

热塑性弹性体

孟跃中 邱廷模 王拴紧 肖 敏 赵敬东 著



科学出版社

热塑性弹性体

孟跃中 邱廷模 王拴紧
肖敏 赵敬东 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

热塑性弹性体是一种兼具橡胶和热塑性塑料特性的材料。热塑性弹性体的种类繁多,本书系统介绍了聚氨酯类、聚烯烃类、苯乙烯类、聚氯乙烯类、聚酯类、聚酰胺类等热塑性弹性体,并且详细介绍其合成原料、生产工艺、性能,以及其应用和发展趋势。

本书可供高分子材料等专业的高校师生,以及从事相关领域的生产技术人员和科研工作者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

热塑性弹性体/孟跃中等著. —北京:科学出版社,2018.5

ISBN 978-7-03-057338-4

I. ①热… II. ①孟… III. ①热塑性—弹性体 IV. ①TQ334

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第093285号

责任编辑:郭勇斌 肖 雷 / 责任校对:樊雅琼
责任印制:张克忠 / 封面设计:蔡美宇

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

艺堂印刷(天津)有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年5月第一版 开本:720×1000 1/16

2018年5月第一次印刷 印张:17

字数:333 000

定价:75.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

热塑性弹性体 (TPE)，俗称人造橡胶或合成橡胶。其产品不但具备传统交联硫化橡胶的高弹性、耐老化性、耐油性等优异性能，而且具备普通塑料加工方便、加工方式广的特点，可采用注塑、挤出、吹塑等加工方式生产；并且水口边角粉碎后可直接二次使用，既简化加工过程，又降低加工成本。因此，热塑性弹性体已成为取代传统橡胶的最新材料，其环保、无毒、手感舒适、外观精美，使产品更具创意和人性化，是一种新型合成材料和环保材料。

热塑性弹性体发展迅速，种类繁多，目前已发展到 30 多个品种。从 1938 年德国拜耳 (Bayer) 公司最早发现聚氨酯类 TPE，到 20 世纪 70 年代美国、日本和欧洲各国开始批量生产烯烃类 TPE 以来，技术不断创新，新的 TPE 品种不断涌现，构成了当今 TPE 的庞大体系，使橡胶工业与塑料工业的结合向前迈进了一大步。由于 TPE 应用领域的不断拓展，各类产品对 TPE 性能的要求越来越高，为改善 TPE 在应用中存在的缺陷，近年来围绕 TPE 合成与加工技术的改性研究十分活跃，主要包括：填充、共混、增容、嵌段聚合、化学接枝、交联、互穿聚合物网络 (IPN) 等改性技术。

本书在总结大量国内外相关材料的基础上，系统介绍了聚氨酯类、聚烯烃类、苯乙烯类、聚氯乙烯类、聚酯类、聚酰胺类等各类热塑性弹性体的合成与生产、加工与改性及其结构与性能的关系，此外列举了各类 TPE 主要的生产厂家、牌号及其性能。本书内容偏向于理论基础和实际应用，同时也包含近年来 TPE 研究的最新进展，适合作为相关职业技术学校的教材使用，同时也可供各类相关专业人员参考。

感谢陈冬东、李臻、李萍和李文星在本书编写和审稿中的辛勤工作，感谢盛嘉伦橡塑 (深圳) 股份有限公司的支持和帮助。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。

鉴于作者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

作 者

2017 年 4 月

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 热塑性弹性体的分类与性能	5
1.3 热塑性弹性体的主要应用	7
1.4 热塑性弹性体的发展前景	9
参考文献	10
2 聚氨酯类热塑性弹性体	11
2.1 概述	11
2.2 聚氨酯类热塑性弹性体的生产原料和工艺	13
2.3 聚氨酯类热塑性弹性体的具体分类及主要性能	19
2.4 聚氨酯类热塑性弹性体的性能和结构的关系	23
2.5 聚氨酯类热塑性弹性体的主要应用和加工方法	34
2.6 聚氨酯类热塑性弹性体的主要生产厂家及牌号	38
2.7 聚氨酯类热塑性弹性体的发展趋势	40
参考文献	46
3 聚烯烃类热塑性弹性体	48
3.1 概述	48
3.2 聚烯烃类热塑性弹性体的分类与生产工艺	51
3.3 聚烯烃类热塑性弹性体的结构与性能	63
3.4 聚烯烃类热塑性弹性体的性质与主要应用	94
3.5 聚烯烃类热塑性弹性体的工业生产与加工方法	98
3.6 聚烯烃类热塑性弹性体的生产商和产品商标	107
3.7 聚烯烃类热塑性弹性体的发展趋势	109
参考文献	112

4	苯乙烯类热塑性弹性体	115
4.1	概述	115
4.2	苯乙烯类热塑性弹性体的生产工艺	119
4.3	苯乙烯类热塑性弹性体的分类与主要性能	126
4.4	苯乙烯类热塑性弹性体的结构与性能	131
4.5	苯乙烯类热塑性弹性体的应用及典型配方	149
4.6	苯乙烯类热塑性弹性体的主要生产厂家和牌号	158
4.7	苯乙烯类热塑性弹性体的发展趋势	161
	参考文献	161
5	聚氯乙烯类热塑性弹性体	163
5.1	概述	163
5.2	聚氯乙烯类热塑性弹性体生产原料和工艺	165
5.3	聚氯乙烯类热塑性弹性体的分类及主要性能	172
5.4	聚氯乙烯类热塑性弹性体结构与性能的关系	174
5.5	聚氯乙烯类热塑性弹性体的应用及加工技术	181
5.6	聚氯乙烯类热塑性弹性体的主要牌号和生产厂家	183
5.7	聚氯乙烯类热塑性弹性体的发展趋势	184
	参考文献	185
6	聚酯类热塑性弹性体	186
6.1	概述	186
6.2	聚酯类热塑性弹性体的生产工艺	188
6.3	聚酯类热塑性弹性体的分类	190
6.4	聚酯类热塑性弹性体的结构与性能	190
6.5	聚酯类热塑性弹性体的应用	196
6.6	聚酯类热塑性弹性体的主要生产厂家和牌号	200
6.7	聚酯类热塑性弹性体的发展趋势	202
	参考文献	202
7	聚酰胺类热塑性弹性体	204
7.1	概述	204
7.2	聚酰胺类热塑性弹性体的生产原料和工艺	205

7.3 聚酰胺类热塑性弹性体的主要性能·····	210
7.4 聚酰胺类热塑性弹性体的分子结构与性能的关系·····	212
7.5 聚酰胺类热塑性弹性体的应用·····	212
7.6 聚酰胺类热塑性弹性体的主要牌号和生产厂家·····	213
7.7 聚酰胺类热塑性弹性体的发展趋势·····	214
参考文献·····	215
8 其他类型的热塑性弹性体 ·····	216
8.1 有机硅热塑性弹性体·····	216
8.2 胶粉基热塑性弹性体·····	226
8.3 生物降解热塑性弹性体·····	233
参考文献·····	257

1 绪 论

1.1 引 言

轮胎、胶管和密封件等是必不可少的橡胶制品。这些橡胶制品通过在生胶中添加补强填充剂、硫化剂、硫化促进剂、防老剂等加工助剂混炼，将所得混炼胶经过预成型后加热硫化等多道工序制成，在制造过程中需要很多的劳动力和能源。另外，由于进行的是三维硫化，所以边角料难以循环利用。因此，研制同热塑性树脂一样可以进行一次成型加工的橡胶变得非常现实。1960年，杜邦公司[2015年，杜邦公司（DuPont Company）与陶氏化学公司（The Dow Chemical Company）合并为陶氏杜邦公司（DowDuPont Company）]推出的聚合物既具有塑料的加工性，又具有橡胶的高弹性。其后不断开发上市类似的橡胶/树脂并用的各种结构的产品。最初这些聚合物被称为热塑性橡胶，现在统一称为热塑性弹性体。热塑性弹性体被定义为“一种在常温下具有与硫化橡胶性质相似、温度升高后与热塑性树脂性质相同，可进行成型或再成型的聚合物或聚合物并用物制成的弹性体”^[1]。

热塑性弹性体是一种兼具橡胶和热塑性塑料特性的材料，在室温下显示橡胶特性，在高温下又能塑化成型。因此，就加工而言，它是一种塑料，可像热塑性塑料那样快速、有效、经济地加工成制品；就性质而言，它又是一种橡胶，具有类似于橡胶的力学性能及使用性能。因此，热塑性弹性体在塑料和橡胶之间架起了一座桥梁，它是继天然橡胶（nature rubber, NR）、合成橡胶之后的所谓第三代橡胶^[2, 3]。

1.1.1 热塑性弹性体发展概况

自1960年杜邦公司推出第一代热塑性弹性体——聚氨酯类热塑性弹性体（thermoplastic polyurethane elastomer, TPE）以来，热塑性弹性体已经发展到第四代，全世界共混型TPE的品种已达20多个系列100多个品种。1980年，全球TPE消费量不过30万t，1990年增至65万t，从1995年开始超过100万t，2000年达到150万t，2003年实际消耗185万t，2005年为200万t，2010年为230万t^[4, 5]，2015年TPE年消费量已经达到了419万t。TPE的研发历史情况如表1-1所示^[2]。

表 1-1 TPE 的研发历史情况^[2]

年份	开发制造商	TPE 的种类	制造方法
1960	杜邦公司、拜耳公司	聚氨酯类 TPE	加成聚合反应
1965	壳牌化学公司	嵌段共聚物	锂系活性聚合
1967	三菱化学公司、孟山都公司	聚氯乙烯类 TPE	部分交联掺混
1972	永耐驰公司	聚烯烃类 TPE	V 系齐格勒催化, 三元乙丙橡胶 (EPDM) 与聚丙烯 (PP) 掺混
1972	杜邦公司	聚酯类 TPE	缩聚反应
1972	壳牌化学公司	苯乙烯类 TRE	加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 TRE (SBS)
1974	日本合成橡胶公司	1,2 聚丁二烯	Co 系齐格勒催化, 溶液聚合
1981	孟山都公司	动态硫化类 TPO	EPDM/PP 动态硫化
1982	阿托化学公司	聚酰胺类 TPE	缩聚反应
1985	孟山都公司	耐油性动态硫化类 TPO	NBR/PP 动态硫化
1987	大金工业公司	氟系 TPE	碘系自由基聚合
1988	壳牌化学公司、旭化成工业公司	引入官能团的苯乙烯类 TRE	—

(1) 聚氨酯类热塑性弹性体的发展

聚氨酯类热塑性弹性体是最早商业化的弹性体, 最早开展相关研究工作的是 I. G. Farbenindustrie 公司[现为拜耳(Bayer)公司]的 Otto Bayer 和他的同事们(1937 年)。开始的研究目标是为了改进聚酰胺合成纤维的性能, 后来, 杜邦公司和英国帝国化学工业 (ICI) 公司发现了聚氨酯的弹性。20 世纪 40 年代, 聚氨酯投入工业化生产, 当时称为“I-橡胶”, 但性能很差, 人们认为是由于弹性体网络不规则造成的。后来拜耳公司开发出了注册为 Vulkollan 的聚酯型聚氨酯。杜邦公司开发了聚醚型聚氨酯, 商品名为 Adiprene。然而这些聚氨酯弹性体并非真正意义上的 TPU, 因为它们的熔点高于氨酯键的分解温度。

后来采用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (methylene diphenyl diisocyanate, MDI) 作为原料后, TPU 的产品性能取得重大突破。1958 年, 百路驰 (BFGoodrich) 公司的 Schollenberger 制得了 TPU, 此前, 杜邦公司宣布生产了一种以 MDI 为原料的聚氨酯弹性纤维 Lycra。20 世纪 60 年代初期, 美国的百路驰公司开发了 Estane、Mobay Texin 和 Upjohn Pellethane 三种产品; 在欧洲, 也有由拜耳公司和 Elastogran 公司[现为巴斯夫 (BASF) 公司]生产的 Desmopan 和 Elastollan^[6]。

(2) 聚烯烃类热塑性弹性体的发展

20 世纪 70 年代初, 杜邦公司将聚丙烯 (polypropylene, PP) 树脂与非硫化的乙丙橡胶直接机械共混制得热塑性弹性体, 称聚烯烃类热塑性弹性体 (olefinic thermoplastic elastomer, TPO)。W. K. Fischer 采用 A. S. Gessler 于 1963 年提出的动态硫化法制备了部分硫化的三元乙丙橡胶 (ethylene-propylene terpolymer, EPDM)

与聚丙烯的共混物, 由美国永耐驰 (Uniroyal) 公司建厂生产。20 世纪 70 年代末, 美国孟山都 (Monsanto) 公司的 A. Y. Coran 等利用动态硫化法制备了动态全硫化的 EPDM 与聚丙烯的共混物, 即热塑性硫化橡胶 (thermoplastic vulcanizate, TPV)。它在相态上是完全交联的 EPDM 颗粒分散于聚丙烯基体中。这是在组成、结构上与前两种方法不同的另一种共混体系, 1984 年实现工业生产。由热塑性聚烯烃发展为热塑性硫化橡胶是聚烯烃类热塑性弹性体制备技术的重大进展, 不仅适用于三元乙丙橡胶-聚烯烃组成的 TPV, 也适用于其他橡胶-树脂共混体系。1985 年, 孟山都公司又成功地以丁腈橡胶和聚丙烯为主要原料, 通过增容技术共混制备出动态全硫化热塑性丁腈橡胶。增容技术的开发与应用, 突破了只有溶解度参数相近或表面能差值小的两聚合物共混才能获得性能优良的共混材料的传统观念, 大大地促进了热塑性硫化橡胶共混材料的发展。接枝型聚烯烃类热塑性弹性体是通过化学接枝法使两种聚合物反应成接枝共聚物。例如, 乙丙橡胶与聚氯乙烯接枝共聚物, 美国胡克 (Hooker) 化学公司于 1981 年建成生产, 其抗冲击性能优于聚氯乙烯^[3]。

(3) 苯乙烯类热塑性弹性体的发展

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物热塑性弹性体 (styrene butadiene styrene block copolymer, SBS) 产品工业化生产始于 20 世纪 60 年代。1963 年美国菲利普斯 (Philips) 公司首次用偶联法生产出线型 SBS 共聚物, 商品名为 Solprene。1965 年美国壳牌 (Shell) 化学公司采用阴离子聚合技术以三步顺序加料法开发出同类产品并实现工业化生产, 商品名 Kraton D。1967 年菲利普斯公司开发出星型 (或放射型) SBS 产品, 1972 年美国壳牌化学公司又开发出 SBS 的加氢产品苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物热塑性弹性体 (styrene ethylene butylene styrene block copolymer, SEBS)。1973 年, 菲利普斯公司推出了星型 SBS 产品^[7]。1980 年, 风驰通 (Firestone) 公司推出商品名为 Streon 的 SBS 产品, 该产品的苯乙烯含量为 43%, 产品有较高的熔融指数, 主要用于塑料改性和热熔黏合。随后, 日本的旭化成 (Asahi Kasei) 工业公司、意大利的埃尼 (Eni) 公司、比利时的石油化工 (Petrochim) 公司等也相继开发出 SBS 产品。

(4) 聚氯乙烯类热塑性弹性体的发展

1926 年, 美国百路驰公司的 Waldo Semon 合成了聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 并在美国申请了专利, 继而开发了利用加入各种助剂塑化 PVC 的方法, 使它成为更柔韧更易加工的材料并很快得到广泛的应用。后来, 增塑 PVC 由百路驰公司以商品名 Koroseal 商业化。

聚氯乙烯类热塑性弹性体 (thermoplastic polyvinyl chloride, TPVC) 从 1967 年由日本三菱化学公司、美国孟山都公司以 Sunprene 的商品名开发问世以来, 许多 PVC 生产厂家竞相以不同方式投入生产, 20 世纪 70~80 年代在日本盛极一时。

1980年前后又相继扩及美国、欧洲及世界其他地区^[8]。

(5) 聚酰胺类热塑性弹性体的发展

聚酰胺类热塑性弹性体 (thermoplastic polyamide elastomer, TPAE) 由德国希斯 (Hüls) 公司于 1979 年率先开发成功, 并实现商品化生产。后来, 美国普强 (Upjohn) 公司、法国阿托化学 (Ato Chimie) 公司、瑞士艾姆斯 (Emser) 公司、日本酰胺公司、日本油墨化学工业公司等相继推出了不同牌号的 TPAE 产品^[9]。

1.1.2 热塑性弹性体需求量与发展因素

全球热塑性弹性体产品需求量见表 1-2。从表 1-2 可以看出, 苯乙烯类热塑性弹性体 (styrenic thermoplastic elastomer, TPS) 仍是热塑性弹性体的主要品种, 但是, 由于在很多领域已趋于饱和, TPS 的需求增速将会低于平均水平。而 TPV 的需求很强劲, 成为增长最快的品种之一。汽车市场的回暖也会增加对聚烯烃类热塑性弹性体的需求, 但仅主要应用于保险杠等成熟的产品。

表 1-2 全球热塑性弹性体产品需求量^[10] (单位: kt)

产品类别	2003 年	2008 年	2013 年	2008~2013 年增速
苯乙烯类 TPE (TPS)	112.4	157.3	200.0	4.9%
聚烯烃类 TPE (TPO)	43.5	61.7	85.0	6.6%
聚氨酯类 TPE (TPU)	29	42.8	57.5	6.1%
热塑性硫化橡胶 (TPV)	15.8	23.6	38.9	10.5%
聚酯类 TPE (TPEE)	11.6	15.4	20.9	6.3%
其他类热塑性弹性体	9.8	12.7	17.7	6.9%
合计	222.1	313.5	420.0	—

在国内, 目前影响热塑性弹性体发展的各种因素如下。

(1) 影响行业发展的有利因素

随着我国环境保护立法、执法的日益严格, 热塑性弹性体所具有的优点逐步转化为产品的市场优势和成本优势, 推动其对天然橡胶和传统热固性橡胶的替代, 直接推动行业的发展。随着消费升级和产品技术更新, 多个消费品行业对产品环保要求日益严格。以汽车工业为例, 全球汽车工业已经对整车可回收性提出要求, 强制性标准的实施, 引导热塑性弹性体替代热固性橡胶材料。欧盟、日本和美国分别颁布了《2000/53/EC 报废汽车回收指令》《汽车循环利用法》等相关法规, 对整车回收率提出了明确标准, 要求汽车厂商必须负责对报废车辆的材料进行再生利用和适当处理。相关标准的实施, 下游行业的快速增长和热塑性弹性体使用范围的不断扩大, 都有效推动了产品需求的增加。

(2) 影响行业发展的不利因素

热塑性弹性体受原材料价格波动的影响较大,原油价格的波动将会通过产业链层层传导最终影响产品成本。同时,随着经济全球化的不断深入发展,跨国石化巨头加快了在亚太地区设立生产基地的步伐,随着其在国内市场运作经验的积累,以及生产和运营成本的日趋合理,其产品具有很强的竞争优势,存在较大的降价空间。这将对国内生产企业占据的中低端市场形成较大的竞争压力,从而进一步加剧我国热塑性弹性体行业的竞争程度^[10, 11]。

1.2 热塑性弹性体的分类与性能

自开发出 SBS 后至今已经开发出了许多种 TPE。这些 TPE 是通过各种嵌段聚合物、接枝聚合物、含离子键的聚合物等合成或橡胶/树脂共混而制得的。

由于橡胶/树脂共混涉及很多方面,所以有许多分类法,最常用的是根据硬链段的化学组成进行分类的。通常选择转变温度 (T_g) 或熔化温度 (T_m) 比常温高得多(通常 100°C 以上)的通用热塑性树脂作为硬链段。其主要有聚苯乙烯 (Polystyrene, PS)、聚烯烃[聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (polyethylene, PE)]、聚氯乙烯 (PVC)、聚氨酯 (polyurethane, PU)、聚酯[聚对苯二甲酸丁二酯 (polybutylene terephthalate, PBT)]、聚酰胺 (polyamide, PA) 等。因此,以这些树脂作为硬链段的 TPE 可分别分类为苯乙烯类 TPE (TPS)、聚烯烃类 TPE (TPO)、聚氯乙烯类 TPE (TPVC)、聚氨酯类 TPE (TPU)、聚酯类 TPE (TPEE)、聚酰胺类 TPE (TPAE) 等。根据其硬链段的品种可以在相当大的程度上决定由这些聚合物合成的 TPE 的力学性能、耐热性和耐油性等基本物理性能。

目前工业化生产的 TPE 按制备工艺进行分类^[12],如图 1-1 所示。

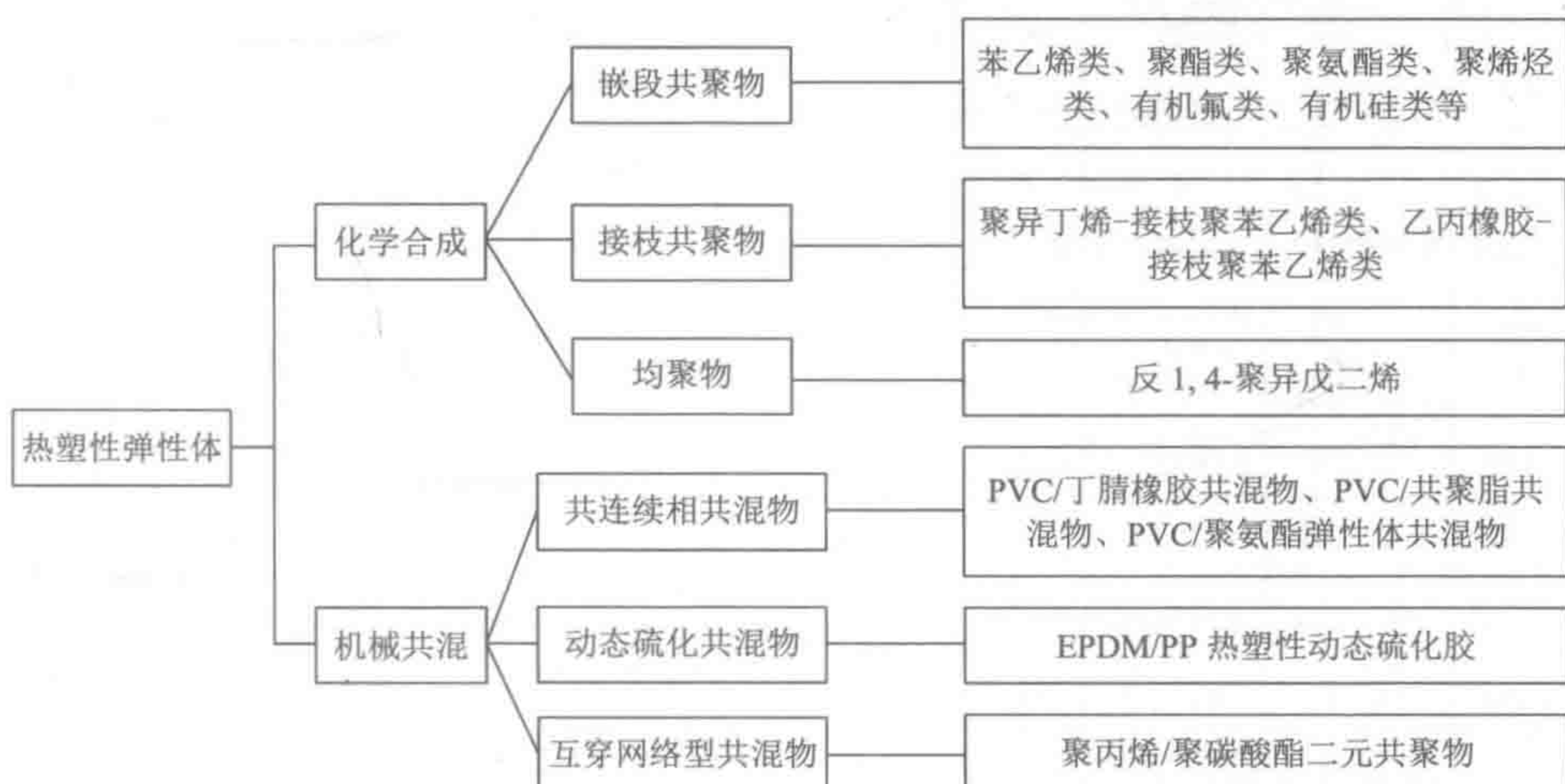


图 1-1 TPE 分类示意图

日本工业标准 JISK6418 中整理了 ISO18064-2003 的 TPE 的命名。表 1-3 将主要的 TPE 原来广泛采用的分类和命名与新制定的 JIS 规定的分类和命名作了比较。

表 1-3 主要的 TPE 的新旧分类和命名^[1]

TPE 的种类	旧命名 (在本书中使用)		新命名 (JISK6418)	
	命名	详情实例	命名	详情实例
苯乙烯类 TPE	TPS	SBS、SIS、SEBS、SEPS 及这些 TPE 与 PP 的化合物等	TPS	SBS、SIS、SEBS、SEPS 等
聚烯烃类 TPE	TPO	PP/EPM 简单共混物、PP/EPDM 动态硫化胶(TPV)、R-TPO 等	TPO	PP/EPM 简单共混物和 R-TPO[TPO-(EPM+PP)]等
聚氯乙烯类 TPE	TPVC	PVC/增塑剂、PVC/NBR 等	—	为下述的其他 TPE(TPZ)之一, TPZ-(NBR+PVC)等
聚氨酯类 TPE	TPU	醚类 TPU、酯类 TPU、碳酸酯类 TPU	TPU	醚类(TPU-ARET、TPU-ALET)、酯类(TPUARES、TPU-ALES)、碳酸酯类(TPU-ARCE)等
聚酯类 TPE	TPEE	醚类 TPEE、酯类 TPEE	TPC	醚类(TPC-ET)、酯类(TPC-ES)等
聚酰胺类 TPE	TPAE	醚类 TPAE、酯类 TPAE	TPA	醚类(TPA-ET)、酯类(TPA-ES)等
热塑性橡胶交联弹性体 (动态硫化型 TPE)	—	动态硫化型 TPE(TPV)被列入以 TPO 为基料的上述 TPE 的任何一类	—	TPV-(EPDM+PP)、TPV-(NBR+PP)、TPV-(ACM+PA)等
其他 TPE	—	氯化 PE (CM 或 CPE)、有机氟类 TPE、顺式 1,2-聚丁二烯(顺式 1,2-BR 或顺式 1,2-PB)等	—	上述 TPZ-(NBR+PVC)或 TPZ-(PE-C)、TPZ-(含氟聚合物)、TPZ-(顺式 1,2-BR)等

由表 1-4 可知, TPS 与橡胶最相似。这可能是与软链段性质有关, 因为硬链段与软链段的相分离明确, 很少会相互渗入到它相中。从耐热性方面看, 属于工程塑料类的 TPE (TPEE、TPAE、TPU) 和以 PP 或氟树脂作为硬链段的 TPO、有机氟类 TPE 的耐热性优异; 从耐油性方面考虑, 工程塑料类 TPE、有机氟类 TPE 和 TPVC 较好。

表 1-4 具有代表性的 TPE 的主要特性^[1]

TPE 的名称 (命名)	苯乙烯类 TPE (TPS)	聚烯烃类 TPE (TPO)	聚氯乙烯类 TPE (TPVC)	聚氨酯类 TPE (TPU)	聚酯类 TPE (TPEE)	聚酰胺类 TPE (TPAE)	1,2-BR 类	有机氟类 TPE
受约束形式	凝固相	晶相	晶相	氢键晶相	晶相	氢键晶相	晶相	晶相
硬链段	聚苯乙烯 (PS)	聚丙烯(PP)	聚氯乙烯 (PVC)	聚氨酯	芳族聚酯	聚酰胺	顺式 1,2-BR	氟树脂
软链段	BR 或 IR, 或者其他氢化物	EPM 或 EPDM	PVC/增塑剂或橡胶	聚酯或聚醚	聚醚或聚酯	聚酯或聚醚	非晶 BR	氟橡胶
邵氏硬度	30A~70A	60A~95A	40A~70A	80A~80D	90A~70D	40D~65D	30D~50D	60~70(JIS)
抗拉强度 /MPa	9.8~34.3	2.9~18.6	9.8~19.6	29.4~49	25.5~39.2	11.8~34.3	6.4~12.7	2.0~11.8
断裂伸长率 /%	500~1200	200~600	400~500	300~800	350~450	200~400	670~750	650~1000
回弹性/%	45~75	40~60	30~70	30~70	60~70	60~70	—	10
密度/(g/cm ³)	0.91~0.95	0.88	1.2~1.3	1.1~1.25	1.17~1.25	1.01	0.90~0.91	1.89
耐磨性	△	×	△	◎	△	○	△	○

续表

TPE 的名称 (命名)	苯乙烯类 TPE (TPS)	聚烯烃类 TPE (TPO)	聚氯乙烯类 TPE (TPVC)	聚氨酯类 TPE (TPU)	聚酯类 TPE (TPEE)	聚酰胺类 TPE (TPAE)	1,2-BR 类	有机氟类 TPE
耐屈挠性 (室温)	○	△	○	○	◎	◎	○	○
耐热性/℃	约 80	约 120	约 100	约 100	约 140	约 100	60~80	约 120
耐油性	×	△	○	◎	◎	◎	×	◎
耐候性	×	○	△~○	△~○	△	○	×	◎
脆化温度/℃	<-70	<-70	-50~-30	<-70	<-70	<-70	-40~-35	~-10

注：表中×、△、○、◎分别表示差、较差、良好、优

1.3 热塑性弹性体的主要应用

在汽车工业，TPU 可用于生产导向套、轴封、轴承、变速杆连接护套、垫圈、垫片、密封垫、门窗封条、液压管、椅背拉手等。以玻璃纤维增强的 TPU 具有良好的刚性和抗冲击性，可用于制作汽车保险杠等大型部件。在制鞋业，TPU 在旅游鞋、运动鞋及运动制品中应用较多。近年来，许多易加工新品种被开发出来，如适合双色成型、能增加透明性、高流动、高回收和可提高加工生产效率的 TPU，扩大了其在制鞋领域的应用。在纺织行业，TPU 可制成氨纶切片，通过熔融纺丝生产细旦熔纺氨纶。在制管行业，TPU 通过挤出成型，可制成不同类型的管子。特别是在气动管、消防水龙带的制造上具有很大的优势。在薄膜与片材的生产方面，TPU 可制成厚度从几微米到几毫米的各种颜色的产品。TPU 薄膜具有良好的抗穿刺性、抗撕裂性、弹性和黏合性，广泛用于织物层合、食品传送、油品贮存等领域。

在其他领域，TPU 已部分取代丁腈橡胶生产密封圈；部分取代 PVC、PE 生产电线电缆；取代浇注型聚氨酯类弹性体生产电梯轮和滑板车轮；聚醚型 TPU 特别适合制造海洋漂浮电缆的护套；在石油化工领域用作润滑油、油类和溶剂等产品的包装容器；在航空航天领域可用于制作燃料缸、软油箱、气象探测气球等；在医疗卫生领域，可利用其良好的生物相容性和血液相容性制作医用导管、薄膜、片材、异型件等。另外，用其制备的透明胶管可广泛应用于农业灌溉、食品输送等领域。

TPO 具有热塑性弹性体的一般特性，如耐热性、耐寒性优异，使用温度范围宽广，耐候性、耐老化性良好；但耐油性、耐压缩变形和耐磨耗等性能差。由于原料易得、价廉，加工又简便，应用十分广泛。主要用于制造保险杠、挡泥板、方向盘、垫板等；对耐热、耐环境性要求高的电线电缆的绝缘层和护套；胶管、输送带、胶布和模压制品等；医疗器械、家用电器、文化用品及包装薄膜等。

TPO 在汽车中的应用涉及近百种零部件,国外汽车配件已基本采用 TPO 替代橡胶制品,日本目前汽车保险杠 80%采用 EPDM/PP 制造,在西欧也有 60%左右汽车保险杠采用 EPDM/PP 材料制备。2010 年我国汽车工业对 EPDM/PP 需求量达到 4.9 万 t 左右。除汽车工业外,电线电缆业是 TPO 应用的又一重要领域,随着我国通信事业迅速发展,对电线电缆质量和数量提出了更高的要求,原有的电线电缆生产工艺逐步淘汰。在家用电器领域中,TPO 的应用市场潜力较大,2010 年汽车以外工业消费 TPO 约为 2.8 万 t^[4]。

新的 SEBS 和 SEPS (styrene isoprene propylene styrene block copolymer) 有着良好的充模性和再生性,更适于制造复杂的部件。主要目标是代替有毒性的 PVC,制造玩具、包装、医疗器械配件、赛车轮胎和建筑材料,特别是与人体健康密切相关的领域,如医用部件、软质玩具及与 TPU 竞争用于制造奶嘴、医用导管和键盘衬垫等产品。

TPS 在美国主要用作路面的沥青改性剂和胶黏剂,二者合计占整个 TPS 应用的 2/3 以上。由于意大利和西班牙的制鞋业非常发达,在欧盟,鞋类用量占到了 TPS 应用的 40%,沥青改性剂同美国一样占 30%左右。日本使用 TPS 的大部分是聚合物改性剂,占据了 1/3 以上,其次胶黏剂和沥青改性剂各占 1/4。中国制鞋业发达,年产量达 80 亿双,占全球产量 60%,因此 TPS 的 2/3 用于制鞋业。近年,中国 TPS 在沥青改性剂和建筑防水材料方面也得到快速发展,现已分别达到 12% 以上。热熔压敏胶也大量使用 SIS (styrene isoprene styrene block copolymer),用量占其产量的 1/3^[5]。

TPEE 的耐压性能、蠕变性能、螺旋回弹性、耐化学性能和低燃料渗透性优异,可用于汽车安全气囊壳体、发动机进气管、传动轴防尘罩、燃料蒸汽管、液压管、充气管、气制动管、堵盖、密封盖等产品。TPEE 具有良好的耐热性、弹性、蠕变性能和绝缘性能及优异的手感,是汽车天线和手机天线的最佳选择。用于天线,可以减少信号接收损失;还可应用于电缆和光缆挤出系列产品,尤其适用于直接与铜接触的产品。高硬度 TPEE 产品可以用于电子器件和玩具的齿轮、机械手、通信设备等方面。比如,CD/DVD 的滑轨部分、便携摄像机的内部件等。产品具有良好的形状稳定性、耐磨性和低噪声等性能^[3, 13]。

TPVC 可视为 PVC 的改性品和橡胶的代用品,主要用其制造胶管、胶板、胶布及部分胶件。目前,70%以上消耗在汽车领域,如汽车的方向盘、雨刷条等。其他用途方面,电线约占 15%,建筑防水胶片占 10%左右。近年来,又扩展到家电、园艺、工业及日用作业雨衣等方面。目前,市场上大量销售的 TPVC 主要是 PVC 与丁腈橡胶 (nitrile butadiene rubber, NBR)、改性 PVC 与交联 NBR 的共混物,现已成为橡胶与塑料共混最成功的典型产品,美国、日本、加拿大、德国等的 NBR 生产厂家皆有大量生产,在工业上已单独形成了 PVC/NBR 材料。PVC 与其他聚

合材料的共混物,如 PVC/EPDM、PVC/PU、PVC/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的共混物及 PVC 与乙烯、丙烯酸酯的接枝物等,也都相继问世并投入生产。目前,我国生产使用的 TPVC 以 PVC/NBR 和 PVC/EVA 共混的形式居多,除个别商品共混料外,大多由橡胶加工厂自行掺混。20 世纪 90 年代人们开始研究 HPVC,目前只有少量生产供应。TPVC 大量用于制造电线电缆护套、油罐、胶管、胶版、胶布等橡胶制品,已部分取代了氯丁橡胶(chloroprene rubber, CR)和 NBR 及 NR、丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber, SBR),效果甚佳,用量逐年增加。

1.4 热塑性弹性体的发展前景

TPE 作为一种新型的弹性体材料,兼具有橡胶、塑料双重性能,在取代部分橡胶同时也改性了塑料:①具有柔软的质感和可调整的物性、硬度,适宜多种加工工艺且具有环保优势;②为创新产品、增加价值、引领市场潮流提供了巨大的发挥空间。

当然, TPE 也存在不足:①TPE 的耐热性不如橡胶,随着温度上升其物性下降幅度较大,因而适用范围受到限制;②压缩变形、回弹性、耐久性等同橡胶相比较差;③价格上往往高于同类橡胶。

目前, TPE 的研发正向着高新技术的方向发展。除茂金属催化的 TPO、加氢的 SBS 和 SIS、环氧化 TPE 等已经产业化之外,离子交联聚合 TPE、液晶性 TPE 等也已进入工业化实用阶段;砷化 TPE、含三嗪 TPE 等现已取得重大进展。道依茨(DDE)公司与普立万(PolyOne)公司正在研发以茂金属为基础的烯烃新材料,瑞翁(Zeon)公司与美国先进弹性体系统(AES)公司合作开发耐高温 TPV,苏威工程聚合物公司与 TRS 公司一起提供更适用于汽车用的 TPV。GLS 与巴斯夫公司研制开发软触摸应用的 TPE 及与其结合的硬基材。尤其是生物分解性 TPE 已成为近年来攻关的热门话题。

TPE 今后的开发方向是:①茂金属催化的新 TPE;②电子射线、放射线后交联的高性能 TPE;③异种材料复合成型及发泡成型技术;④TPE 混合物的再生活化技术;⑤配方设计技术;⑥用 TPE 作增溶剂制出新的聚合物共混物和聚合物合金(Alchemy)等。TPE 作为一种节能环保的橡胶新型原料,发展前景十分广阔^[13]。

国际市场调研机构大视野研究公司近日发布研究报告预测,2022 年亚太地区 TPE 市场有望达到 78.2 亿美元。该报告预计,未来 5 年,汽车部件依然是带动该市场增长的关键因素。环保监管机构推行通过提高燃油效率减少碳排放的措施,迫使各大汽车原始设备制造商在各种组件中用塑料来替代金属和合金。而消费者对高性能、轻型乘用车的偏爱也不断上升。这些因素使汽车制造对 TPE 的耗用量增加。与热固性塑料相比, TPE 表现出设计灵活性强、制造成本降低、加工用时

短的优点,因此在应用消费方面得到广泛认可。由于建筑、汽车、消费品、电气电子行业的耗用量增长,TPE市场会呈现出极大的增长潜力。苯乙烯类热塑性弹性体(TPS)是主要的产品细分领域,占2014年TPE市场总量的53.2%。TPS广泛用于路面、屋顶、先进材料制造、鞋类、胶黏剂和密封剂等领域。

中国、印度、印度尼西亚和泰国的建筑支出持续上升,势必会推动预测期内SBC的市场增长。大视野研究公司报告指出,2014年亚太地区TPE市场需求为162.31万t,预计2022年将达244.71万t,2015~2022年的复合年增长率为5.3%。TPV将成为增长最快的产品细分领域,2015~2022年的复合年增长率约为7.4%。2015~2022年,印度TPE市场需求的复合年增长率将是亚太地区最高的,有望达到5.6%。印度政府促进国内制造业(包括汽车、电子产品和建筑材料)的措施会大力推动该领域市场增长。

参 考 文 献

- [1] 李汉堂. 热塑性弹性体的现状和未来展望[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(3): 48-56.
- [2] 王德禧. 热塑性弹性体的现状和发展[J]. 塑料, 2004, 33(2): 46-52.
- [3] 胡水仙, 陈建华, 白子文. 热塑性弹性体(TPE)简述(上)[J]. 山西化工, 2014, 34(3): 39-43.
- [4] 钱伯章. 国内外热塑性弹性体市场与产品开发进展[J]. 化工新型材料, 2011, (S2): 61-75.
- [5] 于清溪. 热塑性弹性体的发展(一)[J]. 橡胶科技, 2006, (8): 3-5.
- [6] 霍尔登, 莱格, 夸克, 等. 热塑性弹性体[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [7] 王德充. 苯乙烯类热塑性弹性体国外现状和发展趋势[J]. 石化技术, 1998, (3): 173-181.
- [8] 于清溪. 热塑性弹性体的发展(三)[J]. 橡胶科技, 2006, (10): 10-12.
- [9] 余庆彦, 田洪池, 韩吉彬, 等. 热塑性弹性体的研究与产业化进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(2): 24-32.
- [10] 田洪池, 蒿文朋, 刘晓平, 等. 热塑性弹性体行业竞争现状、技术创新和发展趋势[J]. 中国橡胶, 2014, 30(24): 11-15.
- [11] 朱永茂. 2013~2014年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业, 2015, 43(3): 1-40.
- [12] 刘丛丛, 伍社毛, 张立群. 热塑性弹性体的研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(8): 17-21.
- [13] 白子文, 胡水仙, 陈建华. 热塑性弹性体(TPE)简述(下)[J]. 山西化工, 2014, 34(3): 29-33.