

热塑性弹性体

[美] G.霍尔登 N.R.莱格 主编
R.夸克 H.E.斯罗德

化学工业出版社

热塑性弹性体

[美] G. 霍尔登 N.R. 莱格 主编
R. 夸克 H.E. 斯罗德
傅志峰等 译
焦书科 审

4k75/53

化学工业出版社

(京)新登字 039 号

图字: 01-98-2812 号

图书在版编目 (CIP) 数据

热塑性弹性体 / (美) G. 霍尔登等主编; 傅志峰等译;
焦书科审. 北京: 化学工业出版社, 2000.3

书名原文: Thermoplastic Elastomers

ISBN 7-5025-2714-1

I. 热… II. ①霍…②傅… III. 热塑性-弹性体-人工合成-概论 IV. TQ32.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 50788 号

热塑性弹性体

[美] G. 霍尔登 N.R. 莱格 主编
R. 夸克 H.E. 斯罗德

傅志峰等 译

焦书科 审

责任编辑: 周伟斌 丁尚林

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市密云云浩印制厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 19½ 字数 516 千字

2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2714-1/TQ·1191

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第二版序

在第一版的序言中，我们几位主编希望热塑性弹性体一书能够覆盖热塑性弹性体的所有领域：历史、化学、聚合物结构、形态学、流变学、物理性能以及典型用途。现在看来，这一目标已经达到，本书已成为热塑性弹性体领域的科研人员一本非常有价值的参考书。十年过去了，许多内容需要更新，因此我们重新进行了修订，编写了第二版。与第一版一样，各章的作者仍由来自热塑性弹性体生产一线的技术专家和部分从事新领域研究的理论研究人员担任。

我们非常感谢各位作者以及他们的秘书和家属为完成本书所做的贡献，同时也向 Advanced Elastomer Systems、L. P.、Bayer A. G.、Dow Chemical Company、E.I. DuPont de Nemours and Company、Exxon Research and Engineering Company、Goodyear Tire and Rubber Company 以及 Olin Corporation 等公司为他们的雇员参与本书编写所提供的支持表示感谢。

在第一版序言中，我们几位主编，尤其是 N.R. Legge 向 Jean Legge 在繁杂的编辑过程中所提供的帮助表示了衷心的感谢，在此，G. Holden 则同样向 Brenda Holden 所提供的帮助表示感谢。我们还对美国纽约汉斯出版社的 E.H. Immergut 博士和 Jon Glover 先生以及德国慕尼黑汉斯出版社的 Martha Kürzl 先生为本书出版所作出的努力表示衷心的感谢。

G. 霍尔登

N.R. 莱格

R. 夸克

H.E. 斯罗德

1996年2月

译 序

热塑性弹性体 (Thermoplastic Elastomers) 一书是由 G. 霍尔登、N.R. 莱格、R. 夸克和 H.E. 斯罗德主编并邀请美、日、法等国的 32 位在该领域内作出杰出贡献的著名教授、学者及开发生产热塑性弹性体大公司的资深技术专家，对该书第一版进行全面修订、改写和增补而成。该书的第一版于 1987 年出版，当时编者曾豪迈地计划该书要涵盖热塑性弹性体的发现和发展、合成化学、聚合物结构、形态、流变、物性及典型应用等整个领域。鉴于十多年来，上述领域在理论和实践方面均取得重大进展，特别是这类材料已成为软、硬、韧、弹性兼备，能满足多种用途的广谱性新材料，显示出巨大的商业价值，因此重新对该领域的发现、发展和现状进行全面系统地评述是非常必要的。

和一般的科技专著不同，编者在修订该书时始终遵循综述评论的撰写体例和原则，为了贯彻实施这一主导思想，编者特地邀请了各类热塑性弹性体的始创者及其研究组撰写相应部分的研发原委及现状，并列举出截至出版（1996 年）时为止的最新文献，显然这样的总括评述资料无论对启蒙者还是对从业者均有重要启迪和参考价值。

相对于传统的热固性硫化橡胶来说，热塑性弹性体还是一类虽已见诸于应用但大部分正处于研发阶段的新材料，因此编者在内容取材和编排上采取了独特的论述方式，就总体布局来看，该书由三组综论汇集而成；第一部分（2~11 章）对已付诸生产和应用的热塑性弹性体，如聚氨酯类、苯乙烯类、聚烯烃类、含卤聚烯烃类、聚醚酯类、聚酰胺类、离聚体类和由动态硫化法制得的热塑性弹性体分别阐述了它们的发现、发展、合成、结构、性能和应用，在该系列中，对热塑性弹性体的理论和实践作出突出贡献的三嵌段共聚物，单辟一章（第 4 章）进行专门的评论。第二部分（12~14 章）对制备热塑性体的新

型基础聚合物、新方法，并初步显示出应用前景的理论和实验成就如氢化嵌段共聚物、互穿聚合物网络、大分子单体均聚和共聚法、活性炭阳离子聚合法等分别进行了综述评论，对嵌段共聚物热力学则专辟一章进行了评论。第三部分（16~20章）由数位知名学者介绍了他们实验室的最新研究，如嵌段共聚物的有序-无序转变、细菌法合成的热塑性弹性体、含有苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物的聚合物共混物、聚丙烯酸酯基弹性体共混物以及含丁二烯基团的嵌段聚氨酯的光学和机械性能。

对本书第一版的上述修订和增补，不仅向读者们展现了热塑性弹性体的最新研发成就和概貌，而且也更完整的体现了编者编著本书的初衷。

本书的另一个特点是在合成-结构-性能研究的基础上，以专门篇幅翔实地介绍了各类热塑性弹性体的实际应用（第21章），并在发展趋势一章（第22章）中针对热塑性弹性体普遍存在的耐化学试剂差、永久变形大和耐高温性能欠佳等性能缺陷，从结构决定性能的基点出发，提出了诸多尚待深入研究的课题、研发思路，这些前瞻性研发构思无疑将有力地推动热塑性弹性理论和高性能材料的发展。

鉴于本书的上述特点，为使更多的初学者和无暇涉猎浩繁文献的从研者开阔思路、学习参考，在征得编者的同意后，受化工出版社的委托，将该书的第二版全文翻译出版。

本书由北京化工大学傅志峰、李效玉、石艳、刘海涛、姚红和燕山石化公司研究院李扬、梁爱民等翻译，傅志峰统稿，并由焦书科教授认真审校全稿，进行文字润色。限于译校者的水平，曲译、不妥和错误之处在所难免，敬请读者指正。

译校者于北京

1999年9月

目 录

第一章 绪论	1
参考文献	13
第二章 热塑性聚氨酯弹性体	17
2.1 引言	17
2.2 原材料	19
2.2.1 软段	19
2.2.2 硬段	22
2.2.3 添加剂	25
2.3 合成	26
2.4 形态	26
2.4.1 硬段结构	27
2.4.2 热转变	29
2.4.3 动态力学性能	32
2.4.4 应力-应变性能	33
2.5 性能	34
2.5.1 机械性能	35
2.5.2 热性能	36
2.5.3 水解稳定性	37
2.5.4 耐油、耐溶剂性	37
2.5.5 耐微生物性	38
2.5.6 耐紫外光性	39
2.6 加工	39
2.6.1 焊接-粘接	39
2.7 共混	39
2.7.1 热塑性聚氨酯作为次要组分	40
2.7.2 热塑性聚氨酯与其他树脂以相同比例共混	40
2.7.3 热塑性聚氨酯作为主要组分	41

2.8	用途	41
2.8.1	薄膜和片材	41
2.8.2	管材	41
2.8.3	鞋	42
2.8.4	汽车中的应用	42
2.8.5	机械制品和其他应用	42
2.8.6	医药方面应用	43
2.9	回收	43
2.10	展望	43
	参考文献	44
第三章	苯乙烯类热塑性弹性体	48
3.1	引言	48
3.2	历史回顾	48
3.3	结构	50
3.4	合成	52
3.5	性能	55
3.5.1	拉伸性能	55
3.5.2	溶胀	59
3.5.3	粘度和粘弹性能	59
3.5.4	溶液性质	62
3.5.5	形态	63
3.5.6	应力-光学性质	64
3.5.7	形成相畴的临界相对分子质量	65
3.5.8	相容性	66
3.5.9	其他类型的苯乙烯嵌段共聚物	67
	参考文献	68
第四章	阴离子聚合三嵌段共聚物研究	71
4.1	前言	71
4.2	实验室合成三嵌段共聚物的方法及存在问题	73
4.2.1	采用单官能引发剂的三段法	73
4.2.2	采用单官能引发剂的两段法(偶联法)	73
4.2.3	采用双官能引发剂的两段法	74
4.2.4	星形嵌段共聚物	76

4.3	三嵌段共聚物结构与性能之间的关系	77
4.3.1	制样方法的影响	77
4.3.2	形态	78
4.3.3	力学性能	80
4.4	阴离子聚合法合成的其他三嵌段共聚物	88
4.4.1	α -甲基苯乙烯和硫化丙烯组成的三嵌段共聚物	88
4.4.2	基于聚硅氧烷的三嵌段共聚物	90
4.5	三嵌段共聚物的不相容性和加工性	93
4.6	相间粘合与拉伸强度	94
4.7	以可结晶聚合物作为末端嵌段的三嵌段共聚物	96
	参考文献	99
第五章	聚烯烃类热塑性弹性体	101
5.1	引言	101
5.2	无规嵌段共聚物	102
5.2.1	乙烯-丙烯共聚物	103
5.2.2	乙烯-高级 α -烯烃共聚物	104
5.2.3	丙烯-高级 α -烯烃共聚物	106
5.2.4	无规立构嵌段聚丙烯	107
5.3	嵌段共聚物	112
5.3.1	用Ziegler-Natta催化剂直接制备	113
5.3.2	通过二烯烃嵌段共聚物的加氢来制备	116
5.4	接枝共聚物	118
5.4.1	用可结晶侧链接枝的聚烯烃类弹性体	118
5.5	聚烯烃共混物型热塑性弹性体	119
5.5.1	聚烯烃共混物型热塑性弹性体的形态	121
5.5.2	聚烯烃共混物的机械性能	123
5.5.3	聚烯烃与其他聚合物组成的共混物	124
5.5.4	聚烯烃共混物型热塑性弹性体的应用	126
	参考文献	127
第六章	基于含卤聚烯烃的热塑性弹性体	129
6.1	引言	129
6.2	可熔融加工橡胶	129
6.2.1	化学	129

6.2.2	机械性能	131
6.2.3	耐化学品性	132
6.2.4	MPR 的牌号	133
6.2.5	耐候性和阻燃性	135
6.2.6	电性能	137
6.2.7	加工	137
6.2.8	MPR 与其他聚合物共混	141
6.2.9	应用	141
6.3	PVC-丁腈橡胶共混物	142
6.3.1	化学	142
6.3.2	熔融配合和加工	143
6.3.3	机械性能	144
6.3.4	耐化学品性	145
6.3.5	应用	145
6.4	PVC/共聚酯共混物	145
6.4.1	化学	145
6.4.2	机械性能和耐化学品性	146
6.4.3	耐候性	146
6.4.4	熔融配合	146
6.4.5	加工	147
6.4.6	应用	147
6.5	PVC/聚氨酯弹性体共混物	148
6.5.1	化学	148
6.5.2	熔融配合和加工	148
6.5.3	耐候性	148
6.5.4	机械性能和耐化学品性	149
6.5.5	应用	149
	参考文献	149
第七章	动态硫化橡胶/热塑性塑料共混物型热塑性弹性体	151
7.1	引言	151
7.2	动态硫化法橡胶/塑料共混物的制备	153
7.3	动态硫化法所得共混物的性能	154
7.3.1	基于聚烯烃的热塑性动态硫化共混物	154

7.3.2	NBR/尼龙热塑性弹性体	164
7.3.3	橡胶和塑料的特性与共混物性能之间的关系	172
7.3.4	共混物性能与各组分特性之间的关系	175
7.3.5	通过橡胶-塑料间形成接枝或嵌段共聚物来增容 NBR/ 聚烯烃共混物	176
7.3.6	不同塑料基的热塑性硫化胶 (TPV) 之间组成的共混物	181
7.4	应用	183
7.4.1	加工工艺	184
7.4.2	用途	186
7.4.3	展望	186
	参考文献	186
第八章	聚醚酯热塑性弹性体	188
8.1	前言	188
8.2	早期关于聚醚酯纤维的研究	189
8.3	合成方法	191
8.4	结构与形态	193
8.4.1	结晶区	198
8.4.2	无定形区	202
8.4.3	总体形态	202
8.4.4	取向和应力-应变行为	208
8.5	商业化聚醚酯弹性体的性能	209
8.5.1	力学性能	209
8.5.2	熔体流变性	210
8.5.3	聚醚酯弹性体的降解和稳定	210
8.6	结构变化	212
8.6.1	硬段	212
8.6.2	软段	217
8.7	聚醚酯弹性体共混物	219
8.8	商业方面	221
8.8.1	主要生产商	221
8.8.2	典型用途	222
	参考文献	223
第九章	聚酰胺类热塑性弹性体	225

9.1	引言	225
9.2	分段型嵌段共聚物	225
9.2.1	结构	225
9.2.2	形态	226
9.3	聚酰胺类热塑性弹性体	227
9.3.1	合成	227
9.3.2	形态	234
9.4	结构与性能之间的关系	237
9.4.1	软段和硬段	238
9.5	物理性能	239
9.5.1	拉伸性能	239
9.5.2	高温拉伸性能	241
9.5.3	干燥环境下的热老化	242
9.5.4	湿环境下的老化	244
9.5.5	耐化学品、耐溶剂性	246
9.5.6	撕裂强度	247
9.5.7	耐磨性	247
9.5.8	永久压缩变形	248
9.5.9	挠曲性	248
9.5.10	粘合	249
9.5.11	耐候性	249
9.5.12	电性能	250
9.6	加工	250
9.7	应用	252
9.8	小结	253
	参考文献	253
第十章	离聚体型热塑性弹性体	255
10.1	引言	255
10.2	离聚体的发现	255
10.3	离聚体技术和应用进展	256
10.4	其他类型的离聚体	260
10.5	二铵盐类离聚体	263
10.6	离聚体结构研究	265

10.7	离聚体在聚合物共混物中的应用	266
10.8	产品开发	266
	参考文献	266
第十一章	离聚体研究	268
11.1	引言	268
11.2	理论	269
11.3	形态实验	270
11.3.1	散射研究	270
11.3.2	电子显微镜	275
11.3.3	小结	276
11.4	合成方法最新进展	276
11.4.1	Halato-遥爪型离聚体	277
11.4.2	磺化聚戊烯	278
11.4.3	磺化单体的共聚合	278
11.4.4	嵌段共聚物型离聚体	280
11.4.5	聚氨酯离聚体	281
11.5	性能方面最新进展	281
11.5.1	玻璃化转变温度	281
11.5.2	机械性能	282
11.6	优先塑化	284
11.7	聚合物共混物中的离子相互作用	285
11.8	离聚体类弹性体的应用	287
11.8.1	热塑性弹性体	287
11.8.2	粘合剂	288
11.8.3	其他应用	288
11.9	结论	288
11.10	展望	289
	参考文献	289
第十二章	热塑性弹性体互穿聚合物网络中的氢化嵌段共聚物	292
12.1	引言	292
12.2	氢化二烯烃嵌段共聚物	293
12.2.1	化学结构	293
12.2.2	嵌段共聚物的微相分离	295

12.2.3	形态与强度	300
12.2.4	动态力学性能	301
12.3	热塑性互穿聚合物网络的形成与性质	305
12.3.1	热塑性互穿聚合物网络的概念	305
12.3.2	IPN 的形成	307
12.3.3	IPN 的机械性能	314
12.4	实验	322
12.4.1	原料及共混物配方	322
12.4.2	共混及测试	323
	参考文献	324
第十三章	嵌段共聚物热力学	326
13.1	引言	326
13.2	强分离限	330
13.2.1	实验	330
13.2.2	理论	334
13.3	弱分离限	336
13.3.1	理论	336
13.3.2	实验	341
13.4	表面行为	346
13.4.1	实验	346
13.4.2	理论	348
13.5	讨论和展望	349
13.6	最新进展	350
13.6.1	实验	351
13.6.2	理论	352
	参考文献	353
第十四章	碳阳离子聚合得到的热塑性弹性体	357
14.1	引言	358
14.2	接枝共聚物型热塑性弹性体	359
14.2.1	可控引发与分子结构	359
14.2.2	橡胶态聚合物主链-玻璃态聚合物侧链	360
14.3	嵌段共聚物型热塑性弹性体	371
14.3.1	活性聚合和单体顺序加料	371

14.3.2	玻璃态聚合物-聚异丁烯-玻璃态聚合物三嵌段 共聚物或星形嵌段共聚物	373
14.3.3	苯乙烯与其他单体共聚来调节玻璃态嵌段的玻璃 化转变温度	378
14.3.4	环化聚异戊二烯作为玻璃态嵌段	379
14.3.5	PMMA- <i>b</i> -PIB- <i>b</i> -PMMA	381
14.4	离聚体型热塑性弹性体	381
14.4.1	引言	381
14.4.2	聚异丁烯基离聚体	382
14.5	小结	383
	参考文献	384
第十五章	大分子单体	387
15.1	引言	387
15.2	大分子单体的合成	389
15.2.1	阴离子聚合	389
15.2.2	基团转移聚合	398
15.2.3	Michael 插入聚合	400
15.2.4	自由基聚合	400
15.3	大分子单体的均聚合	401
15.3.1	阴离子聚合	401
15.3.2	基团转移聚合	402
15.4	大分子单体的共聚反应	403
15.4.1	动力学	403
15.4.2	阴离子共聚合	405
15.4.3	模型接枝共聚物的合成	406
15.4.4	自由基共聚合	408
15.5	小结	418
	参考文献	418
第十六章	嵌段共聚物的有序-无序转变	422
16.1	引言	422
16.2	嵌段共聚物有序-无序转变的本质	423
16.3	有序-无序转变平衡	427
16.4	用散射技术对有序-无序转变进行表征	430

16.4.1	原理	430
16.4.2	实验	431
16.5	伴随有序-无序转变的空间浓度涨落	435
16.5.1	无序态	437
16.5.2	有序态和转变	439
16.6	有序-无序转变动力学	451
16.7	伴随有序-无序转变嵌段共聚物性能的变化	455
	参考文献	456
第十七章	细菌法合成的热塑性弹性体	459
17.1	引言	459
17.2	结构与性能之间的关系	461
17.3	合成与表征	462
17.3.1	用 <i>Pseudomonas oleovorans</i> 进行生物合成	462
17.3.2	用其他细菌进行生物合成	463
17.3.3	生物合成工艺	463
17.3.4	聚合物的抽取和提纯	465
17.4	表征	465
17.5	形态	467
17.6	结晶	468
17.6.1	结晶结构	468
17.6.2	结晶动力学	468
17.6.3	成核过程的研究	469
17.6.4	长期结晶	469
17.7	力学和弹性性能	471
17.7.1	拉伸性能	471
17.7.2	拉伸永久变形	472
17.7.3	硬度	475
17.8	生物降解	475
17.9	小结	476
17.10	展望	477
	参考文献	477
第十八章	含苯乙烯/氢化丁二烯嵌段共聚物的聚合物共混物	480
18.1	引言	480

18.2	溶解作用	481
18.3	增容作用	487
18.3.1	基本考虑	488
18.3.2	机械性能	490
18.3.3	形态、粘和作用、形变机理	502
18.4	总结	509
	参考文献	510
第十九章	聚丙烯酸酯热塑性弹性体	513
19.1	引言	513
19.2	P(MMA- <i>b</i> - <i>t</i> BA- <i>b</i> -MMA) 预聚体的合成	514
19.3	聚(MMA- <i>b</i> -丙烯酸烷基酯- <i>b</i> -MMA) 的衍生物	517
19.4	星形嵌段共聚物的合成	518
19.5	三嵌段共聚物和星形嵌段共聚物的力学性能	522
19.5.1	P(MMA- <i>b</i> -2EtHA- <i>b</i> -MMA) 三嵌段共聚物	522
19.5.2	星形嵌段共聚物	525
19.6	结论	528
	参考文献	529
第二十章	含丁二炔基团的嵌段聚氨酯的光学和机械性能	530
20.1	引言	530
20.1.1	介绍	530
20.1.2	丁二炔及丁二炔大分子单体概述	531
20.1.3	嵌段聚氨酯-丁二炔大分子单体	533
20.2	PU-DA 弹性体的表征	536
20.2.1	PU-DA 的广角 X 光散射和热分析表征	536
20.2.2	微区形态研究	538
20.3	PU-DA 的机械性能	540
20.3.1	相对分子质量和退火处理对未交叉聚合的聚氨酯弹性体机械性能的影响	540
20.3.2	丁二炔的交叉聚合对热性能和机械性能的影响	542
20.4	PU-DA 的线性光学性质	546
20.4.1	热致变色	547
20.4.2	力致变色	551
20.4.3	变形过程的形态模型	559