

# 油墨用聚氨酯粘合剂的研究

陶利国 吴文刚 郭松海 张雷 燕子

浙江华宝油墨有限公司 浙江 湖州 313018

**【摘要】**聚氨酯是一种新型的耐湿型涂料胶粘剂，它以其优异的综合性能成为一种新型的耐湿型涂料胶粘剂。常规的聚氨酯材料在潮湿热条件下容易发生热软化、热分解、吸水和水解，从而造成粘接性能下降，造成复合膜的剥离和打印墨层的起皱和变色。对耐湿性和耐热性的聚氨酯胶粘剂进行研究和开发。

**【关键词】**聚氨酯；油墨；粘合剂

彩色印刷包装工业中常用的底膜包括 PET，尼龙膜，聚丙烯膜，聚乙烯膜等，这些底膜都要有很好的粘附力，因此对墨水使用的胶粘剂也有很高的需求。聚氨酯树脂以其优良的粘接性能、耐磨损、耐摩擦性、低温性能好、光泽度高、保光性能好等特点，在印刷工业中得到了广泛应用。

## 1 粘合剂的合成

将经测量过的聚丙二醇、氯代烃-丙烯酸羟乙基共聚物溶液、TDI、一种溶剂及一种合适的触媒，在氮气的环境下，于约 70 摄氏度的温度下进行 2 至 3 个小时的反应，所述温度为 70 摄氏度。在此基础上，添加增链剂，使温度控制持续进行。当反应进行到一定程度时，可以按照被测溶液中的异氰酸盐的浓度，有针对性地向其中添加合适的二正丁胺来去除其中的不发生反应。在此基础上，通过添加一定的有机溶剂，调节产品的固体质量分数在 30% 左右，得到了一种新型的聚氨酯胶粘剂。

**墨水的配制。**将二氧化钛、甲苯和丁酮加入到聚氨酯胶粘剂中，用砂磨法制备了白墨。用甲苯、丁酮和异丙醇等混合溶剂调成合适的粘性，然后将其打印到电晕后的 OPP 膜、PET 膜和 NYLON 膜上。在干燥和放置一段时期之后，对墨水和底涂的粘附力进行试验。

## 2 问题的探讨

在预聚合过程中，NCO 和 OH 的配比对胶粘剂性质的影响。将 PVHA 与 PPG 的摩尔比率为 1:3，在胶粘剂的首次制备末端 NCO 的预聚物时，通过调整 NCO 与 OH 的比率，而将 NCO 与 OH、NH<sub>2</sub> 的比率进行调节，制备出一系列的胶粘剂，涂布、烘干；对涂层进行了物理力学性质的测定。结果表明，随 NCO/OH 含量的增大，试样的拉伸强度增大，而拉伸伸长量减小。其主要机理是：增大 NCO/OH，增大了聚氨酯的硬段，增大了聚氨酯中的硬段，形成了更多的具有极性的氨基甲酸（胺基）和脲键数（脲键），从而增大了聚合物之间的作用力，从而增大了聚合物的内聚力，从而提高了材料的抗张性能。而硬段的增多势必会导致诸如醚键等柔性片段的数量

降低，从而降低其拉伸性能。考虑到以上两个原因，确定了 NCO/OH 之比为 1:8。

如何调控粘性。胶粘剂的粘性对生产过程和应用都有很大的影响。在试验过程中，我们通过调节原材料中的 NCO 与 OH、NH<sub>2</sub> 的摩尔比（从而可以将最后得到的胶粘剂的分子质量控制在一个特定的范围内），从而实现对接性的调控；另外，当聚合过程末期，当其粘度趋于或接近所要求的数值时，通过添加一种单一功能化的胺基阻断剂，快速停止该反应，也可以将产物的粘性保持在某一特定的区间。

**贮藏稳定性好。**不管是用于印刷的墨水，还是印刷用的胶粘剂，其储存的稳定性都显得十分重要。为此，我们对所生产的胶粘剂和墨水样本进行了储存稳定性实验。其制备工艺为：将粘剂与墨水试样按规定的质量分数放入一个金属制的器皿内，在常温下密封贮存，观察其外观及粘度的变化。本发明所研制之胶种及所制成之墨水，经以上储存三个月后，其外观及粘度无较大变化，储存稳定性符合标准。

**贴合性测试。**采用以不同比率的 PPG 和 PVHA 共聚物配制的白墨，在 OPP、PET、NYLON 等基材上进行电晕处理后，测定其对基材的粘附力。其测量方式为：打印后的试样经 40~50℃ 完全烘干，静置 24 个小时后，将一条带子粘在打印表面，紧贴后迅速揭去。对已揭去的薄膜进行了表面状况的观测。用单一的聚氨酯胶粘剂（也就是 100/0 的 PPG/PVHA）制备的墨水与 OPP 薄膜的粘附性差；当聚合物中加入一定量的 PVHA 片段时，该墨水对列表中列出的所有基础薄膜都表现出较好的粘附性能；但若 PVHA 分子量过大，会使墨水与 PET 薄膜粘接不良。综合以上因素，优选出 70/30 的 PPG/PVHA 配比。

## 3 提高聚氨酯耐湿热性能的方法

### 3.1 提高聚氨酯的耐高温性能。

该材料的抗高温特性主要有抗热、抗软化、抗降解等特点。本项目针对目前高分子量小、柔性差、温度高，

在温度下容易发生热变性的问题,提出将具有大空间位阻环的刚性片段引入到高分子链中,形成大分子链交联,并增加其分子量,从而改善其耐热性和软化性。另外,较大的分子间作用力和较高的氢键作用,以及较完整的微观结构,会使其具有更好的综合性能和较好的耐热性和软化性。因为羰基比醚基更强,且氨基比酯基更强,所以选用聚酯多元醇及胺基扩链的聚氨酯,其耐高温软化性能优于以聚醚多元醇及乙醇为增链剂的聚氨酯。同时,适量增加硬片段的用量,对PU的耐热性和软化性也有一定的改善。聚氨酯的热解是一项极其复杂的反应,通常被视为从硬段开始,其硬段由氨基、脲、缩二脲等官能团构成,其中缩二脲、脲、脲等易发生裂解,在85-125摄氏度即可发生热分解,所以制备时要注意避开缩脲、脲基甲酸酯等低温官能团的形成。通过在材料中引入具有更高热解活性的稠杂环(异氰尿酸酯、恶唑烷酮和酰亚胺等),通过不同的化学键形成不同的化学键,实现不同种类的聚合物在不同条件下的高温降解。

### 3.2 改善了PU的抗水性。

抗水性主要表现为抗吸附、抗水解两方面。目前,聚酯类聚氨酯存在抗水解性能不佳的问题,通过在聚氨酯中加入一些水解稳定剂(如:碳二亚胺,环氧树脂等)来提高其抗水解性能。为改善其抗水解能力,拟利用长链二元酸与二元醇等单体,减少其易水解酯基的致密性,并引入二元酸及二元醇支化改善其抗水解能力。聚醚类PU具有良好的耐水解性能,但其耐湿性不佳,通过向其掺入或向其分子中掺入适量的硅酮,可以改善其疏水性。除了以上两种途径,还可以通过与其他抗湿性物质的共混、互穿网络结构(IPN)等手段改善聚氨酯的抗湿热特性。

## 4 双组分耐湿热复合油墨用聚氨酯粘合剂

能承受125度或更高温度的蒸煮,尤其是能承受135度或更高温度的混合墨水,常用的是双组份耐湿性聚氨酯复合墨水。所述组分由颜料、溶剂和聚氨酯粘结剂构成,B组分为交联固化所需的固化剂;在使用时,快速将B成分按规定的比率添加到A成分中,搅拌均匀后才可应用于打印。目前使用的主要是聚异腈低聚异腈,它们含有的异腈(NCO—)自身有毒,而且很容易与含有活性氢气的水分子发生化学反应,导致其在储存过程中的稳定性和贮存困难;此外,芳环异腈类固化剂在高温水解过程中会产生致癌物质芳二胺。双组份PU墨水在打印时,由于固化剂容易在纸张上残留,而残余的固化物质则会渗透到复合软包装内,对食物产生污染,从而给人类带来危险。这些都是造成双组份抗湿热型墨水具有较高的毒性,既不能满足环境和健康的需要,又不便于储存,也不利于保存。一种环境友好的抗强酸碱性蒸煮型墨水,以及它的制造工艺。所述组分为A型,以水性聚氨酯为粘结剂,B型为异氰酸酯,多元胺,氮为丁腈。

## 5 结束语

总之,目前用于抗湿、高温复合墨水的聚氨酯胶粘剂正在向环境友好和通用化方向发展,所用溶剂也从苯类和酮类溶剂发展到酯类、醇和水等溶剂。针对双组分耐高温蒸煮型墨水有毒、不满足环境和健康需求、使用不便、储存困难等问题,单组分耐125°C及更高温度的水性聚氨酯胶粘剂是今后的发展趋势。

### 【参考文献】

- [1]李宏宇.聚氨酯弹性体耐热性能的研究.2020.
- [2]陈浩宇.浅谈油墨用聚氨酯粘合剂的研究.2022.