
热熔压敏胶与流变学参数解析

郝大卫

舟山

2019.09.07

目录

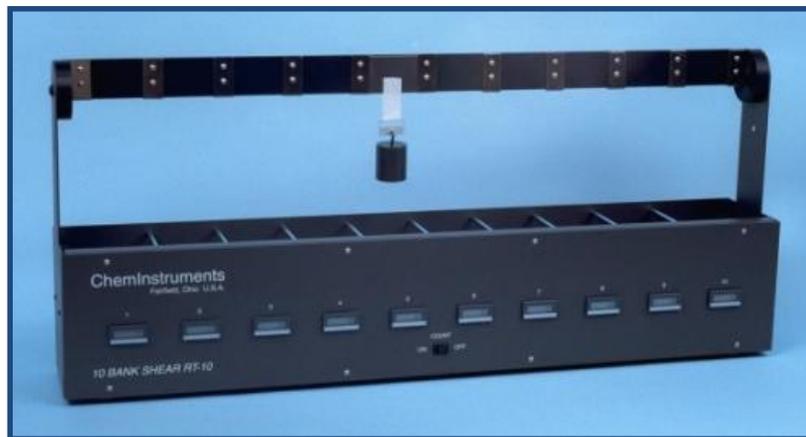
- 1、流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义
- 2、流变曲线 T_w 点提出和意义
- 3、结论
- 4、研究方向和讨论
- 5、2020年论坛筹划组织

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

一、压敏胶测试参数定义

热熔压敏胶行业常用测试参数

初粘力、剥离力、持粘力



流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

项目	测试方法	测试物理定义
初粘力	PSTC-5, 6, 16; ASTM-D6195; TLMI; FINAT-9; GB/T 4852-2002; GB/T 31125-2014	<u>规定基材裁切尺寸</u> 的标准胶带（标签等），在标准测试条件下（轻微压力），测试出的粘结力。行业又称初粘 <u>强度</u> 。
剥离力	PSTC-101; ASTM-D3330; TLMI L-A1; FINAT-1; AFERA-4001 P11; GB/T 2792-2014	<u>规定基材裁切尺寸</u> 的标准胶带（标签等），在标准测试条件下，测试出的粘结力。行业又称剥离 <u>强度</u> 。
持粘力	PSTC-107, 14; ASTM-D3654; TLMI-7; FINAT-8; AFERA-4012; GB/T 4851-2014	<u>规定基材裁切尺寸</u> 的标准胶带（标签等），在标准测试条件下，测试出的荷重时间。行业又称持粘力大小。

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

二、物理学力学参数定义：

- 力 (F)：力是物体（物质）与物体（物质）之间的相互作用产生。
单位为牛顿 (N)
- 压强 (P)：压强是表示物体单位面积上所受到压力的大小的物理量。
单位为帕斯卡 (Pa)
- 面积 (S)：受力面积 (m^2)

物理参数关系：

$$F = P \times S$$

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

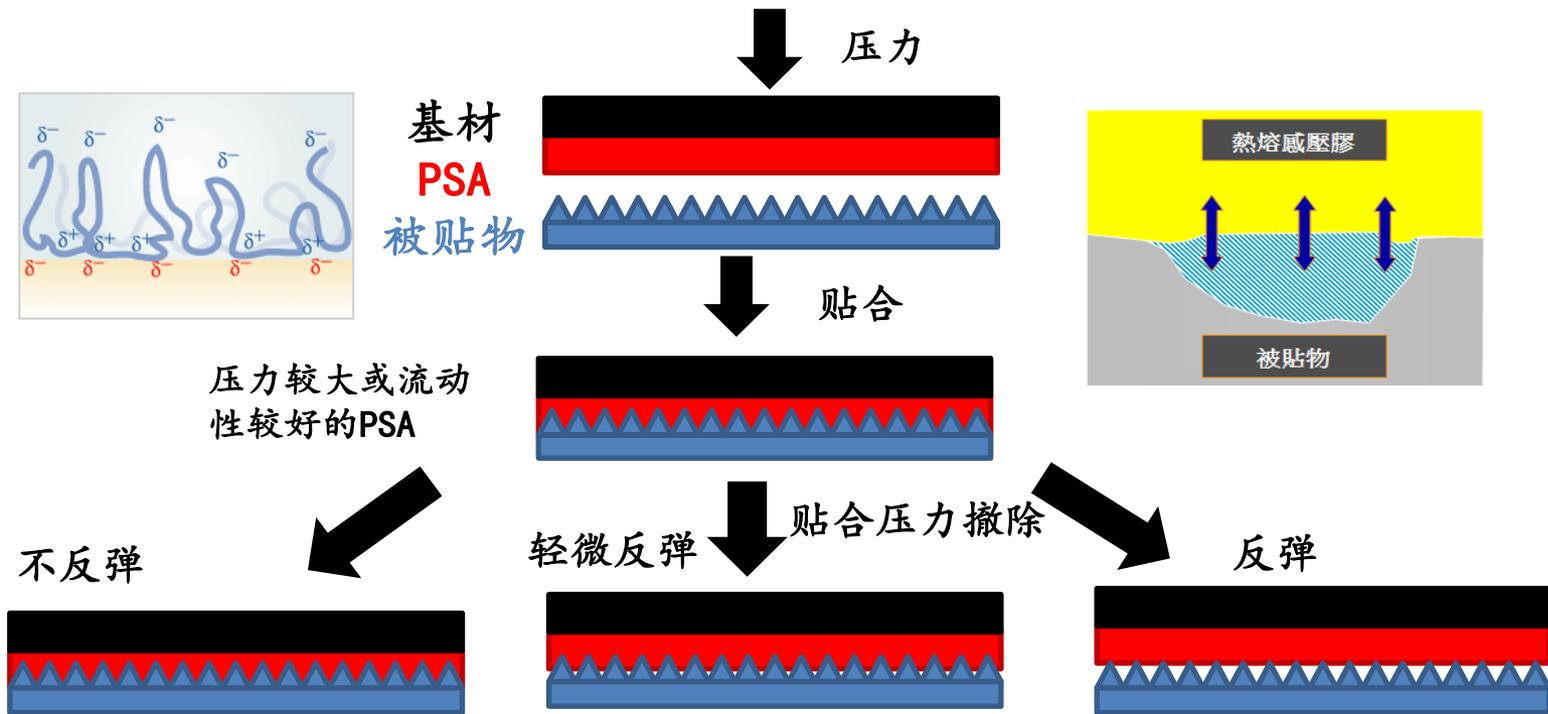
三、压敏胶测试参数与物理力学参数关联和意义

- 环形初粘力和剥离力是胶粘剂和被贴物发生分子间力的加和。
- 等于单位接触面积强度 P_m 乘以分子间力发生的接触面积 S_w 。

$$F = P_m \times S_w$$

- 微观到分子尺寸。 P_m 仅与接触分子的自身性能有关。
- 在胶粘剂中，认为是胶粘剂和被粘接层的材料分子间力相关，只要胶粘剂和被粘物材料确定，那么 P_m 就确定了，仅与某时刻时间和温度相关，并不会因为不同测试方法和粘贴形式发生改变。
- S_w ：接触面积（润湿面积）
在裁切尺寸 S 下发生剥离作用力的接触面积（润湿面积）
- $S_w = S \times f(\tan \delta)$ $F = P_m \times S_w = P_m \times S \times f(\tan \delta)$

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义



- 胶粘剂在自身动力（大气压或基材应力）或者外加动力下，发生形变，并在外力撤除后发生弹性恢复后，胶粘剂层和被粘层达到形成分子间力的过程。
- S_w : 接触面积（润湿面积），贴合压力撤除后达到分子间力接触面积

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

四、流变曲线以及流变学参数定义

➤ 储能模量 G' ：复数模量的实数部分

表示黏弹性材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量。

表征弹性恢复能力大小，机械能储存能力大小，弹性可恢复形变。

➤ 损耗模量 G'' ：复数模量的虚数部分

是指材料在发生形变时，由于粘性形变（不可逆）而损耗的能量大小。

物体表征非弹性恢复能力大小，机械能转换成其他能量能力大小，非弹性不可恢复形变大小。

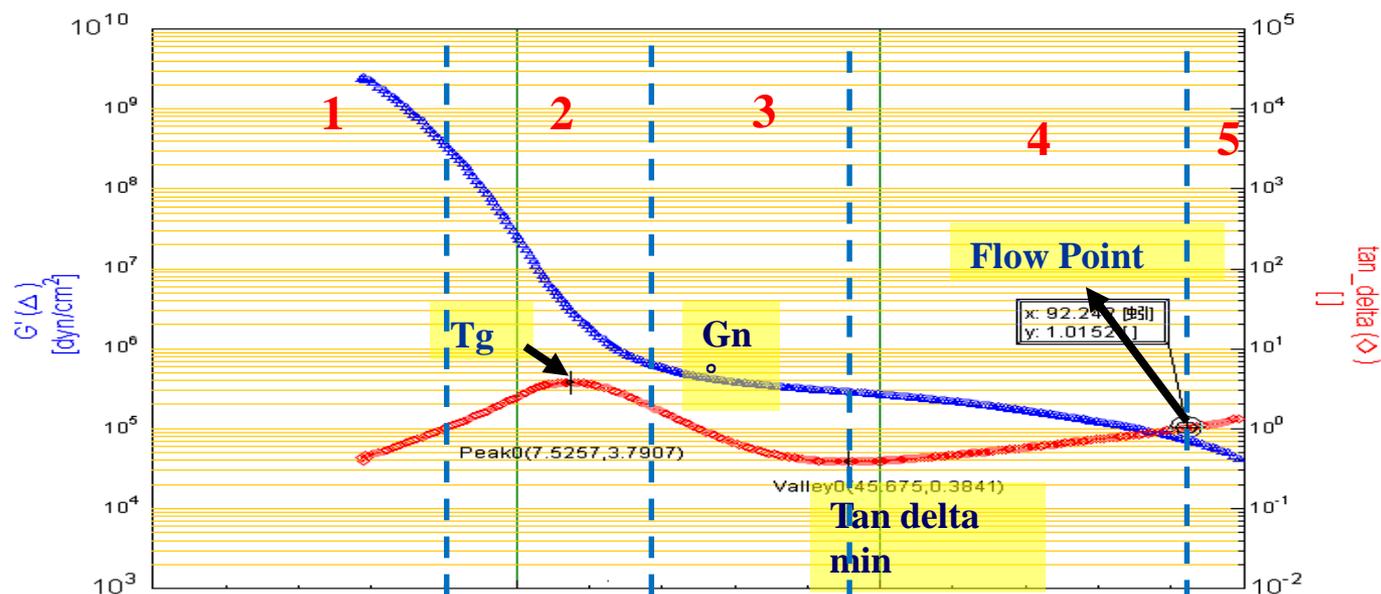
➤ 损耗因子 $\tan \delta$ ： $\tan \delta = G'' / G'$

材料的损耗模量与储能模量之比

不可恢复形变与可恢复形变比值，不可恢复形变能力。

单位裁切面积的胶粘剂，在一定压力下，发生不可恢复形变能力。

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

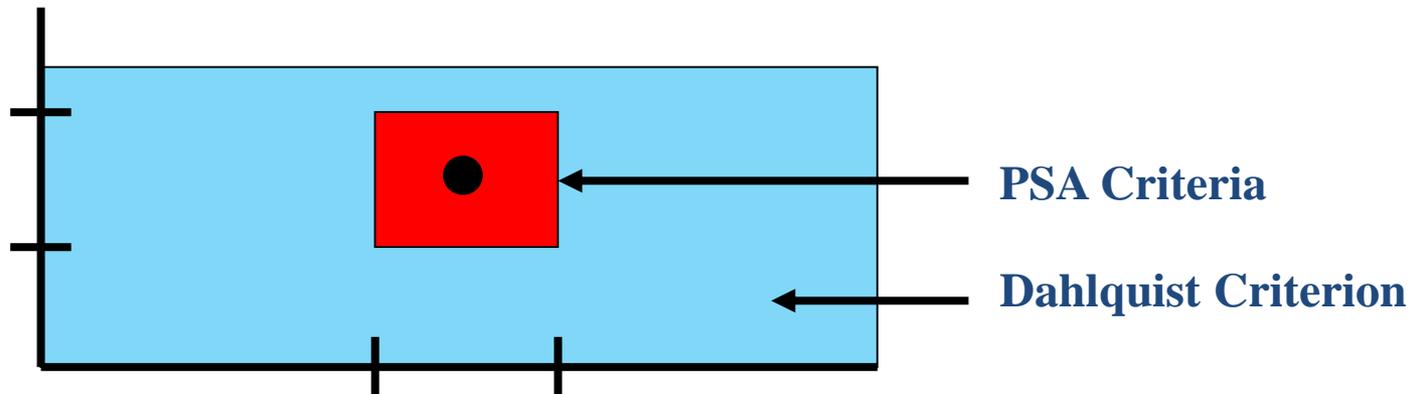


区域	玻璃态 (1)	玻璃转化区 (2)	纠缠区 (3)	解纠缠区 (4)	流动区 (5)
G'	高	高-中等	中等	中等	低
Tan δ	低	低-高	高-低	低-高	高
特征	脆	韧	高内聚强度	低内聚强度	熔融

选自曹通远《流变学与胶粘剂原理》

流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

- **Dahlquist Criterion : $G'(25^{\circ}\text{C}, 1\text{Hz}) \leq 3\text{E}6 \text{ dyne/cm}^2$**
 - One second compliance: $D > 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{dyne}$
- **S. G. Chu PSA Criteria :**
 - $G'(25^{\circ}\text{C}, 10 \text{ r/s}) :$
 - Tape: $5\text{E}5 \text{ to } 2\text{E}6 \text{ dyne/cm}^2$
 - Label: $2\text{E}5 \text{ to } 8\text{E}5 \text{ dyne/cm}^2$
 - $T_g : -15 \text{ to } +10^{\circ}\text{C}$



流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

五、环形初粘力和剥离力与流变学参数关系

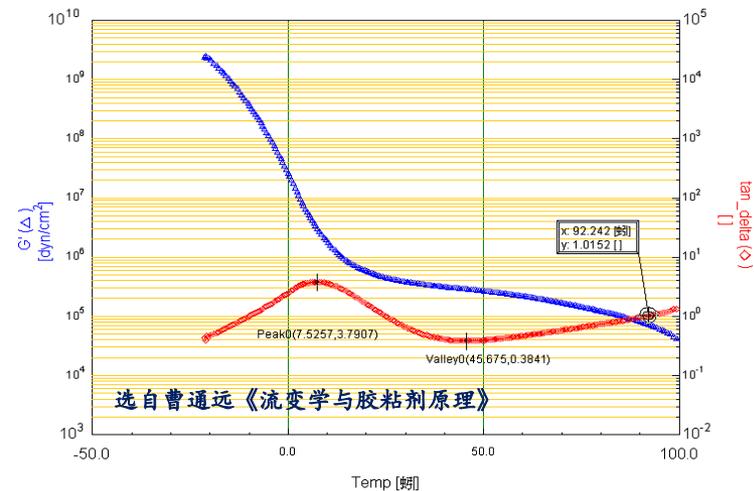
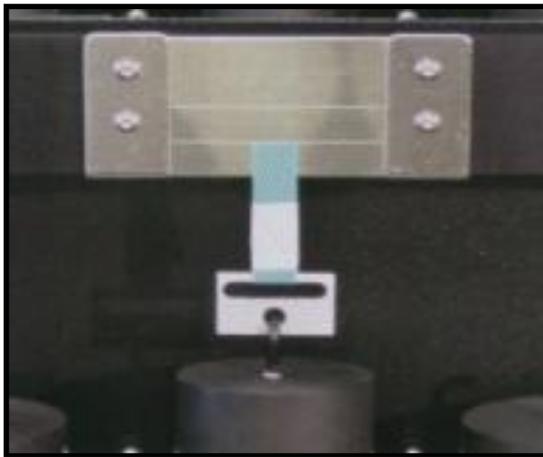
$$F = P_m \times S_w = P_m \times S \times f(\tan \delta)$$

- 在单位面积接触强度 P_m 相同情况下，裁切尺寸 S 一致的前提下，环形初粘力和剥离力 F ，与 $\tan \delta$ 正相关关系，在储能模量在压敏胶窗口内的基础上，可以通过流变曲线 $\tan \delta$ 去分析推断判断环形初粘力和剥离力 F 大小。
- 但是若失去相同 P_m 前提，仅仅看 $\tan \delta$ 大小，并不能反映环形初粘力和剥离力 F 大小，其反应的仅仅是 S_w 大小。
- P_m 仅与接触材料本身相关。

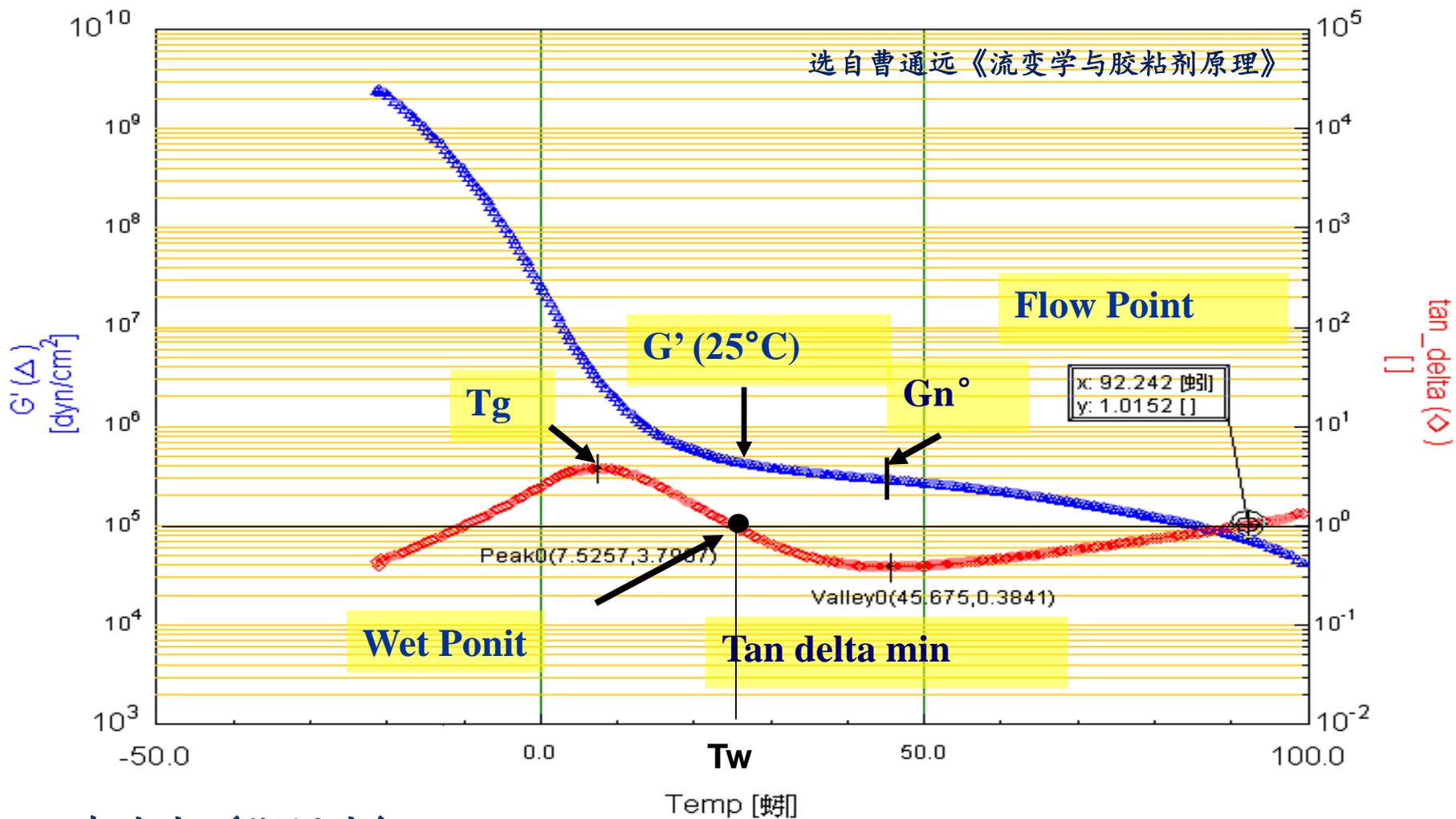
流变学与压敏胶测试参数关联及其物理定义

六、持粘与流变学参数关系

$$F = P_m \times S_w = P_m \times S \times f(\tan \delta) > G$$



在单位面积接触强度 P_m 相同情况下，裁切尺寸 S 一致的前提下，切向力 F 与 $\tan \delta$ 正相关关系，随着时间推移， $\tan \delta$ 降低，接触面发生弹性回弹， S_w 减少， F 降低， G/S_w 牵引强度变大，若 G/S_w 强度大于胶粘剂破坏强度，或者 G/S_w 强度大于 P_m ，会造成产生相对滑动脱落或者断裂，持粘失败。持粘与粘结起始状态非常相关，下文引出冷流点（润湿点）。



冷流点（润湿点）

不同于流动点 T_f （热流点），对应的温度为 T_w （冷流润湿温度），在 T_g 到 T_w 之间，若压强达到对应的 G' ，撤去外力后，仍会发生不可逆形变，不反弹，即润湿。

流变曲线Tw点提出和意义

		HMP SA-1	HMP SA-2	HMP SA-3
配方	Vector 4113, %	30	30	30
	KN-4010, %	10	10	10
	C-100W, %	60	45	30
	C-8010, %	0	15	30
粘度, cps	160°C	21,000	17,000	12,000
	170°C	15,000	13,000	9,300
	180°C	11,000	9,400	7,000
涂布厚度, μ		20	21	21
环形初粘力, N/(25mm) ²		38	31	20
持粘力, hr		>300	34	7

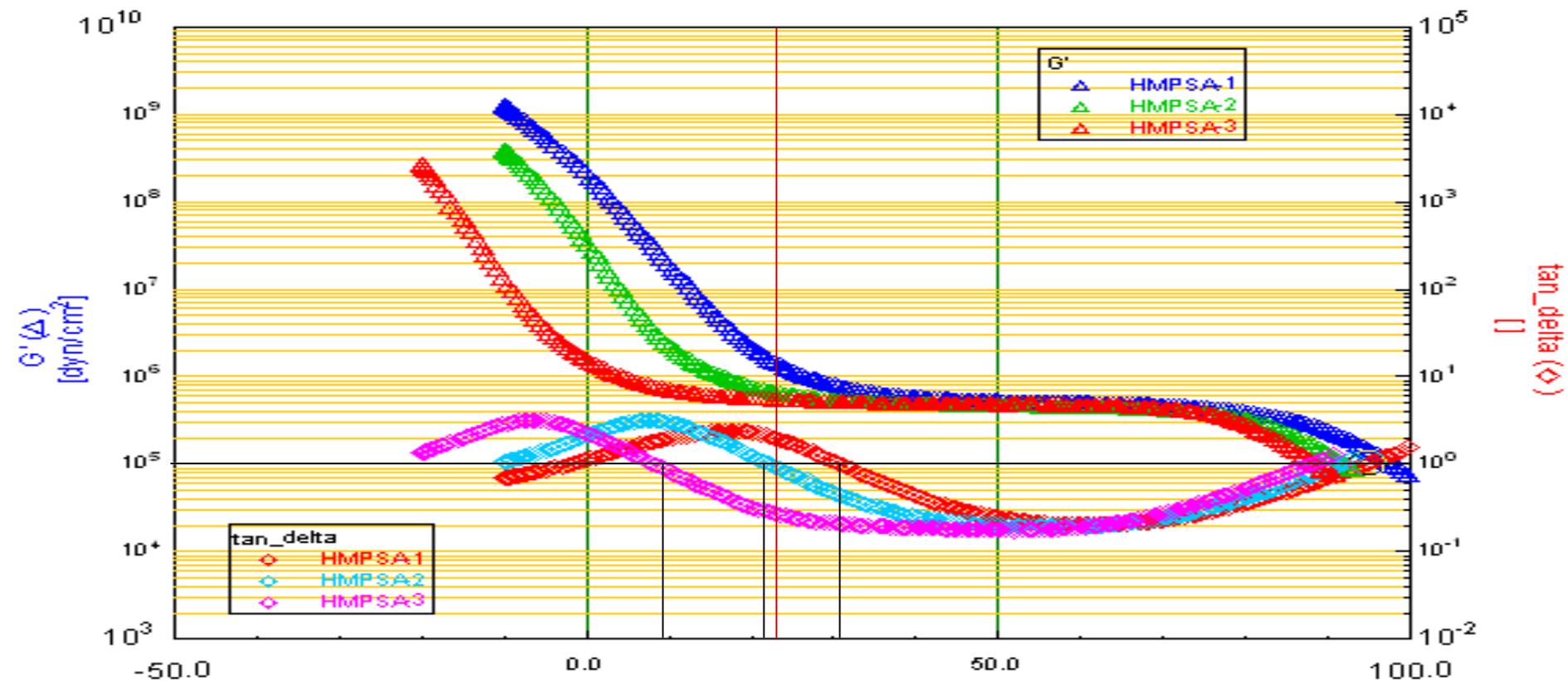
Vector 4113: DEXCO SIS

C-100W: 扬子伊士曼固体氢化树脂

C-8010: 扬子伊士曼固体氢化树脂

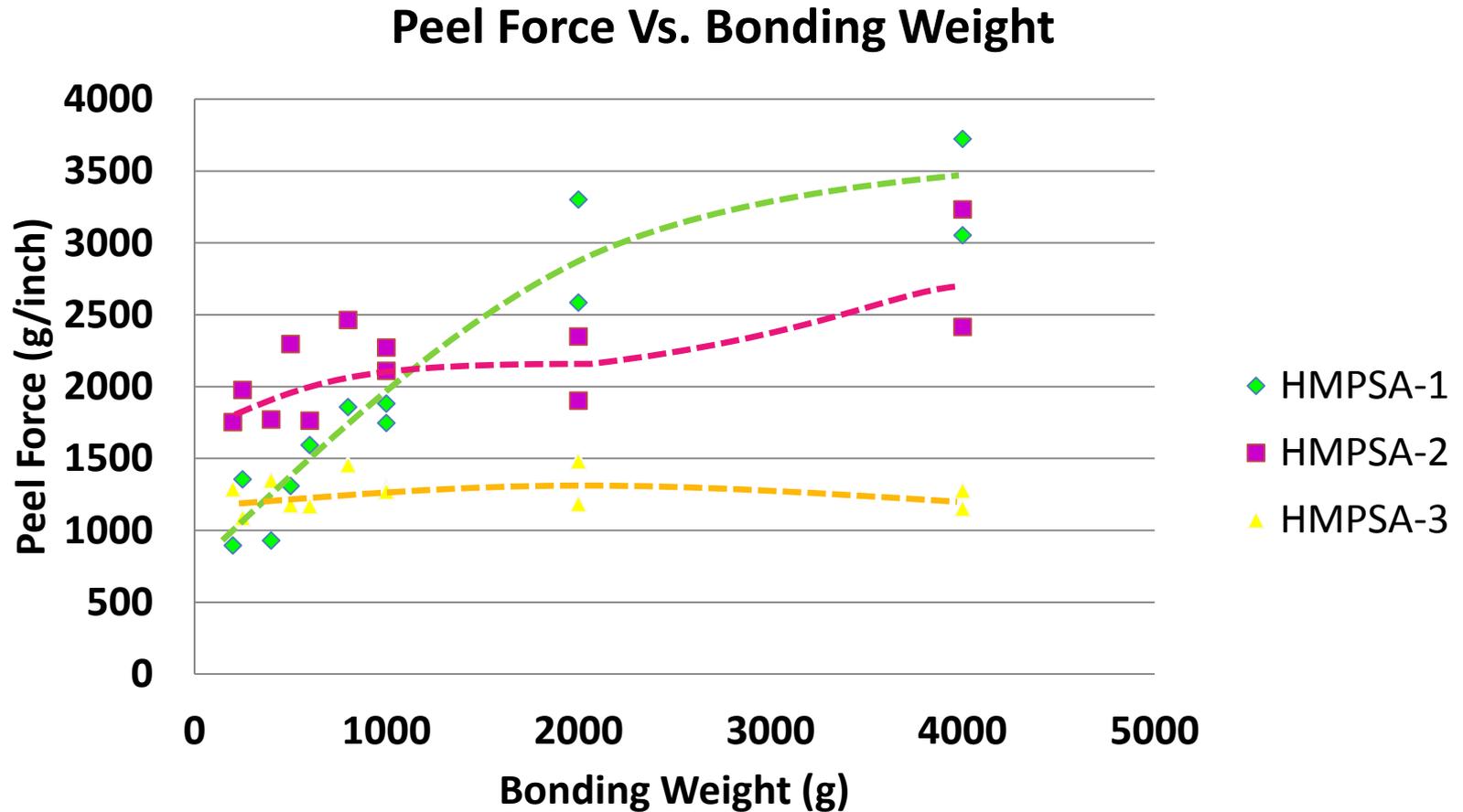
KN-4010: 克拉玛依环烷油

选自曹通远《流变学与HMP SA研究实例》



	Tg (°C)	Tw (°C)	G' (25°C) (dyne/cm ²)	Gn° (dyne/cm ²)	Tanδ min	Tanδ min (°C)	Flow Point (°C)
HMPSA-1	17.4	31	1,130,000	497,000	0.20	60	95
HMPSA-2	7.5	21	605,000	445,000	0.19	58	91
HMPSA-3	-7.1	9	527,000	471,000	0.17	52	88

流变曲线Tw点提出和意义



选自曹通远《流变学与HMPSA研究实例》

流变曲线Tw点提出和意义

	J059-1	J059-2	J059-3	J059-4	J059-5
T-1307	30	30	30	30	30
KN-4010	10	10	10	10	10
Escorez-5600	60	45	30	15	0
Escorez-2520	0	15	30	45	60

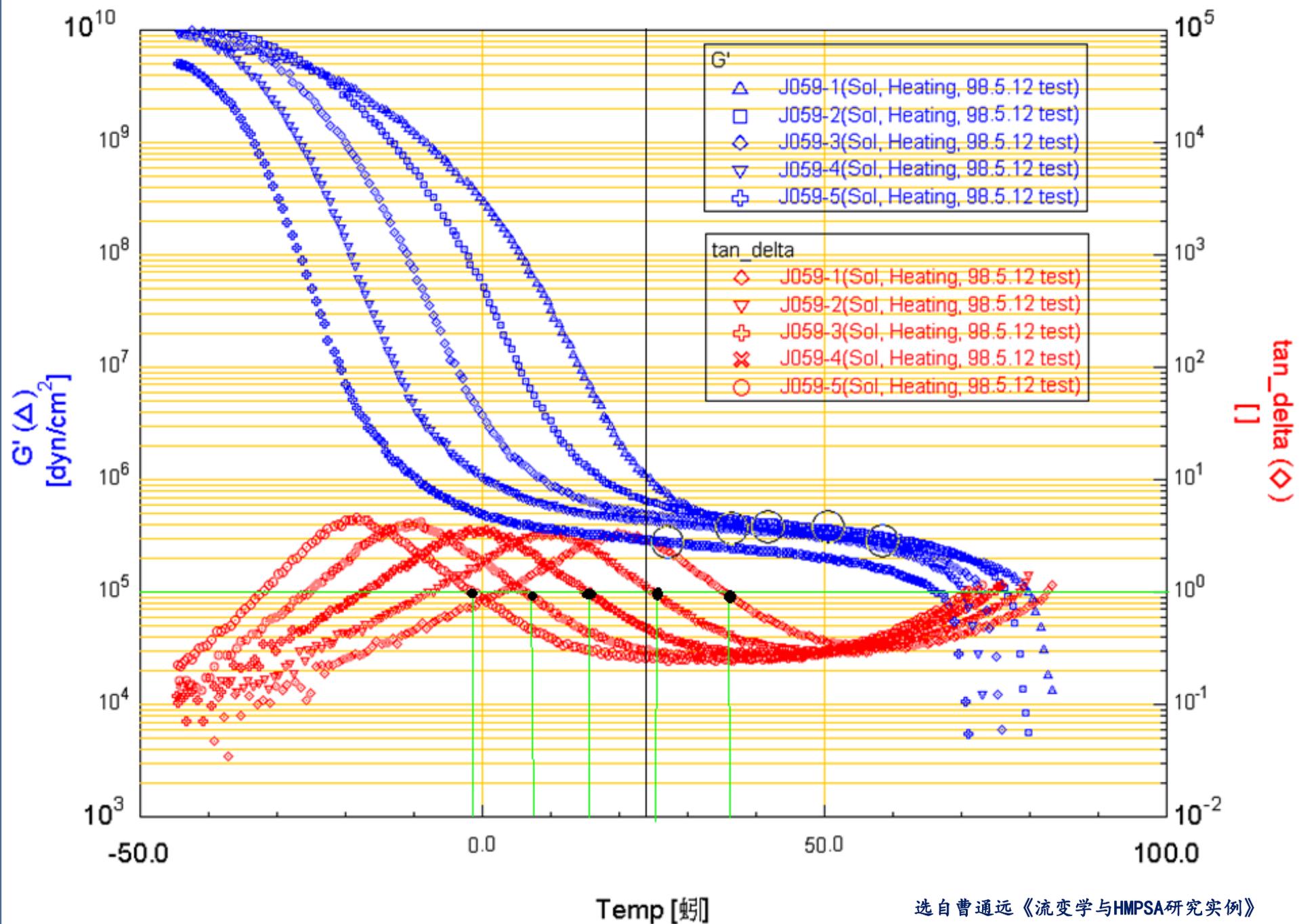
T-1307: SIS (TSRC, Taiwan)

KN-4010: Naphthenic Oil (Karamay, China)

Escorez-5600: C5/C9 Co-tackifier (ExxonMobil)

Escorez-2520: Liquid C5/C9 Co-tackifier (ExxonMobil)

选自曹通远《流变学与HMPA研究实例》



流变曲线Tw点提出和意义

	J059-1	J059-2	J059-3	J059-4	J059-5
Tg, °C	19.8	9.9	-0.6	-10.1	-18.3
Tw, °C	37	25	16	8	-1
G'(25°C), dyne/cm ²	9.4E5	6.3E5	4.8E5	4.3E5	2.9E5
Gn ⁰ , dyne/cm ²	2.8E5	3.7E5	3.8E5	3.6E5	2.8E5
Tan δ min	0.32	0.29	0.28	0.24	0.24
Flow Point, °C	82.7	78.5	75.2	72.5	69.6

选自曹通远《流变学与HMPSA研究实例》

流变曲线Tw点提出和意义

	J059-1	J059-2	J059-3	J059-4	J059-5
SP, °C	87	82	77	75	75
Visc. (cps)					
@ 150 °C	23,540	15,460	10,540	8,060	5,910
@ 160 °C	16,750	11,270	7,850	6,060	4,550
@ 170 °C	11,750	8,150	5,760	4,542	3,517
@ 180 °C	8,630	6,050	4,325	3,433	2,675
Loop Tack, kg/in ²	2.88	3.16	1.65	1.23	0.78
Shear, 4 psi, hr	163 (CF)	24 (CF)	3 (CF)	1 (CF)	0.3 (CF) Ghosting

选自曹通远《流变学与HMPA研究实例》

流变曲线Tw点提出和意义

	SBS-1	SBS-2	SBS-3
GP-3545	30	30	30
SU-100	50	50	50
White Oil #32	20	0	0
KN-4010	0	20	0
N-200	0	0	20
SP, °C	100.8	99.0	88.6
Viscosity, cps			
120 °C	13,582	1,8391	13,109
130 °C	5,608	7,851	7,426
140 °C	3,041	4,396	4,682
150 °C	1,973	2,696	3,148

GP-3545: LCY (SBS)

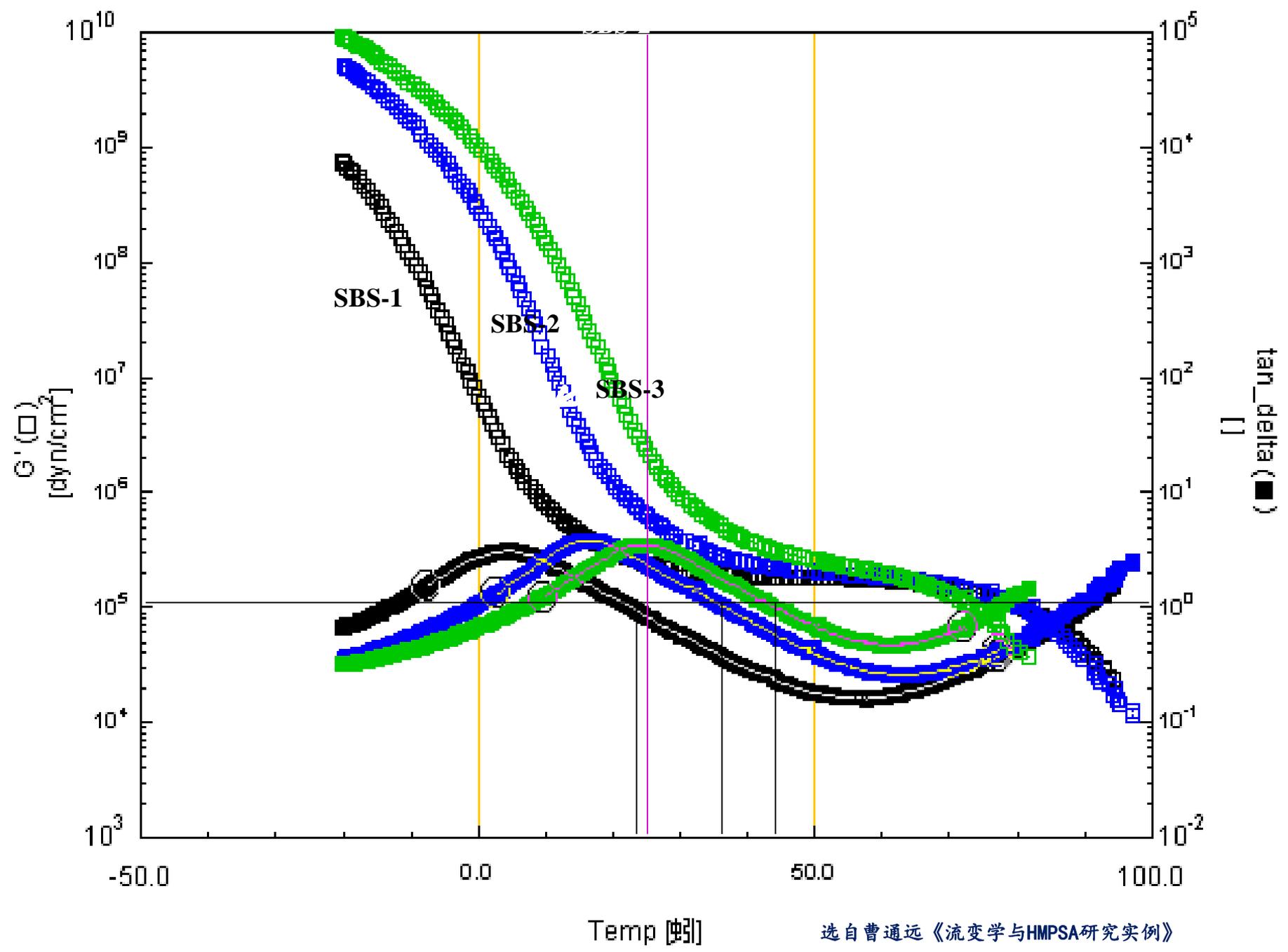
SU-100: KOLON Hydrogenated Hydrocarbon Resin

白油 #32: 上海大亮

KN-4010: 克拉玛依环烷油

Naphsol 200: 道普合成环烷油

选自曹通远《流变学与HMPA研究实例》



选自曹通远《流变学与HMPA研究实例》

流变曲线Tw点提出和意义

	SBS-1	SBS-2	SBS-3
Tg, °C	4.1	16.5	24.8
Tw, °C	22	38	44
G'(25°C), dyne/cm ²	2.4E5	6.3E5	2.3E6
Gn ⁰ , dyne/cm ²	1.7E5	1.7E5	1.9E5
Tan δ min	0.16	0.26	0.47
Flow Point, °C	90	88	77
SP, °C	100.8	99.0	88.6
180° Peel, N/25 mm	21.6	26.4	35.9
Loop Tack, N/25 mm ²	30.9	52.7	46.2
Hold, hours	11	400	>1000

流变曲线Tw点提出和意义

	SEBS-1	SEBS-2	SEBS-3
YH-501	15	15	15
C-100W	55	55	55
White Oil #32	30	0	0
KN-4010	0	30	0
N-200	0	0	30
SP, °C	83.4	85.3	76.6
Viscosity, cps			
110 °C	11,245	14,229	19,085
120 °C	6,009	8,111	9,740
130 °C	3,222	4,284	5,571
140 °C	1,823	2,463	3,575

YH-501: 岳阳石化SEBS

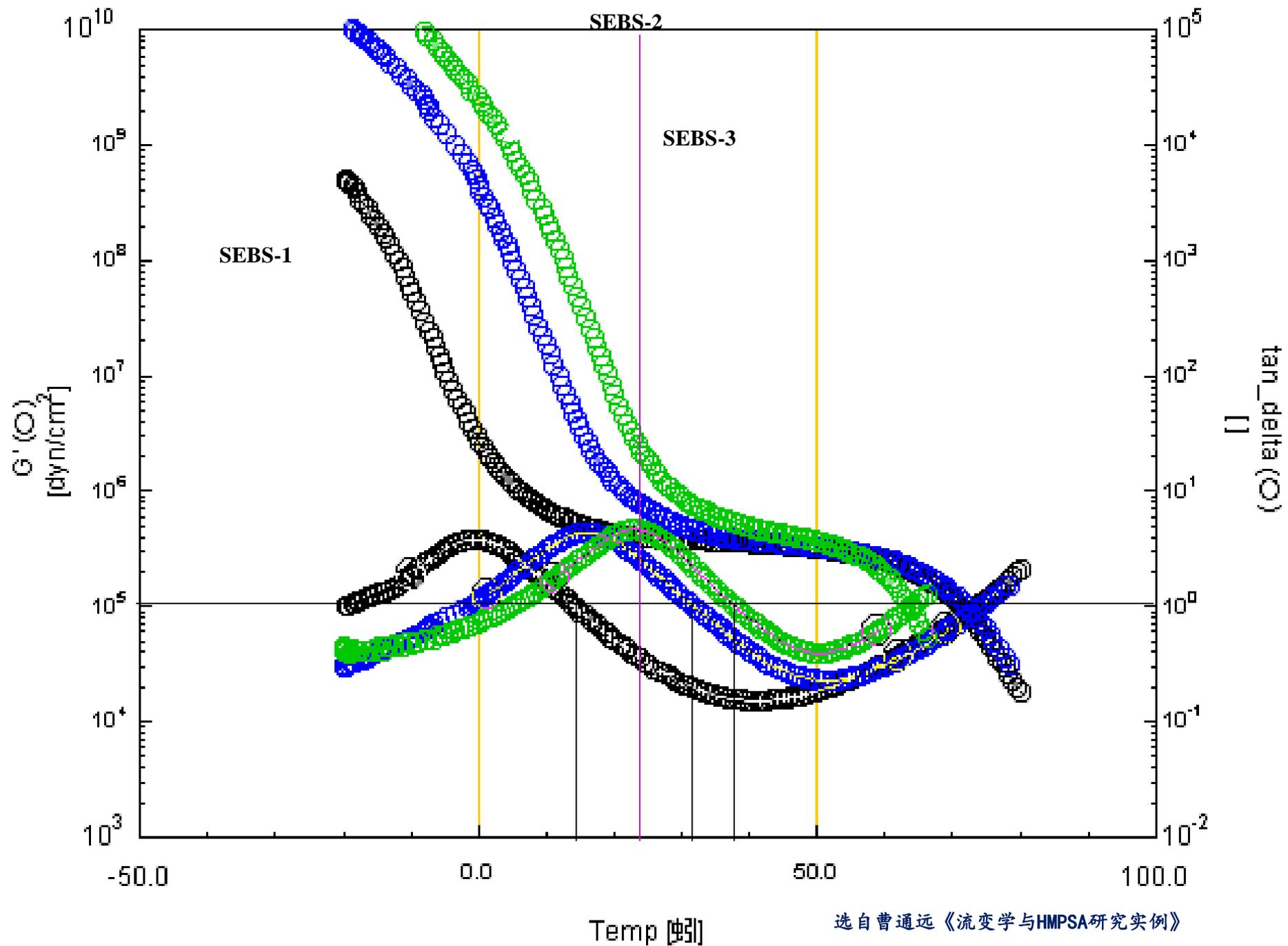
C-100W: 扬子伊士曼固体氯化树脂

白油 #32: 上海大亮

KN-4010: 克拉玛依环烷油

Naphsol 200: 道普合成环烷油

选自曹通远《流变学与HMPSA研究实例》

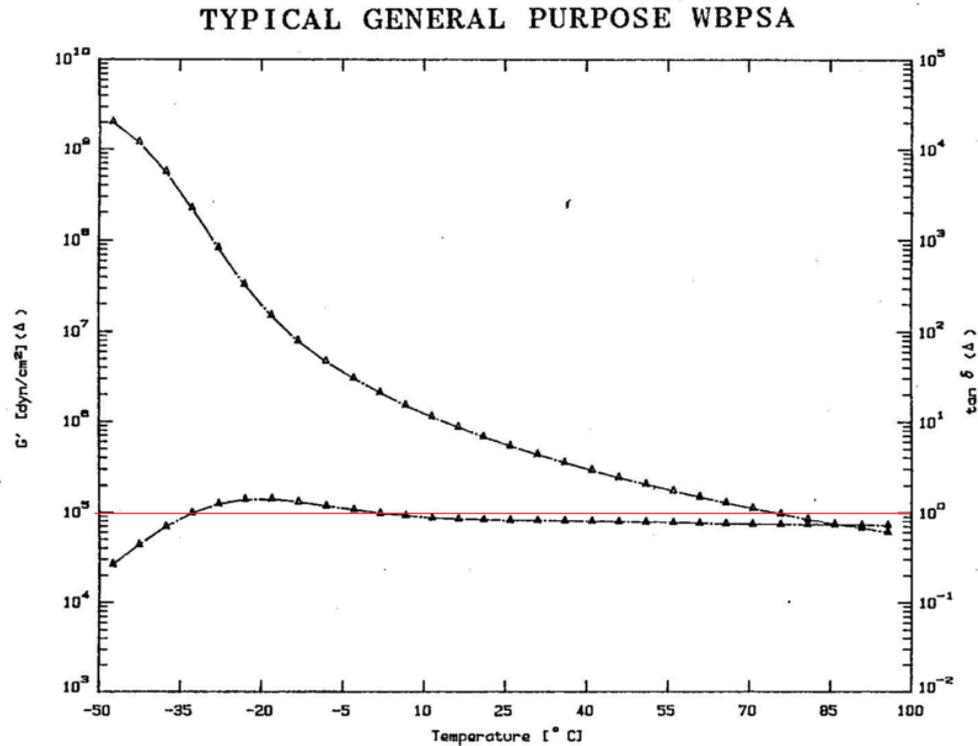


选自曹通远《流变学与HMPSA研究实例》

流变曲线Tw点提出和意义

	SEBS-1	SEBS-2	SEBS-3
Tg, °C	-0.8	16.0	23.1
Tw, °C	7	31	38
G'(25°C), dyne/cm ²	3.9E5	6.9E5	1.8E6
Gn0, dyne/cm ²	3.5E5	3.3E5	3.6E5
Tan δ min	0.15	0.23	0.39
Flow Point, °C	74	74	64
SP, °C	83.4	85.3	76.6
1800 Peel, N/25 mm	6.9	33.8	40.8
Loop Tack, N/25 mm ²	12.5	39.6	37.0
Hold, hours	3.5	65	120

流变曲线Tw点提出和意义



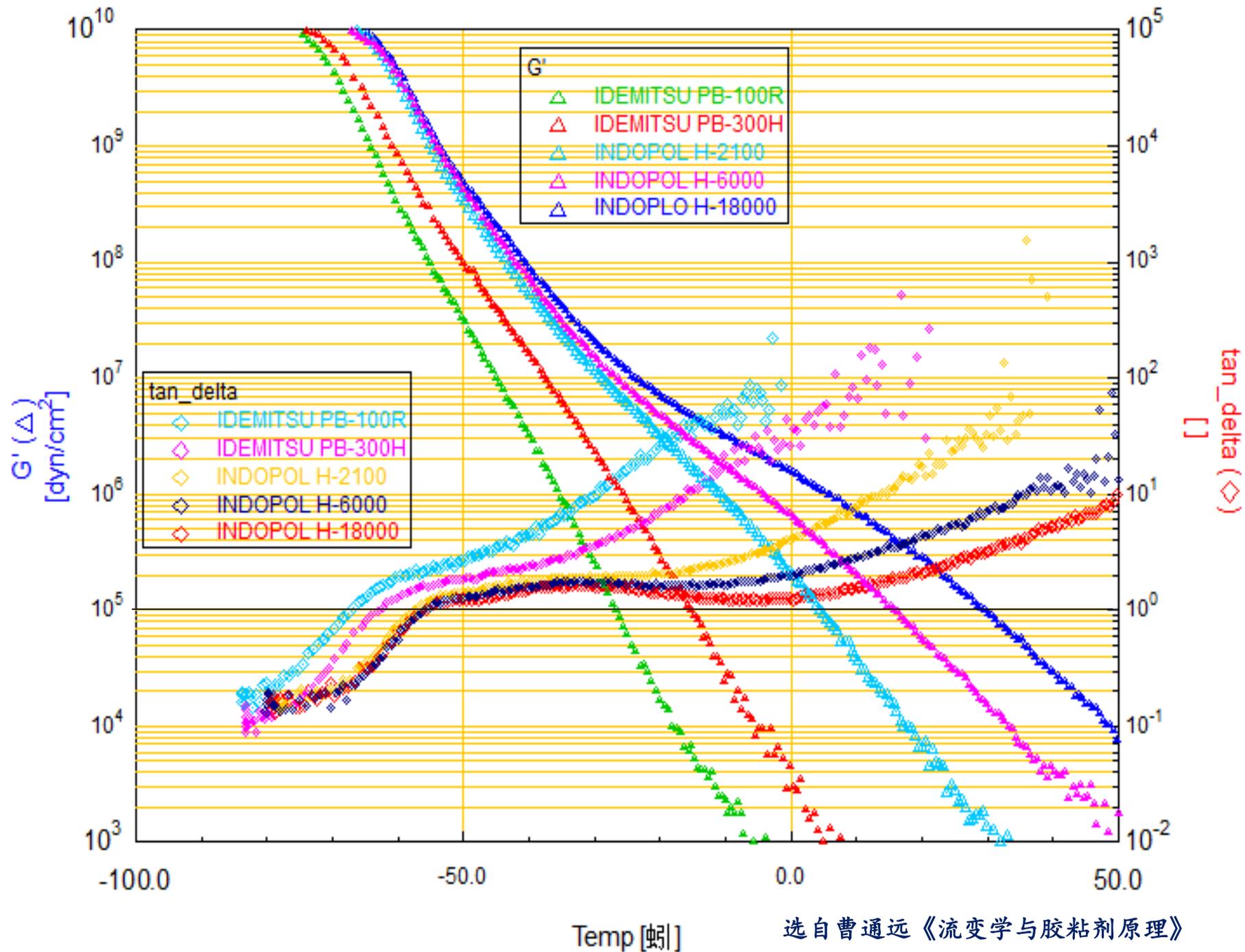
水胶

- Tw点在使用温度以下，对压力和时间不敏感。
- 低Tg，tan δ平坦。可移除特点。

流变曲线 T_w 点提出和意义

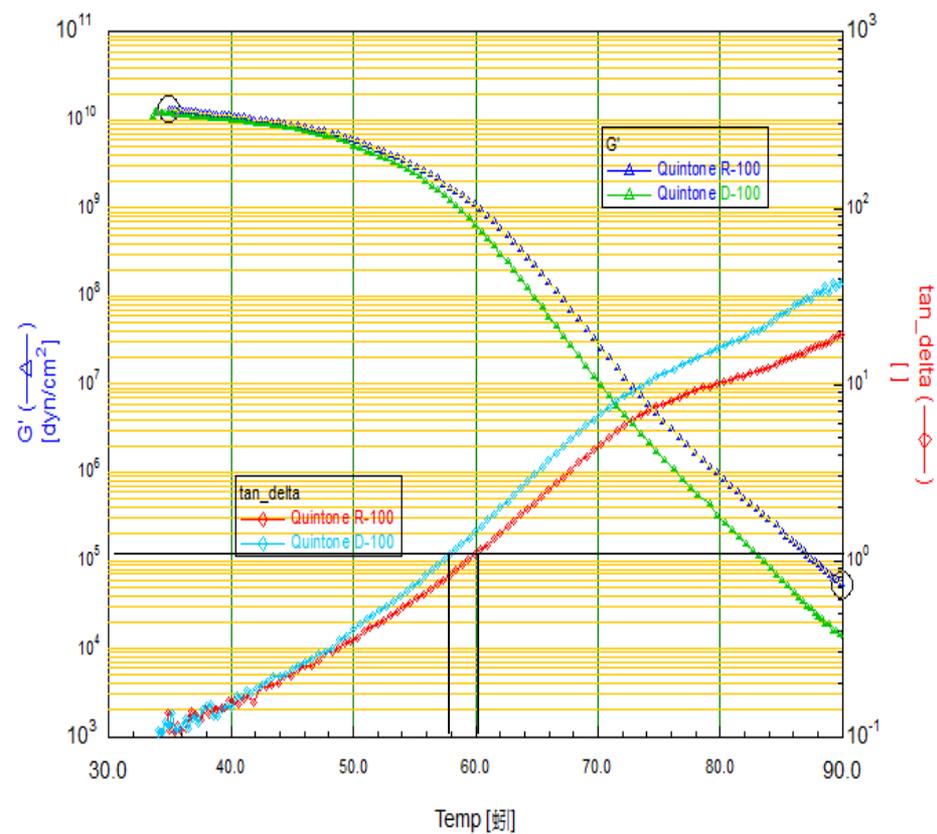
粘结和防粘结

- SIS, 树脂, EVA等热熔胶颗粒
- 在防粘结区域, 离开粘结窗口, 提高 G' , T_g 区离开环境温度区。
- 减少接触面积, 球形点状接触(隔离), T_w 点左移小于环境温度。
- 减少压力, 温度远离 T_g 区。

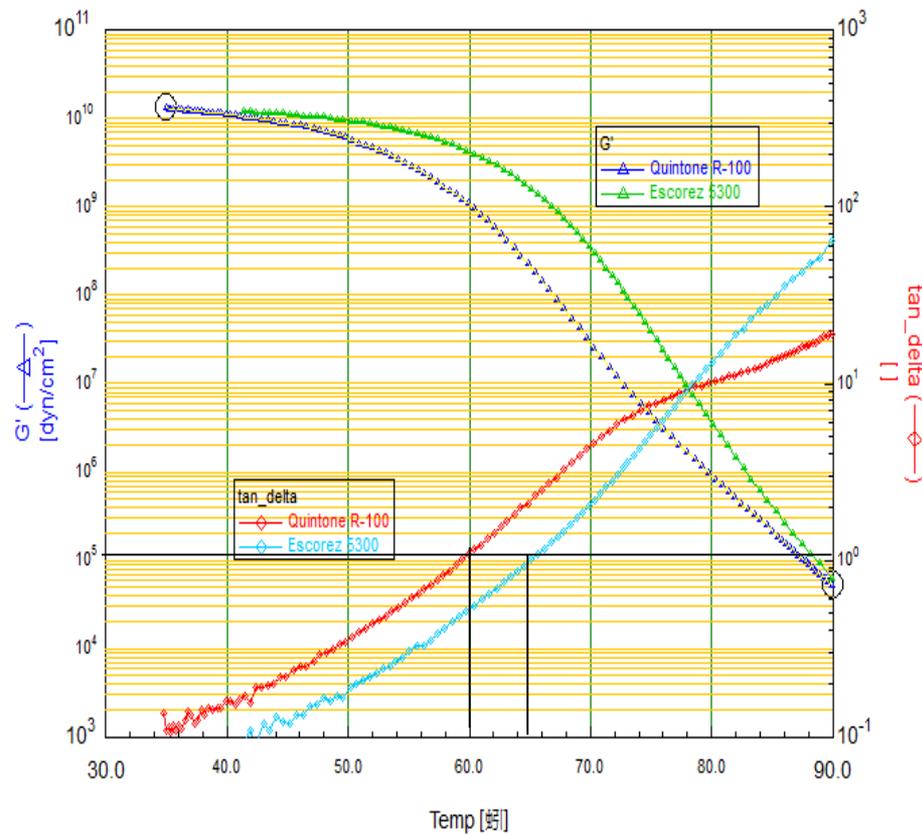


选自曹通远《流变学与胶粘剂原理》

R-100 vs. D-100



R-100 vs. E-5300



选自曹通远《流变学与胶粘剂原理》

结论

- 热熔压敏胶流变学Tan δ 曲线和参数与热熔压敏胶润湿接触面积 S_w 息息相关
- 环形初粘力和剥离力与胶粘剂和被贴物的材料单位面积接触强度 P_m 以及润湿接触面积 S_w 相关。

$$F = P_m \times S_w = P_m \times S \times f (\tan \delta)$$

- 持粘力初步与冷流点（润湿点） T_w 相关。

通常， G' 在 2×10^5 PA以下， T_w 越高则持粘力时间越长。

研究方向和讨论

1、热熔压敏胶流变学应用

(1) 不同结构、分子量，苯乙烯含量的SIS，SBS，SEBS的基础性能研究

(2) 不同结构、分子量大小增粘树脂在同一弹性体体系内的性能。

(3) 热熔压敏胶基础性能与流变学的进一步联系 (Tw)

(4) 特殊类热熔压敏胶流变曲线分析：耐高低温、可移除、交联式热熔压敏胶研究，热熔压敏胶加工型研究。

(5) 医用热熔压敏胶研究：耐汗，适度剥离强度，药物释放性

*药物释放性：麻黄碱释放性已经稳定达到 $200\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ 左右，超过 $100\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ 标准近1倍，而且释放可控。

研究方向和讨论

2、热熔胶流变学应用

- (1) 不同结构、分子量，VA含量的EVA基础性能流变学研究
- (2) 不同结构、分子量大小、结晶量大小的聚烯烃基础性能流变学研究
- (2) 不同结构、分子量大小增粘树脂在同一体系内的性能研究。
- (3) 热熔胶性能与流变学的进一步联系。
- (4) PUR类热熔胶流变学研究。
- (5) 蜡制品流变学研究。
- (6) 热熔胶膜类加工性流线性研究。

研究方向和讨论

3、橡胶和塑料制品开发

- (1) 轮胎（沥青）性能研究与流变学联系。
- (2) 鞋底性能研究和流变学联系。
- (3) 不同种类树脂在塑料改性中的加工流变性研究。
- (4) 不同种类树脂在改性塑料中体现的流变性研究。

2020年论坛筹划组织

- 感谢协会和各位专家对论坛的支持和许可，希望胶黏剂技术论坛能在协会的领导下，对行业做出应有的贡献。
- 感谢浙江德荣化工有限公司对第一次胶黏剂技术论坛的支持！希望通过论坛，各位专家和朋友能够对舟山德荣公司有初步了解，也希望德荣公司能够通过论坛，更多了解胶粘剂行业技术发展，能够开辟出一条红海中的蓝色航道。
- 2020年胶粘剂技术论坛，开始筹备，还将坚持以技术交流为核心，将选取行业热门和关键发展方向作为主导主题，组织6-8篇高水平技术报告。论坛形式将和协会汇报，并结合承办方意愿最后确认，原则是实行邀请制，希望为行业做出应有贡献。

感谢各位聆听！

再次感谢曹博士以及
各位专家朋友给予的
帮助和指点！

