http://pmse.scu.edu.cn

基于Diels-Alder反应的聚丙烯回收强化

刘文东，牛 慧
（大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024）

摘要：文中采用反应性加工方法将Diels-Alder(D-A)动态共价键接枝到商品化的等规聚丙烯中，在螺杆挤出机中一步法制备出具有热可逆交联结构的聚丙烯，并详细研究了接枝单体浓度、马来酰亚胺与呋喃基团比例等关键参数对交联聚丙烯力学性能的影响，特别是材料循环再利用时的性能变化规律。结果表明，可逆交联能够显著提高聚丙烯的弯曲模量和弯曲强度，材料的冲击强度也有一定改善；当接枝于聚丙烯侧基的呋喃适当过量于小分子交联剂双马来酰亚胺（即马来酰亚胺与呋喃官能团摩尔比为0.50）时，材料的增强效果最优。可逆交联聚丙烯经循环加工2次后，其力学强度仍优于未交联的商品化聚丙烯。此外，得益于D-A反应的热可逆性，交联聚丙烯具有与商品化聚丙烯相近的熔融加工性能。动态共价键的引入为聚丙烯的回收强化提供了新思路。

关键词：聚丙烯；Diels-Alder反应；回收；反应性加工
中图分类号：TQ325.1+4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）12-0008-08

聚烯烃树脂（以聚乙烯和聚丙烯为主）是高分子材料的最大品种，全球产能已突破2亿吨/年。由于聚烯烃难降解，给环境造成了严重的负担，聚烯烃树脂的可回收化研究已刻不容缓。聚烯烃的绿色化循环路径主要包括以化学方法将聚合物转化成有价值的小分子（如乙醇[1]）或其它物质（如炭化材料[2]）和以物理方法实现聚合物的重复加工利用。目前广泛采用的是以再生料为代表的物理方法，即通过循环利用减少丢弃，但却面临着熔融回收时聚烯烃分子链受热导致的降解（主要是聚丙烯[3]）或不可逆交联（主要是聚乙烯[4]）的严重问题，材料性能迅速劣化，其生命周期大为缩短，造成了极大的浪费和环境污染。

近年来，动态共价化学为制备可回收聚合物提供了十分有效的方法。其中，呋喃/马来酰亚胺之间的Diels-Alder反应（D-A反应）是热响应型可逆反应，非常适合在聚烯烃这类非极性的热塑性聚合物中构筑可逆网络[5~7]。本课题组近年来在乙烯/丙烯无规共聚物（乙丙橡胶）中成功实践了基于D-A化学的热可逆交联反应，并通过深入研究其可逆交联反应动力学，揭示了反应物结构对交联反应速率常数和活化能的影响，赋予了交联乙丙橡胶多达10次重复加工的功能[8~10]。在此工作基础上，又分别通过丙烯聚合方法[11]和聚丙烯反应性加工方法[12]在等规聚丙烯（iPP）中引入热可逆D-A反应，制备了具有可逆交联结构的iPP树脂，并通过对树脂薄膜的拉伸实验初步证明了可逆交联结构对iPP力学性能的强化作用。

针对iPP树脂的循环再利用设计，重点需要解决其长久以来存在的反复加工后相对分子质量下降、材料性能劣化的重大问题。然而，基于商品化iPP树脂的D-A反应报道一直较少，这主要是因为聚合得到的iPP分子中仅含有饱和的脂肪族基团，可修饰性差。本文通过对商品化iPP进行D-A反应设计，详细研究了官能团组成对材料重复加工后性能的影响，为废旧聚丙烯树脂循环利用提供新的思路。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0231
收稿日期：2023-01-25
基金项目：国家自然科学基金面上项目（22278065）
通讯联系人：牛慧，主要从事烯烃配位聚合及聚烯烃功能化研究，E-mail：hniu@dlut.edu.cn

1　实验部分

1.1　原料与试剂

iPP原料：由兰州石化公司提供，牌号T30S，230 ℃熔体流动速率（MFR）为3.60 g/10 min；N,N'-(4,4'-亚甲基二苯基)双马来酰亚胺（BM）、2,5-二甲基-2,5-双-(叔丁基过氧)己烷（DHBP）：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；抗氧剂1010、抗氧剂168：由兰州石化公司提供；二甲苯、甲醇、四氢呋喃：分析纯，购自天津市大茂试剂厂；含呋喃取代基的苯乙烯（fSt）：根据文献[13]报道的方法合成。

1.2　制备过程

具有可逆交联结构聚丙烯的制备路线如Fig.1所示。首先，通过自由基熔融接枝方法将含有呋喃取代基的苯乙烯单体fSt接枝到iPP中，得到侧基含呋喃基团的聚丙烯（fPP）；然后，以BM为交联剂与fPP侧基呋喃反应，得到交联聚丙烯（cPP）。D-A反应的热可逆性赋予了cPP可逆交联功能，加热熔融后可进行加工。

1.2.1　fPP的制备：将iPP原料200 g与0.2 g抗氧剂1010、0.4 g抗氧剂168、0.2 g引发剂DHBP、一定量的fSt混合均匀后，加入到20型单螺杆挤出机中，4段温度分别设定为180 ℃，190 ℃，200 ℃和180℃，螺杆转速为50 r/min，停留时间约2.5 min，将挤出产物切粒后，得到fPP。

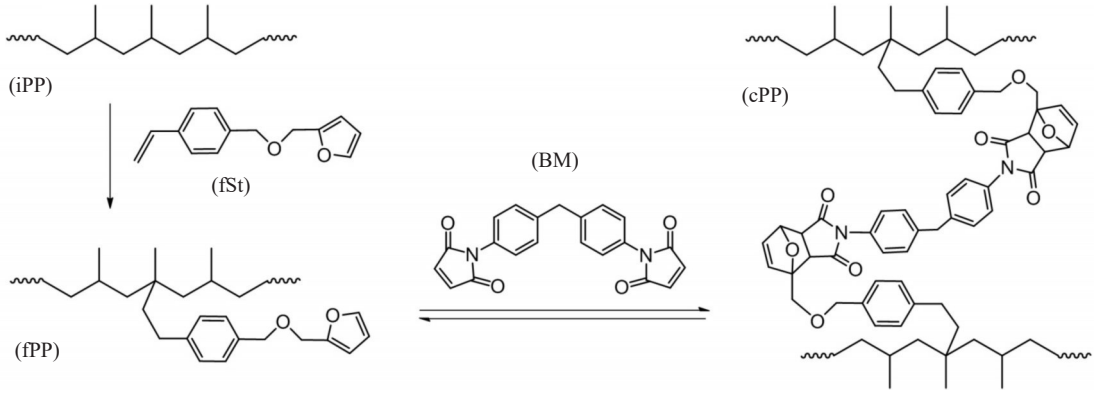


Fig. 1　Schematic for thermoreversible cross-linking of iPP based on Diels-Alder reaction

Tab. 1　A series of cross-linked iPPs prepared via Diels-Alder reaction

Samples	x(fSt)[a]/%	M:F[b]	Cross-linking density[c]/%	MFR[d]/(g·(10 min)$^{-1}$)
iPP	0		0	3.60
fPP	0.50	0	0	3.42
cPP-A	0.35	0.75:1	0.26	2.70
cPP-B1	0.35	0.75:1	0.26	1.89
cPP-B2	0.35	0.50:1	0.18	3.10
cPP-B3	0.50	0.75:1	0.38	1.76
cPP-B4	0.50	0.50:1	0.25	1.98
cPP-B5	0.50	0.25:1	0.13	2.00
cPP-B6	1.00	0.50:1	0.50	1.11
cPP-B1-r1				3.75
cPP-B1-r2				5.16
cPP-B4-r1				3.22
cPP-B4-r2				3.41

[a]feeding molar fraction of fSt in iPP; [b]feeding mole ratio of maleimide group to furyl group in the preparation of cross-linked iPPs; [c]designed cross-linking density = x(fSt)×(M:F); [d]melt flow rate at 230 ℃

1.2.2 cPP的制备：通过2种方法进行。方法A（两步法），将上述制备的fPP粒料200 g与0.2 g抗氧剂1010、0.4 g抗氧剂168、一定量的BM混合均匀后再次加入到单螺杆挤出机（挤出机加工参数与fPP制备相同），将挤出产物切粒后，得到cPP-A。方法B（一步法），在步骤（1）制备fPP时将一定量的BM与fSt同时加入单螺杆挤出机，制备出交联聚丙烯，命名为cPP-B。通过调节fSt与BM的加入量，设计了一系列cPP产物，如Tab.1所示。

1.2.3 cPP的循环再利用：cPP-B1为例，将200 g cPP-B1、0.2 g抗氧剂1010和0.4 g抗氧剂168加入单螺杆挤出机，进行重复加工、切粒，得到第1次重复加工的样品cPP-B1-r1；将200 g cPP-B1-r1、0.2 g抗氧剂1010、0.4 g抗氧剂168再次加入单螺杆挤出机，进行重复加工、切粒，得到第2次重复加工的样品cPP-B1-r2。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱（^{1}H-NMR）分析：采用美国Varian公司Vaian DLG400型核磁共振波谱仪，氘代邻二氯苯为溶剂（δ 7.20），测试温度120 ℃。测定iPP中实际接枝的fSt含量需要将未接枝的fSt除去。方法如下：在50 mL二甲苯中加入3 g挤出机中制备的fPP，升温至120 ℃使聚合物完全溶解，再冷却至室温，将溶液倒入大量甲醇中，聚合物呈粉末状沉淀析出，过滤，并用甲醇洗涤除去未反应的fSt单体，收集滤纸上的聚合物，将其在60 ℃真空烘箱中干燥12 h至恒量，再将其包入滤纸中，用四氢呋喃在索氏提取器中抽提24 h，除去可能产生的fSt均聚物。将抽提后滤纸中的剩余物在60 ℃真空烘箱干燥24 h，得到纯化后的产物fPP，用^{1}H-NMR分析其组成。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱（FT-IR）分析：采用美国Thermo公司Fisher-6700型傅里叶变换红外光谱仪，将聚合物熔融后压制成厚度约0.1 mm的薄膜，于70 ℃退火30 min后进行测试。采用透射模式在波数600~4000 cm^{-1}内测定，测试温度为室温，扫描次数32次，分辨率4 cm^{-1}。

1.3.3 差示扫描量热分析（DSC）：在美国TA公司的Q2000型DSC上进行。试样在氮气保护下以10 ℃/min的速率由室温升温至200 ℃以去除热历史，然后以10 ℃/min的速率降温至25 ℃得到聚合物的结晶曲线，再以10 ℃/min的速率升温至200 ℃得到聚合物的熔融曲线。

1.3.4 熔体流动速率（MFR）测试：聚合物的熔体流动速率测试采用金建检测仪器有限公司MFI-1211型熔体流动速率仪。测试温度230 ℃，砝码质量2.16 kg。

1.3.5 扫描电子显微镜（SEM）分析：样品冲击断面形貌采用韩国COXEM公司EM-30AX PLUS型扫描电子显微镜观测。加速电压为20 kV，样品在测试前进行喷铂金处理。

1.3.6 力学性能测试：将造粒后的iPP，fPP和cPP注塑成标准尺寸试样进行力学性能测试（注塑温度210 ℃，压力1.5 MPa）。其中，弯曲性能测试样品尺寸为长(80±2) mm、宽(10.0±0.2) mm、厚(4.0±0.2) mm；冲击性能测试样品尺寸为长(80±2) mm、宽(10.0±0.2) mm、厚(4.0±0.2) mm，缺口深度(2±0.2) mm。

材料弯曲性能测试采用美国Instron公司5567A型材料试验机，跨度为64 mm，弯曲速率为2 mm/min，室温测试。

材料冲击性能测试采用高铁科技股份有限公司的GT-7045-ALN型冲击试验机，选用冲击能量2 J摆锤，摆锤角度150°，跨距62 mm，室温测试。

2 结果与讨论

2.1 基于Diels-Alder反应制备可逆交联聚丙烯

通过^{1}H-NMR计算fSt在iPP上自由基接枝含量，聚合物的^{1}H-NMR谱图如Fig.2所示。对比iPP和fPP谱图可以看出，在fPP中出现的δ6.49 ppm处是呋喃中的氢原子c，d的特征峰，δ4.70处是fSt醚键两侧亚甲基中的氢原子a，b的特征峰，说明fSt已经成功接枝到iPP上，计算出fSt在iPP上的接枝效率为20%。

分别通过两步法和一步法制备可逆交联聚丙烯。两步法中，先将fSt通过自由基熔融接枝引入到iPP中制备fPP，再向fPP中加入BM制备交联聚丙烯，产物命名为cPP-A。一步法中，与两步法制备cPP-A具有相同反应物浓度的BM与fSt同时与iPP加入螺杆挤出机中制备交联聚丙烯，产物命名为cPP-B1。Tab.1中的数据可以看出，iPP接枝fSt后，熔融指数变化不大，但引入BM后，交联样品的熔融指数有所下降，cPP-A降至2.70 g/10 min，cPP-B1降至1.89 g/10 min。可见，虽然D-A反应具有显著的热可逆性，但可逆交联结构的引入对聚合物加工性能的影响仍然是值得关注的。

直接通过产物的力学性能判定2种方法的效果。Fig.3对比了iPP，cPP-A和cPP-B1的弯曲性能

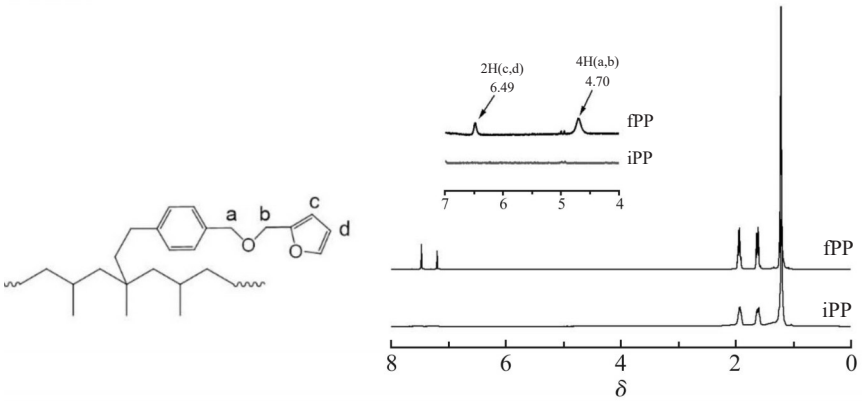


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectra of iPP and fPP

和抗冲性能。如不考虑产物熔融指数变化的影响，可逆交联样品的弯曲强度、弯曲模量、冲击强度均高于iPP原料，且一步法制备的cPP-B1性能更优。这可能是因为对于熔体中低浓度官能团之间的反应而言（iPP中呋喃与马来酰亚胺之间的反应），官能团的分散效果直接影响反应程度，两步法存在BM的二次分散问题，效果不及与fSt一次分散的效果好。因此，后续可逆交联聚丙烯的制备均采用一步法。

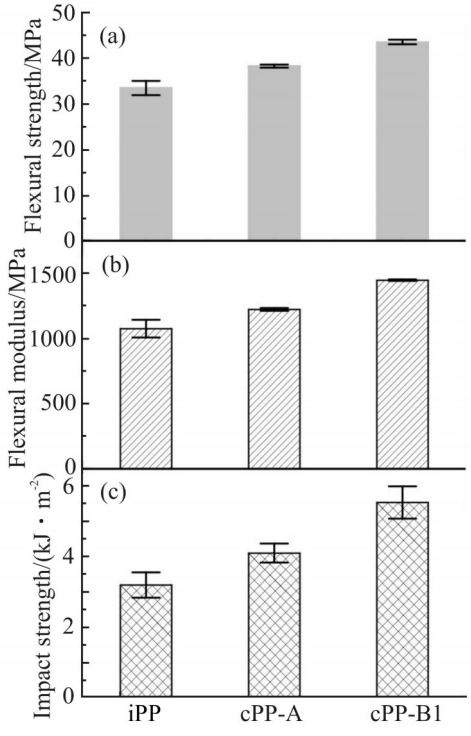


Fig. 3 Mechanical properties of iPP, cPP-A and cPP-B1

2.2 可逆交联聚丙烯的结构与性能

D-A反应的成功进行通过聚合物的FT-IR谱图进行验证。如Fig.4所示，通过与原料iPP、未发生D-A反应的fPP谱图对比发现，交联样品cPP-B1~cPP-B6中出现了呋喃与马来酰亚胺反应后的特征峰，位于1191 cm^{-1}处为D-A反应发生后马来酰亚胺中的C—N—C振动峰，位于1777 cm^{-1}处为D-A反应发生后马来酰亚胺中的C=O振动峰。交联程度最高的样品cPP-B6中，特征峰强度最高。上述结果表明，将fSt与BM同时加入挤出机中，可以在冷却后的产物中获得D-A反应形成的交联网络结构。

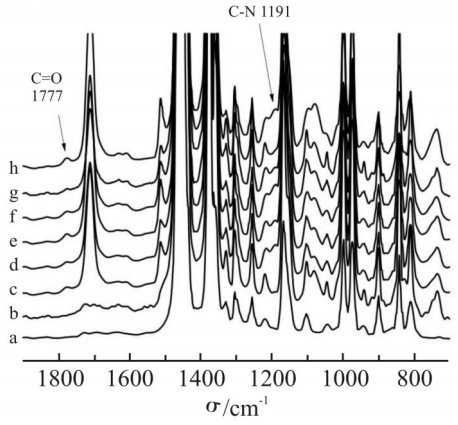


Fig. 4 FT-IR spectra of iPP, fPP and the cross-linked iPPs
a: iPP; b: fPP; c: cPP-B1; d: cPP-B2; e: cPP-B3; f: cPP-B4; g: cPP-B5; h: cPP-B6

呋喃与马来酰亚胺之间的逆向D-A反应（rD-A反应）通常在100 ℃以上便可发生[14]，从而赋予cPP熔融加工性，使材料可进行熔融指数测定和力学性能试样注塑成型。cPP的熔融指数总结于Tab.1中，总体而言，增加交联程度将引起产物熔融指数的下降，但下降幅度不大，交联度最高的样品cPP-B6的MFR值从原料iPP的3.60 g/10 min降至1.11 g/10 min，说明绝大多数交联结构可以通过rD-A反应实现解离，材料具备重复加工性。

将制备的cPP-B系列样品注塑成型进行弯曲和

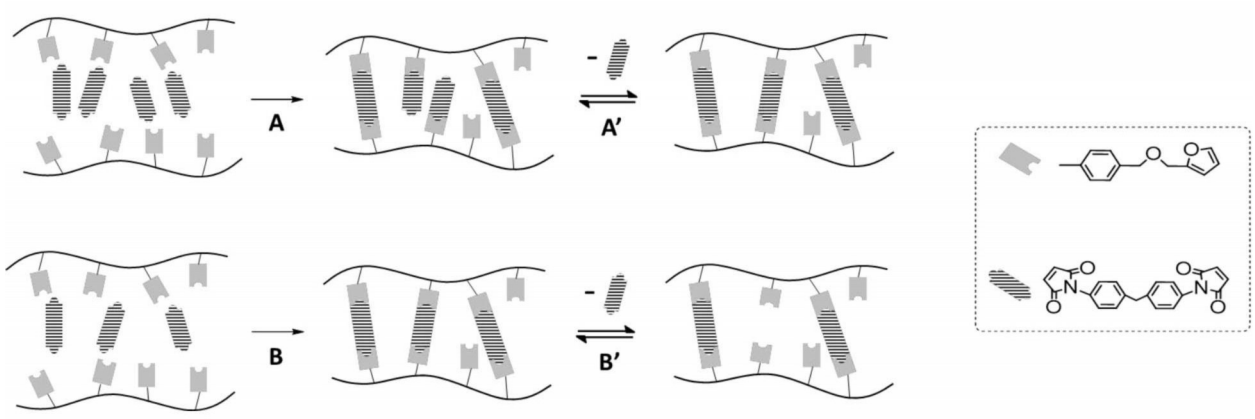


Fig. 5 Schematic for the influence of BM stoichiometry on cross-linking density and reproducibility

Tab. 2 Mechanical properties of the cross-linked iPPs prepared via Diels-Alder reaction

Samples	Flexural modulus/MPa	Flexural strength/MPa	Impact strength/(kJ·m^{-2})
iPP	1082.31±26.35	37.68±0.31	2.76±0.65
cPP-B1	1349.85±55.98	44.49±0.38	4.20±0.57
cPP-B2	1408.40±2.11	45.70±1.49	3.58±0.58
cPP-B3	1374.01±12.67	45.76±1.27	4.04±0.59
cPP-B4	1451.31±37.17	46.70±2.20	4.10±0.42
cPP-B5	1439.75±27.97	45.02±0.92	3.77±0.54
cPP-B6	1319.15±22.66	42.49±0.15	4.59±0.61
cPP-B1-r1	1352.61±6.64	44.85±0.06	2.69±0.33
cPP-B1-r2	1235.66±55.83	40.22±0.21	2.57±0.61
cPP-B4-r1	1337.50±2.96	43.53±0.01	4.06±0.72
cPP-B4-r2	1198.91±4.77	41.21±0.17	3.88±0.21

抗冲性能测试，并与iPP进行对比，结果列于Tab.2中。当fSt加入量恒定时，马来酰亚胺与呋喃官能团摩尔比（M:F）为0.50的样品（cPP-B2和cPP-B4）的弯曲性能最优，刚性最强；提高M:F至0.75，刚性反而有所下降，例如cPP-B2的弯曲模量从1408.40 MPa下降至1349.85 MPa（cPP-B1），cPP-B4从1451.31 MPa下降至1374.01 MPa（cPP-B3）。提高交联剂BM浓度引起材料强度降低的原因可以用Fig.5中的机理解释。呋喃基由于连接在iPP链上而运动受限，因此当M:F比例相近时（路径A），BM两端的马来酰亚胺基附近可能无法恰好存在未反应的呋喃基，当BM仅有一端与呋喃反应时则无法形成交联；当呋喃基过量程度适中时（路径B），BM两端的马来酰亚胺均能与呋喃发生反应，有效交联点数量可能比路径A更高。同样地，对比样品cPP-B1和cPP-B4的弯曲性能也可以发现，在相近的BM浓度下（设计交联密度分别为0.26%和0.25%），cPP-B4（M:F=0.50）的刚性高于cPP-B1（M:F=0.75）。

通过SEM观察iPP和cPP-B4样品的冲击断面形貌，结果如Fig.6所示。Fig.6(a,b)分别为iPP和cPP-B4断裂起始端的照片，可以看出未交联样品*i*PP的断口较平整，而交联样品cPP-B4则呈现较多起伏。这一现象在断裂口远端表现得更加显著，Fig.6(a’,a”)分别为iPP断口远端的断面形貌及其放大照片，其呈现明显的脆性断裂，断裂面平整；Fig.6(b’,b”)分别为cPP-B4断口远端的断面形貌及其放大照片，其中仍可观察到撕裂纹的存在，放大后仍可清晰分辨出断裂方向（向由左至右），说明cPP-B4较iPP的韧性更好，这与样品的冲击强度数据相符。

当fSt加入量进一步增加至1.0%时（样品cPP-

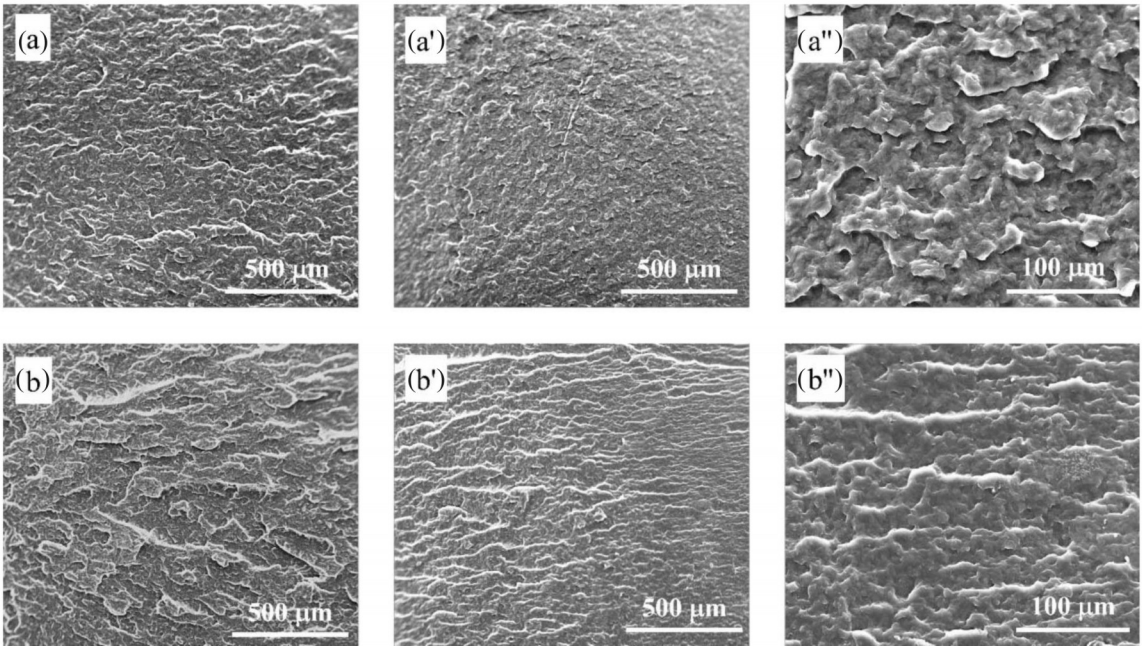


Fig. 6 SEM micrographs of the impact fracture surface of iPP and the cross-linked iPP (cPP-B4): (a) the beginning of the iPP fracture; (a') the end of the iPP fracture; (a'') the enlarged view of the end of the iPP fracture; (b) the beginning of the cPP-B4 fracture; (b') the end of the cPP-B4 fracture; (b'') the enlarged view of the end of the cPP-B4 fracture

Tab. 3 Thermal properties of the cross-linked iPPs prepared via Diels-Alder reaction

Samples	T_m/°C	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/°C	ΔH_c/(J·g^{-1})	X_c/%
iPP	167.4	84.7	119. 6	93.2	47.6
cPP-B1	162.1	85.0	123.3	91.3	47.7
cPP-B2	162.6	88.6	123.7	92.6	49.8
cPP-B3	162.5	90.2	123.6	91.2	50.7
cPP-B4	163.4	85.3	124.5	92.8	47.9
cPP-B5	163.2	84.8	122.8	92.6	47.7
cPP-B6	162.6	74.9	123.1	76.8	42.1

T_m: melting temperature; ΔH_m: melting enthalpy; T_c: crystalline temperature; ΔH_c: crystalline enthalpy; X_c: crystallinity

B6，M:F=0.50），虽然从MFR的下降和FT-IR谱图D-A特征峰的增强可以判定聚合物交联程度提高，但是材料的刚性反而降低，说明一味增加交联度并不利于材料刚性的提高。通过对聚合物的DSC分析发现，fSt接枝量提高将削弱iPP的结晶性能，如Tab.3数据所示，cPP-B6的熔融焓（ΔH_m）和结晶焓（ΔH_c）均有明显下降，计算得出材料的结晶度（X_c）从iPP的47.6%下降至42.1%，明显低于cPP-B1~cPP-B5。对于半结晶性树脂iPP而言，其刚性主要来自于材料的结晶，因此可以认为cPP-B6弯曲性能下降的主要原因是fSt接枝量的提高引起了聚合物主链结晶能力的削弱。当将fSt接枝量控制在适宜范围内，本文制备的聚合物的结晶性还有一定程度的提高[15]。

2.3　可逆交联聚丙烯的循环再利用性能

通过将挤出造粒的cPP试样（本文选取cPP-B1和cPP-B4）加入单螺杆挤出机进行重复加工、造粒，得到循环1次的样品r1；将造粒的r1再次加入单螺杆挤出机进行重复加工、造粒，得到循环2次的样品r2。将r1和r2分别注塑成力学性能测试试样，与初始cPP样品进行对比，考察可逆交联聚丙烯的循环再利用性能，上述过程如Fig.7所示。

选取熔融指数和交联密度相近、但M:F不同的cPP-B1和cPP-B4进行对比。循环利用后的样品

cPP-B1-r1，cPP-B1-r2，cPP-B4-r1 和 cPP-B4-r2 的熔融指数和力学性能数据分别列于 Tab.1 和 Tab.2 中。从 Tab.1 的熔融指数变化可以看出，反复熔融加工使材料的 MFR 数值逐渐提高，这是典型的聚丙烯熔融降解导致相对分子质量下降的现象，加工次数越多，相对分子质量下降越明显[3]。相对分子质量对聚丙烯的抗冲性能影响显著，随着循环加工次数增加，材料的冲击强度逐渐下降。

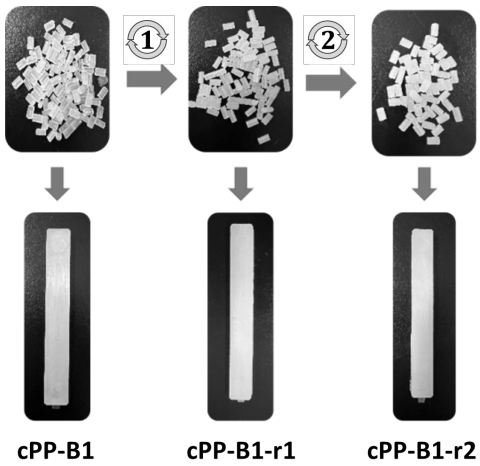


Fig. 7 Recycling study of the cross-linked iPPs: the repeated extrusion and granulation process, taking the sample cPP-B1 for example

从弯曲性能数据可以看出，随着 cPP-B4 循环加工，其弯曲模量从 1451.31 MPa 逐渐降至 1337.50 MPa，1198.91 MPa，弯曲强度从 46.70 MPa 逐渐降至 43.53 MPa，41.21 MPa，性能下降幅度明显高于 cPP-B1（弯曲模量从 1349.85 MPa 先升至 1352.61 MPa 再降至 1235.66 MPa，弯曲强度从 44.49 MPa 先升至 44.85 MPa 再降至 40.22 MPa）。可见，虽然 cPP-B4 的强度优于 cPP-B1，但当材料循环再利用时 cPP-B1 的强度优于 cPP-B4。造成这一现象的原因可能是，作为交联剂的小分子双马来酰亚胺 BM 在聚合物反复加工过程中有可能发生团聚甚至部分发生副反应[16,17]，这都将造成 BM 分子的“损失”，从而使其实际反应浓度下降。当 BM 含量较高的 cPP-B1（M:F=0.75）在循环利用过程中损失了部分 BM 后，如 Fig.5 中路径 A’所示，体系中的呋喃基过量程度变得适中，聚合物的实际交联密度没有明显下降甚至有所提高；而对于 BM 含量适中的样品 cPP-B4（M:F=0.50），循环加工时 BM 的损失将直接引起交联密度的下降，如 Fig.5 中路径 B’所示，从而引起材料强度的不断降低。但总体而言，循环利用 2 次后的 cPP 抗弯性能均高于 iPP 原料，抗冲性能也未见明显下降。

3 结论

本文通过反应性加工方法在商品化等规聚丙烯中构筑了具有动态 D-A 键的热可逆交联网络，不仅实现了聚丙烯的强化，还使其保持着良好的熔融加工性能，使聚丙烯树脂具备了升温可塑（解交联）、降温强化（交联）的特性。通过研究 D-A 键中呋喃、马来酰亚胺基团浓度对可逆交联聚丙烯力学性能的影响，尤其是对聚丙烯循环加工后力学性能的影响发现，适宜的呋喃/马来酰亚胺比例（M:F =0.50）是实现可逆交联聚丙烯性能优化的关键，且交联密度会随着循环加工次数的增加而发生变化，这对此类材料回收性能的设计优化具有启发意义。

参考文献：

[1] Jiao X C, Zheng K, Chen Q X, *et al*. Photocatalytic conversion of waste plastics into C_2 fuels under simulated natural environment conditions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59: 15497-15501.

[2] Gong J, Chen X C, Tang T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 94: 1-32.

[3] Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion [J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24: 81-142.

[4] Yang J H, Yao Z H, Shi D A, *et al*. Efforts to decrease crosslinking extent of polyethylene in a reactive extrusion grafting process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79: 535-543.

[5] Muljana H, Arends S, Remerie K, *et al*. Cross-linking of polypropylene via the Diels-Alder reaction [J]. Polymers, 2022, 14: 1176.

[6] Zheng N, Xu Y, Zhao Q, *et al*. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing [J]. Chemical Reviews, 2021, 121: 1716-1745.

[7] Ahmadi M, Hanifpour A, Ghiassinejad S, *et al*. Polyolefins vitrimers: design principles and applications [J]. Chemistry of Materials, 2022, 34: 10249-10271.

[8] Wang A H, Niu H, He Z K, *et al*. Thermoreversible cross-linking of ethylene/propylene copolymer rubbers [J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 4494-4502.

[9] Liu S H, Liu X Y, He Z K, *et al*. Thermoreversible cross-linking of ethylene/propylene copolymers based on Diels-Alder chemistry: the cross-linking reaction kinetics [J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 5851-5860.

[10] He Z K, Niu H, Zheng N, *et al*. Poly(ethylenecopropylene)/poly

(ethylene glycol) elastomeric hydrogels with thermoreversibly cross-linked networks [J]. Polymer Chemistry, 2019, 10: 4789-4800.

[11] 包卓，刘小燕，牛慧，等. 热可逆交联等规聚丙烯的合成[J]. 石油化工, 2020，49 (8): 753-758.
Bao Z, Liu X Y, Niu H, *et al*. Synthesis of thermo-reversibly cross-linked isotactic polypropylene [J]. Petrochemical Technology, 2020, 49 (8): 753-758.

[12] 谢诗琪，牛慧. 基于Diels-Alder反应的聚丙烯可逆交联改性[J]. 石油化工，2021，50(6): 547-553.
Xie S Q, Niu H. Reversible cross-linking modification of polypropylene based on Diels-Alder reaction [J]. Petrochemical Technology, 2021, 50(6): 547-553.

[13] Gousse C, Gandini A, Hodge P. Application of the Diels−Alder reaction to polymers bearing furan moieties. 2. Diels−Alder and Retro-Diels − Alder reactions involving furan rings in some styrene copolymers [J]. Macromolecules, 1998, 31: 314-321.

[14] 熊兴泉，江云兵. 可逆Diels-Alder反应 [J]. 化学进展，2013, 25 (6): 999-1011.
Xiong X Q, Jiang Y B. Reversible Diels-Alder reaction [J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(6):999-1011.

[15] Wang Q, Xie S Q, Hua Z, *et al*. Influence of isotactic polypropylene grafted with styryl-group on the polymer crystallization behavior [J]. Polymer Testing, 2022, 108: 107508.

[16] Hopewell J L, Hill D J T, Pomery P J. Electron spin resonance study of the homopolymerization of aromatic bismaleimides [J]. Polymer, 1998, 39: 5601-5607.

[17] Brown I M, Sandreczki T C. Cross-linking reactions in maleimide and bis(maleimide) polymers. An ESR study [J]. Macromolecules, 1990, 23: 94-100.

Enhancement of Polypropylene Recycling Based on Diels-Alder Reaction

Wendong Liu, Hui Niu

(*Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering*
Dalian University of Technology, Dalian 116024,China)

ABSTRACT: Diels-Alder (D-A) dynamic covalent bonds were grafted into commercial isotactic polypropylene by reactive processing method, and polypropylene with thermoreversible cross-linking structure was prepared by a one-step method in screw extruder. The effects of grafted monomer concentration and maleimide to furan group mole ratio on the mechanical properties of cross-linked polypropylene were studied in detail. In particular, the material properties during recycling were investigated. The results show that reversible cross-linking can significantly improve the flexural modulus and flexural strength of polypropylene, and the impact strength is also improved. When the furyl groups grafted on the side group of polypropylene is super-stoichiometric moderately to the cross-linking agent bismaleimide (i.e., the mole ratio of maleimide to furan group is 0.50), the highest properties are achieved. The reversible cross-linked polypropylene after two cycles of processing exhibits better mechanical properties than these of uncross-linked polypropylene. In addition, due to the thermal reversibility of D-A reaction, the cross-linked polypropylene presents the similar processing capability as commercial polypropylene. The introduction of dynamic covalent bond provides a new strategy for the enhancement of polypropylene recycling.

Keywords: polypropylene; Diels-Alder reaction; recycling; reactive processing