

高性能热塑性弹性体及其应用研究进展

王清才¹, 周志峰¹, 赵天琪¹, 匡文辉²

(1. 北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143; 2. 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052)

摘要:分别对耐高温和耐油、高阻隔性、低压缩永久变形、高绝缘性等类型的高性能热塑性弹性体(HPTPE)性能及其应用情况进行介绍。采用耐高温和耐油性HPTPE替代特种橡胶,可以减小制品质量,节省其装配空间和时间;高阻隔性HPTPE适用于生产薄膜、轮胎气密层和软管类;采用高绝缘性HPTPE替代交联聚乙烯,可以减少生产设备投资,缩短生产时间,减少环境污染;智能HPTPE包含形状记忆HPTPE和自愈合HPTPE。

关键词:高性能热塑性弹性体;耐高温性;耐油性;阻隔性;压缩永久变形;绝缘性

中图分类号: TQ334 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2018)12-0000-08

随着热塑性弹性体(TPE)的快速发展及其应用范围的不断扩大,人们对TPE的使用性能要求也越来越高。为了满足用户需求,研究人员开发了许多TPE新品种,并在有特殊性能的TPE前面加上了“超级”“工程”“高性能”等定语,而从广泛性和严谨性角度考虑,应该将一方面或几方面性能特别突出的TPE定义为高性能TPE(HPTPE)。作为TPE最重要品种之一的动态硫化热塑性橡胶(TPV),在拥有高性能特征时称为HPTPV。

本文按照HPTPE的定义,分别对耐高温和耐油、高阻隔性、低压缩永久变形、高绝缘性等类型的HPTPE性能及其应用情况进行介绍。

1 耐高温和耐油的HPTPE

家用小汽车的普及和汽车工业的快速发展使世界汽车保有量迅速增大,给环境保护带来了巨大压力,世界各国纷纷制定更加严格的燃油消耗和尾气排放标准。为了提高燃油效率,汽车制造企业一方面设法提高发动机工作效率(如涡轮增压技术);另一方面使汽车轻量化。几乎所有提高发动机效率的技术都会使发动机机舱及其周边温度升高,也就是说与发动机相关的配件需要具有更高的耐热、耐油性能,过去这些配件基本采用耐

高温、耐油的特种橡胶和工程塑料来制造,生产过程既繁杂又不环保,关键是其密度较TPE大,不利于汽车轻量化。使用HPTPE替代特种橡胶制备汽车配件,不仅可以减小配件质量,还可节省配件装配空间和时间。这是因为HPTPE可以使用二次注射和叠模成型技术,直接与塑料件熔接成一体;即使不便于成型为一体的配件,也可以采用超声波焊接技术焊接成一个整体。由于耐高温、耐油HPTPE的性能优势,以其替代传统特种橡胶成为一种趋势,下面介绍几个比较有代表性的品种。

1.1 丙烯酸酯橡胶(ACM)/尼龙(PA)类HPTPV

Jha Abhijit和A. K. Bhowmick^[1-3]研究了ACM与PA6共混并经过动态硫化制备HPTPV的方法,认为PA6质量分数为0.40~0.60时,HPTPV的拉伸性能较好(拉伸强度为10~20 MPa,拉伸伸长率为116%~150%),且在ASTM 3[#]标准油(150℃×72 h)中的溶胀率小于7%;探讨了ACM与PA6界面间的相互作用,证实PA6部分接枝到ACM分子链上,这种接枝反应程度越大,HPTPV的拉伸性能越好,滞后损失(25~175℃)也越小,但体系的熔融粘度增大。ACM/PA6共混比为60/40的HPTPV热空气老化试验说明HPTPV具有很好的耐高温老化性能(见图1)。从图1可以看出:HPTPV在150℃下老化3 d后拉伸性能不降反升;在175℃老化3 d后拉伸性能变化不大;在200℃下老化3 d后只是拉伸伸长率降低了约15%。

ACM/PA配比、PA品种、交联剂、增塑剂、加

作者简介:王清才(1963—),男,河南固始人,北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师,博士,主要从事橡胶加工与改性研究工作。

E-mail: royw2006@126.com

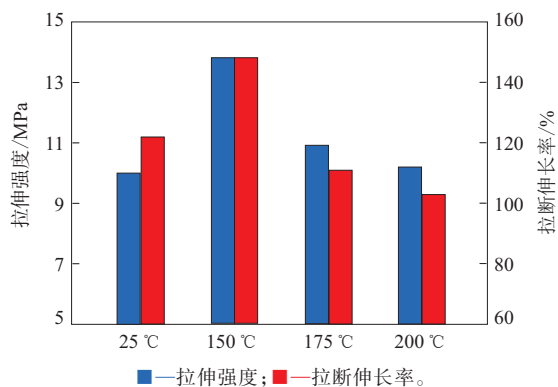


图1 ACM/PA6共混比为60/40的HPTPV在不同热空气温度下老化3 d后的拉伸性能

工助剂等与HPTPV物理性能、溶胀性能、橡胶抽出性能等有相关性^[4]。美国专利^[5]通过ACM与乙烯-丙烯酸橡胶(AEM)并用,提高了HPTPV的耐低温性能,使其脆化温度达到 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。瑞翁公司^[6]利用羧基化ACM和羧基化氢化丁腈橡胶(HNBR)分别与PA6共混制备了耐热、耐油、拉伸和耐疲劳等性能都良好的HPTPV。该公司还开发了ACM/PA6系列HPTPV,其商品名为Zeotherm。Zeotherm可以在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下长时间使用,短时间耐热温度可达 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ (见图2和3)。

杜邦公司开发了以AEM和PA6为主体材料的HPTPV,商品名为DuPont™ ETPV系列。该系列产品可以在 $-40\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下使用,除了耐高温、耐油性能突出外,抗压缩变形性能也很好。表1和2示出了其中一种牌号(90A01 NC010)的DuPont™ ETPV的耐老化性能。

上述两种商品化的HPTPV主要用于生产汽车配件,如等速万向节(CVJ)防护罩、轴及轴承密封件、齿轮齿条零件、空调软管、燃油和润滑油软管、连接件等。

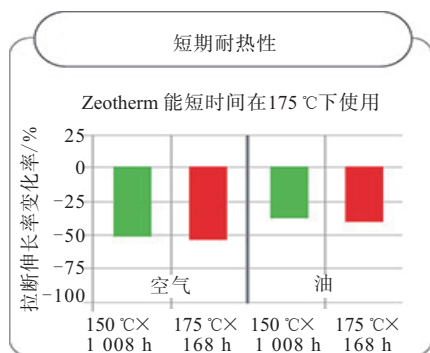


图2 Zeotherm在150和175 °C下的热老化情况

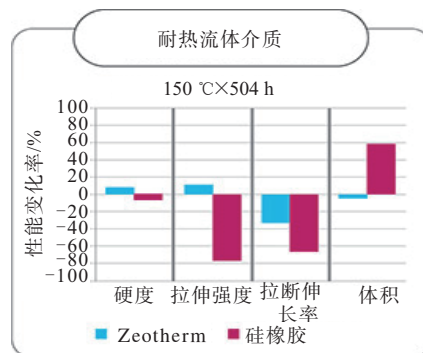


图3 Zeotherm与硅橡胶在150 °C热流体介质中的性能对比

表1 DuPont™ ETPV的耐老化性能

项 目	老化时间/h			测试方法
	1 000	2 000	3 000	
135 ℃空气				
邵尔A型硬度/度	78			ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	103			ISO 527b
拉伸强度保持率/%	116			ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	112			ISO 527b
150 ℃空气				
邵尔A型硬度/度	88			ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	130			ISO 527b
拉伸强度保持率/%	122	148		ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	65	40		ISO 527b
150 ℃空气热稳定性				
邵尔A型硬度/度	88			ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	100	128		ISO 527b
拉伸强度保持率/%	120	125	140	ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	100	63	44	ISO 527b
170 ℃空气热稳定性				
邵尔A型硬度/度	92			ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	150			ISO 527b
拉伸强度保持率/%	135			ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	50			ISO 527b
100 ℃水				
邵尔A型硬度/度	74			ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	77			ISO 527b
拉伸强度保持率/%	70			ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	324			ISO 527b
体积溶胀率/%	10.7			

1.2 含氟HPTPV

含氟HPTPV具有较好的耐化学品性能和较高的热稳定性,许多场所可以代替氟橡胶(FKM)和硅橡胶(SR),受到了广泛关注。Y. K. Chen等^[7]采用聚偏氟乙烯(PVDF),SR和FKM作为主体材料,经过动态硫化制得橡胶分散相具有SR核-FKM壳结构特征的HPTPV,由于FKM与PVDF的相容性较好,使SR/FKM/PVDF体系的HPTPV

表2 DuPont™ ETPV的耐油性能 (150 °C)

项 目	浸泡时间/h			测试方法
	70	166	336	
ASTM 1#油				
邵尔A型硬度/度	83	80		ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	70	70		ISO 527b
拉伸强度保持率/%	102	107		ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	200	245		ISO 527b
体积溶胀率/%	2.5	2.9		
IRM 902油				
邵尔A型硬度/度	74	78		ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	66	68		ISO 527b
拉伸强度保持率/%	103	105		ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	207	228		ISO 527b
体积溶胀率/%	19.4	14.0		
IRM 903油				
邵尔A型硬度/度	38	35		ISO 868 (15 s)
100%定伸应力保持率/%	57	61		ISO 527b
拉伸强度保持率/%	76	87		ISO 527b
拉断伸长率保持率/%	144	181		ISO 527b
体积溶胀率/%	38.0	35.0		

拉伸强度较高,其形成HPTPV的过程如图4所示。

X. J. Jiang等^[8]采用SR/FKM/PVDF体系制备HPTPV,发现橡胶相是以球状分散在PVDF基体中,橡胶球间有类似“桥”的丝带连接(见图5);同时还发现随着FKM用量的增大,HPTPV的撕裂强

度和拉断伸长率逐渐增大。

Z. H. Zhou等^[9]开展了FKM和PVDF进行动态硫化制备TPV的研究,发现经过动态硫化的HPTPV性能比未经硫化的合金TPE大幅提高,当FKM/PVDF并用比为50/50时,HPTPV的拉伸强度从16.2 MPa增大到33.5 MPa,拉断伸长率由107%增大到469%。

索尔维特种聚合物公司开发了一种制备含氟HPTPV的新方法^[10],即采用乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)和FKM作为主体材料,加入乙烯-丙烯酸离子聚合物作为硫化促进剂,成功制备了耐溶剂、耐热的含氟HPTPV。美国专利^[11]选用全氟聚醚为橡胶相和四氟乙烯-六氟丙烯-偏氟乙烯共聚物(THV)为热塑性相,制得了耐热、耐溶剂、耐低温(-53 °C以下)、低压永久变形(125 °C×70 h)等优异性能的含氟HPTPV。文谟统^[12]采用含氟HPTPV为主要原材料,开发了一种制备燃料管的方法,其产品渗透性比用FKM生产的燃料管低,能够满足欧盟IV、V和VI排放标准要求。

S. S. Banerjee等^[13]采用偏二氟乙烯与六氟丙烯共聚FKM和PA6进行动态硫化成功制备

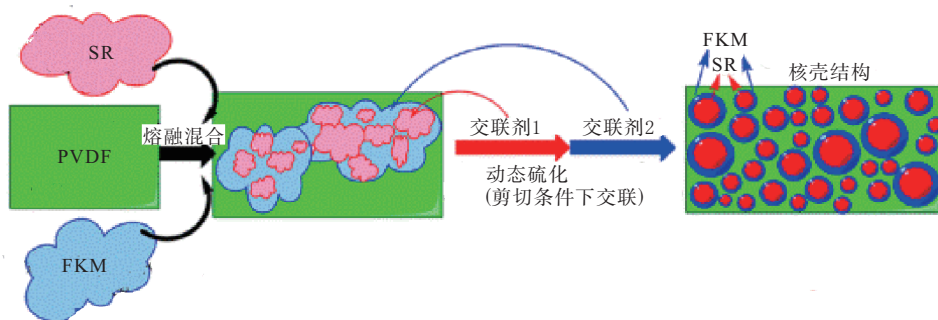
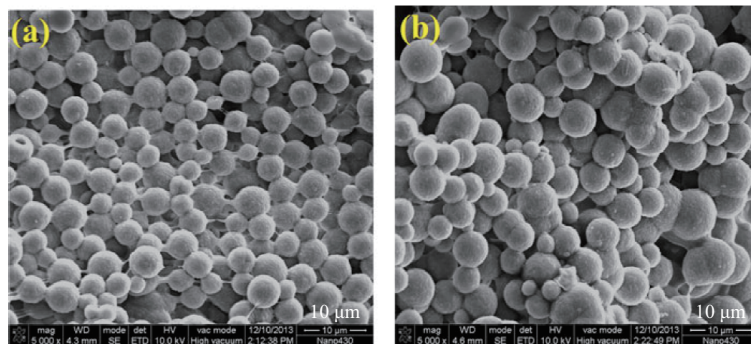


图4 SR/FKM/PVDF形成HPTPV的过程示意



(a) FKM质量分数0.1

(b) FKM质量分数0.3

图5 用HPTPV去除PVDF后冷冻断面的扫描电镜照片(放大5 000倍)

HPTPV, 当FKM/PA6共混比分别为60/40, 50/50和40/60时, HPTPV的拉伸强度分别为34.5, 44.0和50.0 MPa, 拉断伸长率分别为130%, 180%和147%, HPTPV拉伸性能远远超过FKM, 也超过了绝大多数的TPE。研究还发现, 随着混合时间的延长和硫化程度的提高, 分散相FKM的粒径逐渐减小, 从450 nm减小到130 nm, 同时HPTPV的物理性能提高(见图6)。

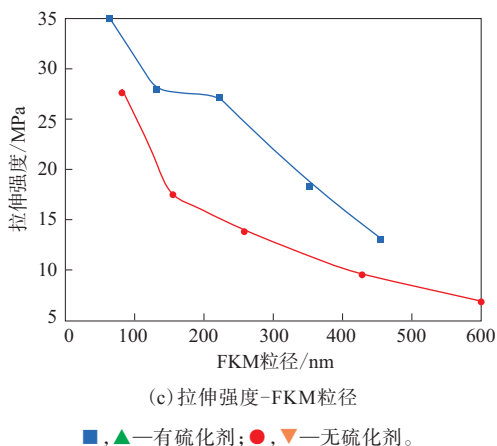
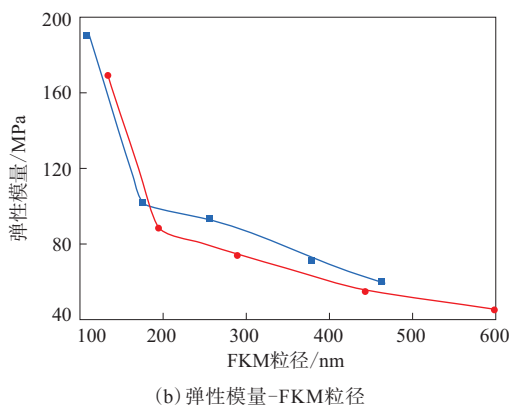
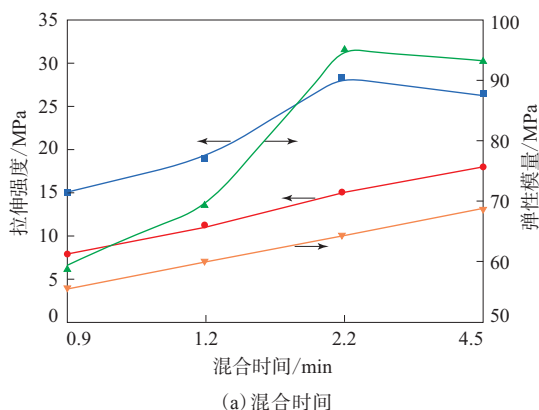


图6 混合时间和FKM粒径对TPV物理性能的影响

有趣的是, HPTPV在经过一次注射成型后, FKM的粒径进一步减小到60~80 nm, 达到了纳米级分散, 物理性能得到进一步提升。

S. S. Banerjee等^[14]深入研究了HPTPV的流变性能和粘弹性, 认为其熔体是假塑性流体, 在硫化剂达到一定含量时, 熔体零剪切粘度与交联密度的3~4次方成正比; 用分析电镜观测HPTPV的挤出表面情况, 发现挤出表面比较光滑, 粗糙度较小。

1.3 其他耐高温和耐油的HPTPE

朗盛公司^[15]开发了多步法制备氢化羧基丁腈橡胶(HXNBR)/PA HPTPV的技术。结果表明, 多步法制备的TPV较普通方法制备的HPTPV在拉伸性能、150 °C耐IRM903油等方面都有较大提高, 同时发现分散相HXNBR的粒径也较小。K. G. Carl Freudenberg等^[16]公布了一种在-40~150 °C范围内都有较好使用性能的HPTPV, 其具有很好的耐热老化和耐油性能, 主要成分为ACM和TPU。

ACM/TPU的HPTPV (Example4) 与商品TPE (Hipex[®] HX81和Zeotherm[®] 100-70B) 的耐热老化和耐油性能比较分别如表3和4所示。从表3和4可以看出, HPTPV的耐热老化和耐油性能更好。

美国专利^[17]采用聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)和ACM或AEM作为主体材料, 经过动态硫化获得了具有耐热溶剂和抗高温(150 °C)压缩永久变形的HPTPV, 拥有较好的应用前景。NOF公司开发了耐高温、耐油、低压缩永久变形的

表3 ACM/TPU的HPTPV与TPE耐热老化性能比较

项 目	Example 4	Hipex [®]	Zeotherm [®] 100-70B
150 °C×24 h老化后			
邵尔A型硬度/度	82	74	73
100%定伸应力/MPa	7.9	6.7	5.5
拉伸强度/MPa	11.8	8.0	5.4
拉断伸长率/%	189	184	103
150 °C×70 h老化后			
邵尔A型硬度/度	83	76	74
100%定伸应力/MPa	9.1	6.6	
拉伸强度/MPa	13.4	8.4	4.3
拉断伸长率/%	182	202	84
150 °C×168 h老化后			
邵尔A型硬度/度	83	79	74
100%定伸应力/MPa	10.0	6.5	5.7
拉伸强度/MPa	13.9	8.7	5.2
拉断伸长率/%	162	210	96

表4 ACM/TPU的TPV与TPE耐油(IRM903)性能比较

项 目	Example 4	Hipex® HX81	Zeotherm® 100-70B
150 °C × 24 h 浸泡后			
邵尔A型硬度/度	71	58	75
100%定伸应力/MPa	5.1	—	5.9
拉伸强度/MPa	7.1	3.1	5.9
拉断伸长率/%	164	74	106
150 °C × 70 h 浸泡后			
邵尔A型硬度/度	71	55	78
100%定伸应力/MPa	4.8	—	5.9
拉伸强度/MPa	6.5	2.7	5.9
拉断伸长率/%	159	66	104
150 °C × 168 h 浸泡后			
邵尔A型硬度/度	71	55	79
100%定伸应力/MPa	5.1	—	—
拉伸强度/MPa	6.6	2.3	5.8
拉断伸长率/%	145	65	97

HPTPV, 商品名为NOF®-ALLOYTZ660-7612-BK, 非常适合生产密封件、导气管、螺栓密封件等汽车配件。道康宁推出商品名为TPSiV1180-50D的HPTPV是由硅橡胶和PA进行动态硫化制得, 其突出特点是物理性能较好, 能耐150 °C的刹车液, 适合用作刹车连接管材料。

2 高阻隔性的HPTPE

在耐高温、耐油HPTPE中有许多产品还具有很好的阻隔性, 适合用于生产燃料管、润滑油管、液压管和空调管等制品, 但是它们大多生产成本较高, 且动态疲劳性能不好, 不能满足某些产品的生产要求。为此, 技术人员开发了高阻隔性的HPTPV。

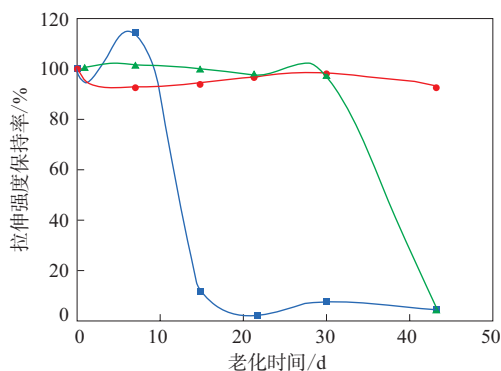
埃克森公司和横滨橡胶公司^[18]最近开发了稳定化的TPTPV, 其主体材料为溴化对甲基苯乙烯-异丁烯共聚物(BIMS)和PA, 并引入了马来酸酐改性的AEM或EPDM第二橡胶成分, 使制备的TPTPV适合用于生产可弯曲、耐用、高阻隔性等的薄膜、轮胎气密层及软管。两家公司^[19]公开了用BIMS和PA制备TPTPV的方法, 用这种方法制得的TPTPV具有低透过性、低吸油性、低压缩永久变形、高韧性、高弹性、高维卡软化点和良好的耐热老化性和耐光性等特点。他们还公开了BIMS/PA HPTPV取向薄膜性能特点及其制备方法^[20]。取向的HPTPV薄膜具有较低的透过性和较高的耐疲劳性。取向HPTPV薄膜可以采用挤出流涎法或挤出

吹膜法生产, 选用流涎法生产需要增大牵伸比, 而挤出吹膜法必须增大吹胀比。

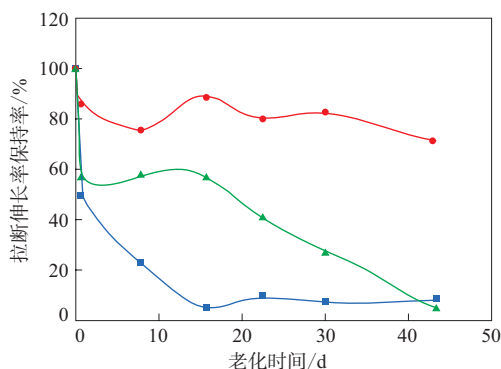
横滨橡胶公司在BIMS/PA HPTPV应用方面研究比较深入, 代表性的研究有改进了加工性能的HPTPV及其在轮胎中应用^[21]、HPTPV的制备及用其生产轮胎和软管^[22]。该公司将高阻隔的HPTPV薄膜用于乘用车轮胎的生产, 此项研究获得了日本政府的科技奖。此外, 固特异橡胶轮胎公司在HPTPV薄膜与过渡层胶的粘合方面有所研究, 已在中国申请了两项专利^[23-24]。

国外除了对高阻隔HPTPV的研究比较深入外, 在合成高阻隔HPTPE方面也很有成效。Kaneka公司推出的SIBSTAR™系列SIBS是一种全饱和TPE, 其耐热老化性能(见图7)和阻隔性能(见表5)尤为突出。从图7和表5可以清楚地看出, SIBS的耐热老化性能明显优于SEBS和SEPS, 阻隔性能与IIR不相上下。

国内在高阻隔HPTPV方面的研究也不少, 北



(a) 拉伸强度保持率



(b) 拉断伸长率保持率

■—SEBS; ●—SIBS; ▲—SEPS。

图7 SIBS与SEBS和SEPS的耐热老化性能对比

表5 SIBS与SBS,SEBS和IIR的透过率对比

介 质	SIBS	SBS	SEBS	IIR
氧气	4	60	30	5
二氧化碳	0.2	2.1	0.7	0.3
水	0.000 4	0.014 6	0.003 4	0.000 5

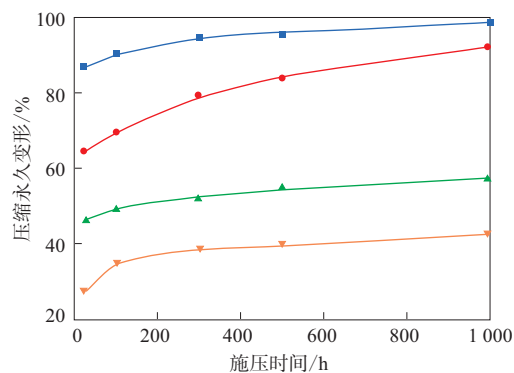
京化工大学^[25-28]和青岛科技大学^[29-31]相对多些。北京橡胶工业研究设计院有限公司与中国石化燕山分公司联合完成了改性溴化丁基热塑性弹性体研究项目,并进行了中试和轮胎试制工作。

3 低压缩永久变形的HPTPE

TPE的压缩永久变形性能差是其最大弱点,但这种局面正在改变,目前已有几种HPTPE的压缩永久变形可以与硫化胶相比较,甚至超过了硫化胶。Teknor Apex公司的Uniprene7000系列HPTPV属于在120℃下长期压缩永久变形变化很小的TPV,是用PP与SEBS通过动态硫化制得。PTS公司也推出了一种低压缩永久变形HPTPV(THERMOFLEX-V),在120℃下施压1 000 h后,其压缩永久变形基本保持在40%左右(见图8),表现出色。NOF公司开发了耐高温低压缩永久变形HPTPV(见图9),商品名为NOF®-ALLOY TZ660-7612-BK,由ACM与聚酯经过动态硫化制得。图9表明其压缩永久变形比NBR和EPDM还低。PTS公司还研究了一种进一步降低压缩永久变形的技术,是将已成型好的制品通过辐照交联使TPE的压缩永久变形更低。图10所示为交联与未交联HPTPE的压缩永久变形对比。KANEKA公司开发的HPTPV(SIBSTAR P1140B)是由聚丙烯(PP),聚异丁烯(PIB)和聚丁烯(PB)经过动态硫化制得,其压缩永久变形可以媲美所有的硫化胶。

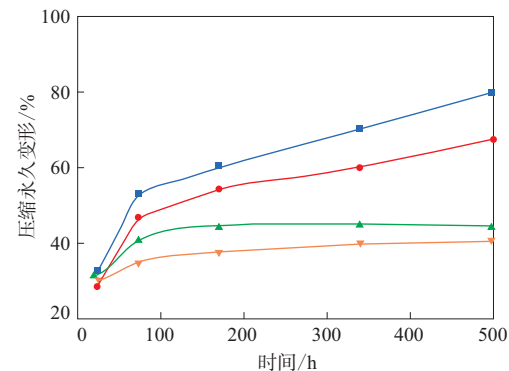
4 高绝缘性能的HPTPE

TPE一般用来替代硫化胶或软质塑料,作为绝缘材料替代交联聚乙烯(XLPE)是很难想象的,因为XLPE主要用于中高压电力电缆的绝缘,该电缆绝缘性要求很高,一般很难满足。Prysmian集团开发出的PP类HPTPE可生产中高压电力电缆^[32],电缆直流电压达到了600 kV,预计这种超高压直流电缆2018年投产。使用HPTPE



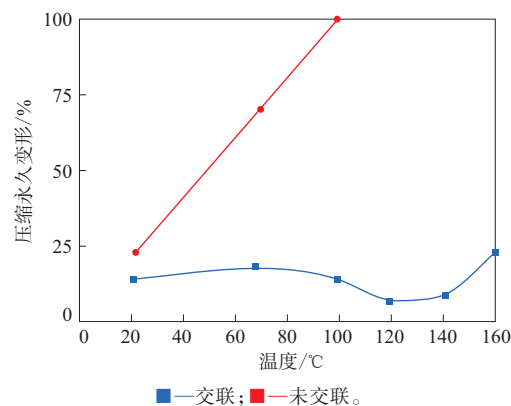
■ PTS-THERMOFLEX 55®801; ● PTS-THERMOFLEX 55 HH/E®9000; ▲ PTS-UNIPRENE-7100-55®9000; ▼ PTS-THERMOFLEX-V-50®700。

图8 几种TPV在120℃下不同时间的压缩永久变形比较



■ NBR; ● EPDM; ▲ NOF®-ALLOY TZ330-7511-BK; ▼ NOF®-ALLOY TZ660-7612-BK。

图9 NOF®-ALLOY TZ660-7612-BK与NBR和EPDM等在70℃下的压缩永久变形比较



■ 交联; ■ 未交联。

图10 交联与未交联HPTPE压缩永久变形比较

代替XLPE,可以减少电缆生产设备投资(不需要交联和脱气设备),大幅缩短生产时间(从91 h缩短到5 h),电缆使用温度从90℃提高到110℃(短

时间达到130 ℃),降低生产成本30%,更重要的是生产过程不排放对环境有害的气体。另外,HPTPE绝缘层便于回收利用,而XLPE绝缘层回收处理困难。

5 智能HPTPE

将具有感知环境(包括内环境和外环境刺激,如光、热、应力等),并能主动进行适度响应的HPTPE统称为智能TPTPE。常见的有形状记忆HPTPE和自愈合HPTPE。Choi Myung Chan等^[33]用马来酸酐化的聚烯烃弹性体(mPOE)与PA12进行接枝反应,获得了一种具有形状记忆功能的HPTPE(见图11),其热激发温度只要70 ℃,具有在手术固定和设备装配中应用的潜力。Y. L. Chen等^[34]采用多相超分子组装技术,设计并合成了具有高模量、高韧性及自愈合能力的HPTPE。与以前技术不同,该HPTPE不需要任何外部条件(愈合剂、溶剂、增塑剂等),在室温下完全自主愈合。Voorhaar Lenny等^[35]合成了一种三嵌段丙烯酸酯低聚物,嵌段分子链外部存在相反的电荷,依靠静电力形成具有自愈合能力的超分子结构的HPTPE。

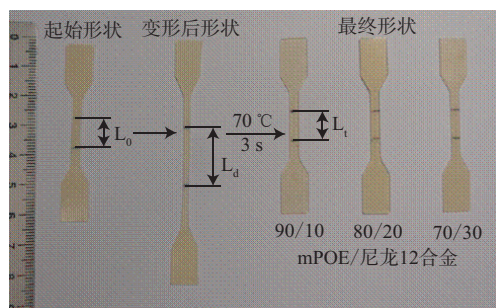


图11 mPOE/PA12 HPTPE形状记忆过程

6 结语

随着市场的需要和技术的进步,促进了HPTPE的研究开发,HPTPE的新品种层出不穷,如最近用端羧基PA与端异氰酸酯聚丁二醇合成的高强度、高柔性的HPTPE^[36],其拉伸强度达33~60 MPa,拉断伸长率达384%~1 220%。相信会有更多、更特别的HPTPE涌现。

虽然HPTPE研究比较多,但已经商品化的品种不是很多,究其原因主要是开发者基本为研

究单位或原材料生产企业,不是制品制造商。在HPTPE从材料变为制品的过程中,首先需要制造商愿意使用,同时用户能够认可,才能顺利进入市场。但是HPTPE的生产设备和工艺与传统橡胶制品完全不同,在其制品还没有得到用户广泛接受的情况下,让制造商立即投建生产线的确困难。如何把材料生产商、制品制造商和用户的积极性调动起来,共同参与HPTPE新产品开发推广,需要集思广益。

参考文献:

- [1] Abhijit Jha, Bhowmick A K. Thermoplastic Elastomeric Blends of Nylon-6/Acrylate Rubber: Influence of Interaction on Mechanical and Dynamic Mechanical Thermal Properties[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70 (5) : 798-814.
- [2] Bhowmick A K, Abhijit Jha. Influence of Level of Interaction on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomers[J]. Journal of Natural Rubber Research, 1997, 12 (4) : 215-222.
- [3] Abhijit Jha, Bhowmick A K. Thermal Degradation and Ageing Behaviour of Novel Thermoplastic Elastomeric Nylon-6/Acrylate Rubber Reactive Blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 62: 575-586.
- [4] Advance Elastomer Systems. High Temperature Stable, Low Solvent Swelling Thermoplastic Elastomer Compositions[P]. USA: USP 5 591 798, 1997-01-07.
- [5] Advance Elastomer Systems. Co-cured Rubber Thermoplastic Elastomer Compositions[P]. USA: USP 5 777 033, 1998-07-07.
- [6] Zeon Corporation. Thermoplastic Elastomer Composition and Formed Article[P]. EUR: EP 1 672 027, 2010-01-13.
- [7] Chen Y K, Wang Y H, Xu C H, et al. New Approach to Fabricate Novel Fluorosilicone Thermoplastic Vulcanizate with Bicrosslinked Silicone Rubber-Core/Fluororubber-Shell Particles Dispersed in Poly (vinylidene Fluoride) : Structure and Property[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55: 1701-1709.
- [8] Jiang X J, Chen K L, Ding J P. Structure and Properties of Dynamically Cured Thermoplastic Vulcanizate Based on Poly (Vinylidene Fluoride) Silicone Rubber, and Fluororubber[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54 (2) : 209-217.
- [9] Zhou Z H, Zhang X X, Zhang W, et al. Microstructure and Properties of Solvent-resistant Fluorine-contained Thermoplastic Vulcanizates Prepared through Dynamic Vulcanization[J]. Materials and Design, 2013, 51: 658-664.
- [10] Solvay Specialty Polymers. Fluorine-containing Thermoplastic Elastomer Composition[P]. EUR: EP 3 027 684, 2017-05-17.
- [11] Freduenberg-NOK General Partner-ship. Low Temperature,

- Highly Chemically Resistant Thermoplastic Vulcanizates Based on Perfluoroether Elastomers[P]. USA:USP 6 806 306,2004-08-19.
- [12] 文漠统. 一种车用氟材料燃料管的制造方法[P]. 中国:CN 101564890,2009-10-28.
- [13] Banerjee S S, Bhowmick A K. Dynamic Vulcanization of Novel Nanostructured Polyamide 6/Fluoroelastomer Thermoplastic Elastomeric Blends with Special Reference to Morphology, Physical Properties and Degree of Vulcanization[J]. Polymer,2015, 57:105.
- [14] Banerjee S S, Bhowmick A K. Viscoelastic Properties and Melt Rheology of Novel Polyamide 6/Fluoroelastomer Nanostructured Thermoplastic Vulcanizates[J]. J. Mater. Sci. ,2016,51:252.
- [15] Lanxess Inc. Multistage Process for the Manufacture of Peroxide-cured HXNBR-Polyamide Thermoplastic Vulcanizates[P]. USA: USP 7 291 667,2007-11-06.
- [16] Carl Freudenberg K G. Thermoplastic Elastomer Composition and Use Thereof[P]. USA:USP 0 364 556,2014-12-11.
- [17] Advance Elastomer Systems. High Temperature, Oil Resistant Thermoplastic Vulcanizates Made from Palar Plastics and Acrylate or Ethylene-acrylate Elastomers[P]. USA: USP 6 329 463, 2001-12-11.
- [18] ExxonMobil Chemical Patents Inc. The Yokohama Rubber Co. , Ltd. Stabilized Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Composition Useful in Fluid Barrier Application[P]. USA: USP 9 540 510,2017-01-10.
- [19] ExxonMobil Chemical Patents Inc. Thermoplastic Elastomer Compositions and Methods for Making the Same[P]. USA: USP 7 585 914,2009-09-08.
- [20] ExxonMobil Chemical Patents Inc. The Yokohama Rubber Co. ,Ltd. Oriented Thermoplastic Elastomer Film and Process for Producing the Same[P]. USA:USP 7 879 272,2011-02-01.
- [21] The Yokohama Rubber Co. , Ltd. Thermoplastic Elastomer Composition Having Improved Processability and Tire Using the Same[P]. USA:USP 6 617 383,2003-09-09.
- [22] The Yokohama Rubber Co. , Ltd. Thermoplastic Elastomer Composition Process for Producing the Same,and Pneumatic Tire and Hose Made with the Same[P]. USA:USP 6 359 071,2002-04-19.
- [23] 固特异轮胎和橡胶公司. 具有轮胎层和与其粘附的DVA隔离层的充气轮胎及其制造方法[P]. 中国:CN 102463846,2012-05-23.
- [24] 固特异轮胎和橡胶公司. 具有粘结层的充气轮胎及其制造方法[P]. 中国:CN 102463845,2012-05-23.
- [25] 黄桂青. 动态硫化IIR/PA热塑性硫化胶的制备与研究[D]. 北京:北京化工大学,2008.
- [26] 史莎莎. 动态硫化CIIR/PA12热塑性弹性体的制备与研究[D]. 北京:北京化工大学,2011.
- [27] 张建. 动态硫化IIR/PA TPV的制备与研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
- [28] 田明,胡麟甲,张立群,等. 一种高气体阻隔性能热塑性硫化胶及其制备方法[P]. 中国:CN 103788515,2014-05-14.
- [29] 刘娜,李超芹. 动态硫化尼龙12/丙烯酸酯橡胶热塑性硫化胶等温结晶动力学研究[J]. 橡胶工业,2017,64(1):19-23.
- [30] 刘欣,周彩华,郑威,等. 尼龙/溴化丁基橡胶热塑性弹性体及其制备方法和用途[P]. 中国:CN 102964702,2013-03-13.
- [31] 刘欣,姜虎,靳涛,等. 改性石墨烯尼龙/氯化丁基橡胶热塑性弹性体[P]. 中国:CN 10373997,2014-04-23.
- [32] Jos Van Rossum, Hanneke Tammenga, Lawrence Lamballais, et al. Introducing High-performance Polypropylene Thermoplastic Elastomer (HPTE) Insulation for MV Cables in the Netherlands[J]. 21st International Conference on Electricity Distribution Frankfurt, 2011(7):345.
- [33] Choi Myung Chan, Jung Ji-Yeon, Chang Young-Wook. Shape Memory Thermoplastic Elastomer from Maleated Polyolefin Elastomer and Nylon 12 Blends[J]. Polym. Bull. , 2014, 71: 625-635.
- [34] Chen Y L, Kushner A M, Williams G A, et al. Multiphase Design of Autonomic Self-healing Thermoplastic Elastomers[J]. Nature Chemistry,2012,4:467-472.
- [35] Lenny Voorhaar, Maria Mercedes Diaz, Frederic Leroux, et al. Supramolecular Thermoplastics and Thermoplastic Elastomer Materials with Self-Healing Ability Based on Oligomeric Charged Triblock Copolymers[J]. NPG Asia Materials,2017(9):385.
- [36] Kong Weibo, Hu Kai, Fu Xiaowei, et al. Thermoplastic Elastomer Based on Amino-terminated Polyamide-6 and Diisocyanate-terminated Polytetramethylene Glycol[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2016,55(1):1-8.

收稿日期:2018-07-05

英文题目: Research Progress of High Performance Thermoplastic Elastomers and Their Applications
作者: WANG Qingcai, ZHOU Zhifeng, ZHAO Tianqi, KUANG Wenhui