

热塑性弹性体合成与改性的研究进展

陆志鹏¹, 韩顺涛², 劳志超¹, 马秀清^{1*}

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029;

2. 中国核电工程有限公司, 北京 100840)

摘要: 热塑性弹性体 (TPE) 是一种既具有热塑性塑料的可加工性、又具有硫化橡胶弹性的优质聚合物材料。本文综述了四类 TPE (苯乙烯类热塑性弹性体 SBC、热塑性聚氨酯弹性体 TPU、热塑性聚酯弹性体 TPEE 和动态硫化热塑性弹性体 TPV) 合成与改性的研究进展, 并介绍了新型 TPE 材料。

关键词: 热塑性弹性体; 合成; 改性; 研究进展

中图分类号: TQ334

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)09-0004-06

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.09.002

0 前言

热塑性弹性体 (TPE) 是一种多功能聚合物材料, 不仅具有热塑性塑料的可加工性, 还具有硫化橡胶的弹性^[1], 可通过熔融挤出或注射成型等工艺进行批量加工生产^[2], 广泛应用于汽车、医疗器械、建筑、电器和体育用品等领域。根据结构和形态的不同, TPE 可分为嵌段共聚物型热塑性弹性体和橡塑共混物型热塑性弹性体。嵌段共聚物型热塑性弹性体含有弹性相和硬相, 弹性相提供了弹性和韧性, 硬相提供了热塑性, 使产品具有热加工性^[3-4], 常见的嵌段共聚物型热塑性弹性体有苯乙烯类热塑性弹性体 (SBC)、热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 和热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 等; 橡塑共混型热塑性弹性体因共混塑料后相态结构发生改变, 熔体流动性增加, 使其具有热塑性, 常见的橡塑共混型热塑性弹性体主要有简单机械共混型热塑性弹性体和动态硫化热塑性弹性体 (TPV)。本文综述了 SBC、TPU、TPEE 和 TPV 合成与改性方面的研究进展并介绍了几种新型 TPE, 为 TPE 的研究提供参考。

1 SBC

SBC 是一种“A-B-A”型三嵌段共聚物, 主要包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SIS)、氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 以及氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEPS)

四类^[5], 是 TPE 中发展最快、应用最广、产量最多的弹性体之一^[6-7]。其中, SBS 和 SIS 也被统称为苯乙烯系热塑性弹性体 (SDS), 广泛应用于沥青改性、胶黏剂和涂料中^[8]。但是, SDS 中的碳碳双键化学性质较为活泼, 导致其抗氧化性能和耐老化性能较差, 而氢化处理后的产物 SEBS 和 SEPS 均具有良好的化学性能和耐热性, 被广泛应用于电器、医疗等领域^[9-10]。

1.1 SBC 的合成

SDS 一般是以苯乙烯、丁二烯或异戊二烯为单体、有机锂为引发剂, 通过阴离子溶液聚合而成的; SEBS 和 SEPS 则分别是由 SBS 和 SIS 选择性加氢制备所得^[11]。王继铭等^[12]以苯乙烯和丁二烯为原料、正丁基锂为引发剂、二溴乙烷为偶联剂、氮气为保护气, 采用两次加料偶联法制备了 SBS, 测试结果表明, 此方法制备的 SBS 具有更高的断裂伸长率和拉伸强度, 且此方法更加节能环保^[13-14]。张素瑜等^[15]以苯乙烯和对乙烯基苯氯为原料、对氯甲基苯乙烯为封端剂、二乙烯基苯为偶联剂, 采用活性负离子聚合法制备出了具有星形支化结构的 SBS, 测试结果表明, 此方法制备的 SBS 具有较低的黏度和优异的低温加工性能。李伟等^[16]以苯乙烯和异戊二烯为原料、环戊烷为溶剂、乙醇为终止剂、四氢呋喃为活化剂、正丁基锂为引发

作者简介: 陆志鹏 (2002-), 男, 本科在读, 主要从事机械制造及其自动化方面学习与研究工作。

* 为通讯作者

收稿日期: 2023-06-28

剂、四氯化硅为偶联剂,采用阴离子聚合法制备出了具有星型嵌段结构的 SIS,测试结果表明,此方法制备的 SIS 具有较高的断裂伸长率和拉伸强度。LIANG 等^[17]首先采用化学还原负载法制备出了具有超大孔结构的 Pd/3DOM $g-C_3N_4$ 催化剂,然后利用此催化剂在较为温和的反应条件下催化制备出了 SEBS,结果表明,此催化剂表现出优异的加氢活性和选择性,SEBS 的总加氢度达到了 98%。刘东妮等^[18]以环己烷为溶剂、Pt/g- C_3N_3 为催化剂,对 SIS 进行非均相加氢催化,成功制备出了具有较高加氢度的 SEPS,测试结果表明,此方法制备的 SEPS 具有较好的耐热性和耐老化性且拉伸强度、断裂伸长率等力学性能也明显提升。

1.2 SBC 的改性

虽然 SBC 具有较好的热稳定性、耐老化性和生物兼容性等,但在某些特定领域应用仍存在不足,故常需对 SBC 进行改性来提高其性能^[19]。目前,SBC 改性的研究多集中于 SEBS 改性方面^[20-21]。应文豪^[22]等以石蜡油为增塑剂,制备了不同类型的 SEBS/PP(聚丙烯)复合材料,测试结果表明,以高分子量 SEBS 为基体的复合材料的力学性能最好;以线性分子结构 SEBS 为基体的复合材料的抗老化性能最好;以无规共聚 PP 为改性剂的复合材料的力学性能更好,且复合材料的拉伸强度和冲击强度随 PP 添加量的增加而增加。高继升等^[23]以碳纳米管(CNTs)为导电纳米填料,分别利用热压法和呼吸图案法制备出了超疏水 SEBS/CNTs 复合材料和蜂窝孔结构 SEBS/CNTs 复合材料,测试结果表明,所制备复合材料均具有较好的动态耐久性,可用于制造柔性传感器。

2 TPU

TPU 是最早被发现可通过热塑性塑料加工方法加工的弹性体材料^[24],其分子结构由硬链段和软链段交替组成,硬链段由异氰酸酯与扩链剂反应形成,主要起交联和补强的作用;软链段由柔性聚醚或聚酯组成,决定了弹性。TPU 具有优异的耐磨性、耐水解性、耐油性、抗冲击性和生物相容性等,广泛应用于交通、电器、医疗等领域^[25]。

2.1 TPU 的合成

TPU 一般是由聚醚/聚酯等多元醇、二异氰酸酯和扩链剂聚合而成。按反应步骤其合成方法可分为单步法和预聚法,单步法具有简单、高效、成本低等优点,但是易发生副反应;预聚法合成的 TPU 具有良好的机

械性能和化学稳定性,适于大批量生产^[26]。胡仕恺等^[27]以高结构对称性、高刚性的二甲基联苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯和 1,5-萘二异氰酸酯以及含有氨基甲酸酯基团的新型扩链剂通过预聚法制备 TPU,测试结果表明,所制备 TPU 具有更好的耐热性,且耐热性随硬段长度的增加、软段分子量的下降而增加。KANG 等^[28]通过逆硫化技术和动态聚合反应制备出了含硫多元醇,并将含硫多元醇与二异氰酸酯进行反应制备 TPU,测试结果表明,所制备 TPU 具有可溶性,且具有良好的机械强度、延展性、弹性和阻燃性能。

2.2 TPU 的改性

TPU 存在阻燃性和耐热性差等缺点^[29-30],常需通过改性来改善其性能^[31-32],使其能满足生产生活的需要。张龙等^[33]对比研究了 TPU/非晶尼龙 6(A-PA6)和 TPU/结晶的尼龙 6(C-PA6)塑料合金的耐溶性,结果表明,TPU/A-PA6 塑料合金的耐溶性更好,且塑料合金的耐热、抗拉和耐溶等性能均随 A-PA6 添加量的增加而增加。HU 等^[34]利用聚磷酸铵和阿仑膦酸钠对 TPU 进行阻燃改性,测试结果表明,复合材料不仅具有较强的阻燃性能,相比于纯 TPU 还具有更好的柔性和弹性。WANG 等^[35]利用球形 SiO_2 纳米颗粒制备了 TPU/ SiO_2 复合材料,测试结果表明,球形 SiO_2 可以明显改善 TPU 的抗拉强度和耐热性能,且复合材料的抗拉强度和耐热性能随 SiO_2 粒径的减小而提高。同时,相比于实心球形 SiO_2 纳米颗粒,空心球形 SiO_2 纳米颗粒改性的 TPU 具有更高的力学性能。

3 TPEE

TPEE 是一种由结晶性聚酯硬段与无定形聚酯或聚醚软段组成的具有较高耐热性的弹性体,根据软链段组成的不同,可分为聚醚型和聚酯型^[36-37]。TPEE 的硬段能为其提供良好的刚性、极性和结晶性;软段能为其提供良好的耐热性、耐低温性、耐磨性和耐蠕变性,是一种具有优异性能的弹性体,广泛应用于轨道交通、汽车部件和电子电气等领域^[38]。

3.1 TPEE 的合成

TPEE 一般是以对苯二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丁二醇酯等酯类物质以及聚醚、聚酯和小分子醇类物质为原料,通过端羟基聚醚、端乙酰氧基聚醚或链交换等方法合成的^[39]。其中,端羟基聚醚法操作简单、产率高,是生产 TPEE 最常用的合成方法;链交换法利于聚合物原料再生利用,是最环保的合成方法之一。

目前, TPEE 的合成多聚焦于以生物基材料为原料^[40]。KANG 等^[41]以二甲基-2,5-咪喃二羧酸、1,4-丁二醇和低分子量生物基聚酯为原料制备了 TPEE, 测试研究表明, 所制备 TPEE 可再生且具有良好的生物相容性, 适用于医疗等领域。徐炎燕等^[42]首先以石油基对苯二甲酸、生物基 1,4-丁二醇为原料合成了 PBT 预聚物, 然后以生物基丁二酸、1,4-丁二醇和 2,3-丁二醇为原料合成了生物基无定形 PBBS 预聚物, 之后以生物基戊二酸、1,4-丁二醇和 1,2-丙二醇为原料合成了无规共聚酯 PPBG, 最后通过两步投料法熔融缩聚制备了不同类别的 TPEE, 结果表明, 此类方法能够合成含生物基原料且性能较好的 TPEE, 可以有效缓解环境压力。燕四伟等^[43]以脂肪族饱和二元酸和二元醇为原料, 利用熔融缩聚和熔融扩链的方法制备了 TPEE, 测试结果表明, 此方法制备的 TPEE 不仅具有较高的力学性能和热稳定性, 还具有较好的生物降解性和生物相容性, 在生物医用材料等领域具有很大的应用潜力。

3.2 TPEE 的改性

随着 TPEE 在生产生活中的应用越来越广泛, 也需对 TPEE 进行改性来使其适应发展。WANG 等^[44]利用聚乳酸 (PLA) 和反应性增容剂 (ADR) 制备了 TPEE/PLA 复合材料, 结果表明, 复合材料的拉伸塑性和耐火性明显提升, 且拉伸塑性随结晶度和 ADR 添加量的增加而增加, 耐火性随结晶度的增加而降低、随 ADR 添加量的增加而增加。王炫捷等^[45]研究了石蜡油对 TPEE/氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SEPS) 复合材料性能的影响, 结果表明, 石蜡油可以改善 TPEE 和 SEPS 的共混效果, 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度明显提升, 且具有良好的热稳定性。

4 TPV

TPV 是一种以热塑性树脂和弹性体共混物为原料, 通过动态硫化制备而成的热塑性弹性体^[46], 与嵌段共聚物型热塑性弹性体相比, 具有更优异的抗疲劳性能、熔体强度和熔体加工特性^[47]。

4.1 TPV 的合成

由于 TPV 中橡胶的含量较高, 常采用熔融共混法进行制备^[48]。卫金皓等^[49]以三元乙丙橡胶 (EPDM)、PP 和抗菌剂纳米级氧化锌为原料, 制备出了 EPDM/PP 型 TPV, 测试结果表明, 所制备 TPV 具有良好的

抗菌性和热稳定性。Zahra 等^[50]以 PLA 和氯丁橡胶为原料, 以过氧化二异丙苯、氧化镁和环氧大豆油为盐酸清除剂, 制备了一种具有连续蜂窝状微观形貌的 TPV, 测试结果表明, 加入盐酸清除剂后, TPV 的机械性能得到了较大的改善。赵军钗等^[51]以天然橡胶 (NR) 和低密度聚乙烯为原料, 对比研究了母胶法和橡塑预混法制备 TPV 的性能, 结果表明, 相比于橡塑预混法, 母胶法制备出的 TPV 具有更优异的力学性能。王晓敏等^[52]以丁苯橡胶 (SBR) 和 PP 为原料、SBR-g-MAH 为相容剂、双二五硫化剂 (BPDH) 为交联剂、石蜡油为增塑剂, 制备了 SBR/PP 型 TPV, 测试结果表明, 相比于 EPDM/PP 型 TPV, SBR/PP 型 TPV 的力学性能和加工性能更好。

4.2 TPV 的改性

随着工业化水平的提升, 对 TPV 的机械性能和阻燃性能又提出了更高的要求^[53]。刘苏苏等^[54]利用白炭黑填充改性再生顺丁橡胶/聚烯烃弹性体 (RBP/POE) 型 TPV, 结果表明, 白炭黑可以提升 TPV 的拉伸强度和低温下的储能模量, 且均随白炭黑添加量的增加而增加。魏福庆等^[55]利用纳米 SiO₂ 填充改性 NR/PP 型 TPV 并研究了纳米 SiO₂ 填充顺序对 TPV 性能的影响, 结果表明, 经纳米 SiO₂ 改性后, TPV 的各项力学性能和耐溶剂性能均明显提升, 且当纳米 SiO₂ 先与 NR 混炼均匀, 再通过得到的 NR 母炼胶与 PP 混合时, 所制备 TPV 的力学性能更好。陆凯等^[56]分别利用氢氧化铝 (ATH) 和氢氧化镁 (MH) 以及蒙脱土 (MMT) 和 MH 对 TPV 进行阻燃改性, 结果表明, TPV/ATH/MH 和 TPV/MMT/MH 均具有良好的阻燃性能, 且 TPV/ATH/MH 具有一定柔性, TPV/MMT/MH 则具有良好的力学性能。

5 新型 TPE

近年, 随着材料分子结构和功能研究的深入, 许多具有特殊性能的 TPE 不断问世, 并应用于各个领域。目前新型 TPE 主要有: 含能热塑性弹性体 (ETPE)、有机硅热塑性弹性体和生物可降解热塑性弹性体。

ETPE 是一种通过在 TPE 中引入如: $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{NF}_2$ 、 $-\text{NNO}_2$ 等含能官能团的新型 TPE, 不仅具有弹性体的特性, 还具有含能材料的特性, 合成方法主要有官能团预聚体法、活性顺序聚合法和大分子引发剂法等。因 ETPE 具有能量高、密度低、燃尽性好、可回收利用等优点, 在火药领域有着

广阔的发展空间^[57]。有机硅热塑性弹性体是一种通过在 TPE 中引入有机硅材料的新型 TPE, 合成方法主要有化学合成法和机械共混法^[58-59]。由于有机硅材料具有优良的电气性能、透气性及生物相容性等, 能够拓展 TPE 在生物设备、电子产品等领域的应用^[60]。生物可降解热塑性弹性体是一种部分原料来源于自然界且在自然条件下可被微生物分解的新型 TPE, 主要包括聚酯型生物可降解热塑性弹性体、聚乳酸型生物可降解热塑性弹性体和淀粉型生物可降解热塑性弹性体等^[61-62]。由于近年来环保意识的增强, 且生物可降解热塑性弹性体具有良好的生物相容性和优异的力学性能, 在生活和医疗等领域有着不可估量的应用价值。

6 结语

随着生产技术的发展, TPE 的合成方法将会变得更加环保和高效, 所合成的 TPE 性能也将会更加优异。同时, 随着 TPE 改性技术的研究深入, 具有更好力学性能、阻燃性能和生物相容性的 TPE 也将不断涌现。具有优异性能的 TPE 材料将继续在社会发展和日常生活中发挥重要的作用。随着 TPE 研发投入和生产投入的持续高速增长, 可以预见, 未来 ETPE、有机硅热塑性弹性体和生物可降解热塑性弹性体等一大批具有优异性能的新型 TPE 将会逐步应用到生产生活中。

参考文献:

- [1] RICHARD J S, NIKUNJ P P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2000, 5(5):334-341.
- [2] SHANKS R A, KONG I. Advances in Elastomers Advanced Structured Materials[M]. Berlin Heidelberg Springer, 2013:11-45.
- [3] DAS M, NASKAR K. Development, characterization and applications of a unique self-healable elastomer: Exploring a facile metal-ligand interaction[J]. *Polymer*, 2021, 237:1-16.
- [4] WANG W, LU W, GOODWIN A, et al. Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 95:1-31.
- [5] 武晓妹. SIS 热塑性弹性体的极性化方法及其性能研究[D]. 辽宁: 大连理工大学, 2021.
- [6] QIAN B, ZHU J. Development status and market analysis of thermoplastic styrenic elastomers(I)[J]. *Rubber Science and Technology*, 2007, 3:15-17.
- [7] QIAN B, ZHU J. Development status and market analysis of thermoplastic styrenic elastomers(II)[J]. *Rubber Science and Technology*, 2007, 4:7-10.
- [8] 李汉堂. 苯乙烯热塑性弹性体的应用[J]. *世界橡胶工业*, 2015, 42(01):31-36.
- [9] 梁世方, 杨华伟, 李晓明, 等. 苯乙烯类热塑性弹性体的化学改性及其血液相容性[C]. 2011 年全国高分子学术论坛报告会, 2011:8-13.
- [10] TSAI B H, LIN T A, CHENG C H, et al. Studies of the Sulfonated Hydrogenated Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymer and Its Surface Properties, Cytotoxicity, and Platelet-Contacting Characteristics[J]. *Polymers*, 2021, 13(2):235.
- [11] 孟跃中, 邱廷模, 王栓紧, 等. 热塑性弹性体[M]. 北京: 科学出版社, 2018:119-123.
- [12] 王继铭, 单东, 刘伟兴, 等. 反应挤出合成苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段热塑性弹性体[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(10):99-104.
- [13] 周颖坚, 张楷, 郑安纳, 等. 苯乙烯/丁二烯聚合反应挤出多嵌段共聚物结构表征及共聚机理的研究[J]. *高分子学报*, 2006(3):437-442.
- [14] GA S S, ZHANG Y, ZHENG A N, et al. Study on nanometer-sized styrene-butadiene multiblock copolymer synthesized by reactive extrusion[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(4):2 265-2 270.
- [15] 张素瑜, 赵忠夫, 吕航, 等. 星形支化结构苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物的分子设计、合成及表征[J]. *合成橡胶工业*, 2021, 44(06):421-428.
- [16] 李伟. 热塑性弹性体 SIS 的合成及 SBS 抗氧化性能研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- [17] LIANG M, GUO Y, WANG S, et al. Study on preparation of Pd catalyst supported on carbon nitride for the selective hydrogenation of SBS[J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(2):766-775.
- [18] 刘东妮. 苯乙烯类共聚物选择性催化加氢研究[D]. 辽宁: 大连理工大学, 2021.
- [19] 王帅. 苯乙烯热塑性弹性体发泡材料的制备与性能研究[D]. 山东: 青岛科技大学, 2021.
- [20] 韩冰, 陈汝建, 高文通, 等. 苯乙烯类热塑性弹性体的改性研究与应用进展[J]. *南京工程学院学报(自然科学版)*, 2020, 18(01):68-74.
- [21] 孙振龙, 闫顺杰, 周容涛, 等. 苯乙烯类热塑性弹性体的生物功能改性研究进展[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(01):85-92.
- [22] 应文豪. 新能源车充电线缆用改性 SEBS 材料的制备与研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2019.
- [23] 高继升. 碳纳米管/SEBS 弹性体复合材料的制备、结构及应变传感性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- [24] JIRI G D. Handbook of Thermoplastic Elastomers[M]. 化学工业出版社, 2018, 3:224-225.
- [25] 李健, 陈淑海, 陈海良. 热塑性聚氨酯弹性体研究进展浅析[C]//中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会 2013 年会论文集, 2013:86-97.
- [26] HEIJKANTS, SCHWAB, CALCK, et al. Schouten. Extruder synthesis of a new class of polyurethanes: Polyacrylurethanes based on poly(ϵ -caprolactone) oligomers[J]. *Polymer*, 2005, 46(21):8 981-8 989.
- [27] 胡仕凯. 高耐热热塑性聚氨酯弹性体的制备及结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.

- [28] KANG K, PHAN A, OLIKAGU C, et al. Segmented Polyurethanes and Thermoplastic Elastomers from Elemental Sulfur with Enhanced Thermomechanical Properties and Flame Retardancy[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(42):22 900–22 907.
- [29] WANG C. Study on the structure and properties of functionalized graphene/polyurethane nanocomposites[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [30] 李来丙, 龚必珍. 新型聚氨酯热塑性塑料的阻燃性[J]. *塑料*, 2014, 43(4):3.
- [31] 杨舒逸, 金怀洋, 高山俊, 等. 热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(06):138–142.
- [32] 张积财. 热塑性聚氨酯弹性体的改性研究进展[J]. *纺织科学研究*, 2020, 185(05):77–80.
- [33] 张龙, 郭强, 毕宸洋, 等. 非晶或结晶尼龙6共混改性热塑性聚氨酯的耐溶剂性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(05):71–75+83.
- [34] HU W, LI Y, PANG Y, et al. The preparation of phosphorus and nitrogen-containing structure towards the enhancement of flame retardancy for thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656(PA):1–10.
- [35] WANG X, HUANG H. Synthesis and modification of spherical SiO₂ nanoparticles with different particle sizes and morphologies and their effects on the properties of thermoplastic polyurethane urea elastomers[J]. *Polymer Composites*, 2021, 43(3):1 494–1 504.
- [36] 王睦铿. 热塑性聚酯弹性体 TPEE[J]. *化工新型材料*, 1994 (08):15–20.
- [37] 何晓东, 姜胜斌, 廖学明, 等. 热塑性聚酯弹性体的结构与性能研究[J]. *甘肃石油和化工*, 2011, (1):1–5.
- [38] 葛锦, 马岸桢, 赵燕. 热塑性聚酯弹性体的研究进展与应用[J]. *石油化工应用*, 2015, 34(08):5–8+20.
- [39] 何晓东. 热塑性聚酯弹性体研究进展[J]. *粘接*, 2011, 32(02):79–82.
- [40] 陈伟, 吴建国. 热塑性聚酯弹性体的生产技术及应用[J]. *合成树脂及塑料*, 2014, 31(04):75–79.
- [41] KANG H, MIAO X, LI J, et al. Synthesis and characterization of biobased thermoplastic polyester elastomers containing Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)[J]. *RSC advances*, 2021, 11(25):14 932–14 940.
- [42] 徐炎燕. 生物基热塑性聚酯弹性体的设计合成与工艺研究[D]. 北京:北京化工大学, 2022.
- [43] 燕四伟. 生物降解热塑性聚酯弹性体的合成与性能研究[D]. 山东:青岛科技大学, 2019.
- [44] WANG S, PANG S, PAN L, et al. Isothermal Cold Crystallization, Heat Resistance, and Tensile Performance of Polylactide/Thermoplastic Polyester Elastomer (PLA/TPEE) Blends: Effects of Annealing and Reactive Compatibilizer[J]. *Polymers*, 2016, 8(12):1–16.
- [45] 王炫捷. TPEE/SEPS 合金的制备与性能研究[D]. 山东:青岛科技大学, 2020.
- [46] BURGOA A, HERNANDEZ R, LUIS V J. New ways to improve the damping properties in high-performance thermoplastic vulcanizates[J]. *Polymer International*, 2020, 69(5):467–475.
- [47] JIRI G D. Handbook of Thermoplastic Elastomers[M]. 化学工业出版社, 2018, 3:185–186.
- [48] 廖双泉, 赵艳芳, 廖小雪. 热塑性弹性体及其应用[M]. 中国石化出版社, 2014:131.
- [49] 卫金皓. 动态硫化 EPDM/PP 热塑性弹性体的制备及抗菌功能化应用[D]. 辽宁:沈阳工业大学, 2021.
- [50] SHAHROODI Z, KATBAB A. Preparation and characterization of peroxide-based dynamically vulcanized thermoplastic elastomer of poly (lactic acid)/chloroprene rubber. *Polymer Engineering and Science*, 2022, 62(5):1 485–1 495.
- [51] 赵军钊, 王彬, 李凯华. 动态硫化 NR/LDPE 热塑性弹性体的制备及性能研究[J]. *石家庄铁道大学学报(自然科学版)*, 2016, 29(03):105–110.
- [52] 王晓敏, 刘浩, 刘容德, 等. SBR/PP 动态硫化热塑性弹性体的制备研究[J]. *齐鲁石油化工*, 2022, 50(02):91–94+100.
- [53] 何剑杰, 王建国, 孙东. PP/EPDM 动态硫化热塑性弹性体的改性研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(02):148–153.
- [54] 刘苏苏, 刘广永, 汲长远, 等. 白炭黑对再生顺丁橡胶/聚烯烃弹性体热塑性硫化胶性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2015, 62(03):154–157.
- [55] 魏福庆, 李志君, 殷茜, 等. 纳米 SiO₂ 对天然橡胶/聚丙烯共混型热塑性弹性体的改性[J]. *合成橡胶工业*, 2006(03):215–219.
- [56] 陆凯. 基于 EVM/EVA 动态硫化热塑性弹性体的制备及其无卤阻燃化的研究[D]. 杭州:杭州师范大学, 2015.
- [57] 罗运军, 丁善军, 张弛. 含能热塑性弹性体研究进展[J]. *中国材料进展*, 2022, 41(02):117–128+139.
- [58] DODGE L, CHEN Y Q, BROOK M A. Silicone boronates reversibly crosslink using lewis acid—lewis base amine complexes[J]. *Chem Eur J*, 2014, 20:9 349–9 356.
- [59] 房佳丰, 郑铭煊, 胡书杰, 等. 聚丙烯/有机硅橡胶热塑性弹性体的制备及性能[J]. *合成橡胶工业*, 2019, 42(02):116–119.
- [60] 雷霆, 毛家容, 陈宝书, 等. 智能穿戴设备皮肤接触材料——硅基热塑性弹性体的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(09):26–29+36.
- [61] 张立生, 熊竹, 朱锦. 生物基弹性体研究进展[J]. *高分子通报*, 2012, 160(08):50–57.
- [62] PICHAIYUT S, UTTARO C, RITTHIKAN K, et al. Biodegradable thermoplastic natural rubber based on natural rubber and thermoplastic starch blends[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 30(1):1–15.

Research progress on synthesis and modification of thermoplastic elastomers

Lu Zhipeng¹, Han Shuntao², Lao Zhichao¹, Ma Xiuqing^{1*}

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. China Nuclear Power Engineering Co. LTD., Beijing 100840, China)

Abstract: Thermoplastic elastomer (TPE) is a high-quality polymer material that combines the processability of thermoplastic with the elasticity of vulcanized rubber. This article reviews the research progress on the synthesis and modification of four types of TPE (styrene based thermoplastic elastomer SBC, thermoplastic polyurethane elastomer TPU, thermoplastic polyester elastomer TPEE, and dynamically vulcanized thermoplastic elastomer TPV), and introduces new TPE materials.

Key words: thermoplastic elastomer; synthesis; modification; research progress

(R-03)

印度发布通报将继续对华征收反补贴税

India continues to impose countervailing duties on China

2024年7月19日,印度财政部税收局发布第03/2024-Customs(CVD)号通报称,接受印度商工部于2024年4月22日对原产于或进口自中国的卡客车轮胎(New Pneumatic Radial Tyres for buses and lorries)作出的第一次反补贴日落复审终裁建议,决定继续对中国的涉案产品征收为期5年的反补贴税,税率为CIF17.57%。涉案产品为用于客车或货车、带或不带橡胶管及/或橡胶瓣(包括无内胎轮胎)、轮辋直径大于16"的新充气子午线轮胎。涉及印度海关编码40112010项下的产品以及40118000项下的部分产品(该编码项下的进口产品描述符合涉案产品的描述时,则征收反补贴税。反之,则不征收反补贴税)。该措施自本通报发布于官方公报之日起生效。

2018年3月27日,印度对原产于或进口自中国的卡车和客车用充气轮胎进行反补贴调查。2019年3月25日,印度商工部对该案作出肯定性终裁,建议对中国涉案产品征收反补贴税。2019年6月24日,印度财政部发布第1/2019-Customs(CVD)号通报,决定对中国涉案产品征收为期5年的反补贴税,为避免双重征税,应征收的反补贴税为CIF9.12%~17.57%反补贴税与应缴纳的反倾销税(如有)之间的差额。如果反补贴税低于应缴纳的反倾销税,则免征反补贴税。

2023年12月29日,印度商工部发布公告称,应印度汽车轮胎制造商协会代表国内生产商提交的申请,对原产于或进口自中国的卡车和客车用充气轮胎发起第一次反补贴日落复审调查。涉及印度海关编码40112010、40131020和40129049项下的产品以及40118000项下的部分产品。案件补贴调查期为2022年4月1日至2023年6月30日,损害调查期为2019年至2020年、2020年至2021年、2021年至2022年以及2022年4月1日至2023年6月30日。2024年4月22日,印度商工部对该案作出肯定性终裁。

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)

《橡塑技术与装备》投稿邮箱: crte@chinarpte.com

欢迎投稿, 欢迎订阅, 欢迎惠登广告