

橡胶世界的后起之秀

橡胶的应用非常广泛，而且难以替代，主要原因在于它具有良好的弹性。与同为高分子材料的塑料相比，橡胶为什么会有弹性？这种性质与橡胶难以加工和回收利用之间有着什么样的关系？本文要介绍的热塑性弹性体，既能够保持橡胶的弹性，又便于加工和回用，这样的特性是如何实现的？

撰文/李伯耿、卜志扬（浙江大学化学工程联合国家重点实验室）

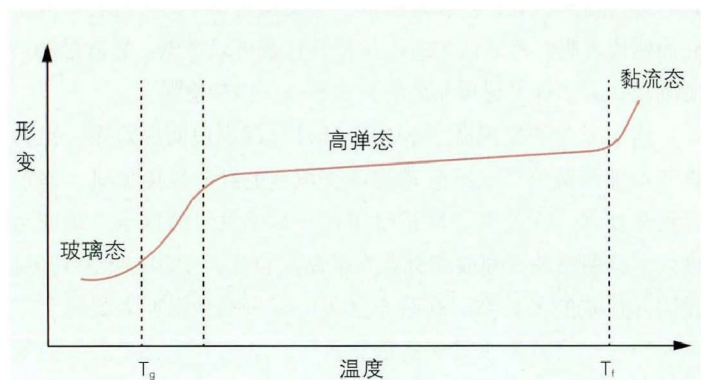
橡胶的弹性来自交联

橡胶是一种应用非常广泛的材料。我们日常生活中使用的汽车轮胎、气球、鞋底、电饭煲密封圈、电梯扶手、工具手柄、输液管等等都是橡胶制作的。高铁平稳运行要靠铁道上的橡胶减震垫，潜艇消音则要靠外层通体的橡胶膜。人们喜欢玩的足球、篮球、排球、皮划艇也都是橡胶制作的，蹼泳装备、乒乓球拍等也要用到橡胶。

橡胶为什么用途如此之广，而且很难被其他材料所替代？主要就是因为它具有可逆形变的特性，也就是我们日常所说的“弹性”。弹性良好的材料，在很小的外力作用下就会产生较大的形变，而除去外力后又会回复到它原来的形状。

橡胶与塑料一样，都属于高分子材料，也就是分子量较高的有机化合物构成的材料。但是，通常情况下橡胶的弹性比塑料好得多，这是为什么？实际上，某种高分子材料的弹性大小是与温度相关的，在不同的温度区间，材料会处于不同的状态。不论是橡胶还是塑料，都存在着一个“玻璃化温度”（ T_g ），也就是玻璃态和高弹态之间的转变温度。材料所处的温度低于它的玻璃化温度时，它就处于玻璃态，就比较硬、比较脆。反之就处于高弹态，甚至黏流态（下图）。

橡胶的高分子链很柔软，因此其玻璃化温度很

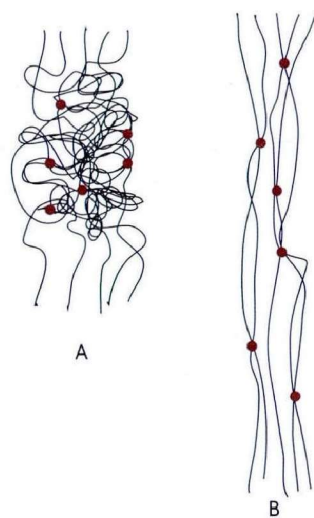


高分子材料状态与温度的关系。材料所处温度低于它的玻璃化温度（ T_g ）时，处于玻璃态；高于玻璃化温度时，处于高弹态；高于黏流温度（ T_l ）时，甚至会处于黏流态。

低，一般都低于 -50°C 。也就是说，橡胶要在非常低的温度下才会变硬。而塑料的高分子链比较刚硬，它们的玻璃化温度就比较高，一般高于 100°C ，所以在室温下我们接触到的塑料（除了塑料薄膜）就都是比较硬的。有些塑料的分子甚至可以结晶。结晶后，即使温度高于它的玻璃化温度，它仍然是硬的。只有当温度继续升高，超过它的熔点后，它才会变得容易变形，再继续加热则会变成易流动的状态。

在玻璃化温度之上，橡胶的高分子链很柔软、易形变。但软并不等于有弹性。高分子链还必须要相互交联形成网络，才会有弹性（右下图）。交联是指线型的高分子链之间通过化学作用发生交叉链接，形成三维网络结构。我们都曾经玩过橡皮泥，橡皮泥在外力作用下很容易变形，甚至流动，就是因为它的分子之间没有发生相互交联，所以受力后分子间的相对位置会发生较大移动，而没有力量使之恢复成原来的形状。所以，为了加工制造出有弹性的橡胶，人们必须用多官能团的交联剂，将橡胶的长链高分子交联成达到一定交联密度的网络。

早期，橡胶加工多用硫磺作交联剂，所以人们习惯把橡胶的交联过程称作“硫化”，而把交联前的橡胶称作“生胶”。后来科学家又开发出不同类型的交联剂。交联剂分子通常含有两个或两个以上的特殊官能团，能像桥梁一样把两条甚至多条线型高分子链牢固地连接起来。橡胶加工厂就是通过特定的加工工艺，将天然橡胶和化工厂生产的各种合成橡胶等生胶硫化并成型，制成各种各样的橡胶制品。



高分子交联与弹性的关系。交联型高分子材料（A）受到外力的作用后发生形变（B）。当外力消失后，会回复到A的状态。图中的圆点代表分子链之间发生交联的位置。图/Mdufalla

化学交联的橡胶难以加工和回收

随着橡胶工业的发展，现在可以用多种非硫磺交联剂来对生胶进行交联了。但不论用哪种交联剂，长链高分子交联成网状高分子都是通过化学反应实现的，结成的交联点都是由化学键构成的。所以，橡胶的加工比热塑性塑料的加工麻烦得多。

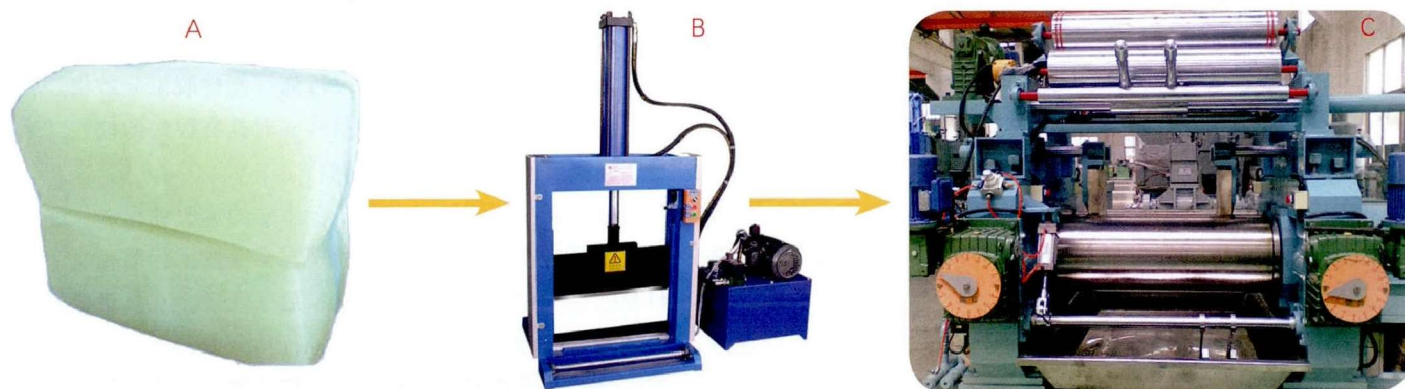
所谓热塑性，就是加热后能熔融流动，冷却后可以保持一定形状的特性。大多数塑料都具有这种特性，因此可以用注塑的方法来加工，也就是用注塑机先将它们熔融塑化，然后注入到模具中，冷却后即成为各种形状的塑料制品。也可以用挤出机来加工，这种方法是让颗粒状的塑料边受热塑化，边被螺杆推送向前，连续地通过机头而制成具有各种截面形状的制品（如管材、薄膜等），或制成半成品供进一步加工成型。

而橡胶制品则无法用上述方法加工生产。因为生胶很软，而且又发黏，所以生产出来时都是呈块状（本页图中A）。成型加工时，首先得切胶、破胶，需要特殊的设备（本页图中B）。接着，要将少量交联剂及其他助剂、填料均匀地分散、混合到生胶中。这个过程就像我们揉面，需要花很大力气。虽然可以像机器揉面那样，用混炼机来进行混炼，但对于橡胶，混炼时还一定要保持高温，不然就揉不动。但是高温不仅耗能，而且很容易使橡胶高分子断链、小分子挥发。早期的炼

胶真的就是像面食作坊里的机器揉面那样，用开放式的混炼机（简称开炼机，本页图中C），靠手工让生胶与配合剂在两个旋转的热辊筒间隙中反复受到剪切，从而实现均匀的混合。这种工作劳动强度大、生产效率低、安全性差、粉尘飞扬，还因小分子挥发，时常易散发出刺鼻的异味。现在人们大多采用劳动强度小、操作安全的密闭式混炼机（简称密炼机），类似塑料加工中的挤出机，所不同的是它对物料有更高的剪切混合作用。

混炼后的橡胶称为混炼胶，还是半成品，通常可分为模型硫化混炼胶和挤出成型用混炼胶两种。模型硫化混炼胶是一种成型与交联同时在模具中进行的混炼胶，适用于制备密封条、垫片、O型圈等。挤出成型用混炼胶适合于用挤出机及热空气硫化工艺制成胶管、胶条及电线电缆等（下图）。汽车轮胎实际上是多种半成品的混炼胶在轮胎成型机中经贴合、压制与硫化等过程制成的。

可见，传统橡胶的加工流程长、设备复杂、能耗大、效率低，对环境的影响也大。而且橡胶一旦交联成型，牢固的化学交联点就很难被破坏。所以我们日常看到的橡胶，加热后既不能熔融流动，也不能被溶剂溶解，不像大多数塑料制品那样可回收后重新加工使用。



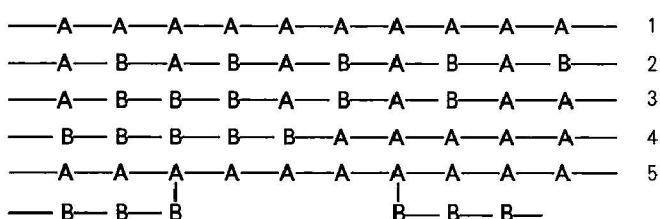
橡胶加工时的起始胶块（A），经切胶机（B）切胶破碎后，在开炼机（C）中与少量交联剂及其他助剂、填料进行混炼。



热塑性弹性体：高温下像塑料，室温下像橡胶

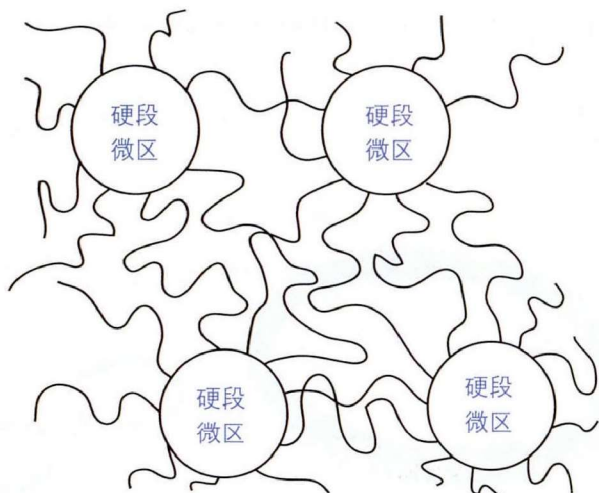
20世纪60年代，英国壳牌公司的科学家首先发现，如果将长链高分子制成“硬-软-硬”三嵌段共聚的结构，那么无需硫化，它们的制品也具有较好的弹性，而且这种材料完全可以用塑料加工设备来加工。科学家们后来发现，这种不需要硫化的弹性体其实也存在着交联，只不过这种交联是一种物理的交联。

嵌段共聚物 (block copolymer) 就是指将化学结构不同的链段交替链接在一起形成的线性共聚物 (下图中的4)。这种材料像是由一段段性质不同的聚合物链镶嵌、连接在一起，可以将不同聚合物的优点集于一身。



共聚物的几种类型：1.均聚物，2.交替共聚物，3.无规共聚物，4.嵌段共聚物，5.接枝共聚物。A和B代表两种不同的分子单元。

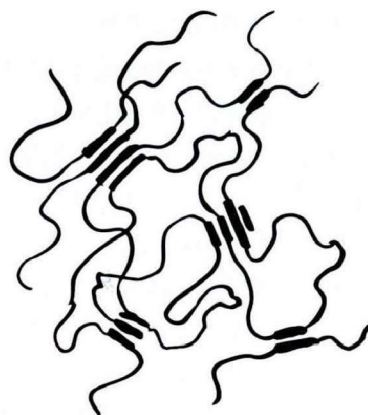
这种软硬嵌段的高分子在熔融状态下会发生相分离，冷却成型后形成了硬段高分子的微区 (下图)。而这些微区其实就是这种弹性体的交联点。当然，这种微区内由硬段高分子间相互作用力形成的交联，比传统硫化橡胶原子间通过化学相互作用形成的交联弱多了。如果其中的硬段高分子是非极性的，它们形成的微区呈无定形。就像热塑性塑料一样，当通过加热使材料温度高于硬段高分子的玻璃化温度时，就可以使它流动起来，从而能像塑料那样加工成型。科学家们将这种高温下呈塑性、室温下呈弹性的



软硬嵌段高分子的相分离与硬段微区示意图。图/Peterlewis

材料称为热塑性弹性体 (thermoplastic elastomer, 简称TPE)。

后来科学家又发现，一些硬段具有结晶性的软-硬多嵌段共聚物以及一些经高温熔融混炼的橡胶与塑料的共混物 (称为橡塑共混物)，也具有热塑性弹性体的特性。软-硬多嵌段共聚物中硬段的结晶提高了微区中分子间的作用力 (下图)，使这种热塑性弹性体具有更好的耐热性和耐溶剂性能。而橡塑共混物，则类似于金属材料中的合金，因此也被称为高分子合金。

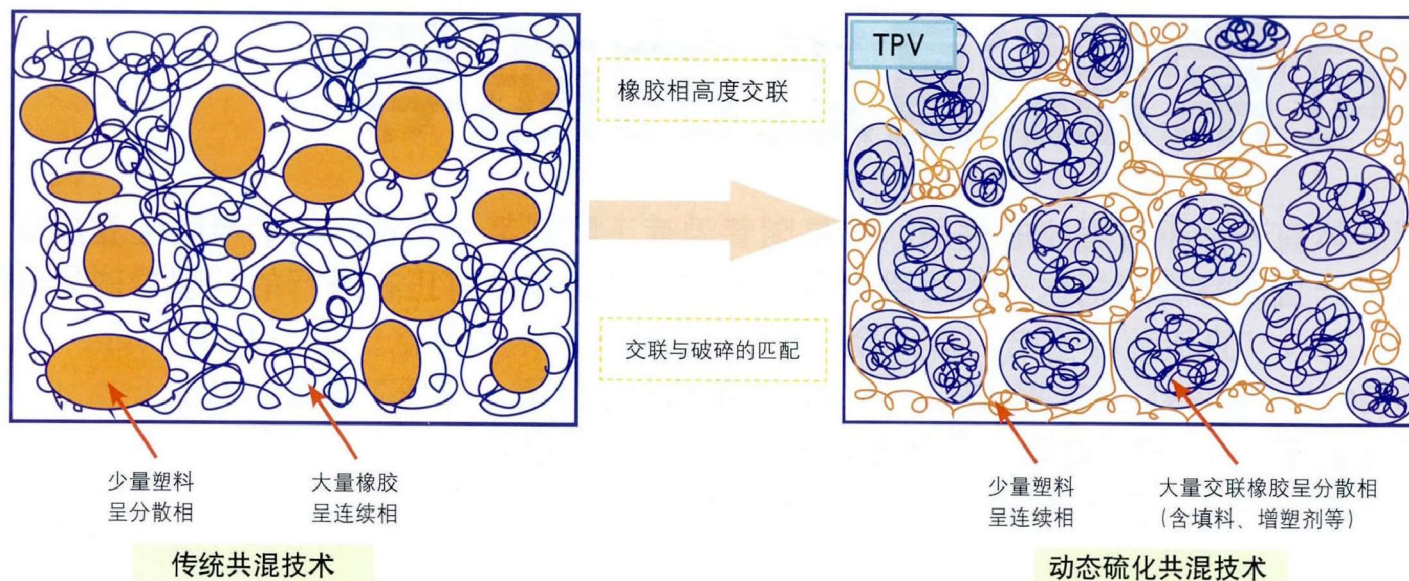


为了克服塑料硬、脆的缺点，同时保持材料的热塑性，人们最初是用少量的橡胶来与大量的塑料共混，想利用橡胶的弹性来达到增韧的效果，提高塑料的抗冲击性能。我们日常看到的汽车保险杠就是用这种材料制成的。其中的塑料呈连续相，就像一片海，而橡胶呈分散相，就像海中的一个一个岛屿。这种材料同时具有很好的韧性 (来自于橡胶) 和刚性 (来自于塑料)。

如果不断提高这类高分子合金中的橡胶的比例，那么橡胶就很容易成为连续相，而塑料则变成了分散相。这种材料的性能没什么用。但科学家后来发现，在大量橡胶与少量塑料共混时，如果将橡胶进行预分散，并在共混的同时使分散的橡胶颗粒内部交联，则仍然可以得到塑料为连续相、橡胶为分散相的结构 (右页上图)，而且生产出来的产品有很好的热塑性弹性体的特性。这种材料被称为热塑性硫化橡胶 (thermoplastic vulcanizate, 简称TPV)。

所以，目前市场上的热塑性弹性体，按结构可分为嵌段共聚物型和橡塑合金型两种。但如果按其中软段与硬段的结构，或者橡胶与塑料的组分来分，品种就非常多了。

其实，室温下各种热塑性弹性体的性能差别并不大。但在高温或低温下，它们的差别就很大了。材料的高温性能主要取决于塑料相。如果塑料相为无规聚苯乙烯，呈无定形，则这种热塑性弹性体的最高使用温度不能超过它的玻璃化温度。如果塑料相为聚烯烃、聚酯、尼龙那样的具有结晶性的高分子，它们的使用温度就可高于它们的玻璃化温度，直到它们的熔点。生活中有些热塑性弹性体产品



热塑性硫化橡胶与传统橡胶/塑料共混物的差别。传统的橡胶/塑料共混物中，当橡胶比例较高时，橡胶为连续相，塑料为分散相；动态硫化橡胶中，即使橡胶的比例很高，但因为进行了预分散和内交联，橡胶仍然为分散相，塑料为连续相。

在高温下会发黏，就是因为它们的硬段或塑料相不易结晶，且玻璃化温度偏低。

热塑性弹性体的低温性能则主要取决于橡胶相。通常，橡胶相的玻璃化温度越低，耐低温性能就越好。大多数热塑性弹性体中橡胶相的玻璃化温度低于 -50°C ，所以低温下它们都能保持良好的弹性。但生活中也有一些合金型的热塑性弹性体制品，低温下易变硬、变脆，这是因为生产商生产时选用了一些价格较便宜的玻璃化温度较高的橡胶。

热塑性弹性体的耐溶剂性也是科学家们始终关注的。生活中，一些橡胶质的制品，如手机壳、笔杆等，与带香味的橡皮长时间地放在一起，会有发黏的现象。那就是因为这些热塑性弹性体的耐溶剂性能较差，橡皮中散发出来的小分子溶剂溶胀了这些橡胶质制品。

与传统橡胶相比，热塑性弹性体总体来说，不仅弹性良好，而且加工应用简便，又可回收使用，既节能又环保，因此

越来越受人们欢迎。这类材料目前已广泛地应用于电缆、电器、汽车、轨道交通、建筑材料、医疗器械、体育用品、儿童玩具等领域，代替传统的橡胶。热塑性弹性体在全世界的年均市场增长率在6%以上，在我国，近十多年来，一直以每年15%左右的速度快速增长，可谓是橡胶世界的后起之秀。

但是热塑性弹性体也存在着一些弱点，有些领域目前还不能应用。譬如汽车行使时，轮胎的胎面甚至胎体往往会发热，而目前热塑性弹性体的耐热性还没有使生产商放心地用它来制作轮胎的胎面与胎体。又如工业零部件用的O形圈、油封等密封件，往往与燃料油、燃料气、润滑油甚至有机溶剂长期接触，有些还会处于高温使用环境，受耐溶剂性能和耐高温性能的限制，普通的热塑性弹性体也还不能应用。

因此，制备过程中通过分子与相态结构的设计与调控，进而赋予材料优异的耐高低温性能和耐溶剂性能，是热塑性弹性体未来发展的方向。■ 责任编辑/方晨 版式设计/戚长红

热塑性弹性体的典型产品



电缆护套

手机保护壳

工具手柄