

RESUXING TANXINGTI
GAIXING JI YINGYONG

热塑性弹性体 改性及应用

◎ 曹艳霞 王万杰 编



化学工业出版社



RESUXING TANXINGTI
GAIXING JI YINGYONG

热塑性弹性体 改性及应用

◎ 曹艳霞 王万杰 编



化学工业出版社

该书首先对热塑性弹性体的种类、结构与性能、改性方法和基本原理进行了概述, 然后对苯乙烯系热塑性弹性体、聚烯烃类热塑性弹性体、聚氨酯热塑性弹性体、聚酯热塑性弹性体及聚酰胺热塑性弹性体的改性方法、应用实例进行了详细论述; 最后简要介绍了热塑性硅弹性体、热塑性氟弹性体及丙烯酸类热塑性弹性体的研究及应用现状。

本书适用于塑料生产单位的工程技术人员和管理人员, 同时也适用于家电、汽车、电子、通信等行业的工程技术人员、设计人员和高等院校师生。

图书在版编目 (CIP) 数据

热塑性弹性体改性及应用/曹艳霞, 王万杰编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 4
ISBN 978-7-122-19832-7

I. ①热… II. ①曹…②王… III. ①热塑性弹性体-
改性 IV. ①TQ334



中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 032142 号

责任编辑: 赵卫娟 仇志刚
责任校对: 蒋宇

文字编辑: 徐雪华
装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 334 千字 2014 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

前言

热塑性弹性体，又称热塑性橡胶，兼具传统硫化橡胶的高弹性和热塑性塑料的热塑加工性，被誉为第三代合成橡胶，在世界各地取得了极为迅猛的发展，已成为当今最受关注的弹性体材料。热塑性弹性体的改性及其性能的提高是拓宽其应用领域的重要途径，一直伴随着热塑性弹性体工业的发展而发展。但是目前，在国内较系统、较全面介绍该领域研究内容、现状及应用进展的书籍甚少。

在查阅了大量国内外相关资料的基础上，本书详细介绍了几种目前应用较为广泛的热塑性弹性体的改性研究及应用状况，包括苯乙烯类、聚烯烃类、聚氨酯类、聚酯类、聚酰胺类及乙烯-乙酸乙烯酯等热塑性弹性体的化学改性、共混及填充改性、阻燃及抗静电改性、发泡改性；简单介绍了有机硅、有机氟、丙烯酸酯类热塑性弹性体的结构、性能及生产应用；涵盖了该领域的理论研究、开发应用的前沿与最新进展。

本书由郑州大学曹艳霞和王万杰主编，参与编写的还有姜俊青（郑州大学）、赵书华（漯河市水务管理中心）。感谢贾润礼老师在图书编写和审稿过程中给予的帮助。另外，对所有支持和关心本书编写和出版的人员表示深深的谢意，并感谢国家自然科学基金委员会的支持。受编者相关知识水平所限，书中内容与行文方面若有欠妥之处，敬请读者不吝赐教。

编者

2014年1月

目 录

第 1 章 热塑性弹性体简介	1
1.1 热塑性弹性体的分类及发展历史	2
1.1.1 热塑性弹性体的分类	2
1.1.2 热塑性弹性体的发展历史	3
1.2 热塑性弹性体的结构与性能	6
1.2.1 热塑性弹性体的结构	6
1.2.2 热塑性弹性体的性能	9
1.3 不同种类热塑性弹性体的组成、性能及加工方法	13
1.3.1 苯乙烯系热塑性弹性体	13
1.3.2 聚烯烃类热塑性弹性体	19
1.3.3 热塑性聚氨酯弹性体	26
1.3.4 聚酯热塑性弹性体	31
1.3.5 聚酰胺热塑性弹性体	36
1.3.6 其他类型的热塑性弹性体	39
参考文献	40
第 2 章 热塑性弹性体改性原理及方法	42
2.1 化学改性	43
2.1.1 聚合物与低分子化合物反应	43
2.1.2 接枝共聚反应	45
2.1.3 交联改性	46
2.1.4 互穿聚合物网络	48
2.2 共混改性	49
2.2.1 共混物的制备方法	50
2.2.2 改善共混物相容性的方法	52
2.2.3 混合原理	54
2.2.4 共混设备	54

2.3	填充与增强改性	55
2.3.1	填料的作用及对填料的要求	55
2.3.2	填充改性常用的填料	56
2.3.3	填料的选用	59
2.3.4	填料的改性	60
2.3.5	填充改性混合方法	62
2.4	阻燃剂及阻燃方法概述	62
2.4.1	常用的阻燃剂	63
2.4.2	阻燃剂存在的问题	67
2.4.3	对阻燃剂的基本要求	68
2.4.4	阻燃性能的特征	68
2.5	抗静电改性	70
2.5.1	抗静电剂的分类	70
2.5.2	填充抗静电复合材料	72
2.5.3	抗静电改性时需要注意的问题	74
2.6	TPE 材料的发泡	74
2.6.1	物理发泡剂	75
2.6.2	化学发泡剂	76
2.6.3	TPE 发泡中需要注意的问题	78
	参考文献	78

第3章 苯乙烯类热塑性弹性体的改性及应用 79

3.1	苯乙烯类热塑性弹性体的改性	79
3.1.1	化学改性	79
3.1.2	共混改性	89
3.1.3	填充增强改性	93
3.1.4	阻燃改性	99
3.1.5	抗静电改性	107
3.1.6	TPS 的发泡	109
3.2	TPS 的应用	112
3.2.1	制鞋	113
3.2.2	胶黏剂和涂料	113
3.2.3	沥青改性	115
3.2.4	聚合物改性	115

3.2.5 在电线电缆方面的应用	116
3.2.6 在医药方面的应用	116
3.2.7 其他	117
参考文献	118

第 4 章 聚烯烃类热塑性弹性体改性及应用 **122**

4.1 POE 的改性及应用	122
4.1.1 POE 的化学改性	123
4.1.2 POE 的共混改性	125
4.1.3 POE 的填充增强	127
4.1.4 POE 的发泡	130
4.1.5 POE 的阻燃改性	136
4.1.6 POE 的抗静电改性	140
4.2 改性 POE 的应用	141
4.2.1 作为聚合物改性剂使用	141
4.2.2 作为基体材料使用	142
4.3 共混型聚烯烃热塑性弹性体的改性及应用	142
4.3.1 共混改性	143
4.3.2 增强改性	145
4.3.3 阻燃改性	156
4.3.4 抗静电改性	161
4.3.5 TPV 发泡	166
4.3.6 改性 TPV 的应用	171
参考文献	174

第 5 章 聚氨酯热塑性弹性体的改性及应用 **178**

5.1 TPU 的化学改性	178
5.1.1 TPU 接枝改性	178
5.1.2 TPU 嵌段改性	179
5.1.3 TPU 交联改性	180
5.1.4 IPN 技术	181
5.2 TPU 共混改性	181
5.2.1 不同类型 TPU 共混改性	181
5.2.2 TPU 与通用塑料共混改性	182

5.2.3	TPU 与工程塑料共混改性	185
5.2.4	TPU 与橡胶共混改性	188
5.3	TPU 填充及增强改性	189
5.3.1	常规填料填充改性 TPU	189
5.3.2	纳米填料改性 TPU	191
5.4	TPU 的阻燃改性	197
5.4.1	卤系阻燃剂阻燃 TPU	197
5.4.2	磷系阻燃剂阻燃 TPU	197
5.4.3	氮系阻燃剂阻燃 TPU	200
5.4.4	无机阻燃剂阻燃 TPU	200
5.5	TPU 的抗静电改性	201
5.6	TPU 发泡改性	202
5.7	改性 TPU 的应用	204
5.7.1	在汽车方面的应用	204
5.7.2	在工业方面的应用	206
5.7.3	在包装材料方面的应用	209
5.7.4	TPU 密封复合材料	209
5.7.5	在医用方面的应用	210
5.7.6	在体育用品方面的应用	213
5.7.7	在其他行业的应用	214
	参考文献	215

第 6 章 热塑性聚酯弹性体的改性与应用

219

6.1	TPEE 的改性	219
6.1.1	化学改性	219
6.1.2	共混和填充改性	222
6.1.3	TPEE 的阻燃改性	224
6.1.4	TPEE 的发泡	226
6.2	改性 TPEE 的应用	232
6.2.1	汽车领域	232
6.2.2	电线电缆和光缆护套	233
6.2.3	薄膜与软管	234
6.2.4	移动电话	234
6.2.5	生物材料	234

6.2.6	文体用品	234
6.2.7	抗震缓冲材料	234
6.2.8	塑料改性剂	235
	参考文献	235

第7章 热塑性聚酰胺弹性体的改性及应用

237

7.1	嵌段型 TPAE	237
7.2	动态硫化型 TPAE	238
7.2.1	PA/NBR TPV	238
7.2.2	PA/IIR TPV	239
7.2.3	PA/EPDM TPV	239
7.2.4	PA/硫化橡胶粉末 TPV	240
7.3	TPAE 的改性	240
7.4	TPAE 的应用	242
	参考文献	243

第8章 其他类型的热塑性弹性体

244

8.1	热塑性硅弹性体	244
8.1.1	热塑性硅弹性体的结构	244
8.1.2	热塑性硅弹性体的性能	244
8.1.3	热塑性硅弹性体产品及应用	245
8.2	热塑性氟弹性体	247
8.3	丙烯酸类热塑性弹性体	248
8.4	EVA 热塑性弹性体	253
8.4.1	EVA 化学改性	253
8.4.2	EVA 阻燃改性	253
8.4.3	EVA 发泡材料	254
8.4.4	EVA 的应用	257
	参考文献	257

第 1 章

热塑性弹性体简介

热塑性弹性体 (thermoplastic elastomer, TPE), 又称热塑性橡胶 (thermoplastic rubber, TPR), 是指在常温下具有交联橡胶的性质, 在高温下又可以像热塑性树脂一样进行塑化成型的高分子材料。图 1.1 说明了传统硫化橡胶和热塑性弹性体与可加工流体之间转变的区别。传统硫化是一个固化过程, 在加热条件下发生, 速度比较缓慢, 这是不可逆的化学反应过程。相反, TPE 从流体可加工的状态到固态橡胶制品的转变过程是快速、可逆的, 这种转变可在 TPE 熔体冷却时发生, 也可在 TPE 溶液的溶剂挥发后发生, 是一种物理变化过程^[1]。因此, 在工业化生产中, TPE 可以用传统塑料加工设备如注塑成型、挤出成型、吹塑成型、压延成型、T-Die 流延成型等方法进行加工; TPE 亦可以直接溶于一定溶剂中直接作胶黏剂使用; TPE 无需硫化, 因此减少了生产周期, 使橡胶工业生产流程缩短了 1/4, 节约能耗 25%~40%, 提高效率 10~20 倍, 堪称橡胶工业中又一次材料和工艺技术革命。TPE 具有密度低、可重复利用、制品硬度范围广等优点, 已成为取代部分橡胶、塑料的环保节能型材料, 在发展循环经济中显示了重要的作用。目前, TPE 用量占橡胶总消耗量的 10%, 应用范围横跨橡胶与塑料两大领域, 用途涉及除轮胎外的从传统产品到高新技术产品的各个方面, 几乎涵盖了现在合成橡胶与合成树脂的所有领域, 如图 1.2 所示的 TPE 在聚合物材料领域所处的位置及典型性能特点。

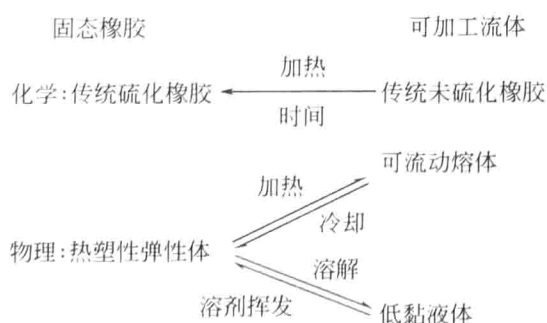


图 1.1 硫化橡胶与热塑性弹性体转变过程比较

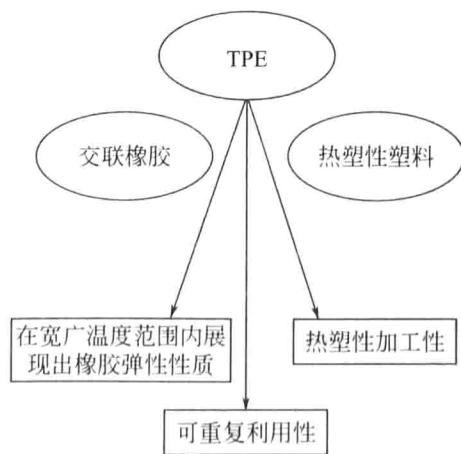


图 1.2 TPE 在聚合物材料领域所处的位置及典型性能特点^[3]

据弗里多尼亚集团的最新研究报告称,全球 TPE 需求量预计将以年均 6.3% 的速度增长,到 2015 年将达到 560 万吨。汽车行业的发展推动了全球 TPE 需求量的快速增长。亚太地区将继续成为 TPE 最大的市场,并引领 TPE 消费量的快速增长,到 2015 年亚太地区 TPE 消费量将占全球 TPE 消费量的近 1/2。我国 TPE 消费量在全球位列第一,未来几年还将继续强劲增长,年均增速为 8%;印度 TPE 消费量也将以近 2 位数的增速增长;由于经济缓慢复苏,北美和西欧 TPE 需求量将有所增大^[2]。

TPE 虽然日益得以广泛应用,但同时也存在着诸多问题。例如,TPE 出现的共同问题是弹性、压缩变形、抗蠕变性能和耐热性不如同类化学交联型橡胶好,并且价格较高,熔融加工性也有待提高。为提高 TPE 的性能,拓宽其应用领域,对其进行多重改性一直伴随着 TPE 工业的发展,是 TPE 研究与应用领域中最活跃的课题之一,研究内容十分广泛。

本章介绍热塑性弹性体的发展历史、分类、结构与性能及主要加工方法。

1.1 热塑性弹性体的分类及发展历史

1.1.1 热塑性弹性体的分类

根据不同的分类方法,TPE 有不同的类型^[4]。按生产方法 TPE 大致可分为两大类,一类是化学合成型热塑性弹性体,主要是由不同化学组分的嵌段组成,其大分子链通常具有 ABA 或 $(AB)_n$ 结构,是纯的共聚物;另一类是共混型热塑性弹性体,通常由弹性体和塑料通过机械共混方法制备,又分为简单共混型和动态硫化型,是共混型聚合物。

按照 TPE 构成组分中对性能影响较大的链段种类进行分类,可将 TPE 分为苯乙烯类(TPS)、聚烯烃类(TPO)、聚氨酯类(TPU)、聚酯类(TPEE)、聚酰胺类(TPAE)、有机硅、有机氟及丙烯酸酯类等,这是工业和商业上习惯的分类方法,也是文献资料中广泛使用的分类方法。其中 TPS 是目前最大的一类热塑性弹性体,其次是 TPO,两者的产耗量已占到全部 TPE 的 50% 和 30% 左右。

另外,GB/T 22027—2008/ISO 18064:2003^[5]将热塑性弹性体分为 7 大类,分别为苯乙烯类(styrenic thermoplastic elastomer, TPS)、聚烯烃类(olefinic thermoplastic elastomers, TPO)、热塑性硫化胶(thermoplastic rubber vulcanizate, TPV)、氨基甲酸乙酯类(urethane thermoplastic elastomers, TPU)、聚酰胺类(polyamide thermoplastic elastomer, TPA)、共聚多酯类(copolyester thermoplastic elastomer, TPC)、未分类的其他 TPE(由除 TPA、TPC、TPO、TPS、TPU 和 TPV 以外的其他组分或结构组成,简称 TPZ)。该国标也主要依据 TPE 中链段种类进行分类和命名,但是与惯用分类方法不同之处在于,在这个国标中 TPO 定义为由聚烯烃和通用橡胶混合物组成,混合物中橡胶互不交联

或少量交联。也就是说，它定义的 TPO 并不包括聚烯烃类 TPV，而它所称的 TPV 另外单独定义为热塑性硫化胶。考虑到目前工业应用广泛的 TPV 多属聚烯烃类，为叙述方便，本书仍按惯用分类方法，将聚烯烃类 TPV 归属到 TPO 范畴内（除非特别注明），将其他类型 TPV 归属到相应 TPE 内，例如聚酰胺型 TPV 归属为聚酰胺热塑性弹性体。

需要指出的是，TPE 的分类与命名方法虽已有 ISO 及国标，然而随着 TPE 行业快速的发展，被研制出的许多新型 TPE 并没有标准化的命名，如有机硅 TPE、有机氟 TPE 等。另外，TPE 的来源多是共聚聚合物，这些共聚物通常带有各自的名称，如 TPS 又被称为苯乙烯嵌段共聚物（styrenic block copolymer, SBC），聚酯类（TPEE/TPC）又被称为共聚醚酯热塑性弹性体（copolyester-ether elastomer, COPE），聚酰胺类（TPAE/TPA）又被称为共聚酰胺类热塑性弹性体（copolyamide elastomer, COPA）。再加上各大生产公司对不同 TPE 的命名，甚至可能有独立的厂标名称，以及各种文献资料中出现的 TPE 名称，使得各类 TPE 的英文简称让人眼花缭乱。方便起见，本书尽可能采用 TPE 的惯用名称：苯乙烯类（TPS）、聚烯烃类（TPO）、聚氨酯类（TPU）、聚酯类（TPEE）、聚酰胺类（TPAE）、有机硅、有机氟及丙烯酸酯类。

1.1.2 热塑性弹性体的发展历史

氨基甲酸乙酯类 TPE，常称之为热塑性聚氨酯（thermoplastic polyurethane elastomer, TPU），被认为是最早商业化的热塑性弹性体。1958 年 Schollenberger 等首先报道试制成功，1960~1970 年间欧美公司陆续有小批量生产。如美国的 Mobay 化学公司生产的 TPU 商品牌号为“Texin”，美国的 B. F. Goodrich 公司生产的牌号为“Estane”，以后英、日两国也合办进行生产。

1963 年美国 Phillips 石油公司首次生产出另一种 TPE，牌号为“Solprene”，它是采用阴离子溶液聚合方法得到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的三嵌段共聚物，即 SBS。紧接着 Phillips 石油公司，在 1965 年美国 Shell 化学公司用阴离子三步骤聚合，同样生产出了 SBS，并且还增加了另一品种 SIS，即苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物，商品牌号为“Kraton”。至此，TPE 受到广泛的重视，被看作是橡胶工业领域的新希望。1967 年，Phillips 石油公司生产出另一种苯乙烯类嵌段共聚物：星型（放射型）嵌段弹性体。与线型 SBS 相比较，它有良好的成型加工性能，改善了高温性能和抗冷流现象，降低了成品收缩率等，其商品牌号为“Solprene®”。

由于线型 SBS 或 SIS 弹性体中间嵌段存在双键而容易老化，美国 Ohio 州于 1974 年又投产了一种新产品，牌号为“Kraton G”。它是 SBS 进行选择加氢的产物，以 SEBS 来表示，由于橡胶链段的饱和性，产品不容易老化，同时提高了使用温度。20 世纪 80 年代日本 Kuraray 公司开发了以茂金属为催化剂的 SIS 低压

加氢工艺，以 SEPS 来表示，1990 年 SEPS 实现工业化。

聚烯烃热塑性弹性体 (TPO) 研发工作持续了整个 20 世纪 60 年代，由美国 Uniroyal 化学公司首先开发的热塑性聚烯烃橡胶，于 1971 年正式投产，其商品牌号“TPR”。类似的，杜邦公司也出现了一种叫“Somel”的热塑性橡胶。这些聚烯烃类 TPE，大都是应用特级的三元乙丙橡胶 (EPDM) 与热塑性聚烯烃塑料的简单机械混合物，并且大部分是与聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 的二元混合物。1973 年出现了动态部分硫化的 TPO，特别是在 1981 年美国 Mansanto 公司开发成功以“Santoprere”命名的完全动态硫化型的 TPO 之后，性能又大为改观，最高使用温度可达 120℃。这种动态硫化型的 TPO 英文名称为 Thermoplastic Vulcanizate，简称为 TPV，类似的产品如 1985 年丁腈橡胶/PP 型 TPV，商品名为“Geolast®”。荷兰 DSM 公司于 1987 年推出了 EPDM/PP TPV，日本也实现了该产品的工业化生产。

随着弹性体生产技术的飞速发展，研制出了反应器合成型 TPO (RTPO)。目前反应器合成嵌段共聚物型 TPO 的典型产品有两种，一种是乙丙橡胶 (EPR) /PP 嵌段共聚物。生产方法一般是在丙烯聚合反应器中先生成均聚丙烯，再逐步通入乙烯、丙烯，生成 PP 和 EPR 的嵌段共聚物，该法生产的 TPO 的橡胶质量分数可达 60% 以上，性能优越。反应器合成型 TPO 另一种类型则是茂金属聚烯烃弹性体，这是由美国 DOW 化学公司使用“限制几何构型”茂金属催化剂 (CGC) 合成的乙烯-辛烯共聚物。1994 年后，美国 DuPont DOW Elastomers 公司生产了两类这种乙烯-辛烯共聚物，一类商品名为“Engage”、辛烯含量大于 20% (质量分数)，称之为聚烯烃弹性体 (polyolefin elastomer, POE)；另一类商品名为“Affinity”、辛烯含量小于 20%，称之为聚烯烃塑性体 (polyolefin plastomer, POP)。此类 TPO 以茂金属催化剂催化聚合而成，因不需混掺的成本且易控制聚合度及接枝率，因此在性能及价格上较传统 TPO (简单共混型 TPO) 具竞争力。欧美国家现今已经开始使用反应器直接制备热塑性聚烯烃逐渐替代传统 TPO。

共聚多酯类 TPE，即 TPC，常称之为聚酯型热塑性弹性体 (thermoplastic polyester elastomer, TPEE) 也是在 20 世纪 60 年代开始研发，杜邦公司于 1972 年推出市场化的 TPEE，商品名为“Hytrel®”。此类弹性体有很好的力学性能，抗水解，抗化学腐蚀，尤其是抗油性能优良，使用温度范围宽广，可在 -70~150℃ 之间使用。此后，Toyobo、DSM、LG CHEM、GE、Hechst Celanese、Goodyear、Montedison、Eastman 化学和四川晨光科新塑胶有限责任公司等先后将 TPEE 商业化，目前应用较为广泛。

与 TPS 类、TPO 类、TPU 类及 TPEE 类 TPE 相比，聚酰胺热塑性弹性体 (TPA，又常称之为 TPAE) 的开发较晚，属于新型 TPE。1979 年由德国休斯公司首先开发并引入市场，商品名为“Diamide PAE”。后来美国 Upjohn 公司、法国 ATO 化学公司、瑞士 Emser 公司、日本酰胺公司、日本油墨公司等相继生产

出各种牌号的 TPAE 产品。由于 TPAE 的使用温度可以达到 175℃，并且具有优异的耐热老化性和耐化学品性，因此 TPAE 正在被广泛应用。

除此之外，也陆续开发出了很多其他类型的 TPE，如热塑性硅弹性体及热塑性氟弹性体及热塑性丙烯酸酯类弹性体等。这些弹性体尚未有标准化命名，其性能优异，但生产成本低，商品化的产品也较少，并没有得到广泛应用。

热塑性硅弹性体在 20 世纪 60 年代末 70 年代初已出现，但商品化产品推出较晚。德国 Wacker Chemie 公司最早在德国 Dusseldorf 举行的 K2004 展览会上推出了商品名为“Geniomer”的弹性体，即是由二甲基硅氧烷和尿素发生共聚反应得到的嵌段共聚物型热塑性硅弹性体。另外一种热塑性硅弹性体是动态硫化型产品“TPSiV”，是美国 Dowcorning 公司 Thermo Plastic Silicone Vulcanizate 的简称及注册商标，它是将充分硫化的硅橡胶微粒均匀分散在热塑性材料的连续相中所形成的一种稳定的 TPV 高分子合金。

20 世纪 80 年代，日本先后推出两种化学合成的氟热塑性弹性体，其中大金公司的“Dail Thermoplastic”属于含氟嵌段共聚物，而中央硝子公司的“Ceralsoft”属于含氟接枝共聚物。它们的共同点是共聚物中具有含氟橡胶（FKM，软段）弹性相（偏氟乙烯、六氟丙烯及四氟乙烯）和氟树脂（偏氟乙烯、六氟丙烯），通过氟树脂（硬段）结晶性产生物理交联。

丙烯酸酯类热塑性弹性体是至少含有一种柔性丙烯酸酯链段或以聚丙烯酸酯作弹性相、并可进行热塑加工的一类新型热塑性弹性体。日本 Kuraray 公司于 2000 年研制出甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯（PMMA-PnBA-PMMA）三嵌段共聚物，具有高透明、高流动性及高透光性。美国 ZEON 化学品公司新推出了丙烯酸酯类 TPV，将丙烯酸酯类橡胶分散在尼龙和/或热塑性聚酯母体树脂中，这种 TPV 具有良好的耐热性和耐化学药品性。

当前世界 TPE 的生产消费已形成以 TPS、TPO（包括 TPV）、TPU 和 TPEE 为中心，包括 TPAE、热塑性硅弹性体及热塑性氟弹性体等在内的消费格局，占橡胶总消耗量的 10%。其中以 TPS 和 TPO 类热塑性弹性体用量最大，约占整个热塑性弹性体用量的 80% 左右。

因此，本书将着重介绍用量较大的几类 TPE [依次为 TPS、TPO (TPV)、TPU、TPEE] 以及应用日益增加的 TPAE 的改性及应用状况；对热塑性硅弹性体、热塑性氟弹性体及丙烯酸酯类 TPE 等，由于价格昂贵，应用不广泛，研究内容也有限，故而仅作简单介绍。值得注意的是，这些 TPE 的性能极为优异，具有重要的产业化前景，有的产品已有较大规模的生产并销售，但其生产核心技术均被国外垄断，国内亟待开发具有相关自主知识产权的产品，值得引起业界更多的关注。

另外，除上述嵌段共聚型或共混型 TPE 外，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（ethylene-vinylene acetate copolymer, EVA）也具有 TPE 的性能，在许多场合被称为 EVA 热塑性弹性体。鉴于此，本书亦将对此类乙烯共聚型 TPE 的改性及应

用进行简介。实际上，EVA 是一种支化度高的无规共聚物，该共聚物最早是由英国 ICI 公司于 1938 年发表专利，并由美国杜邦公司在 1960 年工业化生产，从 20 世纪 50 年代后期开始，EVA 共聚物的范围有了相当程度的扩大，是一种包含范围很广的热塑性材料，随不同的乙酸乙烯酯（VA）含量，EVA 产品涵盖了从热塑性塑料到弹性体的所有材料^[6]。

1.2 热塑性弹性体的结构与性能

1.2.1 热塑性弹性体的结构

各种类型的嵌段共聚物型 TPE 的合成方法尽管不同，具体的结构与性能也可能各异，然而它们之间有着最重要的共同点，即都是嵌段型的共聚物，且大部分为微相分离体系，这使其具有某些共同的力学状态与物理性能。这类体系通常由小部分的硬链段（ T_g 或 T_m 高于室温）和大部分软链段（ T_g 低于室温）组成。软硬两种嵌段各有各的用处，在这些体系中，硬链段聚集成小的形态结构微区，其作用如同物理交联和填料，软链段则是具有较大自由旋转能力的高弹性链段，提供类似橡胶的弹性和柔软性。之所以能够如此，是因为体系出现了不寻常的两相形态结构，其结构示意图和 TEM 照片分别如图 1.3 和图 1.4 所示。两相形态源自于微观相分离，使得硬链段在软段所形成的弹性相中聚集，从而产生了分散的小硬相微区（10~30nm），即图 1.4 中的球状颗粒。这些微区形成链间有力的缔合，链段间作用力可以是范德华力、氢键或离子键，使之形成具有热可逆约束形式的物理交联。这种物理交联与硫化弹性体中的化学交联有同样的功能。因而 TPE 可获得类似于化学交联弹性体的高强度、高弹性回复性能，如图 1.5 所示，具有 ABA 或 $(AB)_n$ 型结构的 TPE 的拉伸-回复应力应变曲线。

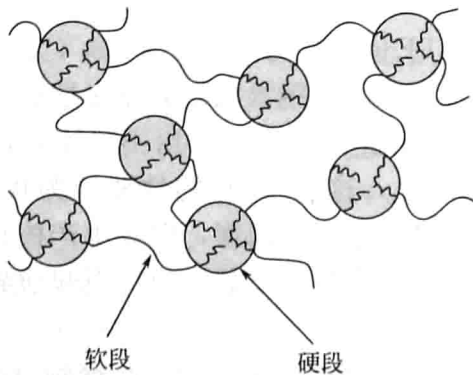


图 1.3 嵌段共聚物型 TPE 的微相分离结构示意图

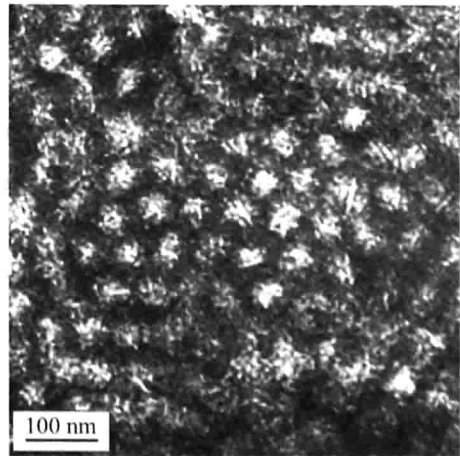


图 1.4 嵌段共聚物型 TPE 典型的微相分离形貌特征（TEM 照片）

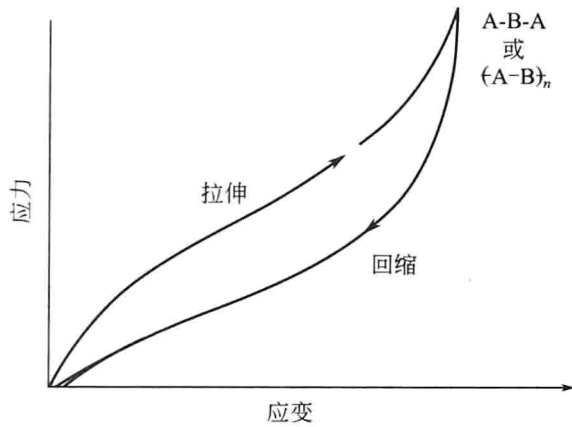


图 1.5 TPE 的应力-应变曲线

TPE 中硬链段微区交联点，与化学硫化弹性体的情况不同，在 T_g 或 T_m 以上时，这种硬微区将变软或熔融，因而可以用熔融加工的方法进行加工。这种玻璃态或晶态的硬嵌段微区另外的作用是使橡胶弹性体增强而产生高强度。原因在于：①硬嵌段微区形成分离相；②硬嵌段微区有理想的大小和均匀性；③软硬链段间的化学键使两相间的黏着力得以保证。

对采用动态硫化法制备的热塑性弹性体而言，弹性相是高度交联的微小橡胶颗粒，硬相通常是热塑性塑料，大量的微小交联橡胶颗粒均匀地分散到少量塑料成分形成的连续的热塑性塑料基体中，其聚集态结构示意图和 SEM 照片分别如图 1.6 和图 1.7 所示，SEM 照片中密集的白色颗粒为交联的橡胶颗粒。大量高度交联的橡胶粒子呈分散相结构，橡胶粒子之间没有化学链接，使 TPV 具有硫化橡胶的高弹性；少量塑料相 [如 20% (质量分数)] 包覆在交联橡胶粒子周围形成连续相，赋予 TPV 优良的热塑流动性和重复加工性能；交联橡胶粒子内部成分复杂，包含交联剂、填料、增塑剂、防老剂、偶联剂等。相对于传统方法得到的共混体，动态硫化法制备的 TPE 材料的性能得到明显改善。

简单共混法/机械掺混法 TPO 的聚集态结构与上述二者有所不同，在这种共混物中弹性体与塑料相呈现共连续或双相连续形态，如图 1.8 所示。

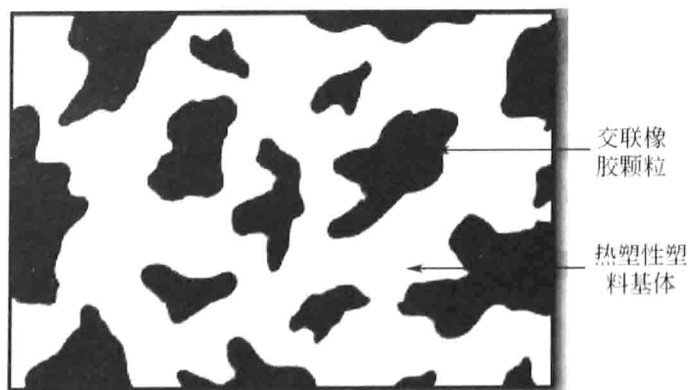


图 1.6 动态硫化型 TPE (TPV) 的微观相态结构示意图

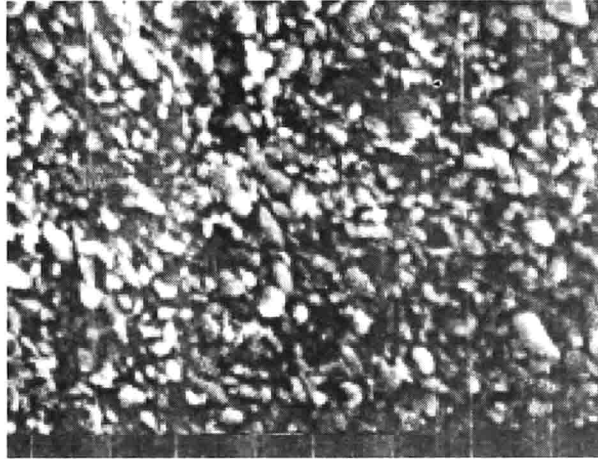


图 1.7 动态硫化型 TPE (TPV) 断面 SEM 照片

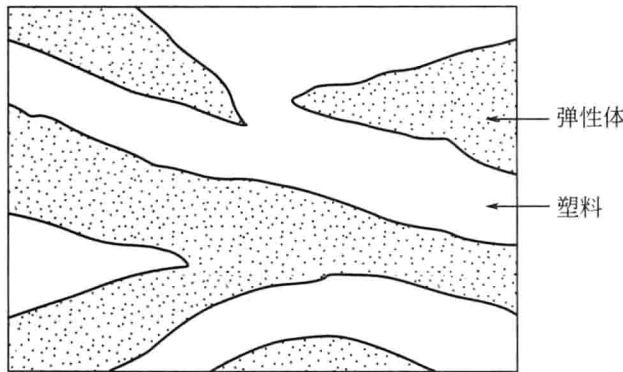


图 1.8 简单共混法 TPO 的微观相态结构示意图

至今人们在进行 TPE 的分子设计时所依赖的热可逆约束形式主要有三种，包括结晶相、玻璃相和离子簇，氢键也是热可逆的约束形式，但一般仅在上述三种形式中起辅助作用。表 1.1 给出了 TPE 主要种类的典型软硬段组成、约束形式及制备方法^[7,8]。

表 1.1 TPE 的主要种类组成及合成方法

种类 (英文简称)	种类细分	硬段	软段	约束形式	制备方法
苯乙烯类 (TPS)	SBS	PS	BR	玻璃化微区	阴离子聚合
	SIS	PS	IR		
	SEBS	PS	加氢 BR		
	SEPS	PS	加氢 IR		
聚烯烃类 (TPO)	嵌段 TPO	PP	EPDM	结晶微区	配位聚合
	POE	PE	辛烯链段和结晶被破坏的聚乙烯链段	结晶微区	配位聚合
	简单共混 TPO	PP	EPDM/EP	结晶微区	机械共混
	TPV-PP/EPDM	PP	交联 EPDM	交联 EPDM	动态硫化
	TPV-PP/NBR	PP	交联 NBR	交联 NBR	动态硫化
	TPV-PP/NR	PP	交联 NR	交联 NR	动态硫化
	TPV-PP/IIR	PP	交联 IIR	交联 IIR	动态硫化