

# 热塑性弹性体

## 及其应用

RESUXING TANXINGTI  
JIQI YINGYONG ▶

廖双泉 赵艳芳 廖小雪 主 编

江耀贵 杨晓红 赵银梅 副主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

# 热塑性弹性体及其应用

廖双泉 赵艳芳 廖小雪 主编  
江耀贵 杨晓红 赵银梅 副主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书共分9章。第1章简要介绍热塑性弹性体的分类、发展简史、特点及应用；第2章主要介绍聚氨酯热塑性弹性体的主要原料、合成方法、性能及应用；第3章主要介绍苯乙烯类弹性体的性能、应用及商业化生产情况；第4章详细探讨聚烯烃热塑性弹性体的制备及性能；第5章简要介绍聚氯乙烯类热塑性弹性体的制备及结构；第6章简要介绍聚酯热塑性弹性体的合成、性能及微相分离；第7章主要介绍聚酰胺热塑性弹性体的合成、性能及研发现状；第8章主要介绍阻燃剂及阻燃技术、各类阻燃热塑性弹性体及其应用；第9章简要论述生物降解、胶粉基等其他类型的热塑性弹性体。

本书除可作为高等院校高分子材料专业教材外，还可供热塑性弹性体的生产、研究企业及科研单位的技术人员阅读。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

热塑性弹性体及其应用/廖双泉, 赵艳芳, 廖小雪主编.  
—北京: 中国石化出版社, 2013. 11  
ISBN 978-7-5114-2557-7

I. ①热… II. ①廖… ②赵… III. ①热塑性-弹性体-研究  
IV. ①TQ334

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 294757 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。



中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: [press@sinopec.com](mailto:press@sinopec.com)

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787 × 1092 毫米 16 开本 17.75 印张 421 千字

2014 年 4 月第 1 版 2014 年 4 月第 1 次印刷

定价: 60.00 元

# 前 言

热塑性弹性体(thermoplastic elastomer, TPE)是从 20 世纪 50 年代末期开始发展起来的一类新型高分子合成材料,具有硫化橡胶的物理机械性能和软质塑料的工艺加工性能。由于不需再像橡胶那样经过热硫化,因而使用简单的塑料加工机械即可很容易地制成最终产品。它的这一特点,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,堪称橡胶工业又一次材料和工艺技术革命。近年来,热塑性弹性体的发展十分迅速,新品种不断涌现,目前已发展到约 10 大类 30 多个品种,在理论研究和实践方面也取得了重大进展。因此有必要对该领域的现状和发展进行较全面系统的评述。

本书共分 9 章。第 1 章简要介绍热塑性弹性体的分类、发展简史、特点及应用;第 2 章主要介绍聚氨酯热塑性弹性体的主要原料、合成方法、性能及应用;第 3 章主要介绍苯乙烯类弹性体的性能、应用及商业化生产情况;第 4 章详细探讨聚烯烃热塑性弹性体的制备及性能;第 5 章简要介绍聚氯乙烯类热塑性弹性体的制备及结构;第 6 章简要介绍聚醚酯热塑性弹性体的合成、性能及微相分离;第 7 章主要介绍聚酰胺热塑性弹性体的合成、性能及研发现状;第 8 章主要介绍阻燃剂及阻燃技术、各类阻燃热塑性弹性体及其应用;第 9 章简要论述生物降解、胶粉基等其他类型的热塑性弹性体。

本书由海南大学廖双泉、赵艳芳、廖小雪主编。参加编写的人员还有:海南大学杨晓红、赵银梅,四川大学江耀贵。具体编写分工是:第 1 章、第 6 章由廖双泉负责;第 2 章、第 4 章由赵艳芳负责;第 3 章由江耀贵、赵艳芳共同负责;第 5 章由杨晓红、赵银梅共同负责;第 7 章、第 8 章、第 9 章由廖小雪负责。本书的主审为廖建和教授。书末只列出了本书的主要参考文献,未能将全部参考文献列出,望读者谅解。

同时,本教材编写工作得到了海南大学 2010 年度自编教材资助项目(Hdzbjc1002)的大力支持和资助,在此深表感谢。

鉴于我们的水平所限,书中错漏之处实属难免,敬请读者批评指正。

编者

# 目 录

第 1 章 绪论	( 1 )
1.1 热塑性弹性体的概念、命名及分类	( 1 )
1.2 热塑性弹性体的发展历史及发展前景	( 6 )
1.3 热塑性弹性体的特点及应用	( 9 )
1.4 TPR/TPE 注塑成型制品易出现的缺陷、原因及解决方案	(13)
主要参考文献	(21)
第 2 章 聚氨酯热塑性弹性体	(22)
2.1 概述	(22)
2.2 主要原材料	(25)
2.3 聚氨酯热塑性弹性体的合成方法	(30)
2.4 聚氨酯热塑性弹性体的结构及性能	(33)
2.5 聚氨酯热塑性弹性体的性能	(37)
2.6 聚氨酯热塑性弹性体的加工方法	(49)
2.7 聚氨酯热塑性弹性体的共混	(57)
2.8 TPU 的应用	(63)
2.9 TPU 的主要品种牌号	(69)
主要参考文献	(70)
第 3 章 苯乙烯类热塑性弹性体	(72)
3.1 引言	(72)
3.2 苯乙烯类热塑性弹性体分类	(73)
3.3 聚苯乙烯-聚二烯嵌段共聚物	(74)
3.4 聚苯乙烯-聚二烯嵌段共聚物	(78)
3.5 聚苯乙烯-二烯嵌段共聚物的性质	(79)
3.6 苯乙烯弹性体的配方	(83)
3.7 苯乙烯弹性体的生产应用	(84)
3.8 苯乙烯类嵌段共聚物共混方法	(92)
3.9 SBCs 胶料的加工	(93)
3.10 苯乙烯热塑性弹性体的共混改性	(96)
3.11 苯乙烯弹性体的应用介绍	(102)
3.12 苯乙烯类弹性体商业化生产情况	(106)
3.13 TPE/TPR 有关标准	(116)

主要参考文献·····	(117)
<b>第4章 聚烯烃类热塑性弹性体·····</b>	<b>(118)</b>
4.1 概述·····	(118)
4.2 聚烯烃类热塑性弹性体的生产技术·····	(120)
4.3 乙烯-辛烯共聚物(POE)·····	(123)
4.4 动态硫化的概念及发展历史·····	(129)
4.5 动态硫化法橡胶/塑料共混物的制备·····	(131)
4.6 动态硫化法所得共混物的性能·····	(133)
4.7 TPV 的应用·····	(155)
4.8 TPV 的新发展·····	(157)
主要参考文献·····	(157)
<b>第5章 聚氯乙烯类热塑性弹性体·····</b>	<b>(160)</b>
5.1 概述·····	(160)
5.2 发展概况·····	(160)
5.3 PVC-TPE 的制备方法与结构·····	(162)
5.4 其他含氯聚烯烃热塑性弹性体——可熔融加工橡胶·····	(186)
主要参考文献·····	(192)
<b>第6章 聚醚酯热塑性弹性体·····</b>	<b>(193)</b>
6.1 概述·····	(193)
6.2 合成方法·····	(195)
6.3 聚醚酯热塑性弹性体的性能·····	(197)
6.4 聚醚酯弹性体的微相分离·····	(199)
6.5 主要生产商及应用·····	(200)
主要参考文献·····	(203)
<b>第7章 聚酰胺类热塑性弹性体·····</b>	<b>(204)</b>
7.1 概述·····	(204)
7.2 聚酰胺类热塑性弹性体合成方法·····	(205)
7.3 聚酰胺类热塑性弹性体的主要性能·····	(208)
7.4 聚酰胺类热塑性弹性体的加工方法·····	(209)
7.5 TPAE 的国内外研究、生产现状及应用·····	(210)
主要参考文献·····	(214)
<b>第8章 阻燃热塑性弹性体·····</b>	<b>(216)</b>
8.1 概述·····	(216)
8.2 阻燃剂及阻燃技术·····	(216)

8.3	聚烯烃类阻燃热塑性弹性体 .....	(230)
8.4	聚氨酯阻燃热塑性弹性体 .....	(238)
8.5	氯乙烯类阻燃热塑性弹性体 .....	(240)
8.6	聚酯类阻燃热塑性弹性体 .....	(243)
8.7	苯乙烯类阻燃热塑性弹性体 .....	(245)
8.8	阻燃热塑性弹性体的应用 .....	(245)
	主要参考文献 .....	(246)
<b>第9章</b>	<b>其他热塑性弹性体 .....</b>	<b>(248)</b>
9.1	生物降解热塑性弹性体 .....	(248)
9.2	胶粉基热塑性弹性体 .....	(261)
9.3	有机氟类热塑性弹性体 .....	(272)
9.4	乙烯类热塑性弹性体 .....	(272)
9.5	有机硅类热塑性弹性体 .....	(273)
	主要参考文献 .....	(273)

# 第 1 章 绪 论

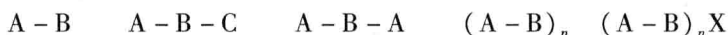
## 1.1 热塑性弹性体的概念、命名及分类

### 1.1.1 热塑性弹性体的基本概念

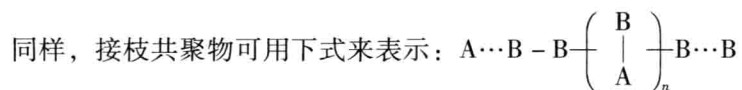
热塑性弹性体(thermoplastic elastomer)也称热塑性橡胶(thermoplastic rubber),是一种兼具橡胶和热塑性塑料特性,在常温显示橡胶高弹性,高温下又能塑化成型的高分子材料。也是继天然橡胶、合成橡胶之后的所谓第三代橡胶,简称 TPE 或 TPR。热塑性弹性体聚合物链的结构特点是由化学组成不同的树脂段(硬段)和橡胶段(软段)构成。硬段的链段间作用力足以形成物理交联,软段则是具有较大自由旋转能力的高弹性链段;而软硬段又以适当的次序排列并以适当的方式联接起来。硬段的这种物理交联是可逆的,即在高温下失去约束大分子组成的能力,呈现塑性。降至常温时,这些交联又恢复,而起类似硫化橡胶交联点的作用。正是由于 TPE 具有橡胶和塑料的双重性能,所以可用于汽车零部件、电线电缆、胶鞋、胶管、涂料、黏合剂、挤出制品等,涉及汽车、电气、电子、建筑及工艺与日常生活等各领域。除了不适于制造充气轮胎外,许多非胎橡胶制品均可用热塑性弹性体取代。

### 1.1.2 热塑性弹性体的命名

热塑性弹性体主要为嵌段或接枝共聚物。对于嵌段共聚物,通常用 A、B、C 等来分别表示由 A、B、C 等单体单元组成的嵌段,常用的表示方法如下:



其中, A-B 表示两嵌段共聚物; A-B-C 表示三嵌段共聚物,且每个嵌段由不同的单体单元聚合得到; A-B-A 也表示三嵌段共聚物,但中间为 B 嵌段,两端为 A 嵌段;  $(A-B)_n$  表示交替嵌段共聚物,即 A-B-A-B-A……;  $(A-B)_nX$  表示星形嵌段共聚物,其臂数为  $n(n=2, 3, 4\cdots)$ , 核心为 X。



通常用单体单元的英文字母来代表该嵌段,例如,聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-苯乙烯)三嵌段共聚物可写作 S-B-S,如果某一嵌段本身就是共聚物,如聚(苯乙烯-b-乙烯-co-丙烯-b-苯乙烯),则可写作 S-EP-S。

### 1.1.3 热塑性弹性体的制造方法简述

TPE 的种类很多,制造方法各异,大致分为以下几类。

#### 1. 聚合

(1) 阴离子聚合 将苯乙烯与二烯烃(丁二烯或异戊二烯)在烃类溶剂中以 RLi(烷基锂)



为催化剂进行聚合而制造 SBS 和 SIS 等。

(2)配位阴离子聚合 1, 2 - 聚丁二烯和反式聚异戊二烯是以  $VOCl_4/R_3Al$  或  $Co(ph)_2/R_3Al$  等催化剂, 在烃类溶剂中将烯烃或二烯烃聚合而得。

(3)自由基聚合 由于分子设计困难, 采用自由基聚合制造的 TPE 很少, 目前只有乳液聚合的热塑性氟弹性体。

2. 缩聚

在有机溶剂中或无溶剂状态下, 将二元醇与二元羧酸等进行热缩聚或界面缩聚而得的 TPEE(聚酯热塑性弹性体)和 TPAE(聚酰胺热塑性弹性体)。

3. 加成聚合

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是在有机溶剂中或无溶剂的状态下, 由二异氰酸与二元醇进行加成聚合反应而得。

4. 聚合物共混

(1) 共混型或部分交联共混型热塑性弹性体

(a)TPO TPO 又称烯烃系热塑性弹性体, 它包括以聚丙烯(PP)为硬段、乙丙橡胶(EPDM 或 EPR)为软段通过简单共混或动态硫化形成部分交联的热塑性弹性体。

(b)TPVC TPVC(聚氯乙烯系热塑性弹性体)是软质 PVC 的拓展, 它由软质 PVC 与部分交联(凝胶)PVC 或高聚合度 PVC 或部分交联 NBR 共混而成。

(2)全动态硫化共混型热塑性弹性体(TPV) 将橡胶(EPDM、IIR、NBR、NR 等)和聚烯烃(一般是聚丙烯 PP, 也有 PE)与交联剂和/或其他助剂在高温和高剪切下在共混的同时进行交联而形成的 TPE, 又称 TPV。TPV 的岛相是高度交联(按 ASTM D 6338 -03: >95%)的极微细的(2 $\mu$ m)的橡胶粒子, 海相是塑料(PP)。

1.1.4 TPE 的分类

热塑性弹性体(TPE)可概括为通用 TPE 和工程 TPE 两个类型。TPE 有两种分类方法, 一种是按交联方式分, 分为物理交联和化学交联两大类, 另一种是按聚合物的结构特点分类, 可分为嵌段共聚物、接枝共聚物和其他类。目前已发展到 10 大类 30 多个品种, 见表 1-1。

表 1-1 热塑性弹性体种类与组成

种类	结构组成		制法	用途
	硬链段	软链段		
苯乙烯类 TPE(TPS)				
SBS	聚苯乙烯(PS)	BR	化学聚合	通用
SIS	聚苯乙烯(PS)	IR	化学聚合	通用
SEBS	聚苯乙烯(PS)	加氢 BR	化学聚合	通用、工程
SEPS	聚苯乙烯(PS)	加氢 IR	化学聚合	通用、工程橡胶
烯烃类 TPE				
TPO	聚丙烯(PP)	EPDM	机械共混	通用
TPV - PP/EPDM	聚丙烯(PP)	EPDM + 硫化剂	机械共混	通用
TPV - PP/NBR	聚丙烯(PP)	NBR + 硫化剂	机械共混	通用

续表

种类	结构组成		制法	用途
	硬链段	软链段		
烯烃类 TPE				
TPV - PP/NR	聚丙烯 (PP)	NR + 硫化剂	机械共混	通用
TPV - PP/IIR	聚丙烯 (PP)	IIR + 硫化剂	机械共混	通用
双烯类 TPE				
TPB(1, 2 - IR)	聚 1, 2 - 丁二烯	化学聚合	通用	
TPI(反式 1, 4 - IR)	聚反式 1, 4 - 异戊二烯	化学聚合	通用	
T - NR(反式 1, 4 - NR)	聚反式 1, 4 - 异戊二烯	天然聚合	通用	
TP - NR(改性顺式 1, 4 - NR)	聚顺式 1, 4 - 异戊二烯改性物	接枝聚合	通用	
氯乙烯类 (TPVC)				
TPVC(HPVC)	结晶聚氯乙烯 (PVC)	非结晶 PVC	聚合或共混	通用
TPVC(PVC、NBR)	聚氯乙烯 (PVC)	NBR	机械共混	通用
TCPE	结晶氯化聚乙烯 (CPE)	非结晶 CPE	聚合或共混	通用
氨基酯类 TPE(TPU)	氨基酯结构	聚酯	聚加成	通用、工程
酯类 TPE(TPEE)	酯结构	聚醚或聚酯	聚缩合	工程
酰胺类 TPE(TPAE)	酰胺结构	聚醚或聚酯	聚缩合	工程
有机氟类 TPE(TPF)	氟树脂	F 橡胶	化学聚合	通用、工程
有机硅类 TPE	结晶聚乙烯 (PE)	Q 橡胶	机械共混	通用、工程
聚苯乙烯	聚二甲基硅氧烷	嵌段共聚	通用、工程	
聚双酚 A 碳酸酯	聚二甲基硅氧烷	嵌段共聚	工程	
聚芳酯	聚二甲基硅氧烷	嵌段共聚	工程橡胶	
聚砜	聚二甲基硅氧烷	嵌段共聚	工程	
乙烯类 TPE				
EVA 型 TPE	结晶聚乙烯 (PE)	乙酸乙烯酯	嵌段共聚	通用
EEA 型 TPE	结晶聚乙烯 (PE)	丙烯酸乙酯	嵌段共聚	通用
离子键型 TPE	乙烯 - 甲基丙烯酸离聚体	离子聚合	工程	
磺化乙烯 - 丙烯三元离聚体			离子聚合	通用
熔融加工型 TPE	乙烯互聚物	氯化聚烯烃	熔融共混	通用

TPE 的物理机械性能视聚合物化学结构、分子量、分子量分布和微观构造的不同而各有长短。各种 TPE 的物性与经济性比较见表 1-2。

表 1-2 热塑性弹性体物性与经济性比较(通用型 TPE)

分类	TPS	TPO	TPB	TPVC	TCPE
硬度	30A ~ 75A	50A ~ 95A	19D ~ 53D	40A ~ 80A	57A ~ 67D
抗拉强度/MPa	9.8 ~ 34.3	2.9 ~ 18.6	10.8	9.8 ~ 10.6	8.8 ~ 29.4
伸长率/%	800 ~ 1200	200 ~ 600	710	400 ~ 900	180 ~ 750
弹性性/%	45 ~ 75	40 ~ 60	30 ~ 70	30 ~ 60	
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.91 ~ 1.20	0.89 ~ 1.00	0.91	1.20 ~ 1.30	1.14 ~ 1.28
耐磨性	△	×	○	△	△

续表

分类	TPS	TPO	TPB	TPVC	TCPE
耐屈挠性	○	△	○	○	○
耐热性/°C	-60	-120	-60	-100	-100
耐寒性/°C	-70	-60	-40	-30	-30
耐油性	×	△	△-○	×-○	○
耐水性	◎-○	◎-○	◎-○	◎-○	◎-○
耐天候性	×-△	○	×-△	△-○	◎
脆化温度/°C	< -70	< -70	-32~42	-30~50	-20~70
硬度	30A~80D	40A~70A	40D~62D	61~67	
抗拉强度/MPa	29.4~49	25.5~39.2	11.8~34.3	2.0~11.8	
伸长率/%	300~800	350~450	200~400	300~650	
弹性/%	30~70	60~70	60~70	10	
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	1.10~1.25	1.17~1.25	1.01~1.20	1.89	
耐磨性	◎	△	○	○	
耐屈挠性	◎	◎	◎	○	
耐热性/°C	-100	-140	-100	-120	
耐寒性/°C	-65	-40	-40	-10	
耐油性	◎	◎	◎	◎	
耐水性	○-△	○-×	○-△	○-△	
耐天候性	△-○	△	○	◎	
脆化温度/°C	< -70	< -70	< -70	< -10	

表 1-3 中列示了各种主要 TPE 的特性和存在的问题。

表 1-3 各种 TPE 的特性及存在问题

类别	特征	存在问题
TPS	橡胶弹性、耐低温性、质量小	热稳定性、耐油性、可再生性
TPO	耐热性、耐寒性、耐天候性、质量小、可再生性	耐损伤性
T-PVC	压缩永久变形性、回弹性、屈挠疲劳性、强度大、耐磨耗性、耐损伤性	环保问题(无卤化)
TPU	力学性能、低温性、耐磨耗性、耐油性	耐热性、耐水性、硬度、成本
TPEE	耐热性、耐天候性、耐屈挠性、使用温度范围广、耐油性、耐介质性质	压缩永久变形性、硬度、成本
TPAE	质量小、成型加工性、耐水解性、热稳定性、耐介质性	和 PA6 等相比耐热性低、吸水性、坚韧性、成本

实际上, TPE 的品种是多种多样的, 根据实际应用的要求材料设计者可以通过共混、填

充、着色、使用助剂等方法来对 TPE 进行改性,改善产品的颜色、手感、使用性能、降低材料成本和加工成本。由此可见 TPE 的应用市场的拓展有赖于配混技术的应用,通过有效的配混才能得到满足特定要求的产品。正因为此,TPE 的新品不断涌现,已成为快速增长并具有广阔前景的材料领域。

### 1.1.5 热塑性弹性体(TPE)的相结构及主要物性项目

#### 1. TPE 的相结构

所谓相,即在一个系统中,物理性质和化学性质完全相同并且组成均匀的部分。比如纯水是单相系统,盐水还是单相系统,但是汽水就是两相系统,因为里面有不可分子间均匀混合的气和水两种状态的物质,几乎所有的热塑性弹性体都有一个共同的特点,即为相分离体系,在室温下其中一相为塑料相(硬段),而另一相为橡胶相(软段),这个道理很像沥青中加砂石做成柏油马路,其中沥青好比橡胶相,砂石好比塑料相。这样的结构便构成了弹性体既有橡胶的弹性又有了塑料的强度及热可塑加工性。对于大多数热塑性弹性体而言,两相间通过嵌段或接枝共聚物以化学键相连,但也有热塑性弹性体只需一种聚合物在另外一种聚合物中形成很细小的分散相就足够了。

硬相使热塑性弹性体具有强度,如果没有硬相存在,在应力作用下橡胶相就会发生自由流动,从而失去实际应用价值。当硬相受热熔融或在溶剂中溶解后,热塑性弹性体发生自由流动,此时可以进行加工;当冷却或溶剂挥发后,硬相固化,此时热塑性弹性体的强度恢复。所以说,在某种意义上,热塑性弹性体的硬相起到了传统硫化橡胶交联点的作用,上述过程常被称为物理交联。而软相给热塑性弹性体提供了弹性,如果没有软相,那 TPE 只能是塑料或和塑料一样硬的东西。

#### 2. TPE 的主要物性测试项目及测试方法

(1) 硬度 材料局部抵抗硬物压入其表面的能力称为硬度。按照 ASTM D 2240 - 97 标准,采用邵尔硬度计进行测量。TPE 材料测试一般只用到 shoreA 和 shoreD 两种硬度计。

(2) 压缩形变 压缩形变橡胶或弹性体材料在压缩(施加载荷到特定的行为量,比如说 25%)和不同温度下的永久变形量的测试。测试标准:ASTM D 395。测试压缩形变的工具主要有烘箱和压缩装置,压缩装置包括压缩板,限制器和紧固件。

(3) 拉伸永久形变 拉伸永久变形是试样在因一定拉力作用下伸长后,在作用力解除的情况下其残余的变形,以原始长的百分数表示。测试标准:ASTM D 412,测试工具:拉力机、恒温箱、千分尺。

(4) 拉伸强度 拉伸强度就是试样拉伸直到拉断过程中产生的最大拉应力。测试标准:ASTM D 412。采用拉力试验机、恒温箱、千分尺进行测量。

(5) 撕裂强度 橡塑材料某一点在高应力集中的作用下会产生和扩大的机械撕裂过程,它将导致材料的断裂、缺陷或者局部变形,而撕裂强度就是对这一断裂过程中所需最大破坏力的定量表现形式。测试标准:ASTM D 624。其测试工具有拉力试验机,恒温箱,千分尺。

(6) 耐油性 耐油性测试主要是测量材料在不同标准参考油中多项性能指标的变化(体积,硬度,拉伸强度等)。测试标准:ASTM D471。通用装置即为可盛装油类的容器和试验用 3 种标准参考油。另外,如果要测硬度拉伸强度同样用到 ASTM D2240 - 97、ASTM D412 等要求的相关测试工具。

## 1.2 热塑性弹性体的发展历史及发展前景

### 1.2.1 热塑性弹性体的早期研究

目前,热塑性弹性体工业发展迅速,新品种不断涌现,商业地位日益重要。在热塑性弹性体的发展过程中,学术界的研究和工业界的开发始终相互促进,不断推进热塑性弹性体的发展。

在早期的研究中,几乎没有“热塑性弹性体”一词,但尽管如此,具有热塑性和弹性双重特性的聚合物产品却已早就被发现并得到了应用。

早在1926年B. F. Goodrich(古德里奇)公司的Waldo Semon就发现PVC用高沸点液体增塑剂增塑后,可得到与橡胶或皮革材料相似的柔韧材料。后来,增塑PVC由Goodrich以商品名Koroseal商业化。

1940年,Goodrich公司的D. E. Henderson申请了硫化或未硫化丁腈橡胶(NBR) - PVC共混物的专利(见第5章),1947年Goodrich公司以商品名Goen Polyblend将NBR - PVC共混物商业化。典型共混物的组成为45% NBR和55% PVC,其拉伸强度为13MPa,扯断伸长率为450%。

1937年,在I. G. Farben(法本)实验室(位于Leverkusen)工作的Otto Bayer教授发现了二异氰酸酯的加聚反应,并制备了商品名为Perlon的聚氨酯纤维,后来,Du Pont(杜邦)公司和ICI(帝国化学工业)公司的化学家也独立发现了聚氨酯的弹性性质。他们制备的许多聚氨酯的确是热塑性的,但熔体稳定性非常差,不能制得有实用价值的热塑性弹性体。20世纪50年代,Bayer(拜尔)公司、Du Pont公司、Goodyear(固特异)公司等公司向用户提供了聚氨酯热塑性弹性体,但现在看来,这些产品中硬段含量较低,必须进行硫化才能具有良好的性能。

20世纪40年代末,ICI公司的Coleman试图将少量聚氧亚烷基二元醇引入到聚对苯二甲酸乙二醇酯主链中,以改善聚对苯二甲酸乙二醇酯的染色性,Du Pont公司的Snyder也试图用类似的方法来制备弹性纤维。1952年,Snyder获得了弹性线性共聚酯的美国专利(1950年申请),他首先用对苯二甲酸、辛酸、1,3-丙二醇以及对苯二甲酸、乙二醇分别进行熔融共聚制备了两种聚酯。然后使这两种聚酯在熔融状态下进行酯交换反应,从而得到了弹性的线性共聚酯。与各种天然橡胶胶丝相比,这种共聚酯弹性纤维的拉伸强度和拉伸模量都比较高,但同时又具有较好的回弹性。这种纤维既可以熔融挤出加工,又可以溶液纺丝加工,前者是热塑性塑料的加工方法,后者说明了该纤维不存在化学交联,可以溶解。这种弹性纤维实际上是一种热塑性弹性体,它可能是第一个结构和性能之间的关系被清楚描述的(A - B)<sub>n</sub>型多嵌段共聚物。

Moncrief在他的专著中提到,在Du Pont公司1954年获得的一份专利中曾描述了在水和少量酰氯存在下聚乙二醇和2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)共聚得到的弹性聚氨酯纤维,它的拉伸强度为13.8MPa,扯断伸长率为500%。

1958年,Du Pont公司向市场提供了一种试验性嵌段聚氨酯产品,名称为Fiber K,这种纤维于1959年以商品名Lycra商业化,后来证实,它是由聚醚二元醇和4,4'-二苯基甲烷

二异氰酸酯(MDI)制备的聚醚型聚氨酯。

1959年, Charch 和 Shivers 发表了一篇关于弹性缩聚型嵌段共聚物的文章, 他们讨论了缩聚型嵌段共聚物在不同结晶硬段含量时的应力松弛和拉伸回弹性能, 本文的具体内容可参见第2、8章。值得注意的是, 这篇文章距弹性的多嵌段共聚物型热塑性弹性体的本质研究已经非常接近了, 但 Charch 和 Shivers 的研究目标是弹性纤维。因此发表在纤维研究杂志 (Textile Research Journal) 上。

直到1966年, Copper 和 Tobolsky 才比较了 Polyurethan VC 和阴离子聚合得到的 S-B-S 三嵌段共聚物的性能, 他们发现嵌段聚氨酯具有热塑性弹性体性能的实质是由于软、硬段之间存在相分离而不是由于氢键造成的。

在美国, 除了 Goodrich 公司外, 至少有5家公司生产和销售热塑性聚氨酯弹性体, 这些产品都可用热塑性塑料的加工设备进行加工, 并具有非常优异的弹性、耐磨性和抗撕裂性, 目前, 热塑性聚氨酯弹性体在商业上已获得了巨大的成功。

Otto Bayer 教授和他在 Bayer AG (Leverkusen) 公司的同事们在聚氨酯弹性体和热塑性聚氨酯弹性体开发方面作出了卓越贡献, 我们几位主编有幸请到了 Bayer 公司的 W. Mecher、W. Goyert 和 W. Wieder 三位博士执笔第二章, 聚氨酯热塑性弹性体。

在此期间, 嵌段共聚物的研究在各方面都取得了一定的进展。据我们所知, Bolland 和 Melville 于1938年最早报道了嵌段共聚物的形成, 他们发现沉淀在真空管壁上的聚甲基丙烯酸甲酯薄膜可以再引发氯丁二烯的聚合。Melville 在后来的研究中证实, 聚甲基丙烯酸甲酯薄膜中包埋的自由基引发了氯丁二烯的聚合。

1942年, Hanford 和 Holmes 用二异氰酸酯和双官能聚合物反应制备了  $(A-B)_n$  型嵌段共聚物。Bayer 公司在40年代初生产的 Vulcolan 弹性体就是二异氰酸酯-己二醇缩聚型聚合物(见第2章)。

1946年, Baxendale 等也报道了一种  $(A-B)_n$  型嵌段共聚物, 他们用二异氰酸酯将低相对分子质量聚苯乙烯和聚丙烯酸甲酯连接成高相对分子质量的多嵌段共聚物。

1951年 Lundsted 提出了用聚环氧乙烷作为两端嵌段、聚环氧丙烷作为中间嵌段的 A-B-A 聚合物型非离子表面活性剂。

1953年, H. F. Mark 发表了多嵌段共聚物和多接枝共聚物的文章, 他主要从清洗剂 and 纤维或薄膜表面处理剂角度探讨了这些嵌段共聚物的应用, 文章还讨论了多嵌段共聚物和多接枝共聚物的制备。

1956年, E. H. Immergut 和 H. F. Mark 对接枝和嵌段共聚物进行了全面评述。在英国橡胶生产者研究会, Batemen 指出, 依据沉淀方法的不同, 天然橡胶-g-甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝共聚物可能存在两种不同的物理形态: 如果用天然橡胶的沉淀剂进行沉淀, 那么天然橡胶分子链就是卷曲收缩的, 而 PMMA 分子链则是伸展的, 这种材料是刚性的, 不发黏; 相反, 如果用 PMMA 的沉淀剂进行沉淀, 那么天然橡胶分子链就是伸展的, 而 PMMA 分子链则是卷曲收缩的, 此时为柔软、弹性的材料。这两种形态都非常稳定, 即使用辊炼机反复塑炼, 也不会发生变化。Merrett 用微相分离观点对上述现象进行了解释, 他指出, 一旦形成了上述某种形态, 再要将其完全均相化是不可能的。他假设上述聚合物在干态下的形态是卷曲收缩链形成的微区分散在伸展链形成的连续相中。Merrett 的假设可以说是10年后才提出的热塑性弹性体两相微区理论的雏形。

### 1.2.2 热塑性弹性体的发展演变

世界上最早的热塑性弹性体 - 聚氨酯是 1958 年 Schollenberger 等首先报道的。之后, 1965 年美国 Shell 化学公司利用阴离子三步聚合法生产出了 SBS 和 SIS, 商品牌号为 Kraton, 至此, 热塑性弹性体开始了迅速发展过程。热塑性弹性体的发展情况详见表 1-4。

表 1-4 热塑性弹性体的发展情况

	TPE 的种类	开发时间	开发公司
依 时 间 顺 序 T P E 发 展	PU 类 TPE(TPU)	1960	拜耳
	SBS 嵌段共聚物	1965	壳牌化学
	氯化烃类 TPE(TPO)	1967	三菱孟山都
	聚烯烃类 TPE(TPO)	1972	尤尼罗伊尔化学
	聚酯类 TPE(TPEE)	1972	杜邦
	SEBS	1972	壳牌化学
	间规立构 1, 2-聚丁二烯	1974	日本合成橡胶
	动态硫化 TPO(TPV)	1981	孟山都
	聚酰胺类 TPE(TPAE)	1982	Atochem
耐油性动态硫化 TPE(TPV)	1985	孟山都	

### 1.2.3 热塑性弹性体的发展前景

热塑性弹性体(TPE)是一种介于橡胶和热塑性塑料特性的高分子材料, 具有橡胶和塑料的双重性和宽广特性, 广泛应用于汽车、电子电气、建筑、医疗等领域, 在许多领域替代传统橡胶制品, 目前工业化生产 TPE 主要分为以下几类: 苯乙烯类(TPS)、烯烃类(TPO)、氯乙烯类(TPVC)、氨酯类(TPU)、聚酯类(TPEE)、酰胺类(TPAE)、有机氟类(TPF)、双烯类(TPB、TPI)等。

国外 TPE 已步入发展成熟期, 2003 年全球 TPE 消费量约为 1800kt 左右, 增长率为 6.5%, 目前 TPE 消费结构中 TPS 约占 44%、TPO 占 31%、TPU 占 9.5%、TPEE 占 6.5%、其他 TPE 占 9% 左右。苯乙烯类 TPE 仍居用量之首, 但是所占份额呈下滑趋势, 随着 TPO 进入汽车和医疗市场, 替代传统的热固性橡胶和聚氯乙烯材料等, TPO 市场份额将不断扩大, 消费量快速增长。

我国是全球 TPE 重要的消费市场, 2003 年消费量约为 260kt, 其中主要是苯乙烯和丁二烯嵌段共聚物(SBS)。随着我国近年来汽车工业爆炸式增长, TPO 类热塑弹性体的应用将迅猛增加, 预计未来几年我国 TPE 的消费年均增长率约为 12% 以上。我国成为全球 TPE 需求增长最快的国家之一, 而且尤其是以汽车为中心的应用市场将保持年均 15% ~ 20% 的高速增长。

据美国弗里多尼亚(Freedonia)公司的最新研究报告显示, 未来五年全球热塑性弹性体(TPEs)市场需求将以年均 6% 的速度快速增长, 到 2013 年该市场需求总量将达到 4200kt/a。未来五年, TPEs 中热塑性硫化橡胶的需求增速最为强劲, 年均增速将达到 10.5%, 到 2013

年, 该市场需求将达到 389kt/a; 热塑性聚烯烃的需求将以年均 6.6% 的速度增长, 到 2013 年, 市场需求将达到 850kt/a; 年均增速排名第三和第四的是共聚多酯弹性体和热塑性聚氨酯, 分别达到 6.3% 和 6.1%; 而占据 TPE 市场最大份额的苯乙烯嵌段共聚物(SBCs)的需求增速最慢。尽管如此, SBCs 仍将保持需求第一的位置, 到 2013 年, 全球 SBCs 市场需求将达到 2000kt/a, 接近于所有 TPE 需求的一半。2008 年, 中国约占据全球 SBC 需求的 42%。2008 ~ 2013 年, 中国新增 TPE 需求将占到全球新增需求的 42%。

该报告称, 汽车工业是全球最大的 TPEs 终端市场, 到 2013 年, 汽车工业将消费 1200kt/a 的 TPEs, 约占该市场总额的 29%。一些发达国家包括加拿大的 TPEs 需求将出现强劲增长, 因为预期这些国家的汽车工业将健康复苏, 但美国、日本和西欧的需求增速将滞后于全球平均水平。

TPE 现已成为广泛替代传统橡胶和部分塑料制品的用途广泛和极具发展前景的新型材料, 尤其随着我国汽车工业快速发展, 需要大量进口 TPE 满足国内市场需求, 因此今后国内要加大 TPE 开发与产业化, 紧跟国际发展潮流。未来我国 TPE 应重点关注以下几点: 开发茂金属催化剂合成的新型 TPE; 加快动态硫化技术和纳米复合材料技术产业化和推广应用; 从再利用、轻量化和高性能的角度考虑, 未来 TPE 的最大市场是汽车材料, 因此要推进汽车工业需要的 TPE 国产化进程; 加大 TPE 改性和与其他树脂并用技术开发, 提升 TPE 材料性能; 研究新型 TPE 配方, 加工助剂使用、加工设备和加工工艺。

## 1.3 热塑性弹性体的特点及应用

### 1.3.1 热塑性弹性体在加工应用上的特点

热塑性弹性体在加工应用上的特点:

- (1) 可用标准的热塑性塑料加工设备和工艺进行加工成型, 如挤出、注射、吹塑等。
- (2) 不需硫化, 可制备生产橡胶制品, 减少硫化工序, 节约投资, 能耗低, 工艺简单、加工周期缩短, 生产效率提高, 加工费用低。
- (3) 边角废料可回收使用, 节省资源, 也对环境保护有利。
- (4) 由于在高温下易软化, 所制产品的使用温度有一定限制。

### 1.3.2 热塑性弹性体的优点

热塑性弹性体的优点表现在:

- (1) 可用一般的热塑性塑料成型机加工, 不需要特殊的加工设备。
- (2) 生产效率大幅提高。可直接用橡胶注塑机硫化, 时间由原来的 20min 左右, 缩短到 1min 以内; 由于需要的硫化时间很短, 因此已可用挤出机直接硫化, 生产效率大幅提高。
- (3) 易于回收利用, 降低成本。生产过程中产生的废料(逸出毛边、挤出废胶)和最终出现的废品, 可以直接返回再利用; 用过的 TPE 旧品可以简单再生之后回收利用, 减少环境污染, 扩大再生资源来源。
- (4) 节能。热塑性弹性体大多不需要硫化或硫化时间很短, 可以有效节约能源。以高压软管生产能耗为例: 橡胶为 188MJ/kg, TPE 为 144MJ/kg, 可节能达 25% 以上。



(5)应用领域更广。由于 TPE 兼具橡胶和塑料的优点，为橡胶工业开辟了新的应用领域。

(6)可用于塑料的增强、增韧改性。自补强性大，配方简化，配合剂对聚合物的影响制约小，质量性能更易掌握。但 TPE 的耐热性不如橡胶，随着温度上升而物性下降幅度较大，因而适用范围受到限制。同时，压缩变形、弹性回复、耐久性等同橡胶相比较差，价格上也往往高于同类橡胶。尽管如此，TPE 的优点仍十分突出，各种新型的 TPE 产品也不断开发出来。作为一种节能环保的橡胶新型原料，发展前景十分看好。

### 1.3.3 热塑性弹性体的缺点和不足

热塑性弹性体的缺点和不足：

- (1)加工前干燥；
- (2)要求成批生产；
- (3)在给定温度下热塑性弹性体熔融，高于该温度时就不能使用，即使是短时间也不行；
- (4)低硬度热塑性弹性体品种数量有限。

### 1.3.4 热塑性弹性体的应用

由于热塑性弹性体的这些优缺点，决定了它们的应用领域，包括在胶鞋、黏合剂、汽车零部件、电线电缆、胶管、涂料、挤出制品、掺合剂等方面的大量使用，在橡胶制品方面除了不适于制造充气轮胎外，非胎制品已有不少可以取代，如汽车部件、部分橡胶机械制品，此外包括建筑、电绝缘、食品和饮料包装以及医疗卫生等多方面的应用。

主要 TPE 的应用领域及用途见表 1-5。

表 1-5 主要 TPE 的使用范围及用途

	TPS	TPO	T-PVC	TPU	TPEE	TPAE
汽车	表面材料、软管、气囊外层、PP 改性的保险杠缓冲器	护板、缓冲胶囊、导气管、内表皮材料、玻璃嵌条槽、密封带、气囊外层、齿轮护罩	密封带、轴封、通风管外层覆盖胶	防护罩类、弹性减震夹套、轴封类、仪表板、防滑链	防护罩	停车场电缆外层护罩
家电、弱电	电线电缆、插销类、保护膜	软管、轴封类、鞋后跟、电线电缆护套	电线电缆、胶管、防护层、轴封类	电线电缆	齿轮类、胶管、防护层、轴封类、缓冲垫、成卷柔软电线	消音齿轮、电线包覆层、键盘护套
工业制品	轴封类、旋钮、胶垫、园艺胶管、工业用车脚轮	带、工具手柄	通风管、吸引胶管、园艺胶管	胶管、软管带、滚筒、照相机手柄	胶管，软管	
土木建筑	改性沥青、包装带、滚筒、地板材料	防水片、防水胶垫、密封圈	防水片、密封垫、密封圈、胶垫	薄板、薄膜	桥梁用缓冲材料	