

热塑性弹性体

金关泰 金日光 汤宗汤 陈耀庭 编著

化学工业出版社

RESUXING TANXING TI

热塑性弹性体

金关泰 金日光 汤宗汤 陈耀庭 编著

化学工业出版社

热塑性弹性体是近十多年来迅速发展起来的“第三代橡胶”，是介于橡胶和塑料之间的一种新型高分子材料。国内外有关这方面的资料比较分散，缺乏系统性和完整性，作者在收集、整理了大量文献资料后，结合自身科研成果编写成本书。

本书系统地介绍了热塑性弹性体的分类、合成、结构与性能、加工与应用等内容，附有大量插图和参考文献。本书概论和第一、二、三、四、六、十六章由金关秦执笔；第五、七、八章由汤宗汤执笔；第九至十四章由金日光执笔；第十五章由陈耀庭执笔。本书可供从事高分子材料的科研、生产和有关使用单位的技术人员、高等院校师生参考。

热塑性弹性体

金关秦 金日光 汤宗汤 陈耀庭 编著

*

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787×1092¹/₃₂印张19字数417千字印数1—6,110

1983年6月北京第1版1983年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3481定价1.95元

前 言

高分子物因其分子结构和织态结构的不同，而表现为性质和应用的不同。当然，一种高分子物的织态结构与它本身的分子结构有关系，但影响织态结构的更强烈的因素是这种高分子物的成型条件和它所处的环境条件。

例如，支型分子的聚乙烯只适宜于制成塑料，而线型分子的聚乙烯在成型时经过高度拉伸可以制得强度和模量都很高的纤维。在外力作用下，未经硫化的天然橡胶很容易发生塑性形变，只有在硫化以后，橡胶大分子间生成一定数量的交联点，才能使橡皮所特有的弹性呈现出来。硫化交联到极度，就成为硬橡皮。在常温下橡皮所具有的弹性体性质，低温时会完全失去，成为刚而脆的物体。在常温下，将橡皮高度拉伸至接近极限，它就产生部分结晶，这时候它的模量大增，接近纤维的特性。

由此可见，一种高分子物呈现塑料、橡皮或纤维的特性，主要是它的织态结构的对外表现。橡皮弹性的成因，一方面是因大分子呈现高度卷曲而分子间力又较弱，在外力作用下极易变形；另一方面是由于大分子间存在着适量的交联点，所以在去除外力后，形变就随着完全消失，物体恢复原状。这种导致复原的交联点，可以是橡胶硫化时所生成的硫桥，也可以是在橡胶大分子中镶嵌上若干结晶性较强的分子短片段，它们在织态结构中形成为数众多的微晶结点，起着橡皮所特有的交联点作用。如果这种微晶结点在常温时是稳

定的，而在升温时则能熔融或舒解，那么具有这种结点的高分子物在升温时就与塑料一样可以模塑成型，而冷却至常温时，结点又能重建，从而恢复橡皮弹性。具有这种可逆交联的独特性质的高分子物，就是所谓的“热塑性弹性体”。

热塑性弹性体的发现，使得橡胶的成型变得与塑料一样容易实施，避免了麻烦的硫化操作。不仅如此，正是由于热塑性弹性体是用嵌段共聚的方法合成的，所以它的分子结构是明确无误的。用这种高分子作为模型去研究它的织态结构，极为有效。因此，热塑性弹性体的研究对于阐明一般高分子物的聚集态结构及其与性质的关系，起着有益的作用。此外，由于热塑性弹性体与其它聚合物共混以后能生成所谓“高分子合金”，所以它又是研究高分子物形态结构的好材料。

热塑性弹性体问世以来，仅有十几年的历史，但积累的材料已经非常可观。在国内外高分子科技文献中，迄今为止，还没有一本收集得比较完整、整理得比较系统的专著可供查阅。北京化工学院高分子系金关泰同志及其同事经多年努力，编著成《热塑性弹性体》一书，恰巧满足了这一要求。

我对热塑性弹性体完全是门外汉。金关泰同志让我为此书写一简短前言。我本来是不敢接受的。但因我与金关泰同志有桑梓之情、同事之谊，而又是忘年之交，似乎又不应推辞，因此简单地写几句于卷首。只希望对本书即使无所增益，至少也不致有所损害，那就算不是多此一举了。

钱宝钧

1980年8月于华东纺织工学院

目 录

概论	1
一、热塑性弹性体的一般概念	1
(一) 什么是热塑性弹性体	1
(二) 热塑性弹性体的分类	2
二、热塑性弹性体的发展史	3
(一) 发展背景	3
(二) 发展概况	6
三、热塑性弹性体的工业生产和消耗	8
(一) 美国	12
(二) 日本	18
(三) 西欧	20
四、热塑性弹性体的评价和展望	21
(一) 评价	21
(二) 展望	25
参考文献	26

第 一 篇

热塑性弹性体的合成

第一章 苯乙烯类热塑性弹性体	31
一、引言	31
二、热塑性线型三嵌段弹性体ABA的合成	35
(一) 单官能团引发剂的三步加料法	37
(二) 双官能团引发剂的两步加料法	46
(三) 单官能团引发剂的两步加料和偶联反应法	51
(四) 单官能团引发剂的两步混合加料法	54
(五) 双官能团引发剂的一步加料法	63
三、热塑性星形(放射型)嵌段弹性体 $(AB)_nR$ 的合成	71

(一) 对称性放射型嵌段共聚物·····	73
(二) 非对称性放射型嵌段共聚物·····	79
四、热塑性三嵌段弹性体ABC及多嵌段CBA(ABC) _n 的合成·····	81
(一) 三嵌段共聚物ABC·····	81
(二) 多嵌段共聚物CBA(ABC) _n ·····	83
参考文献·····	85
第二章 苯乙烯类热塑性弹性体的化学改性 ·····	92
一、引言·····	92
二、SDS的加氢反应·····	93
(一) 对SDS加氢的一般要求·····	93
(二) SDS加氢用催化剂·····	96
(三) 对加氢用SDS的要求·····	102
(四) 加氢反应·····	102
(五) 加氢产物的鉴定及应用·····	105
三、ABA的磺化、氯磺化及氯烷基化反应·····	106
(一) 概述·····	106
(二) 磺化反应·····	108
1. 中间橡胶链段B上的磺化反应·····	108
2. 两端塑料链段A上的磺化反应·····	110
3. 在ABA活性末端基上的磺化反应·····	112
(三) 氯磺化反应·····	113
(四) 氯烷基化反应·····	117
四、ABA的卤化氢加成反应·····	119
(一) ABA两端嵌段上的氯化氢加成反应·····	119
(二) ABA中间嵌段上的卤化氢加成反应·····	122
五、ABA的羟基化反应·····	122
(一) 两端A嵌段上的羟基化反应·····	123
(二) 中间B嵌段上的羟基化反应·····	126
六、ABA的其它化学改性·····	128

(一) ABA的羧基化反应	128
(二) ABA的接枝交联反应	129
(三) ABA与一氯化硫的反应	131
参考文献	132
第三章 接枝型热塑性弹性体	134
一、引言	134
二、氯化丁基橡胶为主链的接枝共聚物	135
(一) 氯化丁基橡胶-苯乙烯接枝共聚物	135
(二) 氯化丁基橡胶-蒽接枝共聚物	137
三、聚丁二烯-苯乙烯接枝共聚物	139
四、乙丙橡胶-苯乙烯类接枝共聚物	142
(一) 以乙丙橡胶为主链、引入苯乙烯单体的 接枝共聚反应	142
(二) 高分子单体与乙烯、丙烯的三元接枝共聚反应	143
参考文献	149
第四章 聚氨酯型热塑性弹性体	151
一、概述	151
二、原料及中间体	154
(一) 二异氰酸酯的合成及其性能	154
(二) 多羟基化合物的合成	159
1. 聚醚的合成	159
2. 聚酯的合成	159
(三) 链延伸剂	161
三、合成方法和主要品种	161
(一) 热塑性聚氨酯橡胶的合成	161
(二) 热塑性聚氨酯橡胶的主要品种	164
四、结构与性能	163
(一) 软段	168
1. 分子量的影响	168

2. 组分的影响	169
(二) 硬段	171
1. 二异氰酸酯的组分对弹性体物理性能的影响	172
2. 链延伸剂的组分对橡胶性能的影响	173
(三) 基团的稳定性	175
参考文献	177
第五章 聚酯型热塑性弹性体	179
一、概述	179
二、聚酯型热塑性弹性体的合成	181
(一) 共聚物的原料	183
1. 二羧酸及其衍生物	183
2. 长链可聚二醇	184
3. 低分子量二醇	185
(二) 其它添加剂	186
1. 链增长剂	186
2. 稳定剂	186
3. 无机填料	188
(三) 共聚物的合成方法及简单物性	188
1. 预聚阶段	188
2. 后缩聚阶段	189
3. 反应催化剂	189
4. 固相后缩聚	192
三、国内外研制发展的概况	193
(一) 国外概况	193
(二) 国内概况	199
参考文献	201
第六章 聚烯烃类热塑性弹性体	202
一、概述	202
(一) 嵌段或接枝型的EP(D)M	203

(二) 部分硫化的EP(D)M	204
二、聚烯烃类热塑性弹性体的合成	206
(一) 部分结晶型热塑性乙丙橡胶	206
1. 原料及其配比	206
2. 特级EP(D)M的合成	208
3. 特级EP(D)M与聚烯烃树脂的共混	212
(二) 部分硫化型热塑性乙丙橡胶	217
1. 热塑性聚烯烃树脂	217
2. 硫化剂	217
3. 硫化作用	218
4. 共混过程	219
三、聚烯烃类热塑性弹性体的展望	222
参考文献	223
第七章 聚硅氧烷类热塑性弹性体	226
一、概述	226
二、聚硅氧烷类热塑性弹性体的合成	228
(一) 不同有机硅氧烷嵌段共聚物	228
1. 线型有机硅氧烷聚合的嵌段共聚物	229
2. 采用环硅氧烷合成ABA型的嵌段共聚物	231
3. 带侧基的新型聚硅氧烷嵌段共聚物	233
(二) 聚烯烃或芳香族烯烃-聚硅氧烷嵌段共聚物	234
(三) 聚芳醚-聚硅氧烷嵌段共聚物	237
(四) 聚酯-聚硅氧烷嵌段共聚物	242
三、对聚硅氧烷类热塑性弹性体的评价	247
参考文献	252
第八章 络合离子键型热塑性弹性体	254
一、概述	254
二、离子聚体的制备	256
(一) 共聚物原料	256

(二) 阳离子给予体	257
(三) 制备方法	259
1. 溶液法	259
2. 熔融法	261
3. 料液法	264
4. 高压直接制备法	264
5. 两种共聚物离子交联混合料的制备	266
三、几种新型的络合离子键型热塑性弹性体	267
(一) 含乙烯基吡啶的二元或三元共聚物	267
1. 二元共聚物	267
2. 三元共聚物	268
(二) 新型的丙烯酸酯络合离子键型热塑性弹性体	269
(三) 磺化EPDM离子键型热塑性弹性体	271
(四) 磺化羟烷基酯离子键型热塑性弹性体	274
参考文献	276

第 二 篇

热塑性弹性体的结构与物理机械性能

第九章 热塑性弹性体的结构	279
一、热塑性弹性体高分子链化学结构的特征	279
(一) 化学结构的一般表示式	279
(二) 构成热塑性弹性体的化学结构条件	282
(三) 嵌段结构的统计理论	285
二、热塑性弹性体高分子链的形态——远程结构	292
(一) 热塑性弹性体的分子形态和分子量的关系	293
(二) 高分子链的均方半径与嵌段结构之间的关系	296
(三) 高分子的特性粘数与嵌段链形态之间的关系	299
三、热塑性弹性体聚集态微相分离结构形态学	306
(一) 在稀溶液中微相分离的初级结构	306

(二) 在浓溶液中微相超分子结构	309
(三) 固态热塑性弹性体的微相分离结构	310
(四) 影响微相分离结构的一些因素	322
参考文献	338
第十章 热塑性弹性体的一般物理性质	343
一、热塑性弹性体的热转变温度	343
(一) 非晶态热塑性弹性体玻璃化温度的双重性	343
(二) 结晶性热塑性弹性体的转变温度	346
二、热塑性弹性体的溶解性和溶解速度	353
三、热塑性弹性体的溶胀性质	357
四、热塑性弹性体高分子链的乳化作用	358
五、热塑性弹性体的增混作用	366
参考文献	372
第十一章 热塑性弹性体的力学性能	374
一、热塑性弹性体物理交联区域在拉伸过程中的 填充效应	374
二、在大形变过程中热塑性弹性体的应力-应变关系	377
三、热塑性弹性体拉伸性能与各种因素之间的关系	385
(一) 各种化学结构的影响	385
(二) 硬嵌段和软嵌段单体比值的影响	391
(三) 中间嵌段结构的影响	393
(四) 分子量分布的影响	395
(五) 嵌段连接方式的影响	395
(六) 硬段单体结构的影响	400
(七) 嵌段与接枝结构的影响	400
(八) 空间立体嵌段结构的影响	405
(九) 离子-络合型交联结构的影响	405
(十) 外界因素的影响	408
四、热塑性弹性体的动力学性能	418

(一) 热塑性弹性体力学内耗曲线的一般特点	418
(二) 热塑性弹性体与共聚物之间力学内耗的比较	422
(三) 热塑性弹性体结构对力学内耗的影响	422
(四) 溶剂对热塑性弹性体力学损耗的影响	425
五、在 高分子合金中热塑性弹性体的增韧性能	427
(一) 研究增韧性高分子合金的概貌	429
(二) 热塑性弹性体和其它高分子的相容性	430
(三) 增韧性高分子合金结构的基本形态	434
(四) 影响增韧高分子合金结构和性质的因素	438
参考文献	446
第十二章 热塑性弹性体的流变性能	449
一、热塑性弹性体的流变方程	449
(一) “牛顿型”流变方程	449
(二) 非牛顿型流变方程	453
二、热塑性弹性体的流变性能	458
(一) 剪切应力-剪切形变流变曲线的考察	458
(二) 表观粘度-剪切速率曲线的考察	460
(三) 表观粘度-剪切应力曲线的考察	462
(四) 流动活化能和温度的关系	463
(五) 巴拉斯效应 (膨胀效应)	464
(六) 不稳定流动	465
(七) 流变体的断裂强度和断裂伸长率	466
(八) 热塑性弹性体熔体粘度和分子量指数的关系	468
(九) 嵌段结构对熔体流动性的影响	469
三、影响流变性能的各种因素	470
(一) 整体分子量的影响	470
(二) 中间嵌段结构的影响	472
(三) 两头嵌段大小的影响	472
(四) 大范围温度变化的影响	474

参考文献	477
第十三章 热塑性弹性体的分子量和分子量分布	478
一、用GPC法测定热塑性弹性体分子量及分子量分布的原理	478
二、实验实例的考察	485
三、影响GPC数据的一些因素	492
参考文献	497
第十四章 热塑性弹性体的结构分析	498
一、红外光谱	499
二、核磁共振波谱法	501
(一) 一般原理	501
(二) 热塑性弹性体内氢原子的化学位移	503
(三) 用核磁共振波谱法研究热塑性弹性体结构的实例	506
三、紫外光谱法	509
(一) 一般原理	509
(二) 测定实例	510
四、动态温谱法	514
参考文献	519

第 三 篇

热塑性弹性体的加工和应用

第十五章 热塑性弹性体的成型加工	521
一、热塑性弹性体加工的基本原理和主要特点	521
(一) 加工原理	522
(二) 主要特点	527
二、热塑性弹性体的加工工艺	527
(一) 配合	527
1. 聚苯乙烯及其它塑料	527
2. 填充剂	528

3. 软化剂·····	529
4. 抗氧化剂·····	530
5. 隔离剂与着色剂·····	531
(二) 混炼及造粒·····	531
1. 开炼机混炼·····	532
2. 密炼机混炼·····	533
3. 螺杆混炼·····	534
(三) 注射成型·····	534
1. 一般注射工艺·····	534
2. 注射工艺对产品性能的影响·····	534
3. 发泡制品的注射成型·····	540
4. 注射工艺举例·····	541
三、热塑性弹性体的共混工艺·····	543
(一) 共混物的形态·····	543
(二) 共混历程的设计·····	545
(三) 共混工艺实例·····	546
参考文献·····	548
第十六章 热塑性弹性体的应用 ·····	550
一、塑料改性·····	550
(一) 引言·····	550
(二) 低密度聚乙烯(LDPE)的改性·····	552
(三) 高密度聚乙烯(HDPE)的改性·····	554
(四) 聚丙烯(PP)的改性·····	554
(五) 聚苯乙烯(PS)的改性·····	556
(六) 柏油改性·····	558
二、粘合剂·····	561
(一) 引言·····	561
(二) Cariflex TR-1000粘合剂的特性·····	562
1. 薄膜透明度·····	563

2. 应力-应变性质	566
3. 玻璃化温度	567
(三) 热熔粘合剂	575
1. 热熔粘合剂的特点	575
2. 熔融自动粘合剂的制备及其使用	577
(四) 粘合剂的稳定作用	580
(五) 粘合剂的应用分类	581
1. 压敏粘合剂	581
2. 接触粘合剂	583
3. 层压粘合剂	584
三、制鞋工业	584
(一) 引言	584
(二) 直接鞋底	586
(三) 单独鞋底	587
四、胶带	588
参考文献	591

概 论

一、热塑性弹性体的一般概念

(一) 什么是热塑性弹性体

“热塑性弹性体”这一名词的外文很不统一，仅以英文名称而言，文献就出现有“Thermoplastic elastomers”、“Elastoplastics”及“Plastomers”等多种不同术语，但均属同一意思^[1]。

关于热塑性弹性体的定义虽然有多种说法，但大家公认的是指“在常温下显示橡胶弹性，高温下又能塑化成型的材料”。所以，顾名思义这类聚合物兼有塑料和橡胶的特点。

至于对橡胶的定义，美国标准测试 ASTM 的规定^[2,3]是：从使用条件看，要有 $10^7 \sim 10^8$ 达因/厘米²的杨氏模量，或在 $20 \sim 27^\circ\text{C}$ 下用一分钟时间拉长 2 倍的试样，当除去外力后，在一分钟内至少弹回到原尺寸的 1.5 倍以下者称之为橡胶。而根据进口材料检测法的规定则为：用硫磺或硒进行硫化之后，在 $18 \sim 29^\circ\text{C}$ 下拉伸至原尺寸的三倍而不断裂，且在拉伸 2 倍之后除去外力时，5 分钟之内能弹回至原尺寸的 1.5 倍以下者称之为橡胶。总之，橡胶的通俗概念是：“在施加外力下发生形变，而除去外力时又能可逆变形，直至回复原状的弹性材料”。鉴于此不难了解，作为热塑性弹性体的必要条件如下。

整个高分子链的一部或全部，由具有橡胶弹性的链段所组成。而在高温下，又有使大分子链之间形成网状结构，从而约束大分子的某种成分存在。这些“约束成分”起着分子