**Общие сведения**

Полимеры либо встречаются в природе, например целлюлоза, крахмал, каучук, белки, либо изготовляются синтетически, например полихлорвинил, полистирол, полиамиды и многие другие.

Полимеры — это такие высокомолекулярные, главным образом органические, вещества, очень крупные молекулы которых, называемые поэтому макромолекулами построены по одному и тому же принципу из многократно повторяющихся структурных звеньев, образованных из мономеров.

**Природные полимеры**

К природным полимерам, применяемым в полиграфии, относятся: полисахариды (целлюлоза крахмал, камеди), 6елки, глютин, казеин, альбумин), полидиены (каучук).

Как осуществляется образование полимеров в природе, мы точно еще не знаем, но хорошо изучили строение и свойства природных полимеров, научились выделять их из природных продуктов в очень чистом виде и даже синтезировать некоторые из них в промышленных масштабах.

**Целлюлоза**

Целлюлоза, или клетчатка (от латинского слова «целлула» — клетка), широко распространена в природе. Целлюлоза — это прочное волокнистое вещество органического происхождения, из которого состоит опорная ткань всех растений (растительных клеток).

**Физические свойства целлюлозы**

Целлюлозные волокна отличаются белизной, гибкостью, прочностью, упруго-эластичностью, т.е. способностью обратимо деформироваться без разрушения даже при больших механических напряжениях, нерастворимостью в воде и органических растворителях, неплавкостью.

Целлюлоза выдерживает нагрев до 150° без разрушения; при более высокой температуре наблюдается деполимеризация целлюлозы и связанная с этим потеря прочности, а при 270° и выше начинается термическое разложение с выделением продуктов распада: уксусной кислоты, метилового спирта, кетонов, в остатке — деготь и уголь.

**Строение целлюлозного волокна.**

Каждое растительное волокно, например хлопковое, льняное, древесное и др. это одна клетка, оболочка которой состоит в основном из целлюлозы. Внутри волокна имеется канал — капилляр, доступный для проникновения воздуха и влаги. Технические волокна целлюлозы имеют длину в среднем 2,5—3 мм (ель, сосна, береза, тополь) и 20—25 мм (лен, хлопок, пенька) при диаметре 25 мкм.

Целлюлозного растительного волокна имеет фибриллярное строение. Фибриллы — это нитевидные, элементарные рол окна — пачки молекул целлюлозы, прочно соединенных между собой водородными связями, длиной 50—мкм и диаметром 0,1—0,4 мкм. Вероятнее всего, что целлюлоза образует упорядоченную систему нитей — фибрилл, расположенных более плотно вокруг внутреннего канала (капилляра) волокна и более свободно в наружных его слоях. В промежутках между фибриллами находятся мицеллюлозы и лигнин, причем содержание их увеличивается от внутренних слоев клеточной стоики к наружным. Межклеточные пространства целлю­лозы заполнены преимущественно лигнином.

Главный источник получения целлюлозы — древесина... Древесиной называется внутренняя часть деревьев, лежащая под корой и составляющая основную растительную ткань, из которой образуется ствол дерева.

Живая клетка растущего дерева имеет оболочку (стенки) из целлюлозы, внутреннюю полость, заполненную протоплазмой, и ядро. Живая клетка способна долиться и образовывать из года в год в растущем дереве новые образования древесины в слое камбия, под корой.

Живые клетки с течением времени подвергаются одеревенению, приводящему в конечном счете к их полному омертвлению, или одревеснению. Одревеснение клетки происходит главным образом в результате появления в ней лигнина. Древесина на 90—95% состоит, из таких отмерших клеток — волокон, лишенных протоплазмы и ядра, но способных к делению, с внутренней полостью, заполненной воздухом и водой.

Химические строение и свойства целлюлозы. Целлюлоза — это природный полимер полисахарид, принадлежащий к классу углеводов. Гигантская молекула (макромолекула) целлюлозы построена из многократно повторяющихся структурных звеньев — остатков β-глюкозы (О6Н10О5)п. Число п, или коэффициент полимеризации, показывает, сколько раз структурное звено—остаток β -глюкозы — повторяется в макромолекуле целлюлозы, а следовательно, характеризует длину молекулярной цепи (длину молекулы) и предопределяет ее молекулярный вес.

Коэффициент полимеризаций у целлюлозы различного происхождения различен. Так, у древесной целлюлозы он равен 3000, у хлопковой — 12 000, у льняной 36 000 (приблизительно). Этим и объясняется большой прочность хлопкового и льняного волокон по сравнении с волокнами древесной целлюлозы.

Щелочная целлюлоза получается действием на целлюлозу раствора едкого натра. При этом атомы водорода спиртовых гидроксилов частично или полностью заменяются атомами натрия. Щелочная целлюлоза, не теряя своего волокнистого строения, отличается повышенной химической активностью, что и используется при получении простых эфиров целлюлозы, например карбоксиметилцеллюлозы.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — это простой эфир целлюлозы и гликолевой кислоты. Промышленный способ изготовления карбоксиметилцеллюлозы основан на взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой.

Гемицеллюлозы — это нечто среднее между целлюлозой и крахмалом. Они также являются полисахаридами. Молекулы гемицеллюлоз построены из остатков моносахаридов: маннозы (гексозы) и ксилозы (пентозы). Гемицеллюлозы не имеют волокнистого строения. Они служат резервным питательным веществом для растений и предохраняют их от инфекций. Гемицеллюлозы набухают в воде и сравнительно легко гидролизуются даже очень разбавленными кислотами, растворяются в 18,5%-ной щелочи. Гемицеллюлозы не являются вредными примесями цел­люлозы, идущей для изготовления бумаги. Наоборот, древесная целлюлоза с большим содержанием гемицеллюлоз легко поддается размолу, а приготовленная из неё бумага имеет повышенную прочность (особенно поверхности), так как гемицеллюлозы являются очень хорошей естественной проклейкой.

Лигнин — вещество химически неустойчивое: под влиянием света, влаги, кислорода, воздуха и тепла лигнин разрушается, вследствие чего растительные волокна теряют прочность и темнеют. Лигнин, в отличие от целлюлозы, растворяется в разбавленных кислотах и щелочах. На этом свойстве лигнина основаны способы производства целлюлозы из древесины, соломы, тростника и других растительных тканей. Строение лигнина очень сложно и еще недостаточно изучено; известно, что лигнин — природный полимер, структурным звеном которого является остаток очень реакционно-способного ароматического спирта — β -оксикониферилового.

**Крахмал**

Крахмал в виде микроскопических зерен образуется в зеленых частях растении из углекислоты воздуха и влаги под влиянием света и уносится вместе с соками растения в клубни и зерна, где и отлагается как запасное питательное вещество.

Физические свойства крахмала. Крахмальные зерна разных растений имеют различную форму и величину. Крахмал не растворяется в холодной воде, спирте и эфире. В горячей воде зерна крахмала набухают, увеличиваясь в объеме в сотни раз, затем теряют форму и образуют вязкий и клейкий раствор. Температура растворения крахмала в воде называется температурою клейстеризации. Для картофельного крахмала она равна 60°, для маисового (кукурузного) 70°, пшеничного и рисового — 80°.

Крахмал очень гигроскопичен, он притягивает влагу з окружающего воздуха содержит обычно 10—20% влаги. Плотность крахмала 1,620-1,650 г/см3. С раствором йода крахмальный клейстер дает интенсивно синее окрашивание, исчезающей при кипячении и вновь появляющееся при охлаждении (качественная реакция на крахмал). Химические свойства крахмала. Крахмал, так же как и целлюлоза, является природным полимером — полиcaxapидом, принадлежащим к классу углеводов и отвечающим молекулярной формуле (С6К10О5)п. Но структурным звеном молекулярной цепи крахмала будет остаток α-глюкозы, а целлюлозы — β-глюкозы. Поэтому в крахмале каждые два остатка α-глюкозы образуют остаток дисахарида мальтоза, а в целлюлозе — каждые два остатка β-глюкозы образуют остаток дисахарида целлюлозы. Мальтоза изомер целлюлозы.

Крахмал содержит две фракции полисахаридов: амилозу и амилопектин. Амилоза имеет линейное строение молекул, закрученных в клубочки. Ее коэффициент полимеризации достигает 1000. Амилозой богат картофельный крахмал.

**Глютин**

Костный клей, мездровый клей и желатин состоят в основном из белкового вещества — глютин а.

Костный клей в виде твердых, хрупких плиток или клеевого студня — галерты вырабатывается из костей, рогов и копыт животных.

Мездровый клей, внешне очень похожий на костный, вырабатывается из мездры, которую счищают со шкур животных.

Желатин по химическому составу очень близок к костному и мездровому клею, но гораздо выше их по качеству, в частности по чистоте. Для получения желатина отбирают лучшие сорта свежих кожевенных отходов: мездру, обрезки телячьих шкур и кости крупного рогатого скота.

В костях мездре, рогах и копытах животных содержится белковое вещество — коллаген (от греческих слов «колла» — клей и «генос»— род, происхождение), не растворимое в воде. Коллаген, однако, под действием длительного нагревания в воде превращается в другой вид белка глютин, растворимый в горячей воде и обладающий клеящими свойствами.

Белковые вещества, или белки, состоят из остатков аминокислот, соединенных между собой амидными группами —NH — СО — в длинные полипептидные молекулярные цепи. Концевыми группами этих цепей (молекул) будут, с одной стороны, амино-, а с другой — карбоксильная группы.

**Казеин**

Казеин — это белковое вещество, содержащееся в молоке. Коровье молоко содержит 3,2%, козье — 3,8%, овечье — 4,5% казеина в растворенном состоянии. Если к молоку прибавить кислоты или дать молоку скиснуть, казеин свертывается и образует осадок, который можно отфильтровать от сыворотки, высушить и измельчить. Сворачивание казеина происходит также при добавлении к молоку сычужного фермента, т. е. сока, выделяемого одним из отделов желудка жвачных животных. Поэтому и зависимости от способа изготовления различают два вида казеина: кислотный и сычужный. В чистом виде казеин — белый творожистый осадок. И воде казеин не растворяется, а только набухает. Однако казеин хорошо растворяется в щелочных растворах. Для растворения на каждые 100 весовых частей казеина берут одну из следующих щелочных добавок. Для изготовления переплетного клея применяют только кислотный казеин, так как он лучше растворяется и дает более клейкие растворы, чем сычужный казеин. Последний идет главным образом на производство белковой пластической массы — галалит.

Высушенный казеин очень гигроскопичен и поглощает влагу из воздуха. Поэтому казеин надо хранить в сухом, хорошо вентилируемом помещении.

**Каучук и резина**

Каучук добывается из латекса — сока некоторых тропических деревьев, главным образом гевеи бразильской, произрастающей в Южной Америке, Индии, Африке, Цейлоне.

Латекс — это колоидная система, золь из глобул каучука и воды. При добавлении к латексу кислот или при нагревании устойчивость золя нарушается, и каучук выпадает в виде осадка, который высушивают, вальцуют, нарезают листами. В таком виде каучук попадает на резиновые заводы.

Каучук эластичен и прочен, но он затвердевает на морозе, расплавляется при нагревании, а также впитывает воду и растворяется в бензине и некоторых других органических растворителях. Поэтому каучук долгое время не находил практического применения. Каучук начали применять для изготовления резины только в 40-х гг. XIX в., после того, как Чарльз Гудъир нашел, что в результате нагревания с серой каучук становится резиной. Процесс взаимодействия каучука с серой при 125—150° называется вулканизацией. ( При вулканизации атомы серы присоединяются к молекулам каучука по месту двойных связей, «сшивая» молекулярные цепи каучука в непрерывную трехмерную сетчатую систему)

**Резина**

Резиной называется каучук, смешанный с серой, ускорителями процесса вулканизации, усилите­лями, наполнителями, мягчителями, противостарителями, красочными пигментами и подвергнутый процессу вул­канизации.

Ускорители вулканизации, например каптакс, тиурам и др., значительно сокращают время вулканизации и одновременно улучшают механические свойства резины.

Усилители, например сажа, и наполнители, например мелд увеличивают механическую прочность резины в несколько раз и одновременно позволяют сэкономить некоторое количество каучука, снизить стоимость резины.

Мягчители, например минеральные масла, облегчают переработку резиновой смеси и уменьшают твердость готовых резиновых изделий.

Противостарители, например эджерайт, препятствуют преждевременному отвердеванию резины; потере эластичности и упругости.

Красящие вещества придают резине тот или иной цвет. Функции красящих веществ выполняют сажа, красная окись железа (редоксайд), двуокись титана, окись цинка и др. Примерные составы резиновых смесей даются в главе пятой «Эластомеры».

Все составные части резиновой массы смешивают на вальцах или в резиносмесителе. После этого резиновой массе придается форма листов каландрированием или «сырых» заготовок будущих резиновых изделий.

Для закрепления формы изделий, и придания им надлежащих свойств они должны быть подвергнуты процессу вулканизации при 120—150° во время прессования заготовок с давлением 15—25 кг/см или при нормальном давлении после формования деталей из заготовок.

**Синтетические полимеры**

Полиэтилен получается полимеризацией этилена двумя способами: при высоком или при низком давлении. Этилен из-за строго симметричного строения молекулы полимеризуется с трудом. Полиэтилен полупрозрачный бесцветный очень прочный термопластичный полимер с хорошими диэлектрическими и антикоррозионными свойствами. Высокая прочность полиэтилена объясняется его кристаллическим строением. Полиэтилен применяется для изготовления пленочных материалов, облицовки электропроводов, изготовления труб, сосудов бытового и промышленного назначения. Полиэтиленовые пленки пропускают ультрафиолетовые лучи, что очень ценно в случае применения их как защитных покрытий в сельском хозяйстве взамен стекла. Низкомолекулярный полиэтилен — воскообразный продукт — применяется как добавка к печатным краскам.

Печатание на полиэтилене весьма затруднительно, так как он имеет чрезвычайно ровную сомкнутую поверхность, не проницаемую для красок и растворителей, и плохие адгезионные свойства по отношению к печатным краскам. Поэтому поверхность полиэтилена, перед печатью активируют различными способами: ионизируют электрическим силовым полем, окисляют перманганатом и другими сильными окислителями, подвергают кратковременному действию пламени. После этого полиэтилен запечатывают любым способом. Предпочтение, однако, отдают способу глубокой печати, этмографии или эластографии.

Полихлорвинил (— СН2 — СНС1—) — термопластичный твердый роговидный полимер. Начинает размягчаться при 92—94° и плавится при 170°. Становится упруго-эластичным и гибким при добавлении пластификаторов например 30—35% дибутилфталата. Полихлорвинил с введенными в него пластификаторами и пигментами называется винипластом. Он выпускается в виде пластин и пленок, применяется для изготовления плоских, и ротационных (цилиндрических) стереотипов, дубликатов клише, книжных переплетов и текстовинитовых декельных покрышек.

Текстовинит полиграфический представляет собой хлопчатобумажную ткань с нанесенным на нее упруго-эластичным слоем из полихлорвинила, пигментов, наполнителей и пластификатора — дибутилфталата. Применяется в качестве декелей (упруго-эластичных прокладок) печатных машин. Вырабатывается толщиной 0,65 мм (при допуске ±0,05 мм).

Покрытие должно быть гладким, ровным, эластичным, не липким и немарким, устойчивым к действию воды, керосина, бензина, машинного масла и не должно иметь неприятного запаха.

Поливинилиденхлорид — это поли­мер винилиденхлорида применяется редко из-за плохой растворимости и нестабильности. Однако большое практическое значение имеет сополимер винилиденхлорида и хлорвинила.

I Сополимер хлорвинила и винилиденхлорида выпускается под маркой латекс СВХ. Применяется для пропитке бумаги и изготовления переплетных материалов — заменителей ледерина и коленкора.

Полистирол — твердый прозрачный бесцветный термопластический полимер, размягчающийся при 80° и плавящийся при 170°. В виде сополимера с акрилонитрилом применяется для отливки типографских шрифтов. Сополимер выпускается под маркой СНАК-15, содержит 85% стирола и 15% акрилонитрила, отличается высокой прочностью и устойчивостью к действию органических растворителей и смывающих веществ.

**Пластические массы**

Пластическими массами, или пластмассами, называют достаточно прочные вещества на основе синтетических полимеров, способные под действием нагревания размягчаться и становиться пластичными, т. е. пригодными для изготовления различных деталей и предметов домашнего обихода прессованием или литьем под давлением в специально для этого заготовленных полых стальных пресс-формах. Затвердевшая в результате дальнейшего нагревания или при охлаждении пластическая масса превращается в законченное изделие иногда очень сложной конфигурации, повторяющее и сохраняющее полученную форму. После прессования или литья форму разделяют на части и извлекают полученное изделие.

В простейшем случае в качестве пластической массы применяют соответствующий полимер без каких-либо добавок, конечно, при обязательном условии, что данный полимер полностью удовлетворяет всем требованиям в отношении механической прочности, упругости, литейных свойств и т. п. Во всех остальных случаях свойства пластических масс коррек-тируют в нужном направлении. Для повышения прочности вводят наполнители (древесную муку, хлопковые очесы, стеклянное волокно, асбестовый: порошок, двуокись кремния — аэросил и др.), для устранения хрупкости – пластификаторы, например дибутилфталат, трикрезилфосфат и др., для придания цвета—пигменты и красители, для облегчения заполнения деталей пресс-формы и извлечения из нее изделия — смазки и т. д. Немаловажным фактором, обусловли­вающим введение наполнителей, будет стремление снизить себестоимость пластических масс.

Пластические массы в зависимости от химического строения полимера, входящего в их состав, делятся на термопластичные и термореактивныё. Термопластичные пластические массы делают из полимеров линейного строения, не имеющих химически активных функциональных групп. Термореактивные пластические массы обязательно содержат полимеры, имеющие функциональные группы, проявляющие свою хими­ческую активность при более или менее продолжительном нагревании. Изделия из термопластичных пластических масс размягчаются при нагревании и в случае необходимости могут повторно многократно переплавляться. Термореактивные пластические массы необратимо затвердевают при прессовании или литье под действием более или менее продолжительного нагревания в результате протекания химической реакции поликонденсации. Поэтому повторная переплавка деталей (изделий) из термореактивных пластических масс невозможна.

Пластические массы имеют очень ценные свойства:

1. небольшой удельный вес (пластмассы в 5—8 раз легче стали);
2. большую механическую прочность;
3. хорошие диэлектрические свойства (пластические массы не проводят электрического тока);
4. высокую химическую стойкость и неизменяемость и атмосферных условиях;
5. простоту и легкость переработки в изделие методами литья под давлением или прессования;
6. хорошие экономические показатели (высокая рентабельность) применения пластических масс в различных областях техники.

В природе мы не находим материалов с подобным сочетанием свойств. Не удивительно поэтому, что в полиграфической промышленности пластические массы нашли широкое применение для изготовления типографских шрифтов и стереотипов, красочных валиков, книжных переплетов.

**Офсетные резиновые пластины**

Офсетная резиновая пластина состоит из нескольких слоев тканевых прокладок, пропитанных резиновым клеем, спрессованных с наружным резиновым слоем, который наложен с одной стороны. Наружный слой из маслостойкой нитрильной резины может быть гладким или матовым (равномерно зернистым). Он хорошо воспринимает краску с печатной формы, точно воспроизводя изображение печатной формы, и при очень небольшом натиске передает это изображение на поверхность бумаги. Тканевые прокладки повышают прочность резиновой пластины и обеспечивают тугое ее натяжение на офсетном цилиндре. Это необходимо, чтобы предотвратить искажение изображения, скольжение и т. п. Кроме того, тканевая основа уничтожает излишнюю эластичность резиновой пластины и связанную с этим чрезмерную деформацию печатающих элементов.

Хорошая офсетная резиновая пластина должна иметь следующие свойства:

1) гладкую или равномерно зернистую поверхность, без раковин, морщин, грубых зерен, посторонних включений и пр.;

2) однородную толщину;

3) достаточную упругость (модуль упругости должен быть не менее 40 кг/см2);

4) склейка наружного резинового слоя с прорезиненной прокладкой, а также склейка тканевых прокладок между собой должны быть прочными;

5) быть прочной к истиранию;

6) растяжение пластины при натяжении ее на офсетный цилиндр должно быть минимальным и равномерным в обоих направлениях;

7) иметь форму правильного прямоугольника с ровно обрезанными краями;

8) быть устойчивой к действию полиграфических красок и органических растворителей, применяемых для их смывки, например к минеральным маслам, уайт-спириту, керосину и т. п.

Офсетные резиновые пластины должны хорошо воспринимать и передавать полиграфические краски без их чрезмерного накопления на поверхности офсетных резиновых пластин. Коэффициент краскоотдачи офсетной резиновой пластины должен быть не менее 60%.

Офсетные резиновые пластины выпускаются толщиной 1,8—2,2 мм, длиной от 80 до 170 см при ширине от 75 до 140 см. Равномерность толщины одной и той же пластины должна быть в пределе ±0,3 мм.

Офсетные пластины требуют очень внимательного ухода, так как сильно разрушаются под действием жесткой бумаги и бумажной пыли, а также при неправильно выбранном растворителе для смывки.

**Литература**

1. Б.И. Березин «Материаловедение полиграфического производства»-М.: «Книга», 1972
2. Гельмут Киппхан «Энциклопедия» – Мос. университет печати, 2003

**Содержание**

Общие сведения 1

Природные полимеры 1

Целлюлоза 1

Физические свойства целлюлозы 1

Строение целлюлозного волокна. 2

Крахмал 4

Глютин 5

Казеин 6

Каучук и резина 7

Резина 7

Синтетические полимеры 8

Пластические массы 10

Офсетные резиновые пластины 12

Литература 15