

# 热塑性塑料中不同添加剂对液态硅橡胶 —热塑性复合材料黏合性的影响

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

## 1 引言

液体硅橡胶 (LSR) 是一种具有独特性能的材料。其特性包括: 在  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  的低温下仍保持柔韧性, 在  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  的高温下仍能保持机械性能。LSR 还具有生理无害特性, 因此被广泛应用于医疗技术、家具及汽车工业等多个领域。

LSR 热塑性复合材料能够进一步拓宽这些应用领域。为此, 采用多组分注塑成型工艺来加工自黏性 LSR 材料。首先, 该方法生产出热塑性成型件; 随后, 利用自黏性 LSR 对热塑性材料进行包覆成型, 最终形成 2C 组件。

根据添加的黏合促进剂, 该工艺可使用不同的热塑性塑料。大多数自黏性液态硅橡胶 (LSR) 是为聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 和聚酰胺 (PA) 设计的。还有各种类型的聚碳酸酯 (PC)。表面预处理 (如硅化或等离子处理) 也可用于其他热塑性塑料, 例如聚丙烯 (PP)、聚醚醚酮 (PEEK) 和聚醚酰亚胺 (PEI)。

由于不同热塑性塑料的黏合性存在差异, 可见除 LSR 外, 热塑性塑料本身对黏合性也具有决定性影响。热塑性塑料不仅在分子量上存在差异, 其配方 (即添加的添加剂和填料) 也可能不同。

热塑性塑料中的添加剂可被用于改善加工性能和使用性能。它们分为不同类别, 详见图 1。下文将详细讨论所使用的抗氧化剂、抗冲击改性剂和润滑剂。

抗氧化剂作为稳定剂, 能抑制聚合物的热氧化 (降解)。其目的是防止部件发黄、失去光泽或透明度, 并确保机械性能得以保持。这类添加剂的使用量极少 ( $<2\%$ )。

抗氧化剂分为四个亚类。分别是 H 供体、过氧化



图1 不同类别的添加剂

物分解剂、烷基自由基清除剂和络合剂。根据不同组别, 降解抑制作用发生在不同阶段。对于聚对苯二甲酸丁二醇酯, 通常使用立体位阻酚 (H-供体) 和亚磷酸盐 (过氧化氢分解剂) 进行稳定化处理。立体阻碍酚类通过形成酚氧自由基和过氧化氢实现抑制作用, 其中酚类释放氢原子, 从而使聚合物链中的自由基失去危害性。由于立体阻碍作用, 该自由基被稳定化, 无法再次与聚合物链发生反应。

亚磷酸盐是三价磷化合物, 通过与磷酸盐发生化学计量氧化反应来抑制热塑性塑料的热氧化。这类稳定剂特别适用于聚合物熔融加工。在磷上的官能团方面, 已证明烷基芳香族基团比脂肪族取代基更稳定。由于这些抗氧化剂按化学计量反应, 因此不建议将其用于长期热稳定性。

抗冲击改性剂属于影响使用性能的添加剂类别。

在聚酰胺的抗冲击改性剂中，接枝聚烯烃类不仅能提升抗冲击性能，还能额外改善聚酰胺的流动性，因此兼具润滑剂的功能。由于不含润滑剂的聚酰胺在脱模过程中会承受极高的应力，润滑剂的添加始终不可或缺。润滑剂的加入能够降低内外摩擦，调节熔体流变特性，从而有效减少材料损伤。

添加剂的加入会改变热塑性塑料的形态，具体取决于添加剂的类型。这包括结晶度、官能团以及表面质量。根据黏附机制的不同，这可能影响其与其他材料的黏附性。硅橡胶复合材料与热塑性塑料之间存在两种可能的黏附机制：化学键合与互穿网络（IPN）。目前尚未最终明确具体涉及何种黏附机制。在第一种机制中，假设复合材料组分之间形成化学键从而产生黏附。在IPN机制中，一种组分向另一种组分扩散，通过缠结形成黏附。结晶度影响物质间扩散，因此高结晶度会增加晶格密度，阻碍扩散过程。官能团可改变表面能的极性或色散分量，从而影响表面润湿性。此外，功能基团与复合材料组分之间可能形成化学键。本研究旨在通过添加不同助剂对热塑性塑料进行复合处理，进而制备LSR热塑性复合材料。这将确定添加剂对黏合强度的影响。此外，还将研究熔体流动指数和结晶度方面的特性，以确定这些特性与黏合强度之间的相关性。

2 实验部分

2.1 材料

采用朗盛公司提供的无添加剂级热塑性塑料，包括聚酰胺6DurethanB26和聚对苯二甲酸丁二酯PpcanB1300。

选用市售添加剂改性热塑性塑料性能。聚酰胺方面采用两款BYK添加剂：第一种是SconaTPPE2400GAHD，旨在提高PA的熔体黏度和冲击强度。该材料为聚乙烯（HDPE）与丙烯酸功能化改性。另一种添加剂是高冲击改性剂SconaTSPOE1002GBLL，这是一种与马来酸酐功能化的乙烯-辛烯共聚物。两种添加剂均被宣传为冲击改性剂，但因其化学成分，亦被归类为润滑剂。

由于SconaTSPOE1002GBLL同样适用于聚酯类材料（如聚对苯二甲酸乙二酯），故亦对其进行PBT测试。此外，还选用了巴斯夫公司的两种抗氧化剂用于PBT：Irgafos168与Irganox245（见图2和图3）。

Irgafos168属于亚磷酸酯类，因此是过氧化氢分解剂。而Irganox245则属于立体位阻酚类，因此归入氢供体类。

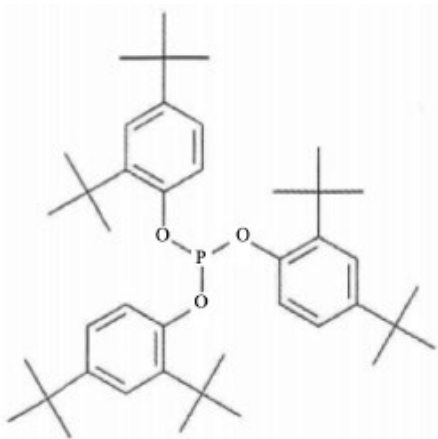


图2 Irgafos168的结构

2.2 制备

2.2.1 混炼

热塑性塑料的混炼在LeistritzZSE18HPe双螺杆挤出机上进行。采用表1所列比例配料，表2显示了温度控制参数。因抗氧化剂用量极低，故先配制含10wt.%抗氧化剂的母粒。

表 1 热塑性塑料中添加剂含量（按重量百分比计）

添加剂	DurethanB26	PocanB1300
SCONATPPE2400GAHD	2.50% 5%	—
SCONATSPOE1002GBLL	5%	6%
Irgafos168	—	0.20%
Irganox245	—	0.20%

表 2 双螺杆挤出机中复合料的温度分布曲线

区域	1	2	3	4	5	6	7	喷嘴
温度 /℃	240	240	240	250	260	250	250	250

表 3 注塑成型参数

添加剂	DurethanB26	PocanB1300	LSR
螺杆温度 /℃	240;240;230;220 4 个区域	245;245;235;255 4 个区域	20
模具温度 /℃	40	40	140
保压压力 /bar	因添加剂而异	400 bar,5s	—

2.2.2 PA与PBT的LSR包覆成型

依据VDI2019指南生产LSR热塑性复合材料（见图4）时，采用阿博格Allrounder370A670-70/70多组分注塑机。工艺流程为：先注塑成型热塑性塑料片材，再进行LSR包覆成型。注塑参数详见表3。部分复合材料经140℃回火4 h后，评估该工艺对黏合性能的影响。

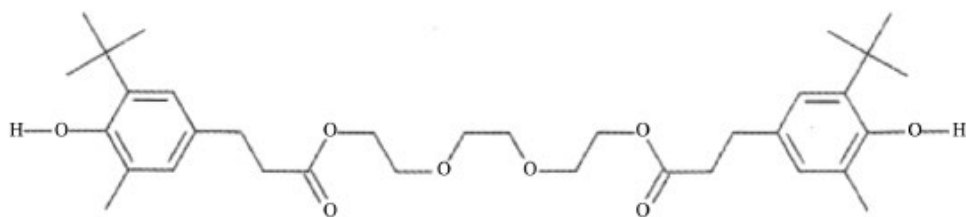


图3 Irganox245 的结构

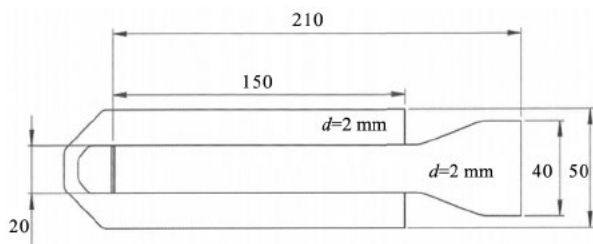


图4 LSR 热塑性复合材料 CCBY4.0

## 2.3 测试方法

### 2.3.1 依据VDI标准2019进行剥离测试

VDI指南2019专为测试热塑性弹性体与基材的黏合强度而制定,同样适用于测试热塑性塑料上的液态硅橡胶(LSR)。使用通用试验机(参见表5,由HegewaldundPeschke公司提供),每种材料组合各取10个试品,依据VDI指南2019进行测试。该剥离试验要求以90°角剥离LSR材料(见图5)。测试速度为100 mm/min。

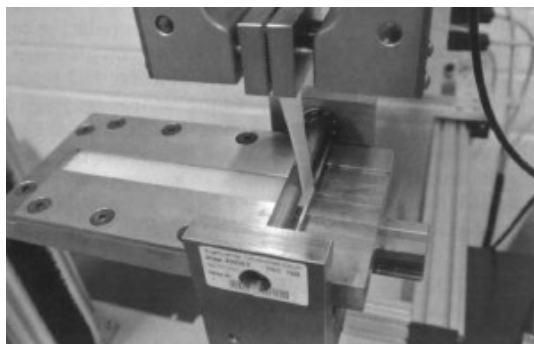


图5 根据 VDI 标准 2019 进行的剥离试验

### 2.3.2 熔体流动指数(MFI)

为确定添加剂对流动行为的影响,采用SWOPolymer-technik公司的Meltflaxxer测定熔体流动指数(MFI)。PA材料设定测试温度为235℃,PBT材料设定为250℃。测试负载为2.16 kg,熔化时间为5 min。

### 2.3.3 差示扫描量热法(DSC)

热性能(熔点及结晶度)测试采用TA Instruments公

司生产的DSCQ1000设备进行。

在0~280℃范围内,以10 K/min升温速率测量热流曲线,完成两组升温曲线与一组降温曲线。在0~280℃范围内以10 K/min升温速率测得热流曲线,共运行两组升温曲线及一组降温曲线。

为准确测定结晶度,采用第二次升温循环数据进行评估——因界面处结晶度难以精确判定,故在相同条件下比较热塑性塑料的结晶度。

通过岛津Irafinity-15光谱仪配合Miracle-10(ATR单元)及ZnSe晶体,对GBLL与GAHD进行分析。在650~4 000 cm<sup>-1</sup>波长范围内以4分辨率完成32次扫描,随后对光谱进行归一化处理以提升可比性。

## 3 结果

添加剂的加入降低了液态硅橡胶与聚酰胺的黏合力(见图6)。高冲击改性剂GBLL对黏合力的降低幅度小于熔体黏度改性剂GAHD。当添加量为5%(质量分数)时,GBLL使黏合强度降低约8%;而2.5%(质量分数)GAHD已导致13%的降低,5%(质量分数)GAHD则造成21%的显著下降。为探究黏附性降低的原因,需分析添加剂的结构与成分。GBLL是一种马来酸酐改性的乙烯-辛烯共聚物,其马来酸酐含量介于1.45%~1.65%之间。GAHD是一种丙烯酸功能化高密度聚乙烯(HDPE),丙烯酸含量>5%。通过傅里叶变换红外光谱分析(见图7),除数据表所列成分外,还检测到滑石粉存在。根据滑石信号下方区域(1 000~1 050 cm<sup>-1</sup>)的峰值,可推断GBLL含滑石量显著更高,这意味着滑石对黏合性的影响可被排除。此外,两者光谱相似,因其功能基团均为羧酸。可能结论是:过高的功能基团比例(顺丁烯二酸酐或丙烯酸)会降低黏合性,因GAHD中的功能基团比例高于GBLL。

由于5wt%GBLL的黏附性降低幅度小于同等用量的GAHD,且两者均为改性聚烯烃,可见官能团对黏

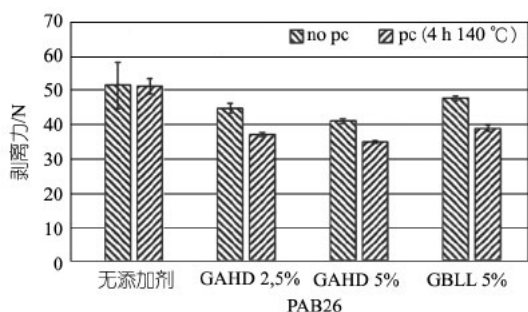


图6 未后硫化的聚酰胺-LSR-复合材料剥离力(左)与后硫化后的剥离力(右)

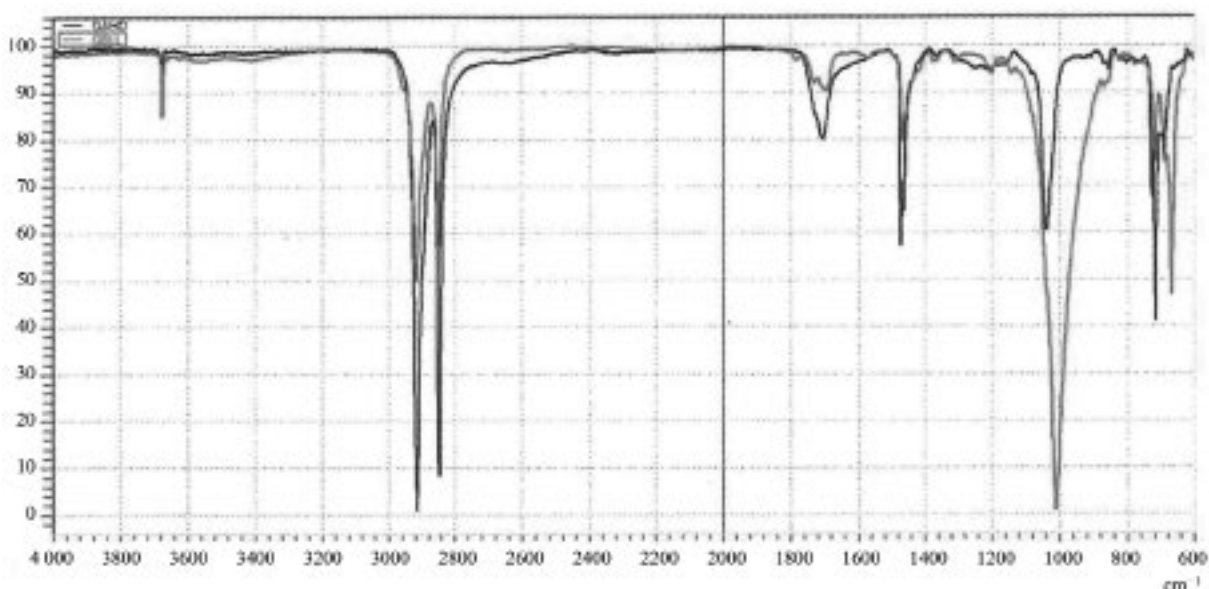


图7 GAHD(黑色)与GBLL(红色)的傅里叶变换红外光谱

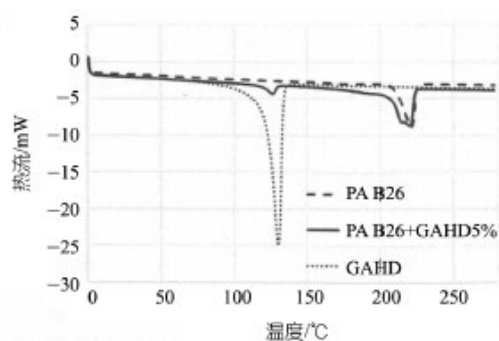


图8 聚酰胺(---)、含5%GAHD的聚酰胺(—)及GAHD(·····)的差示扫描量热法二次加热循环曲线

复合材料的高温后处理旨在最终形成或改善黏合。此外,通过退火工艺可从液态硅橡胶中去除低分子成分。然而,由于退火(140 °C下4 h)的影响,液态硅橡胶/聚酰胺复合材料的黏合强度会降低(见图6)。可能的原因是边界层中的后结晶。

附性具有影响。

由于两种添加剂均为聚烯烃,未经表面预处理无法与液态硅橡胶建立黏合,因此黏合力下降是可理解的。此外,对于添加了GAHD的PAB26,通过DSC分析可以确定存在不相容性,因为在约126 °C处测得额外的熔融信号(见图8)。这表明存在混合现象。因此,在表面添加剂区域无法形成黏合,导致黏合强度下降。

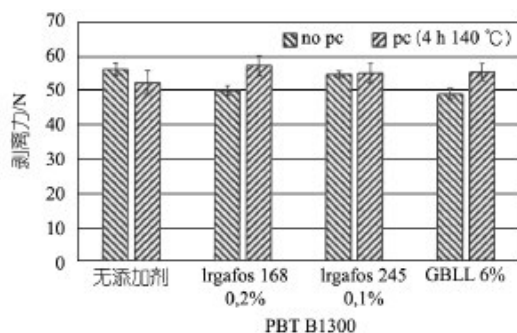


图9 未后硫化(左)与后硫化(右)聚对苯二甲酸丁二醇酯-LSR复合材料的剥离强度

图9显示了PBT复合材料的黏结强度。对于未添加添加剂的复合材料,PBT在未退火状态下的黏附力比PA高5.5 N。在退火状态下,PBT复合材料的黏附力高出2 N。

使用PBTB1300时,通过添加添加剂可观察到类

似的黏合力行为（见图9）。添加GBLL添加剂后黏合力也有所下降，降幅约为13%。由于添加量高于聚酰胺，黏附力下降幅度更大也是合乎逻辑的。添加0.2%(质量分数)的过氧化氢分解剂Irgafos168会使黏附力降低约

11%，添加H-供体Irganox245（0.1%(质量分数)）会使黏附力降低约3%。由于这两种抗氧化剂会改变使用性能，因此其作用模式与GBLL和GAHD的作用模式不同。抗氧化剂可抑制加工过程中的材料降解。降低黏附性的一个可能假设是，通过抑制链的断裂，存在的功能性末端基团减少，从而降低了与黏附促进剂的相容性。

然而，与PA相比，PBT在退火过程中的表现有所不同。在这里，无法确定附着力是否普遍下降，但在添加添加剂的复合材料中，可以观察到附着力反而有所上升，见图9。由于亚磷酸盐的使用不适合长期耐热性，Irgafos168中附着力上升的一种解释可能是，在加工过程中被抑制的链裂正在发生，因此复合材料中的附着力随之产生。由于PBT的官能团与PA的官能团不同，因此可能会发生不同的反应。由于制造商未披露LSR中的附着力促进剂，因此无法在此说明化学反应。

图10和图11展示了结晶度的测试结果。通过评估差示扫描量热分析中第二次加热循环的熔融信号，发现两种热塑性塑料在添加剂的作用下，结晶度均有所提升。具体而言，聚酰胺的结晶度增加了7%至14%，而聚对苯二甲酸丁二酯的结晶度则增加了12%~23%。

此外，添加剂的加入还导致再结晶温度向更高温度区间偏移。例如，纯PAB26的再结晶温度为170℃，加入添加剂后升至189~192℃之间；纯PBTB1300的再结晶温度为179℃，在添加剂的作用下提高至189~196℃。这一现象的原理在于，添加剂兼具成核剂功能，作为异物促使结晶过程较纯物质更早启动。研究表明，滑石粉的添加能够加速结晶过程。

值得注意的是，除Irgafos168外，PA和PBT的黏合力均随结晶度的增加而显著下降（见图10和图11）。这种差异的一个可能解释在于分子结构的差异。由于Irganox245的结构与PBT高度相似，其对黏合力的影响相对较小。而Irgafos168基于磷复合物，其功能基团与PBT不相似，可能因此阻碍了黏合的形成。为更深入

地理解这一现象，有必要对其他抗氧化剂进行进一步研究。

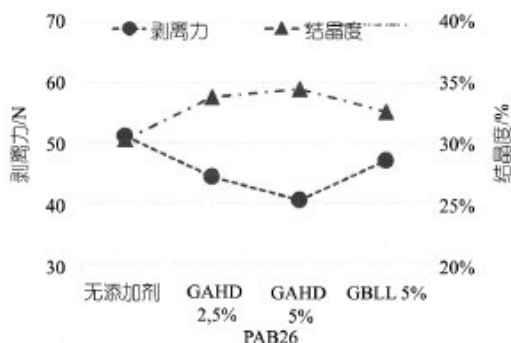


图10 聚酰胺 LSR 化合物结晶度与剥离力之间的相关性

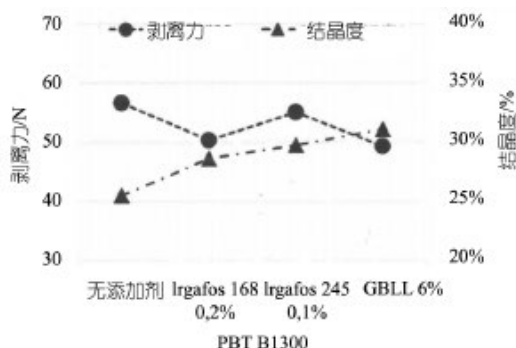


图11 聚对苯二甲酸丁二酯-LSR 复合材料结晶度与剥离力之间的相关性

在PA中添加GAHD，旨在通过改变流动特性和脱模性来提升注塑工艺的加工性能。如图12所示，添加剂的加入降低了熔体流动指数（MFI），由此可推断出黏度增加。图表中还展示了黏附力，其趋势与熔体流动指数一致，结果表明黏附力随黏度增加而降低。

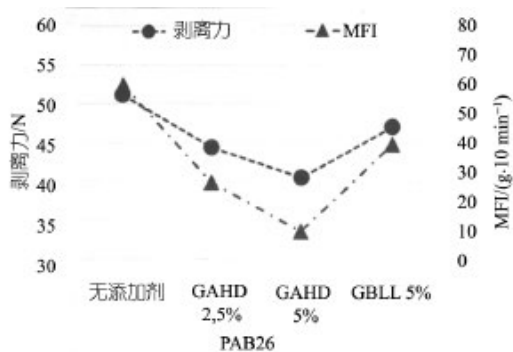


图12 聚酰胺液态硅橡胶复合材料的微观结构指数与剥离力之间的相关性

在PBT中添加GBLL时，同样观察到了这一现象（见图13）。由于Irgafos168和Irganox245的添加比例极低，且主要作用于改变使用性能而非加工性能，因

此未能观察到明确趋势。尽管这两种添加剂都会增加MFI，从而降低黏度，但它们对黏附性的影响却存在差异。

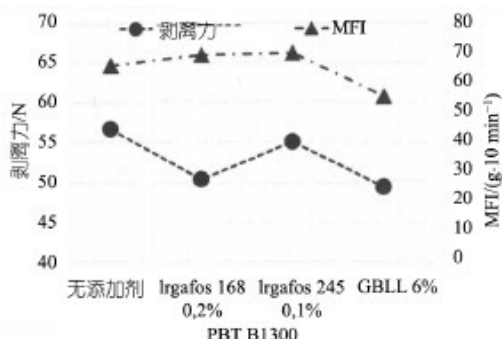


图 13 聚对苯二甲酸丁二酯-LSR-复合材料的微观结构指数与剥离力之间的相关性

#### 4 结论

若将上述结果归纳并置于共同框架下，可得出结论：添加剂与热塑性塑料之间的相容性对复合材料黏合力具有显著影响。Irganox245表现出黏合强度下降幅度最小，且其分子结构与PBT极为相似。相反，通过差示扫描量热法测量发现PA中存在GAHD的独立熔融信号，证明存在混合物。使用该添加剂时黏合强度下降幅度最大。

除Irganox245外，还发现结晶行为也会影响黏合

力。如果结晶倾向较高，则黏合力较差。较高的结晶度意味着分子链更紧密，因此堆积密度更高。这使得扩散过程更困难。此外，分子链呈有序排列，这意味着官能团未必位于表面，也可能向内旋转。这阻碍了化学键的形成，对这种黏附机制产生了负面影响。遗憾的是，LSR热塑性复合材料的黏附机制尚未最终阐明。

聚乙烯薄膜的熔体流动指数（MFI）与黏附力之间存在另一种相关性。较低的MFI意味着更高的黏度，这表明随着黏度增加，测得的黏附力会减弱。对于Irganox245和Irgafos168两种稳定剂，此趋势无法确定。因此需进一步研究以明确其具体影响。

这些研究得出的结论表明，在选择具有良好黏合性的添加剂时，材料之间尽可能实现最佳的相容性是非常有益的。此外，研究还显示，较低的添加剂比例也有助于提升黏合性。未来需要开展更深入的研究，不仅要评估单一添加剂的效果，还要探讨向热塑性塑料中添加不同种类添加剂的综合影响。

原文：KGK No.6/2024, by Svenja Marl, Ralf-Urs Giesen, Hans-Peter Heim, Kassel.

