

综述·专论

硅烷交联三元乙丙橡胶的制备与应用研究进展

林正伟¹, Martin Hoch², 史新妍^{1*}

[1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司 上海分公司, 上海 200025]

摘要:介绍硅烷交联三元乙丙橡胶(EPDM)的交联机理、制备方法、交联影响因素、性能表征和应用前景。EPDM的硅烷交联分为硅烷接枝和交联两个阶段,硅烷交联EPDM的制备方法目前主要为两步法和一步法。配方因素、接枝反应温度和时间以及水浴交联温度和时间对硅烷交联EPDM的接枝反应、水解交联反应和性能的影响较大,硅烷交联EPDM的生产工艺目前仍存在较多问题,硅烷交联EPDM的应用研究需要进一步扩展。

关键词:三元乙丙橡胶;硅烷交联;接枝;水浴

中图分类号:TQ333.4;TQ330.6⁺7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)06-0464-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.06.0464



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

乙丙橡胶是一种通过乙烯、丙烯无规共聚而成的合成橡胶。按照是否有第三共聚单体乙丙橡胶可分为两类:二元乙丙橡胶(EPM)和三元乙丙橡胶(EPDM)。在合成橡胶中,乙丙橡胶用量占据第3位,特别在非轮胎领域其用量稳居第1位,且需求仍在不断扩大^[1]。交联(硫化)是橡胶加工必需经历的过程,它使橡胶分子链通过化学键连接成三维网络结构,赋予橡胶高弹性以及提高强度和热稳定性等。为解决EPM交联方法单一以及存在性能缺陷等问题,通过引入第三单体非共轭二烯烃作为交联反应活性中心,开发出EPDM。EPDM的结构饱和性和非极性使其具有优异的耐热性能、耐候老化性能、耐化学介质性能和绝缘性能等^[2]。此外,EPDM的密度为 $0.86 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右,属于轻质橡胶,可填充大量填料,因此被广泛用于汽车密封、化学药品贮存、电气工业、共混改性以及缓冲减震等领域。

目前,EPDM的交联方法主要有硫黄交联、过氧化物交联、树脂交联、辐射交联和硅烷交联^[3-4]。其

中,EPDM的树脂交联速率小,应用不普遍;EPDM的硅烷交联可避免硫黄喷霜,降低高温交联和过氧化物分解残留物对EPDM性能的影响,且工艺简单,能实现EPDM制品连续化生产,有利于提高加工效率和降低生产成本。近年来,硅烷交联聚乙烯(PE)的研究已趋于成熟^[5],但关于硅烷交联EPDM的报道较少。EPDM的加工过程与树脂不同,且其含有的非共轭二烯烃使硅烷接枝过程变得复杂。本文概述EPDM的硅烷交联技术进展,以期对拓展EPDM加工方法提供指导。

1 EPDM的硅烷交联机理

硅烷交联又名水浴交联或湿气交联,起源于1972年美国道康宁公司交联PE的成功研制^[6]。EPDM的硅烷交联与PE的硅烷交联机理基本相同。工业化生产的EPDM第三单体有5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、双环戊二烯(DCPD)、1,4-己二烯(HD)和5-乙基-2-降冰片烯(VNB)4种^[7],其中ENB-EPDM为主要品种,其用量约占EPDM用

作者简介:林正伟(1995—),男,山东聊城人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡塑材料工程研究。

***通信联系人** (lindashi88@hotmail.com)

引用本文:林正伟, Martin Hoch, 史新妍. 硅烷交联三元乙丙橡胶的制备与应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2021, 68(6): 464-470.

Citation: LIN Zhengwei, Martin Hoch, SHI Xinyan. Progress in preparation and application research of silane crosslinked EPDM[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(6): 464-470.

量的92%,其结构式如图1所示。

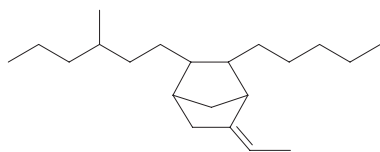


图1 ENB-EPDM的结构式

Fig. 1 Structure formula of ENB-EPDM

EPDM的硅烷交联机理分为两个阶段(见图2):硅烷接枝和交联。硅烷接枝阶段按照自由基反应机理进行,首先初级自由基由过氧化物引发剂在高温下分解产生,EPDM主链上的活泼氢原子被其抢夺形成大分子自由基A;其次在非共轭二烯ENB的双键位置初级自由基夺取烯丙位氢原子,产生接枝点,形成大分子自由基B,自由基A和B再进行硅烷接枝^[8]。交联阶段即在水的作用下,有机锡催化剂促进烷氧基水解生成硅醇,硅羟基之间脱水缩合生成Si—O—Si交联键,缩合反应不断进行,最终在EPDM内部构成交联网络^[9-10]。这种交联方法只需使用少量的过氧化物,经混炼实现硅烷接枝,而后置于水浴或潮湿空气中交联,操作简便。但硅烷接枝过程中会涉及副反应的干扰,如过氧化物交联EPDM和硅烷均聚物的生成等,不利于制品的性能。其中,乙烯基硅烷单体浓度低、空间位阻大,大分子自由基与硅烷单体的碰撞几率小,硅烷均聚副反应可忽略。硅烷与EPDM接枝与过氧化物与EPDM交联为主要竞争反应,依赖于硅

烷与过氧化物的相对含量。当硅烷含量高于引发剂含量时,接枝反应占主导;反之过氧化物交联占主导,这是硅烷交联应避免的问题。

S. ZHOU等^[11]在175 °C下,将聚丙烯(PP)与EPDM按照1:1质量比加入密炼机中混炼5 min,之后加入预先混合好的硅烷母液[乙烯基三甲基硅烷(VTMS)与过氧化二异丙苯(DCP)混合液],混炼10 min得到硅烷接枝PP/EPDM共混物,在90 °C水浴中交联24 h制得硅烷交联PP/EPDM共混物,研究了VTMS和DCP用量对硅烷交联PP/EPDM共混物的影响。结果表明:在VTMS用量为4份和DCP用量为0.3份时硅烷交联达到饱和,硅烷交联PP/EPDM共混物的凝胶含量最大;与同等用量的DCP交联PP/EPDM共混物相比,硅烷交联PP/EPDM共混物具有更高的凝胶含量。

2008年荷兰DSM公司通过Keltan ACE(先进催化弹性体)技术制备了VNB-EPDM,解决了高VNB-EPDM不能工业化生产的难题^[12]。VNB的不饱和双键位于侧挂基团末端,其空间位阻效应低于不饱和双键位于侧挂基团内侧的ENB,因此VNB-EPDM的硅烷接枝效率更高,利于形成大的交联密度,可作为硅烷交联新一代EPDM基体。许惠明等^[13]研究了ENB的合成机理(见图3):首先1,3-丁二烯(BD)作为亲双烯体与环戊二烯(CPD)进行Diels-Alder环加成反应而获得VNB,之后活泼的VNB异构重排得到ENB。由于VNB是ENB合成

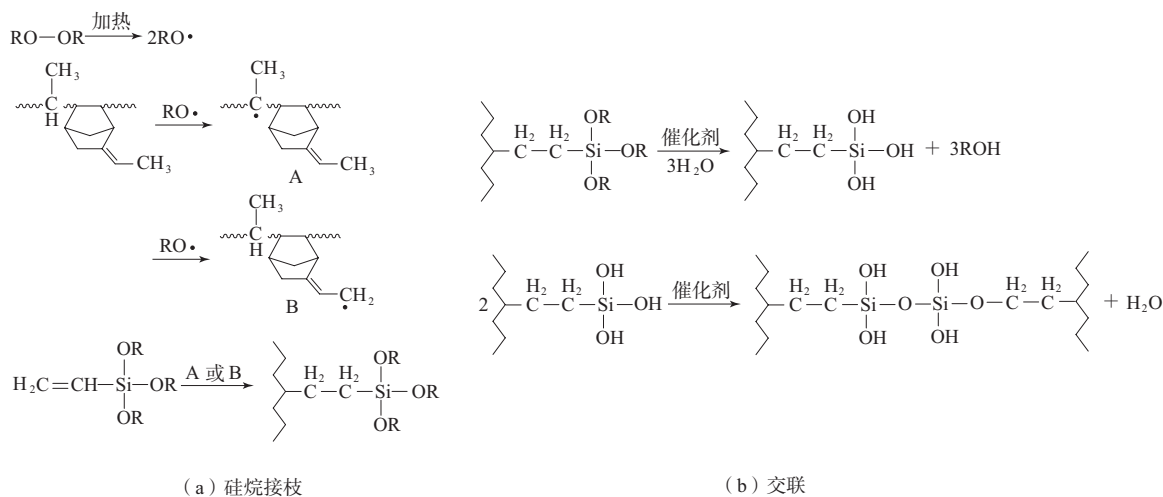


图2 EPDM的硅烷交联反应

Fig. 2 Silane crosslinking reactions of EPDM

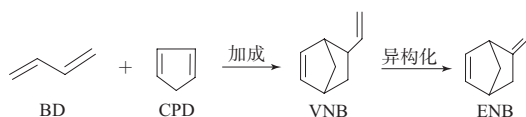


图3 ENB的合成反应

Fig. 3 Synthesis reactions of ENB

的中间产物,因此部分牌号的ENB-EPDM中存在少量VNB^[14],具有较高的硅烷接枝反应活性,利于形成紧密交联网络。

2 硅烷交联EPDM的制备

经过近50年的研究,硅烷交联技术从两步法(又称Sioplas E法)、一步法(又称Monosil R法)发展到共聚法^[15](如乙烯-硅烷共聚交联)。目前硅烷交联EPDM主要采用两步法和一步法,以有机过氧化物为接枝引发剂,乙烯基硅烷为交联剂,二月桂酸二丁基锡(DBTDL)为交联催化剂,并加入抗氧剂及其他添加剂进行制备。

2.1 两步法

两步法由道康宁公司于1972年实现硅烷交联PE的量化生产,之后用于EPDM。两步法硅烷交联EPDM的接枝和交联分开进行(见图4)。由于将接枝母料和催化剂母料分开进行生产,接枝过程中无交联催化剂的影响,降低了接枝阶段内的早期硅烷交联风险,且有效避免了抗氧剂以及其他添加剂的不利影响。但两步法工艺复杂,我国接枝母料主要依赖进口,国内橡胶制品企业主要进行挤出成型和交联加工。

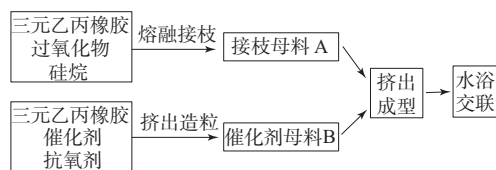


图4 EPDM的两步法硅烷交联工艺流程示意

Fig. 4 Two-step silane crosslinking process of EPDM

计初喜^[16]采用两步法,首先在挤出机内对预先干燥处理的粒状EPDM进行接枝,然后将接枝母料和催化剂母料按照97:3质量比在同一挤出机内挤出成型橡胶套电缆,在60~70℃水浴中交联2~4 h,制得成品。采用这种方法可不用更换生产设备,就能生产出各种规格橡胶套电缆。

2.2 一步法

一步法是由瑞士Maillerfer公司和英国BICC公司于1974年共同研发并推广应用。与两步法不同的是,一步法硅烷交联EPDM通过一次加工完成接枝和交联(见图5),其优点在于简化了生产过程,无需中间物料贮存工序,生产效率得到极大提升。但缺点是,加工过程控制难度加大,对生产工艺有严格要求;接枝过程中受交联催化剂的影响,早期硅烷预交联现象严重,影响制品表面质量;抗氧剂会干扰硅烷接枝的进行,使EPDM的交联程度降低。

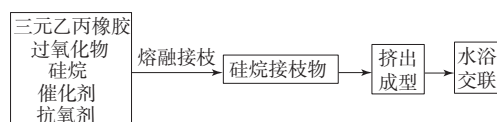


图5 EPDM的一步法硅烷交联工艺流程示意

Fig. 5 One-step silane crosslinking process of EPDM

王福志等^[17]采用一步法,将硅烷、过氧化物、交联催化剂、抗氧剂及适量分散剂混合制成复合型硅烷,与EPDM一起加入挤出机中混炼并挤出成型橡胶套电缆,其在80~90℃水浴5~6 h,制得成品,该橡胶套电缆成功应用于广州地铁3号线。

2.3 注意事项

(1) 硅烷使用前需干燥,避免硅烷预交联的发生。

(2) 硅烷接枝可在密炼机中进行,一般将过氧化物、硅烷及其他良性溶剂混合制成硅烷母液,以提高过氧化物在EPDM基体中的分散性。

(3) 硅烷添加方式主要分为两类:液-固混合和液-液混合。液-固混合即首先把硅烷母液与EPDM固体生胶混合,而后混炼,在熔融过程中达到更高程度混合;液-液混合即EPDM固体生胶先在高温下熔融,而后与硅烷母液共混,以有效地利用硅烷。

(4) 因橡胶的高粘弹性,连续挤出的方式只限于粉状、粒状和液状橡胶,而EPDM多为块状,因此其挤出不能采用一般的挤出机。

3 EPDM的硅烷交联影响因素

硅烷交联EPDM的性能主要取决于硅烷接枝

率、硅烷接枝均匀性以及水解交联程度。综合国内外的研究情况得出:硅烷接枝均匀性主要受制于物料的分散情况;硅烷接枝率主要受制于配方因素(如EPDM牌号、硅烷和引发剂用量)及接枝反应温度和时间;水解交联程度主要受制于催化剂品种和用量及水浴温度和时间。

3.1 配方因素

(1) EPDM。由于乙烯、丙烯和非共轭二烯烃共聚时在二烯烃上的两个双键上发生Ziegler反应,EPDM具有支化结构^[18]。高支化度EPDM含有的叔碳氢原子多,而叔碳氢、仲碳氢、伯碳氢的单键解离能依次增大,反应活性依次减小,因此高支化度的EPDM更易接枝硅烷,交联程度更高;相对分子质量分布窄的EPDM制品物理性能好;相对分子质量大的EPDM门尼粘度高,熔体流动性差,挤出或密炼困难,但制品具有高强度;乙烯含量高的EPDM分子链规整高,利于结晶,但结构致密的晶区不利于水分的扩散,阻碍水解交联反应;第三单体上烯丙位氢原子比EPDM主链上氢原子具有更高的夺氢活性,可以提高硅烷接枝率。荷兰DSM公司通过CLCB(可控长链支化)技术生产出相对分子质量分布窄和长链支化度高的CLCB EPDM,既保证了胶料的物理性能,又提高了胶料的混炼效率^[19-20]。CLCB EPDM与VNB-EPDM作为硅烷交联的新型EPDM基体,应用前景广阔。

(2) 硅烷。作为接枝单体的硅烷拥有两种功能性基团,其中不饱和双键用于与EPDM反应,烷氧基用于水解缩合,使EPDM构成三维网络。VTMS和乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)应用普遍,用量一般为1~5份^[21]。其中VTMS空间位阻低于VTES,具有较高的接枝活性,但易于与空气中的水分发生预交联。

(3) 引发剂。DCP常用于引发EPDM硅烷接枝,其适当的热分解温度和较快的热分解速率能够满足EPDM在熔融混炼过程中硅烷接枝反应条件,其用量一般为0.1~0.5份^[22]。DCP在160℃的半衰期约为5 min,温度升高加速其分解,在190~200℃之间时,DCP的半衰期约为15 s^[23-24]。此外,可通过采用复合引发剂(二元引发剂体系),如过氧化二苯甲酰(BPO)/DCP体系,减少半衰期较短的

引发剂(BPO)在反应早期产生的过量自由基,并有效发挥半衰期较长的引发剂(DCP)在后期引发接枝反应的作用,进而提高硅烷接枝效率和降低EPDM的早期交联。

(4) 交联催化剂。硅烷交联EPDM中一般选用DBTDL为交联催化剂,其具有较高的活性,催化效率高,又兼具不腐蚀设备的优点。但DBTDL为有毒物质,为保证其对水解交联反应的催化效果,其用量控制在0.1份左右。DBTDL可在EPDM接枝之前、期间或之后加入,在接枝过程中催化剂会促进硅烷接枝物的水解缩合,预交联严重。因此在采用密炼机进行EPDM熔融接枝硅烷时,催化剂可加入密炼之后的硅烷接枝EPDM中,降低早期交联风险。

(5) 抗氧剂。为减缓接枝阶段EPDM的热氧老化降解,硅烷交联EPDM中常加入一定量游离基抑制类的抗氧剂。抗氧剂会终止部分自由基,可作为一种防焦剂以延长EPDM硫化时间,但也会阻碍硅烷接枝,降低硅烷交联程度。

3.2 接枝反应温度和时间

P. RAMAR等^[25]先将质量分数为0.001的DCP溶液和质量分数为0.001的DBTDL溶液与质量分数为0.06的三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷溶液混合,制成硅烷母液,再将硅烷母液与EPDM加入密炼机中,混炼得到硅烷接枝EPDM,研究了接枝反应温度和时间对硅烷接枝反应的影响。在温度为170℃下,反应6 min后,接枝反应基本完成,接枝效率趋于平稳;接枝反应温度从150℃升至170℃,DCP分解速率增大,硅烷接枝产物增至饱和状态,接枝反应温度达到180℃时硅烷接枝效率趋于平稳。

3.3 水浴温度及时间

硅烷交联EPDM的交联阶段需要水分存在,因此当其半成品置于水浴或蒸气室中,水分扩散至关重要。根据Fick扩散定律,硅烷交联EPDM达到一定的交联度所需的水浴交联时间与水分扩散程度平方成正比,与相对湿度成反比。因此,硅烷交联EPDM厚制品所需水浴交联时间长,其工业生产受到制约。水浴温度的提升有助于增强水分子运动,从而缩短硅烷交联EPDM水浴交联时间;而在

低温水浴的情况下,根据时温等效原理,延长水浴时间可达到高温水浴下的交联程度。

4 硅烷交联EPDM的表征

4.1 接枝和交联反应

硅烷交联EPDM中发生的接枝和水解交联反应需要通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)^[26-27]进行表征,以此证实接枝和交联效果。H. PENG等^[28]采用一步法,通过双螺杆挤出机和低温水浴交联制备了硅烷交联PP/EPDM共混物,并通过FTIR进行硅烷交联的表征。先将硅烷交联PP/EPDM共混物试样置于丙酮溶剂中,除去残余的DCP与硅烷,与普通PP/EPDM共混物试样进行对比,发现 $1\ 098\text{ cm}^{-1}$ 处出现Si—O—C峰,确定硅烷接枝; $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处出现Si—O—Si峰,确定硅烷交联。

4.2 交联密度

交联密度是表征橡胶交联程度常用的物理量。从硅烷交联机理看,硅烷交联EPDM的交联密度取决于前期硅烷接枝程度。因此通过交联密度可直观表明硅烷交联EPDM的硅烷接枝率^[29]。通常采用平衡溶胀法或核磁交联密度仪对橡胶交联密度进行测量。M. MALI等^[30]通过平衡溶胀法对动态硫化EPDM/PP共混物交联密度进行测量,研究了VTMS用量对其交联程度的影响。随着VTMS用量由0增至3份,EPDM/PP共混物的交联密度和凝胶含量分别增至 $2.59\text{ mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和23.8%,同时模量和拉伸伸长率增大。

5 硅烷交联EPDM的应用

5.1 电缆领域

M. S. C. KUMAR等^[31]以DCP为引发剂,在密炼机中于 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下完成乙烯基氧氨基硅烷(VOS)接枝EPDM反应,接枝物在开炼机上于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 混炼3 min,之后在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中交联。对比DCP交联EPDM与VOS交联EPDM发现,因VOS引入柔性链,VOS交联EPDM的物理性能有所下降,但热稳定性和介电性能因Si—O—Si三维交联网络的形成而提高,质量分数为0.02的VOS交联EPDM表面电阻率增大14%,体积电阻率增大42%,耐电弧性能提高8%。VOS交联EPDM展现出优异的绝缘性

能,可生产中低压橡胶套电缆。

不同于传统的交联工艺,硅烷交联不需要专门的硫化设备,因此可用于生产任意长度的橡胶套电缆。房权生等^[32]将硅烷接枝母料、催化剂母料与色母粒混炼,采用两步法制备出硅烷交联EPDM电缆,该产品不仅保留了传统交联EPDM电缆的性能,同时具有较大的拉伸强度和较好的柔软性。

5.2 共混改性

张忠州等^[33]固定EPDM/PP质量比为70:30,采用一步法,通过双螺杆挤出机和 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴交联48 h制备了硅烷交联EPDM/PP共混物。通过扫描电子显微镜观察正庚烷刻蚀的EPDM/PP共混物脆断面,发现与普通EPDM/PP共混物相比,硅烷交联EPDM/PP共混物的单位面积孔洞数量与孔洞直径大幅减小,说明EPDM与PP发生了硅烷共交联反应,其中生成的PP—Si—O—Si—EPDM交联键起到“桥梁”作用;PP与EPDM的相容性增强,使共混物的断面和孔洞边缘更粗糙,同时拉伸强度和拉伸伸长率增大。

M. ALAGAR等^[34]采用挤出机先将VTES接枝到EPDM上,然后加入线性低密度聚乙烯(LLDPE),最后VTES接枝EPDM/LLDPE共混物水浴交联。由于水解交联生成稳定的Si—O—Si交联键,当VTES接枝EPDM/LLDPE共混物中VTES接枝EPDM质量分数从0.3增至0.7时,共混物的分解峰温度和最终分解温度显著升高,热稳定性提高。

6 结语

硅烷交联法因其工艺简单和生产成本低等优点,广泛应用于PE和PP等聚烯烃交联,但硅烷交联EPDM还有待于深入研究。目前硅烷交联EPDM主要存在以下问题。

(1) 无论是一步法还是两步法,硅烷交联EPDM中均存在一定的硅烷预交联。严重的早期预硅烷交联会导致挤出半成品表面粗糙,因此硅烷预交联是硅烷交联EPDM生产中亟待解决的问题。

(2) 硅烷交联EPDM的水解交联中水分的扩散至关重要,水解交联困难是硅烷交联EPDM厚制品

生产目前的瓶颈问题。

(3) 硅烷交联EPDM的应用领域仍需拓展, 硅烷交联EPDM是EPDM应用的发展方向之一。

参考文献:

- [1] 梁滔, 魏绪玲, 龚光碧. 国内外乙丙橡胶技术进展 I. 产能现状及我国发展建议[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35 (5): 402-406.
LIANG T, WEI X L, GONG G B. Technology progress in ethylene-propylene rubber at home and abroad I. Status of production capacity and development proposal for China[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35 (5): 402-406.
- [2] SHOJAEI A, KARRABI M, GHOREISHY M H R. Various nano-particles influences on structure, viscoelastic, vulcanization and mechanical behaviour of EPDM nano-composite rubber foam[J]. Plastics Rubber and Composites, 2019, 48 (5): 218-225.
- [3] LI Z Y, SUN W F, ZHAO H. Significantly improved electrical properties of photo-initiated auxiliary crosslinking EPDM used for cable termination[J]. Polymers, 2019, 11 (12): 2083-2094.
- [4] WANG Y J, YANG Y Y, TAO M J. Understanding free volume characteristics of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) through molecular dynamics simulations[J]. Materials, 2019, 12 (4): 612-630.
- [5] SHAH G B, FUZAIL M, ANWAR J. Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 3796-3803.
- [6] SULTAN B A, PALMLOF M. Advances in crosslinking technology[J]. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1994, 21 (2): 65-73.
- [7] YAO W, CHEN B, YAO Y, et al. EPDM with long-chain branched structures via in-situ solution polymerization[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2015, 31 (3): 17-21.
- [8] 周庆功, 潘三坤, 韦邦凤, 等. 环氧化天然橡胶/三元乙丙橡胶混合交联网络并用胶的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (4): 263-266.
ZHOU Q G, PAN S K, WEI B F, et al. Preparation and properties of ENR/EPDM blend with hybrid cross-linking network[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (4): 263-266.
- [9] 牛慧, 刘妹慧, 何宗科, 等. 乙丙橡胶可逆交联研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48 (6): 642-651.
NIU H, LIU S H, HE Z K, et al. Research progress of reversible cross-linked ethylene/propylene rubbers[J]. Petrochemical Technology, 2019, 48 (6): 642-651.
- [10] UTAI M, ANUCHIT K. Toughening of wood-plastic composites based on silane/peroxide macro crosslink poly (propylene) systems[J]. BioResources, 2018, 13 (1): 1678-1695.
- [11] ZHOU S, WANG Z, HU Y. Melt grafting of vinyltrimethoxysilane and water crosslinking of polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends[J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16 (2): 173-181.
- [12] 毕馨丹, 关颖, 王洋. 国内外乙丙橡胶技术新进展[J]. 弹性体, 2017, 27 (1): 72-78.
BI X D, GUAN Y, WANG Y. Advance on technology and application of EPR[J]. China Elastomerics, 2017, 27 (1): 72-78.
- [13] 许惠明, 孙春水, 傅建松, 等. 亚乙基降冰片烯的合成[J]. 化工学报, 2014, 65 (1): 32-38.
XU H M, SUN C S, FU J S, et al. Synthesis of ethylidene norbornene[J]. CIESC Journal, 2014, 65 (1): 32-38.
- [14] 谢忠麟. 新一代EPDM——高VNB-EPDM[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (2): 115-122.
XIE Z L. A new generation of EPDM——high-VNB EPDM[J]. China Rubber Industry, 2011, 58 (2): 115-122.
- [15] YIN C, ZHANG Q, ZHANG Z, et al. Free-radical emulsion copolymerization of styrene with butadiene and vinyl triethoxysilane with a cumene hydroperoxide redox initiator[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136 (34): 47896-47903.
- [16] 计初喜. 硅烷交联乙丙橡胶新工艺的应用及前景[J]. 电线电缆, 2007 (1): 24-25.
JI C X. The application and prospect of a new silane crosslinking process of EPR[J]. Electric Wire & Cable, 2007 (1): 24-25.
- [17] 王福志, 曾学忠, 李继涛, 等. 乙丙橡胶电力电缆绝缘一步法硅烷交联工艺[J]. 电线电缆, 2005 (2): 22-24.
WANG F Z, ZENG X Z, LI J T, et al. Cabsil process of EPR power cables compound[J]. Electric Wire & Cable, 2005 (2): 22-24.
- [18] 贡健. 可控长链支化EPDM的性能及应用[J]. 橡胶工业, 2010, 57 (3): 185-191.
GONG J. Properties and application of EPDM containing controlled long-chain branching[J]. China Rubber Industry, 2010, 57 (3): 185-191.
- [19] 杜爱华, 车永兴, 张志广, 等. 不同牌号EPDM加工性能和物理性能研究[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (9): 545-549.
DU A H, CHE Y X, ZHANG Z G, et al. Processability and physical properties of different EPDMs[J]. China Rubber Industry, 2011, 58 (9): 545-549.
- [20] 吴貽珍. 乙丙橡胶开发和应用研究进展[J]. 橡胶工业, 2012, 59 (2): 118-126.
WU Y Z. Development and application of ethylene propylene rubber[J]. China Rubber Industry, 2012, 59 (2): 118-126.
- [21] 路敏, 彭辉, 王昊, 等. VTMS含量对硅烷交联PP/POE共混材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2019, 47 (1): 43-49.
LU M, PENG H, WANG H, et al. Effect of VTMS content on properties of silane crosslinked PP/POE blends[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47 (1): 43-49.
- [22] 彭辉, 李启飞, 王昊, 等. 硅烷交联PP/POE共混材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2018, 46 (7): 26-31.
PENG H, LI Q F, WANG H, et al. Study on properties of silane

- crosslinked PP/POE blends[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46 (7) : 26–31.
- [23] TWIGG C, FORD K, PARENT J S. Peroxide-initiated chemical modification of polyolefins: in search of a latent antioxidant[J]. *Polymer*, 2019, 176: 293–299.
- [24] SIMMONS H, TIWARY P, COLWELL J E, et al. Improvements in the crystallinity and mechanical properties of PLA by nucleation and annealing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 166: 248–257.
- [25] RAMAR P, ALAGAR M. Studies on grafting of tris (2-methoxyethoxy) vinylsilane onto ethylene propylene diene terpolymer[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, 15 (7) : 377–381.
- [26] PENG H, LU M, LYU F, et al. Understanding the effect of silane cross-linking reaction on the properties of PP/POE blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76 (12) : 6413–6428.
- [27] BUTT A, JABEEN S, NISAR N, et al. Controlled release of cephadrine by biopolymers based target specific crosslinked hydrogels[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 104–112.
- [28] PENG H, LU M, WANG H, et al. Comprehensively improved mechanical properties of silane crosslinked polypropylene/ethylene propylene diene monomer elastomer blends[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60 (5) : 1–12.
- [29] MALI M, MARATHE A, MHASKE S. Influence of (methacryloxymethyl) methyltrimethoxysilane on DCP cured EPDM/PP thermoplastic vulcanizates[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2018, 24 (4) : 304–313.
- [30] MALI M, KADAM P, MHASKE S. Preparation and characterization of vinyltrimethoxy-silane and dicumyl peroxide-cured (ethylene propylene diene monomer) /polypropylene thermoplastic vulcanizates[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2017, 23 (4) : 312–320.
- [31] KUMAR M S C, ALAGAR M. Development and characterisation of vinyloxyaminosilane grafted ethylene propylene diene terpolymer (EPDM-g-VOS) for engineering applications[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38 (10) : 2023–2031.
- [32] 房权生, 庞玉春, 计初喜, 等. 电缆用硅烷交联乙丙橡胶加工工艺[P]. 中国: CN 1699461A, 2005–11–23.
- FANG Q S, PANG Y C, JI C X, et al. Processing technology of silane cross-linked ethylene propylene rubber for cables[P]. China: CN 1699461A, 2005–11–23.
- [33] 张忠州, 王磊, 路敏, 等. 聚丙烯种类对硅烷交联PP/POE (EPDM) 共混材料性能的影响[J]. *包装工程*, 2019, 40 (15) : 1–10.
- ZHANG Z Z, WANG L, LU M, et al. Effect of polypropylene types on properties of silane crosslinked PP/POE (EPDM) blends[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40 (15) : 1–10.
- [34] ALAGAR M, ABDUL S M, SELVAGANAPATHI A, et al. Studies on thermal, thermal ageing and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42 (2) : 336–347.

收稿日期: 2020–12–16

Progress in Preparation and Application Research of Silane Crosslinked EPDM

LIN Zhengwei¹, Martin Hoch², SHI Xinyan¹

[1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. ARLANXEO High Performance Elastomers (Changzhou) Co., Ltd, Shanghai Branch, Shanghai 200025, China]

Abstract: The crosslinking mechanism, preparation methods, crosslinking influencing factors, performance characterization and application prospects of silane crosslinked ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) were introduced. The silane crosslinking of EPDM was divided into two stages: silane grafting and crosslinking. At present, the preparation techniques of silane crosslinked EPDM were mainly two-step method and one-step method. The formulation factors, grafting reaction temperature and time, and water bath crosslinking temperature and time had greater impact on the grafting reaction, hydrolysis and crosslinking reaction and properties of silane crosslinked EPDM. There were still many problems in the production process of silane crosslinked EPDM, and the application research of silane crosslinked EPDM should be further expanded.

Key words: EPDM; silane crosslinking; grafting; water bath