

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЛЕСА»

С. М. Тарасов

**Технология получения и переработки целлюлозных
композиционных материалов.
Конспект лекций**

*Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебно-методического пособия для студентов
направления подготовки 18.03.01, 18.04.01 "Химическая технология"
профиля "Химическая технология переработки древесины"*

Москва
Издательство Московского государственного университета леса
2016

УДК 661.71
Т 35

Рецензент: профессор кафедры химии и биотехнологии А.Н. Иванкин

Работа подготовлена на кафедре химии

Тарасов, С. М.

Т35 Технология получения и переработки целлюлозных композиционных материалов. Конспект лекций: учеб. - методич. пособие / С. М. Тарасов. – М.: ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016. – 48с.

В пособии рассматриваются основные источники загрязнений на предприятиях лесопромышленного комплекса, влияние загрязнений на окружающую среду, способы предотвращения их появления, снижения их количества и токсичности, основные способы очистки воды, используемые реагенты, очистное оборудование.

УДК 661.71

Учебное издание

Тарасов Сергей Михайлович

Технология получения и переработки целлюлозных композиционных материалов. Конспект лекций

Под редакцией автора

Компьютерный набор и верстка автора

По тематическому плану внутривузовских изданий учебной литературы на 2016 г.

Подписано в печать 06.2016. Формат 60×90 1/16. Бумага 80 г/м²

Гарнитура «Таймс». Ризография. Усл. печ. л. 3,0.

Тираж 100 экз. Заказ №

Издательство Московского государственного университета леса. 141005, Мытищи-5, Московская обл., 1-я Институтская, 1, МГУЛ.

Е-mail: izdat@mgul.ac.ru

По вопросам приобретения литературы издательства ГОУ ВПО МГУЛ обращаться в отдел реализации.

Телефон: 8 (498) 687-41-33, Е-mail: kurilkina@mgul.ac.ru

© С. М. Тарасов, 2016
© ГОУ ВПО МГУЛ, 2016

Введение

Целлюлозно-композиционный материал – материал, содержащий в качестве основного компонента целлюлозные или растительные волокна, а также и другие компоненты: наполнители, вспомогательные вещества. Принято считать целлюлозную основу такого материала матрицей, которая определяет его структуру и свойства.

Целлюлозно-полимерный композит – композиционный материал, основными компонентами которого являются целлюлозные волокна и синтетический полимер. Возможны случаи, когда целлюлоза для таких материалов выступает в качестве наполнителя, как в виде отдельных волокон, почти не связанных между собой, так в виде бумажного листа, который содержит минеральный наполнитель.

Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы

Пластмассы на основе эфиров целлюлозы являются самыми старыми представителями этой группы материалов. Первый пластик на основе нитратов целлюлозы был получен во второй половине XIX в. из динитроцеллюлозы, пластифицированной камфарой.

Пластмасса – материал, получаемый путём литья, штамповки, прессования жидкой массы с последующим её затвердеванием.

Пластмассы бывают термопластичные и термореактивные. На практике имеют значение термопластичные пластмассы, т.к. они могут быть повторно переработаны.

Целлюлоза как полимерный объект переработки

Природная целлюлоза имеет значительную полидисперсность, которая увеличивается после её извлечения из растений. Степень полимеризации (СП) технической целлюлозы = 100 – 2000. Целлюлоза для химической переработки (облагороженная, вязкая, кордная) имеют ещё более низкую степень полимеризации СП = 80 – 500.

Выход облагороженной целлюлозы не превышает 25 % от выхода древесины. α -целлюлозы примерно 9 % – это целлюлоза, не растворимая в 17,5 % гидроксиде натрия, практически не содержит окисленных групп, дефектов молекулярной структуры, а её волокна сохраняют остатки природной надмолекулярной структуры. СП влияет на растворимость целлюлозы в щелочах, но решающего значения не имеет, также, как не имеет прямой зависимости от длины волокна.

Характеристики целлюлозы

+ Доступность как сырья. Специфические свойства, позволяющие получать достаточно прочные материалы.

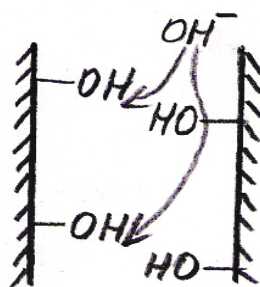
- Плохая растворимость целлюлозы, не растворяется в органических растворителях. Растворяется в комплексных растворах, железовиннонатриевом комплексе, некоторых солях меди, комплексе $\text{CS}_2 \cdot \text{NaOH}$ – щелочном растворе сероуглерода.

Этерификацию активных групп целлюлозы обычно и проводят с целью изменения её растворимости и пластификации.

Целлюлоза – монофункциональное соединение, содержащее ОН-спиртовые группировки. Дает характерные реакции спиртов. Имеют значение реакция этерификации и реакции алкилирования.

Характерны и реакции полимеров: реакции деполимеризации – с разрывом и без разрыва пиранозного кольца.

Целлюлоза как полимер вступает в реакции относительно тяжело по сравнению с аналогичными мономерами, т.к. имеет сложную надмолекулярную структуру. Реакции предшествует набухание в растворителе – 17,5% или более концентрированном (до 50 %) NaOH . Предполагают, что со щёлочью целлюлоза образует промежуточное химическое соединение, точная структура которого не установлена. Нарушаются Н-связи между ОН, происходит разрушение надмолекулярной структуры (частичное), ОН-группировки высвобождаются. Набухание в щёлочи – обязательный элемент получения эфиров целлюлозы.



Эфиры целлюлозы растворяются во многих растворителях, что обуславливает их широкое использование. Возможность прививать на ОН целлюлозы как другие функциональные соединения, так даже молекулы других полимеров позволяет получать материалы с заранее заданными свойствами.

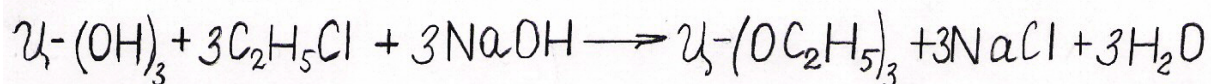
Простые эфиры целлюлозы

Простые эфиры целлюлозы подразделяются на растворимые в органических растворителях и в воде. Получению всех эфиров целлюлозы

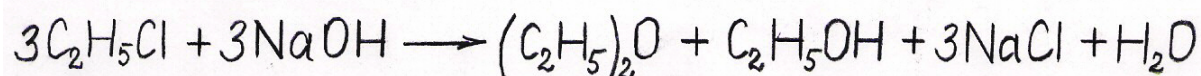
предшествует их набухание в растворе NaOH до 20 – 50 %, при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, и времени $\tau = 1 - 3$ ч. После набухания целлюлоза высыхает, её измельчают и подают на этерификацию.

Производство этилцеллюлозы

Основная реакция:



побочная реакция:



Для снижения до минимума эффекта побочной реакции рекомендуется использовать более концентрированную щёлочь. Реакция идёт с избытком щёлочи, чтобы шло образование эфира целлюлозы. На начальной стадии реакция идёт легко. Первичные группировки -ОН этерифицируются быстро, вторичные – труднее. Реакцию ведут в среде бензола, в котором растворяется побочный продукт. Часто гомогенная среда. Температура составляет $110 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau =$ до 13 ч, $P = 1,6$ МПа. Обычно берут большой избыток модификатора: до 13 моль/ моль элементарных звеньев целлюлозы. Для реакции используются автоклавы, снабжённые греющей рубашкой для подвода пара и мешалкой.

По окончании реакции смесь охлаждают до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выгружают в осадитель – бак, в который заливается холодная вода. Этилцеллюлоза высаживается из бензола, отгоняются легколетучие жидкости: этанол, бензол. Затем из раствора удаляются волокна или порошок этилцеллюлозы на центрифуге или фильтрате, а оставшийся раствор, содержащий соль, отправляется в канализацию.

Продукт может быть облагорожен путём отбеливания и стабилизируется 0,2 % NaOH. После этого продукт промывается горячей водой, подвергается сушке в вакуум-сушилке.

Готовый технический продукт имеет степень замещения (СЗ) 2,3 – 2,6. Хорошо растворяется в бензоле, спиртобензольной смеси. Не растворяется в бензине и других подобных продуктах. Имеет хорошую химическую стойкость, не омыляется кислотами и щелочами и имеет хорошую адгезию к различным поверхностям. Температура эксплуатации поверхностей $= 60 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Применялось для производства днищ кораблей и лодок.

В качестве пластификаторов для этилцеллюлозы применяются эфиры фталевой и фосфорных кислот, минеральное и касторовое масло, совмещается со многими полимерами. При хорошей стойкости покрытий имеют хорошую газопроницаемость.

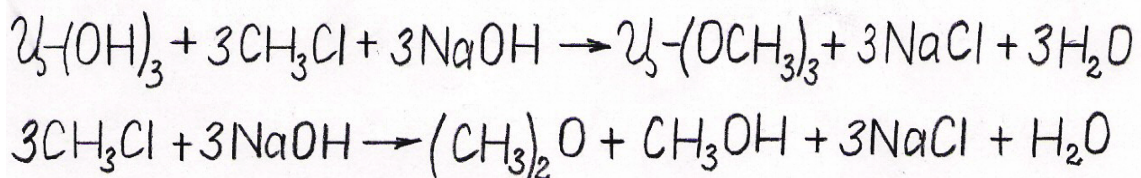
Пластмассы из этилцеллюлозы перерабатываются экструзией или литьём.

Эфиры целлюлозы применяются для производства пластмасс, так называемые этролы, а также для производства лаков, плёнок, паст, покрытий, в т.ч. бумаги, при изготовлении искусственной кожи, для консервации металлических деталей в качестве съёмного покрытия.

Продукт экологически чистый, т.к. легко разлагается, в т.ч. биологически.

Как и другие эфиры целлюлозы продукт дорогой. В настоящее время применяется для специальных целей. Имеется тенденция к росту использования подобных продуктов.

Производство метилцеллюлозы



Получают по похожей схеме, но в значительно более мягких условиях и без применения растворителя бензола, что позволяет использовать более простое оборудование и снижает себестоимость продукта. Модификатор – 8 моль/моль цел. звена.

$t = 65 - 80^\circ\text{C}$.

$\tau = \text{до } 8 \text{ ч.}$

По окончании реакции летучие продукты отгоняют, остаточную щёлочь нейтрализуют фосфорной кислотой, продукт отгоняют водой при температуре 90°C . Сушат в вакуум-сушилке при температуре 90°C 6 часов.

Выпускается продукт в виде волокнистых хлопьев белого или желтоватого цвета, лучшая растворимость в воде при 10°C , хуже – при 40°C .

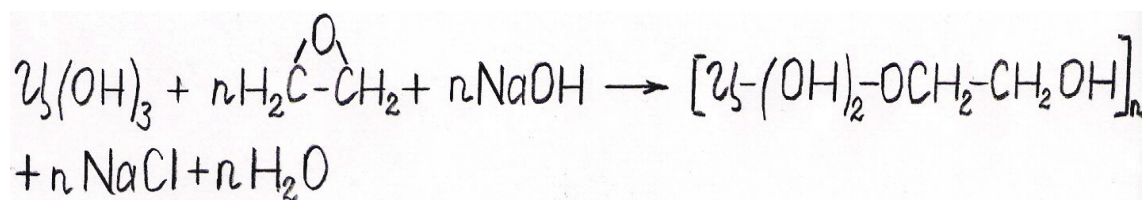
Другие растворители: безводные органические кислоты: муравьиная, уксусная.

Применение разнообразное. В бумажной промышленности – компонент клеев и покрытий бумаги, диспергатор и стабилизатор различных составов. В фармацевтической промышленности, в пищевой – загуститель.

Производство оксиэтилцеллюлозы

Это продукт реакции щелочной целлюлозы с окисью этилена. Особенность реакции – возможность привить на один ОН несколько молекул

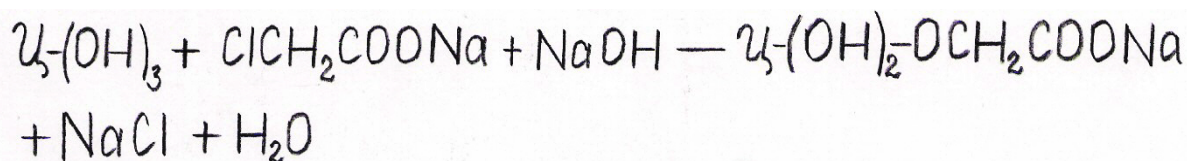
окси этилена. Это даёт возможность получения широкого ассортимента продуктов, в т.ч. привитых сополимеров целлюлозы.



Особенность реакции – возможность привить на один ОН несколько молекул окиси этилена. Это даёт возможность получения широкого ассортимента продуктов, в т.ч. привитых сополимеров целлюлозы. Реакция идёт при комнатной температуре и вакууме 0,1 МПа или при атмосферном давлении. Можно проводить в открытой ёмкости, но используют закрытые реакторы с мешалкой. Время до 5 ч. Ближе к концу возможен нагрев смеси до 40 °С. Продукты могут быть разной степени замещения, но обычно она составляет 2 – 3. Полученный продукт нейтрализуют до pH= 6 – 7, отжимают от оставшейся воды через полиамидную сетку при P=4 МПа, затем экстрагируют смесью этанола и ацетона 1:1, отделяя тем самым побочные продукты реакции: полиэтиленгликоль (ПЭГ – 40) – продукт очень гигроскопичный, по отношению к воде является суперадсорбентом. Сушка производится в вакуум-сушилке при температуре 0°С и остаточном P = 0,02 МПа, время сушки 4 ч.

Порошкообразный или волокнистый продукт плотностью 1340 кг/м³. Растворим в воде (с набуханием) и в щелочах. Применение широкое: как загустители печатных красок, фотоэмульсий, эмульгатор в производстве некоторых синтетических полимеров, применяется в текстильной промышленности – придаёт жёсткость; в бумажной промышленности – увеличение прочности в сухом и влажном состоянии (обработка в клеильном прессе в композиции с крахмалом), в производстве клеев, паст, компонент покрытий. Очищенные продукты с высокой степенью замещения применяются в качестве суперадсорбента в гигиенических средствах. Необходим продукт с высокой молекулярной массой и низкой полидисперсностью. Производство экологически чистое, перспективное.

Производство карбоксиметилцеллюлозы



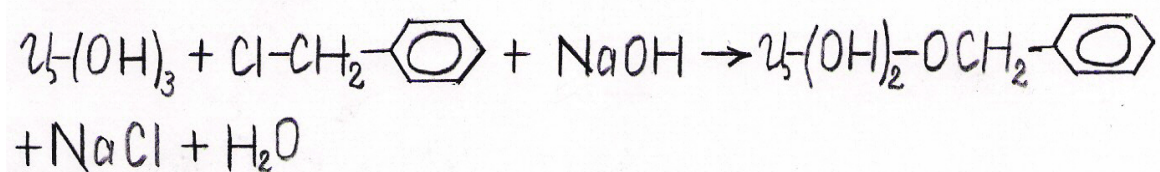
Реакция идёт при комнатной температуре и атмосферном давлении в открытой ёмкости. Время реакции – 1,5 – 2,5 ч в небольшом количестве

воды. Полученный продукт сушат воздухом в стандартной воздушной сушилке при температуре воздуха 90 – 120 °С и измельчают на молотковых мельницах до состояния порошка. Технический продукт содержит до 50 % примесей NaCl и гликолят натрия $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COONa}$. Технический продукт может быть продан как товарный или может очищаться до содержания остаточного продукта 99 %. Примеси удаляются экстракцией этанолом, отжимают продукт в гидравлическом прессе $P = 2$ МПа, разрыхляют и сушат воздухом. Стоимость технического продукта – 2000 евро/т, очищенного – 5000 евро/т.

Кроме Na-КМЦ иногда выпускают NH_4 -КМЦ.

Применение широкое. Белый или желтоватый порошок, хорошо растворимый в тёплой воде. Используется как загуститель различных составов, как связующее, клеящее вещество, компонент моющих средств, широко применяется в бумажной промышленности для повышения прочности в сухом состоянии при добавлении в массу, для повышения прочности поверхности (стойкость к выщипованию). Продукт экологически чистый, широко производится в Европе.

Производство бензилцеллюлозы



В настоящее время производство этого продукта уменьшается, он не считается экологически безопасным. Это волокнистый продукт, растворяется в воде, применялся для придания бумаге прочности в сухом и влажном состоянии. На волокне удерживается плохо, поэтому лучше наносить с поверхности.

Сложные эфиры целлюлозы

Получают этерификацией целлюлозы минеральными кислотами или ангидридами органических кислот. В этих растворителях целлюлоза ведёт себя как спирт. Первый пластик был получен на основе нитратов целлюлозы и представлял собой термопластичный материал, очень горючий, экологически чистый – целлулоид.

Широко выпускаются этролы – термопластичные пластмассы из сложных и простых эфиров целлюлозы с наполнителем.

До 60 гг. производство сложных эфиров целлюлозы быстро развивалось и было массовым. Со второй половины 60 гг. наблюдается снижение

их выпуска в связи с появлением широкого ассортимента синтетических полимеров. Понижение продолжалось до начала 90 гг. С принятием декларации ЕС в 90 г. и экологических законов в ЕС, США и Канаде производство данных продуктов снова начало возрастать, причём большая часть мощностей была размещена в странах Восточной Азии. В будущем ожидается рост выпуска данных продуктов.

Нитраты целлюлозы



Реакция может быть проведена с получением продуктов разной степени замещения. Используют нитрирующую смесь – смесь HNO_3 ; H_2SO_4 – концентрированных и H_2O в соотношениях соответственно 20 – 25%; 60%; 15 – 20% по массе.

Степень замещения можно варьировать содержанием воды в нитрирующей смеси. Чем её больше, тем меньше степень замещения и меньше степень полимеризации конечного продукта (вызывает реакцию гидролиза). Существуют разные технологии получения: периодический и непрерывный способ, в гомогенной и гетерогенной среде. Используются реакторы с мешалкой, соединённых параллельно. Некоторые реакторы можно отключать и ставить на промывку. Реакторы занимают небольшие площади в производстве. Оборудование для очистки и промывки продукта громоздко. Раньше для получения высококачественного продукта применяли хлопковую целлюлозу, сейчас её часто заменяют древесной, хотя последняя и уступает первой по свойствам: степень полимеризации и степень дисперсности.

Целлюлоза воздушно-сухой влажности высушивается сухим воздухом до влагосодержания 1 % и подаётся в бункер, потом в нитратор. Время реакции 60 мин при 40 °С. Высушивают, чтобы не пошла деполимеризация целлюлозы! По окончании реакции продукт поступает на центрифугу, откуда концентрированные кислоты направляются в регенерацию. Нитроцеллюлоза после выгрузки с центрифуги смешивается с водой и направляется на стабилизацию, цель которой обеспечить ей химическую стойкость для длительного хранения без разложения. Для этого надо удалить остаточные минеральные кислоты и побочные продукты. В процессе стабилизации происходит нейтрализация кислот, омыление сернокислых эфиров целлюлозы, отмывка примесей. Промывка идёт в несколько ступеней: в слабо-кислой, потом в щелочной среде, затем горячей и холодной водой. Расход воды – очень большой. Вода направляется на очистку. Промытую нитроцеллюлозу в виде суспензии подают на окончательную стабилизацию, которую сочетают с измельчением, в результате которого ос-

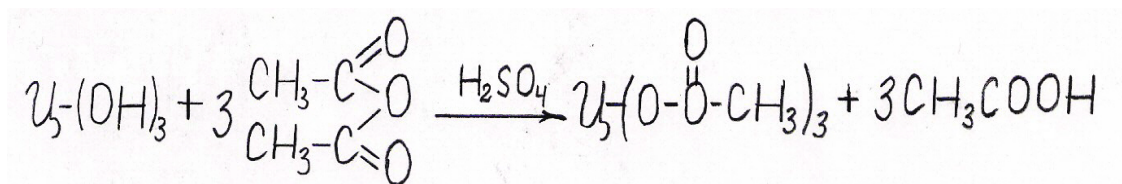
тавшие в микропорах волокон примеси переходят в водный раствор. Продукт промывают горячей водой температурой 90 °С, 3 ч. Производят 5 – 7 горячих промывок, 2 – 3 холодных. Общий процесс стабилизации – до 60 ч. Содержание остаточной серной кислоты должно быть не более 0,05 %. После стабилизации продукт выходит в виде 10 % водной суспензии. Вода выделяется в центрифуге, продукт промывают этанолом, который является и стабилизатором нитроцеллюлозы. Содержание этанола в продукте до 30 %. Упаковывается продукт в герметичную металлическую тару. Степень замещения коллоксилина 2–2,3. Продукт со степенью замещения 2,6 – 2,9 называется пироксилином.

Коллоксилин, полученный из хлопка – белая, рыхлая, волокнистая масса, растворяется в некоторых полярных растворителях: в ацетоне, метилэтилкетоне, смеси спирта с эфиром. В неполярных растворителях не растворяется, не набухает. Совмещается с пластификаторами – камфарой. Мало устойчив к действию кислот, щелочей, имеет низкую свето- и термостойкость, горюч, взрывоопасен. Пластмассы на его основе горючи. Горючесть уменьшается добавкой пластификатора и наполнителя.

Выпускается только два вида промышленных продуктов – коллоксилин и пироксилин. Коллоксилин имеет широкое применение: на его основе получают пластмассы, лаки, покрытия для отделки мебели (для последнего часто используются полиэферы). Пироксилин используется в качестве взрывчатого вещества для горных работ, а также в качестве твёрдого ракетного топлива.

Ацетаты целлюлозы

Применяются для производства ацетатного волокна, кино- и фотоплёнки, покрытий для дорогостоящей мебели. В настоящее время вновь наметилось расширение производства этого продукта, особенно волокна. В России производство ацетатного волокна с конца 70 гг. уменьшилось и с тех пор не восстанавливалось, увеличилось оно в Китае и странах юго-восточной Азии. Сырьём для производства является хлопковая или древесная целлюлоза, а модификатором – уксусный ангидрид, катализатором – серная кислота.



В первую стадию получается триацетат целлюлозы (ТАЦ), а более низкозамещённый продукт получается гидролизом ТАЦ. Скорость реакции зависит от активности исходной целлюлозы и условий процесса. Перед ре-

акцией целлюлозу обычно активируют ледяной уксусной кислотой, происходит разрыхление её надмолекулярной структуры для доступа к её активным группам молекул уксусного ангидрида.

Существует 2 способа активации: жидкий – замачивание в уксусной кислоте и газофазный – обработка парами уксусной кислоты (расход кислоты меньше). Время замачивания зависит от температуры и составляет при комнатной температуре до 8 ч, при температуре 80 °С – не более 15 мин.

Существуют гомогенные и гетерогенные промышленные способы получения ТАЦ, каждый из которых может быть периодический, непрерывный, полунепрерывный. При гомогенном способе в реактор вводят растворитель – уксусная кислота и метиленхлорид, в результате на выходе из реактора получают вязкий раствор ТАЦ (сироп). Этим способом получают полупродукт в производстве диацетата целлюлозы (ДАЦ). При гетерогенном способе в реактор вводят вещества, препятствующие растворению продуктов реакции: бензол, толуол, ксилол. Этот способ используют для получения ТАЦ как товарного продукта.

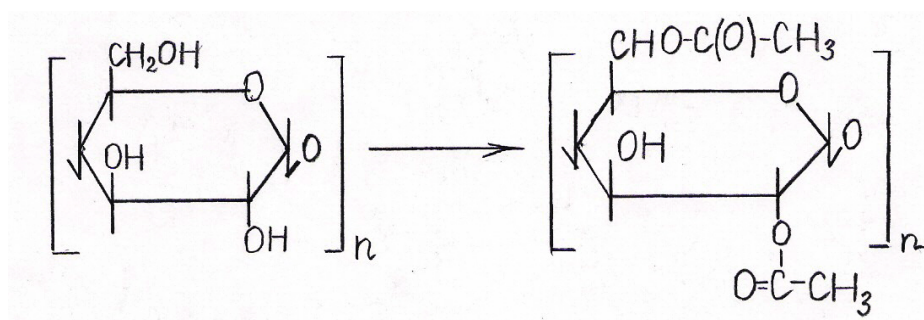
Реактор представляет собой вращающийся барабан закрытого типа со скоростью вращения от 0,1 до 6 об/сек.

К барабану подведены входы для реагентов. Объём 5 – 7 м³. Изготовлен из кислотоупорной стали. Разрыхлённую целлюлозу загружают в барабан и подают активирующую смесь при температуре 50 – 55 °С: уксусная кислота, немного воды, до 20 % бензола и небольшое количество уксусного ангидрида. Активация продолжается 1 час, активирующая смесь удаляется, вводится ацилирующая смесь (45 – 47 % уксусного ангидрида – 18 – 20%, уксусной кислоты 33–35 %, воды). Температура 23 °С, вводят катализатор HClO_4 до 1 % от массы всей смеси. Температура поднимается до 36 °С, и ТАЦ образуется через 2 – 2,5 часа. Иногда в реактор подают серную кислоту до 0,6 % от массы целлюлозы (для улучшения растворимости ТАЦ в бензоле). О полноте прохождения реакции судят по вязкости бензольного раствора ТАЦ. По её окончании смесь нейтрализуют раствором ацетата натрия, 30 мин. Затем повышением оборотов барабана отжимают ТАЦ, 3 – 4 раза промывают водой и производят частичный гидролиз ТАЦ (до 3,5 ч). Растворителем ТАЦ используют метиленхлорид в смеси с этанолом – 9 :1. После ТАЦ промывают водой 9 раз, последний раз – в слабощелочной воде (рН = 7,5), сушат в ленточной сушилке. Температура сушки 105 °С, время – 15 – 20 мин.

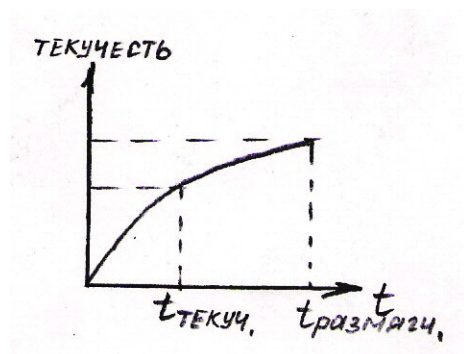
Получение ДАЦ

Получают гидролизом ТАЦ. Получаем волокнистые или порошкообразные вещества, плотностью 1300 кг/м³. Средняя молекулярная масса 50 –

150 тыс. Более высокомолекулярные продукты получают гетерогенным способом.



Ацетаты целлюлозы устойчивы к действию разбавленных кислот, масел и спиртов. Ацетатные группы омыляются щелочами. Термостабильность: изменение окраски при 200 °С и деструкция при 230 °С. В огне воспламеняются, горят слабо. Свойства сильно зависят от степени замещения, с её уменьшением улучшается растворимость в органических растворителях, совместимость пластификаторами, увеличивается гигроскопичность и набухаемость в воде, снижается прочность, температура размягчения 290°С.



ТАЦ трудно перерабатываются, плохо растворяются в органических растворителях, поэтому его частично гидролизуют. Такой продукт хорошо растворяется в хлорированных углеводородах. Однако данные продукты недостаточно эластичны, плохо пластифицируются. ДАЦ растворяются лучше. Его растворы в ацетоне и этилацетате – основа лаков.

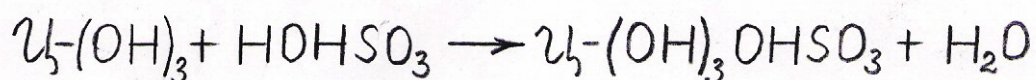
Лак не является влагостойким, не устойчив к механическим повреждениям.

Плёнки из ТАЦ готовят методом полива, из ДАЦ с содержанием 20% пластификатора методом экструзии. Такие плёнки имеют хорошие эстетические свойства, достаточно прочные, стойкие к нагреванию, поверхность не электризуется, хорошо воспринимает краски, адгезивы и другие покрытия. Применение широкое: плёнки для магнитных носителей, фотокиноплёнки, покрытия целлюлозных и древесных материалов, компонент лаков, адгезивов в изоляции электроприборов.

Свойства	ТАЦ	ДАЦ	НЦ
Плотность, кг/м ³	1280	1320	Приблизительно 1600
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	100-130	80-110	80-120
Относительное удлинение, %	25-45	20-40	15-30
Водопоглощение, %	3-4	12	1-2
Термостойкость, °С	150	150	-
Диэлектрическая проницаемость при частоте тока 10 ⁶ Гц	2,5	2,5	7,0
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте тока 10 ⁵ Гц	-	-	0,03-0,06
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом/см	2·10 ¹⁴	10 ¹⁴	-
Электрическая прочность, МВ/м	13-14	8-9	-

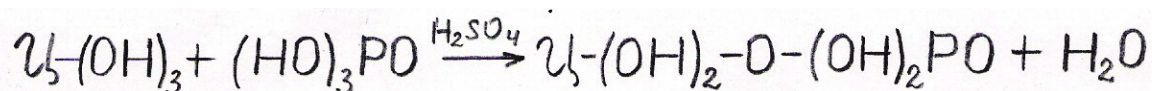
ДАЦ применяют для получения пластмасс и искусственных волокон для производства одежды.

Сложные эфиры целлюлозы и минеральных кислот Сульфаты целлюлозы



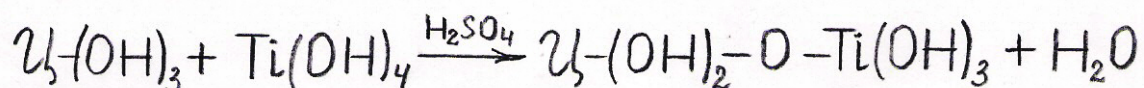
Реакция идёт легко при комнатной температуре или лёгком нагреве, используется приблизительно 60 % серной кислоты, т.к. разбавленная кислота вызывает гидролиз, а концентрированная – обугливание. Часто получают трёхзамещённые продукты – применение ограничено: компоненты кислых водорастворимых продуктов стабилизаторы, промежуточные продукты. Большое значение имеет в производстве пергамента.

Фосфаты целлюлозы



Фосфотированная целлюлоза с содержанием оксида фосфора до 14% – белый волокнистый материал с очень низкой горючестью. Не возгорается, разлагается при большой температуре. Используется в производстве специальной бумаги или бумагоподобных листовых материалов с низкой горючестью.

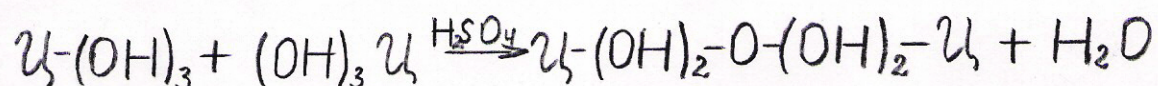
Титановые эфиры целлюлозы



По внешнему виду и по свойствам напоминает исходную целлюлозу. Из него может быть получена бумага классическим способом. Содержание оксида титана 2 %, обеспечивает полную негорючесть материала. Титан – сильнейший комплексообразователь, при реакции сшивается надмолекулярная структура волокон целлюлозы. Затрудняет – проникновение реагентов в неё, в т.ч. кислорода воздуха. Если материал удаётся воспламенить, то он сам затухает. Используется для производства специальных видов бумаги для архивного хранения. Материалы очень дорогие.

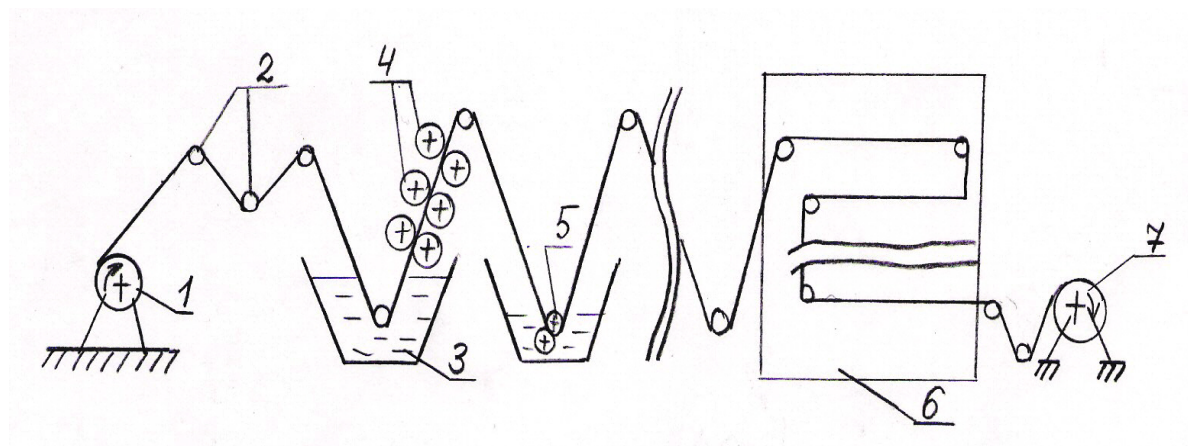
Производство пергамента

Пергамент – бумагоподобный материал, состоящий из целлюлозных волокон с повышенной механической прочностью и жиронепроницаемостью. Эти свойства достигаются кратковременной обработкой поверхности бумажной основы 60–62 %-ной серной кислотой. Время воздействия – несколько секунд (до 10 сек). На поверхности бумаги образуются промежуточные вещества – сульфаты целлюлозы, происходит частичный гидролиз самой целлюлозы и последующая частичная полимеризация образующихся гидролизатов. Катализатор – серная кислота.



Гидролизат напоминает крахмальный клейстер – амилоид. Он заполняет промежутки между волокнами, волокнистые поры с протеканием соответствующих реакций. Образуется плотная сомкнутая высокопрочная поверхность. Механические свойства пергамента выше, чем у исходной бумаги на 20 – 30 %. В качестве сырья используют бумагу из 100 %-ной целлюлозы из белёных хвойных и лиственных волокон. Белизна 80 %. Масса пергамента составляет 40 – 250 г/м². Бумага без проклейки.

Технология пергаментации простая. Основная технологическая линия не требует сложного оборудования и много места.



- 1 – раскат;
- 2 – бумагоправильные валики;
- 3 – пергаментирующая ванна с серной кислотой. Может иметь разную конструкцию. Кислота наносится на поверхность бумаги с погружением в неё или нет специальными валиками. Второе сложнее.
- 4 – кислотоотжимные валики;
- 5 – ванна промывки и нейтрализации (5-7). В первых и последних двух – промывка водой, в серединных – нейтрализация гидрокарбонатом натрия (1-2 %). Из бумаги важно максимально удалить остаточную кислоту и её производные. Бумага не должна содержать металлических включений, особенно тяжёлых металлов.
- 6 – узел конвективной сушки горячим воздухом 130 С. Не допустимо коробление материала.
- 7 – накат – должен обеспечивать равномерную намотку.

Недостаток технологии: сложность узла регенерации кислоты, требует дорогостоящих материалов.

Производство экологически чистое. Применение пергамента широкое: упаковка жиросодержащих пищевых продуктов: сливочное масло, маргарин. Применяется в производстве перевязочных медизделий, как печатный материал (производство визиток).

Производство фибры

Фибра – монолитный, гибкий легко перерабатывающийся материал, применяемый для разных конструкционных изделий. Её производство уменьшается, т.к. пластмассы часто производятся из синтетических полимеров. Производство фибры заключается в пропитке нескольких слоёв бумажной основы из 100 % целлюлозы кислым раствором хлорида цинка с серной кислотой. При этом происходит взаимодействие ОН- групп целлюлозы с комплексными соединениями цинка, разрыхление и сшивание надмолекулярной структуры, которая почти полностью разрушается. Реакция идёт по времени течение нескольких часов (4 ч). Производство малотон-

нажное, сочетает периодические и непрерывные методы. Используются машины, похожие на машины для производства пергамента. Отличаются конструкции валов, пропитывающих ванн, т.к. материал толстый. Фибра производится в виде листов или трубок. С раскатов слои бумаги соединяются вместе и подаются в пропиточную ванну (их несколько). Скорость машины не большая (до 20 м/мин). Реакция пергаментации начинается уже в них. После пропиточных ванн фибру нарезают на форматы и отправляют в ванну созревания, где она выкладывается 3 – 5 ч. Реакция завершается. Листы фибры отжимают в прессах, промывают несколько раз водой и 1 % раствором гидрокарбоната натрия, сушат в воздушной сушилке, иногда уплотняют на прессах с дополнительной подсушкой, затем – сортировка и упаковка. Сточная вода содержит соль цинка, поэтому на стандартных очистных сооружениях её очищать нельзя. Для очистки соль можно осадить, а оставшиеся следы цинка удалить с помощью комплексообразователей – хелатов (трилон Б).

Производство декоративных слоистых пластиков (ДБСП)

ДБСП – материал для декоративной отделки поверхностей (мебели, стен, рекламных щитов, ограждений). Кроме защитной имеет декоративную функцию – имитирует текстуру древесины. Производство заключается в пропитке бумаги-основы водным раствором синтетического олигомера (карбамидным, меламинным, фенольным) с последующим прессованием при повышенном давлении и одновременной сушке. Считается, что олигомер в этих условиях образует с целлюлозой новое химическое соединение. Одно время считалось, что никакой реакции не происходит, что смола заполняет поры внутри и между волокнами, отверждается и образует монолитный материал. Это не объясняло некоторых свойств полученного материала: упругоэластических, гидрофобных. Впоследствии, на модельных соединениях было доказано, что реакция происходит.

Впервые подобие ДБСП было получено в 1912 г в США, где бумага была пропитана фенольной смолой, высушена и отверждена под давлением и высокой температурой. Изобретение было запатентовано. Промышленное производство – фирма «FORMICA». Фенольная смола – тёмная. Новым рывком в производстве ДБСП стало открытие меламин и меламиноформальдегидной смолы. Такие пластики стали производиться в 1937 г. Килограмм пластика стоил примерно 120 \$. Одновременно начались попытки замены дорогостоящей меламинной смолы на карбамидную, особенно при массовом производстве. Последняя уступала меламинной по влагостойкости и светопрочности. После второй мировой войны разработаны линии по циклическому прессованию ДСП в этажных прессах. Пресса современного типа – непрерывно действующий ленточный пресс с высокой степенью автоматизации – выпускаются с начала 70-х гг. В настоя-

щее время не оставлены попытки использования КФО для частичной или полной замены МФО, использующейся для пропитки наружных слоёв пластика. Были получены КМФО и модифицированные КФО.

Сырьё и материалы для производства ДБСП

1. Пропиточные олигомеры.

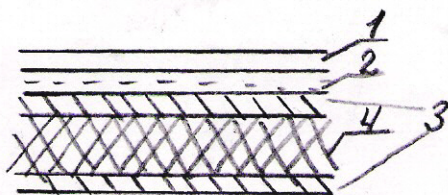
Смолы должны обеспечивать прочное прозрачное декоративное покрытие, характеристики которого нормируются. Внутренние слои пропитываются фенолоформальдегидными олигомерами (ФФО), что обеспечивает максимальную прочность. Декоративные слои содержат до 55 % олигомера, внутренние 25 – 35 % ФФО. Олигомеры обеспечивают сопротивление сжатию, истиранию, предают жёсткость, бумага обеспечивает сопротивление разрыву при растяжении, повышает гибкость материала (армирование). Бумага в пластике является наполнителем, хотя её содержание 60 – 64 %.

2. Бумага для ДБСП.

Бумага для верхнего слоя ДБСП.

Оверлей.

Это тонкая бумага $m = 30 - 52 \text{ г/м}^2$. Делается из 100 % хвойной целлюлозы (иногда с примесью лиственной) с большой степенью помола, которая однако не должна препятствовать её впитываемости. Появилась Оверлей массой 20 г/м^2 . Степень помола 70. Эта бумага должна обеспечивать хорошую видимость рисунка декоративного слоя, т.е. становиться полностью прозрачной.



1 – защитная бумага или оверлей;

2 – декоративная (текстурная) бумага;

3 – барьерная бумага андерлей;

4 – бумага для внутренних слоёв (крафт-бумага) в несколько слоёв.

Декоративная бумага.

Её волокнистая основа – 100 % белёная целлюлоза СФА (50 : 50 – хвойной и лиственной). Масса $90 - 120 \text{ г/м}^2$. Главная особенность – очень большое содержание наполнителя (20 – 35 %) TiO_2 . Коэффициент преломления оксида титана 2,4 – 2,5, каолина – 1,4; мела – 1,3; целлюлозы – 1,0. Только вышеописанная композиция бумаги обеспечивает большую её ук-

рывистость и непрозрачность. Главная цель – скрыть внутренние тёмные слои и достигнуть максимального декоративного эффекта. Эту структура разрабатывали для меламинной смолы. Стремятся к максимальному уменьшению массы квадратного метра этой бумаги.

Технология производства декоративной бумаги

Выполняется на стандартных БУМ-машинах (плоскосеточных). Похоже на производство других видов бумаги. Главное требование – высокая зольность, прочность во влажном состоянии, хорошая впитываемость. Удержание наполнителя и одновременное повышение влагопрочности в России достигалось добавкой в массу большого количества МФО при рН массы 4,5 – 5,0. Это была смола, приготавливаемая на предприятии, не модифицированная, нестабильная по качеству. Расход – до 100 кг/т. В настоящее время для этих целей используют комбинацию различных синтетических полимеров, работающих в слабокислой, нейтральной и даже в слабощелочной среде. Кроме модифицированных МФО (растворимые катионные смолы) применяют смолы Кюмине (полиамидаминэпихлоргидриновые смолы). В России их аналоги называются Водамин. Для удержания наполнителя дополнительно вводят полиакриламид, катионный или анионный, в зависимости от условий. Могут использовать Na-КМЦ и полиоксихлорид алюминия в комбинации с вышеуказанными полимерами. рН=5,5–6,5. Комбинацией данных компонентов удаётся снизить их суммарный расход. Необходимо добиться эффекта синергизма (усиления действия). При этом расходы компонентов – единицы на тонну, только ПАА 0,3 кг/т, модифицированные МФО – 8 кг/т, водамина – 6 кг/т, Na-КМЦ – 3 кг/т, ПОХА – 10 кг/т (по с.в.). Удержание диоксида титана при этих условиях достигает 95 % при его количестве в бумаге до 30 %. Комбинация полимеров подбирается индивидуально для каждого технологического пока. Учитываются характеристики воды и электрокинетические свойства бумажной массы (катионная потребность бумажной массы). Могут вводить катионный крахмал, особенно при использовании лиственной целлюлозы. В настоящее время на рынке в России продаётся импортная декоративная бумага. Отечественные образцы часто не соответствуют предъявляемым требованиям (время пенитрации, смолоёмкость). Состав по волокну – 100 % белёная СФА целлюлоза – 50% хвойной, 50 % лиственной. Последней может быть до 80 %. Полученная бумага должна иметь хорошие печатные свойства. Печать наносится в основном флексографическим способом. Тонна такой бумаги стоит от 2 тыс. рублей.

Производство барьерной бумаги. Андерлей

Назначение: укрыть внутренние тёмные пропитанные коричневой ФФО слои крафт-бумаги. Эта бумага похожа на стандартную печатную с массой 70–80 г/м². Используют более дешёвую целлюлозу и дешёвый наполнитель. Это СФИ или СФА целлюлоза, модно использовать лиственную с добавкой хвойной. Белизна 80 %. Бумага должна иметь хорошую укрывистость и впитываемость, высокую влагопрочность. При её производстве могут использовать также полимеры, но в меньших количествах.

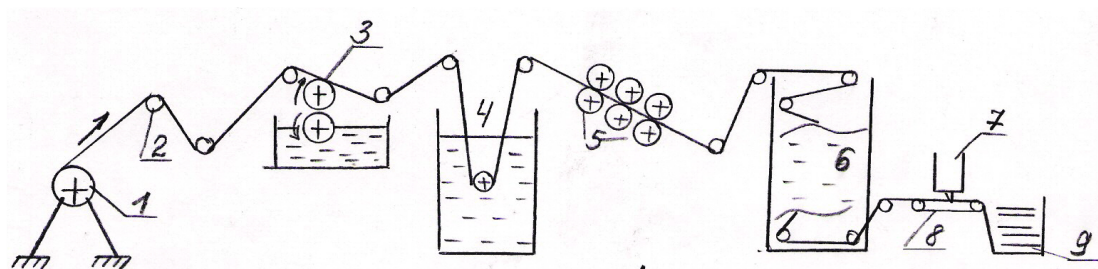
Производство крафт-бумаги

Изготавливается в идеале из 100% СФА небелёной целлюлозы, иногда из полубелёной. По композиции похожа на мешочную бумагу, должна иметь хорошую впитываемость, требуется высокая прочность. В настоящее время в её композиции используют волокнистые отходы и макулатуру, а требуемую прочность достигают использованием химических добавок (см. выше). Масса равна 43 – 300 г/м². Эта бумага составляет большую часть массива пластика, во многом определяет его стоимость. Важно максимально удешевить её без существенных потерь прочности. Здесь играет роль характер размола волокна.

Циклический метод производства ДБСП

Этапы производства:

- 1) Подготовка сырья и материалов. Пропиточные смолы производятся на предприятии, которое изготавливает ДБСП. Можно купить готовую смолу. Это дороже, но даёт стабильное качество продукции. В России смолу делают сами, т.к. она имеет ограниченный срок хранения, а перевозки длительные.
- 2) Пропитка бумаги, её сушка и нарезка на форматы.
- 3) Набор пакетов из пропитанных бумаг. Производится в ручную.
- 4) Комплектация стоп для прессования. Ручная загрузка пакетов в пресс.
- 5) Прессование на этажных прессах периодическим способом.
- 6) Механическая обработка пластика: обрезка кромок, шеровка обратной стороны.
- 7) Маркировка и упаковка.



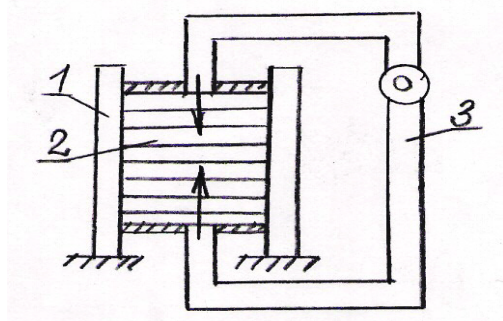
- 1 – раскат;
- 2 – бумагоправильные валики;
- 3 – узел предварительной пропитки. Бумага смачивается пропиточным раствором, который проникает в её поры, вытесняя из них воздух, что ускоряет процесс пропитки в пропиточной ванне 4 погружного типа;
- 4 – пропиточная ванна;
- 5 – валики для отжима избытка пропиточного раствора;
- 6 – узел конвективной сушки;
- 7 – саморезка;
- 8 – конвейер;
- 9 – укладка стоп.

Пропиточные смолы должны быть достаточно концентрированными (60%), но не слишком вязкими, чтобы легко и быстро проникать в структуру бумаги. Олигомер должен быть низкомолекулярный (степень полимеризации 2–4). Процесс отверждения олигомера в пропитанной бумаге начинается при конвективной сушке. Сушка горячим воздухом при температуре 100 – 150 °С. Рекомендуется несколько температурных зон в сушилке. При сушке олигомер начинает отверждаться, но его отверждение не должно быть слишком глубоким и должно выражаться лишь небольшим повышением степени поликондесации без образования сетчатой структуры. Олигомер высушенной бумаги должен сохранять текучесть для следующего прессования, при котором он должен проникать во все поры бумаги-основы и полностью отверждаться при выходе из пресса. При сушке выделяются летучие продукты (формальдегид), содержание которых в бумаге нормируется (4,5 – 8 %). Содержание смолы 48 – 55 %. После нарезки на форматы (саморезка 7) и укладки в стопы бумага хранится в таком состоянии в кондиционированных помещениях. При пропитке ФФО схема существенно не отличается, а массовая доля смолы в бумаге 26 – 35% и летучих веществ 5 – 8 %. Летучие вещества необходимы для ускорения отверждения олигомеров в прессе. Срок хранения пропитанных бумаг не больше месяца.

Набор пакетов из пропитанных бумаг

Трудоёмкий процесс. Пакет-заготовка – это комплект уложенных в определённой последовательности листов бумаги, количество которых за-

висти от толщины пластика. Оверлей – 1 лист, декоративная бумага – 1 лист, андерлей – 1 лист, внутренний слой (крафт-бумага) – от 4 листов и более. Компенсирующий слой между пакетами – 1 лист. Между пакетами помещают прокладочные листы из нержавеющей стали. Вручную загружают в пресс.



- 1 – стальная рама;
- 2 – греющие плиты (с подводом пара внутрь);
- 3 – гидравлическая система.

Механизм процесса

При прессовании пропитанных бумажных листов под воздействием высокой температуры и давления смола расплавляется, растекается, заполняет поры между волокнами бумаги, склеивает её листы между собой и отверждается, образуя монолитный материал. На поверхности листов аминокформальдегидная смола образует прозрачную плёнку. Скорость отверждения смолы зависит от количества свободных метилольных групп, также как и её адгезионные свойства. Но с увеличением этих групп, увеличивается и количество реакционного формальдегида, не вступившего в реакцию и выделяющегося в окружающую среду вместе с парами воды. Для снижения содержания формальдегида в смоле (связанного и свободного) применяют смолы с как можно меньшим мольным соотношением формальдегида к карбамиду и меламину. Для увеличения скорости отверждения смолы используют кислые катализаторы (органические кислоты: муравьиная, хлорид аммония). Чем больше содержания карбамида в КМФО, тем меньше его водостойкость. Её можно повысить увеличением температуры прессования до 130 °С и выше, но в определённых пределах. Процесс отверждения смолы в среде наполнителя (в бумаге) является поликонденсационным, выделяется много низкомолекулярных продуктов. Конструкция прессы должна обеспечивать их эффективный отвод из зоны прессования, во избежание разрыхления пластика газообразными продуктами. Для многоэтажных прессов это частый брак. При отверждении ФФО идут реакции конденсации оксиметилфенолов, сопровождающиеся внутримолекулярным отщеплением воды. Фенольный ОН в реакции не участвует, но является её катализатором.

Основные технологические параметры прессования: давление, температура, продолжительность. Чем больше давление, тем больше моно-

литность пластика и его механическая прочность. Реакции конденсации протекают наиболее полно. При высоком давлении повышается текучесть смолы, снижается содержание летучих веществ в зоне реакции. Это дает возможность использовать пропитанные бумаги-основы с меньшим количеством формальдегида. Поверхность пластика улучшается, повышается стойкость к истиранию и царапанию. Для этажных прессов давление 100 кг силы/см² (10 МПа). Давление прессования должно быть равномерно распределено по всей площади прессования.

Низкое содержание смолы в пропитанном наполнителе обуславливает пониженную прочность склеенных в единое целое листов и может вызывать расслоение пластика. Чрезмерное содержание смолы уменьшает прочность материала. Расслоение может быть вызвано пересушкой пропитанной бумаги.

Температура прессования – величина переменная. После загрузки материала в пресс происходит смыкание плит пресса, по достижении нужного давления их нагрев до температуры прессования, выдержка материала при этой температуре и охлаждение готового изделия. Температура зависит от типа смолы. Для ФФО – 150 – 165 °С, для МФО – 145 – 150 °С. От температуры прессования зависят и другие его факторы: выдержка и давление. Слишком высокая начальная температура может вызвать преждевременное отверждение связующего. Смола не успеет заполнить поры наполнителя и материал не будет обладать необходимой монолитностью, может иметь внутренние дефекты. Распространённый вид брака – недопрессовка: образование матовых пятен на глянцевой поверхности пластика. Причина в преждевременном отверждении смолы, когда участки пластика остаются не покрытыми её плёнкой. Для устранения этого дефекта надо постепенно повышать температуру прессования, что не всегда соблюдается.

Работа этажного гидравлического пресса

Давление в прессе обеспечивают т.н. верхние и нижние столы, к которым подводится гидравлическая система. Греющие плиты передают давление на стопы прессуемого материала и обеспечивают его равномерный нагрев и охлаждение. Они представляют собой металлические листы с системой каналов для подачи теплоносителя: пар, перегретая вода, охлаждающая вода. Гидравлическая система – на основе масла.

Дефекты пластика

После прессования листы выгружаются из пресса и подвергаются разбраковке по внешнему виду лицевой и не лицевой поверхности, размерам и физико-механическим показателям. Обычно его укладывают в листы и упаковывают в ящики.

Коробление. Причина этого у пластика – неравномерное расширение и усадка аминоальдегидных и фенольных компонентов, неравномерная влажность по толщине, неполное охлаждение под давлением.

Тёмные пятна ФФО на поверхности. Связано с повышенным содержанием этой смолы во внутренних слоях или с низким содержанием аминоальдегидной смолы в декоративных слоях, плохая укрывистость декоративной бумаги.

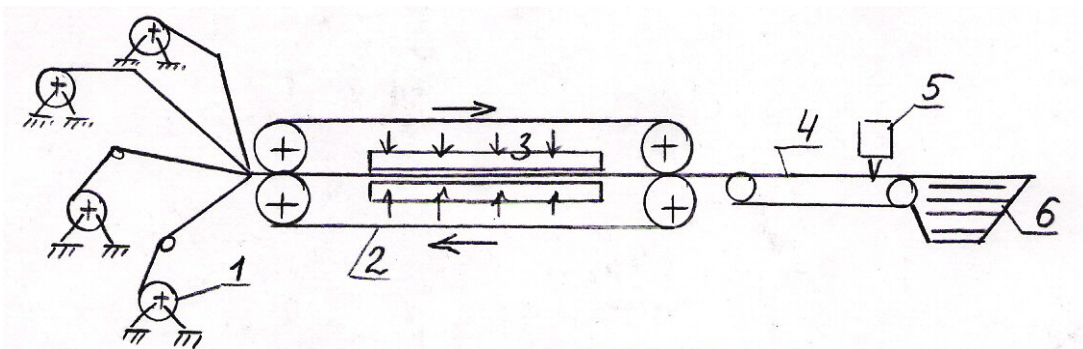
Недопрессовка, серость, матовые пятна на глянцевой поверхности и т.п. Причинами могут быть низкое давление прессования, слишком быстрый нагрев в прессе.

Растрескивание пластика после прессования. Причина – прилипание листа пластика к греющей плите или к соседнему (прокладочному) листу, чрезмерно быстрое охлаждение и быстрая усадка материала.

Недостаточный глянец. Причины: высокое содержание летучих веществ в бумаге, быстрое снятие давления в прессе при недостаточном охлаждении пластика, дефекты прокладочных листов.

Непрерывный метод производства ДБСП

Этот способ применяется с последней четверти XX в. Первая попытка использования ленточного непрерывно действующего пресса была предпринята в 40-х гг XX в., но не принесла значительных результатов.



- 1 – раскаты;
- 2 – непрерывные металлические ленты;
- 3 – прокладки (механические, гидравлические, пневматические) под греющей плитой;
- 4 – ленточный конвейер;
- 5 – саморезка;
- 6 – укладка готовых листов пластика в кипы.

Агрегат прессования – компактная установка, полностью механизированная и автоматизированная. Требует меньше обслуживающего персонала, даёт меньше отходов, более рентабельная. В этих линиях отсутствует подготовка и набор пакета, весь набор пропитанных бумаг одновременно

втягивается в пресс, где устанавливается давление и температура. Возможны разные решения в исполнении прессового агрегата, но специалисты сходятся во мнении, что наиболее эффективней ленточный пресс. Появилась возможность получать тонкий пластик от 0,15 мм толщиной. Главные потребители такого пластика – мебельные и строительные фирмы.

Лидерами в производстве данных прессов в Европе является Германия «HYMMEN», «HELD», «HYDRO – DIN» (Gre Con).

Прессы строятся длиной по требованию заказчика (до 50 м). Давление, тепло и холод подаются симметрично и одновременно, причём давление направлено строго вертикально под прямым углом к поверхности. Усилие пресса может достигать 60 т. Такая конструкция вызывает огромные силы трения между движущимися частями, которая возрастает пропорционально увеличению давления. Это главная проблема двухленточных прессов, следствием которой является их быстрый износ, несмотря на то, что конструктивные элементы пресса выполнены из высококачественных материалов, а движущиеся стальные ленты из дорогой высоколегированной стали. Возможны несколько путей снижения трения: использование нескольких типов прессов.

1. Пресс скольжения.

Верхняя и нижняя половины пресса, от которых нагреваются пресующие ленты, давят на движущийся пакет. Нагревающие плиты покрывают материалами с низким коэффициентом трения – тифлоном (политетрафторэтилен). Этого бывает недостаточно, поэтому необходима дополнительная смазка между этими покрытиями и движущейся стальной лентой. Для смазывания используется масло скольжения, которое должно выдерживать высокие температуры и давления. Несмотря на это срок службы масла ограничен, и поэтому его использование очень дорогостоящее.

2. Пресс с роликовым основанием.

В этой конструкции между неподвижной и движущимися частями пресса вставлены ролики. Каждый ролик – длинный твёрдый стержень либо полый цилиндр. Конструкция роликовой прокладки может быть различной. По сравнению с прессом скольжения эксплуатация роликового пресса дешевле, но ролики не обеспечивают необходимого снижения силы трения, поэтому износ движущихся деталей достаточно большой. Иногда этот пресс называется изохорный. Максимальное давление 50 Бар.

3. Пресс с жидкой или воздушной прокладкой.

Прокладка заполнена маслом и соединена с гидравлической системой. В случае с воздухом необходим компрессор и воздушный резервуар из которого заполняются утечки воздуха. Поддерживается постоянное давление, следовательно, пресса называют изобарными. Максимальное давление 70 Бар. Воздушная подушка более перспективна, чем масляная:

- нет необходимости замены масла;
- в случае аварии нет утечек масла;

- экономия энергии;
- экологическая безопасность;
- точная регулировка давления и температуры. Их абсолютно равномерное распределение по всей длине и ширине пресса.

Теплопередача в прессе

В отличие от этажных прессов, где система подвода тепла к греющим плитам не всегда обеспечивает равномерную теплоотдачу, система теплопередачи в ленточном прессе эффективная и легко контролируется. В прессе скольжения теплопередача происходит через масляную плёнку, которая плохо нагревается. В этом прессе расход тепла не экономичен. В роликовом прессе ролики контактируют с нагревательной плитой и стальной лентой, передают на последнюю тепло. Чем выше их диаметр, тем больше теплоотдача. В указанных прессах теплопередача не зависит от давления. Пресс с воздушной прокладкой – тепловая энергия передаётся от нагревательных барабанов через стальные ленты к прессуемому материалу. Воздух – хороший теплоизолятор, поэтому теплопередача возможна только если он циркулирует в турбулентном потоке (пресс с воздушной прокладкой и турбосистемой). Скорость воздуха до 50 м/с. При повышенном давлении теплопередача растёт почти прямо пропорционально его повышению. И при давлении выше 17 Бар она выше, чем у других конструкций пресса. Такая высокая теплопередача даёт важное преимущество двухленточных прессов. После нагрева охлаждение материала под давлением. В этажных прессах после цикла нагрева греющие плиты надо охладить, что приводит к потерям энергии. В двухленточных прессах нагревающие и охлаждающие плиты размещены отдельно друг от друга. Их температура постоянна. Потери тепла происходят только при нагревании и охлаждении движущихся стальных лент. Точная регулировка температуры в верхней и нижней зоне пресса приводит к получению пластиков с высокой стабильностью размеров, а экономичное охлаждение под давлением позволяет получить хороший глянец на поверхности пластика.

Перспективы использования двухленточных прессов

Пресса с воздушной прокладкой начали применять в Германии с 1976 г. Кроме ДБСП на них также выпускались и другие пластики, в т.ч. многослойные, такие как кромочные ленты для обработки краёв мебельных деталей. Изготавливаются из ПВХ или бумаг, пропитанных МФО.

Фальгированные стеклопластики – металлопластиковые композиты, используются в производстве печатных плат. Тонкая медная фольга при высокой температуре приклеивается к жёсткой или гибкой основе для электрических схем. Раньше их производили на этажных прессах. Сейчас

сделанные на них материалы не отвечают по качеству, т.к. должны иметь минимальный допуск на толщину, низкие внутренние напряжения, высокую стабильность размеров, хорошие электрические свойства, не должны иметь пузырьков воздуха. Экономия рабочей силы с использованием ленточных прессов до 72%. Количество брака от обрезанных кромок снижается на 3%. Экономия тепловой энергии до 55%, а электрической – до 82%. Материалы не отличаются от партии к партии. Для них отсутствует понятие «история прессования» – степень нагрева и давление во времени. Двухленточные пресса обеспечивают большую гибкость производства и разнообразие продукции.

Технико-экономическая оценка производства ДБСП

В России стандарты не обновлялись уже много лет. Действует ГОСТ 9590-76. В мировой практике действует ISO 45-86. Применительно к ЕС – EN 438.

Национальные стандарты характеризуют как особенности производства в каждой стране, так и экологическое законодательство. По условиям труда персонала использование этажных прессов не отвечает европейским и северо-американским стандартам. По нормативам для ДБСП, идущих на внешний рынок, установлено более 10 различных показателей качества поверхности. Большинство российской продукции этим нормативам не отвечает.

Характеристики материала

Минимальное давление в двухленточном прессе должно быть 20 Бар, температура 155 °С. Скорость прессования в стандарте не указывается. Материал характеризуется декоративной поверхностью с чётко различимым рисунком или фактурой, и поверхность должна быть устойчива к ряду воздействий. Структура лицевой поверхности пластика определяется желанием заказчика, также как и степень шероховатости нелицевой поверхности.

Технические требования к ДБСП

Размер материала. Пластик должен выпускаться в рулонах или листах до 0,4 мм ширина 600–1500 мм. Размеры листов или рулонов согласуются с заказчиком.

Внешний вид. Лицевая поверхность, включая рисунок, не должна отличаться от эталонного листа, предоставляемого заказчиком. Нелицевая поверхность должна предусматривать возможность склеивания.

Поверхностные дефекты определяются на глаз на расстоянии 1,5 м. Есть методы определения дефектов с помощью электронных сканирующих приборов. Суммарная площадь дефектов не должна превышать 1 – 2 мм на 1 м² пластика.

Краевые дефекты – следы влаги, мутность. Их длина не должна превышать 20 мм с каждой стороны.

Разрывы по углам. Не более 3 см на одном из углов, не более 1,5 см – на двух углах.

Линейность краёв. Должны быть прямыми с максимальным допуском 1,5 мм на каждый м края.

Допуск на плоскостность. Плоскостность зависит от условий хранения, и её колебания длины быть менее 120 мм на 1 м линейной длины при помещении пластика на плоскую поверхность внутренней стороной вверх.

Физико-механические свойства ДБСП

Свойства определяют его эксплуатационные характеристики.

1. Стойкость к истиранию (абразивная стойкость) определяет срок службы пластика. Большое значение имеет для поверхностей, подвергающихся истирающим нагрузкам. Предполагается, что высокое значение этого показателя независимо от методов производства можно получить максимально глубоким предварительным отверждением смолы в поверхностном слое Оверлея или декоративной бумаги. Имеет значение также достаточно высокое содержание аминоальдегидной смолы в поверхностных слоях ДБСП (не менее 50 %). Тест проводится на специальном приборе путём вращения образца при контакте с парой цилиндрических колёс, покрытых абразивной бумагой. Истирание проводят до подслоя. Хороший пластик выдерживает до 15 тыс. оборотов.
2. Стойкость к удару (ударная прочность). Высокая твёрдость поверхности пластика обуславливает и её хрупкость, испытание ударной вязкости характеризует материал в целом. Для испытаний используют специальный прибор. Образец приклеивается на ДСП плиту и подвергается удару стального шарика диаметром 5 мм, нагруженного пружиной. Повреждение определяется визуально. Показатель – минимальная сила пружины, вызывающая повреждение.
3. Сопротивление поверхности царапанию. Характеризует твёрдость поверхности и заключается в определении минимальной нагрузки на алмазный наконечник, при которой он составляет на поверхности видимые следы.
4. Стойкость при погружении в кипяток. На 2 ч погружают образец в кипяток, измеряют увеличение массы и толщины. Не должно быть

вздутий, расслоений и трещин, допускается небольшая потеря глянца.

5. Стойкость к действию водяного пара. Воздействуют на пластик в течение часа, не должно быть расслоений, трещин и вздутий.
6. Стойкость к действию сухого тепла. Образец приклеивают к ДСП, ставят на него сосуд определённой теплоёмкости и теплопроводности с начальной температурой 180°C, затем сосуд охлаждают 20 мин при контакте с пластиком. Стойкость оценивают визуально, не должно быть изменения поверхности и цвета.
7. Стабильность линейных размеров. Определяется возможное изменение размера листа пластика при эксплуатации в различных климатических условиях.
8. Разрушающее напряжение при изгибе определяется для конструктивных пластиков, в т.ч. для строительства. Нагрузка 80–100 кг силы/см².
9. Стойкость к загрязнению веществами бытового и хозяйственного назначения. Наносят на поверхность на 16–24 ч уксус, затем вещества смывают. Изменения внешнего вида быть не должно.
10. Стойкость к прижиганию сигаретой. 3 метода измерений: немецкий, французский и американский. Тлеющую сигарету оставляют на поверхности пластика на какое-то время и смотрят визуальные изменения.
11. Огнестойкость. Показатель важен для строительных пластиков, для ДБСП, применяемого в судо-, вагоно-, метростроении. Материалы классифицируют по горючести на основе существующих стандартов. Отверждённые ФФС при нагревании не расплавляются и выдерживают температуру до 175 °C. Температура разложения около 300 °C. Слоистый пластик на основе ФФС и бумаги называется «Гетинакс», используется в строительстве и разлагается при 250 °C. В зависимости от толщины листов он бывает от горючего до самозатухающего. Чем больше толщина листов, тем меньше горючесть. Аминосмолы – неплавкие, нерастворимые продукты в отверждённом состоянии, при нагревании разлагаются, устойчивее к нагреванию, чем ФФС. Температура воспламенения МФС 600 °C. При её горении выделяется аммиак, формальдегид и их производные являющиеся токсичными. По европейским стандартам их сжигать нельзя. Главная причина горючести ДБСП – бумага, которая обеспечивает экзотермический эффект. Огнезащита, даваемая смолой, не достаточна. Часто в композиции смол используют антипирены: соли фосфорной кислоты, соли аммония. В перспективе лучшим антипиреном станут гидроксокомплексы титана, которые могут реагировать с целлюлозой в условиях прессования ДБСП. Такая технология может обеспечить почти полную негорючесть материала. Гидроксокомплексы титана хорошо

удерживаются в бумаге-основе, высокое содержание наполнителя, но материалы очень дорогие. Их массовое производство пока не освоено.

12. Цветостойкость. Измеряют потери цвета после облучения пластика УФ в течение определенного времени, оценивают на глаз спецшкалами. Плотность не менее $1,4 \text{ г/см}^3$.
13. Плотность.
14. Разрушающее напряжение при растяжении – не менее 700 кг силы/см^2 .

Основы полиграфии

Полиграфия – область промышленности, занимающаяся производством печатной продукции. Процесс аналогичен нанесению покрытий на запечатанный материал. Отличается конструкцией рабочего узла. Конструкция оборудования для промышленных видов печати (большая полиграфия) аналогична конструкции покровных машин.

Полиграфия бывает малой и большой (промышленной). Производственный процесс здесь отличается большими тиражами, более крупными машинами. Машины надо сделать как можно более дешёвыми в эксплуатации. Одно из современных требований к ним – гибкость работы.

Малая полиграфия (бытовая): ксероксы, принтеры, полупромышленные машины цифровой печати, схожей по конструкции элементов с промышленными машинами. Малая полиграфия по суммарному объёму производства в мире приближается к большой. Полупромышленные машины стоят от 50 до 250 тыс. евро. Эти машины компактны, но дороги в обслуживании. Специальная краска для них дорогая. Чем крупнее полиграфическая машина, тем ниже себестоимость печатной продукции и меньше гибкость производства.

Печатные материалы

1. *Запечатываемый материал* (основа) – материал, на который наносится печать – бумага, фольга, полимерные плёнки, целлофан, композитный материал, синтетическая бумага. Главное требование независимо от вида материала – хороший контакт с печатной формой и хорошее красковосприятие.

2. *Краска* – содержит краситель или пигмент, жидкая среда (растворитель или дисперсная среда), связующие, добавки (сиккативы, ускоряющие высыхание краски, разбавители – регулируют вязкость, в некоторых случаях электролиты и др.) – 1 %.

Иногда бывают сухие краски – тоны – специально обработанные частицы пигмента.

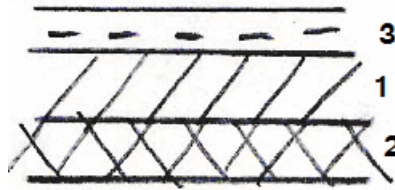
Жидкие краски бывают: краски на органической или водной основе. Преимущества первых: более низкая вязкость, легче управлять её свойствами, можно использовать более широкий набор пигментов или связующих, выше качество печати, лёгкость работы в производстве.

Минусы: многие органические растворители вредные, в цеху необходима вентиляция, максимальная изоляция рабочих узлов машин от персонала, попадание органики в сточные воды.

Преимущество краски на водной основе – экологическая чистота.

Современные способы печати позволяют добиться с их помощью качества, не уступающего качеству печати красками на органической основе. Пример: струйная печать.

Один из основных печатных материалов – бумага. Картон также имеет значение как печатный материал, которое возрастает в последнее время. Главная причина – массовое производство облагороженного картона с верхним мелованным слоем.



1 – тёмные внутренние слои картона (масса 100–200 г/м²); композиция – самая дешёвая макулатура МС-6, МС-7, МС-12.

2 – облагороженный слой из целлюлозных или высококачественных макулатурных волокон (белёных) МС 1 + МС 2; СФА с белизной от 80 %. Масса слоя 20–30 г. Необходимо укрыть внутренние тёмные слои. Слой №2 всегда содержит наполнитель.

3 – мелованный слой. Масса 5–30 г/м².

Мелованное покрытие состоит из белого пигмента (мел, каолин, диоксид титана) и связующего (смесь 3–4 видов: На-КМЦ, крахмал, латексы (бутадиенстирольный или акриловый)).

Бумага как печатный материал

Нет чёткого разграничения свойств, которые называются печатными. Сюда входят свойства поверхности, физико-механические свойства бумаги, некоторые специфические свойства. В зависимости от вида применяемой печати для бумаги нормируются строго определенные свойства. Для большинства массовых видов печатной бумаги важны следующие свойства, которые и принято называть печатными.

1. *Гладкость бумаги* – нормируется для всех печатных видов (в секундах) – варьируется от 40 (газетная) до 10 тыс. (мелованная) и выше.

Этот показатель непосредственно влияет на плотность соприкосновения поверхности бумаги с печатной формой. Чем она выше, тем краска лучше передаётся с неё на бумагу. В целом, чем выше гладкость, тем лучше. Некоторые исследователи отмечают, что для некоторых видов бумаги слишком высокая гладкость не желательна, т.к. ухудшается адгезия печатной краски к слишком гладкой поверхности и она не полностью передаётся с печатной формы на бумагу. Гладкость не столь важна для обычной газетной бумаги и для офсетной. Для них большее значение имеет равномерная структура поверхности – должна быть микрошероховатой.

2. *Структура поверхности* – наличие «бугров», «впадин» и др. микродефектов, отрицательно сказывается на печатном процессе. Поверхность немелованной бумаги должна быть микрошероховатой.

3. *Красковосприятие* – способность бумаги воспринимать печатную краску, передаваемую с печатной формы. Зависит от разных факторов: структуры поверхности, содержания наполнителя (зольности), пористости, состава по волокну показателей жёсткости, сжимаемости и др. Все печатные виды бумаги содержат наполнитель, без которого адгезия печатной краски к бумаге недостаточна. Лиственная целлюлоза улучшает печатные свойства большинства видов бумаги, но снижает механические показатели. Некоторые исследователи отмечают положительное влияние ДМ на печатные свойства.

4. *Лоск*. Связан со структурой поверхности и гладкостью. Для некоторых видов бумаг для высокохудожественной печати он важен.

5. *Наличие покрытия*. Производство бумаги с покрытием в последние годы сильно возросло. Для печати имеет значение мелованная бумага, производство которой растёт быстрыми темпами. Она делится на сорта, начиная от самой дешёвой бумаги лёгкого мелования из 100% макулатуры с толщиной покрытия 5–10 г/м². Сама бумага 40–45 г/м² для газет и книжно-журнальной продукции. Главное преимущество: дешевизна. И заканчивая высокоглянцевой бумагой для высокохудожественной в т.ч. и для струйной печати. Масса 80–200 г/м² (основа), 50–20 г/м² (покрытие). Покрытие для них дороже, применяют оксид титана, плюс поливиниловый спирт (связующее), композиция – 100% целлюлоза.

Плюс мелованной бумаги – пониженные требования к бумаге основе и возможность управлять её печатными свойствами, изменяя свойства покрытия, что намного дешевле и удобнее, чем повышать показатели самой бумаги-основы.

Минус – под каждый вид печати нужен особый вид покрытия, большие капиталовложения на предприятиях по переработке основы, но при наличии заказов они быстро окупаются.

Все виды бумаг могут быть с покрытием.

6. *Сжимаемость* – связана с мягкостью и пухлостью бумаги и нормируется для таких видов, как бумага для глубокой и высокой печати. Ко-

гда печатная форма рельефная, печатающие элементы либо возвышаются (высокий способ), либо находятся ниже пробельных (глубокий), то показатель приобретает решающее значение при передаче красок на бумагу. Для глубокого способа – является важным.

7. *Прочность на разрыв* – выражается в разрывной длине – важен для ротационных печатных машин.

8. *Гидрофобность* – входит проклейка, измеряемая штриховым методом, обычно 0,2 – 2,0 мм. Показатель характеризует возможность писать на бумаге чернилами и изначально был внесён в ГОСТ для писчей бумаги. Гидрофобность он характеризует косвенно, подходит для печатных бумаг, которые запечатываются красками на водной основе.

9. *Поверхностная впитываемость* (метод Кобба) г/м². Наблюдается определённая зависимость с первым показателем, но не во всех случаях. Зависит не только от наличия гидрофобизирующих материалов в композиции бумаги, но и от свойств самой бумаги и волокна, входящего в его состав. Для бумаги с плотной структурой из хвойной целлюлозы этот показатель в разы меньше, чем у подобной же бумаги с пухлой структурой и из лиственной целлюлозы при одинаковом значении показателя проклейки. Этот показатель важен при использовании красок на водной основе и офсетной печати, где бумагу смачивают водой. За рубежом применяется метод HST (с). Для печатных видов реализуется при 100 – 400 °С.

10. *Сопротивление продавливанию* – важен при использовании рельефных печатных форм (кг силы/см²). 4 для средней бумаги.

Печатные процессы

Выполняются на печатных машинах. Если печать монохромная, то машина содержит 1–2 печатные секции, если многоцветная – до 8 (для многоцветной часто используется система KGV – красный, зелёный, фиолетовый). Линия краскоподготовки состоит из смесителей с мешалками и аккумуляторных баков, для особых видов печати может содержать – диспергаторы роторного типа. При кажущейся простоте установка по смешению краски должна работать без сбоя, обеспечивать равномерность и степень дисперсности пигментных частиц, если это требуется (стоимость установки 50 000 евро). После приготовления краски на печатной машине изготавливаются пробные оттиски. На оттисках не должно быть разводов, печатные секции должны работать синхронно, краска не должна пробиваться на другую сторону листа. Во время изготовления пробных оттисков синхронизируют работу печатных секций, устанавливают необходимое натяжение бумаги, регулируют сушильную секцию. Краска должна быстро высыхать. Часто сушильные секции ставят после каждого печатного узла, чтобы на следующую секцию бумага приходила с уже сухой краской, и не было размазывания. Такая схема требует более точного регулирования печатных

секций. Оттиски не должны содержать брака: разводов, разрывов бумаги, следов её деформации и коробления (особенно при офсетной печати).

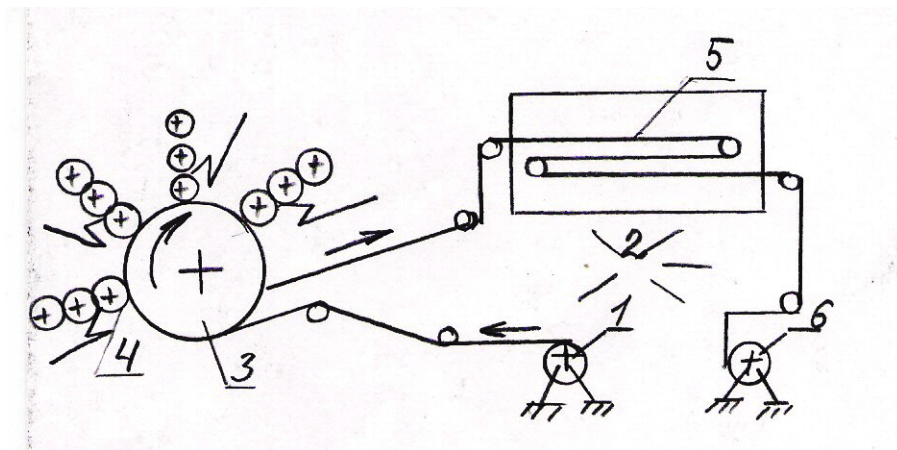
Печатные машины

Бывают 3 типов:

- 1) *планетарные* – печатные секции расположены вокруг одного большого печатного цилиндра;
- 2) *горизонтальные* – секции расположены по отдельности и в один ряд;
- 3) *вертикальные* – печатные секции могут располагаться ярусами (обычно сочетаются с вторым типом).

Цилиндр, с которого краска передаётся на бумагу и на котором расположена печатная форма называется *формным*.

Печатным называется цилиндр противодействия, расположенный с другой стороны листа, куда печать не наносится.



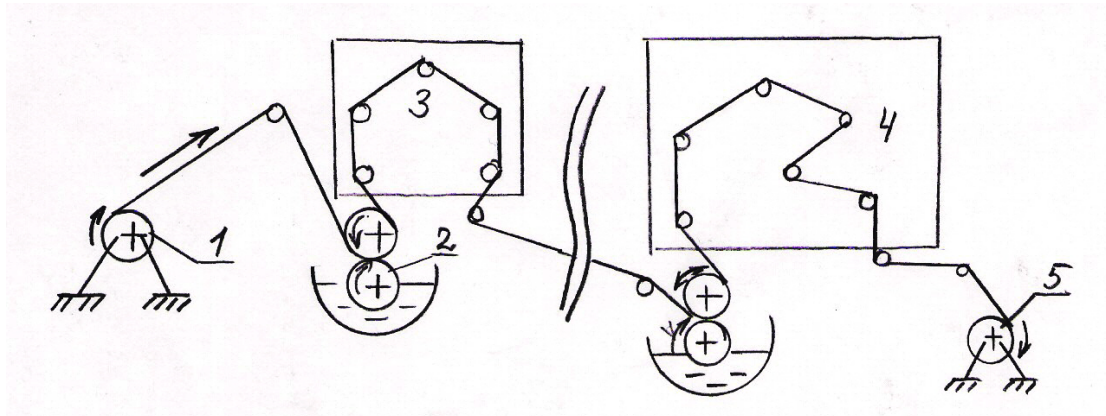
- 1 – раскат;
- 2 – вали для регулировки натяжения;
- 3 – большой печатный цилиндр – выполнен из нержавеющей износостойкой стали, отполирован и отшлифован;
- 4 – печатные секции, состоящие из формного цилиндра с эластичной рубашкой и красконаносящих валиков;
- 5 – узел конвективной сушки горячим воздухом температурой до 130°C;
- 6 – накат.

Машины отличаются компактностью, простотой обслуживания, относительно низкой стоимостью оттиска, работают по принципу флексопечати.

Недостаток: отсутствие сушки между печатными секциями, краска может не успеть высохнуть. Требуется использование красок на органической основе (на спиртовой) с использованием обязательных присадок – сиккативов (ускоряют высыхание). Печатные возможности этих машин ог-

раничены. Для высокохудожественной печати они не годятся. Печати на немелованной бумаге часто предшествует процесс грунтования – нанесение покрытия, похожего на меловальное для улучшения печатных свойств. Можно сделать на автономной машине или первую печатную секцию сделать грунтовальной – печать по влажному грунту. Процесс не очень желательный.

Машины горизонтального типа



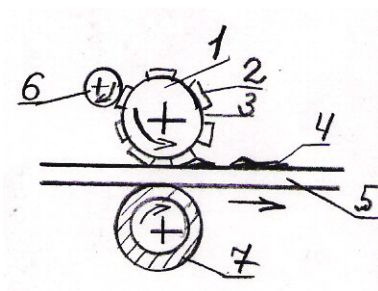
- 1 – раскат;
- 2 – печатная секция;
- 3 – сушильная секция (после каждой печатной секции);
- 4 – узел окончательной сушки;
- 5 – накат.

С раската и наката на старых предприятиях рулоны снимаются вручную с использованием специальных кранов. Конструкция узла непрерывной подачи бумаги из нового рулона на раскате или на новую гильзу на накате, то также может отличаться, но обычно она автоматическая («Sirius» фирма VOITH). Скорость их работы обычно не большая (20–60 м/мин), а для зарубежных может быть повышена в несколько раз. Иногда на первом узле такой машине вместо печатной секции может быть установлена грунтовальная (для мелованных видов бумаги с проклейкой), по конструкции аналогичная стандартным узлам для нанесения покрытий. На последнем узле может быть установлена секция облагораживания, т.е. нанесения лака, декоративных покрытий и т.д. В принципе это самая удобная конструкция, которую легко обслуживать, поскольку все узлы работают автономно, т.е. выход из строя одного из них не приводит к длительным простоям. Обычно печатные секции требуют точной регулировки и стоят дорого.

Машины с вертикально расположенной печатной секцией по конструкции. Основные узлы практически не отличаются от горизонтальных машин. Преимуществом является экономия места.

Недостаток – сложное обслуживание, каждая машина отдельно.

Высокая печать



- 1 – формный цилиндр;
- 2 – печатная форма (печатные элементы);
- 3 – пробельные элементы;
- 4 – нанесённая печать;
- 5 – бумага;
- 6 – красконаносящий валик (эластичный)
- 7 – печатный цилиндр – вал противодействия – облицован резиной или полиуретаном.

Особенности способа: элементы печатной формы возвышаются над пробельными и изготавливаются из высоколегированной износостойкой стали. В зоне печати бумага подвергается высокому давлению, поэтому для неё важны показатели: сжимаемость, мягкость, сопротивление продавливанию. Используются краски на органической основе, поэтому проклейка почти не нужна. Бумага для высокой печати типографская – содержит большое количество наполнителя (до 20%). Это повышает пористость и красковосприятие.

Преимущество: простота, лёгкость в обслуживании, высокая тиражестойкость печатных форм (до 100 тыс. оттисков и более).

Недостаток: низкое качество печати. Не годится для высокохудожественной печати. Обычно краска не полностью передаётся с печатной формы на бумагу. Высокая стоимость формных цилиндров. Отсутствие гибкости.

Все минусы привели к тому, что роль этого способа печати в мировой практике снижается.

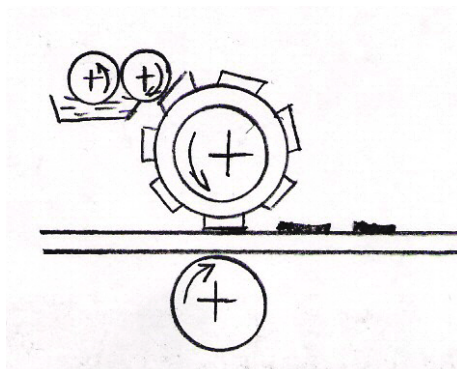
Более совершенной является флексопечать.

Флексопечать

Дальнейшее развитие высокого способа. Часто её путают с высоким способом из-за схожести.

Печатающие элементы на формном цилиндре эластичные и выполнены обычно из полиуретана, а печатающий цилиндр жёсткий и выполнен из стали. Используются низковязкие краски на органической основе (спиртовые). Конструкция красконаносящего узла не является характеристикой

данного способа печати. При любой его конструкции печать остаётся флексографической.

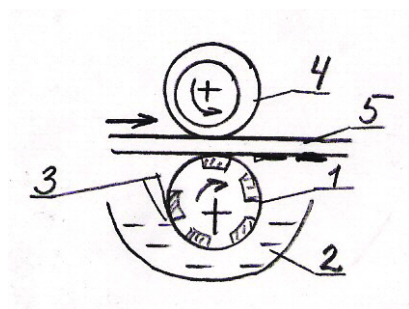


Преимущества: печатная форма более дешёвая, тиражестойкость до 20 тыс. оттисков – колеблется и зависит от марки полиуретана. Гибкость печатного процесса (легко сменять тиражи ввиду простоты изготовления печатной формы; низковязкие краски позволяют достичь высокого разрешения рисунка. Невысокие требования к запечатываемому материалу (бумага, пластмасса, фольга и проч. материалы). Нужно только правильно подобрать краску.

Недостаток: ограниченные возможности печати (лучше высокой, но уступает по качеству глубокой и даже офсетной). Наиболее дешёвые машины планетарного типа, обеспечивают низкую себестоимость тиража, но ограниченные возможности печати.

В мировой тенденции наблюдается невысокий рост доли этого способа.

Глубокий способ печати



- 1 – формный цилиндр, погружённый в ванну с краской;
- 2 – ванна с краской;
- 3 – шабер для снятия избытка краски;
- 4 – печатный цилиндр с эластичной рубашкой;
- 5 – бумага.

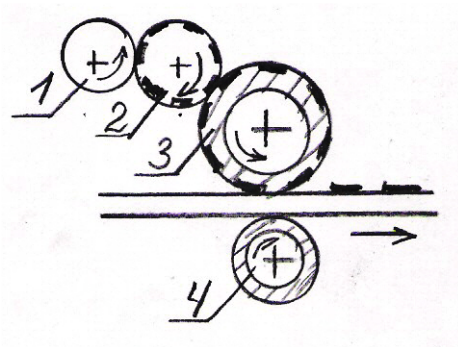
Печатная форма расположена ниже пробельных элементов в углублениях. Краска заполняет углубления. С пробельных элементов удаляется

шабером. Печатный цилиндр плотно прижимает бумагу к формному цилиндру, создавая повышенное давление в зоне печати. Т.о. краска передаётся на бумагу. Тиражестойкость очень высокая – до 200 тыс. оттисков и более, металлическая печатная форма изготавливается из высоколегированной стали методом электрического и лазерного гравирования. Стоит дорого.

Преимущества: универсальность для большинства видов бумаг (кроме газетной российской бумаги). Возможность добиться очень высокого качества печати. Микроуглубления печатной формы позволяют добиться тончайших цветовых градаций – можно печатать даже фотографии. Краски могут быть на органической или водной основе. Указанные преимущества сделали этот способ ведущим в мире (1/4 всей большой полиграфии).

Недостаток: пригоден только для больших тиражей, так как печатная форма дорогая. Малые тиражи печатать не выгодно. Негибкость печатного процесса. Бумага должна обладать хорошей гладкостью и сжимаемостью (лучше всего мелованная бумага).

Офсетный способ



- 1 – красконаносящий валик;
- 2 – формный цилиндр;
- 3 – офсетный цилиндр с эластичной рубашкой;
- 4 – печатный цилиндр умеренной жёсткости.

Печать с формного цилиндра непосредственно на бумагу не производится, а передаётся через промежуточный или офсетный цилиндр. Это позволяет продлить жизнь печатной форме и более точно регулировать количество краски, передаваемой на бумагу. Способ относится к так называемой плоской печати, т.е. печатающие и пробельные элементы расположены в одной плоскости, причём пробельные элементы смочены водой, а печатные зажирыны и избирательно воспринимают краску (на органической основе в классическом офсетном способе повышенной вязкости). Такая краска имеет хорошую адгезию к бумаге, хорошо передаётся и быстро закрепляется на ней без особо высоких давлений в зоне печати. К бумаге

не предъявляют требований по гладкости, по сжимаемости, зато повышенное требование к показателю стойкости поверхности к выщипованию (для писчей $\geq 2,2$ м/с). Бумагу проверяют на сертифицированном приборе немецкой фирмы FOGRA, который имитирует печать высоковязкими печатными красками (офсетными). На один из валов наносят краску или клей сопоставимой вязкости и прогоняют бумагу между валами на различных скоростях обычно с градацией 0,1 м/с. Отмечается скорость, при которой начинается выдёргивание волокон с поверхности бумаги, которые остаются на валу с краской или с клеем. За показатель берут предыдущее значение. Лучшим способом повышения этого показателя является обработка в клеильном прессе растворами связующих: крахмал, Na-КМЦ, синтетические связующие, их комбинации. Показатель повышается в разы, другие показатели также растут, но менее значительно. Способ может быть модифицирован с применением низковязких красок и без смачивания формного цилиндра, т.к. не все бумаги отвечают показателю выщипования, гидрофобности и деформации при увлажнении.

Преимущества: высокое качество печати (выше флексо-) при хорошей краскопередаче на бумагу и высокая гибкость печатного процесса. Печатный узел можно легко переделать под различные виды бумаги и конкретный заказ. Способ можно использовать на цифровых печатных машинах. Тиражестойкость – до 10 тыс. оттисков. Изготовление печатной формы дёшево. Нагрузка на узлы печатной секции меньше, чем в предыдущих способах.

Недостаток: невозможно использовать для больших тиражей. По некоторым показателям качества уступает глубокому способу. В мировой тенденции отмечается рост использования данного способа.

Тот же самый способ, но без использования офсетного цилиндра, называется фототипией.

Фототипия

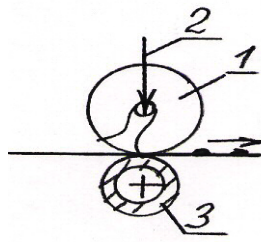
Характеризуется высоким качеством печати, выше, чем у офсетного способа. Имеются трудности с дозированием краски на бумагу. Применяется для небольших тиражей с высокохудожественной печатью. Тиражестойкость до 5 тыс. оттисков. Называется также литографией. Требования к бумаге повышены. На ней не экономят.

Трафаретная печать

Особенности способа.

Отсутствуют красконаносящие валы, краска подаётся насосом в непосредственно формный цилиндр. Степень нанесения краски регулируется давлением при печати. Особенность печати: возможность наносить релье-

ефный рисунок на поверхность бумаги. В России способ редкий. Применяется для печати плакатов, для специальных изданий.



- 1 – формный цилиндр;
- 2 – подача краски;
- 3 – печатный цилиндр (вал противодействия).

Преимущества: отсутствие красконаносящих устройств, регулируемая толщина наносимой краски.

Недостаток: дороговизна оборудования и ограниченные печатные возможности по разрешению.

Цифровая печать

Особенность: изображение формируется в памяти компьютера, т.е. не надо изготавливать формные цилиндры, может реализовываться разными способами печати. Для большинства машин – офсетным. Печать должна быть плоской. Цифровые способы рентабельны для небольших тиражей с печатью под заказ. Отличаются очень высокой гибкостью (1 – 10 тыс. экземпляров). Для всех цифровых способов используется очень дорогостоящая краска. Печатные формы «живущие» только в случае офсетного способа. Для всех остальных способов их срок жизни не превышает 2 тыс. оттисков.

Малая полиграфия

Её общую долю в производстве полиграфической продукции оценить трудно. По расчётам экспертов она даёт не менее 30 % от всей печатной продукции. Доля её растёт. Существуют машины малого (несколько десятков сантиметров) и большого формата (более 1 м). Производительность от 500 до десятков тысяч оттисков в сутки.

Матричный способ

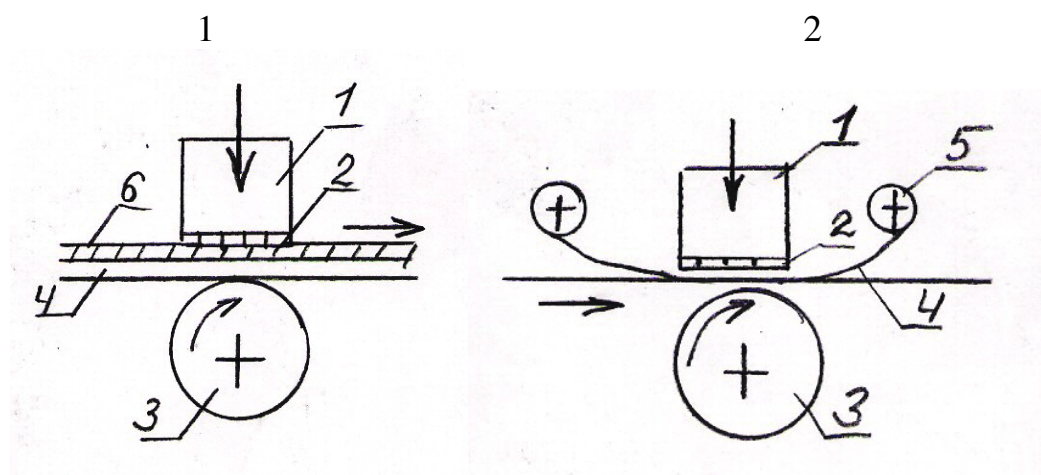
Аналогичен в чём-то высокому, но носителем краски служит движущаяся лента, а печатной формой – специальные иголки, бьющие по этой

ленте и переносящие за счёт этого рисунок на бумагу. Одна иглолка – одна точка. Производительность машины очень низкая. Качество – от плохого до среднего. Машины очень шумные. Печатная головка может содержать от 8 до 32 иглолок. Себестоимость оттисков не высокая.

Термопечать

Различают две разновидности:

- прямая (1);
- термопечать с красящей лентой (2).



- 1 – термоголовка;
- 2 – печатающие элементы;
- 3 – печатный цилиндр;
- 4 – бумага или другой материал;
- 5 – красящая термолента;
- 6 – красящий термослой.

Особенность способа: использование термоголовки, которая с определёнными интервалами времени поднимается и опускается. Возможна ротационная (накат – раскат) система и листовая печать. Разная производительность. Печатающие элементы имеют температуру от 140 до 180°C, при которой в первом случае пигмент, содержащийся в покровном слое материала приобретает цвет, а во втором – переносится с красящей ленты на материал.

Достоинство первого способа: более надёжная и простая конструкция машины при необходимости использования материалов со специальным покрытием. А это минус.

Второй способ годится для многих материалов, но требует использования дорогостоящей красящей ленты. Способ выгоден в случае работы на заказ. Широко применяется для печати на тканях. Особенностью печати является высокая контрастность, чёткость печатного рисунка. Печать, как

правило, одноцветная. Для высокохудожественных целей не годится. Машины относительно дорогие, но простые в обслуживании.

Ксерография

Относится к плоской печати, и формным цилиндром выступает полупроводниковый барабан, заряд поверхности которого может изменяться при облучении светом. Изображение формируется или в памяти компьютера, или сканирующим устройством печатного аппарата. Луч света засвечивает определённые участки на поверхности формного цилиндра и на засвеченных участках формируется положительный заряд – участки невидимые изображения. На эти участки с помощью валика или специального резервуара наносится краска – сухой тонер, микрочастицы которого заряжены отрицательно, т.е. избирательно наносятся на положительно заряженные участки формного цилиндра. На цилиндре формируется видимое изображение, которое с помощью системы валиков переносится на бумагу и закрепляется на ней с помощью температуры и давления, создаваемого валиками. Когда для засветки барабана используется луч лазера, способ называется лазерной печатью.

Достоинство: способ оперативный, изображение стойкое, не склонное к отмарыванию, с высокой чёткостью и контрастностью.

Недостаток: быстрый износ формного цилиндра. Это зависит от толщины полупроводникового слоя, который изнашивается при контакте с бумагой. Полупроводниковый слой – соединения кремния.

Печатающие машины недорогие, но дорогими являются формные цилиндры и краски. Для дешёвых машин печать только чёрно-белая. Полупромышленные принтеры выпускаются и для цветной печати. Они имеют несколько печатных узлов и очень дороги.

Способ, несмотря на чёткость изображения, не позволяет получить высокое разрешение оттиска.

Струйная печать

Особенность способа – использование в качестве печатающего элемента головки с микрофорсунками, из которых происходит распыление краски в виде микрокапель. Скорость выхода капель – от нескольких тысяч до сотен тысяч в секунду. Возможны несколько реализаций этого способа.

Электрокинетический способ – происходит непрерывное распыление капель из форсунок, которые предварительно заряжаются с помощью электродов, а на пробельных элементах они отклоняются в электростатическом поле и с помощью электронасосов втягиваются обратно в форсунках (патент у фирмы АВМ). Теоретически можно достичь максимального разрешения.

Печать по пьезотехнологии. Каждая форсунка заключается в пьезокристалл, который может сжиматься или разжиматься при воздействии тока на него. В случае пробельных элементов кристалл сжимает горловину форсунки – можно точно регулировать количество капель. Разрешение меньше.

Термоструйная печать. Краска в форсунке вскипает и под действием вскипания образуются капли. Вскипание за счёт обогрева форсунки с помощью электродов. Подачей тока на них можно регулировать количество краски. Этот способ запатентован Hewlett Packard . Позволяет получить уже сухое изображение на выходе из принтера. Краска для струйной печати на водной основе и составляет её отличие для каждого из перечисленных способов. Она содержит пигмент, высококипящий органический растворитель, может быть связующее. Для первого способа краска содержит электролит.

Достоинство: высокое разрешение, недостижимое другими способами печати. Качество печати фотографическое.

Недостатки: высокая стоимость печатной краски при повышенных требованиях к ней и печатным элементам. Краска должна иметь минимальную полидисперсность размеров частиц – регламентируется диаметром форсунок. Низкая тиражестойкость и малая надёжность печатающих элементов. Можно реализовать многоцветную печать высочайшего качества, но только на специальной бумаге с покрытием. Покрытие часто бывает многослойным. Его основа – поливиниловый спирт как связующее. На обычной бумаге без покрытия краска закрепляется плохо, плохо ложится, склонна к отмарыванию. На мелованном покрытии отмарывания нет. Требуется идеально гладкая поверхность – тысячи секунд. Вид связующего, использующегося в покрытии, должен не позволять краске расползаться.

Производство вискозного волокна и целлофана

Производство искусственного шёлка. Хорошая возможность производить длинные волокна из древесной целлюлозы, экономически выгодно. Целлюлозу разделяют в щелочном растворе сероуглерода CS_2 , оно образует с ним промышленные соединения, так называемые ксантогенаты натрия (соль ксантогеновой кислоты). Образуется вязкий раствор, который и называется *вискоза*. Из этого вязкого раствора с помощью специальных форм можно вытягивать тонкие нити или отливать тонкие пленки. Формование осуществляется на вискозопрядильных машинах. После этого отлитые формы волокна или пленки обрабатывается коагулянтном (Na_2SO_4). При этом ксантогенаты целлюлозы разрушаются, получается конечный продукт. Если нити, то вискоза, если пленка то *целлофан*. По химической природе, это химически чистая целлюлоза, но не волокнистого строения и надмолекулярная структура её разрушена. Целлофан – это экологически чистая

упаковка, выпускается редко. Вискозное волокно в большом количестве производится в Юго-Восточной Азии и поставляется в основном в страны ЕС и США. Основное назначение – производство одежды: подкладки для шерстяных вещей. По сравнению с натуральными волокнами вискозные волокна более слабые, не выдерживают много стирок, быстро приходят в негодность.

ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ КУРСУ

При проведении итогового контроля для оценки результатов изучения дисциплины вынесены следующие вопросы:

1. Предмет и задачи курса. Понятие о целлюлозных композиционных материалах.
2. Классы целлюлозных композиционных материалов.
3. Сырьевая база и основные технологические операции в технологии целлюлозных композиционных материалов.
4. Методы и процессы обработки и переработки целлюлозы, бумаги и картона.
5. Мелованные виды бумаги и картона – определение, входящие в состав материалы, назначение.
6. Обои – определение, входящие в состав материалы, назначение.
7. Бумага для отделки переплетов – определение, входящие в состав материалы, назначение.
8. Глянцевая бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
9. Металлизированная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
10. Бархатная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
11. Бумага с полиэтиленовым покрытием – определение, входящие в состав материалы, назначение.
12. Бумага с поливинилиденхлоридным покрытием – определение, входящие в состав материалы, назначение.
13. Бумага с полипропиленовым покрытием – определение, входящие в состав материалы, назначение.
14. Бумага с антиадгезионным покрытием – определение, входящие в состав материалы, назначение.
15. Бумага, склеенная с алюминиевой фольгой – определение, входящие в состав материалы, назначение.
16. Антикоррозионная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
17. Парафинированная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
18. Битумированная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
19. Диазотипная светочувствительная бумага (диазобумага) – определение, входящие в состав материалы, назначение.
20. Бумага для электрографии – определение, входящие в состав материалы, назначение.
21. Термореактивная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
22. Термокопировальная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
23. Копировальная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
24. Электрохимическая бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.

25. Электроэрозионная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
26. Электротермическая бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
27. Теплочувствительная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
28. Фильтровальная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
29. Гуммированная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
30. Абразивная бумага – определение, входящие в состав материалы, назначение.
31. Картон склеенный – определение, входящие в состав материалы, назначение.
32. Картон тарный плоский склеенный – определение, входящие в состав материалы, назначение.
33. Картон многослойный строительный цветной – определение, входящие в состав материалы, назначение.
34. Классификация материалов на основе бумаги и картона и покровных или пропитывающих составов, используемых в процессе обработки.
35. Основные процессы обработки и переработки бумаги и картона: нанесение на бумагу покровного слоя, мелование бумаги, ламинирование бумаги.
36. Основные процессы обработки и переработки бумаги и картона: парафинирование, битумирование, металлизирование бумаги.
37. Основные процессы обработки и переработки бумаги и картона: склеивание, пропитка, грунтование бумаги.
38. Основные процессы обработки и переработки бумаги и картона: гуммирование, лакирование, пластификация бумаги.
39. Целлюлоза, бумага и картон как полимерные объекты технологии целлюлозных композиционных материалов.
40. Основные химические свойства целлюлозы.
41. Физические состояния целлюлозы.
42. Активация целлюлозы.
43. Основные направления химической переработки целлюлозы.
44. Сложные эфиры целлюлозы: получение, классификация, основные свойства.
45. Простые эфиры целлюлозы: получение, классификация, основные свойства.
46. Нитраты целлюлозы: получение, классификация.
47. Нитраты целлюлозы: свойства, применение.
48. Сульфаты целлюлозы: получение, применение.
49. Фосфаты целлюлозы: получение, применение.
50. Титановые эфиры целлюлозы: получение, применение.
51. Ацетаты целлюлозы: получение, применение.
52. Щелочная целлюлоза: получение, применение.
53. Ксантогенаты целлюлозы. Производство вискозы.
54. Метилцеллюлоза: получение, применение.
55. Этилцеллюлоза: получение, применение.
56. Оксиэтилцеллюлоза: получение, применение.
57. Бензилцеллюлоза: получение, применение.
58. Карбоксиметилцеллюлоза: получение, применение.
59. Обработка и переработка бумаги: определения, цели.
60. Производство пергамента: принципы, на которых оно основано.
61. Производство пергамента: основные технологические операции.
62. Пергамент: свойства, назначение, применение.
63. Пергамент: основные требования к нему.

64. Фибра: определение, основные свойства.
65. Фибра: последовательность технологических операций при ее производстве.
66. Фибра: принципы, на которых основано ее производство. Применяемое сырье и химикаты.
67. Нанесение покрытий на бумагу: назначение процесса; принципы, на которых основан данный процесс.
68. Нанесение покрытий на бумагу: основное применяемое оборудование.
69. Нанесение покрытий на БДМ: клеильный пресс.
70. Нанесение покрытий на БДМ: меловальная установка «Массей»
71. Пропитка бумаги: принципы, назначение.
72. Пропитка бумаги: основное применяемое оборудование.
73. Нанесение расплавов на поверхность бумаги: назначение процесса; принципы, на которых основан данный процесс.
74. Нанесение расплавов на поверхность бумаги: основное применяемое оборудование.
75. Нанесение на поверхность бумаги порошкового материала: назначение процесса; принципы, на которых основан данный процесс.
76. Нанесение на поверхность бумаги порошкового материала: основные технологические решения для осуществления данного процесса; применяемое оборудование.
77. Производство обоев: классификация обоев.
78. Производство обоев: основные технологические операции.
79. Производство обоев: основное применяемое оборудование.
80. Производство силиконизированных видов бумаги: назначение, применяемые материалы и оборудование.
81. Производство склеенного картона: назначение, требование к готовой продукции.
82. Производство склеенного картона: последовательность технологических операций; основное применяемое оборудование.
83. Производство гофрокартона: назначение, классификация готовой продукции.
84. Производство гофрокартона: последовательность технологических операций; основное применяемое оборудование.
85. Бумажные мешки: назначение, классификация.
86. Бумажные мешки: требования к сырью и готовой продукции.
87. Бумажные мешки: основные технологические операции их производства.
88. Тонкие слоистые пластики: определение, назначение, состав, основные технологические операции производства.
89. Аминоформальдегидные смолы для пропитки слоистого пластика.
90. Фенолоформальдегидные смолы для пропитки слоистого пластика.
91. Бумага для верхних слоев пластика («оверлей»).
92. Декоративная бумага для бумажно-слоистого пластика.
93. Барьерная бумага для бумажно-слоистого пластика («андерлей»).
94. Бумага для внутренних слоев бумажно-слоистого пластика.
95. Технологический процесс производства бумажно-слоистого пластика: пропитка.
96. Технологический процесс производства бумажно-слоистого пластика: прессование.
97. Принципы создания древесно-полимерных композитов.
98. Лигноуглеводные пластики.
99. Модифицированная древесина – пропитанная полимерами.
100. Древесно-слоистые пластики – шпон, пропитанные растворами полимеров и спрессованный.
101. Композитные пластики.
102. Фанера. ДСтП, ДВП.
103. Отделка древесины, полимерные композиции для этих целей.

104. Общие сведения о печатных свойствах бумаги и картона.
105. Современные технологические мероприятия по улучшению печатных свойств бумаги и картона.
106. Печатные свойства бумаги и картона: однородность структуры, гладкость, непрозрачность.
107. Печатные свойства бумаги и картона: белизна, впитываемость.
108. Печатные свойства бумаги и картона: упругопластические свойства, деформация при увлажнении, пыление, стойкость поверхности к выщипыванию.
109. Печатные свойства бумаги и картона: красковосприятие, закрепление краски, однородность печати, мягкость бумаги.
110. Основные полиграфические материалы.
111. Виды бумаги для печати.
112. Состав и свойства печатной краски.
113. Способы печати: высокая печать.
114. Способы печати: офсетная печать.
115. Способы печати: фототипия.
116. Способы печати: глубокая печать.
117. Способы печати: трафаретная печать.
118. Способы печати: флексографическая печать.
119. Способы печати: цифровая печать.
120. Ксерография.
121. Лазерная печать.
122. Непрерывная струйная печать.
123. Струйная печать по пьезотехнологии.
124. Пузырьковый способ струйной печати.
125. Термопечать.
126. Листовые печатные машины.

Литература

1. Азаров В.И., Цветков В.Е. Полимеры в производстве древесных материалов. – М.: МГУЛ, 2003. – 236 с.
2. Бараш Л.И. Тонкие слоистые пластики. – СПб.: Химиздат, 2002. – 136 с.
3. Кречетова С.П. Материалы для обработки и переработки бумаги и картона. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 272 с.
4. Трухтенкова Н.Е. Бумага для производства декоративных облицовочных материалов. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 257 с.
5. Иванов Г.А. Общая технология изделий из бумаги и картона. – М.: Экология, 1988. – 210 с.
6. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. – М.: Химия, 1976. – 608 с.
7. Аким Э.Л. Обработка бумаги. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 232 с.
8. Анализ конденсационных полимеров / А.С. Калинина. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
9. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / В 2-х томах. – М.: Высшая школа, 1977. – 512 с.
10. Гурова Т.А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. – М.: Высшая школа, 1973. – 256 с.
11. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
12. З. Виршпа, Я. Бжезиньский. Аминопласты. – М.: Химия, 1973. – 344 с.
13. Практикум по технологии переработки пластических масс / Под ред. В.М. Виноградова и Г.С. Головкина. – М.: Химия, 1973. – 236 с.
14. Азаров, В. И., Винославский, В. А., Кононов, Г. Н. Практикум по химии древесины и синтетических полимеров: Учебное пособие. – М: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. – 249 с.
15. <http://www.cbk.ru>

Оглавление

Введение	3
Технология производства, свойства и применение эфиров целлюлозы	3
Целлюлоза как полимерный объект переработки.....	3
Характеристики целлюлозы	4
Простые эфиры целлюлозы	4
Производство метилцеллюлозы.....	6
Производство оксиэтилцеллюлозы	6
Производство карбоксиметилцеллюлозы.....	7
Производство бензилцеллюлозы	8
Сложные эфиры целлюлозы	8
Нитраты целлюлозы	9
Ацетаты целлюлозы	10
Получение ДАЦ	11
Сложные эфиры целлюлозы и минеральных кислот	13
Сульфаты целлюлозы	13
Фосфаты целлюлозы	13
Титановые эфиры целлюлозы	14
Производство пергамента	14
Производство фибры	15
Производство декоративных слоистых пластиков (ДБСП)	17
Сырьё и материалы для производства ДБСП	17
Технология производства декоративной бумаги	18
Производство барьерной бумаги. Андерлей	19
Производство крафт-бумаги	19
Циклический метод производства ДБСП.....	19
Набор пакетов из пропитанных бумаг	20
Механизм процесса	21
Работа этажного гидравлического пресса.....	22
Дефекты пластика.....	22
Непрерывный метод производства ДБСП	23
Теплопередача в прессе	25
Перспективы использования двухленточных прессов.....	25
Технико-экономическая оценка производства ДБСП.....	26
Характеристики материала	26
Технические требования к ДБСП.....	26
Физико-механические свойства ДБСП.....	27
Основы полиграфии	29
Печатные материалы	29
Бумага как печатный материал	30
Печатные процессы	32
Печатные машины	33
Машины горизонтального типа.....	34
Высокая печать	35
Флексопечать	35
Глубокий способ печати.....	36
Офсетный способ.....	37
Фототипия.....	38
Трафаретная печать	38
Цифровая печать	39
Малая полиграфия.....	39
Матричный способ	39
Ксерография.....	41
Струйная печать	41
Производство вязкого волокна и целлофана	42
Литература	47
Оглавление	48