

# 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 °C的低温下仍保持柔韧性，在200 °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

加工性能	加工和使用特性	使用特性
粘合促进剂	表面活性添加剂	增塑剂
触变剂	-润滑剂 -脱模剂 -反静力学 -防锈添加剂 -润滑添加剂	染料 抗冲改性剂 导电添加剂 反应性添加剂 阻燃剂
稳定剂	-紫外线和光稳定剂 -抗氧化剂 -H-阻燃者 -氯过氧化物分解器 -自由基清除剂 -络合剂	-交联剂 -推进剂
成核剂	成核剂	
潤滑剂		

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B Y K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。

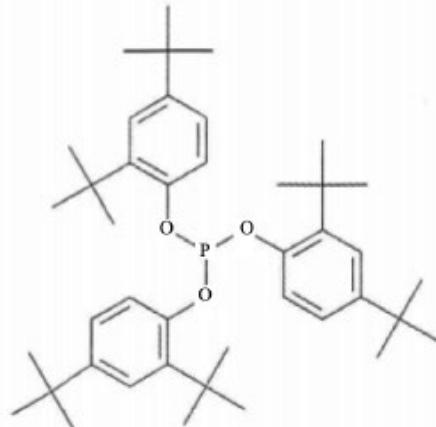


图2 Irgafos168的结构

## 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%	—
SCONATSPPE1002GBLL	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 °C回火4 h后，评估该工艺对黏合性能的影响。

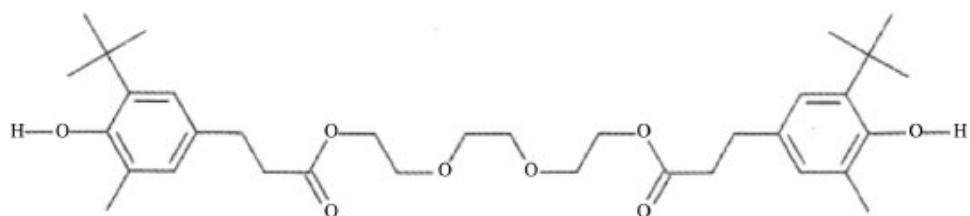


图3 Irganox245的结构

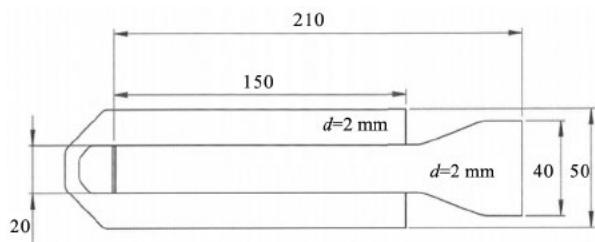


图4 LSR热塑性复合材料CCBY4.0

## 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SWOPolymertechnik公司的Meltflexxer测定熔体流动指数(MFI)。PA材料设定测试温度为235 °C，PBT材料设定为250 °C。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TAInstruments公

司生产的DSCQ1000设备进行。

在0~280 °C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 °C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Irafinty-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

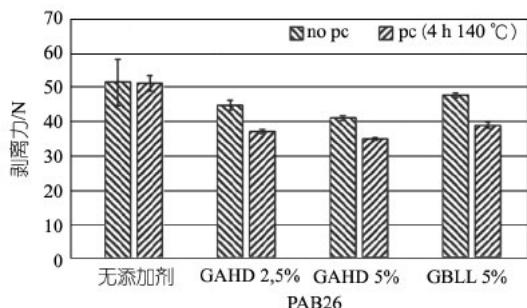


图6 未后硫化的聚酰胺-LSR-复合材料剥离力  
(左) 与后硫化后的剥离力(右)

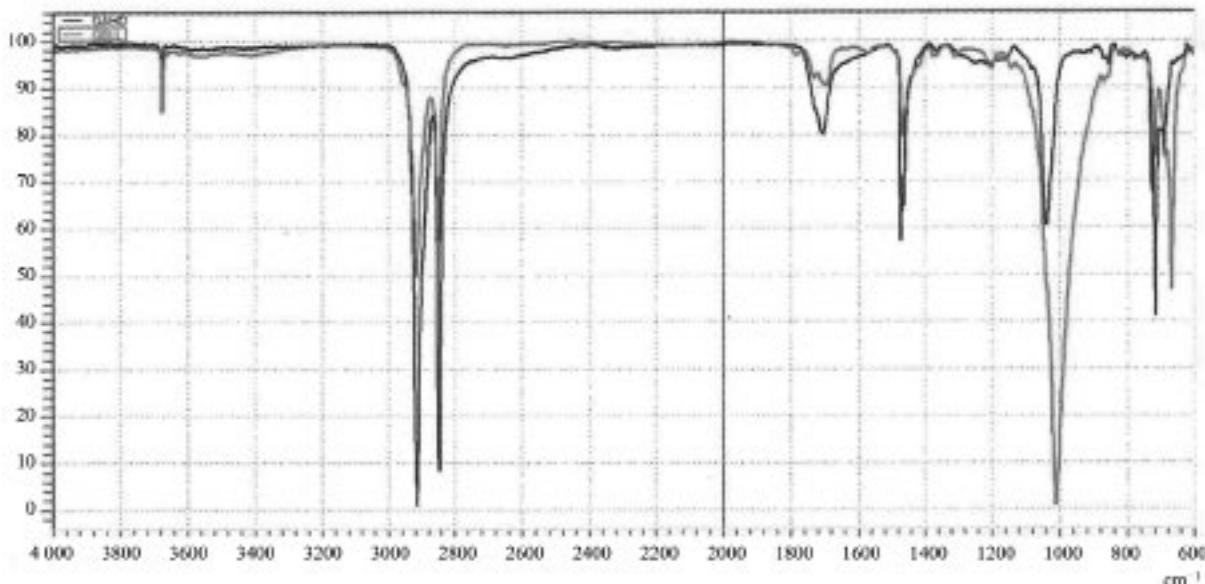


图7 GAHD (黑色) 与 GBLL (红色) 的傅里叶变换红外光谱

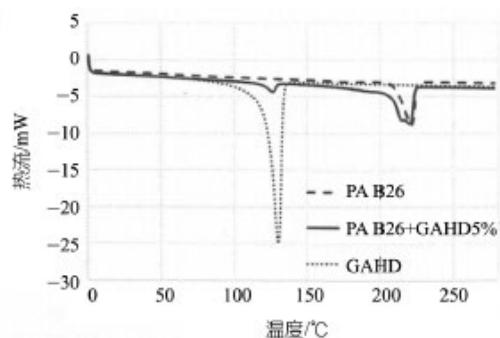


图8 聚酰胺（---）、含 5% GAHD 的聚酰胺（—）及 GAHD (...) 的差示扫描量热法二次加热循环曲线

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。

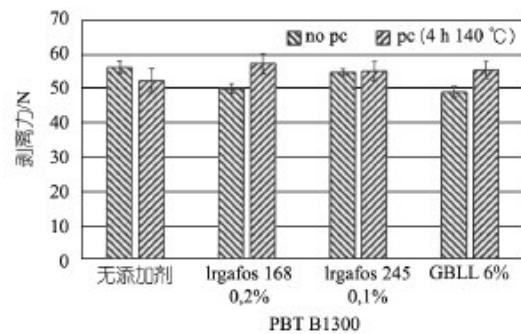


图9 未后硫化(左)与后硫化(右)聚对苯二甲酸丁二醇酯-LSR复合材料的剥离强度

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 °C，加入添加剂后升至189~192 °C之间；纯PBTB1300的再结晶温度为179 °C，在添加剂的作用下提高至189~196 °C。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。

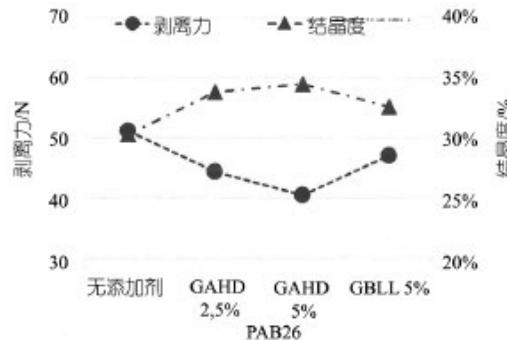


图10 聚酰胺 LSR 化合物结晶度与剥离力之间的相关性

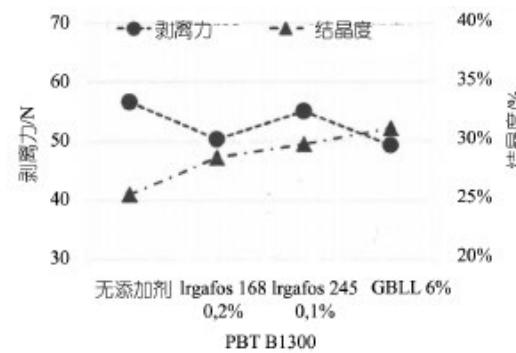


图11 聚对苯二甲酸丁二酯 - LSR 复合材料结晶度与剥离力之间的相关性

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。

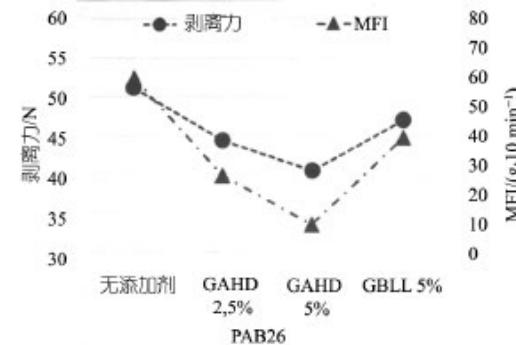


图12 聚酰胺液态硅橡胶复合材料的微观结构指数与剥离力之间的相关性

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。

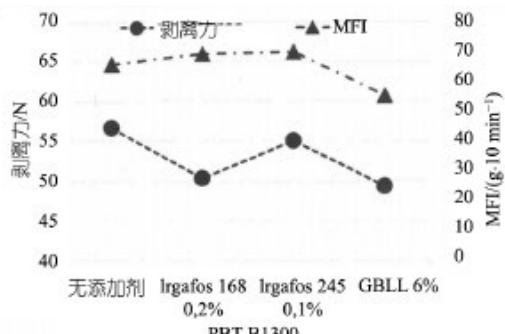


图 13 聚对苯二甲酸丁二酯 - LSR - 复合材料的微观结构指数与剥离力之间的相关性

#### 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, Kassell.

