

· 研究论文 ·

二元乙丙橡胶的胺基官能化及动态交联

国振豪¹ 李光裕¹ 孙畅¹ 常添笑³ 陈商涛^{3*} 王腾^{2*} 曹鹏飞^{1*}

(北京化工大学 ¹材料科学与工程学院 有机无机复合材料全国重点实验室 ²化学学院 北京 100029)

(³中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 北京 102206)

摘要 二元乙丙橡胶(EPM)因其主链完全饱和,导致化学改性和交联方式有限,极大限制了其在高值化和绿色交联方面的应用.本工作基于碳氢键活化和动态交联,设计了一种“先胺化—后交联”的策略,实现了商品化EPM的胺基官能化及绿色交联.结果表明,小分子模型角鲨烷在氢原子转移催化剂*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI)的作用下,能够在温和条件下选择性活化三级碳氢键.核磁共振与红外光谱等手段证实了胺基官能团在EPM上的成功引入,并构建了含脲键的动态交联网络(Hyd-EPM).所得Hyd-EPM材料可通过简单的热压实现物理回收或在特定的酸性条件下实现化学降解.本工作为商品化EPM的直接官能化与绿色交联提供了新的策略,在聚烯烃类弹性体的高价值利用、可持续发展方面具有重要的意义.

关键词 乙丙橡胶;官能化;动态交联;可回收再加工

引用: 国振豪,李光裕,孙畅,常添笑,陈商涛,王腾,曹鹏飞.二元乙丙橡胶的胺基官能化及动态交联.高分子学报, 2026, 57(5), 1120–1131.

Citation: Guo, Z. H.; Li, G. Y.; Sun, C.; Chang, T. X.; Chen, S. T.; Wang, T.; Cao, P. F. Amino-functionalization of ethylene-propylene rubber and its dynamic cross-linking. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(5), 1120–1131.

聚烯烃弹性体乙丙橡胶(EPR)因其分子主链高度饱和而具有优异的耐热氧老化、耐化学腐蚀及电绝缘性能^[1–3],广泛应用于汽车零部件、建筑材料、电线电缆、聚合物材料改性等^[4]领域,全球乙丙橡胶年产能超过200万吨.然而,完全饱和的商品化二元乙丙橡胶(EPM)因其化学惰性接枝与交联方法有限,导致其仅占EPR使用量的10%左右^[5].目前,商品化EPM制品仍以过氧化物体系交联,形成不可逆的交联网络,难以回收再利用,对环境造成严重的负担^[6–8].因此,基于商品化聚烯烃弹性体EPM开发新的官能化策略,构建高性能绿色交联网络是学术研究的热点^[9],同时也是工业界需要解决的难点之一.

动态共价键的快速发展为橡胶的绿色交联提

供了新途径^[10–12].通过在交联网络中引入动态共价键如二硫键^[13–15]、DA键^[16–18]、亚胺键^[19–21]、酰脲键^[22–24]、 β -羟基酯^[25–27]、硼酸酯键^[28–30]等,可以实现交联网络在无外界刺激时表现出优异的机械性能、耐溶剂性和尺寸稳定性.基于动态键的交联网络在遇到外界刺激如热、光照等条件时可以像热塑性材料一样可再加工.

近些年,聚烯烃弹性体的绿色交联发展迅速,其策略之一是先通过共聚或后官能化制备官能化前体,随后加入交联剂构建动态交联网络^[31].Niu等^[32,33]通过共聚法制备出中低分子量的呋喃官能化乙丙橡胶,加入双马来酰亚胺交联剂构建出可热压回收的Diels-Alder动态交联网络.Tanaka等^[34]在近期研究中使用FI钛催化剂制备

2025-12-03收稿,2026-01-05录用,2026-03-06网络出版.

基金项目:国家自然科学基金(基金号52373275)和中央高校基本科研业务费专项资金(项目号buctrc202408).

*通信联系人, E-mail: chenst7890@petrochina.com.cn; wangt@mail.buct.edu.cn; caopf@buct.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.25313; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7550

出高分子量的硼酸酯官能化乙丙橡胶, 随后进行热压脱水构建出可化学回收的硼氧烷动态交联网络. 通过共聚法制备的官能化前体在结构调控方面具有优势, 但在催化剂成本、极性单体耐受性、分子量调控、大规模制备等方面仍充满挑战. 与共聚法相比, 后官能化修饰多以商品化聚烯烃为原料, 通过溶液法、熔融法制备出可动态交联的商品化官能化前体, 更具工业应用潜力. Zhang 等^[35]系统研究了商品化三元乙丙橡胶(EPDM)双键环氧化后与生物基二元羧酸(如癸二酸、衣康酸)构建 β -羟基酯键的动态交联策略. Francesco 等^[36,37]基于马来酸酐官能化的乙丙橡胶(EPM-g-MA), 加入 9-蒎甲醇或糠胺进一步官能化制备出蒎官能化的乙丙橡胶(EPM-g-AN)或呋喃官能化的 EPM (EPM-g-furan), 随后分别构建了基于蒎环加成反应的光可逆交联网络和双马来酰亚胺交联的 DA 热可逆交联网络. Tian 等^[38,39]创新性地通过光催化制备二芳基半频哪醇(DASP)官能化的乙丙橡胶(EPM-g-DASP), 进而与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)构建可多次自修复的动态交联网络. 基于 EPM-g-DASP, 该团队还进一步引入脲基嘧啶酮(UPy)构建可形状记忆的氢键增强型网络. 尽管聚烯烃弹性体的绿色交联得到了广泛的研究, 但基于上述方法构建的动态交联网络往往难以兼顾力学性能和可回收性能.

目前, 已有研究通过调节相分离、添加催化剂、制备复合材料等方法, 提高动态交联网络的力学性能和可回收性. 但从官能化和动态交联的设计入手, 无需催化剂, 实现动态交联网络兼具力学性能和回收性能的报道较少. Polgar 等^[40]探究了聚烯烃弹性体制备动态交联网络时官能化前体极性和交联剂极性的关系. 非极性的基体与极性的官能化基团会发生相分离, 当使用极性交联剂时, 会形成杨氏模量高但不均匀的异质性交联网络. 相反, 极性弹性体乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVM)构建的动态交联网络, 能形成韧性更好的均质性交联网络. Alexander 等^[41]将炭黑加入到 DA 动态交联网络中有效抑制氧化副反应, 使材料在多次回收后仍能保持力学性能. Zhang 等^[42]在 β -羟基酯键的交联网络中添加醋酸锌和炭黑以增加网络的可回收性和力学强度. Garfias 等^[43]研究了 EPM-g-MA 在复合材料中的表现, 通过 EPM-g-MA 和聚丙烯(PP-g-MA)共混和 4,4'-二硫

代二苯胺进行交联, 随后在交联网络中引入四硫化物功能化的玻璃纤维(SGF), 构建了含二硫键的纤维增强的可逆交联复合材料. 因此, 从动态交联的设计出发, 通过简单的方法实现力学性能和回收性能的平衡仍是亟待研究的问题.

本工作采用分步法构建动态交联网络, 在温和条件下对 EPM 实现选择性胺基官能团化, 并通过简单的酸解获得活性更高的胍基. 通过六亚甲基二异氰酸酯(HDI)与对羟基苯甲醛(PHBA)合成二醛基交联剂, 进而构建含脲键的动态交联网络. 制备的交联网络仅通过简单的热压即可实现物理回收, 无需添加催化剂, 且可在特定的酸性条件下实现化学降解. 因此, 从碳氢键活化和动态交联出发, 实现商品化 EPM 的胺基官能化及绿色交联, 对聚烯烃弹性体特别是 EPR 的高价值利用和可持续发展具有重要的意义.

1 实验部分

1.1 主要原料

二元乙丙橡胶(J-0045 EPM)由中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司提供; 角鲨烷(Squalane, 95%)、*N*-羟基邻苯二甲酰亚胺(NHPI, 98%)和 1,2-二氯乙烷(DCE, 99.8%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 偶氮二甲酸二叔丁酯(DBAD, 95%)购自北京乐研科技股份有限公司; 六亚甲基二异氰酸酯(HDI, 98%)、对羟基苯甲醛(PHBA, 98%)、1,1,2,2-四氯乙烷(TCE, 98%)和三氟乙酸(TFA, 99%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司.

1.2 EPM 的胺基官能化与动态交联

1.2.1 胺基官能化 Squalane 的合成

为验证复杂饱和碳氢主链化合物胺基官能化的可行性和反应位点, 选用角鲨烷作为模型. 胺基官能化角鲨烷(S-g-DBAD)合成方法如下: 在手套箱中称量 Squalane (2.00 g, 4.74 mmol)、DBAD (0.54 g, 2.37 mmol)、NHPI (0.163 g, 1 mmol)、20 mL 无水 DCE 于耐压瓶中, 以确保反应在无水无氧环境下进行. 反应在 80 °C 油浴中搅拌 4 h 后, 得到混合产物. 混合产物冷却至室温并真空浓缩除去 DCE, 随后加入二氯甲烷, 用 0.45 μ m PVDF 针头式过滤器过滤除去大部分 NHPI, 再次旋蒸浓缩后, 得到 2.06 g 含 S-g-DBAD 的粗产物.

称量 0.5 g 粗提纯混合产物用 5 mL 氘代氯仿

(方便后续核磁测试)溶解于三口烧瓶中, 对三口烧瓶抽真空再充氮气循环3次除去三口烧瓶内的氧气, 随后加入0.5 mL TFA, 室温搅拌2 h. 将所得溶液旋蒸浓缩, 除去TFA, 得到含角鲨烷接枝肼基三氟乙酸盐(S-g-NHNH₂ TFA salt)的混合物.

1.2.2 胺基官能化EPM的合成

在模型化合物研究基础上, 对乙烯质量含量约为50%的J-0045 EPM进行官能化研究. 胺基官能化的EPM (EPM-g-DBAD)合成方法如下: 先将10.00 g EPM (其中丙烯5.00 g, 120 mmol)和125 mL 1,1,2,2-四氯乙烷加入到带四氟塞的三颈烧瓶中, 在65 °C油浴中搅拌6 h至完全溶解. 随后加入NHPI (1.00 g, 6.13 mmol)、DBAD (9.21 g, 40 mmol), 并对三口烧瓶抽真空再充氮气循环3次. 在80 °C油浴中搅拌4 h, 反应结束体系冷却至室温后, 将聚合物溶液缓慢倒入1000 mL有磁力搅拌的甲醇中沉淀. 过滤收集沉淀物. 再次用1,1,2,2-四氯乙烷溶解, 甲醇沉淀, 反复两次, 以彻底去除未反应的单体及催化剂. 最终沉淀产物在60 °C下真空干燥24 h得到化学性质稳定的EPM-g-DBAD.

1.2.3 动态交联网络Hyd-EPM的制备

动态交联网络 Hyd-EPM 的制备需先合成(HDI-2PHBA)交联剂和肼基官能化的EPM (EPM-g-NHNH₂).

HDI-2PHBA的合成方法如下: 将HDI (1.00 g, 5.95 mmol)、PHBA (1.45 g, 11.90 mmol)在手套箱中装料, 在60 °C油浴中搅拌12 h, 随后旋蒸浓缩得到二醛基交联剂HDI-2PHBA.

EPM-g-NHNH₂ 合成方法如下: 取1.00 g EPM-g-DBAD 和30 mL TCE 加入到带四氟塞的三颈烧瓶中, 对三口烧瓶抽真空再充氮气循环3次, 在80 °C油浴中搅拌3 h至完全溶解. 随后, 在溶液中加入1 mL TFA, 在80 °C油浴中搅拌0.5 h. 胶液冷却至室温后, 旋蒸浓缩除去游离的三氟乙酸. 根据EPM-g-DBAD的摩尔接枝率, 投入等摩尔数的HDI-2PHBA, 随后缓慢滴入适量三乙胺, 充分搅拌得到中性或弱碱性的溶液, 转移至真空烘箱80 °C, 12 h得到交联的Hyd-EPM弹性体薄膜.

1.2.4 动态交联网络的物理回收与化学降解

Hyd-EPM 和 R₁-Hyd-EPM 的物理回收: 使

用上海新诺仪器集团有限公司的ZRYJ-600Z2的真空热压机进行 Hyd-EPM 的热压物理回收. 将 Hyd-EPM 薄膜剪碎成碎片, 放入钢制模具 (4.0 mm × 4.0 mm × 0.5 mm) 中, 在140 °C、5 MPa 的条件下热压45 min. 将模具自然冷却至室温后, 得到回收薄膜R₁-Hyd-EPM. 将R₁-Hyd-EPM 薄膜剪成碎片, 放入钢制模具中, 在140 °C、5 MPa 的条件下热压45 min, 待模具自然冷却至室温后, 得到回收薄膜R₂-Hyd-EPM.

Hyd-EPM 的降解: 取0.1 g Hyd-EPM 加入10.0 mL 甲苯和5.0 mL 四氢呋喃, 室温搅拌6 h, 随后加入0.5 mL 丙酮和5滴1 mol/L 的盐酸, 在60 °C油浴中搅拌6 h至完全降解, 将降解后的可溶性溶液旋蒸浓缩得到De-Hyd-EPM.

1.3 测试及表征

1.3.1 红外光谱测试

采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 Nicolet iS50-FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱(FTIR)表征. 采用 ATR 模式测试 EPM 官能化前后、动态交联前后表面官能团的变化, 扫描范围是4000~400 cm⁻¹, 光谱分辨率为4 cm⁻¹, 累计扫描32次以获取高质量光谱.

1.3.2 核磁共振表征(NMR)

采用德国 Bruker 公司 AV400 型核磁共振波谱仪(400 MHz)对小分子模型化合物及聚合物样品进行结构表征. 测试内容包括¹H-NMR、¹³C-NMR 表征, 测试样品皆使用氘代氯仿作为氘代试剂.

1.3.3 凝胶渗透色谱测试(GPC)

采用美国 Waters 公司 515-717-2410 型凝胶渗透色谱系统测定 EPM 官能化前后分子链的数均分子量(*M_n*). 将聚合物样品以约0.5 wt%的浓度溶解于 THF 中, 以四氢呋喃为流动相, 采用窄分布聚苯乙烯标准品进行校正, 经0.22 μm 聚四氟乙烯微孔滤膜过滤后进样.

1.3.4 力学性能测试

使用美国 Instron 公司 3343 型电子万能材料试验机测试样品的拉伸性能. 按照国标制备尺寸为35 mm × 2 mm × 1 mm 的哑铃型样条, 测试速度为200 mm/min.

1.3.5 热重分析(TGA)

使用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 STARe system TGA 热失重分析仪测试聚合物的热稳定

性. 测试都在氮气气氛下进行, 温度范围 25~800 °C, 升温速率 10 °C/min.

1.3.6 示差扫描量热分析(DSC)

使用 Setline DSC 进行示差扫描量热分析(DSC)测试, 每次测量使用 10~15 mg 样品, 在氮气下以 10 °C/min 的升温/降温速率对样品进行扫描, 温度范围为-70~140 °C. 玻璃化转变温度(T_g)被确定为热流曲线中阶跃的中点, 并通过内置分析软件进行分析.

1.3.7 流变测试

流变测试采用美国 TA Instruments AR2000ex 平板旋转流变仪. 应力松弛测试条件为 80\100\120\140 °C 恒定温度和 1.0% 恒定剪切应变, 保证在样品的黏弹区范围内进行测试.

2 结果与讨论

2.1 设计思路与小分子模型实验

图 1 为 EPM 官能化和动态交联网络 Hyd-EPM 制备的设计思路示意图. NHPI 热活化生成邻苯二甲酰亚胺-*N*-氧自由基(PINO·), 优先夺取三级碳上的氢原子, 使 EPM 主链生成三级碳自由基. 三级碳自由基对 DBAD 发生自由基加成, 将胺基官能团引入聚合物侧链, 得到 EPM-g-DBAD. 通过三氟乙酸高效脱除叔丁氧羰基(Boc), 释放出高活性胍基, 得到 EPM-g-NHNH₂. 利用胍基与 HDI-2PHBA 交联剂反应形成脬键, 构建三维交联网络 Hyd-EPM. 脬键作为动态共价键, 可在 140 °C、5 MPa 条件下发生动态交换, 赋予

Hyd-EPM 良好的回收性能. 此外, 在适量 1 mol/L HCl 和丙酮作用下, Hyd-EPM 可实现化学降解. 如图 2(a)所示选用角鲨烷为模型验证复杂饱和碳氢化合物发生胺基官能化的可行性和反应位点. 角鲨烷有 2 种共 6 个三级碳位点, 其结构与 EPM 高度相似. 如图 2(b)所示, 底物角鲨烷在 $\delta=0.82\sim 1.58$ 区间呈现出一级碳氢、二级碳氢、三级碳氢的复杂多重峰. 反应后, 混合产物中含有角鲨烷官能化的 S-g-DBAD, ¹H-NMR 谱图中 $\delta=1.43\sim 1.49$ 处出现了新的叔丁基特征峰, 表明了成功官能化. 加入 TFA 脱保护后, 叔丁基的峰完全消失, 表明 TFA 对接枝在角鲨烷上的叔丁基有高效的脱除作用, 新生成的胍基则以三氟乙酸盐的形式稳定存在(S-g-NHNH₂ TFA salt). 加入三乙胺后, $\delta=3.14\sim 3.22$ 处出现三乙胺夺取三氟乙酸根成盐后的亚甲基峰. ¹³C-NMR (图 2(c))进一步证实了胺基官能化位点的选择性. 混合产物中出现 j ($\delta=62$)和 k ($\delta=65$) 2 个新的信号, 对应 DBAD 接到角鲨烷端三级碳和链内三级碳形成的 C-N 键; i ($\delta=81$)处为接枝在角鲨烷上的叔丁基季碳, m 为未反应的 DBAD 上的叔丁基季碳. 上述结果直接证明了官能化优先发生在三级碳上.

2.2 EPM 的胺基官能化

将角鲨烷官能化的反应条件应用于商品化 EPM (J-0045, 乙烯含量 50 wt%)并研究胺基官能化对 EPM 结构和性能的影响. 如图 3(a)所示, 在谱图中可以观察到与结构式相对应的化学位移信号. $\delta=1.41\sim 1.52$ 处出现了叔丁基的特征峰, 与

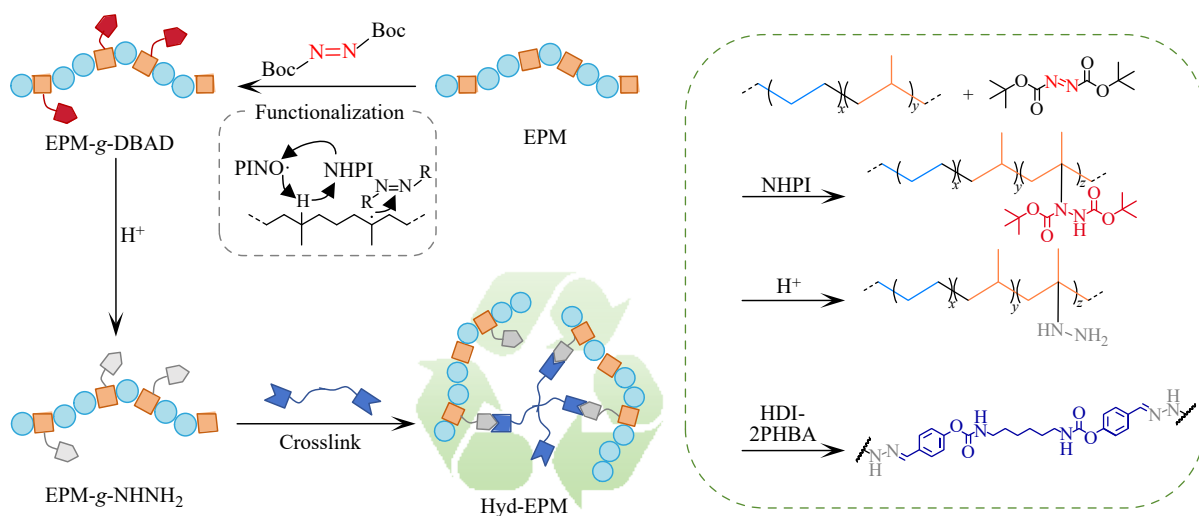


Fig. 1 Overview of pathways for the designed physically recyclable and chemically degradable dynamic cross-linked ethylene-propylene rubber.

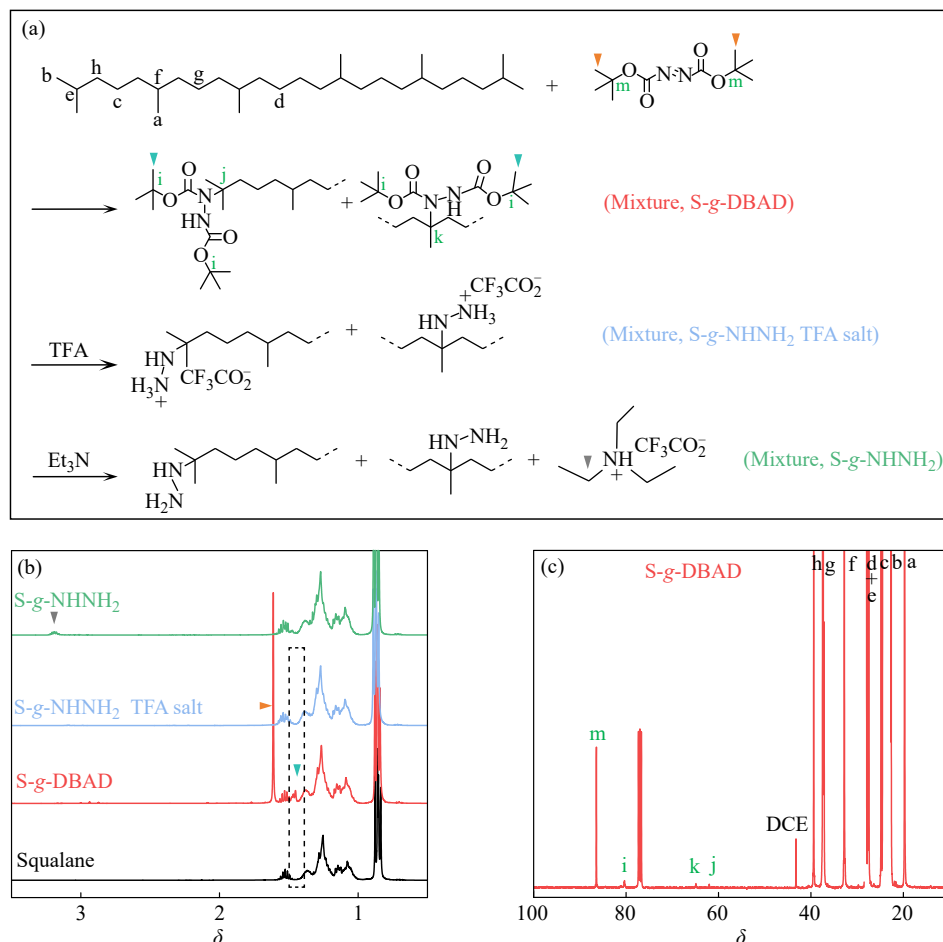


Fig. 2 (a) Validation of reaction activity and reaction sites for the amination reaction; (b) Comparative ¹H-NMR spectra of squalane DBAD-functionalization and de-BOC; (c) ¹³C-NMR spectrum of DBAD-functionalized squalane.

S-g-DBAD的叔丁基的化学位移相吻合,表明EPM-g-DBAD的成功制备.通过核磁峰面积定量分析了官能化密度. $\delta=0.72\sim 1.41$ 为EPM结构中乙烯丙烯单元的特征峰,该牌号EPM中乙烯丙烯的质量比约为1:1,则摩尔比为3:2.通过核磁积分计算,摩尔接枝分数约为2.76 mol% (以乙烯丙烯单元计),即每100个乙烯丙烯单元接枝2.76个DBAD,这一接枝密度为后续动态交联提供了充足的交联位点.此外,EPM官能化前后的红外光谱如图3(b)所示. 1712 cm^{-1} 羰基特征峰的出现表明DBAD成功接枝到EPM基体上, 3200 cm^{-1} 处微弱的宽峰为N-H伸缩振动,进一步验证了EPM-g-DBAD的成功合成.对官能化的EPM进行了GPC测试(图3(c)).与EPM的分子量相比,EPM-g-DBAD的 $M_n=127.7\text{ kDa}$,增加11.6 kDa.以每个DBAD贡献230 g/mol计算可得,EPM整链平均接枝官能团数量约为50个.此外,GPC结果还表明NHPI催化体系的温和性,

较少发生主链的降解或交联等副反应.

图3(d)为EPM官能化后的热失重曲线.EPM-g-DBAD在230 °C出现一个新的热失重平台,对应于胺基官能团的热分解温度.这表明官能化后的EPM具有良好的热稳定性,能够满足后续的动态交联和热压回收.此外改性胶的热失重率约15%,与通过核磁积分计算的摩尔接枝分数相对应.

力学性能测试(图3(e))表明了官能化对EPM力学性能的影响.EPM-g-DBAD中的胺基官能团含有氨基甲酸酯键,氨基甲酸酯键赋予了材料较强的氢键作用,表现出类似于热塑性聚氨酯的拉伸行为^[44].EPM-g-DBAD在外力作用下分子链发生滑移,出现应力下降的现象,但由于氢键作用,限制了分子链的进一步滑移,因此拉伸强度提高至1.8 MPa,断裂伸长率提高至2250%,表现出一定程度的物理交联.图3(f)为EPM-g-DBAD的示差扫描量热分析.由于胺基官能团产

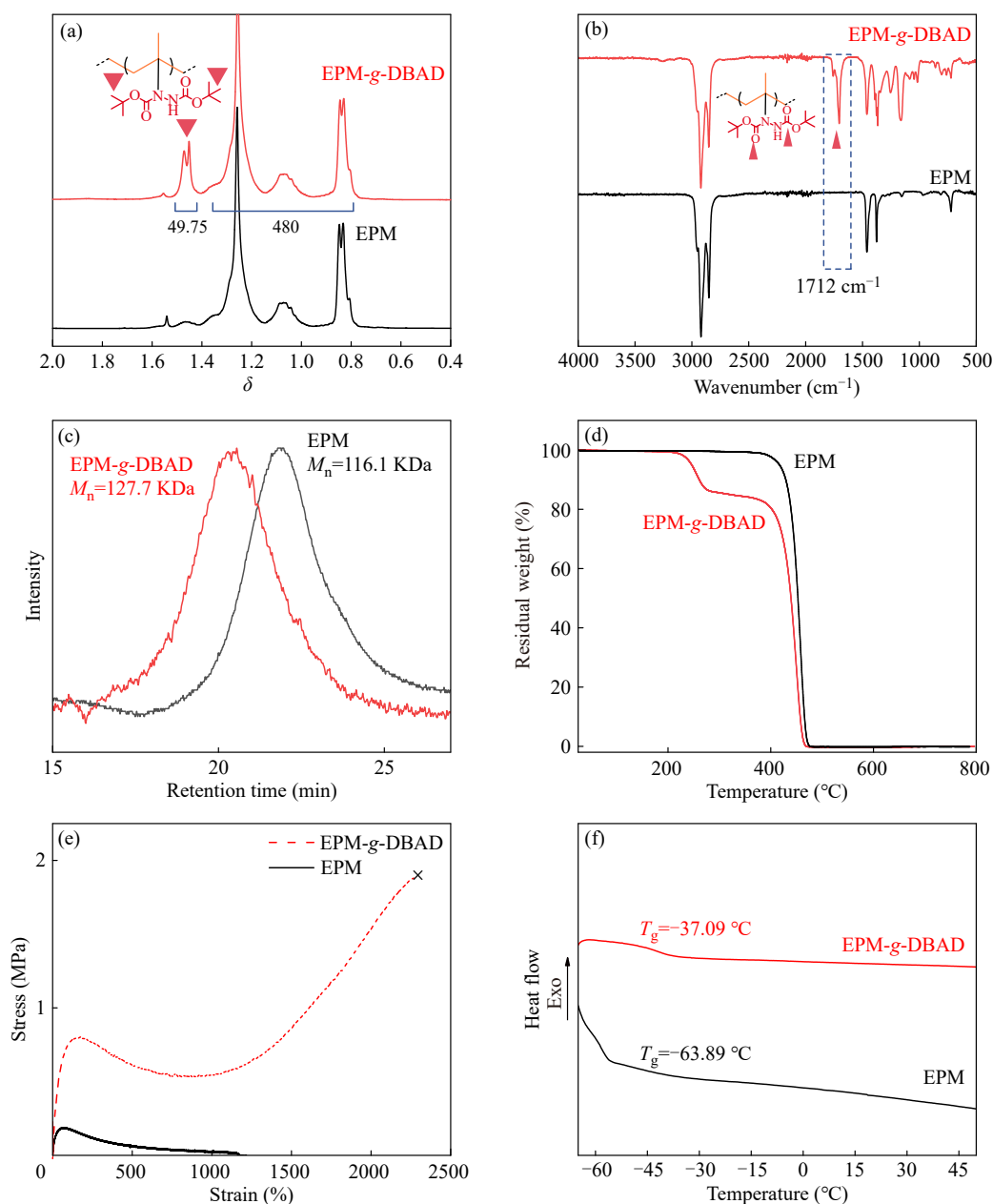


Fig. 3 The structural analysis and performance evaluation of amine-functionalized EPM: (a) $^1\text{H-NMR}$ spectra of EPM-g-DBAD and EPM; (b) FTIR spectra of EPM-g-DBAD and EPM; (c) GPC curves of EPM-g-DBAD and EPM; (d) TGA curves of EPM-g-DBAD and EPM; (e) Mechanical performance of EPM-g-DBAD and EPM; (f) DSC curves of EPM-g-DBAD and EPM.

生氢键作用和位阻作用, EPM-g-DBAD 的 T_g 升高至 -37.09°C 。

上述结果共同验证了商品化 EPM 成功实现了胺基官能化, 摩尔接枝率为 $2.76 \text{ mol}\%$, 数均分子量保持稳定, 热稳定性基本满足热加工要求, 力学性能有所提升。

2.3 Hyd-EPM 动态交联网络的构建与结构表征

含脲键动态交联网络 Hyd-EPM 的构建需先制备脲基化二元乙丙橡胶 (EPM-g-NHNH₂) 和二醛

基交联剂 (HDI-2PHBA)。图 4(a) 为 EPM-g-DBAD 脱除叔丁基酯前后的 $^1\text{H-NMR}$ 核磁谱图, 可以观察到在三氟乙酸的作用下, EPM-g-DBAD 上叔丁基的峰 $\delta=1.41\sim 1.52$ 完全消失, 从而得到脲基三氟乙酸盐的改性胶 EPM-g-NHNH₂ TFA salt, 在交联前加入适量三乙胺可得到 EPM-g-NHNH₂。图 4(b) 为合成的二醛基交联剂 HDI-2PHBA 的 $^1\text{H-NMR}$ 。该交联剂由 HDI 与 PHBA 通过氨基甲酸酯键连接而成, 因此交联剂之间会产生氢键作用。

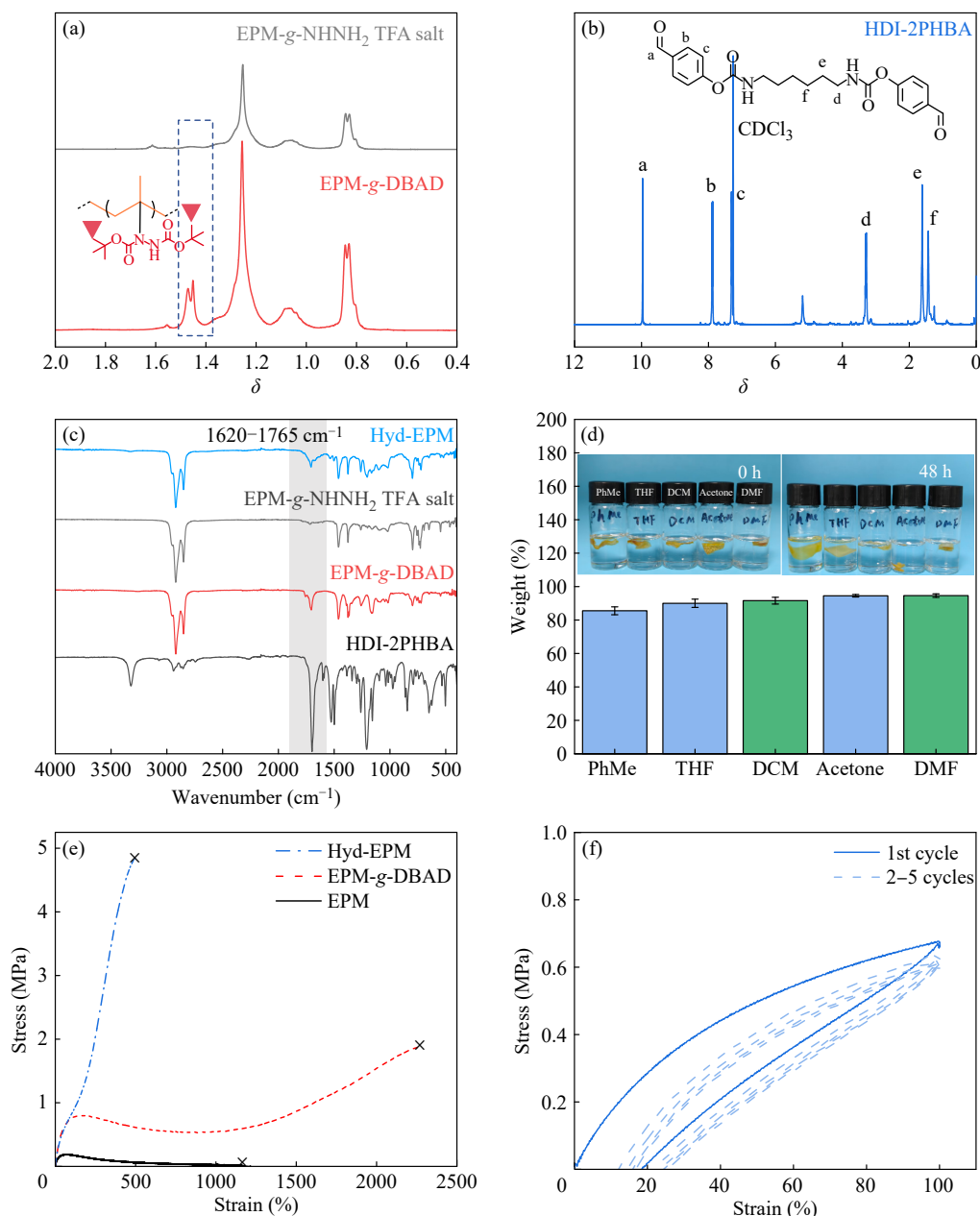


Fig. 4 The construction and structural characterization of the Hyd-EPM dynamic cross-linked network: (a) $^1\text{H-NMR}$ spectra of EPM-g-NHNH₂ TFA salt and EPM-g-DBAD; (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the cross-linker HDI-2PHBA; (c) FTIR spectra of the constructed Hyd-EPM, EPM-g-NHNH₂ TFA salt, EPM-g-DBAD and HDI-2PHBA; (d) Solvent resistance images and gel fraction of Hyd-EPM; (e) Mechanical performance curves of Hyd-EPM, EPM-g-DBAD, and EPM; (f) Tensile cycling curves of Hyd-EPM.

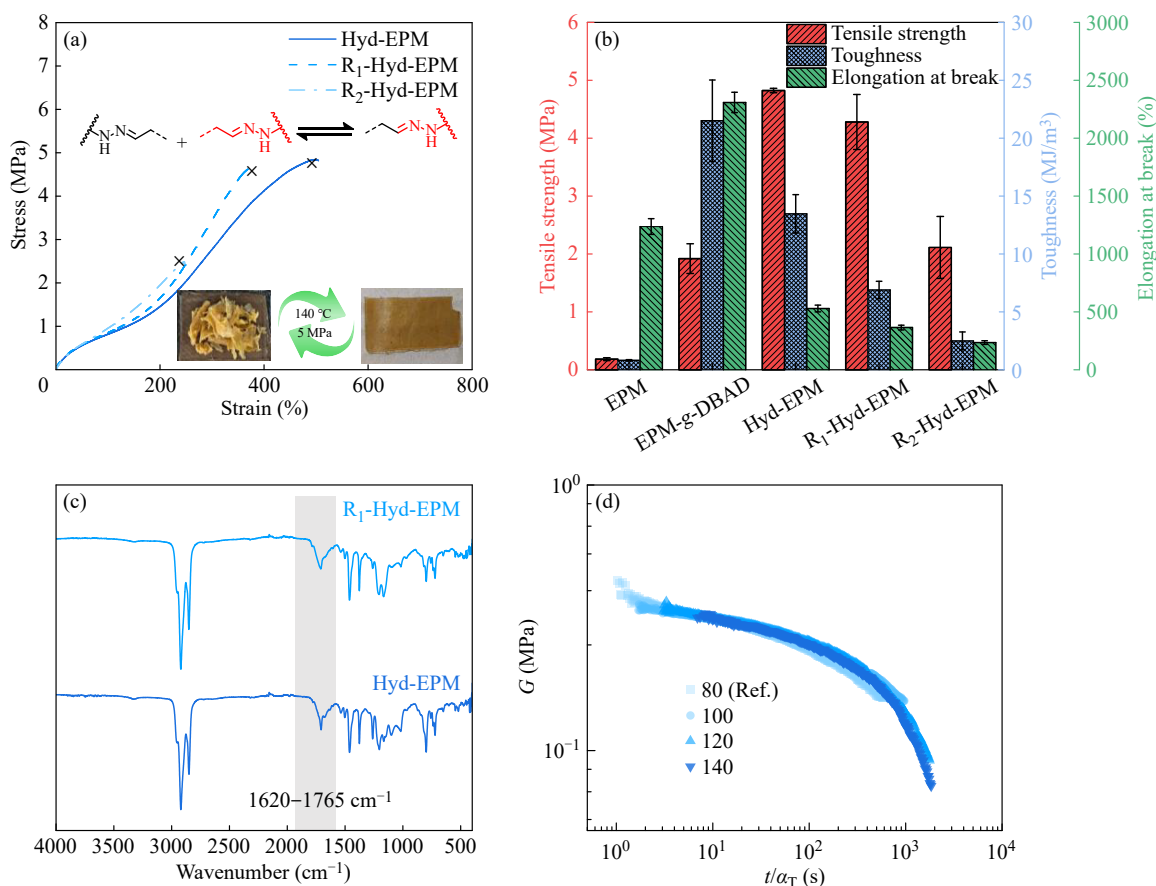
在 $\delta=10.1$ 处出现了新的醛基特征峰,表明 HDI-2PHBA 的成功合成,该交联剂其他基团的特征峰如图所标注.图 4(c)展示了 EPM-g-DBAD、EPM-g-NHNH₂ TFA salt、HDI-2PHBA、Hyd-EPM 的红外吸收光谱,可以观察到 EPM-g-DBAD 加入三氟乙酸后 1712 cm^{-1} 羰基特征峰消失,证明成功脱除 Boc 基团.对于 HDI-2PHBA 交联剂, 1700 cm^{-1} 处尖锐的高峰为醛基和新生成的氨基

甲酸酯键的羰基峰, 3322 cm^{-1} 处尖锐的高峰为氨基甲酸酯键的 N—H 峰.对于动态交联网络 Hyd-EPM 可以观察到原属于交联剂的醛基峰明显减弱,转而在 $1620\sim 1765\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个宽峰,其包含交联剂中氨基甲酸酯键的羰基、新生成的脰键中的 C=N 和少量未反应的醛基,证明成功构建含脰键的动态交联网络 Hyd-EPM.如图 4(d)所示,对 Hyd-EPM 样品进行耐溶

胀实验, 在甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺中浸泡样品 48 h, 表现为仅溶胀且溶胀后溶剂为无色透明, 证明 Hyd-EPM 动态交联网络的成功构建. 将溶胀后的 Hyd-EPM 真空干燥, 测得凝胶质量分数均不低于 80%, 表明 Hyd-EPM 动态交联网络具有较好的耐溶剂性. 图 4(e) 为 Hyd-EPM 的力学性能测试, 显示动态交联使 EPM 的性能得到了进一步的提升. Hyd-EPM 的拉伸强度达到 4.83 MPa, 远高于 EPM 和 EPM-g-DBAD. 此外 Hyd-EPM 的断裂伸长率为 505%, 具有良好的延展性. 对 Hyd-EPM 在 100% 应变下进行了循环拉伸测试, 以进一步研究含脒键动态交联网络的能量耗散(图 4(f)). 对 Hyd-EPM 进行连续加载—卸载五次, 第一次加载—卸载为一个周期, 第二至五次加载—卸载为第二个周期. 第一个周期具有较大的环面积, 表明含动态键的交联网络在拉伸过程需要较多的能量耗散. 从第二次加载—卸载开始, 循环拉伸曲线较为重合, 表现出较好的耐疲劳性和力学稳定性. 上述结果表明成功构建了具有良好的力学性能、耐溶剂性的动态交联网络.

2.4 Hyd-EPM 的物理回收和化学降解

脒动态共价键赋予了 Hyd-EPM 优异的可回收性能. 在高温下, 脒键之间会发生动态交换, 使得材料界面通过动态键交换重新建立连接^[22]. 如图 5(a) 所示, 通过简单的热压工艺即可实现材料的物理回收. 将 Hyd-EPM 剪成碎片, 在 140 °C、5 MPa 条件下热压 45 min, 碎片重新形成完整的薄膜(R₁-Hyd-EPM). 热压回收前后的拉伸强度可以反映回收的效率. R₁-Hyd-EPM 为热压回收 1 次的样品, 拉伸强度为 4.67 MPa, 与原始样品相比仍能保持 95% 以上的力学性能. 但断裂伸长率有所下降, 降至 382%, 这可能是由于在高温条件下微量的氧气导致脒键氧化产生局部断裂. R₂-Hyd-EPM 为热压回收 2 次的样品, 拉伸强度为 2.49 MPa, 与原始样品相比仅能保持 51% 以上的力学性能, 这可能是由于在高温条件下脒键副反应加重导致的. 图 5(b) 为 EPM、EPM-g-DBAD、Hyd-EPM、R₁-Hyd-EPM、R₂-Hyd-EPM 的拉伸强度、断裂伸长率、韧性的统计柱状图, 表明二元乙丙橡胶改性后韧性明显提高, 构建为动态交联网络后拉伸强度明显提高. 动态交联网



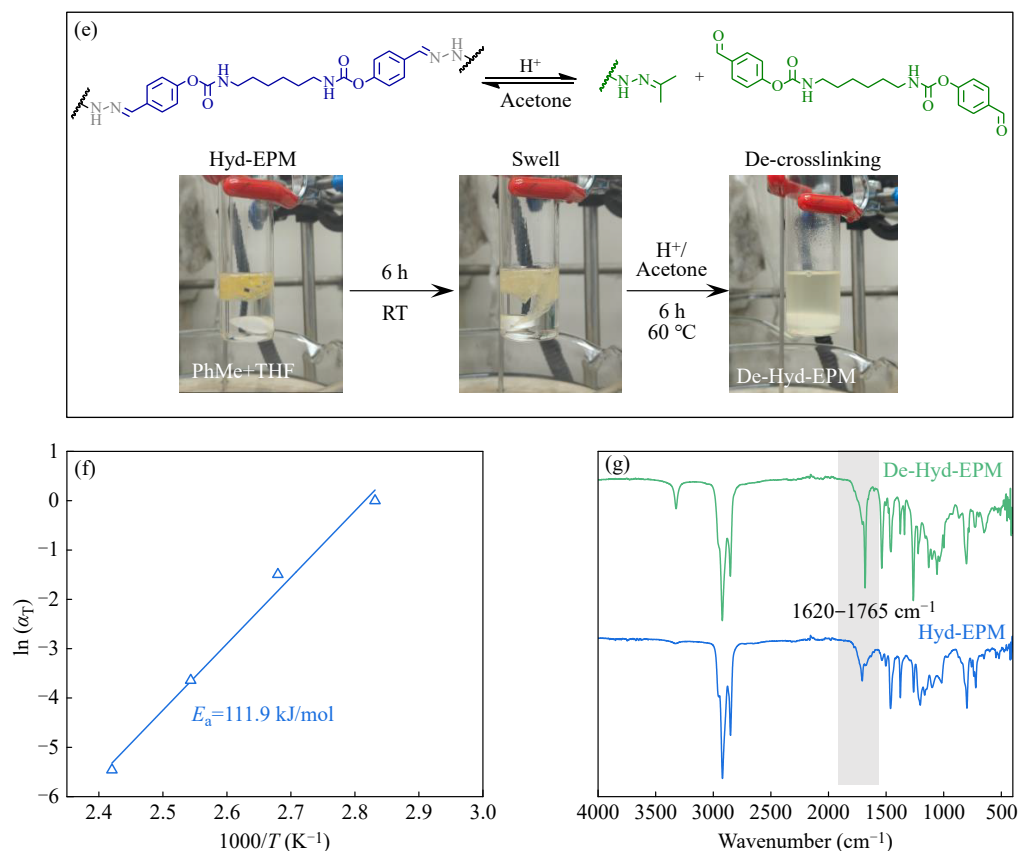


Fig. 5 Thermal compression recycling and chemical degradation of the Hyd-EPM: (a) Stress-strain curves of the Hyd-EPM and its thermal reprocessing counterpart; (b) Statistical bar chart of tensile strength, elongation at break, and toughness for EPM/EPM-g-DBAD/Hyd-EPM/R₁-Hyd-EPM/R₂-Hyd-EPM; (c) FTIR spectra of the Hyd-EPM and its thermal reprocessing counterpart; (d) Stress relaxation curves of Hyd-EPM; (e) Hyd-EPM of chemical degradation; (f) Apparent activation energy of Hyd-EPM; (g) FTIR spectrum of the chemical degradation product De-Hyd-EPM.

络随着回收次数的增加副反应程度加重，力学性能下降。

图 5(c) 为 Hyd-EPM 热压回收前后的红外光谱图，R₁-Hyd-EPM 在 1620~1765 cm⁻¹ 处吸峰基本不变，表明 Hyd-EPM 在热压回收过程中化学结构保持稳定。图 5(d) 为不同温度下 Hyd-EPM 的应力松弛行为，在线性黏弹性区域内保持 1% 的剪切应变。测试结果表明动态交联网络高温下表现出应力松弛行为。图 5(f) 为采用应力松弛位移因子法计算的动态交联网络表观活化能 (E_a)，Hyd-EPM 的表观活化能为 111.9 kJ/mol。如图 5(e) 所示，脰键在酸性条件下 (pH=1~4) 会发生可逆的断裂与重组。在酸性环境中，H⁺ 会与脰键中的 C=N 键结合，在水的作用下，分解为原始的羰基化合物和胍基化合物^[24]。当体系中存在过量的单官能度羰基化合物如丙酮时，原有的脰键会发生断裂并与丙酮重新结合，实现交联网络的降解。图 5(e) 展示了 Hyd-EPM 的降解过程。将 Hyd-

EPM 浸泡在甲苯/四氢呋喃混合溶液中室温搅拌 6 h，交联网络只溶胀不降解。加入过量的丙酮和少许 1 mol/L 的盐酸溶液 60 °C 下搅拌 6 h，可以观察到原本不溶的交联网络完全降解，得到可溶性的降解产物和少量的不溶性絮状物。对可溶性的降解产物旋蒸浓缩后进行红外分析 (图 5(g))，降解产物 De-Hyd-EPM 中重新出现了明显的交联剂 HDI-2PHBA 的红外吸收峰，表明交联剂完全被释放。此外，EPM 自身具有优异的耐酸性，红外吸收可以观察到明显的主链结构峰，表明降解产物有进一步分析提纯的价值。上述结果验证了动态交联网络 Hyd-EPM 的动态性，成功实现了 EPM 交联网络的物理回收和化学降解。

3 结论

利用商品化 EPM 和接枝剂、催化剂，基于碳氢键活化和动态共价化学原理，以“先胺化—后交联”的策略，实现了商品化 EPM 的胺基官

能化及绿色交联. 该官能化方式在复杂饱和碳氢化合物中, 能够在温和条件选择性活化三级碳氢键, 且主链不会发生降解等副反应. 此外, 通过加入二醛基交联剂, 成功构建含脰键的动态交联网络 Hyd-EPM. 与 EPM 生胶相比, 官能化后的 EPM 拉伸强度提高至 1.80 MPa, 呈现出物理交联的状态. 进一步通过动态交联剂构建动态交联网

络, 所得 Hyd-EPM 的拉伸强度提升至 4.83 MPa, 同时保持 505% 的断裂伸长率, 实现了强度和韧性的良好平衡. 在可回收方面, 利用脰键的动态可逆特性, Hyd-EPM 无需催化剂, 在 140 °C、5.00 MPa 条件下通过简单热压实现物理回收, 并在酸性条件实现化学降解, 为材料的回收利用提供了多种途径.

REFERENCES

- 1 Hu, Q. C.; Chen, Q.; Song, P. R.; Gong, X. Y.; Chen, J. Y.; Zhao, Y. X. Performance of thermal-oxidative aging on the structure and properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) vulcanizates. *Polymers*, **2023**, 15(10), 2329.
- 2 Liu, Q. K.; Li, J.; Jiang, Y. C.; Cong, C. B.; Xu, L. X.; Zhang, Y.; Meng, X. Y.; Zhou, Q. Effect of crosslinked structure on the chemical degradation of EPDM rubber in an acidic environment. *Polym. Degrad. Stab.*, **2021**, 185, 109475.
- 3 Khattak, A.; Amin, M. Accelerated aging investigation of high voltage EPDM/silica composite insulators. *J. Polym. Eng.*, **2016**, 36(2), 199–209.
- 4 崔小明. 国内外乙丙橡胶的市场分析. *橡胶科技*, **2020**, 18(5), 254–261.
- 5 张冠英, 姜辉, 林元典, 赵基钢. 乙丙橡胶生产技术研究进展. *当代化工研究*, **2025**, 15, 40–42.
- 6 Peters, R.; Tonoli, D.; van Duin, M.; Mommers, J.; Mengerink, Y.; Wilbers, A. T. M.; van Benthem, R.; de Koster, C.; Schoenmakers, P. J.; van der Wal, S. Low-molecular-weight model study of peroxide cross-linking of ethylene-propylene (-diene) rubber using gas chromatography and mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1201(2), 141–150.
- 7 Milani, G.; Milani, F. Differential model accounting for reversion for EPDM vulcanized with peroxides. *J. Math. Chem.*, **2013**, 51(3), 1116–1133.
- 8 田佳, 鞠浩, 李光裕, 陈嘉瑶, 曹鹏飞. 基于化学平衡原理设计热固性聚氨酯弹性体的闭环回收. *高分子学报*, **2025**, 56(4), 527–538.
- 9 牛慧, 刘姝慧, 何宗科, 包卓, 王爱慧. 乙丙橡胶可逆交联研究进展. *石油化工*, **2019**, 48(6), 642–651.
- 10 Luo, J. C.; Demchuk, Z.; Zhao, X.; Saito, T.; Tian, M.; Sokolov, A. P.; Cao, P. F. Elastic vitrimers: beyond thermoplastic and thermoset elastomers. *Matter*, **2022**, 5(5), 1391–1422.
- 11 Bai, J.; Guo, B. C.; Tian, M.; Chen, F.; Zhang, L. Q. Dynamic crosslinked elastomers and rubbers. *Prog. Mater. Sci.*, **2026**, 155, 101536.
- 12 王瑞, 轩慧霞, 陈海良, 刘广臣, 李英乾, 管永, 管清宝, 游正伟. 多重动态杂化交联构建聚脲氨酯弹性体及其自愈合与可回收再加工性能. *高分子学报*, **2025**, 56(11), 1976–1986.
- 13 Cheng, B.; Lu, X.; Zhou, J. H.; Qin, R.; Yang, Y. L. Dual cross-linked self-healing and recyclable epoxidized natural rubber based on multiple reversible effects. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(4), 4443–4455.
- 14 Liu, J.; Guo, X. Q.; Zhai, R. Y.; Sun, P.; Ding, J. Y.; Wei, Z. Y.; Lei, W. W.; Shi, D. A. A highly stretchable disulfide-crosslinked epoxidized natural rubber by one-step method. *Polymer*, **2024**, 315, 127842.
- 15 Li, X. Y.; Yu, B.; Bai, J.; Guo, B. C.; Tian, M.; Chen, F. Recycling polyurethane with properties maintained in multiple reprocessing realized via dynamic polysulfide bond. *Macromolecules*, **2025**, 58(13), 6607–6616.
- 16 Polgar, L. M.; Kingma, A.; Roelfs, M.; van Essen, M.; van Duin, M.; Picchioni, F. Kinetics of cross-linking and de-cross-linking of EPM rubber with thermoreversible Diels-Alder chemistry. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 90, 150–161.
- 17 Sarkar, S.; Banerjee, S. L.; Singha, N. K. Dual-responsive self-healable carboxylated acrylonitrile butadiene rubber based on dynamic Diels-Alder “click chemistry” and disulfide metathesis reaction. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(3), 2000626.
- 18 Cantamessa, F.; Carniato, F.; Fina, A. Thermoreversibly crosslinked silica-rubber composite prepared via melt processing. *React. Funct. Polym.*, **2023**, 186, 105552.
- 19 Cui, L. F.; Zeng, G. Y.; Li, X.; Bian, F.; Xiong, Y. Z. Enhanced design of dual dynamic cross-linked rubber composites: achieving self-healing and recyclability through imine and metal-ligand bonding. *Compos. Sci. Technol.*, **2024**, 246, 110382.
- 20 Liu, Y.; Wu, M. L.; Li, Y. D.; Li, L. Y.; Zeng, J. B. Fully biobased and mechanically robust elastomeric vitrimer based on epoxidized natural rubber and dynamic imine bonds. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(48), 17190–17198.
- 21 Bernal-Ortega, P.; Anyszka, R.; di Ronza, R. Dynamic imine bonds in tire tread compounds: a pathway to a circular economy and reduced waste. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(8), 3209–3221.

- 22 Zhao, Y. N.; Huang, Y. Q.; Hou, W. T.; Zhang, T.; Zhang, Y. Y.; Wang, Y. Q.; Bai, X. W. High-performance vitrimer films containing acylhydrazone dynamic covalent bonds. *J. Polym. Sci.*, **2023**, 61(24), 3266–3275.
- 23 Xu, Y. S.; Liu, C. L.; Zhao, Y. Y.; Zhang, X. M.; Hakkarainen, M. Photocurable acylhydrazone covalent adaptable networks with fast dynamic exchange and tunable viscoelastic properties. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(22), 2253–2264.
- 24 Ramimoghdam, D.; Eyckens, D. J.; Evans, R. A.; Moad, G.; Holmes, S.; Simons, R. Towards sustainable materials: a review of acylhydrazone chemistry for reversible polymers. *Chem.*, **2024**, 30(49), e202401728.
- 25 Gong, C.; Guo, J. X.; Xu, P. K.; Lv, J.; Li, R. G.; Li, C. J. Recyclable, self-healing, and highly thermal conductive natural rubber nanocomposites enabled by a dynamic covalent network with carboxylated boron nitride nanosheets. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(24), 9087–9102.
- 26 Kong, L. M.; Wu, R.; Zhang, J. Q.; Huang, S. Q.; Xie, Z. T.; Wu, J. R. High performance, self-adhesive and recyclable dynamic crosslinked waste rubber particle blends toward upcycling of waste rubber. *Green Chem.*, **2024**, 26(3), 1523–1532.
- 27 Cui, L. F.; Qiao, J.; Zeng, G. Y.; Xiong, Y. Z.; Huang, G. G.; Li, D. Q. Construction of silica/polyurethane/epoxidised natural rubber vitrimer biobased elastomers via octa-hydrogen bonding with interfacial β -hydroxy ester bonding. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(10), 6403–6414.
- 28 Yu, S. J.; Li, F. Z.; Fang, S. F.; Yin, X. C.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Zhang, L. Q.; Guo, B. C. Extrudable vitrimeric rubbers enabled via heterogeneous network design. *Macromolecules*, **2022**, 55(8), 3236–3248.
- 29 Chen, Y.; Tang, Z. H.; Zhang, X. H.; Liu, Y. J.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Covalently cross-linked elastomers with self-healing and malleable abilities enabled by boronic ester bonds. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(28), 24224–24231.
- 30 Gu, H. Y.; Ju, H.; Chen, K.; Sun, C.; Li, L.; Chen, J. Y.; Zhang, Z.; Cao, P. F. Mechanically robust polyvalerolactone thermosets with dual recyclability. *Macromolecules*, **2025**, 58(18), 10037–10047.
- 31 肖扬可, 常印龙, 李平, 王文俊, 李伯耿, 刘平伟. 动态化学交联聚烯烃类弹性体研究进展. *化工学报*, **2024**, 75(4): 1394–1413.
- 32 Wang, A. H.; Niu, H.; He, Z. K.; Li, Y. Thermoreversible cross-linking of ethylene/propylene copolymer rubbers. *Polym. Chem.*, **2017**, 8(31), 4494–4502.
- 33 Liu, S. H.; Liu, X. Y.; He, Z. K.; Liu, L. Y.; Niu, H. Thermoreversible cross-linking of ethylene/propylene copolymers based on Diels-Alder chemistry: the cross-linking reaction kinetics. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(36), 5851–5860.
- 34 Bando, Y.; Kihara, S. I.; Fujii, H.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Tanaka, R. Commodity rubber material with reversible cross-linking ability: application of boroxine cross-links to ethylene-propylene rubber. *Macromolecules*, **2024**, 57(15), 7565–7574.
- 35 Tian, C. R.; Zhang, G. G.; Liu, J.; Zhang, L. Q. Catalyst-free and green crosslinking of epoxy-functionalized EPDM with dicarboxylic acids: insights into curing mechanism, recyclability and thermal stability. *Macromol. Rapid Commun.*, **2025**, 46(20), e00502.
- 36 Zdvižhkov, A. T.; Smogorzhevskis, K.; van Duin, M.; Picchioni, F. Recyclability of photoinduced cross-linked EPM rubber with anthracene-grafted groups: problems and their solutions. *ACS Omega*, **2020**, 5(47), 30454–30460.
- 37 Polgar, L. M.; Van Duin, M.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. Use of Diels-Alder chemistry for thermoreversible cross-linking of rubbers: the next step toward recycling of rubber products. *Macromolecules*, **2015**, 48(19), 7096–7105.
- 38 Zhang, C. X.; Liu, Z. Y.; Shi, Z. X.; Yin, J.; Tian, M. Versatile approach to building dynamic covalent polymer networks by stimulating the dormant groups. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(11), 1371–1375.
- 39 Ma, Y. W.; Shen, Y. F.; Liu, Z. Y.; Shi, Z. X.; Yin, J.; Tian, M.; Qu, R. J. Exploring multiple functions of diarylsemipinacol linked to the saturated ethylene-propylene elastomer: from the dynamic covalent networks to tailoring its macroscopic performance. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(45), 6157–6165.
- 40 Polgar, L. M.; Hagting, E.; Raffa, P.; Mauri, M.; Simonutti, R.; Picchioni, F.; Van Duin, M. Effect of rubber polarity on cluster formation in rubbers cross-linked with Diels-Alder chemistry. *Macromolecules*, **2017**, 50(22), 8955–8964.
- 41 Zdvižhkov, A. T.; Van Duin, M.; Picchioni, F. Recycling behavior of thermoreversibly Diels-Alder crosslinked EPM. *Rubber Chem. Technol.*, **2021**, 94(2), 288–297.
- 42 Zhang, G. G.; Zhou, X. X.; Liang, K.; Guo, B. C.; Li, X. L.; Wang, Z.; Zhang, L. Q. Mechanically robust and recyclable EPDM rubber composites by a green cross-linking strategy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(13), 11712–11720.
- 43 Garfias, K.; Odnevall, I.; Odelius, K. Functionalized glass fibers in reversible Networks—a cross-road to dimensional stability and facile recycling of cross-linked elastomers. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(18), 6746–6761.
- 44 史家昕, 郭宝华, 徐军. 调控嵌段序列长度提升热塑性聚氨酯的力学性能. *高分子学报*, **2025**, 56(9), 1537–1545.

Research Article

Amino-functionalization of Ethylene-Propylene Rubber and Its Dynamic Cross-linking

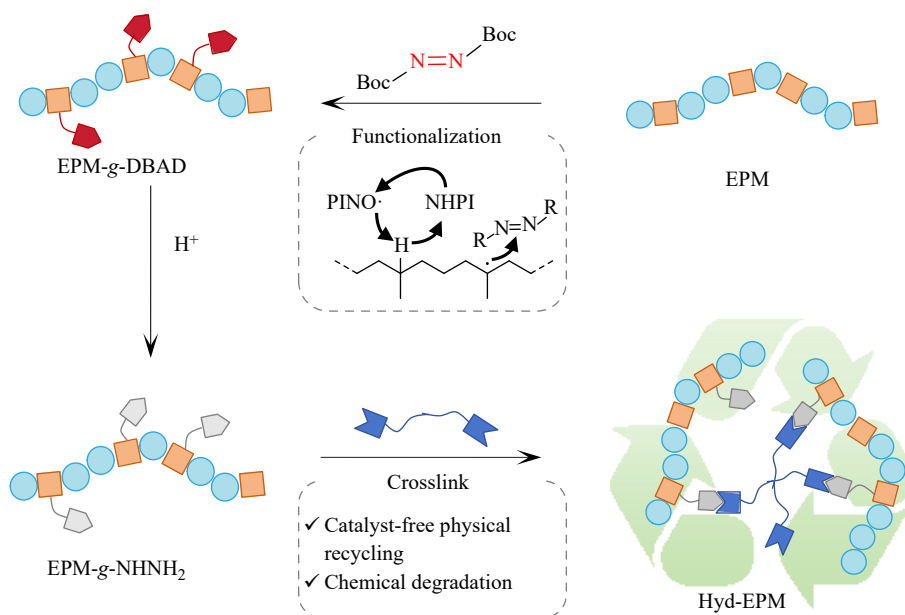
Zhen-hao Guo¹, Guang-yu Li¹, Chang Sun¹, Tian-xiao Chang³, Shang-tao Chen^{3*}, Teng Wang^{2*}, Peng-fei Cao^{1*}

(¹State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, School of Materials Science and Engineering,

²School of College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(³PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206)

Abstract Commercial ethylene-propylene rubber (EPM), with a fully saturated hydrocarbon backbone, faces significant limitations in chemical modification and cross-linking methods, which restrict its high-value applications and environmentally friendly vulcanization. In this study, we designed an “amination and subsequent cross-linking” strategy based on C—H bond activation and dynamic covalent chemistry, achieving the direct amino-functionalization and dynamic cross-linking of commercial EPM. Experimental results demonstrated that the hydrogen atom transfer catalyst *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) could selectively activate the tertiary C—H bonds of the small-molecule model compound squalane under mild conditions. Characterization techniques, including nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, confirmed the successful introduction of amine functional groups onto the EPM backbone and the subsequent construction of a dynamic cross-linked network containing hydrazone bonds (Hyd-EPM). The resulting Hyd-EPM material exhibited excellent recyclability. They could be physically recycled through simple hot-pressing or chemically degraded under specific acidic conditions. This study provides a novel approach for the direct functionalization and sustainable cross-linking of commercial EPM, holding significant promise for the high-value utilization and sustainable development of polyolefin-based elastomers.



Keywords Ethylene-propylene rubber; Functionalization; Dynamic cross-linking; Recyclable and reprocessable

* Corresponding authors: Shang-tao Chen, E-mail: chenst7890@petrochina.com.cn

Teng Wang, E-mail: wangt@mail.buct.edu.cn

Peng-fei Cao, E-mail: caopf@buct.edu.cn