

热塑性弹性体

上海橡胶工业制品研究所 主编
复旦大学高分子教研组

上海科学技术文献出版社

热塑性弹性体

上海橡胶工业制品研究所 主编
复旦大学高分子教研组

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 7.75 字数 198,000

1980年7月第1版 1980年7月第1次印刷

印数: 1—3,400

书号: 15192·94 定价: 1.00元

《科技新书目》164-113

前 言

自从 1965 年美国 Shell 公司公布了热塑性橡胶以来,这种介于橡胶和塑料之间的材料,受到了各方面的关注,由于它无需硫化,可以象热塑性塑料那样地进行加工,因此不但可以改变橡胶行业体力劳动笨重的面貌,而且还能节省能源,提高生产效率。尽管目前其性能还存在一些问题,但在国外由于近年来石油危机、能源短缺等原因,对它的需求量正在逐年增长,国内也已在研制中。为了适应四个现代化的需要,加快科研步伐,也为了使广大从事橡胶工业的人员对这类新型的弹性体材料有所了解,我们特约请复旦大学高分子教研组和上海橡胶制品研究所的同志主编了本书。

本书中收集了国外有关苯乙烯、聚酯、聚烯烃、聚氨酯等各类热塑性弹性体的合成、性能和应用等方面的文章,同时结合目前国内实际情况,内容偏重于苯乙烯型(即 SBS 或 SIS 型)热塑性弹性体,特别偏重于阴离子聚合的理论和实践方面的内容。

限于水平,本书在选题、内容、编辑等方面尚存在不少不足之处,欢迎读者批评指教。

本书在编审过程中承虞永鑫、谢世杰等同志大力协助,特此致谢。

上海科技文献出版社

1979.9

目 录

1. 热塑性弹性体	1
2. 嵌段共聚物	12
3. 星型热塑性弹性体的合成	21
4. 嵌段聚合物及多相聚合物体系的结构与性能——对其现状及潜力的 点看法	24
5. 热塑性弹性体	39
6. 聚酯醚共聚弹性体的新发展	48
7. 嵌段聚酯弹性体的形态学特性	55
8. 嵌段聚酯热塑性弹性体	58
9. 橡胶状聚酯醚嵌段共聚物的性能与酯链段的结构和含量的关系	61
10. 热塑性聚酯弹性体 Arnitel	67
11. 热塑性聚氨酯弹性体	68
12. 以 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯为基础的氨基甲酸酯热塑性弹性体的组 成对其相状态的影响	76
13. 聚烯烃类热塑性弹性体	83
14. 三元乙丙胶和特戊内酯的接枝共聚物——一种新型的热塑性弹性体	89
15. 热塑性弹性体——1, 2-聚丁二烯“JSRRB”	95
16. 反式聚异戊二烯橡胶	105
17. 丁基橡胶和聚乙烯接枝而成的热塑性弹性体	107
18. 热塑性橡胶与其他塑料共混时的应用	113
19. 星型嵌段共聚物在胶粘剂中的应用	117

热塑性弹性体

延与弘次*, 竹村泰彦*, 原田都弘*

绪 言

到目前为止, 橡胶工业还是一种能量和人力耗费很大的工业。这种倾向还在继续着, 对此提出了各种解决的办法。粉末和液体橡胶等新材料的相继出现, 就是以节省人力、能量和资源为目的的。本文拟就这类新材料之一——热塑性弹性体的最新论题为中心作一归纳。

关于热塑性弹性体的定义可作各种不同的解释。其中最通俗的说法是: 它是一种在常温下能显示橡胶弹性, 在高温下又能塑化成型的材料。

基于这种观点, 要成为热塑性弹性体必须具备下列条件: 也就是说, 聚合物链的一部分或全部是一种能显示橡胶弹性的组份, 并且其分子内部存在着在常温下能形成相当于分子间交联的约束成份, 这种约束成份的聚集体起着分子间交联及补强的作用。另一个十分必要的条件, 就是在高温下约束成份的聚集体会熔融或熔化而呈现出塑性。基于上述考虑, 按照约束成份的形式分类, 如图 1 所

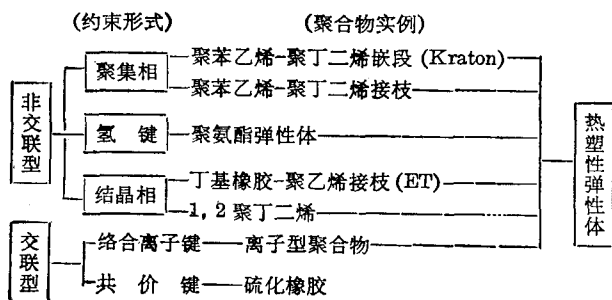


图 1 按约束形式分类^[1]

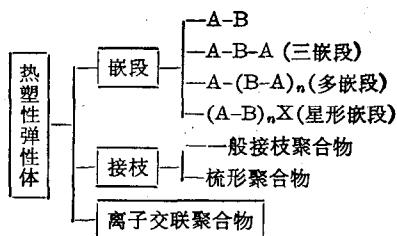


图 2 按聚合物结构分类

示^[1]。由于看了其中的聚合物实例就能判断出约束成份的具体形式, 故在此不作详细的说明。此外, 热塑性弹性体也可按照聚合物的结构进行分类, 如图 2 所示。因限于篇幅, 要按图 2 的分类对所有的结构都作详细的叙述是不可能的, 详细的可参阅下面各节中列举的综论和报道。本文仅仅就我们感兴趣的方面以及一些应该值得注意的材料作一概述。

嵌段共聚物

合成方法

合成嵌段聚合物的方法分阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合、缩合聚合和加成聚合。

阴离子聚合法大多是利用碱金属催化剂的活性进行合成的。根据所使用的是单官能团催化剂, 双官能团催化剂还是偶联剂, 就有可能合成如图 2 所示的各种类型的嵌段聚合物。有关这方面的详细内容已经汇总成很多的综论和报道^[2~11], 可供参考。

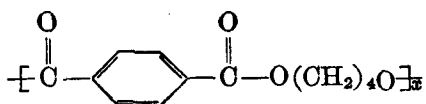
* 日本合成橡胶有限公司东京研究所。

采用配位阴离子聚合来合成嵌段聚合物的方法也在进行试验,如采用三氯化钛(TiCl_3)/有机铝催化剂(AlR_3)使丙烯聚合后,再选择适当的反应速率,并加入适量的乙烯,丙烯来合成聚(丙烯)-聚(乙烯-丙烯)-聚(丙烯)嵌段聚合物^[12],或者在 $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ 催化剂中加入二乙基锌使乙烯聚合,再用过氧化物使之产生自由基,引发第二种单体的聚合^[13]等方法。

用阳离子聚合法合成嵌段聚合物的例子比较少。三枝等^[14]用四氢呋喃(THF)和双氯甲基环氧丙烷(BOMO)作为单体,得到了BOMO-(无规的BOMO/THF)-THF嵌段聚合物。浅见等^[15]试用聚苯乙烯基双阴离子和聚四氢呋喃基阳离子反应来合成嵌段聚合物。山下等^[16]试用聚苯乙烯基双阴离子和二氧化碳气体反应得到双羧酸盐阴离子,然后再使它和聚四氢呋喃基阳离子反应来合成多嵌段的聚合物。

也有些不堪称做阳离子聚合的例子,如在聚环硫乙烷和聚环硫丙烷的混合物中加入氯化铝,然后利用聚合物分子链的互换反应来合成嵌段聚合物^[17]。此外,还曾报道过用氧氯化钒/萘做催化剂进行异丁基的自由基阳离子聚合的工作^[18],利用这种方法来合成嵌段聚合物的可能性虽很有意思,但其后的发展还未可预见。

1972年杜邦公司工业化生产的新型热塑性弹性体“Hytrel”,是用缩聚方法合成的嵌段共聚物。这种共聚物是以对苯二甲酸二甲酯、1,4-丁二醇、聚丁氧基二醇(M_n : 约1000)为原料,用熔融酯交换法来合成的^[19~21]。从合成方法推测,估计“Hytrel”的结构是以



为约束相, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$ 为橡胶相的嵌段共聚物。缩聚方法的特点是较容易导入各

种结构来充任约束相,如聚砜^[22]、聚酰胺^[23]、聚碳酸酯^[24]等。此外,Noshay等^[25]以羟端基的聚 α -甲基苯乙烯和二胺端基的聚二甲基硅氧烷合成了聚 α -甲基苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段聚合物。

用自由基聚合也能合成嵌段聚合物。例如在橡胶相中导入S-S^[26]、N-N^[27]、O-O^[28]键作为自由基聚合的引发剂,使乙烯基类单体聚合,形成约束相。另外,也报道了把功能性聚合物的端基如酰氯、异氰酸酯等转换成过氧化基团,然后以这种过氧化物作为引发剂使乙烯基类单体聚合来合成嵌段聚合物^[29~31]。虽然应用价值都比较大,但要得到规整的嵌段聚合物却是比较困难的。详情见综述^[32]。

在加成聚合中,较多的是利用异氰酸酯和活泼氢化合物(特别是含羟基化合物)的反应。也就是使起橡胶相作用的二醇和起约束相作用的二醇同时与二异氰酸酯反应形成氨基甲酸酯键的方法。作为橡胶相的可以是各种聚酯^[33]、聚醚^[33]、聚二烯二醇等。作为约束相的可以是各种芳香族^[33]、脂肪族^[33]的二醇、二胺等等。关于聚氨酯的合成及性能的介绍已在很多著作中^[35~38]报道过。

性质和用途

适当地选择构成嵌段聚合物的单体,使不相容的异种高分子链化学地结合在一起,可期待获得有趣的性能,对此已进行过很多的研究。根据粘弹性行为和电子显微镜等的观察,其结果清楚地显示了微细的层分离现象。有关嵌段聚合物的形态及性能研究已在很多综述和文献^[2, 39~54]中发表过。

为了使嵌段聚合物显示出热塑性弹性体的性质,较理想的是要使相容性差的聚合物形成嵌段,并且至少其两端应是约束相。典型商品是1965年壳牌化学公司报道的“Kraton”^[55],它是苯乙烯和丁二烯通过阴离子聚合得到的PST-PBD-PST*型的嵌段聚合

* PST——聚苯乙烯, PBD——聚丁二烯。

物。这种嵌段聚合物中的约束成份 PST 形成玻璃相,起交联点和补强剂的作用。其性能列于表 1 及图 3。由此可知,它在室温下具有类似硫化橡胶的性能,可作为不需硫化的注压成型或压出成型用的橡胶^[56]。但是,它是依靠 PST($T_g=82^\circ\text{C}$)^[57] 的玻璃相作为交联点的,所以就存在热变形性及耐油性的问题,同时,因橡胶相是二烯类聚合物,则又存在着耐臭氧性及耐候性的问题。因此,把它用于汽车轮胎等使用条件要求过份苛刻的场合是有困难的,一般只能用于体育用品、玩具、鞋底、家庭用品等方面。此外,利用其生胶强度高的特点还可用来做粘合剂、涂料、密封胶等等。

表 1 Kraton 的物理性能^[59]

	A	B	C
链段的分子量 ($\times 10^{-3}$)	10S-52B-	14S-74B-	20S-110B-
	10S	14S	20S
苯乙烯含量(重量%)	27.5	27.5	26.5
总分子量 ($\times 10^{-3}$)	73	102	150
100% 定伸强度 (公斤/厘米 ²) ⁽¹⁾	17	22.5	16
300% 定伸强度 (公斤/厘米 ²) ⁽¹⁾	21	30.2	21
500% 定伸强度 (公斤/厘米 ²) ⁽¹⁾	37.5	51.5	31
伸长率 (%) ⁽¹⁾	860	820	850
抗张强度(公斤/厘米 ²) ⁽¹⁾	277	285	253
硬度: 邵氏 A ⁽²⁾	65	71	61

(1) 拉伸速度 5 厘米/分。

(2) ASTM D2240-64T。

由三枝等^[14]合成的 THF-(无规 THF/BCMO)-BCMO 嵌段聚合物也具有热塑性弹性体的性质,塑化温度比 PST-PBD-PST 类型的嵌段聚合物高 20°C ,但是强度低,滞后大。

图 4 和表 2 分别列出了“Hytrel”的应力-应变曲线以及抗张强度和伸长率。由此可见,“Hytrel”与其他热塑料弹性体以及硫化橡胶比较,它的一个非常突出的特点是应力-应变曲线上升快,抗张强度高。关于这个

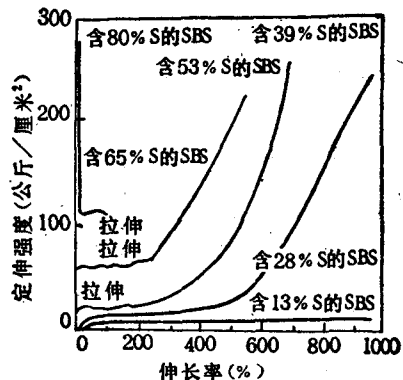


图 3 各种 PST-PBD-PST 嵌段共聚物的应力-应变曲线^[59]

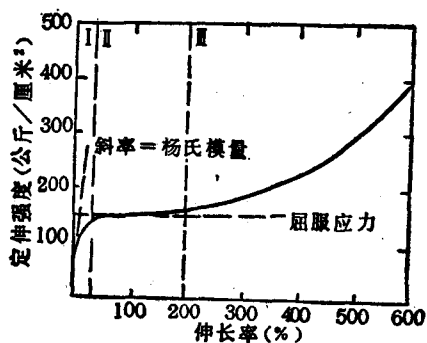


图 4 “Hytrel”的应力-应变曲线^[20]

表 2 Hytrel 的物理性能^[64]

硬度邵氏 A	92	97	100
邵氏 D	40	55	63
比重	1.17	1.20	1.22
抗张强度(公斤/厘米 ²)	350	420	455
断裂伸长率(%)	800	680	560
永久变形(%) (100% 伸长时)	18	38	50
100% 定伸强度(公斤/厘米 ²)	70	147	189
曲挠模量(公斤/厘米 ²)	490	2,100	3,500
压缩模量(公斤/厘米 ²)	518	875	1,400
撕裂强度 C 型(公斤/厘米)	125	151	134
NBS 指数	800	3,500	1,500
Bashore 回弹率(%)	62	53	42
罗斯曲挠试验 100% 割口增长(千次)	>300	>300	
De Mattia 曲挠试验(千次)	>200	>700	
抗张强度(公斤/厘米 ²)	546	1,400	3,500
悬臂梁式冲击值(米·公斤/厘米 ²) (24°C)	>0.42	>0.42	>0.42

现象, Cella^[201]作了如下的解说。就是说,从聚合物中约束相的重量分数和橡胶相中 T_g 之间的关系来看, T_g 是随约束相重量分数的增加而升高。这就意味着相离不完全,即有一部分约束相分散在橡胶相中,原因有以下两点:

1. 因为链短,不能结晶的约束相就多;
2. 即使是链长而有可能结晶的约束相,也有相当数量因为分子之间的纠缠和高的粘度而不能进入晶格。

正因为存在这种特征性的两相结构,就得到了特异的应力-应变曲线。在伸长率达到10%以前,抗张应力上升很快,这是破坏结晶相所需要用的力。其后直到伸长200%所表现出来的应力平坦部分表示发生了结晶基体的分散和取向,再接下去就是显示交联弹性体行为的区域。PST-PBD-PST嵌段聚合物在80°C~100°C即开始流动,而“Hytrel”在140°C~190°C才开始流动,所以作为PST-PBD-PST类型嵌段聚合物缺点之一的受热变形问题,在采用“Hytrel”后,可有所改进。“Hytrel”具有良好的耐水解性和耐油性,且熔融粘度低,能够低压成型,虽然室温下比较硬,但却有良好的耐寒性。可是因为没有合适的溶剂,只能作熔融涂层用。它可用于水压管、油压管、低压轮胎、管材、垫圈、电缆、护套等方面。

Shalaby^[281]及Menon等^[241]用前面提到过的聚酰胺、聚碳酸酯作为约束相,采用与“Hytrel”同样的方法合成了嵌段聚合物,但是用差动扫描量热计(DSC)测定其熔点的结果发现它有三个不同的熔点,由此推测,生成了A-B-A型和A-B型的聚合物。另外,Noshay等^[22]在分别合成了约束相和橡胶相的链节后,连接起来合成了聚砜-聚二甲基硅氧烷嵌段聚合物,根据其嵌段分子量和 T_g 的测定,表明它在远比PST-PBD类型嵌段的分子量(PBD的分子量:~50,000, PST的分子量:5,000~10,000)低的条件下,即能形

成约束相区域。Noshay等^[261]还用同样的方法合成了聚 α -甲基苯乙烯-聚二甲基硅氧烷嵌段聚合物,并测定了它的分子量和 T_g 。结论是相分离在很大程度上取决于两种链节的相容性和分子量。

在自由基聚合的场合,古川等^[27]研究了由大分子偶氮腈和乙烯基单体得到的嵌段聚合物的性质。这个聚合物具有两个转化点,一个是橡胶相(聚丙烯二醇)的转化点(-30°C),另一个是和乙烯基单体嵌段的转化点(20~120°C),这说明两个相是分离的。此外,从应力-应变曲线来看,它显示了热塑性弹性体的性质,但强度较低,尚有改进的余地。

在我们所了解的范围内,还没有看到用上述自由基聚合来合成性能完好的嵌段聚合物。

用加成聚合得到的聚氨酯弹性体,含有因氨基甲酸酯键而生成的氢键,会在常温下发生缔合。加热到170°C时这种缔合就解离了,所以能够作为热塑性弹性体来使用^[62]。一般说,热塑性聚氨酯弹性体的抗张强度、伸长率、抗撕强度、耐磨损性等都比较优良。但热老化、耐候性及耐水解性比较差。这方面已有很多性能研究报告,可参阅原文^[37, 88, 58~60]。

表3 典型的热塑性聚氨酯弹性体

制 造 厂	商 品 名	文 献
Mobay 化学公司	TEXIN	[89]
B. F. Goodrich 化学公司	ESTAN	[89]
Uniroyal 公司	ROYLAR	[89]
Upjohn 公司	PELLETHANE	[89]
Hooker 化学有限公司	RUCOTHANE	[89]
K. J. Quinn 公司	Q-THANE	[89]
Imperial 化学工业有限公司	DALTOMOLD	[90]

热塑性聚氨酯弹性体不仅用于垫圈、传动带、衬垫、管材等方面,最近引人注目的用途是诸如保险杠等汽车零件。

表3列有典型的热塑性聚氨酯弹性体的商品名称。

存在问题的改进及今后的方向

为了提高“Kraton”的耐候性，可用聚烯烃来替代嵌段聚合物中的聚二烯烃部分。这就是“Kraton G”。据推测这是氢化的聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯嵌段聚合物^[63~66]。由于中间的嵌段是类似乙丙橡胶的聚烯烃类橡胶，所以它的耐候性、耐臭氧性优良。但因为仍用聚苯乙烯作为约束相，所以热变形性和原来的“Kraton”没有很大的差别。

另外，由于在300°C热处理前后的凝胶渗透色谱(GPC)谱图没有变化，可以认为

它在高温时的耐分解性和抗氧化性是良好的^[63,64]。表4列有“Kraton G”的特性值。可以这样说，氢化的方法为以往的A-B-A型嵌段聚合物的发展提出了新的方向。已知的例子还有：苯乙烯-丁二烯无规共聚物(SBR)，聚丁二烯橡胶(BR)经氢化后也可制成热塑性弹性体^[67]。这是因为氢化而生成的结晶部分起了交联和补强剂的作用，这时影响性能的主要因素有分子量、结晶度、乙烯含量和苯乙烯含量等。在侧链含量10~20%，氢化度约40~80%的范围内，能显示热塑性弹性体的性质。分子量以20万~25万为宜。抗张强度可能达300~350公斤/厘米²^[67]。

表4 Kraton G的典型特性^[64]

	GX-7720 (一般用)	GX-7820 (高模量)	GX-7050 (非填充型)		GX-7720 (一般用)	GX-7820 (高模量)	GX-7050 (非填充型)
比重	1.21	1.16	0.907	Taber 摩耗 H-18 (毫升/1,000 转)	1.0	0.5	
熔融流动指数, 条件 G (克/10 分钟)	0.4	0.3	52	149°C 热老化一周以后	保持常温 下抗张强度 和伸长率 的100% ±10% 收缩率 5%以下 重量损失 1%以下	保持常温下 抗张强度的 100% ±10% 保持 常温下 伸长率的 70%±10% 收缩率5% 以下 重量损失 5%以下	
硬度 邵氏 A@23°C 邵氏 A@87°C 邵氏 D@23°C	60 80	84 83		38°C 臭氧中暴露 1,000 小时后 100pphm	保持常温 下抗张强度 和伸长率 的100% ±10%	保持常温下 抗张强度和 伸长率的 100%± 10%	
脆性温度(°C)	< -100	< -100	< -100	成型收缩率, 流动方向 (厘米/厘米)	0.015~ 0.020	0.010~ 0.015	
抗张强度(公斤/厘米 ²) @23°C @87°C	42~56 14~35	117~155 63	98~119	耐水、耐碱、耐酸性	优良	优良	
扯断伸长率(%) @23°C @87°C	600~800 200~500	500~750 500~750	700~900	罗斯挠曲试验, 100% 增长	>IMM	>IMM	
曲绕模数(公斤/厘米 ²) @23°C @87°C @-30°C	115 58 581	1085 189 4270	49				
伸长永久变形(%) @23°C	30~85	140~250	50~60				
定伸强度(公斤/厘米 ²) 100% 伸长 @23°C 100% 伸长 @87°C	17.5~31.5 7~17.5	49~70 28~42	10.5~17.5				
压缩永久变形 B 法(%) 22 小时 @23°C 22 小时 @87°C	15 42	34 56	32				

表5 使用新单体的各种嵌段共聚物的性质

约束相	橡胶相	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸长率 (%)	永久变形 (%)	改进点	文献
PES (P=35)	PIP (P=206)	140	400	15(300% 时)	热变形性	[69]
PES (P=73)	PIP (P=1,257)	198	1,040	4(100% 时)	热变形性、抗张 强度伸长率	[69]
PST (P=200)	PPS (P=837)	190	1,000	5(断裂时)	耐候性	[70]
PMS	PBD	200	400~500	—	热变形性	[72]
PST	PIP	400~500	800~900	100	热变形性	[71]
PMS	PBD	200	650~700	—	耐油性	[73]
PST	PSX	168	700	—	耐候性	[74]~[80]
PMS	PSX	91	900	—	热变形性、耐候性	[25]
PST	PBD	250	800~850	20~25	—	[53]

注: PES: 聚环硫乙烷; PAN: 聚丙烯腈; PIP: 聚异戊二烯; PSX: 聚二甲基硅氧烷; PMS: 聚 α -甲基苯乙烯; PPS: 聚环硫丙烷; ()内的P表示聚合度。

Falk 等^[66]以 1, 4 聚丁二烯和 1, 2 聚丁二烯的嵌段共聚物为原料经氢化后合成了聚乙烯-聚丁烯-(1)嵌段共聚物。含有 55~85% 聚乙烯部分的 A-B-A 型或 A-B 型[A: 聚乙烯, B: 乙烯-丁烯-(1)共聚物]嵌段共聚物呈现出热塑性弹性体的性质, 抗张强度为 140~250 公斤/厘米², 伸长率为 500~900%。与“Kraton”的情况所不同的是, 在 A-B 型和 A-B-A 型之间没有发现很大的差别, 这是一个有趣的现象。为了改进嵌段聚合物的上述缺点, 除了氢化的方法以外, 在使用新单体方面也进行了不少工作, 归纳于表 5。在 PES-PIP-PES 中^[69], 当 PES 部分的分子量增大时, 必然使加工温度提高, 而加工温度提高就会遇到聚合物热老化的问题, 所以希望 PES 的聚合度在 35 左右。假若用 PST 来代替一端的 PES, 那末即使 PES 的分子量相当高, 也是可以加工的, 故性能有所提高。

Morton 等^[81]研究了不完全的嵌段对 PST-PIP-PST 嵌段聚合物性能的影响。在 PST-PIP-PST 中即使混入 10~20% 重量的 PST, 对性能并没有很大的影响。但如果混入 2~5% 重量的 PST-PIP 二嵌段聚合物, 则抗张强度就会大幅度下降。二嵌段聚

合物是在用活性聚合法合成嵌段聚合物的过程中, 因失活反应而生成的副产物, 这就提示必须设法防止失活反应的发生。

虽然用阳离子聚合法合成嵌段聚合物已有二、三个例子, 但至今没迹象表明具有满意的性能。一般讲, 阳离子聚合容易发生链转移, 即失去聚合活性的可能比较大。为此还有待建立一种能抑制副反应, 而得到均质 A-B-A 型嵌段聚合物的方法。

如前节所述, “Hytrel”在形态方面, 因相分离不完全而导致性能上存在问题。为了实现完全的相分离, 必须考虑两相的非相容性和分子量。此外, 从合成方法来看与利用聚合物和单体反应的合成法相比较, 利用聚合物与聚合物反应的方法, 如果反应进行得理想的话, 则能够导入具有一定分子量的约束相和橡胶相, 因此可望得到更加完全的相分离。

作为今后的方向是希望得到一种强度与“Hytrel”相同, 而且嵌段完全、相分离完全, 定伸强度低的材料。

采用自由基聚合, 一般难以实现的“活性聚合”, 逐步进行自由基聚合, 又不可能合成嵌段聚合物。因而, 如合成法一节所述, 通常

是在聚合物中导入自由基引发剂,使聚合物末端生成自由基,从而得到嵌段聚合物。但是,关于具有活性的自由基聚合最近已有报道^[82~85],因而也就有了用自由基聚合法直接合成嵌段聚合物的可能性。它是用聚丙烯过氧化氢-胺作为催化剂的,可寄希望于今后的发展。

如前节所述,聚氨酯弹性体尚存在耐候性、耐水解性和耐热老化等方面问题。对于聚酯型聚氨酯来讲,耐水解性问题特别严重。

Schollenberger等^[86]指出,它的耐水解性随聚酯链中甲撑基团比例的增加而提高的。同时还证实了未反应的羧基会成为水解的催化剂。此外,Magnus^[87]对由己二酸乙二醇酯得到的聚氨酯和由己内酯得到的聚氨酯作了比较,发现后者的耐水解性比较好,说明聚氨酯的耐水解性会因结构不同而相异。

关于耐候性和耐热老化性,在聚醚类和聚二烯类中特别成问题。解决的办法除加入防老剂以外,也可考虑把聚二烯氢化成聚烯烃^[84]。还有一个残留的根本性问题,这就是氨基甲酸酯链本身的耐热老化问题,这是由聚氨酯结构造成的大问题。

接枝共聚物

合成方法

接枝共聚物的合成方法有阴离子聚合、阳离子聚合、聚合物与聚合物反应以及自由基聚合等。

已知的阴离子聚合方法有:(1)在聚合物链中生成阴离子自由基,然后再接枝聚合各种单体的方法^[88];(2)聚合物与格氏试剂^[89]、烷基锂^[90,91]反应,使聚合物金属化,然后再用它进行接枝聚合。有关阴离子接枝聚合的例子很多,可参见综论、专著^[92~94]。

从合成热塑性弹性体的角度出发,通常采用的方法是把聚丁二烯、聚异戊二烯、乙-丙共聚物等橡胶状物质金属化,然后接枝苯

乙烯等乙烯基单体,形成约束相。金属化试剂,可采用烷基锂(RLi)-胺^[95],RLi-叔丁醇钾(t-Buok)^[96]等,这里所用的胺、t-Buok会与RLi生成络合物,从而增加C—Li键的离子性,起提高金属化活性的作用^[96]。

采用配位阴离子聚合方法的例子有,在苯乙烯-丁二烯共聚物的双键上加成(C₂H₅)₂AlH,使其与TiCl₄反应,从而在聚合物链中合成齐格勒型的催化剂,再把乙烯接枝上去^[97]。

作为阳离子聚合方法,有利用链转移的^[98,99],有环醚的接枝聚合^[100,101],也有以含卤聚合物作为催化剂的等等。另外,也还有在合成了具有开环聚合催化能力的聚合物后,再进行环醚接枝聚合的方法^[103],详细的已有很多专著和综论,可供参考^[92,98,99,104,105]。

最近,Kennedy^[106,107]用(C₂H₅)₂AlCl使苯乙烯以非常高的效率与卤化乙丙橡胶接枝获得了成功。

利用聚合物与聚合物反应的方法,也就是使带有官能团端基的聚合物和侧链带有官能团的主链聚合物进行反应来合成接枝聚合物的方法。例如使含卤聚合物或含羰基聚合物与活性聚苯乙烯反应,即可得到接枝聚合物。但因为是聚合物与聚合物之间的反应,所以反应速率不一定会高。有详细的综论、专著可供参考^[92,93]。在此范围内引人注目的热塑性弹性体是Allied化学公司研制的商品“ET”^[94,108]。据称,它是借助于溴化羟甲基苯酚使丁基橡胶接枝到高密度或低密度的聚乙烯上而得到的产品^[108]。关于反应机理等详细情况还不清楚。此外,以乙丙橡胶和聚丙烯的接枝聚合物以及混合物为主要成份的热塑性弹性体也引起了注意。虽然详细的合成方法尚不清楚,但由Uniroyal公司研制的商品“TPR”业已销售于市^[109,112]。

用自由基聚合法来合成接枝聚合物很早就进行了大量的研究^[93,106,113]。但利用自由基聚合来合成热塑性弹性体的例子,就我们

表6 ET的物理性能^[64]

性 能	H3100	L3100	H1100	L1100
密度	0.944	0.920	0.939	0.923
硬度, 邵氏-D	55	40	38	30
抗张强度(公斤/厘米 ²)	245	168	168	140
屈服应力(公斤/厘米 ²)	136.5	63	52.5	35
Vicat 软化点(°C)	115	72	—	—
抗张冲击值(米·公斤/厘米 ²)	9.2	84	10.5	9.7
绝缘击穿强度(伏/密尔)	803	736	737	629
介电常数 60(周/秒)	2.32	2.26	2.34	2.31
10 ⁸ (周/秒)	2.31	2.24	2.32	2.29
损耗因素 60(周/秒)	0.0025	0.0027	0.0054	0.0058
10 ⁸ (周/秒)	0.0029	0.0032	0.0061	0.0069
体积电阻率(欧姆·厘米)	1.1×10 ¹⁶	1.2×10 ¹⁷	1.58×10 ¹⁷	5.3×10 ¹⁶

所知是极少的。仅有的例子是在自由基引发剂存在下,使苯乙烯接枝到乙丙三元聚合物(EPT)上而得到的耐冲击性树脂^[114]以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的制造,今后自由基聚合有可能发展成为一种制备具有热塑性弹性体性质的接枝聚合物的有效手段。

性质和用途

用阴离子聚合使苯乙烯接枝到1,4-聚丁二烯上,对这样生成的接枝共聚物,研究了在接枝点一定时改变苯乙烯含量以及苯乙烯含量一定时改变接枝点数目所引起的各种性能变化^[53,95],结果发现接枝共聚物具有比嵌段聚合物流动性好的特点。调节接枝点以及接枝链的长度,可以得到和嵌段共聚物同样的性质。

在与氢化的PST-PIP-PST型嵌段聚合物相对应的接枝聚合物中,值得注意的有:苯乙烯与聚丁二烯接枝共聚后的氢化物^[95]以及苯乙烯与乙丙共聚物的接枝共聚物,目的也是为了提高耐候性、耐臭氧性。苯乙烯与1,4-聚丁二烯的接枝共聚物经氢化后就成了苯乙烯与聚乙烯的接枝共聚物,它呈现出塑料的性质。与此相对应,苯乙烯与1,2-聚丁二烯的接枝共聚物经氢化后就成了主链是乙烯-丁烯(1)的共聚物,所得到的苯乙烯接枝

共聚物显示出热塑性弹性体的性质^[95]。

用阳离子接枝聚合法合成接枝聚合物及其性能的研究报道并不多,其中之一例是,Kennedy等^[106]用有机铝化合物作为催化剂在卤化的乙丙橡胶上接枝苯乙烯得到的接枝共聚物。其力学性质随着苯乙烯含量的增加,从橡胶状逐渐向塑料性质过渡。

“ET”(Allied 化学公司)^[64,108]是丁基橡胶和聚乙烯的接枝共聚物,当与高密度聚乙烯接枝时,所得产物的使用温度可高至110°~120°C,这时仍保持良好的性能。若与低密度聚乙烯接枝,则得到的共聚物性能类似软质的聚氯乙烯,耐化学药品性能优良且在低温下也显出良好的柔软性。这类弹性体从结构上看,因为不饱和键含量少,所以具有优良的耐老化性能。其特性值列于表6。“ET”可以采用压出或注压的方法来成型,并可用作软管、垫圈、管材、薄膜等方面。

“TPR”(Uniroyal 公司)^[95,96]系有效地利用了乙丙橡胶及聚丙烯的特性,故具有耐热性、耐候性、耐药品性且低温柔性优良、加工时的废边料可以100%回收使用等优点。但抗张强度只有140公斤/厘米²,稍低了些,耐磨及耐油性能也不够理想。表7列出了它的特性。“TPR”可用标准成型机进行注压成型、压出成型、空心成型及压延。可作汽

表7 TPR 的典型特性^[64]

	1600	1000	2300	2000	1900
比重	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88
硬度、邵氏 A	65	74	82	87	92
抗张强度(公斤/厘米 ²)	52.5	70	77	84	140
扯断伸长率(%)	250	200	200	150	300
压缩永久变形(%)					
常温下 22 小时后	25	30	30	30	40
70°C 22 小时后	45	50	65	70	70
扭转模量(公斤/厘米 ²)	21	35	56	84	210
Bashore 回弹率(%)	50	50	50	50	45
抗撕强度(公斤/厘米) (ASTMD-470)	8	12.5	23	18	18
磨耗(克/千转)	0.6	0.3	0.3	0.3	0.4
NBS 指数	25	30	60	70	110
罗斯曲挠试验					
100% 割口增长	—	35	250	200	0.2
500% 割口增长	—	400	750	600	1.0
热变形 % 1 小时 120°C 荷重 2,000(克/英寸 ²)	—	0	0	0	0
绝缘击穿强度(伏/密尔)	600			650	620
介电常数					
60 周/秒	2.21			2.22	2.23
1 千周	2.22			2.20	2.22
1 兆周	2.20			2.19	2.20
功率因素					
60 周/秒	0.0005			0.0004	0.0003
1 千周/秒	0.0008			0.0006	0.0008
1 兆周	0.0032			0.0011	0.0021
体积电阻率(欧姆-厘米) 23°C, 50% 相对湿度	3×10^{16}			4×10^{16}	3×10^{16}
耐电弧性(秒)	180			>180	>180
绝缘电阻					
20°C, 50% 相对湿度, 欧姆, 40 小时后	$>1 \times 10^{15}$			$>1 \times 10^{15}$	$>1 \times 10^{15}$
35°C, 50% 相对湿度, 欧姆, 96 小时后	$>1 \times 10^{15}$			$>1 \times 10^{15}$	$>1 \times 10^{15}$

车零件、电线电缆、电气零件、医药及家庭用品等方面,特别在汽车零部件方面的应用,据说是很有发展前途的。

存在问题、改进办法及今后的方向

在用接枝聚合时,为了得到性能满意的聚合物,必须借助于催化剂和单体很好地控制接枝点和接枝聚合物链的长度。正因为如此,若以阴离子聚合物为例,就要用强的金属化试剂,使它100%金属化,不能残留未反应的金属化试剂(有机金属),此外,利用主链聚合物中的阴离子进行接枝时,引发能必须很大。Halasa^[90]用正丁基锂-N, N, N', N'-四甲基乙撑二胺作为催化剂,使苯乙烯在聚丁二烯上接枝聚合,发现该催化剂能完全满足上述条件。但已知在对聚(2,6-二甲基-1,4-苯撑)醚或聚(2,6-二苯基-1,4-苯撑)醚的接枝反应中,由锂化聚醚造成的苯乙烯的引发速度远比增长速度慢得多^[115],所以对于这类反应系统来讲,要控制接枝链长度比较困难。因此把这种聚合物作为接枝反应的主链是不合适的。而应该选择易被金属化试剂金属化的聚合物,如在烯丙基上有氢、卤素等官能基的聚合物作为主链聚合物。

利用聚合物-聚合物之间的反应合成的“ET”,“TPR”等,由于反应速率低,不能成为均质的接枝聚合物,因而难以成为性能完美的材料。然而合成成本低是其优点,就一定的应用范围来看,是有前途的。

用阳离子催化剂进行接枝聚合时,因为会发生各种的副反应,如生成大量的均聚物、主链断裂、凝胶化等等,反应的控制较困难,所以从合成均质接枝聚合物的观点来考虑,用阳离子聚合法来合成接枝聚合物并不很重要。但随着有机铝化合物/卤化物这种高效阳离子聚合催化剂的出现,用阳离子聚合来合成热塑性弹性体的工作又在开始进行研究并引起了重视。为了得到良好的性能,必须对反应进行严密的控制,所以今后其可能性究竟会发展到怎样程度是众所关心的。

其它热塑性弹性体

络合离子可作为约束形式的又一种类型。以络合离子为约束相的热塑性弹性体,其典型例子有1964年杜邦公司(E. I. Du Pont de Nemours & Co.)和1965年联合碳化公司(Union Carbide Corp.)分别发表的离子聚合物(前者的商品名是“Surlyn A”^[118~119])。它们是利用自由基聚合制得的诸如乙烯与丙烯酸之类的共聚物,在其中加入金属阳离子,使之形成交联的产物。其特性是容易得到耐油性、透油性良好的薄膜等,缺点是成型时必须需高温度和大剪切力。这种约束形系借助于离子键起交联作用,因而在高温下由于键的解离而呈现出流动性。最近,Pineri等^[120]使用顺磁共振(EPR)的方法,测定了由铜和丁二烯-甲基丙烯酸共聚物中的羧基所形成的络合离子的结构。结果表明,络合离子的结构单位是由两个铜离子、四个羧酸基离子、加上两个水分子或羧酸基所组成。此外,还在进行利用吡啶环和金属的络合物作为交联的研究^[21]。

即使是均聚物,也有显示热塑性弹性体性质的聚合物。因分子内部存在着结晶部分和无定形部分,而结晶部分起了约束相的作用。具体例子有日本合成橡胶(公司)的1,2-聚丁二烯(商品名“JSR-RB”^[122~124],聚合物有限公司(Polymer Corp.),クラレ(公司)的反式聚异戊二烯^[64, 125]。“JSR-RB”的特性列于表8。它的特点是能在较低温度下加工,并具有优良的透明性、柔软性及容易交联等等。所以有多方面的用途,如薄膜、管材、软管、胶粘剂、抗冲击和抗曲挠性优良的塑料制品、反应性热塑性树脂等等。1974年1月起在千叶工厂投产,同年6月开始销售。具有这种特性的聚丁二烯在世界上还是首创,详细的请参阅文献^[124]。

表8 1,2-聚丁二烯的结晶度和分子量与基本性质的关系^[120]

特性粘度 [η] ^{30°} 甲苯	结晶度 (%)	密度 (克/毫升)	熔点 (°C)	流出温度 (°C)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	伸长率 (%)
1.38	15	0.901	80	88	90	540
2.19	15	0.901	82	94	93	405
1.41	25	0.907	91	104	195	480
2.41	25	0.907	91	110	207	470
1.13	30	0.910	101	108	210	610
1.98	30	0.910	102	113	258	430
1.95	40	0.917	125	145	326	45

结 束 语

本文以热塑性弹性体的最近发展为中
心,就我们感兴趣的方面作了归纳,但可以说
在性能、加工等各方面都很理想的聚合物至
今还没有。对于理想聚合物所应该具备的条
件也许各人有各人的看法,我们的看法如下:

(1)加工时容易成型;(2)做成制品后,在使
用时物理性能和化学性质稳定;(3)废料容易回
收成原料或其它资源。这三个条件相互之间
是矛盾的,所以直到现在还没有能完全满足
上述条件的材料。

迄今为止所讲的聚合物的约束相,主要
是利用物理结合力,这就意味着在热的作用
下可以发生可逆反应,也就是说(1)和(3)在
某种程度上是可以满足的。但从热变形性来
看,就无法满足(2)。要满足(2)就必须改变

约束相的组成来提高耐热性,这样一来加工
温度势必随之提高,又不能满足(1)了。所以,
到目前为止除了(1)和(2)相互兼顾以外,还
没有其它的办法。

前面所讲的 Kraton, Hytrel, ET, TPR
等就是这样一些相互兼顾的材料,这些材料
在兼顾范围的条件下使用时,具有非常实用
的性能。

如果想进一步得到能满足上述三个条件
的聚合物,可在加工过程中导入适当的不可
逆反应,以同时满足(1),(2)条件,但成了废
料后就必须采用物理或化学的方法使它满足
条件(3)。

[参考文献略]

谢静薇译 何延源、谢世杰校

译自《石油学会志》Vol. 18,
No.7(1975)565~573

嵌段共聚物

E. B. Bradford 等

引言

嵌段共聚物 (1) 与无规 (2) 或交替 (3) 共聚物不同, 包含着两个或两个以上长链均聚物链段, 并在末端结合。因此其化学、物理和机械性能较独特, 从而得到广泛的研究^[1~15]。现在, 人们能容易地合成一系列不同组成和不同分子量的嵌段共聚物。



如 Fetters 指出^[9], 现已能在同一聚合物链上制备具有极性和非极性; 结晶和无定形以及弹性和非弹性链段的嵌段共聚物。弹性嵌段共聚物, 特别是苯乙烯-丁二烯, 在过去几年中已成为商业化的重要材料。Shell 公司销售的热塑性弹性体是含有弹性单元 (聚丁二烯) 和非弹性单元 (聚苯乙烯) 的嵌段共聚物。

嵌段共聚物虽已被知道多时, 但是直到阴离子聚合技术发展能使嵌段共聚物的合成基本上没有均聚物的杂质时, 才被广泛地研究, 因此在过去十年中, 就出现了在嵌段共聚物合成, 特征以及评价方面的活跃景象。本文除了对合成方法进行全面评述外, 还将介绍其最近进展情况。

合成方法

阴离子聚合反应

阴离子^[5, 16]聚合法是一种能按设计要求

合成嵌段共聚物的常用方法。在嵌段共聚物的制备中不存在自发终止反应, 这是“活性”聚合物技术的关键性优点。活性聚合物通常用碱金属、烷基、芳基碱金属来引发乙烯基单体。对此 Fetters 提供了实验技术的最好的评述^[17]。

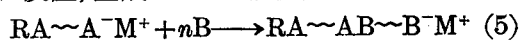
例如, 可用烷基-碱金属化合物 (如丁基锂或戊基钠) 来引发乙烯基单体 A 的聚合, 所得活性聚合物分子量分布小且易于调节。



在一般情况下, 合成 A-B 嵌段共聚物可以用 (a) 活性均聚物 A 与另一单体 B 作用, 或 (b) 在两个活性聚合物的末端位置偶合。对于某给定单体而言, 立体-嵌段共聚物可以用两种不同方法来制备 (即在聚合反应中变换反应条件)。

1. 活性均聚物与单体的反应

以 (4) 式所形成的活性均聚物 A 与单体 B 反应, 生成 A-B 型嵌段共聚物。



例如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物按照 Ceresa^[11]命名, 称为聚(苯乙烯-b-丁二烯)。

把更多的单体 A 逐个加成到活性 A-B 嵌段共聚物中, 生成 A-B-A 三嵌段共聚物或夹层共聚物。把另一单体 C 加入到活性 A-B 共聚物中, 生成 A-B-C 三嵌段。实现方程式 (5) 的必要条件是活性聚合物 A 要有足够的活性去引发单体 B 的聚合。例如, 聚苯乙烯阴离子可以引发甲基丙烯酸甲酯的聚合, 而聚甲基丙烯酸甲酯的阴离子不能引发苯乙烯聚合^[18, 19]。同样, 活性聚苯乙烯可以加到环氧乙烷中, 生成线型嵌段共聚物, 丙烷氧化化物

不能加成苯乙烯^[20]。这种活性与 $Q-e$ 值有关^[21, 22]，并提出活性聚合物的反应与单体的 e 值有定性关系。低 e 值单体的阴离子能引发高 e 值单体的聚合，反之，则不然。

Fetters^[9]对许多单体的相对活性进行了分级。如表 1 所示，一个族的单体可以和同族中其他单体所形成的活性阴离子作用，可是由 II~V 族中单体所形成的活性聚合物不会与数字较低的族的单体发生交叉反应。因此 V 族中单体所产生的弱碳阴离子，只能与最活泼单体发生反应。

表 1 单体的相对活性

1. 1, 2-二氢萘 α-甲基苯乙烯 苯乙烯; 二烯; 乙烯; α-乙烯基萘; 对-溴苯乙烯; 三乙基乙烯基锆; 三乙基乙烯基锡; 2-和 4-乙烯基吡啶
2. 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯
3. 环氧乙烷, 环硫乙烯, 环硫丙烯, 二甲基酮, 甲醛
4. 丙烯腈, 甲基丙烯腈, 单-和双-异腈酸酯, 碳化二亚胺, N-取代马来酰亚胺
5. 硝基乙烯, 硝基丙烯, 氰, 乙烯叉二氰

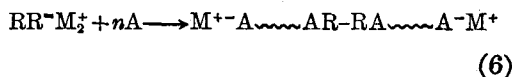
当外来杂质(例如水或氧)引起的终止反应和链转移反应减少时，能合成基本上没有均聚物杂质的嵌段聚合物。例如已报道了七次连续加料形成的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物^[23, 24]。阴离子聚合操作的又一优点是嵌段的链长可随着 [单体]/[引发剂] 比的改变而迅速改变。于是就能用来合成不同分子量和不同组成的一系列嵌段共聚物。

Holden 和 Milkovich 所报道的热塑性弹性体是通过单体连续加成制取的夹层嵌段共聚物^[25]。由于仲丁基锂引发速度快，所以被用来在环己烷中引发苯乙烯聚合。随后把异戊二烯或 1, 3-丁二烯的戊烷/环己烷溶液加到活性聚苯乙烯锂溶液中去。最后把另一部分苯乙烯单体加入到活性 A-B 聚合物中产生 A-B-A (聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯) 三嵌段共聚物。苯乙烯基本上组成约为共聚物重量的百分之三十。每一嵌段分子量大约

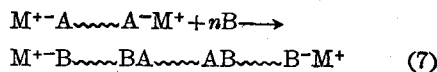
20,000。通常聚二烯烃嵌段分子量在 35,000 ~ 150,000 之间。这些热塑性弹性体的独特的物理性能将在以后章节中叙述。

除单体可逐个加成外，三嵌段共聚物也可用双功能有机金属引发剂来合成(如 α-甲基苯乙烯的四聚体二钠^[26])。这些引发剂通常在电子给予体溶剂的体系中应用(如 THF 或醚)，因为在这种介质中最容易产生双碳阴离子。不过，溶解于碳氢溶剂的双功能有机锂引发剂已可用反-1, 2-二苯乙烯与丁基锂以 3/1 克分子比反应来合成^[27]。已经合成了预定分子量的聚苯乙烯，所以可用这个引发剂制备嵌段共聚物。

将单体加到双功能引发剂的两端，得到两端活性聚合物。



随后加入单体 B，产生 B-A-B 三嵌段共聚物。



在纯嵌段共聚物的制备中，用双端基引发剂优于单体两次连续加成，因为后法中由外来杂质引起的终止和随之引起的均聚物的混杂更为严重。

双端基活聚合物也能用芳香碱金属络合引发剂(如萘钠)来合成。该反应是由电子转移给单体来进行的，直接从单体产生双金属(双端基)引发剂^[28]。当用多环烃和钠来引发二烯烃聚合时，活性端基受破坏，不能生成纯嵌段共聚物^[29]。

在某些情况下，嵌段共聚物可以用混合单体来合成，这种特殊情况是由于独特的动力学情况所致。例如在碳氢溶液中用丁基锂引发的苯乙烯-丁二烯聚合，形成了以嵌段性能为主的苯乙烯-丁二烯共聚物。通过聚合物中丁二烯部分的分级和用四氧化钨氧化降解来形成嵌段聚合物^[30, 31]。如图 1 说明^[10]，只有在丁二烯基本上消耗后，苯乙烯聚合才