

RESUXING
TANXINGTI
SHOU CE

[美] B.M.沃克 编

热塑性弹性体手册

化学工业出版社

热塑性弹性体手册

[美] B. M. 沃 克 编

朱绍忠 梁源修 贺云翠 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是美国于1979年出版的第一本这类著作,主编B. M. 沃克博士从事材料工程与塑料的研究开发工作多年,其余10位作者亦是这方面工作的专家。

本书比较系统、详尽地汇编了美国生产的聚烯烃、苯乙烯与丁二烯或异戊二烯的嵌段共聚物、聚酯和聚氨酯四大类热塑性弹性体以及乙烯醋酸乙烯酯、离子型聚合物等新型热塑性弹性体的技术资料,阐述了组成、性能、加工方法和用途,分析了市场需求、改进方向和发展远景。是一本具有一定深度的实用工具书。可供从事橡胶与塑料加工以及热塑性弹性体生产、科研、使用部门的技术人员参考,也可供高等院校高分子专业(包括加工)师生参考。

本书由朱绍忠、梁源修、贺云翠分头执笔翻译,朱绍忠校订。

Handbook of Thermoplastic Elastomers

Benjamin M. Walker

Van Nostrand Reinhold Ltd., N. Y., 1979

热塑性弹性体手册

[美]B. M. 沃克 编

朱绍忠 梁源修 贺云翠 译

责任编辑:张玉崑

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168^{1/32}印张11字数297千字印数1—7,610

1984年8月北京第1版1984年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3606定价1.40元

前 言

一些被称之为热塑性弹性体 (TPEs) 的新型橡胶得到了推广应用, 这是最近几年来取得的令人鼓舞的进展。这些材料具有传统橡胶的性能, 但又和传统橡胶有所区别, 它们不需要硫化。同时, 热塑性弹性体具有塑料的特点, 容易用注射成型或挤出成型等熔融加工技术进行成型加工。

热塑性弹性体正在许多应用领域内代替传统橡胶, 其经济上的利益和日益增长的商业价值, 使许多制品设计工程师和加工者产生了极大兴趣。尽管如此, 许多潜在的用户一直难于得到关于如何选择和使用现有热塑性弹性体的充分资料或指南。虽然可以从发表的文章中和热塑性弹性体厂家那里得到一些资料, 但是直到现在还没有一种关于各类热塑性弹性体的具有一定深度的简明适用的资料。

本手册的目的就是提供这样一种关于热塑性弹性体的基础资料, 在其选择和使用方面给以详细指导。本手册的服务对象是对使用这种橡胶感兴趣的各类人员, 包括产品设计者、产品使用者、配料员和操作者, 使他们了解如何利用模压、挤出或其他成型方法把热塑性弹性体加工成实用制品。本手册对于想了解热塑性弹性体与传统橡胶对比的人也有意义, 可以从中学了解热塑性弹性体用在什么地方能够得到利益, 以及其局限性是什么。

本手册各章作者都是精通本职业务的内行家, 他们工作的完整性和高水平值得称赞。我还要感谢他们在编写本书的两年里能够密切合作。各位作者和我本人都感谢有关出版物和提供资料的以及本书参考文献中未能提及的其他许多帮助过我们的人士。

我要特别感谢 Van Nostrand Reinhold 出版公司编辑部, 包括 Ashak M. Rawji、Alberta Gordon 以及 Patricia Mansfield, 在辑成本书过程中, 他们都给予了积极有力的指导。

B.M. 沃克

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 生产统计	1
1.3 热塑性弹性体与传统橡胶的比较	1
1.4 未来市场	2
1.5 各章内容	3
1.6 各章内容的交叉	4
1.7 新型热塑性弹性体	4
第二章 聚烯烃热塑性弹性体	5
2.1 引言	5
2.1.1 尤尼罗伊尔公司的 TPR [®]	6
2.1.2 杜邦公司的 Somel [®]	10
2.1.3 古德里奇公司的 Telcar [®]	13
2.1.4 联合化学公司的 EI Polymer [®]	14
2.1.5 赫格里斯公司的 Profax [®]	17
2.2 性能	19
2.2.1 机械性能	20
2.2.2 热性能	22
2.2.3 老化性能	35
2.2.4 动态性能	39
2.2.5 化学性能	41
2.2.6 电性能	51
2.3 成型加工	51
2.3.1 流变学	53
2.3.2 注射成型	57

2.3.3	挤出成型	62
2.3.4	压延成型	64
2.3.5	吹塑成型	65
2.3.6	发泡成型	65
2.3.7	热成型	66
2.3.8	压缩成型	66
2.4	应用	66
2.4.1	汽车	67
2.4.2	电线电缆	68
2.4.3	其他	69
	参考文献	70
第三章	嵌段聚合物	73
3.1	引言	73
3.2	结构和组成	73
3.2.1	结构	73
3.2.2	单体比	75
3.2.3	分子量	76
3.2.4	线型和支化聚合物	77
3.3	聚合物的品种	78
3.4	纯聚合物的性能	83
3.4.1	机械性能	83
3.4.2	热性能	84
3.4.3	耐环境和耐化学品性能	84
3.4.4	电性能	84
3.4.5	透气性能	84
3.4.6	粘度和流变性能	84
3.5	配合	88
3.5.1	概述	88
3.5.2	增塑剂	88
3.5.3	填料	89
3.5.4	树脂和塑料添加剂	90
3.5.5	与其他橡胶的并用	91
3.5.6	稳定剂	92

3.5.7 其他添加剂	93
3.6 加工	93
3.6.1 混合	93
3.6.2 溶液混合	94
3.6.3 熔融混炼	95
3.6.4 干法混合	96
3.6.5 挤出成型	97
3.6.6 成型加工	97
3.6.7 封合与接合	98
3.7 应用	98
3.8 市售嵌段聚合物TPEs的性能	102
参考文献	103
第四章 聚酯热塑性弹性体	104
4.1 引言	104
4.1.1 化学	105
4.1.2 Hytrel的品级与牌号	106
4.2 机械性能	108
4.2.1 硬度与弹性	108
4.2.2 抗张性能	111
4.2.3 弯曲模量与刚性模量	113
4.2.4 压缩性能	113
4.2.5 压缩永久变形	113
4.2.6 拉伸蠕变性能	114
4.2.7 冲击强度	117
4.2.8 耐磨耗性能	117
4.2.9 动力学性能	119
4.3 电性能	122
4.4 耐环境与化学品性能	124
4.4.1 耐热性	124
4.4.2 耐寒性	124
4.4.3 耐候性	124
4.4.4 耐微生物性	124
4.4.5 耐辐射性	125

4.4.6	耐化学品、油与溶剂性	128
4.4.7	耐热油性	130
4.4.8	透油性	130
4.4.9	透气性	133
4.4.10	耐老化性	133
4.5	特种Hytrel热塑性弹性体	150
4.5.1	Hytrel 10MS	150
4.5.2	阻燃性能与燃烧产物	151
4.5.3	Hytrel 5555HS	152
4.5.4	Hytrel HTG-4450	154
4.5.5	Hytrel用增塑剂	161
4.5.6	Hytrel与软质PVC的并用	162
4.6	Hytrel的流变加工性能	172
4.6.1	熔融流变性能	172
4.6.2	处理与干燥	172
4.6.3	回收 Hytrel的用法	174
4.6.4	颜料的使用	175
4.6.5	安全措施	176
4.6.6	废料的利用	177
4.7	Hytrel 的成型加工	178
4.7.1	注射成型	178
4.7.2	挤出成型	184
4.7.3	熔融浇注成型	196
4.7.4	旋转成型	197
4.7.5	吹塑成型	197
4.7.6	焊接	198
4.7.7	接合和粘结	199
4.8	产品用途	207
4.8.1	液压软管	207
4.8.2	轮胎	209
4.8.3	提升阀	210
4.8.4	挠性联轴节	210
4.8.5	保护垫圈	211

4.8.6	传动带	211
4.8.7	管夹	212
4.8.8	履带与传送带	212
4.8.9	其他用途	215
	参考文献	217
第五章	热塑性聚氨酯弹性体	219
5.1	引言	219
5.2	化学	220
5.2.1	性能改变	220
5.2.2	水分的影响	220
5.2.3	毒性	221
5.3	性能	221
5.3.1	硬度	221
5.3.2	曲挠性	221
5.3.3	抗张应力-应变	221
5.3.4	后硫化	222
5.3.5	比重	226
5.3.6	抗撕裂性	226
5.3.7	压缩永久变形	226
5.3.8	耐磨耗性	226
5.3.9	供应厂商	227
5.3.10	压缩应力	227
5.3.11	低温的影响	228
5.3.12	各种应用条件下的稳定性	228
5.3.13	电性能	235
5.3.14	粘度	235
5.3.15	耐化学品与溶剂性能	236
5.4	成型加工	240
5.4.1	注射成型	240
5.4.2	干燥的重要性	240
5.4.3	设计原则	241
5.4.4	收缩性	241
5.4.5	成型原则	241

5.4.6	注射成型中的不正常现象和解决措施	242
5.4.7	清理	243
5.4.8	回收料的利用	243
5.4.9	挤出成型	244
5.4.10	螺杆设计	244
5.4.11	加工温度范围	245
5.4.12	口模设计	245
5.4.13	挤出成型中的不正常现象和解决措施	245
5.4.14	清理	246
5.4.15	其他熔融加工技术	246
5.4.16	润滑剂	246
5.4.17	着色剂	247
5.4.18	性能恢复	247
5.5	热塑性聚氨脂的应用	247
5.6	各种热塑性聚氨酯性能的对比	248
	参考文献	248
第六章	发展中的热塑性弹性体	249
6.1	引言	249
6.2	乙烯共聚物	250
6.2.1	乙烯醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)	250
6.2.2	乙烯-丙烯酸乙酯共聚物	254
6.3	离子型热塑性弹性体	254
6.3.1	羧酸酯离子型弹性体	254
6.3.2	含硫离子型弹性体	258
6.4	热塑性聚烯烃——Vistaflex热塑性弹性体	262
6.4.1	物理性能	262
6.4.2	加工	264
6.4.3	耐环境性能	265
6.4.4	应用	267
6.5	以聚硅氧烷为基础的热塑性弹性体	267
6.5.1	聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物	268
6.5.2	二甲基硅氧烷和双酚 A 碳酸酯的交替嵌段聚合物	270
6.5.3	聚砜-聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物	272

6.5.4 聚硅氧烷-聚乙烯共混物	272
6.6 热塑性1,2-聚丁二烯	276
6.6.1 物理性能	277
6.6.2 化学性能	278
6.6.3 成型加工	280
6.6.4 可能的用途	280
参考文献	282
第七章 特种用途的热塑性弹性体	284
7.1 引言	284
7.1.1 热塑性弹性体上市	284
7.1.2 热塑性弹性体相对于传统弹性体和软质塑料的预期增长	285
7.1.3 特种“非标准”热塑性弹性体的潜在需求	286
7.2 研制中的特种产品	288
7.2.1 研制热塑性弹性体胶料的程序	288
7.2.2 关键的混炼配料与助剂	290
7.2.3 混炼方法	292
7.3 热塑性弹性体的改性	295
7.3.1 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙 烯嵌段共聚物	295
7.3.2 苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物 (Kraton G)	296
7.3.3 聚烯烃橡胶与塑料的共混胶料——TPR、Somel、 Telcar、Vistaflex、Prolastic	297
7.3.4 热塑性聚氨酯	298
7.3.5 其他热塑性弹性体	299
7.4 小结	301
第八章 边缘材料	302
8.1 概述	302
8.2 离子型聚合物	303
8.2.1 化学性质	303
8.2.2 一般性能	303
8.2.3 几个突出的性能	303
8.2.4 弹性体性能	303

8.1和8.2两节的参考文献	304
8.3 反式-1,4-聚异戊二烯	305
8.3.1 化学性质	305
8.3.2 加工成型	306
8.3.3 硫化	306
8.3.4 用途	306
8.3和8.4节的参考文献	307
第九章 市场、用途与今后的改进	308
9.1 引言	308
9.2 热塑性弹性体的现有用途和市场	309
9.2.1 弹性体市场	310
9.2.2 具体用途——制鞋	313
9.2.3 具体用途——粘合剂	316
9.2.4 具体用途——抗冲击改性剂	318
9.3 热塑性弹性体和与之竞争的其他材料之间成本与性能的比较	319
9.4 汽车制造方面的用途——热塑性弹性体与普通橡胶的对比	323
9.4.1 成本比较	328
9.4.2 竞争比较举例	328
9.4.3 比较小结	330
9.4.4 热塑性弹性体与普通橡胶的成型加工对比	330
9.5 热塑性弹性体的测试	331
9.5.1 一般测试须知	332
9.5.2 特殊汽车功能测试	332
9.5.3 冲击变形测试	332
9.5.4 挠垂度测试	334
9.6 热塑性弹性体的改进方向	335
9.6.1 对未来热塑性弹性体的要求	336
9.6.2 压缩永久变形	336
9.6.3 扩大使用温度范围	337
9.6.4 改善加工性能	337

9.6.5 阻燃性能	338
9.6.6 耐气候性能	338
9.6.7 应力-应变性能	338
9.7 热塑性弹性体的未来	339
参考文献	340

第一章 绪 论

Harry S. Katz

公共事业研究公司 (Utility Research Co.)

Montclair, New Jersey

Benjamin M. Walker博士

沃克联合工程公司 (Walker Engineering Associates)

Madison, Connecticut

1.1 概 述

橡胶制品——如橡胶织物涂层——是 Charles Macintosh 于 1823 年在苏格兰的 Glasgow 首先制造的。现代橡胶工业始于 1838 年，当时固特异发现橡胶可以用硫黄硫化，硫化橡胶弹性高，不再有粘附性。此后，天然橡胶胶料配方有了很大改进和发展。各种合成橡胶也发展起来。现在，已经有了各种类型的天然橡胶和合成橡胶，它们可以经过配合以满足各种橡胶最终制品的要求。

1.2 生产统计

橡胶具有独特性能，例如可以拉伸，还能迅速恢复到原来形状，因此在许多应用中被优先选用，并且常常是只有它才能使用。所以，橡胶生产取得了如表 1-1 所示的持续高速发展，这是不足为怪的。这方面更详细的统计资料和讨论见第九章。

1.3 热塑性弹性体与传统橡胶的比较

热塑性弹性体 (TPE, ①) 具有与硫化橡胶相似的性能，近几年

① 原书中有时采用 TPE，两者均可。——译注

来得到不断发展和应用。传统橡胶,无论是天然橡胶还是合成橡胶,都有一个共同特点,即硫化过程中生成热固性交联结构,重新加热到原来成型温度不能软化或熔融。所以,废品、主流道胶和分流道胶都不能再次成型加工。相反,热塑性弹性体加热到成型温度可以

表 1-1 美国特种和通用弹性体消费量^① (长吨)

	1966	1969	1973	1974	1978
传统硫化橡胶	2,203,110	2,629,312	3,160,637	3,079,050	3,860,831
热塑性弹性体	7,370	17,720	57,240	65,000	98,400
合计	2,210,480	2,647,032	3,217,877	3,144,050	3,959,231
热塑性弹性体占总量比例, %	0.33	0.67	1.78	2.07	2.49

① 引自Rubber World, February, 1975, P. 43。完整数据见第九章表9-2。

再次软化,废品和边角料可以重新成型加工。此外,热塑成型工艺(如注射成型和吹塑成型)比硫化橡胶常用的压缩成型或传递成型速度快、周期短。而且,热塑性弹性体在挤出成型中的挤出速度也比传统橡胶快,其所需后硫化设备投资很少。热塑性弹性体可以使用真空成型、吹塑成型等传统橡胶不能使用的方法加工,还可以用作热熔粘结剂。

1.4 未来市场

因为热塑性弹性体比传统橡胶具有诸多优点,故一直以很高增长率发展是意料之中的。尽管热塑性弹性体目前在美国弹性体总消费量中所占比例很小,但其增长率却比硫化橡胶快得多(见表1-1)。当设计师和工程师对热塑性弹性体的优点更加了解和找到比硫化橡胶更能得利的应用时,热塑性弹性体的相对重要性和增长速度大概还会增加。有关经济和销售方面的更详细讨论见第九章。

1.5 各章内容

本手册共分九章，第二章到第五章详细叙述和讨论了目前已经工业化的四种类型热塑性弹性体，并列出了有关数据。第二章介绍了几家公司生产的聚烯烃热塑性弹性体，包括尤尼罗伊尔公司 (Uniroyal Inc.) 的TPR，杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours & Company) 的Somel，古德里奇公司 (B. F. Goodrich Co.) 的Telcar，联合化学公司 (Allied Chemical Corporation) 的ET Polymer，以及赫格里斯公司 (Hercules Incorporated) 的Profax，详细叙述它们的实用性能、成型加工和应用数据。第三章内容是苯乙烯与丁二烯、异戊二烯共聚生成的嵌段共聚型热塑性弹性体，包括菲利浦石油公司 (Phillips Petroleum Co.) 的Solprene、壳牌化学公司 (Shell Chemical Co.) 的Kraton和Elexar。第四章详细介绍杜邦公司生产的聚酯型热塑性弹性体 Hytrel 的性能和应用。第五章介绍聚酯型和聚醚型聚氨酯热塑性弹性体，主要生产厂家是尤尼罗伊尔公司 (Roylar)、古德里奇公司 (Estane)、莫贝化学公司 (Mobay Chemical Corp.) (Texin)、厄普约翰公司 (Upjohn Co.) (Pellethane)、美国氰胺公司 (American Cyanamid Co.) (Cyanoprene) 以及虎克化学品和塑料公司 (Hooker Chemicals & Plastics Corp.) (Rucothane)。能迅速溶于溶剂并可作为流延薄膜和涂层等应用的热塑性弹性体，是壳牌公司、古德里奇公司、虎克公司、奎因公司 (K. J. Quinn) 和尤尼罗伊尔公司生产的。

热塑性弹性体正在迅速发展，新型原料不断出现。第六章叙述某些正在工业化的新型热塑性弹性体，它们的重要性将不断增长。

尽管现有热塑性弹性体具备多种性能，应用不断增长，但还有待于进一步改进这些热塑性弹性体，使之具有特定用途所需之最佳性能。第七章讨论能满足特定用途之热塑性弹性体的配合方法。

第八章讨论两种边缘热塑性弹性体。关于本书应包括哪些材料，曾做了某些主观决定。这里涉及的边缘材料，乃非正常分类的热塑性弹性体，但是其某些牌号和类型确实具有热塑性弹性体的性

质。所以，从完整性考虑还是把它们收入了，并且列出了进一步了解每种材料的参考文献。

最后，第九章全面讨论热塑性弹性体的目前应用和市场，以及应用加工中取得成功的某些准则。另外，也简单地讨论了热塑性弹性体的发展前景，以及能够提高其未来地位的必要改进措施。

1.6 各章内容的交叉

许多章节中都有其他章节中出现过的某些资料。为使作者把他撰写的内容写成独立篇章，应当认为这种交叉或重复是必要的。

1.7 新型热塑性弹性体

各种集会和会议上有关本题目的技术论文在不断增多，投入市场的热塑性弹性体在迅速增长，由此可以清楚地看出热塑性弹性体具有巨大潜力。在本书成文之前若干月，出现了汽巴-嘉基公司瑞恩塑料分公司 (Ren Plastics, a division of Ciba-Geigy Corp.) 生产的 Ren-Flex 系列配合物产品广告，以及美国蒙特爱迪生公司 (Montedison USA Inc.) 生产的 Dutral 系列聚烯烃热塑性弹性体广告。最近又有报道说，壳牌化学公司打算增加 Kraton 热塑性橡胶的生产，把俄亥俄州马里塔的热塑性弹性体产量从 1 亿磅/年增加到 2 亿磅/年。此外，阿克伦大学聚合物科学研究院 (Akron Institute of Polymer Science) 已经收到该院历史上最大一笔研究补助金，国家科学基金会拨款 256,700 美元资助继续研究热塑性弹性体。以上情况表明了热塑性弹性体不断发展的前景。

我们希望读者将会发现，本书是了解热塑性弹性体的有用参考资料和入门指导。