполполиамидный клей обеспечивает необходимое количество клеевого скрепления книжных блоков.

Однако при использовании полиамидных и метилполполиамидных смол в виде спирто-водных растворов существенно затрудняется механизация операции из-за длительной сушки клеевого слоя и необходимости двух-трехкратной промазки корешка клеем для обеспечения высокой прочности скрепления.

#### Клеи на основе акриловых смол

Эфиры акриловой кислоты представляют собой соединения акриловой и метакриловой кислот со спиртами. Обе кислоты относятся к виниловым соединениям, их получают из ацетилена. Из них изготавливают быстросохнущие клеящие вещества в виде растворов и дисперсий.

За рубежом эфиры акриловой кислоты известны в продаже под названием Акронал и Плексигум; они обладают высокими клеящими свойствами и растворимы в воде.

Среди веществ, получаемых из акриловой кислоты, а также ее продуктов смешанной полимеризации имеется целый ряд растворимых в воде клеящих веществ под следующими торговыми названиями [21]: Коллакрод, Латеколл, Рохагит, Плексилайм и различные марки Плексигума. Все они легко растворяются в щелочных растворах и образуют клеящие пе-

щества с величиной рН от 8 до 11. При употреблении эти клеи нейтрализуют кислотой. Такие клеящие вещества могут быть использованы в качестве конторских клеев, для проклейки бумаги и гуммирования и приклейки этикеток. Коллакрол N можно соединять с животным клеем.

Обычно растворимая в воде акриловая смола используется в виде добавки к животному клею и крахмальным клеям; при этом клеящее вещество становится более вязким и клейким [47].

Акриловые смолы при добавлении в Оппанолы, Игевины и Мовилиты обеспечивают стабильную эмульсию, действуя, как защитные коллоиды. Наиболее важными из ряда акриловой кислоты являются дисперсии эфира полиакриловой кислоты, например Акронал I, II, IV; Плексигум KD и Плекстол-D.

Для загущения дисперсий добавляют тилозу, но при этом снижается устойчивость дисперсии к воде.

Клеи на основе акриловых смол показали хорошие результаты. Их применяют для бесшвейного крепления книжных блоков. Они представляют собой полимеры акриловой кислоты ( $\text{CH}_2 - \text{CHCOOH}$ ), его гомологов, эфиров и нитрилов. В качестве растворителя полимеров применяют ацетон, бензол, толуол. В виде эмульсий применяют эфир полиметакриловой кислоты (метилметакрилат), диспергированный в воде (Плестоль), и сополимеры метилового метакрилата с этиловым, либо бутиловым акрилатом [29].

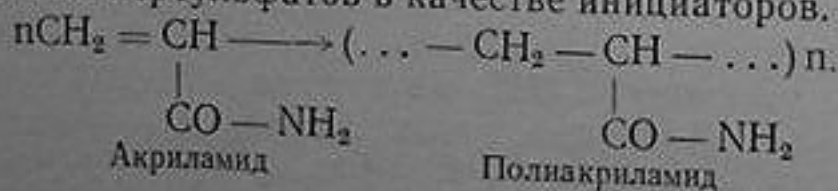
Сополимер акрилового и метакрилового эфиров обладает эластичной пленкой и значительно большей адгезией, чем адгезия полимеров отдельно взятых обеих кислот.

Акриловый клей применяют также как добавку в натуральные клеи, весьма существенно увеличивающую их эластичность, особенно при механизированном процессе. Однако полученные таким образом клеи требуют установки сушильного устройства для ускорения сушки [21].

В Советском Союзе в последнее время некоторые полиграфические предприятия для вставки книжных блоков в переплетные крышки применяют полиакриламид в смеси с латексом, крахмалом и др. [42, 43].

Полиакриламид выпускается в виде 8%-ного водного раствора, который представляет собой гелеобразную массу и отличается высокой вязкостью.

Полиакриламид получают термической полимеризацией акриламида в водных растворах с применением органических перекисей или персульфатов в качестве инициаторов.



### Другие клеящие вещества

**Бутиленовые клеящие вещества.** В качестве клеящих веществ применяют изобутилены. За рубежом они поступают в продажу под названием Оппанол [21].

Оппаноловые клеи представляют собой полимеризованные изобутилены. Они применяются растворенными в органических растворителях.

В зависимости от условий их образования и чистоты исходного продукта образуются полимеры с разным молекулярным весом (как жидкие, так и твердые вещества). Несмотря на то, что Оппанолы каучукоподобные по своей природе, они не вулканизируются; они растворяются в бензине; минеральных маслах, бензоле, толуоле, скипидаре и т. д., не растворяются в спиртах, кетонах и эфирах. Лучшим растворителем является бензин; при растворении в нем получают растворы низкой вязкости.

Оппанолы с низкой степенью полимеризации отличаются очень высокой адгезией при низкой когезии, но когда степень полимеризации увеличивается, когезия повышается.

Оппанолы выпускаются нескольких типов, например, Оппанол В также, как и каучук, дает эластичные клеящие пленки, обладающие очень высокой устойчивостью по отношению к воздействию воды и низкой температуры и к воздействию тропического климата.

Оппанол С, внешне похожий на Оппанол В, отличается лучшей растворимостью и совмещаемостью с другими синтетическими продуктами. Для повышения адгезии Оппанола С его можно смешивать с Игевинами и получать клеящие вещества, устойчивые к разведенным кислотам и щелочам.

Сообщается [21], что из Оппанола В со средней степенью полимеризации можно получить клеи, подобные латексам, превосходящие их по эластичности и устойчивости к воде и низким температурам.

Оппаноловый клей стоек к воздействию влаги, пленка клея эластична. До температуры 100° клей не меняет своих свойств, при температуре 180—200° размягчается, а при температуре 350—400° распадается.

Оппаноловый клей можно смешивать с натуральными и синтетическими клеями. В Чехословакии в качестве клея нашли применение Оппанол В-15 и В-50 в виде раствора или эмульсии. Испытания оппанолового клея для заклейки книжного блока без шитья дали положительные результаты. Оппаноловый клей может быть применен для склейки покрытых воском поверхностей, а также парафинированной бумаги.

Оппаноловые клеи могут использоваться в виде растворов и эмульсий, а также в сочетании с производными каучука и целлюлозы и с виниловыми соединениями [44, 45, 46].

**Клей на основе полиэтиленового гликоля.** В качестве клея применяют высшие полиэтиленовые гликоли (полиоксиэтиленовые гликоли) с общей формулой  $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{O} - \text{O}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$  образуют группу полупродуктов в твердом или жидком состоянии в зависимости от коэффициента « $x$ » содержания полиэтиленовых гликолей. Полиэтиленовые гликоли растворяются в воде.

В Чехословакии для переплетных процессов применяется полиэтиленгликоль под названием Абонон, представляющий собой бесцветную прозрачную жидкость, растворимую в воде и глицерине [29]. Этот клей быстро сохнет, образуя эластичную пленку. Применение клея для склеивания книг без шитья дало положительные результаты.

Твердые полиэтиленовые гликоли применяют в качестве пластификаторов для казеиновых, мочевино-формальдегидных, фенолформальдегидных клеев.

**Кумароновая смола.** Кумароновые смолы содержатся в каменноугольной смоле. Продукты полимеризации кумарона и индена, особенно в сочетании с каучуком, обладают высокой клеящей силой. Их можно применять с наполнителями, такими как асбест, древесная мука, каолин. Эмульсии кумарон-инденовых смол с казеином и альбумином рекомендуют как добавки к клею, но для переплетных клеев они не нашли применения [21].

**Фенольная смола (бакелит).** Фенол, крезол и ксиленол являются отходами, получаемыми при коксовании каменного угля. Эти вещества смешивают с формальдегидом в присутствии щелочи под давлением, при этом конденсируется фенольная смола. В зависимости от назначения и вида используемой щелочи (едкий натр или аммиак) и длительности конденсации можно получать молекулы различной величины, которые различаются по растворимости в воде и вязкости растворов.

Жидкая смола называется резольной (состояние *A*). Жидкая смола под воздействием нагревания переходит через стадию резитоловой смолы (состояние *B*) в неплавкое состояние *C* так называемой смолы «резит». Этот процесс называют затвердеванием [47].

Имеются литературные данные о применении растворимого резола для заклейки корешка книжного блока, затвердевающего при нагревании [21].

**Карбамидные смолы.** Карбамидные смолы получают синтетическим путем из азота воздуха, водорода и двуокиси углерода. Среди карбамидных смол встречаются растворимые в воде соединения, поступающие в продажу в виде порошка. Под влиянием кислых катализаторов они переходят в нерастворимые в воде соединения. Эти клеящие вещества могут быть использованы также в качестве веществ, стимулирующих

щих затвердевание в холодном состоянии или при нагревании. Известны немецкие карбамидные смолы Каурит и Каурит НК [21]. К этому типу относятся клеи, выпускаемые в СССР на основе мочевино-формальдегидных и меламино-мочевино-формальдегидных смол.

Меламин получают из карбамидной смолы. Путем конденсации меламина с формальдегидом получают меламиновые клеи, из которых многие являются растворимыми в воде. Эти клеи могут применяться при добавлении отвердителей. Известна смола Прессаль типа меламино-формальдегидной смолы, которую применяют для плоской склейки [21].

Проведенные ВНИИ полиграфической промышленности работы [39] показали возможность применения меламино-мочевино-формальдегидной смолы при сочетании ее с картофельным крахмалом и определенным отвердителем на операции вставки книжных блоков в переплетные крышки.

Силиконы. Синтетические вещества на основе кремния могут быть использованы как клеящие вещества в комбинации с эфирами полиакриловой кислоты. В настоящее время исследуется возможность применения этих веществ в качестве клея для переплетных работ.

#### Клеевая лента, термопленки, термоклеи

Применение клеевой ленты со слоем синтетического клеящего вещества имеет большие перспективы для переплетных процессов.

Для изготовления клеевой фанеры применяют клеевые ленты на бумажной основе, пропитанной слоем фенольной смолы. При прессовании с нагревом клей затвердевает и получается нерастворимая и устойчивая к воде склейка.

Подобные клеевые ленты изготавливают также на основе карбамидной меламиновой смолы и выпускают под различными торговыми марками: Хольсдорф и др.

Для приклейки переплетных крышек клеевые ленты изготавливают набрызгиванием клеящего вещества на бумагу в виде узкой полосы и затем отдельные листы приклеивают при нагреве. По этому способу может быть «сварен» также и целый книжный блок.

Для этой цели наиболее пригодны поливинилхлоридные клеящие вещества. Можно также получать клеевые пленки на основе Игевина и нитроцеллюлозы. Для изготовления клеевых лент применяют полимерные синтетические вещества типа Игетекса и Оппанола [44]. Используются также продукты смешанной полимеризации эфира акриловой кислоты и поливинилового эфира, а также их соединения с нитроцеллюлозой [29].

Для упаковки могут применяться клеевые ленты с клеевым слоем на основе поливинилового эфира в сочетании с целлюлозным эфиром или искусственными смолами. Для приклеивания географических карт используют специальную липкую ткань Лукапус. Для фотомонтажа применяется липкая лента из поливинилацетата.

За рубежом и в СССР проводятся изыскания термоклеев для брошюровочно-переплетных процессов. Некоторые из них применяются в промышленности.

Для бесшвейного скрепления книг применяют винилитовый быстросохнущий клей, обладающий значительной прочностью и эластичностью пленки [48].

Во ВНИИ полиграфической промышленности разработан способ изготовления книг без шитья с применением проклейки обрезанного блока спиртовым раствором полиамидной смолы ПФЭ 2/10 с последующей припрессовкой полиамидной пленки № 54/21 при нагревании [13, 24].

Термопластичные переплетные клеи, разработанные исследовательской лабораторией фирмы «Дюпон» (США), используются для переплета брошюр, выпускаемых бесшвейным способом, журналов и ряда других изданий, в том числе карманных изданий [49].

Термоклей представляет собой при обычной температуре эластичную массу. При нагреве от 120 до 180° он размягчается и превращается в вязкую жидкость. В этих условиях его наносят на корешок блока, при охлаждении до комнатной температуры он схватывает и затвердевает, превращаясь в твердую прочную пленку.

Клей не содержит воды и других растворителей, благодаря этому схватывание происходит быстро, в течение всего лишь нескольких секунд. Клеевая пленка скрепляет отдельные листы между собой, а также служит для скрепления обложки с блоком. Пленка не разрушается при многократном перегибании книги.

Клей фирмы «Дюпон» используется не только для бесшвейного скрепления, но и для крытья мягкой обложкой журналов и брошюр.

Термопластичные клеи находят все большее применение, потому что они обеспечивают более высокое качество изготовления книг при низкой стоимости, несмотря на то, что стоимость термоклей значительно выше стоимости животного клея. Это происходит благодаря тому, что термопластичный клей быстро схватывает, чем обеспечивается резкое (почти в два раза) повышение производительности ряда переплетных машин, а также возможность создания непрерывного поточного процесса, начиная от подборки тетрадей и кончая отправкой готовой продукции. При этом экономятся значительные



производственные площади промежуточных складов полуфабрикатов. Повышается долговечность книги, клеевая пленка не стареет и сохраняет свои свойства длительное время.

Фирмы «Шеридан» и «Декстер» (США) изготавливают машины, приспособленные для применения термоклеев. Клеевой аппарат должен иметь обогрев, обеспечивающий поддержание температуры в пределах 120—180° и быть установлен как можно ближе к секции приклейки обложки.

Сообщается о термоклее Термогрин [50], выпускаемом американской фирмой. Клей поступает в продажу в виде ленты, намотанной на бобину. Клей используется для автоматической упаковки изделий в бумагу и картон. Он обладает многими преимуществами, главным из которых является его почти мгновенное схватывание. Кроме того, в отличие от жидких клеящих веществ, термоклей не требует специальной подготовки склеиваемых деталей или отделки.

ВНИИ полиграфической промышленности предложено применять термопластичный клей не в виде расплава, который наносится на корешок блока в машине, а в виде пленки, нанесенной предварительно на подложку [24]. Был разработан технологический процесс бесшвейного скрепления корешка книжного блока путем припрессовки к корешку и форзацам блока такого корешкового материала с пленкой полимера.

Этот способ при механизации операции позволяет получить высокопрочные книги и брошюры и является базой для дальнейших разработок технологии изготовления книг без шитья.

#### ТРЕБОВАНИЯ К КЛЕЮ ДЛЯ БРОШЮРОВОЧНО-ПЕРЕПЛЕТНЫХ РАБОТ

Предъявляемые к клею требования зависят от того процесса, для которого он предназначен [9, 11—13, 25, 51].

Для склеивания конкретного материала и получения необходимого характера склейки требуются клеящие вещества с определенными свойствами.

*Клей для склеивания бумаги* должен удовлетворять следующим требованиям:

- а) не вызывать пожелтения белой бумаги или изменения цвета окрашенной бумаги;
- б) быть нейтральным;
- в) легко наноситься кистью и свободно вытекать из крапа клеевого резервуара клеемазальной машины;
- г) наноситься на бумагу тонким ровным слоем;
- д) иметь достаточную липкость для схватывания загибов бумажной обложки и прочно приклеивать ее к картону;

е) не вызывать образования пузырей и морщин при крытье переплетных крышек бумажной обложкой.

*Клей для крытья крышек коленкором, коленкором, коленкором и других работ с коленкором должен удовлетворять следующим техническим требованиям:*

а) легко наноситься кистью на коленкор и легко вытекать из клеевого резервуара клеемазальной машины, ложиться на коленкор ровным слоем;

б) при загибании краев коленкора сохранять липкость в течение примерно 10 мин и прочно схватывать загнутые края коленкора;

в) не промачивать (пробивать) коленкор насквозь, не портить тиснения коленкора, не вызывать сильного коробления коленкора;

г) допускать передвижение отстала, наложенного на слой клея, чтобы можно было приклеить отстав в правильном положении;

д) не вызывать образования морщин, пузырей и неровностей на поверхности переплетных крышек;

е) не пениться, не иметь неприятного запаха;

ж) в случае применения для склеивания на крышкоделательной машине обладать липкостью для быстрого и прочного приклеивания загибов коленкора.

*Клей для работ с ледерином* должен удовлетворять тем же требованиям, что и клей для работ с коленкором, но ввиду большой упругости ледерина иметь большую липкость и более высокую концентрацию, чем клей для работ с коленкором.

*Клей для заклейки корешков книжных блоков* должен обеспечивать прочную заклею корешка. Он должен удовлетворять следующим требованиям:

а) легко наноситься на корешок книжного блока тонким ровным слоем и проникать между тетрадями на 1—2 мм;

б) высыхать на корешке при комнатной температуре за максимально короткое время;

в) не трескаться и не осыпаться при круглении и кашировании корешка блока;

г) быть слабощелочным, слабокислым или нейтральным.

Пленка клея на корешке должна быть эластичной и растягиваться при раскрытии блока и при многократном сильном изгибе корешка блока. При раскрытии книги не должно быть трещин и специфического звука (хруста).

Тетради должны быть склеены по месту их соприкосновения.

В местах прокола тетрадей швейными иглами не должно быть пятен от клея.

*Клей для приклейки каптала* должен иметь эластичную пленку. Клей должен обладать высокой липкостью, достаточ-

ной для удерживания каптала, сохранять ее в течение 4—5 мин и прочно приклеивать каптал к корешку книжного блока.

*Клей для крышкоделательных и блокообрабатывающих машин и машин для крытья брошюр обложкой* должен обладать высокой липкостью, так как с момента нанесения клея до склейки проходит лишь несколько секунд и переплетный материал не успевает увлажниться и потерять свою упругость, а в двух последних машинах клей должен удерживать некоторое время на весу полоски марли или бумаги, или обложку [15].

Время от нанесения клея на корешок книжного блока до приклеивания бумаги или марки на блокообрабатывающем агрегате и время от нанесения клея на корешок брошюры до приклейки обложки на крытвенной машине КМО равно 3—4 сек.

Время от нанесения клея на переплетный материал на крышкоделательных машинах КД до приклейки загибов переплетной крышки составляет 30 сек. Применяемые на этих машинах рабочие растворы костного клея 54 и 64%-ной концентрации удовлетворяют по липкости необходимым требованиям.

#### МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ РАБОЧИХ СВОЙСТВ КЛЕЯ

Существует значительное количество методов, характеризующих рабочие свойства клея, предназначенного для переплетно-брошюровочных работ. Рассмотрим некоторые из них.

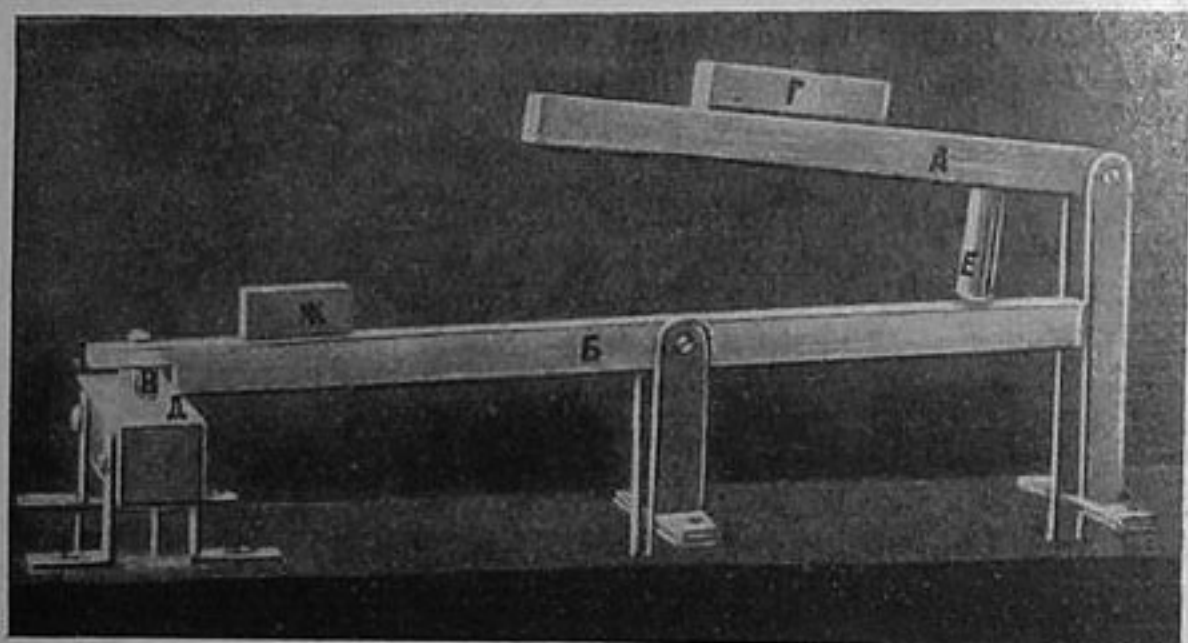
В США фирма «Дюпон» контролирует прочность склейки блоков без шитья, определяя разрывное усилие, необходимое для вырыва листа [49].

В Англии в институте ПАТРА свойства клеев на водной основе (крахмального, декстринового, поливинилацетатной эмульсии, на основе синтетического латекса) характеризуют измерением времени схватывания [52]. Простейший метод заключается в нанесении капли клея между двумя листами картона или бумаги, которые прижимают вручную друг к другу и затем сдвигают до тех пор, пока они не склеиваются. Другой способ состоит в нанесении слоя клея равномерной толщины на бумагу или картон, наложении нескольких полосок на клей и последовательном отрыве этих полосок через определенный интервал времени до тех пор, пока не произойдет разрыва по волокну. При всех этих испытаниях все переменные учитываются не полностью, так как не определяется время их действия.

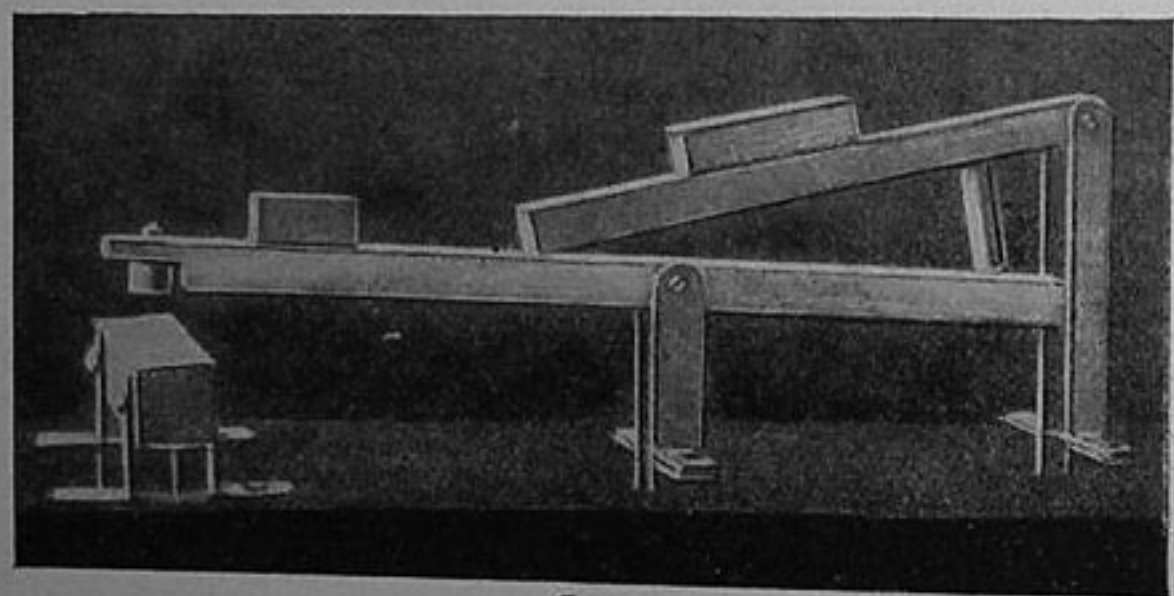
Существует видоизмененный вариант этого метода, при ко-

тором силу отрыва полоски от картона измеряют тензометром. Прибор регистрирует возрастание усилия отрыва от времени.

На рис. 4 показан принцип работы тензометра. В этом приборе упрощен контроль этих переменных и сокращено время испытания.



*а*



*б*

Рис. 4. Принцип работы прибора для измерения схватывания: *а* — клей находится в жидком состоянии, *б* — произошло схватывание.

Рычаг *Б* (рис. 4, *а*) вращается вокруг своей центральной точки. На его конце укреплен на шарнире свободно вращающийся цилиндр *В*. К цилиндру двухсторонней липкой лентой

прикрепляется диск картона. Получают клеевое скрепление, отпуская цилиндр, который падает в пленку клея, находящегося на клеевой площадке *Д*. Склейка производится под давлением, создаваемым грузом. Через определенный интервал времени освобождают рычаг *А*, шарнирно закрепленный у одного конца. Рычаг *А* падает и передает усилие через стержень *Е* нижерасположенному рычагу. В результате к клеевому скреплению прилагается определенное усилие отрыва. Если склейка не разрушается, то это означает, что склеивание происходит за время, меньшее данного интервала, и выдерживает данное усилие. Давление, под которым производится склеивание, и усилие отрыва могут регулироваться путем перемещения грузов *Г* и *Ж*.

На рис. 4, б произошло схватывание, на рис. 4, а клей все еще находится в жидком состоянии.

Прибор (рис. 5) состоит из серии одинаковых рычагов. Вращающиеся цилиндры, на которых закрепляются образцы, находятся на клеевой площадке. Устройство для нанесения



Рис. 5. Общий вид прибора для определения времени схватывания

клея, состоящее из резервуара и выпускного отверстия с укрепленным эксцентриком, перемещается на площадке слева направо. Перемещение происходит автоматически с постоянной скоростью. Клеевой аппарат приводится в движение гай-

кой, перемещающейся по винту, расположенному под клеевой площадкой. Эксцентрик приподнимает вращающиеся цилиндры над клеевой площадкой, после чего они падают в свежена-несенную каплю клея.

В ГДР Э. Рупп [9] характеризует рабочие свойства клея разрывным усилием и клеящей силой.

Во ВНИИ полиграфической промышленности [13, 14, 53] разработаны методы определения рабочих свойств клея, характеризующие пригодность клея для производственных операций.

*Клеящая сила* испытуемого клея на отрыв определяется прочностью склейки двух ледериновых полосок путем замера усилия разрыва их на динамометре РБМ-30 при нагружении с постоянной скоростью (120 мм/мин).

*Пригодность рабочего раствора клея для заклейки корешка книжного блока* определяется усилием разрыва модельного блока на стыке двух тетрадей на динамометре РМБ-30М.

*Время загона*, т. е. свойство клея не терять липкости в течение определенного времени, определяется для установления пригодности клея для изготовления переплетных крышек механизированным способом на машинах типа КД. Оно определяется временем схватывания переплетного материала с картоном.

*Время схватывания* определяют приобретением склейкой достаточной прочности после контакта склеиваемых материалов в зависимости от применяемых грузов.

*Вязкость клея* определяется временем истечения клея через отверстие в кружке ВМС, в вискозиметре ВЗ-4 и ВЗ-7 при 20° и выражается в секундах.

*Консистенция рабочего раствора клея* определяется раздавливанием капли определенного объема между двумя плоскопараллельными стеклами.

*Тиксотропность* определяется измерением исходной вязкости или консистенции клея и последующим их изменением через определенные промежутки времени после перемешивания клея механической мешалкой со скоростью 90 об/мин.

*Время скольжения* определяет пригодность клея для вставки книжных блоков в переплетные крышки. Мерой скольжения является время контакта форзацной бумаги с картоном, после которого разрыв склейки происходит по волокнам форзацной бумаги.

*Высыхание клея* определяется по времени, необходимому для достижения постоянного веса клея при взвешивании на торсионных весах.

*Реакция среды клея* определяется в 1%-ном растворе клея потенциометрическим методом с помощью стеклянного электрода. Наличие щелочи определяется титрованием.

Некоторые рекомендации при работе с синтетическими клеями. Для смывки латексного клея с рук рекомендуется эмульсия следующего состава [14]:

Керосин . . . . .	8,5 л
Вода . . . . .	0,5 л
Аммиак 25%-ный . . . . .	50,0 г
Олеиновая кислота . . . . .	30,0 г

При работе с синтетическими клеями можно пользоваться для защиты рук биологическими перчатками, применяемыми в ряде типографий, следующего состава (%):

Казеин . . . . .	12,7
Аммиак 25%-ный . . . . .	1,92
Глицерин х/ч . . . . .	12,70
Этиловый спирт гидролизный или сырец . . . . .	36,18
Вода дистиллированная . . . . .	36,41

\* \* \*

Работы по созданию высокопрочных экономичных синтетических клеев должны быть продолжены.

Необходимо проводить широкие изыскания по замене животных и растительных добавок, применяемых в клеях на синтетической основе.

Наиболее важной задачей совершенствования клеев для брошюровочно-переплетных процессов является разработка быстросохнущего клея на синтетической основе для механизированных процессов с целью ускорения сушки, обеспечения прочности склейки и создания условий для автоматизации и механизации операций. Все это позволит повысить прочность книги и улучшить ее внешний вид.

Перспективными работами в области быстросохнущих клеев являются разработка термоклеев, термопленок и клеевых покрытий, нанесенных на переплетные материалы, которые приклеиваются под давлением и при нагревании или при смачивании и под давлением.

Во ВНИИ полиграфической промышленности проводятся исследования по созданию таких материалов. Применение их приведет к созданию новой совершенной технологии изготовления книжной продукции с сокращенным производственным циклом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Bain, «Adhesive Research Committee Reports Office», London, 1922, 1926, 1932.
2. M. D. Bancroft, Applied Colloid Chemistry, «Mc. Grow—Hill», New York, 1926, 81.
3. N. A. de Brugue, «Aircraft Eng.», 16, 115 (1944); 18, 1 (1947).
4. A. D. McLaren, C. H. Hofrichter.—«Paper Trade J.», 125, 19, 96 (1947).
5. A. D. McLaren, Symposium «Adhesion and Adhesives», «John Wiley & Sons», New York, 1954.
6. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, изд. АН СССР, М., 1949.
7. В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, — ДАН СССР, 88, 77, 1953.
8. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, М., 1960.
9. Э. Рупп, Процессы склеивания и прилипания (пер. с немецкого), «Искусство», М., 1958.
10. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, изд. «Химия», М., 1964.
11. Н. А. Спасский, Клей для переплетных работ, «Искусство», 1953.
12. О. Б. Купцова, С. А. Кизбер и др., Разработка технологических режимов изготовления книг с применением синтетического клея. Отчет по теме ВНИИ полиграфической промышленности. М., 1956 (рукопись).
13. Кизбер С. А. Синтетические виды клея в полиграфической промышленности и новые методы их испытаний, в сб. «Лаборатория в борьбе за технический прогресс», НТО, М., 1958.
14. Технологические инструкции по приготовлению рабочих растворов клея, по изготовлению и эксплуатации красочных валиков, «Искусство», М., 1963.
15. «Papier und Druck», 1962, Nr. 9, 134.
16. С. А. Кизбер, Изыскание и разработка рецептур быстросохнущего клея для крышкоделательных машин типа КД и крытвенных машин типа КМО. Отчет по теме ВНИИ полиграфической промышленности. М., 1962 (рукопись).
17. «France Graphique», 1964, n° 213, 75—78.
18. «Adhäsion» № 3, 1959.
19. «Graphische Woche», 1964, 10 Apr., Nr. 10, 349—354.
20. Поливинилацетатные эмульсии. ГНИПП, Л., 1959.
21. E. Rupp, «Die Klebstoffe für Buchbinderei und Papierverarbeitung», Verlag von W. Knapp, Halle (Saale), 1951.
22. С. А. Кизбер, Изыскание синтетического быстросохнущего клея для агрегата БТГ. Отчет по теме ВНИИ полиграфической промышленности. М., 1964 (рукопись).
23. О. Б. Купцова, С. А. Кизбер, Клей для заклейки корешка сшитого книжного блока.— журн. «Полиграфия», № 10, 1964.
24. К. М. Биткова, Клей для бесшвейного скрепления книжных блоков. Труды, т. 16, вып. 1, ВНИИ полиграфической промышленности, М., 1965.
25. С. А. Кизбер, Подбор клея на синтетической основе для механизированной вставки блоков в переплетные крышки на машине В-2. Отчет по теме ВНИИ полиграфической промышленности, М., 1965 (рукопись).
26. А. Ф. Ярыгин, Т. Н. Назарова — журн. «Полиграфическое производство», 1963, № 3, 26.
27. О. Б. Купцова, Л. П. Тихонова, Переплеты из пластмассы, ВНИИПП, М., 1960.
28. «Polygraph», 1965, 20. Febr., Nr. 4, 229—232.
29. «Poligrafica», 1956, Nr. 4—5, 12.—16.



кой, перемещающейся по винту, расположенному под клеевой площадкой. Эксцентрик приподнимает вращающиеся цилиндры над клеевой площадкой, после чего они падают в свежена-несенную каплю клея.

В ГДР Э. Рупп [9] характеризует рабочие свойства клея разрывным усилием и клеящей силой.

Во ВНИИ полиграфической промышленности [13, 14, 53] разработаны методы определения рабочих свойств клея, характеризующие пригодность клея для производственных операций.

*Клеящая сила* испытуемого клея на отрыв определяется прочностью склейки двух ледериновых полосок путем замера усилия разрыва их на динамометре РБМ-30 при нагружении с постоянной скоростью (120 мм/мин).

*Пригодность рабочего раствора клея для заклейки корешка книжного блока* определяется усилием разрыва модельного блока на стыке двух тетрадей на динамометре РМБ-30М.

*Время загона*, т. е. свойство клея не терять липкости в течение определенного времени, определяется для установления пригодности клея для изготовления переплетных крышек механизированным способом на машинах типа КД. Оно определяется временем схватывания переплетного материала с картоном.

*Время схватывания* определяют приобретением склейкой достаточной прочности после контакта склеиваемых материалов в зависимости от применяемых грузов.

*Вязкость клея* определяется временем истечения клея через отверстие в кружке ВМС, в вискозиметре ВЗ-4 и ВЗ-7 при 20° и выражается в секундах.

*Консистенция рабочего раствора клея* определяется раздавливанием капли определенного объема между двумя плоскопараллельными стеклами.

*Тиксотропность* определяется измерением исходной вязкости или консистенции клея и последующим их изменением через определенные промежутки времени после перемешивания клея механической мешалкой со скоростью 90 об/мин.

*Время скольжения* определяет пригодность клея для вставки книжных блоков в переплетные крышки. Мерой скольжения является время контакта форзацной бумаги с картоном, после которого разрыв склейки происходит по волокнам форзацной бумаги.

*Высыхание клея* определяется по времени, необходимому для достижения постоянного веса клея при взвешивании на торсионных весах.

*Реакция среды клея* определяется в 1%-ном растворе клея потенциометрическим методом с помощью стеклянного электрода. Наличие щелочи определяется титрованием.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
Введение .....	3
Применяемые клеящие вещества .....	5
Клеящие вещества животного происхождения .....	8
Клеящие вещества растительного происхождения .....	10
Синтетические клеящие вещества .....	12
Целлюлозные клеящие вещества .....	14
Поливиниловые смолы .....	16
Каучуковые клеящие вещества .....	25
Полиамиды и суперполиамиды .....	39
Клеи на основе акриловых смол .....	41
Другие клеящие вещества .....	43
Клеевая лента, термоленки, термоклей .....	45
Требования к клеям для брошюровочно-переплетных работ .....	47
Методы испытания рабочих свойств клея .....	49
Литература .....	54

Редактор *И. С. Савельева*  
Техн. редактор *Л. Н. Нусинова*  
Корректор *В. А. Горбачева*

Л-29128      Подписано в печать 24/X 1966 г.      Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Физ. п. л. 3,5      Уч-изд. л. 3,74      Цена 19 коп.      Тираж 800      Заказ 427

Экспериментальная типография ВНИИПа  
Москва И-51, Цветной бульвар, 30

Цена 19 коп.