

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 03 - 0056 - 05

硅烷交联聚烯烃研究进展^{*}

刘庆广, 王利娜, 龚方红

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 综述了国内外硅烷交联聚烯烃技术的研究进展及其应用情况。介绍了硅烷交联聚乙烯, 硅烷交联聚丙烯, 硅烷交联乙丙橡胶, 硅烷交联乙烯-辛烯共聚物和乙烯-乙酸乙烯共聚物的生产工艺、配方研究、制品的性能及应用等。指出了硅烷交联技术在聚烯烃改性方面的应用前景和研究新方向。

关键词: 聚烯烃; 硅烷; 接枝; 交联

中图分类号: O 631

文献标识码: A

Advances in Silane Crosslinking Polyolefines

LIU Qing - guang, WANG Li - na, GONG Fang - hong

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: This paper reviewed the advances and the applications of the silane crosslinking technology at home and abroad. The production technology, product nature and application of the silane crosslinking polyethylenes (PE), silane crosslinking polypropylenes (PP), silane crosslinking ethylene - propylene rubber (EPR), silane crosslinking ethylene - octane copolymer (POE) and ethylene - vinyl acetate copolymer (EVA) are introduced. The paper also points out the potential application and new research directions of silane crosslinking technology in polyolefines modification.

Key words: polyolefines; silane; grafting; crosslinking

聚烯烃的交联方法主要有 3 种: 过氧化物交联、辐照交联和硅烷交联。辐照交联法有厚度限制的缺点, 过氧化物交联法有工艺复杂、过早交联、控制困难的不足, 硅烷交联法有设备简单、工艺简便、易于推广等优点。硅烷接枝交联技术, 由 Dow Corning 公司于 1972 年最先开发并应用到聚乙烯制品^[1]。硅烷接枝交联法在聚乙烯的改性中起了重要作用, 接枝交联改性后的聚乙烯的尺寸稳定性、抗溶剂性和力学性能得到很大的提高, 使聚乙烯的应用更加广泛。继聚乙烯之后, 硅烷交联技术在其他聚烯烃

上应用也有一定的研究。很多硅烷交联聚烯烃产品已经实现了工业生产, 但关于硅烷交联聚烯烃的报道中以硅烷交联聚乙烯的报道相对较多, 其它较少, 硅烷交联聚烯烃的交联技术和产品性能则多以专利的形式存在。本文综述了硅烷接枝交联聚烯烃技术在聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、乙丙橡胶 (EPR)、乙烯辛烯共聚物 (POE) 和乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 方面的研究进展, 希望能够进一步拓宽并促进硅烷接枝交联技术的应用和发展。

* 收稿日期: 2006 - 03 - 29

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目 (05 KJB430024)

作者简介: 刘庆广 (1981 -), 男, 山东济宁人, 硕士研究生; 联系人: 龚方红。

1 硅烷交联 PE

聚乙烯具有熔点较低、机械强度低、耐环境应力性能较差等缺点,限制了聚乙烯的应用范围。将聚乙烯交联处理是改进聚乙烯上述不足之处的理想方法。聚乙烯含有晶区和非晶区。非晶区强度弱,经交联后,形成的三维网络可大大改善聚乙烯的热变形、磨损、粘性变形、耐化学性、耐应力开裂性等性能,使聚乙烯的冲击和拉伸强度提高,收缩率减小,使用温度低得到改善,而且交联产品有形状记忆功能。据报道,硅烷交联聚乙烯主要有硅烷交联 HDPE 和硅烷交联 LDPE, LLDPE。硅烷交联 HDPE 主要应用于管材,在硅烷交联 HDPE 管的生产过程中,选择合适的生产工艺和配方是生产优质聚乙烯管的关键因素^[2,3]。韩宝忠^[4]等用两步法研究了硅烷交联高密度聚乙烯在管材生产中的应用,其研究表明硅烷(A171)用量不超过 2.5 份,引发剂过氧化二异丙苯(DCP)用量不超过 1.5 份时可以获得优良的改性 HDPE。在达到凝胶含量的前提下尽量减少 DCP 的用量以减少 C-C 交联。并且研究表明当硅烷加入量较少时,随着硅烷加入量的增加,材料的接枝率增加,拉伸强度增加,但当硅烷用量超过 2.5 份时,随着硅烷用量的增加,接枝率进一步增大,硅烷交联聚乙烯的拉伸强度反而呈下降趋势。所以应该根据产品不同的用途确定合适的接枝率和最佳的硅烷用量。聚乙烯的分子结构对硅烷接枝反应具有一定的影响作用,主要表现在分子链上叔碳原子和残留双键含量的影响作用。硅烷与不同牌号的 HDPE 的反应活性不同,所以将一定的 HDPE 混合使用可能使接枝率和最终的凝胶含量得到提高。目前,硅烷交联 HDPE 铝塑复合管材专用料,国产质量无法与国外相比,大部分依赖进口,而硅烷交联 HDPE 铝塑复合管材又具有广阔的市场前景,因而成为近年国内研究的新热点之一^[5]。

LLDPE 具有适中的支化度,含有较多的短支链,主链上的叔碳原子较多,因而 LLDPE 与硅烷具有较高的反应活性^[6~8]。硅烷交联改性聚乙烯管在燃气输送,供水供热,建筑给排水等领域成功地替代了金属管获得了广泛的应用。硅烷交联 LDPE 和 LLDPE 主要应用于电缆料,选择不同的 LDPE 和使用不同的交联方法,将得到不同结构的交联 LDPE,因而选择合适的 LDPE 作基础树脂和使用合适的交联方法也是生产优质电缆料的重要因素^[9,10]。两步

法生产硅烷交联 XLPE 主要生产 10kV 以下的架空电缆、电力电缆等。一步法生产硅烷交联 XLPE,已经成功实现商业化而且产品质量优异,长期使用温度达到 90℃,短路温度达 250℃,介质损失角正切 IEC287 为 0.004。

硅烷接枝交联法水解交联过程发生在结晶之后,而过氧化物交联法正相反,其为熔融状态下的无规交联。龚方红^[11]等比较了过氧化物交联 LDPE 和硅烷交联 LDPE 的结构与性能的差异。用 Mooney - Rivlin 方程处理实验数据的结果与橡胶状态方程处理的结果一致,都表明硅烷交联聚乙烯的弹性模量大于过氧化物交联聚乙烯,硅烷交联聚乙烯的交联密度大于过氧化物交联聚乙烯。

2 硅烷交联 PP

聚丙烯是一种通用塑料,交联改性可以降低聚丙烯的热收缩率,提高聚丙烯的冲击强度,扩大其温度应用范围,是聚丙烯工程塑料化的重要方法。

由于聚丙烯主链上含有较多叔碳原子,在升温的过程中,自由基存在时,其反应以叔碳原子的 - 裂变为主,而非接枝反应或交联反应。因而如何抑制接枝过程中聚丙烯的降解,又能提高接枝率是硅烷交联技术在聚丙烯应用上的关键因素^[12]。杨元龙^[13]等利用加入接枝助剂方法抑制聚丙烯的裂解,通过试验发现随着接枝助剂含量的增加聚丙烯的熔体流动速率($R_{m,f}$)逐渐下降,因而加入助剂是一种有效抑制接枝过程中聚丙烯降解的方法。通过对聚丙烯、接枝助剂、硅烷、引发剂进行优化配方,可使聚丙烯的断裂强度提高 50%,悬臂梁冲击强度提高了约 1.6 倍,热变形温度提高了 10.3℃。然而杨也通过试验发现,接枝助剂并不是对所有的硅烷都能发挥较好的抑制作用。硅烷接枝聚丙烯一般采用过氧化物作引发剂,有机锡为水解催化剂。谢刚^[14]等通过研究发现硅烷交联聚丙烯的凝胶含量(Gel)随着 DCP 的增加而上升,在 0.2% 时趋于稳定, $R_{m,f}$ 随 DCP 的增加而下降,因此在尽可能提高凝胶含量的同时,应尽量降低 DCP 的用量,同时硅烷的种类、引发剂的种类、温度的高低对接枝交联反应也有很大的影响。吕晖辉^[15]等研究了凝胶率和硅烷单体种类和用量、引发剂种类和用量、苯乙烯用量之间的关系,结果表明 3-异丁烯酰丙基三甲氧基硅烷(VMMS)与乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)相比,

接枝聚丙烯的凝胶含量明显比后两者高。凝胶率随着引发剂浓度的增加而增加,但趋势明显趋缓,并且相同反应条件和引发剂浓度下,过氧化二苯甲酰(BPO)与DCP相比由BPO作引发剂得到产物凝胶含量比DCP要高;随苯乙烯与VMMS的物质的量比的增加,凝胶率增加,当物质的量比达到1.5:1时趋势明显趋缓, $R_{m,f}$ 则迅速降低;凝胶率随着反应温度的升高而降低,随着螺杆转速的增加而升高,但增加的趋势变缓。Liu N C^[16]等用Haake流变仪研究聚丙烯粉末熔融接枝饱和硅烷时发现:VMMS与VTES相比,前者不仅能使凝胶率得到提高,而且在接枝过程中聚丙烯的降解明显比使用后者接枝要少;DCP与BPO相比,前者引起聚丙烯在接枝过程中严重降解,其浓度越大降解越严重,而后者引起的降解比较小。硅烷交联聚丙烯的影响因素有很多,而且其研究还处于起步阶段,有关其研究的报道以日本居多,国内相对较少。硅烷接枝聚丙烯可用于聚丙烯的改性。仇武林^[17]等研究了硅烷接枝聚丙烯对聚丙烯/滑石粉(PP/Ta)体系的增容作用,研究发现使用少量PP-g-Si(占体系质量的3.5%)对PP/Ta材料的增容效果与使用含0.8%(质量分数)偶联剂(KH550)的增容效果相当,说明PP-g-Si母料可作为大分子偶联剂用于增容PP/Ta体系,实际消耗硅烷量比KH550要少。采用PP-g-Si对PP/Ta体系增容后,体系中聚丙烯的熔融温度和结晶温度均提高,其中结晶温度提高显著,增容后体系更易结晶,结晶度进一步降低。刘学习^[18]等研究比较了硅烷接枝聚丙烯与马来酸酐接枝聚丙烯对聚丙烯/玻纤(PP/GF)复合体系的增容作用,表明硅烷接枝聚丙烯的效果要优于马来酸酐接枝聚丙烯,当PP-g-Si的添加量为40%时,PP/GF体系复合材料的拉伸强度提高了72%,冲击强度提高了27%。目前,硅烷交联聚丙烯主要应用于耐高温,耐化学腐蚀的化工管道和汽车零部件,由于硅烷交联聚丙烯的各种性能较未交联的聚丙烯有较大提高,因此,硅烷交联聚丙烯与硅烷交联聚乙烯一样也可以应用于工业生产和日常生活的各个方面。

3 硅烷交联 EPR

乙丙橡胶分为二元乙丙橡胶(EPM)和三元乙丙橡胶(EPDM),是以乙烯、丙烯或者乙烯、丙烯及少量的非共轭双烯为单体进行二元或三元共聚而

制得的无规聚合物。在20世纪80年代Cartasegna研究了硅烷接枝交联EPM和EPDM的分子和结构参数^[19]。Sen A K^[20]等用DSC研究了硅烷接枝交联乙丙橡胶的动力学,并定量分析了催化剂结构和浓度、温度对交联速率和交联度的影响。硅烷交联乙丙橡胶作为电缆护套使用时,其耐温等级、老化性能、柔软性等都优于交联聚乙烯。传统的乙丙橡胶绝缘电缆生产采用蒸汽连续硫化工艺,以硫磺或过氧化物为交联剂,但工艺繁琐,且不利于多规格电缆的生产,而硅烷交联乙丙橡胶则相对简单。硅烷交联乙丙橡胶生产工艺主要有一步法和两步法,其生产方式和硅烷交联聚乙烯基本一样。目前,意大利、美国等国的公司已经成功开发了两步法工艺,而国内生产硅烷交联乙丙橡胶材料的较少。王福志^[21]等以采用硅烷复合技术,将VTMS、VTES或乙烯基三(二甲氧基乙氧基)硅烷与过氧化物引发剂(DCP)、抗氧剂(1010与4010混合)交联催化剂(二丁基锡二月桂酸酯)和分散剂混合,采用一步法工艺生产了硅烷交联EPDM绝缘电缆料,并成功应用于广州地铁三号线。一步法生产硅烷交联EPDM的工艺中,均匀混合EPDM和复合型硅烷以达到充分接枝十分重要,王福志等建议采用长径比为30倍的分离型螺杆或屏障型螺杆。硫化后的EPM或EPDM其涂覆性不好,欧洲一些专利采用硅烷接枝交联技术,将自由基引发剂、EPM或EPDM、结晶型乙丙塑料、硅烷共混,硅烷接枝到树脂上,然后在水中交联,既能解决涂覆性问题,又使得制品具有可回收性。有报道,先将硅烷接枝到EPM或EPDM上,然后再与PP共混并水解交联。何江红^[22]等研究了硅烷接枝二元乙丙橡胶(EPM-g-Si)作为相容剂对三元乙丙橡胶/甲基乙烯基硅橡胶(EPDM/MVQ)共混物的改性,首先在辊温为45~50的开炼机上将EPM、A171、DCP预炼,然后在170~190℃、转速60~80 r/min的Brabender自记硫化仪中热炼制得EPM-g-Si,然后将EPM-g-Si与EPDM等混炼制得EPDM母胶,再与MVQ母胶混炼,制得的试样的性能得到一定的提高,其中耐热温度由150℃提高到170℃,说明EPM-g-Si对EPDM/MVQ体系具有较好的增容作用。其增容的机理是,一方面通过过氧化物交联体系可以使EPDM与MVQ和EPDM与EPM-g-Si产生共交联;另一方面由于EPM-g-Si水解产生的硅醇对MVQ的-Si-O-基团具有偶联作用。因而在EPDM与MVQ两相界面间产生了较强的化学和物

理作用,使得体系的相容性得到改善。近来,一些专利报道了关于硅烷接枝乙丙橡胶和其他聚合物共混后应用于发泡剂。USP6103775^[23], USP6350512B1^[24]报道了硅烷接枝材料对实心 and 发泡材料的应用,其中硅烷接枝 EPDM 可用于 EVA 和乙烯基甲基丙烯酸酯 (EMA) 的发泡体系。硅烷接枝 EPDM 通过水解使硅醇键缩合而交联,处理的条件、交联的结果、扩充过程适用于优化制备具有交联发泡结构材料的工艺。

4 硅烷交联 POE

POE 是由 Dow 化学公司于上世纪 90 年代中期推出的一种新的可交联聚烯烃弹性体,由乙烯、辛烯以一定的比例采用茂金属催化技术共聚而成。与 EPDM 相比 POE 除硬度较低外,其它性能均优于 EPDM。在过氧化物 (DCP) 交联后 POE 具有较高的耐老化性、高冲击弹性、高硬度、高强度和高耐磨性^[25]。由于 POE 的主链为饱和结构所以对 POE 的交联改性多为辐照法、过氧化物交联法。而硅烷接枝交联法是一种新开发的 POE 交联方法。辐照交联与过氧化物交联都要产生自由基,由自由基结合形成 C-C 交联。由于 POE 本身具有长支链,一方面对交联反应带来阻力,另一方面会对交联后的材料的力学性能带来影响。与前两种方法相比,硅烷接枝交联法则无此缺点,另外硅烷接枝交联还具有成本低,工艺通用性强等特点。硅烷交联还有可能形成束状结构,提高材料的耐热性和电性能。控制硅烷交联点间的距离,还可以改善 POE 的低温性能^[26]。接枝反应是硅烷交联的重要一步,在硅烷交联 POE 中,随着硅烷浓度的增加,硅烷的接枝率上升。而交联时间和温度与引发剂有关。Jiao C M^[27]等通过研究认为,硅烷浓度、反应时间、反应温度对硅烷的接枝率影响很大。研究表明对于 VTMS 和 VTES 这两种硅烷,其接枝率都随着硅烷浓度的增加而增加。以 DCP 为引发剂,反应温度在 170 时,接枝率在 3 ~ 11 min 内随时间的增加而增加,反应 8 min 后增加就已不明显,说明硅烷接枝 POE 的反应在 8 min 时就已接近完全。反应的活化能在 w (DCP) 低于 0.05 % 时随 w (DCP) 的增加而增加,当 w (DCP) 超过 0.05 % 时,反应的活化能随 w (DCP) 的增加而迅速下降。由于硅烷交联后的 POE 具有较好的耐热性和耐压永久变形性,因此 POE 在汽车配件中得到广泛应用。

5 硅烷交联 EVA

EVA, 即乙烯-醋酸乙烯共聚物,是由乙烯单体 (C_2H_4) 与醋酸乙烯单体 ($CH_3COOC_2H_5$) 聚合而成的无规共聚物。EVA 是一种热塑性树脂,其性质与聚合物中醋酸乙烯单体 (VA) 的含量有密切关系。硅烷交联 EVA 主要有两种方法,一种是通过硅烷的烷氧基与 EVA 分子链上的酯基在一定条件下发生酯交换从而实现交联^[28,29],第二种是利用乙烯基硅烷接枝到 EVA 分子链上,然后进行水解交联^[30,31]。硅烷接枝交联 EVA 主要用于制备发泡材料和电线电缆料。USP6111020^[32]中报道,将 EVA 与乙烯-苯乙烯共聚物 (ESI) 共混以不饱和硅烷作交联剂,制备了性能优异的发泡材料。在发泡密度相同的条件下,其抗压性、尺寸稳定性和回弹性均优于已知的发泡体系。当 EVA 与 ESI 的比例一定时,硅烷 (VTMS) 用量的变化范围可以从 0.1 % 到 10 %,但是,一般不要低于 0.5 %,最好不要少于 1 %,不要多于 8 %。这种结构和性能的发泡材料更适于鞋类和衬垫产品。葛铁军^[33]等以 EVA 为基体树脂,VTES 为交联剂,并以炭黑填充,再加入其它助剂,制备了硅烷交联型复合半导体塑料。树脂中大量的炭黑将产生弱酸的环境,大大影响硅烷与 EVA 的接枝效果,但是可以从工艺上避免炭黑的影响。首先将 EVA、硅烷和引发剂进行熔融混炼制得接枝母料,然后将母料与炭黑配合剂在密炼机内混炼,制得 A 料,再将 EVA、抗氧剂和催化剂熔融混炼制得 B 料,最后将 A 料与 B 料挤出成型和温水交联。研究表明这种工艺,避免炭黑对硅烷接枝 EVA 的影响,达到了较好的接枝效果在硅烷用量为 3 份时接枝出现饱和点。这样既可以节约硅烷的用量,又可以避免游离硅烷对材料力学性能的影响。USP6740180^[34]报道,硅烷接枝 EVA 也可作为一种粘合剂应用于火箭固体推进剂。

6 结束语

硅烷接枝交联技术中使用的硅烷大多为乙烯基烷氧基硅烷,采用的工艺主要有一步法和二步法。而在硅烷接枝交联技术中得到适当的接枝率是比较重要的一步。硅烷的种类和浓度、引发剂的浓度、反应温度和反应时间对接枝率的影响较大。在接枝以后,硅烷的水解速度又与水和催化剂的种类及浓

度有关。近年随着双螺杆挤出等其他加工工艺的发展,探索新的工艺条件,寻找硅烷交联聚烯烃的新配方,仍然十分重要。开发硅烷交联技术在其它聚合物方面的应用,将硅烷接枝交联技术应用于其它的领域,如在溶胶-凝胶法制备纳米复合材料中,会成为今后硅烷交联技术研究的新方向。

参考文献:

- [1] Sultan B A, Palmlof M. Advances in Crosslinking Technology [J]. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1994, 21 (2): 65 - 73.
- [2] Ek, Carl - Gustaf, Hojer, et al. Use of Cross - Linked Polyolefins Material in Pressure Pipes [P]. US: 6325959, 2001 - 12 - 04.
- [3] Scheelen, Andre, Vandevijver, et al. Polyethylene Pipe [P]. US: 6904940, 2005 - 06 - 14.
- [4] 韩宝忠, 李长明, 彭涛. 硅烷交联高密度聚乙烯管材料的研制 [J]. 塑料工业, 2001, 29 (3): 18 - 19.
- [5] 段景宽, 王秀丽, 张广明, 等. 硅烷交联 HDPE 铝塑复合管专用料加工工艺的研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (1): 29 - 33.
- [6] 龚方红, 徐建平, 俞强, 等. 提高硅烷交联 HDPE 凝胶含量的探索 [J]. 江苏石油化学学院学报, 2000, 12 (2): 4 - 7.
- [7] 左瑞霖, 张广成, 何宏伟, 等. 聚乙烯的硅烷交联技术进展 [J]. 塑料, 2000, 29 (6): 41 - 46.
- [8] Shieh Y T, Liu C M. Silane Grafting Reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 3 404 - 3 411.
- [9] 张键耀, 从日新, 刘少成, 等. LDPE 2102 TN00 在交联电缆绝缘料中的应用 [J]. 合成树脂及塑料, 2004, 21 (2): 38 - 42.
- [10] Shah G B, Fuzail M, Anwar J. Aspects of the Crosslinking of Polyethylene with Vinyl Silane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 3 796 - 3 803.
- [11] 龚方红, 俞强, 李锦春, 等. LDPE 交联物结构的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (2): 140 - 143.
- [12] Sirisinha K, Kawko K. Properties and Characterization of Filled Poly (Propylene) Composites Crosslinked Through Siloxane Linkage [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290: 128 - 135.
- [13] 杨元龙, 吕荣侠, 郭宝华, 等. 硅烷交联聚丙烯的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17 (2): 6 - 9.
- [14] 谢刚, 历荣, 崔丹, 等. 硅烷交联聚丙烯的研究. 引发剂用量、接枝剂量和反应温度对凝胶率和熔体流动速率的影响 [J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2002, 19 (1): 99 - 102.
- [15] 吕晖辉, 刘念才. 聚丙烯硅烷接枝水解交联 [J]. 塑料工业, 1999, 27 (3): 27 - 29.
- [16] Liu N C, Yao G P, Huang H. Influences of Grafting Formulations and Processing Conditions on Properties of Silane Grafted Moisture Crosslinked Polypropylenes [J]. Polymer, 2000, 41: 4 537 - 4 542.
- [17] 仇武林, 麦堪成, 曾汉民. PP - g - Si 与 KH550 对聚丙烯/滑石粉体系的增容效果 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (5): 161 - 162.
- [18] 刘学习, 戴干策. PP - g - Si 对 PP/ GF 的增容作用 [J]. 中国塑料, 2004, 18 (8): 44 - 47.
- [19] Cartasegna S. Silane - Grafted/ Moisture - Curable Ethylene - Propylene Elastomers for the Cable Industry [J]. Rubber Chem and Technol, 1986, 59 (2): 722 - 739.
- [20] Sen A K, Mukherjee B, Bhattacharyya A S, et al. Kinetics of Silane Grafting and Moisture Crosslinking of Polyethylene and Ethylene Propylene Rubber [J]. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 1 153 - 1 164.
- [21] 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.
- [22] 何江红, 谢忠麟. 硅烷接枝二元乙丙橡胶对 EPDM/ MVQ 共混物的改性及改性机理探讨 [J]. 橡胶工业, 2001, 48 (1): 5 - 9.
- [23] Bambrara J D, Kozma M L, Osterville, et al. Silane - Grafted Materials for Solid and Foam Application [P]. US: 6103775, 2000 - 08 - 15.
- [24] Robert F Hurley, Centerville, John D, et al. Crosslinked Polyolefin Foam [P]. US: 6350512B1, 2002 - 02 - 26.
- [25] 闫枫, 邱桂学, 潘炯玺. POE 与 EPDM 性能的比较 [J]. 弹性体, 2004, 14 (1): 10 - 13.
- [26] 闫枫, 邱桂学, 潘炯玺. 茂金属聚乙烯弹性体的交联及应用 [J]. 橡胶工业, 2004, 51 (7): 440 - 443.
- [27] Jiao C M, Wang Z Z, Gui Z, et al. Silane Grafting and Crosslinking of Ethylene - Octane Copolymer [J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 1 204 - 1 211.
- [28] Bounor - Legar é V, Ferreira I, Verbois A, et al. New Transesterification Between Ester and Alkoxysilane Groups: Application to Ethylene - Co - Vinyl Acetate Copolymer crosslinking [J]. Polymer, 2002, 43: 6 085 - 6 092.
- [29] Yannick Goutille, Christian Carrot, Jean - Charles Majeste, et al. Crosslinking in the Melt of EVA Using Tetrafunctional Silane: Gel Time from Capillary Rheometry [J]. Polymer, 2003, 44: 3 165 - 3 171.
- [30] Phan, Lien, Farwaha, et al. Coating Compositions Prepared with an Acrylic Modified Ethylene - Vinyl Acetate Polymer [P]. US: 6174960, 2001 - 01 - 16.
- [31] Yamazaki, Takanori, Watanabe, et al. Strippable Semiconductive Resin Composition and Wire and Cable [P]. US: 6284374, 2001 - 09 - 04.
- [32] Oriani, Steven R, Karande, et al. Crosslinked Foams from Blends of Ethylene Vinyl Acetate and Ethylene - Styrene Interpolymers [P]. US: 6111020, 2000 - 08 - 29.
- [33] 葛铁军, 朱诚实, 李军星, 等. 硅烷交联型复合半导体塑料 [J]. 塑料工业, 2003, 31 (1): 40 - 42.
- [34] Cesaroni, Anthony Joseph. Thermoplastic Polymer Propellant Compositions [P]. US: 6740180, 2004 - 05 - 25.