

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.023

动态硫化 TPEE/硅橡胶复合材料中铂金催化剂用量的优化

李瑞江^{1,2}, 梁玉蓉^{1,2,3}, 温康伊¹, 薛彩红¹, 张培金¹, 梁思¹, 徐浩浩¹, 王云洪²

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008;

3. 浙江科普特新材料股份有限公司, 浙江宁波 315700)

摘要: 本文以热塑性聚酯弹性体(TPEE)为基体、甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)为分散相, 采用动态硫化技术制备了TPEE/MVQ热塑性动态硫化硅橡胶(TPSiV)。首先考察了不同橡胶比对复合材料力学性能及表面润湿性的影响, 确定最优橡胶配比; 在此基础上, 采用Si-H/铂金催化硫化体系, 固定Si-H与MVQ乙烯基物质的量比为1:1, 系统探究了铂金催化剂用量(5×10^{-6} ~ 25×10^{-6})对复合材料交联密度、微观形貌、力学性能、热稳定性及加工流动性的影响规律。结果表明, 当TPEE/MVQ质量比为60:40时, 材料在保持一定力学强度的同时表现出优异的疏水性能(接触角 110.09°)。当铂金催化剂用量为 15×10^{-6} 时, 复合材料综合性能最优: 拉伸强度达12.2 MPa, 断裂伸长率达803%, 硬度72A, 熔体流动速率16.3 g/10 min, 交联密度为 5.06×10^{-5} mol/cm³, 热分解起始温度提高至356 °C, 残炭率达9.3%。扭矩曲线与交联密度分析表明, 15×10^{-6} 是交联反应趋于完全的催化剂关键用量, 此时硅橡胶相形成致密均匀的三维网络结构, 两相界面结合良好, 分散相颗粒细小均匀。综合性能和成本分析显示, 15×10^{-6} 是实现性能与成本平衡的最优催化剂用量。本研究为高性能TPEE/MVQ热塑性硫化胶的配方设计与工艺优化提供了理论依据。

关键词: 热塑性聚酯弹性体; 甲基乙烯基硅橡胶; 动态硫化; 铂金催化剂; 交联

中图分类号: TQ334 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0199-10

Optimization of platinum catalyst dosage in dynamically vulcanized TPEE/silicone rubber composites

LI Ruijiang^{1,2}, LIANG Yurong^{1,2,3}, WEN Kangyi¹, XUE Caihong¹, ZHANG Peijin¹, LIANG Si¹, XU Haohao¹, WANG Yunhong²

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Department of Materials Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030008, China; 3. Zhejiang KPT New Materials Co., Ltd., Ningbo 315700, China)

Abstract: Thermoplastic polyester elastomer (TPEE) was used as the matrix and methyl vinyl silicone rubber (MVQ) as the dispersed phase to prepare TPEE/MVQ thermoplastic dynamically vulcanized silicone rubber (TPSiV) by using dynamic vulcanization technology in this study. Firstly, the effects of different rubber-to-plastic ratios on the mechanical properties and surface wettability of the composites were investigated to determine the optimal rubber-to-plastic ratio. Based on this, using a hydride-functionalized silicone (Si-H)/platinum catalytic curing system with a fixed molar ratio of Si-H to MVQ vinyl of 1:1, the effects of the amount of platinum catalyst (5×10^{-6} ~ 25×10^{-6}) on the crosslinking density, microstructure, mechanical properties, thermal stability and processing flowability of the composites were systematically studied. The results show that when mass ratio of TPEE to MVQ is 60:40, the material exhibits excellent hydrophobicity (contact angle 110.09°) while maintaining a certain level of mechanical strength. When platinum catalyst amount is 15×10^{-6} , the composites exhibit the best overall performance: tensile strength reach 12.2 MPa, elongation at break is 803%, hardness is 72A, melt flow rate is 16.3 g/10 min, crosslinking density is 5.06×10^{-5} mol/cm³, the initial thermal decomposition temperature increase to 356 °C and residual carbon rate reach 9.3%. Torque curve and crosslinking density analysis indicate that 15×10^{-6} is the key catalyst amount for the crosslinking reaction to approach completion, at which point the silicone rubber phase forms a dense and uniform three-dimensional network structure, the phase interface is well bonded, and the dispersed phase particles are small and uniform. Comprehensive performance and cost analysis show that 15×10^{-6} is the optimal catalyst amount to achieve a balance between performance and cost. This study provides a theoretical basis for the formulation design and

基金项目: 宁波工程学院象山研究院科技项目(212412016)

通信作者: 梁玉蓉, 教授, 主要从事高分子基纳米复合材料研究

收稿日期: 2026-04-30

引用格式: 李瑞江, 梁玉蓉, 温康伊, 等. 动态硫化 TPEE/硅橡胶复合材料中铂金催化剂用量的优化[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 199-208.

LI Ruijiang, LIANG Yurong, WEN Kangyi, et al. Optimization of platinum catalyst dosage in dynamically vulcanized TPEE/silicone rubber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 199-208.

process optimization of high-performance TPEE/MVQ thermoplastic vulcanizates.

Keywords : thermoplastic polyester elastomer ; methyl vinyl silicone rubber ; dynamic vulcanization ; platinum catalyst ; crosslinking

随着汽车、电子及医疗等高端制造领域的蓬勃发展,对兼具优异力学强度、卓越耐候性、良好柔韧性及可重复加工性的高性能密封、减震与触感部件提出了更为严苛的要求^[1-2]。单一高分子材料受限于固有的分子链结构与聚集态形态,难以突破上述综合性能的瓶颈^[3]。因此,通过共混与改性技术将不同特性的聚合物复合以产生协同效应,已成为材料科学与工程领域的重要研究方向^[4]。

热塑性聚酯弹性体(TPEE)凭借其优异的力学强度、耐疲劳性、耐油性等特点,被广泛应用于轨道交通、电线电缆、汽车制件、电子电器、工业制品、文体用品、生物材料等领域,在工程应用中占据重要地位^[5-7]。但其核心缺点显著:分子链中聚对苯二甲酸丁二酯硬段占比偏高,导致材料弹性回复能力差、压缩永久变形量大,且低温环境下易脆化、柔韧性急剧下降,无法满足高端密封、减震部件对高弹性、柔软触感及宽温域适应性的严苛要求^[8-9]。甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)则因卓越的生物相容性、宽温域稳定性、化学惰性和优异的弹性著称,赋予了其较宽的使用温域和优异的耐老化性能,在航空航天、汽车、电力及生物医药等领域得到广泛应用^[10-11]。但MVQ固有缺陷同样突出:分子链间作用力弱,导致力学强度极低、抗撕裂性能差,且分子结构呈非极性,耐油性极差,同时交联后无法重复加工,难以适配受力场景、油介质接触场景及工业化批量生产的需求。

正是基于二者性能的互补性与各自的核心缺陷,将TPEE与MVQ共混成为必然选择,通过共混可实现“优势互补、劣势互消”,利用TPEE的高强度、耐油性及可加工性,弥补MVQ力学强度低、耐油性差、不可重复加工的短板;同时借助MVQ的高弹性、宽温域柔韧性,改善TPEE弹性不足、低温脆化、压缩永久变形大的缺陷,最终制备出兼具强韧性、高弹性、耐油性及可加工性的新型复合材料,适配高端制造领域的实际应用需求^[12]。

然而,由于TPEE与MVQ在极性及分子结构上存在显著差异,二者的热力学相容性极差。简单的机械共混通常导致严重的相分离和脆弱的界面结合,致使材料力学性能与弹性恢复能力显著劣化,

严重制约了该共混体系的实际应用^[13-14]。

动态硫化技术被认为是解决此类热力学不相容体系、制备高性能热塑性硫化胶的关键手段^[15]。该技术在熔融共混过程中对弹性体相进行就地硫化,并在剪切力作用下将其破碎成微纳尺度的交联颗粒,均匀分散于热塑性基体中,从而形成独特的“海-岛”结构。这种结构不仅能显著改善相界面稳定性,还可赋予材料优异的弹性和可回收加工性。在动态硫化过程中,硫化体系的选择与工艺参数的精准调控是决定弹性体相交联网络结构、分散相形态及两相界面结合状态的核心因素,进而深刻影响复合材料的综合性能。

Si-H/铂金催化硫化体系因交联效率高、反应条件温和、无副产物生成且交联产物性能稳定等优势,成为MVQ动态硫化的首选硫化体系。研究表明,铂催化剂在硅氢加成反应中具有极高的催化效率,通常在百万分之几的用量下即可实现有效交联^[16-17]。在该体系中,铂金催化剂作为Si-H基与乙烯基硅氢加成反应的关键引发剂,其用量直接决定交联反应的引发效率、反应程度与交联网络结构;而Si-H与MVQ乙烯基的物质的量比则影响交联位点的利用效率^[18]。相较于传统的过氧化物硫化体系, Si-H/铂金体系能够实现对MVQ的选择性交联,避免对TPEE基体结构造成破坏,因而更适用于TPEE/MVQ共混体系。

目前,关于TPEE/MVQ热塑性动态硫化硅橡胶(TPSiV)的研究多集中于橡塑配比优化与相容剂改性,针对Si-H/铂金硫化体系工艺参数的系统探究仍较为匮乏,尤其是铂金催化剂用量对复合材料性能的影响规律及经济性分析尚未形成明确结论。

基于此,本文首先通过调控TPEE/MVQ的共混比例,确定兼具力学强度与弹性的最优橡塑配比;在此基础上,采用Si-H/铂金硫化体系对MVQ相进行动态硫化,固定Si-H与MVQ乙烯基的物质的量比为1:1,系统探究铂金催化剂用量对复合材料交联密度、微观形貌及力学性能的影响规律,并结合工业化生产成本需求进行经济效益分析。旨在确定兼顾复合材料综合性能与制备成本的最优硫化工艺参数,为高性能TPSiV材料的配方设计、工艺

优化与工业化应用提供理论依据与实践参考。

1 实验部分

1.1 主要材料

TPEE: H28DMG, 江阴和创弹性体新材料科技有限公司;

MVQ: 白炭黑含量为混炼胶质量的 35%, 乙烯基质量分数 0.044%, 江西蓝星星火有机硅有限公司;

含氢硅油(Si-H): 含氢质量分数 0.77%, 浙江润禾有机硅新材料有限公司;

铂金催化剂(PC-12): 浓度 5×10^{-3} (即 1 kg 溶液中含铂金 5 g), 上海中子星化工科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: XSS-300, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机: BP-8170-A, 宝品精密仪器有限公司;

万能拉伸试验机: TCS-2000, 高铁检测仪器(东莞)有限公司;

邵氏 A 硬度测量仪: GS 709 N, 日本 TECLOCK 得乐有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪: GT-7100-MIBH, 高铁检测仪器(东莞)有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9030A, 上海一恒科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): Sigma 360, 德国 ZEISS 公司;

接触角测试仪: JC2000D1, 上海中晨数字技术设备有限公司;

热重(TG)分析仪: TG209F3, 德国耐驰公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR27, 德国布鲁克公司。

1.3 TPEE/SiR 复合材料的制备

TPEE 及 MVQ 的外观及结构式图见图 1。

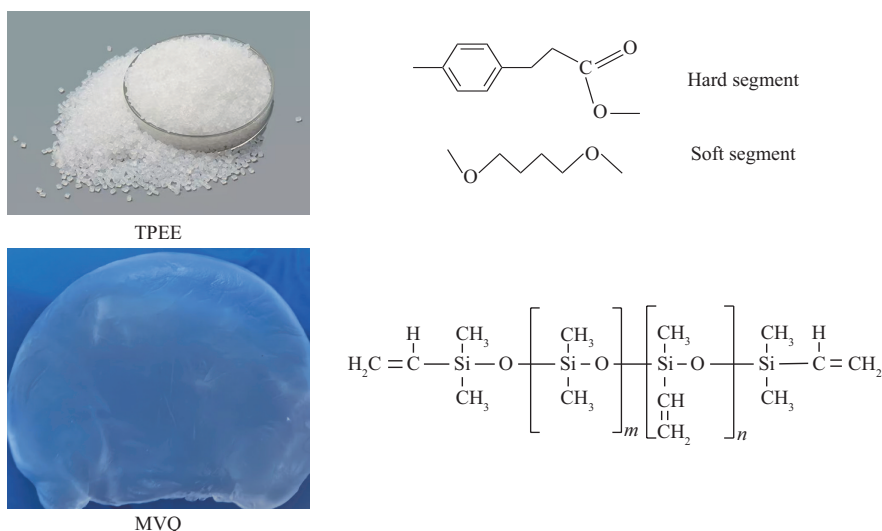


图1 材料外观及结构式图

Fig. 1 Appearance and structural formula of the material

实验配方①: 改变不同橡塑比例, 探究最佳的橡塑比。

实验工艺: 在 200 °C 下, 首先将 MVQ 与 TPEE 按比例投入转矩流变仪中, 混合至体系转矩达到稳定状态后取出, 从而制得 TPEE/MVQ 混炼胶, 再通过平板硫化机模压成型。

实验配方②: 在最佳的动态硫化橡塑比的基础上, 添加 Si—H 交联剂和铂金催化剂(添加量为混炼胶中硅橡胶质量的百万分数), 探究最佳催化剂的量。配方 2 的交联反应路线图见图 2。本实验原料选用含 65% 纯甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的硅橡胶

母料, 配套使用浓度为 5×10^{-3} 的铂金催化剂原液。实验设计五档铂金有效添加梯度, 分别为 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 15×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 25×10^{-6} , 该浓度定义为铂金相对于纯 MVQ 基体的质量占比。配制各样品时, 先通过硅橡胶母料用量折算得到体系内纯硅橡胶质量, 再依据目标铂金有效添加量计算所需催化剂原液用量, 统一计算公式为: 催化剂原液添加质量 = 纯硅橡胶质量 × 目标有效铂金浓度 (5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 15×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 25×10^{-6}) / 5 000。

实验工艺: 在 200 °C 下, 首先将 MVQ 混炼胶与 TPEE 按比例投入转矩流变仪中, 混合至体系转矩

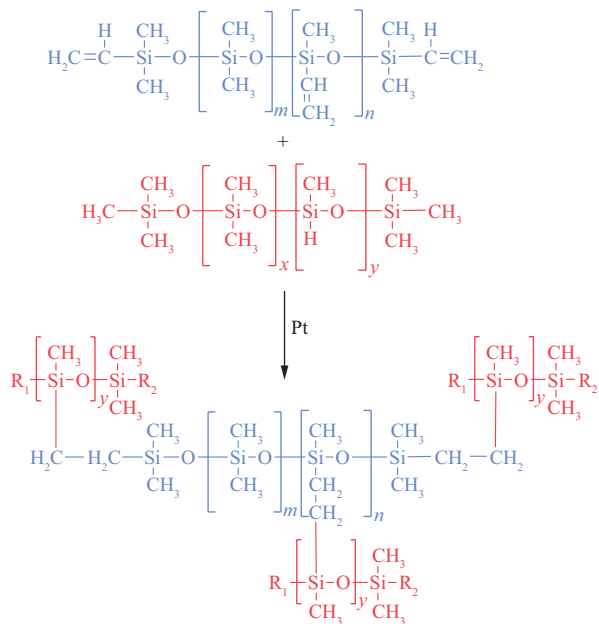


图2 配方2的交联反应路线图

Fig. 2 Crosslinking reaction scheme of formula 2

达到稳定状态后,添加交联剂和催化剂引发交联反应。实施动态硫化过程,从而制得 TPEE/MVQ 热塑性硫化胶,再通过平板硫化机模压成型。

1.4 表征与测试

1.4.1 交联密度测试

利用溶胀试验确定交联密度,在常温下,复合材料尺寸为 $10\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,称样品原来的质量为 M_1 并且将其放到甲苯溶液中 72 h。等 72 h 后取出试样用滤纸吸干样品表面附着的甲苯,立即称量,质量为 M_2 ,重复 3 次操作,取其平均值。

平衡溶胀度 (ESR, 简称 E_{SR}) 的计算公式见式 (1), 其中, M_2 为溶胀后胶样品的质量, M_1 为样品原始的质量。

$$E_{\text{SR}} = \frac{M_2}{M_1} \quad (1)$$

交联密度 (μ) 方程为 Flory-Rehner 方程, 具体计算见公式 (2)。

$$\mu = -\frac{\ln(1 - V) + v + xV^2}{V_0(V^{1/3} - \frac{V}{2})} \quad (2)$$

式中: V 为交联聚合物溶胀平衡时的体积分数; V_0 为甲苯溶液的摩尔体积 (取 $106.3\text{ cm}^3/\text{mol}$), x 为硅橡胶与甲苯的溶剂相互作用参数 (取 0.393)。 V 的计算公式见公式 (3)。

$$V = \frac{1}{1 + (M_2 - M_1)/M_1 \times 2.667} \quad (3)$$

1.4.2 力学性能测试

采用万能拉伸试验机,在室温下按照 GB/T 529-2008 测定复合材料的力学性能,拉伸速率为 500 mm/min 。

1.4.3 硬度测试

利用邵氏 A 硬度测量仪,将 6 mm 厚度的样品放在实验台上,细针穿过,15 s 读数,测量 3 次取算术平均值。

1.4.4 SEM 测试

对复合材料拉伸断面进行喷金处理,用 SEM 观察试样断面的微观形貌,记录样品的形貌。

1.4.5 MFR 测试

按照 GB/T 3682.1-2018 标准,在测试温度为 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 和砝码质量为 5 kg 的条件下进行试验。样品需预热 5 min 后,测量 5 次连续通过口模的熔体质量,并计算其算术平均值,得出 MFR。

1.4.6 水接触角测试

采用接触角计测定了材料的亲水性能。平均接触角为分别在三个样本上测得的接触角度的平均值。

1.4.7 TG 测试

测试温度范围 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 氮气氛围,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, 空气流速 20 mL/min 。

1.4.8 FTIR 测试

采用 FTIR 仪对材料的化学结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 不同橡塑比复合材料

2.1.1 不同橡塑比复合材料的力学性能

本研究首先考察了 TPEE 与 MVQ 不同橡塑比 (质量比) 对复合材料力学性能的影响, 结果见表 1 和图 3。由表 1 和图 3 可知, 随着 MVQ 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、定伸应力和硬度均呈持续下降趋势, 而断裂伸长率则呈现先升后降的规律。

当硅橡胶含量为 10% 时, 断裂伸长率达到 794%, 较纯 TPEE (588%) 提高了 35%。这一现象可归因于少量硅橡胶作为分散相起到增韧作用, 在受力过程中能够诱导银纹和剪切带的形成, 从而提高材料的能量吸收能力。当 MVQ 质量分数超过 20% 后, 材料的断裂伸长率开始持续下降, TPEE: MVQ 为 60: 40 时降至 415%, TPEE: MVQ 为 50: 50 时仅 127%。这表明过量 MVQ 导致分散相尺寸增大或发生团聚, 界面结合强度不足以有效传递应力, 材料

表 1 不同橡塑比 TPSiV 复合材料的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of TPSiV composites with different rubber-plastic ratios

Rubber-to-plastic ratio	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Modulus at 100% strain/		Hardness (ShoreA)
			MPa	Modulus at 300% strain/MPa	
TPEE: MVQ=100:0	19.5	588	6.2	9.4	85
TPEE: MVQ=90:10	15.7	794	4.5	7.2	82
TPEE: MVQ=80:20	12.7	729	4.0	6.5	78
TPEE: MVQ=70:30	8.2	616	3.1	5.4	72
TPEE: MVQ=60:40	4.4	415	2.5	4.1	65
TPEE: MVQ=50:50	1.7	127	1.6	—	53

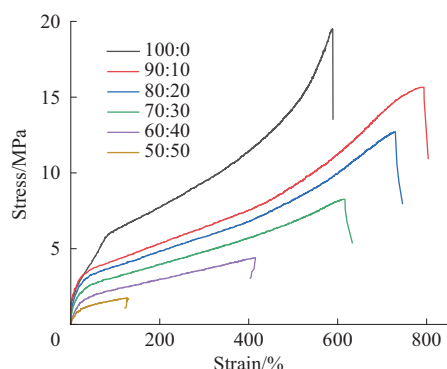


图 3 不同橡塑比 TPSiV 复合材料的拉伸应力-应变曲线

Fig. 3 Tensile stress-strain curves of TPSiV composites with different rubber-to-plastic ratios

逐渐呈现脆性断裂特征。

拉伸强度随 MVQ 含量增加而单调下降,从纯 TPEE 的 19.5 MPa 降至 TPEE: MVQ 为 60:40 时的 4.4 MPa 和 TPEE: MVQ 为 50:50 时的 1.7 MPa,降幅分别达 77% 和 91%。这是因为 TPEE 作为连续相提供主要强度,硅橡胶为软相,其引入稀释了硬相体积分数;同时两相界面相容性有限,硅橡胶分散相成为应力集中点,在受力时易引发裂纹。值得注意的是,当 MVQ 质量分数超过 30%(即 TPEE: MVQ <

70:30)时,拉伸强度下降幅度显著增大,表明此时 TPEE 连续相结构可能开始被破坏,体系逐渐向双连续相或相反转结构转变。硬度从 85A 线性下降至 53A, TPEE: MVQ 为 60:40 时为 65A,较纯 TPEE 降低 23.5%。100%定伸应力从 6.2 MPa 降至 1.6 MPa,降幅达 74%。

当 TPEE: MVQ 为 60:40 时,展现出独特的综合优势:首先,其断裂伸长率证明了硅橡胶相已成功构建起弹性网络,使材料具备承受大幅循环形变的能力,这对需要高动态疲劳寿命的应用至关重要。其次,该配方在保持足以应对常规载荷的拉伸强度的同时,因较高的硅橡胶含量而获得了更低的模量、更柔软的触感及更低的硬度,这显著提升了材料在消费电子、柔性穿戴设备和汽车内饰等领域对用户体验至关重要的感官性能。

2.1.2 不同橡塑比复合材料的接触角

图 4 为不同橡塑比的 TPSiV 复合材料的接触角图。由图 4 可知,随着硅橡胶含量的增加,复合材料的水接触角呈单调递增趋势。纯 TPEE 的接触角为 59.58°,表现出亲水性,这归因于其分子链中极性酯基的存在。随着 MVQ 的加入,复合材料表面由亲

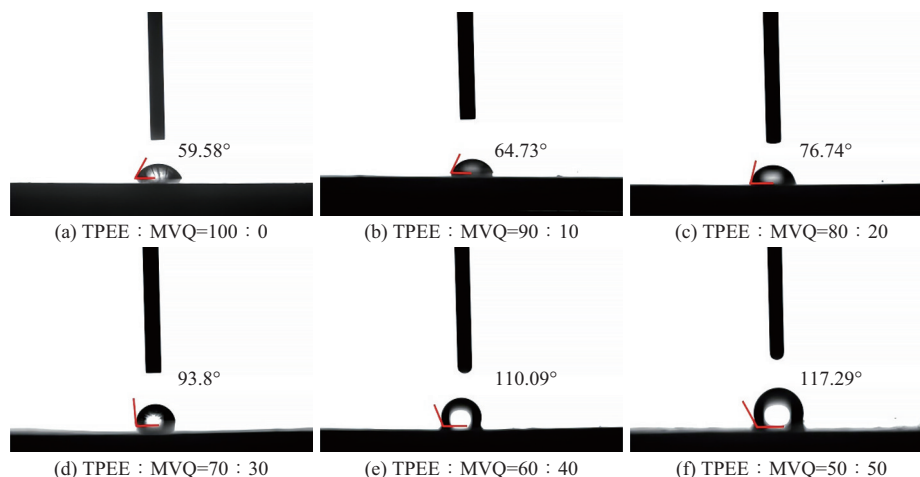


图 4 不同橡塑比 TPSiV 复合材料的接触角图

Fig. 4 Contact angle images of TPSiV composites with different rubber-to-plastic ratios

水转变为疏水,当MVQ含量达到40%时,接触角进一步升至110.09°,已接近纯硅橡胶的疏水特性。

这一变化是由于硅橡胶富含疏水的甲基侧基,表面能远低于TPEE,在共混过程中倾向于向表面迁移以降低体系总表面能,从而显著改变表面润湿性。值得注意的是,接触角超过100°的转折点出现在TPEE: MVQ为60:40配比时;60:40配比虽在拉伸强度等力学指标上有所下降,但其表面已具备典型的疏水特性(110.09°),更适用于需要疏水表面的应用场景。因此,综合力学性能和接触角的性能分析,本研究后续选用TPEE: MVQ为60:40作为基础配比,进一步通过交联体系调控优化其综合性能。

2.2 Si-H/铂金硫化体系对复合材料性能的影响

2.2.1 力学性能分析

本节研究了铂金催化剂含量对复合材料力学性能的影响,结果见图5和表2。在固定TPEE: MVQ为60:40的基础上,系统考察了铂金催化剂用量对TPSiV复合材料力学性能及MFR的影响。结果表明,未添加催化剂时,TPSiV复合材料的拉伸强度为4.4 MPa,断裂伸长率为415%,MFR高达42.3

g/10 min,表现出典型未交联热塑性共混物的特征。当催化剂用量为 5×10^{-6} 时,复合材料各项性能反而出现下降:拉伸强度降至3.1 MPa,断裂伸长率为264%。这一现象可归因于催化剂用量过低导致硅氢加成反应不完全,形成的交联点分布不均,局部缺陷削弱了界面结合,使力学性能劣化。从工业化生产的角度而言, 5×10^{-6} 的用量虽可降低原料成本,但性能不达标将导致产品附加值降低,难以满足应用需求。

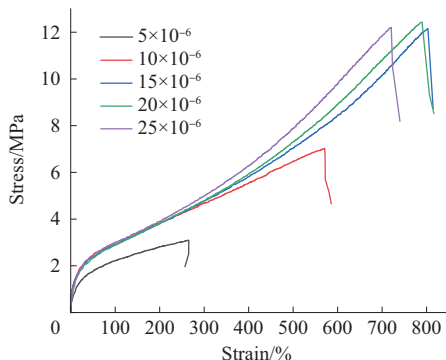


图5 不同催化剂含量时TPSiV复合材料的拉伸应力-应变曲线
Fig. 5 Tensile stress-strain curves of TPSiV composites with different catalyst contents

表2 不同催化剂含量时TPSiV复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of TPSiV composites with different catalyst contents

Platinum catalyst dosage	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Modulus at 100% strain/MPa	Modulus at 300% strain/MPa	Hardness (Shore A)	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]
0	4.4	415	2.5	4.1	65	42.3
5×10^{-6}	3.1	264	2.1	3.1	61	27.0
10×10^{-6}	7.0	571	3.0	4.7	69	21.5
15×10^{-6}	12.2	803	2.9	4.8	72	16.3
20×10^{-6}	12.4	789	2.9	4.8	70	14.6
25×10^{-6}	12.2	730	2.9	5.0	72	13.1

当催化剂用量增加至 10×10^{-6} 时,TPSiV材料性能显著提升。材料拉伸强度达到7.0 MPa,断裂伸长率571%,较催化剂用量 5×10^{-6} 时分别提高126%和91%,MFR降至21.5 g/10 min。催化剂用量继续增加至 15×10^{-6} ,性能进一步优化,材料的拉伸强度达到12.2 MPa,断裂伸长率达803%,较 10×10^{-6} 时分别提升74%和41%,MFR降至16.3 g/10 min。当催化剂用量继续增加至 20×10^{-6} 和 25×10^{-6} 时,性能趋于饱和; 20×10^{-6} 时材料的拉伸强度为12.4 MPa,断裂伸长率为789%;催化剂用量 25×10^{-6} 时材料的拉伸强度为12.2 MPa,断裂伸长率为730%,硬度维持在70~72A,MFR持续下降至13.1 g/10 min。

拉伸强度和断裂伸长率的显著提高表明,充分的交联反应形成了有效的三维网络结构,硅橡胶相

由未交联的软粒子转变为交联的弹性微粒,与TPEE基体的界面结合增强,从而有效传递应力并抑制裂纹扩展^[19]。MFR的持续下降反映了交联网络对熔体流动的阻碍,进一步证实交联程度的提高。

从性能-成本平衡角度分析,铂金催化剂用量从 5×10^{-6} 增至 15×10^{-6} ,性能增益显著;而从 15×10^{-6} 增至 25×10^{-6} ,性能提升趋于饱和,继续增加催化剂用量对力学性能贡献有限,却使催化剂成本增加67%。考虑到铂金催化剂价格昂贵,过量使用将显著推高材料成本,不利于工业化生产的成本控制。

综合力学性能、加工流动性与经济成本等因素, 15×10^{-6} 为最优催化剂用量。在此条件下,复合材料兼具优异的拉伸强度(12.2 MPa)、断裂伸长率

(803%) 和适宜的 MFR (16.3 g/10 min), 且硬度达到 72A, 综合性能满足应用要求。

2.2.2 交联密度分析

通过平衡溶胀法、依据 Flory-Rehner 方程计算了复合材料的交联密度, 结果如图 6 所示。采用转矩流变仪监测了不同铂金催化剂用量下 TPSiV 材料在动态硫化过程中的扭矩变化, 图 7 反映了动态硫化过程中硅橡胶相交联反应与剪切分散行为的竞争与协同机制, 而交联密度则直接表征了交联网络的结构完善程度。

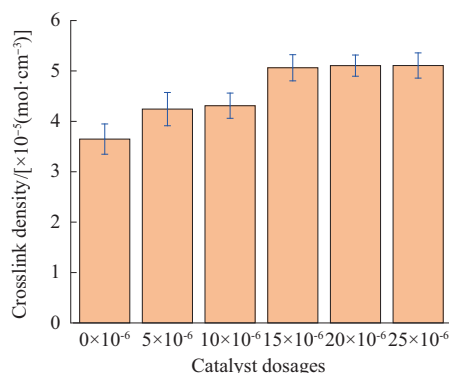


图6 不同催化剂用量时 TPSiV 复合材料的溶胀图

Fig. 6 Swelling diagrams of TPSiV composites with different catalyst dosages

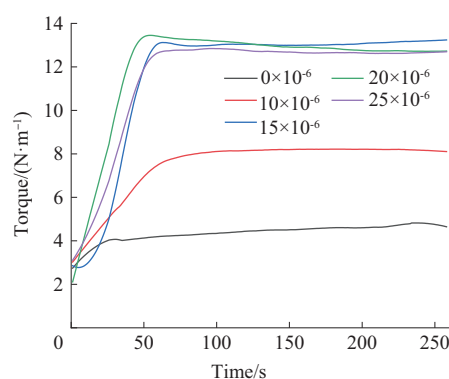


图7 不同催化剂用量时 TPSiV 复合材料的扭矩图

Fig. 7 Torque diagrams of TPSiV composites with different catalyst dosages

不同铂金催化剂用量下扭矩演变特征呈现显著差异。当铂金催化剂用量为 5×10^{-6} 时, 平衡扭矩约为 $4.65 \text{ N}\cdot\text{m}$, 交联密度为 $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 处于较低水平。该现象表明催化剂用量不足时, 铂金活性中心浓度偏低, 硅氢加成反应的引发效率受限, 硅橡胶相交联程度不足, 所形成的交联网络结构疏松, 难以在剪切场中有效破碎并均匀分散。

当铂金催化剂用量增至 10×10^{-6} 时, 平衡扭矩约为 $8.11 \text{ N}\cdot\text{m}$, 交联密度为 $4.31 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 与催化

剂用量 5×10^{-6} 样品基本持平。扭矩峰值与平衡扭矩之间的差异表明, 尽管交联反应能够发生, 但所形成的交联网络在持续剪切作用下发生部分破坏, 反映出网络结构的稳定性不足, 交联程度仍未达到理想水平。

当铂金催化剂用量达到 15×10^{-6} 时, 平衡扭矩约为 $13.2 \text{ N}\cdot\text{m}$, 交联密度显著提升至 $5.06 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 较 10×10^{-6} 时提高约 17%。高平衡扭矩表明硅橡胶相交联充分, 形成了致密的三维网络结构, 且在剪切作用下实现了均匀分散^[20]。

当铂金催化剂用量进一步增至 20×10^{-6} 时, 平衡扭矩约为 $12.72 \text{ N}\cdot\text{m}$; 增至 25×10^{-6} 时, 平衡扭矩约为 $12.65 \text{ N}\cdot\text{m}$ 。交联密度分别达到 $5.11 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 及 $5.11 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, 与 15×10^{-6} 时的交联密度基本持平, 表明交联网络已趋于饱和。然而, 20×10^{-6} 和 25×10^{-6} 样品的平衡扭矩略小于 15×10^{-6} 的样品, 表明过量催化剂导致交联反应速率过快, 在硅橡胶尚未充分分散之前即形成交联网络, 可能造成网络结构局部不均匀, 进而影响网络稳定性。

综合扭矩曲线与交联密度分析结果, 15×10^{-6} 为该体系实现充分交联、获得最优网络结构的铂金催化剂关键用量, 在此用量下, TPSiV 材料的交联密度显著提升, 形成了致密均匀的三维网络结构。

2.2.3 FTIR 分析

采用 FTIR 对材料的交联反应程度进行表征, 图 8 展示了纯 Si—H 交联剂及不同铂金催化剂用量下 TPSiV 复合材料的 FTIR 谱图。纯 Si—H 交联剂在 2160 cm^{-1} 处呈现明显的 Si—H 伸缩振动特征吸收峰^[21]。当催化剂用量为 15×10^{-6} 时, 该特征峰完全消失; 继续增加催化剂用量至 20×10^{-6} 和 25×10^{-6} , Si—H 峰同样未出现。

这一现象表明, 当催化剂用量达到 15×10^{-6} 时,

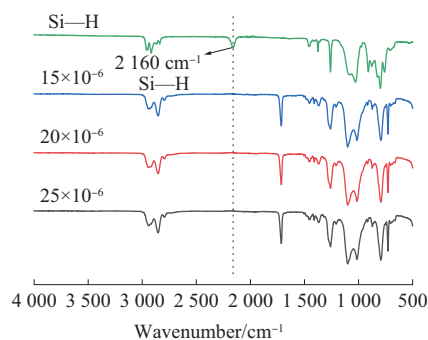


图8 不同催化剂用量时 TPSiV 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of TPSiV composites with different catalyst dosages

硅氢加成反应已进行完全, Si—H 官能团被全部消耗。FTIR 结果为交联反应的完成提供了直接的光谱学证据。结合前文力学性能分析, 催化剂用量为 15×10^{-6} 时复合材料达到最佳力学性能, 而继续增加催化剂用量对性能提升贡献有限, 且 Si—H 峰已完全消失, 说明 15×10^{-6} 是该体系实现充分交联的最低有效用量。从工业化生产角度考虑, 采用 15×10^{-6} 的用量在确保反应完全的同时, 有效控制了铂金催化剂的使用成本, 是实现性能与成本平衡的最优选择。

2.2.4 热重分析

采用 TG 分析考察了不同铂金催化剂用量下 TPSiV 材料的热稳定性, 结果如图 9 所示。所有样品在 300°C 以下均未出现明显质量损失, 表现出良好的热稳定性。

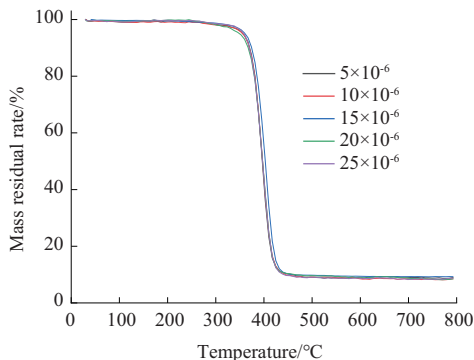


图9 不同催化剂含量时TPSiV复合材料的TG曲线

Fig. 9 TG curves of TPSiV composites with different catalyst contents

TG 曲线显示, 不同催化剂用量时 TPSiV 材料的热分解行为存在显著差异。当铂金催化剂用量为 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 20×10^{-6} 及 25×10^{-6} 时, TPSiV 样品均在约 350°C 开始出现明显热失重, 最终残炭率分别为 9.0%、8.5%、8.5% 和 8.8%, 各样品之间无明显差异。与之形成对比的是, 当催化剂用量为 15×10^{-6} 时, 复合材料的热稳定性显著提升, 热分解起始温度提高至约 356°C , 残炭率达到 9.3%, 明显高于其他样品。

上述结果表明, 铂金催化剂用量对复合材料的热稳定性存在临界效应, 15×10^{-6} 为该体系获得最优热稳定性的关键用量。当催化剂用量低于 15×10^{-6} 时, 硅氢加成反应不充分或交联程度不足, 所形成的交联网络结构较为疏松, 难以有效抑制热分解过程中聚合物分子链的运动, 导致热分解起始温度偏低, 残炭率亦处于较低水平。当催化剂用量达到 15×10^{-6} 时, 交联反应趋于完全, 形成较为致密的三

维网络结构, 不仅增强了硅橡胶相自身的耐热性, 同时也强化了两相界面的结合, 有效阻碍了热分解产物的扩散路径, 因而热分解起始温度显著提高, 残炭率达到最大值。当催化剂用量进一步增加至 20×10^{-6} 和 25×10^{-6} 时, 过量的催化剂可能引发副反应或导致交联网络局部不均匀, 尽管交联反应仍可进行, 但网络结构的完善程度不及 15×10^{-6} , 因此热稳定性恢复至与 10×10^{-6} 相当的水平。

值得注意的是, 15×10^{-6} 样品的残炭率 (12.6%) 显著高于其他样品 (8.5%~9.0%), 表明该用量下形成的交联网络最为完善, 高温下硅橡胶相形成的陶瓷化结构 (SiO_2) 最为完整, 起到了有效的物理屏障作用, 从而延缓了基体的热分解过程。该结果与前文力学性能分析中 15×10^{-6} 为最佳催化剂用量的结论一致, 进一步证实了 15×10^{-6} 是该体系实现充分交联、获得优异综合性能的最优用量。

2.2.5 微观形貌分析

采用 SEM 观察了不同铂金催化剂用量下动态硫化复合材料的脆断面形貌, 以探究两相界面结合状态及硅橡胶分散相尺寸的变化规律, 结果如图 10 所示。

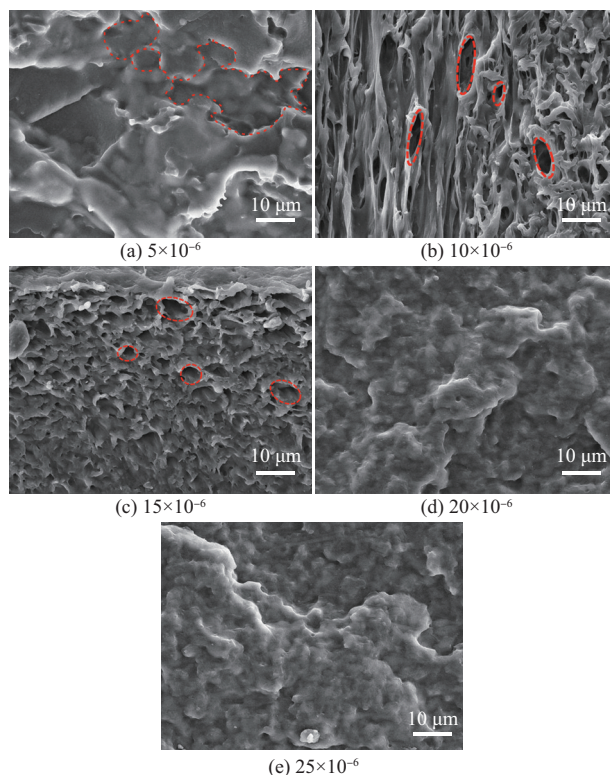


图10 不同催化剂用量时TPSiV复合材料的SEM图

Fig. 10 SEM images of TPSiV composites with different catalyst dosages

TPEE/硅橡胶共混体系中,TPEE为刚性连续基体相,交联硅橡胶为软质弹性分散相。试样经冷冻脆断处理时,因硅橡胶相模量显著低于TPEE相,受外力作用易发生界面剥离与相脱落,其原有占据区域在SEM下呈现孔洞形貌,如图中所圈的红色区域。由此表明,观测所见孔洞并非材料内部孔隙缺陷,而是硅橡胶相脱落产生的制样假象,孔洞特征可直接表征硅橡胶相的连续网络构建状态。

当铂金催化剂用量为 5×10^{-6} 时,硅橡胶硫化反应速率缓慢、交联程度不足,橡胶相熔体黏度偏低。在共混剪切场中无法实现均匀细化,形成尺寸较大的橡胶聚集区,冷冻脆断后表现为大尺寸、稀疏型孔洞,证明硅橡胶相连续网络结构粗糙、相分散均匀性较差。

当铂金催化剂用量增至 10×10^{-6} 时,随催化剂用量提升,硅橡胶硫化速率逐步加快,交联程度适度提高。橡胶相在剪切力场作用下发生定向拉伸与延展,形成取向性长条状连续相,表明硅橡胶连续相网络趋于规整,相分散性得到改善。

当铂金催化剂用量达到 15×10^{-6} 时,硅橡胶硫化动力学与共混剪切作用达到最优匹配,橡胶相实现充分交联与均匀细化,形成完善的TPEE/硅橡胶双连续相结构。冷冻脆断后硅橡胶相均匀脱落,展现出细密、均一且高连通性孔洞,是硅橡胶连续弹性网络结构完整的直接佐证,为共混材料优异力学与阻尼性能提供相结构基础。

当铂金催化剂用量进一步增至 20×10^{-6} 和 25×10^{-6} 时,催化剂过量,硅橡胶瞬间过度交联、变硬,来不及被剪切细化,直接团聚成孤立硬颗粒(海岛结构),橡胶变硬、脆断时不会脱落,因此看不到孔洞,只剩团聚颗粒。硅橡胶连续弹性网络遭到破坏,共混材料综合性能随之劣化。

上述微观形貌演变规律与交联密度及力学性能分析结果高度一致。铂金催化剂用量为 5×10^{-6} 样品因交联不足,界面结合差,力学性能较差;铂金催化剂用量为 15×10^{-6} 样品因交联充分、分散均匀、界面结合致密,力学性能达到最优; 20×10^{-6} 和 25×10^{-6} 样品虽交联密度达到饱和,但网络结构均匀性下降,性能未能进一步提升。硅橡胶相连续网络完整性与SEM孔洞形貌呈正相关,孔洞细密均匀对应双连续相结构最优;孔洞消失则表明硅橡胶过度交联团聚,相结构劣化。综合分析可知, 15×10^{-6} 为调控

共混体系形成最优双连续相结构的最佳铂金催化剂用量。

3 结论

(1)通过调控TPEE/MVQ橡塑比发现,随着硅橡胶含量增加,TPSiV复合材料拉伸强度、定伸应力和硬度持续下降,断裂伸长率呈先升后降趋势,在橡塑比90:10时达到峰值794%。橡塑比在70:30至60:40区间为性能转折点,此时TPEE连续相结构开始被破坏。综合力学性能与表面润湿性,TPEE/MVQ为60:40时复合材料接触角达 110.09° ,具备优异的疏水特性,因而确定TPEE/MVQ为60:40进行后续实验。

(2)铂金催化剂用量对交联反应程度及复合材料性能具有显著影响。当铂金催化剂用量为 15×10^{-6} 时,硅氢加成反应趋于完全,交联密度达 $5.06\times 10^{-5}\text{ mol/cm}^3$,较 10×10^{-6} 时提高约17%,平衡扭矩达 $13.2\text{ N}\cdot\text{m}$,形成了致密均匀的三维网络结构。FTIR谱图显示催化剂用量为 15×10^{-6} 及以上时,复合材料Si—H特征峰完全消失,微观形貌观察表明,催化剂用量为 15×10^{-6} 时的硅橡胶分散相颗粒细小均匀,两相界面结合致密。

(3)力学性能与TG分析表明,铂金催化剂用量为 15×10^{-6} 时,复合材料综合性能最佳:拉伸强度 12.2 MPa ,断裂伸长率803%,硬度72A,热分解起始温度提高至 356°C ,残炭率达9.3%。催化剂用量从 15×10^{-6} 增至 25×10^{-6} 时,性能提升趋于饱和,而催化剂成本增加67%。因此, 15×10^{-6} 是兼顾综合性能与工业化生产成本的最优催化剂用量。

参考文献

- [1] NING N Y, LI S Q, WU H G, et al. Preparation, microstructure, and microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): A review[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 79: 61–97.
 - [2] SHI S J, CUI H P, TIAN H C, et al. Exploring a new method for high-performance TPSiV preparation through innovative Si – H/Pt curing system in VSR/TPU blends[J]. E-Polymers, 2024, 24. DOI: 10.1515/epoly-2024-0081.
 - [3] CUI Z W, JING Y R, LIU S S, et al. Systematic investigation on the effect of crosslinking agent type and dosage on the performance of TPU/MVQ based thermoplastic vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(26). DOI:10.1002/app.50630.
 - [4] 李桂丽,胡继勇,胡亚伟,等.树脂配比对CNTs增韧PLA/PBAT共混材料性能的影响[J].化工新型材料, 2026, 54(4):128–132.
- LI Guili, HU Jiyong, HU Yawei, et al. Effects of resin ratios on the properties of PLA/PBAT blends toughened by CNTs[J]. New

- Chemical Materials, 2026, 54(4):128–132.
- [5] MIAH M R, MAHMUD S, KHAN A N, et al. Recent advances in sustainable thermoplastic polyester Elastomers: Synthesis, properties and applications[J]. Polymer, 2025, 336. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128878.
- [6] SBRESCIA S, JU J Z, CRETON C, et al. Effect of temperature, rate, and molecular weight on the failure behavior of soft block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers[J]. Soft Matter, 2023, 19(27):5 127–5 141.
- [7] HO J H, KUO K C, LO T Y, et al. Upcycling fabrics: Valorization of recycled polyethylene terephthalate (r-PET) plastic waste into thermoplastic polyester elastomers (TPEE) for fiber spinning[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(1):552–560.
- [8] YAMADA T, KIDA T, YAMAGUCHI M. Modification of melt memory effect by addition of poly(butylene terephthalate) to thermoplastic polyester elastomer[J]. Polymer, 2023, 285. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126330.
- [9] XU Z R, WANG G L, ZHANG A M, et al. Thermoplastic polyester elastomer foams with tailored morphology and mechanical performance achieved by manipulating microphase-separated structure [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509. DOI: 10.1016/j.cej.2025.161191.
- [10] ZHANG T P, YAO S, WANG L, et al. Effect of vulcanization and CO₂ plasticization on cell morphology of silicone rubber in temperature rise foaming process[J]. Polymers, 2021, 13(19). DOI: 10.3390/polym13193384.
- [11] 胡质云, 刘立国. 甲基乙烯基硅橡胶的生产技术研究[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(11):42–44.
HU Zhiyun, LIU Ligu. Study on production technology of methyl vinyl silicone rubber[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2021, 50(11):42–44.
- [12] LEI C H, XU R J, LUO X G, et al. Improving properties of dynamic vulcanized polyurethane and silicone rubber elastomer through controlling interphase layer[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2018, 57(14):1 496–1 505.
- [13] NASKAR K, KOKOT D, NOORDERMEER J W M. Influence of various stabilizers on ageing of dicumyl peroxide-cured polypropylene/ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2):831–839.
- [14] 崔莹, 郑阔, 李旭, 等. 原位界面增容硅橡胶/聚羟基丁酸酯热塑性硫化胶[J]. 塑料科技, 2025, 53(4):32–38.
CUI Ying, ZHENG Kuo, LI Xu, et al. Thermoplastic vulcanizates based on silicone rubber and polyhydroxybutyrate via in situ interfacial compatibilization[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(4):32–38.
- [15] ZHOU S K, WU N S, LI Y X, et al. Comparative study of dynamic vulcanization strategies for polylactic acid/polybutylene adipate terephthalate blends based on interfacial molecular dynamics investigations[J]. Polymer, 2025, 339. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.129176.
- [16] ISLAMOVA R M, DOBRYNIN M V, IVANOV D M, et al. Bis-nitrile and bis-dialkylcyanamide platinum(II) complexes as efficient catalysts for hydrosilylation cross-linking of siloxane polymers[J]. Molecules, 2016, 21(3). DOI: 10.3390/molecules 21030311.
- [17] WANG D S, LI W Y, QIN J J, et al. Highly tunable platinum-based catalysts: Dual control of shelf stability and thermal degradation behavior in silicone rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 240. DOI: 10.1016/j. polymdegradstab. 2025. 111459.
- [18] ZHANG W F, JIANG G, LIAO K. Synthesis of a novel platinum catalyst and its application in the photoactivated hydrosilylation reaction[J]. Silicon, 2024, 16(15):5 613–5 623.
- [19] LIANG Y F, WANG H Y, LI J H, et al. Green thermoplastic vulcanizates based on silicone rubber and poly(butylene succinate) via in situ interfacial compatibilization[J]. ACS Omega, 2021, 6(6): 4 461–4 469.
- [20] ZHENG M H, ZHANG S S, CHEN Y F, et al. Structure evolution of bio-based PLA/ENR thermoplastic vulcanizates during dynamic vulcanization processing[J]. Polymer Testing, 2020, 82. DOI:10.1016/j.polymertesting.2020.106324.
- [21] SO J I, LEE C S, KIM B S, et al. Improvement of heat resistance of fluorosilicone rubber employing vinyl-functionalized POSS as a chemical crosslinking agent[J]. Polymers, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/polym15051300.