

С.А. Кизбер

**Современные клеи для брошюровочно-
переплетных процессов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
С11

С11 **С.А. Кизбер**
Современные клеи для брошюровочно-переплетных процессов / С.А. Кизбер – М.: Книга по Требованию, 2023. – 56 с.
ISBN 978-5-458-34495-1

ISBN 978-5-458-34495-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

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 Руппу предлагает отнести, например, крахмальный клейстер, водорастворимые производные целлюлозы, декстрины, 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 $\text{CO}\ddot{\text{N}}\text{H}$, 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, декстрины), 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])

Причины	Область применения
<i>Высококогезионные клеящие вещества</i>	
Животный желатин	Чрезвычайно сильно выраженная тенденция к застудиванию 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 — клевого студня 49%-ной концентрации.

Клеевые растворы костного клея требуемой концентрации получают расплавлением в воде глютина 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, кастиловое мыло [12, 13]. Рабочие растворы на основе костного клея применяются на ряде операций: крыть 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 пенность 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-фталену клеевые растворы. В некоторых случаях допускается применение клеевого раствора, дающего с фенол-фталеном 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.

Казенновый клей применяется преимущественно для заклейки корешков книжных блоков, для крытия 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°, а картофельного — 65°.

Картофельный крахмал применяется для переплетных работ в виде клейстера, получаемого завариванием крахмала в воде при температуре 60—65°.

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 сшитого книжного блока и ряда других операций.

Незначительное применение в брошюровочно-переплетном производстве находит декстрин. Декстрин получают при нагревании картофельного или мансового 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. Рууп [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, Целтура 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.

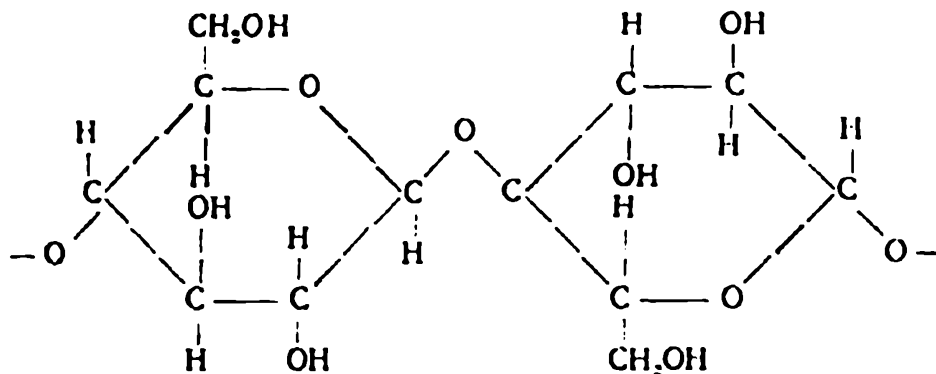
2. Эмульсионные: метакрилатная эмульсия, латексы на основе натурального и синтетического каучуков, латексы на основе смол, например, поливинилацетатная эмульсия и др.

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 три-эфире;