

迈向现代汽车工业： 苯乙烯类热塑性弹性体的黏合剂创新

在汽车制造领域，热熔胶有多种用途，如应用于后备箱、车顶内衬、座椅装配、滤清器制造、车标、饰条和装配黏接。现代汽车的后备箱非常复杂，尤其是具有较大存储空间的卡车。后备箱底板、后排座椅靠背、后盖等单个部件的生产已持续数年。多年来，一直使用分散型黏合剂系统进行生产，而聚氨酯反应型(PUR)系统的使用也在不断增加。值得注意的是，为了确保制造商/最终用户的安全，黏合剂必须具有低排放特性。将黏合剂用于纺织材料、泡沫元件和轻质部件，以及这些材料的组合，可以获得结构简单的解决方案。然而，黏合剂和黏合元件必须满足躯干区域苛刻的温度变化所带来的要求。

从这个意义上说，活性阴离子聚合是一种灵活的技术，可以合成各种嵌段共聚物，具有量身定制的分子量分布和可控的微观结构。由于所有这些可能性，使用这项技术有利于广泛的应用。专注于丁苯共聚物的合成及其在黏合剂中的应用，调整苯乙烯含量、分子量分布和丁苯二嵌段含量可以随意改变黏合剂性能、耐温性和熔体黏度。例如，共聚物中苯乙烯含量的增加提高了配制黏合剂的耐热性和内聚性，并使熔体黏度略有降低。另一方面，低分子量聚合物显示出黏合剂的黏合性能增加，其共黏合性能降低，熔体黏度大幅降低。

最后，SBS/SB混合物随着其黏合性能的增加而影响黏合性能；因此其内聚性能降低并且热阻和熔体黏度都降低。此外，这些参数的调整会影响嵌段共聚物与黏合剂配方不同组分的相容性。因此，将嵌段共聚物的特性与增黏剂和油的精心选择进行有控制的组合，就可以配制出无数种具有所需特性和性能的黏合剂配方。

本文介绍了一种新型苯乙烯嵌段共聚物(Calprene 5375X)在后备箱装配用热熔黏合剂中的应用，它具有非常规结构、苯乙烯含量高、分子量低和

二嵌段含量高等特点。用 Calprene 5375X 配制的黏合剂具有极高的耐温性、优异的内聚性以及与多种材料(如地毯)的良好黏合性。

1 实验

1.1 材料

Calprene 5375X 是一种苯乙烯类热塑性弹性体，具有高苯乙烯含量和高二嵌段含量，在 25℃时的甲苯溶解黏度(TSV)较低，仅为 5.23 wt%。表1显示了 Calprene 5375X 在四种不同黏合剂配方中的性能评估。

表1 Calprene 5375X性能

| 结构 | 苯乙烯总含量(%) | 二嵌段含量(%) | 5.25%时的TSV, (cSt) |
|-------------------|-----------|----------|-------------------|
| C-5375X 混合 SBS/SB | 37 | 75 | 5.2 |

表2 为后备箱应用开发的热熔胶配方

| | A01, 份 | A02, 份 | A03, 份 | A04, 份 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| C-5375X | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Foral 85 | 60 | 100 | 100 | 60 |
| Piccolyte A125 | 80 | 40 | 40 | 60 |
| Endex 160 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| Nyflex 223 | 30 | 40 | 60 | 60 |
| Irganox-1010 | 3 | 3 | 3 | 3 |

表3 每种热熔胶配方的动态力学分析结果

| 黏合剂 | T _g , °C | T _x , °C | G'at 35°C, Pa | 高原区, °C |
|-----|---------------------|---------------------|---------------|------------|
| A01 | 24.0 | 135.0 | 496, 100 | 38.5-135.0 |
| A02 | 10.6 | 116.0 | 109, 400 | 23.9-116.0 |
| A03 | 3.1 | 114.3 | 77, 100 | 17.9-114.3 |
| A04 | 3.2 | 127.8 | 328,500 | 10.4-127.8 |

将Synthomer公司的Foral 85松香酯树脂与Pinova公司的Piccolyte A125多萜 α -蒎烯树脂和Synthomer公司的Endex 160碳氢化合物树脂混合用作增黏树脂。前两种增黏树脂影响嵌段共聚物的中间嵌段，而最后一种是端嵌段树脂，影响共聚物的苯乙烯嵌段。此外，还使用了Nynas的环烷油Nyflex 223作为增黏剂；为了避免黏合剂降解，还在黏合剂混合物中添加

了 BASF 的抗氧化剂 Irganox-1010。

1.2 热熔黏合剂的制备

表2 列出了测试的黏合剂混合物，其中的类型和增黏剂比例有所改变。热熔黏合剂的制备是在铝制容器中进行的，使用的是直径 55 mm、长度 350 mm 的三叶搅拌器和一个温度可控的加热罩。首先，将增黏剂、油和抗氧化剂熔化到容器中，搅拌转速为 250 转/分钟，搅拌温度为 140℃。熔化并混合后，缓慢加入所需量的 Calprene 5375X，搅拌器转速增至 750 r/min，温度升至 177℃。混合物保持 2 h，以确保橡胶完全混合，然后倒入合适的容器中冷却，再进行定性。

1.3 特性分析

对所开发的四种热熔胶的特性和性能进行了表征。所有黏合剂的评估都是根据 ASTM 和 PSTC 程序（在每种评估技术的说明中都有具体说明）在能够保持 23℃和 50% 相对湿度环境条件的特殊实验室区域内进行的。

首先，使用配备 27 号主轴的 Brookfield RV DV-II+ 型数字黏度计，按照 ASTM D4402 测试方法，在三个不同温度（150℃、160℃和 177℃）下测量黏合剂的熔体黏度。在恒定速度下测量黏度，每个温度不同，寻找最大扭矩，直到达到恒定的黏度值。

已知黏合剂的黏度后，使用 ChemInstruments 公司的热熔胶实验室系统进行涂布，温度设定为 160℃，速度恒定为每分钟 12 英寸。在此特定应用中，涂层重量设定为 $18 \pm 2 \text{ g/m}^2$ 。根据相应的标准方法制备了用于内聚力和黏附力测试的探针。

根据 ASTM D1002 方法进行了搭接剪切试验，以测试不同材料（地毯-地毯和地毯-PP）在两种不同时间长度（1h和 24h）下的黏合强度。使用带有特殊扁平喷嘴的热熔胶枪涂抹黏合剂。

另一方面，根据第 15 版《压敏胶带测试方法》中的 PSTC-16 Loop Tack 方法 B，对所开发的黏合剂进行了常规环黏性测量。在这种情况下，使用不锈钢探针进行评估。

根据 ASTM D3654/D3654M-06 压敏胶带剪切黏合力标准测试方法，使用静态剪切技术测量了所制备黏合剂的内聚力。黏合剂探针被黏在剪切测试夹上，测试夹由不锈钢材料制成，可承受 1 千克的重量。为确保与测试基材的良好贴合，使用了滚压机。然后将准备好的试品放在剪切测试仪上，测试仪会自动控制

试品落下的时间。

热性能的测量采用了两种不同的技术，包括剪切黏合破坏温度（SAFT）和软化点测量。第一种技术基于压敏胶测试方法第 15 版中的 PSTC-107 方法。使用相同的设备进行静态剪切，但在试品探针上放置一个 0.5 kg 的砝码。此外，还设置了一个温度斜坡，测量试品失效时的温度和时间。另一方面，软化点的测量是根据 ASTM D36-86 沥青软化点标准测试法进行的，使用的是环球仪。由于预计所有制备的黏合剂的软化点都高于 80℃，因此使用甘油进行测量。

最后，在 ARG-2 TA 通用动态流变仪上对黏合剂进行了动态机械评估，使用的平行板为 8 mm，频率为 1 rad/s，应变介于 0.01% 和 1% 之间。

2 结果

Calprene 5375X 在后备箱装配应用中的性能研究是在四种不同的热熔黏合剂配方中进行的（表2），通过改变增黏树脂的性质和浓度来获得嵌段共聚物的最大性能。一方面，影响嵌段共聚物中间嵌段（聚丁二烯段）的增黏树脂会增加中间嵌段的 T 值，降低热熔胶的黏度。因此，在配方 A01、A02 和 A03 中，将具有高软化点的 Piccolyte A125 与 Foral 85 树脂结合使用。随着希尔德布兰溶解度的提高和扩大，松香酯树脂（如 Foral 85）对嵌段共聚物的中间嵌段和末端嵌段（聚苯乙烯段）都产生了影响，除了影响 T 值和黏度外，还提高了最终热熔胶的内聚性能。最后，萘类树脂（如 Endex 160）具有较高的希尔德布兰溶解度，对共聚物端块有明显的影响，增加了最终黏合剂的热阻和内聚力。

值得注意的是，除了增黏树脂的变化外，增塑剂的浓度对热熔胶的黏度影响最大。这些树脂的组合为同一应用带来了广泛的性能和性能可能性，所有这些都都在后备箱组件的规格要求范围内。

从增黏树脂对熔体黏度的影响开始，图1 显示了每种热熔胶配方在三种不同温度下熔体黏度的变化情况。不出所料，除增塑剂浓度外，增黏剂及其在黏合剂配方中的比例变化对黏度也有很大影响。据观察，浓度为 60/80 的萘烯树脂和松香酯树脂组合以及增塑剂浓度最低的配方 A01 黏度最高。此外，在增黏树脂比例相同的情况下，增塑剂浓度的增加导致熔体黏度进一步下降。最后，掺入端块树脂（Endex 160）后，在保持最高油浓度的情况下，黏度略有上升。在

所有情况下，熔体黏度都保持在符合规格要求的加工性范围内：150°C时为 20,000-48,000 cP。因此，使用 Calprene 5375X 配制的黏合剂的加工性可通过控制配方原料的比例来调整。

在性能结果方面，所有情况下的环黏度都很低，与所使用的增黏剂无关。相反，在四种测试过的黏合剂中，搭接剪切力显示黏合力优于所追求的目标值（151bf/in²），与所使用的增黏树脂或压缩时间无关。有关材料的更多细节显示，地毯与塑料（聚丙烯，PP）和纺织品（地毯）基材之间都有良好的兼容性，与聚丙烯的兼容性更高一些。从固化点来看，所有情况下 24h后的固化结果都略高于1h后的固化结果。这说明黏合剂需要一定时间在压力下才能达到最佳性能。这些结果如图2 所示。

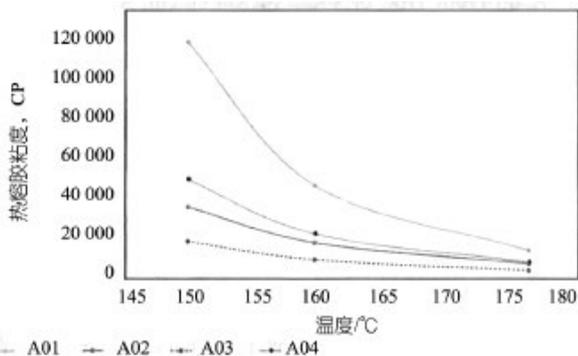


图1 每种开发配方在150°C、160°C和177°C下的热熔胶黏度

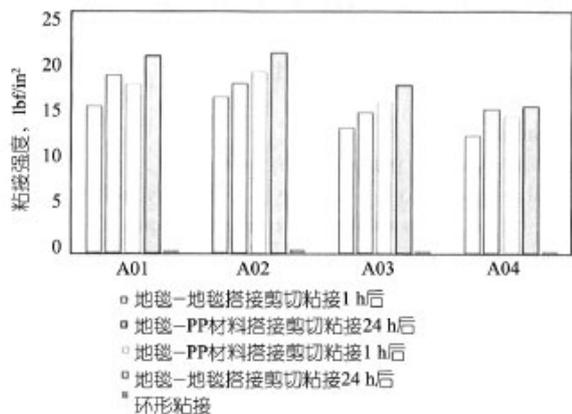


图2 搭接剪切和环黏性能结果

还进行了另一种类型的剪切测量，即静态剪切，以获得有关所开发黏合剂内聚力的信息。与搭接剪切不同，这些评估是在不锈钢上进行的。图3 显示，所有测试配方的内聚力都得到了很好的发展，但 A01 和 A03 配方的内聚力发展尤为显著，失效时间超过了 25

天；而 A02 和 A04 配方的失效时间为 5 天，远远超过了该应用的要求（1.7 天）。从原材料的影响来看，增加松香酯增黏剂的浓度（A02）会使剪切力下降，除非同时增加油的浓度（A03）。另一方面，在增塑剂浓度较高的情况下引入封端树脂（A04）会降低黏合剂的内聚力。

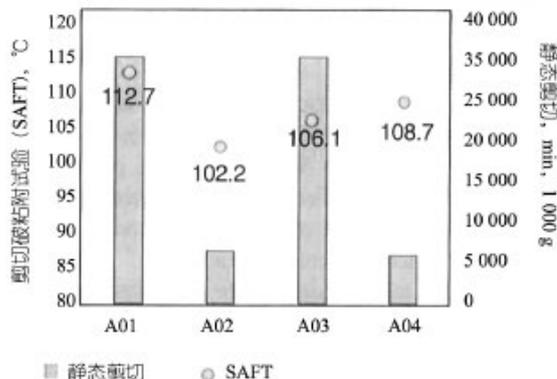


图3 静态剪切和剪切黏附破坏温度评估结果

所开发黏合剂的热性能是黏合剂应用的一项重要要求，因此重点研究了两种不同的方法，包括剪切黏合失效温度（SAFT）和软化点。SAFT 结果如图 4 所示。与室温下的静态剪切相比，在较高温度下，配制的黏合剂之间没有这种差异。所有黏合剂在高温下都表现出优异的抗黏合破坏性。另一方面，对黏合剂的软化点进行了测量。就应用所需的最低软化点（80°C）而言，所有开发的黏合剂都显示出优异的软化点，因此具有很好的耐高温性。包括 SAFT 结果在内，不同热熔胶配方之间没有太大差异，这说明与黏合剂配方无关，Calprene 5375X 凭借其最佳的 SBS/SB 结构平衡，为热熔黏合剂提供了非常好的耐热性。

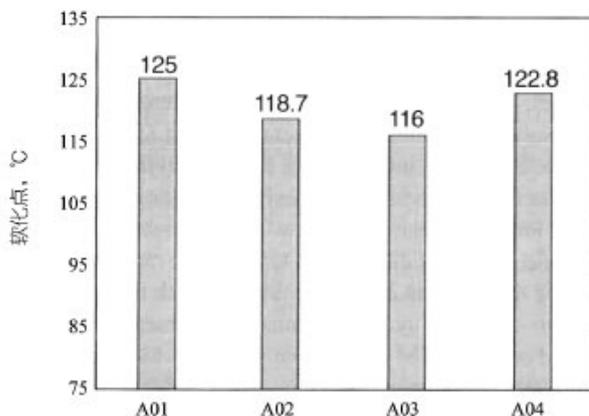


图4 测试的每种黏合剂配方的软化点结果

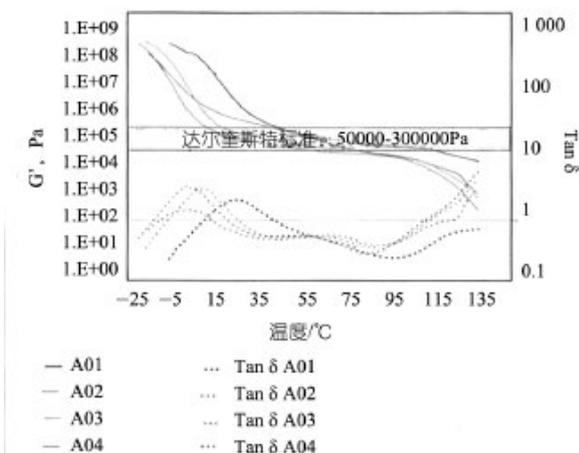


图5 动态力学分析, 包括储能模量和 $\tan\delta$ 曲线

最后, 还进行了动态机械分析, 以确定黏合剂性能良好的温度区域。结果如图5所示。表3列出了玻璃转化温度 (T_g)、 $G' = G''$ 发生时的交叉温度 (T_x)、 35°C 时的储存模量以及储存模量高原温度范围等方面的数据。由于增黏剂的性质, 以及它们在黏合剂配方中的组合, 黏合剂的 T_g 从较低温度向较高温度移动。值得注意的是, 添加较高浓度的油以保持增黏树脂的浓度 (A03) 与添加封端树脂 (A04) 的效果类似, 都会显著降低黏合剂的 T_g 。相比之下, 配方 A04 与 A01 配方一样显示出较高的交叉温度和 35°C 时较高的储存模量值。同样, 配方 A04 显示出最大的高原区, 说明它们之间的其他三个结果相似。因此, Calprene 5375X 的分子结构允许在低温或高温下配制黏合剂, 增黏树脂的选择对黏合剂的使用温度窗口有很大影响。

3 结论

Calprene 5375X 是一种苯乙烯和二元共聚物含量较高的苯乙烯热塑性弹性体 SBS/SB, 已在用于后备箱装配应用的热熔黏合剂配方中进行了测试。这种应用要求热熔黏合剂具有较高的耐温性, 以及在不同应用设备 (滚筒、喷嘴或批量喷嘴) 下良好的加工性。Calprene 5375X 在热熔黏合剂配方中的第一个优势是可持续性, 它与松香酯和聚萘烯等可持续来源的增黏剂具有良好的兼容性。此外, 所开发的黏合剂无残留排放, 因此不在欧洲标准 EU Regulation 2020/1149 的范围内。

除了调整油浓度外, 增黏剂的良好组合还能根据应用要求控制和调节黏合剂的熔融黏度。就性能而言, 在热熔黏合剂配方中引入 Calprene 5375X 可提供出色的耐温性能, 在不同基材 (包括极性基材) 中具有良好的黏合性能, 在不锈钢中具有出色的黏附性, 而无需进行化学交联。黏附性与内聚性之间的平衡得以保持。此外, 由于 Calprene 5375X 的分子结构, 所开发的热熔黏合剂的使用温度范围更广。

总之, Calprene 5375X 是生产用于后备箱组件应用的热熔黏合剂的良好替代品。其加工性能易于调节, 并允许在各种优异的黏合-内聚性能温度下使用。

译者: 章羽

原文: RUBBER WORLD No.8/2023, by Alicia De Sam Luis González, Jessica Nolasco Santiago and Jesis Ibarra Rodriguez, Dynasol Group

