

未硫化橡胶表面套印商标用油墨的研制

葛炳贺

(洛阳市胶鞋厂 471003)

摘要 对在未硫化橡胶表面套印商标所用油墨的主体材料、硫化体系及溶剂等进行了系统试验。

结果表明,用NR为主体材料制备的油墨套印商标效果较好;用于制作油墨的混炼胶的硫化速度应严加控制;溶剂的挥发速度要适当调整,使其既可保证生产效率又能防止结团堵网。

关键词 NR, 未硫化橡胶, 油墨, 胶鞋

为了突出产品商标,胶鞋上配有带商标图案的各种材质装饰件。过去,在围条等胶部件上多采用带商标图案的模压硫化橡胶作装饰件,其特点是图案清晰、立体感强,但不足之处是需要平板硫化,且往鞋上粘贴前要打毛、刷胶粘剂(以提高粘合力),不仅工序较多,而且生产效率低、成本高。与此相比,用带商标的混炼胶作装饰件,可省去模压硫化、打毛、刷胶粘剂等工序,成本低廉,且生产效率高出几倍。因此,近年来不少胶鞋,尤其是出口布面胶鞋多采用后一种工艺。

在未硫化橡胶表面套印商标时,质量要求较高。生产中普遍存在的问题是:①图案不够清晰,色泽不太均匀;②图案材料与橡胶粘合强度太低,易脱开;③图案材料没有延展性,当带有图案的混炼胶在生产中被拉伸时,图案会出现裂纹等。针对这些问题,本工作对用于套印商标的油墨进行了系统试验,现将试验情况介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料和设备

主要原材料:1[#]烟胶片,进口;B型混合溶剂,自制;750[#]涂料,三门峡化工助剂厂产

作者简介 葛炳贺,男,32岁。工程师。1988年毕业于北京化工学院高分子系高分子材料专业。现任许昌美菊鞋业集团公司副总经理兼总工程师。

品;织物1[#]丝印油墨,余杭市星桥丝印油墨厂产品;120[#]溶剂汽油、5[#]机油、30[#]机油、70[#]汽油均为工业品。

主要设备:Φ150 mm开炼机;120目丝网。

1.2 混炼胶制备

基本配方:1[#]烟胶片 100;氧化锌 6.0;硬脂酸 3.0;补强填充剂 10.0;软化剂 2.0~6.0;硫黄、硫化促进剂 适量。

将按配方称量好的橡胶在开炼机上塑炼,加入配合剂混炼均匀后下片。调整硫黄、硫化促进剂和软化剂等配合剂的用量,制成多种混炼胶片待溶解使用。

1.3 基材压制

用作套印商标的基材是专用混炼胶。将按配方称量好的橡胶在开炼机上塑炼,加入配合剂混炼均匀后下片;停放后,在三辊压延机上压成1.5 mm厚的胶片,尔后分切成适当大小的长方形块料待用。

1.4 性能试验

将涂料(或油墨)的浓度调至适中,经丝网在已出型好的基材上套印商标,观察擦刮时涂料(或油墨)透过丝网的难易程度以及移开丝网后商标干燥速度、色泽均匀程度及丝网重复使用情况。

套印商标晾干后放入硫化罐中硫化。硫化条件为134℃×40 min。观察套印商标色泽,试验拉伸胶片时商标图案的变化及图案

与基材的粘合情况。

2 结果与讨论

2.1 油墨主体材料的选择

用不同主体材料配制 4 种油墨。1[#]油墨是以 750[#]涂料为主体材料配制的；2[#]油墨是以织物 1[#]丝印油墨为主体材料配制的(适用的基材多是帆布和人造革)；3[#]油墨是以天然胶乳混配的颜色色浆；4[#]油墨是以 NR 为主体材料制成的汽油胶浆。经丝网在基材上进行套印商标试验，结果如表 1 所示。

表 1 4 种油墨性能试验结果

油墨品种	过网性能	干燥速度	商标与基材	商标拉
			粘合情况	伸效果
1 [#] 油墨	好	很慢	很差	—
2 [#] 油墨	好	好	差	差
3 [#] 油墨	很差	慢	好	好
4 [#] 油墨	一般	太快	好	好

从表 1 可以看出，1[#]和 2[#]油墨不能使用，原因是 1[#]油墨的主体材料是水溶剂的极性材料，2[#]油墨的主体材料也是极性材料，它们与非极性 NR 的粘合效果差一些。另外，2[#]油墨还存在商标图案随基材拉伸而出现裂纹的缺点。

3[#]油墨过网性能差是因胶乳易结皮所致，尤其是当刮板在丝网上擦刮时它很快结团，不仅堵塞网眼，而且很难清理，工艺上不好解决，所以尽管它与基材结合效果好，也不能使用。

4[#]油墨在浓度较小时很容易过网，刮板往返擦刮时也有丝团结成，但结团速度慢，且堵网眼后用高标号溶剂油浸泡后能把丝团溶解开，丝团也易于清洗干净。考虑到通过调整溶剂挥发速度有望改变这一不利因素，确定以 NR 为主体材料的 4[#]油墨为下一步试验对象。

2.2 硫化体系的选择

多次试验发现，用于制作油墨的混炼胶的硫化体系对油墨的性能影响很大。若硫化

起步较快，易引起混炼胶在溶解前的停放过程中焦烧，难以溶解；或虽未焦烧，但溶解后的均匀溶液(油墨)在停放及套印过程中易结团，出现扯长丝现象(这也是分子变大造成的)，使套印出的商标色泽不均匀，而且易堵塞网眼。若硫化速度太慢，则会造成商标硫化后因欠硫而发粘，从而易造成成品污染。所以，应通过调整硫化体系等使硫化速度适中，并且规定混炼胶及制成的油墨存放时间不能太长。

在调整过程中也发现，因油墨中颜料用量较大，而各种颜料对硫化速度的影响不一样，所以对不同颜色胶料的硫化体系等应作适当的调整，否则也会严重影响套印效果。

2.3 溶剂的选择

用 120[#]溶剂汽油、70[#]汽油、5[#]机油、30[#]机油和 B 型混合溶剂按表 2 所示比例混配成 6 种溶液。

表 2 6 种溶液配制比例 %

溶液 编号	120 [#] 溶 剂汽油	70 [#] 汽油	5 [#] 机油	30 [#] 机油	B 型混 合溶剂
1 [#]	80	20	—	—	—
2 [#]	20	80	—	—	—
3 [#]	10	80	10	—	—
4 [#]	10	80	—	10	—
5 [#]	20	50	—	—	30
6 [#]	10	40	—	—	50

用表 2 所示 6 种溶液分别作溶剂，用混炼胶作溶质混合搅拌、溶解均匀即成对应的 6 种油墨。用这 6 种油墨分别套印商标并硫化所得性能结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出，1[#]和 2[#]油墨因在丝

表 3 6 种油墨性能试验结果

油墨编号	过网性能	干燥性能	商标效果
1 [#]	一般	差	一般
2 [#]	一般	一般	一般
3 [#]	较好	较好	差
4 [#]	较好	较好	差
5 [#]	很好	很好	很好
6 [#]	很好	一般	很好

网上的干燥速度快而易结成丝团,效果不好。
3[#]和4[#]油墨因机油的易扩散特性,使油墨被印到基材上后继续向四周扩散,从而导致边缘不够清晰、整齐,视觉效果差。尤其是30[#]机油还具有一定的污染性,因此在混炼用于制作油墨的橡胶时也不要机油作软化剂。6[#]油墨干燥速度稍慢,影响生产效率。5[#]油墨综合效果最好,因此溶剂配比选用5[#]油墨所用溶剂配比。

环化 NR 在油墨中的应用

NR 经过双辊炼胶机机械降解后,在一定的温度和适量的催化剂作用下进行环化,可得到理想的油墨粘合剂——环化 NR。油墨主要是由粘合剂、溶剂、颜料组成,且粘合剂对其应用性能起决定作用。环化 NR 在 PP 薄膜上具有较强吸附性、耐揉搓性,是 PP 薄膜理想的印刷油墨。

环化 NR 的制备方法为:将塑炼降解后的 NR(粘均相对分子质量≤12 000)溶解于甲苯溶剂中(NR 在溶液中的质量分数为 0.20),预热并低速搅拌使 NR 充分溶解。然后将温度升至 80℃恒温,加入催化剂——三氟化硼乙醚溶液(与 NR 配比为 5/100),15 min 后溶液温度上升,预示着环化反应开始。控制反应温度≤90℃,反应时间 1 h。

为了在非极性的 PP 薄膜上有较强的吸附性,降低 NR 的相对分子质量是最重要的一步。NR 经过塑炼后相对分子质量未能降到 18 000 以下,因而在溶剂中虽能溶解,但溶液较粘稠。只有相对分子质量降到 12 000 以下,经环化处理后的环化 NR,才能在 PP 薄膜上有较强的吸附力和耐揉搓性,且相对分子质量越低,其环化 NR 吸附在薄膜上的牢度和耐揉搓性越好。

当催化剂的用量为 5 份时,降温速度与放热速度达到平衡,环化反应速度适中。而且催化剂用量为 5 份、反应温度一定时,NR

3 结语

(1)用 NR 为主体材料制备的油墨在未硫化橡胶表面上套印商标效果较好。

(2)用于制作油墨的混炼胶的硫化速度应严加控制;颜料变化时也应及时调整。

(3)溶剂以选择挥发速度较快的溶剂为主,以保证较高的生产效率;但要用挥发速度较慢的溶剂进行调节,以防止结团堵网。

收稿日期 1998-04-02

的环化反应随着反应时间的延长,不饱和度降低,当反应时间延长到 2 h 以后,不饱和度基本恒定,故为使不饱和度控制在 45%,反应时间应为 1 h。

表 1 为环化 NR 油墨的配方,按表 1 配比将原料在立式沙磨机中沙磨 1 h,粒径约为 20 μm 的油墨制造完成。

表 1 环化 NR 油墨配方				份
组 分	白色油墨	金红油墨	深蓝油墨	
环化 NR	13	16	14	
甲苯	53	69	70	
碳酸钙	2	2	2	
钛白	32	0	0	
钼红	0	8	0	
立索大红	0	2.2	8	
银珠红尺	0	2.8	0	
华蓝	0	0	11	
青莲	0	0	3	

表 2 所示为塑炼时间对环化 NR 油墨性能的影响。

表 2 塑炼时间对环化 NR 油墨的性能影响			
项 目	塑炼时间/h		
	2	5	8
NR 相对分子质量×10 ⁻⁴	23	12	8
环化 NR 的不饱合度/%	45	45	45
抗剥离性	完全脱落	不脱落	反复剥离不脱落
耐揉搓性	易脱落	不脱落	反复揉搓不脱落

(湖北省化学研究所 黄 赓 供稿)