

# 基于 Diels-Alder 反应的热可逆交联聚乙烯的合成

刘丽英, 牛 慧\*

(大连理工大学高分子材料系, 大连 116024)

**摘要:** 分别以 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂 (*rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) 引发乙烯/6-呋喃-1-己烯 (FH) 共聚, 合成了侧基含有呋喃取代基的聚乙烯。再以 1,6-二马来酰亚胺基己烷 (BMH) 为交联剂, 通过 Diels-Alder 反应制备了交联聚乙烯。利用 <sup>1</sup>H-NMR、DSC 等对乙烯/FH 共聚物结构进行了表征, 利用 FTIR、拉伸测试、蠕变实验等对交联聚乙烯的结构与性能进行测定。结果表明, 通过改变马来酰亚胺与呋喃的比例可以调节聚乙烯的交联程度, 同时 Diels-Alder 反应的热可逆性赋予交联聚乙烯重复加工性。

**关键词:** 聚乙烯; Diels-Alder 反应; 热可逆交联

聚乙烯是全球产量最大的高分子品种, 具有化学稳定性好、耐低温耐腐蚀性能优、电绝缘性强、加工性能优异等特点, 在工农业生产、建筑、交通、生活用品等领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。线型聚乙烯(主要是高密度聚乙烯, HDPE)结晶度高、力学性能好, 是管材、板材、电缆护套、纤维等制品的重要原料。为了进一步增加 HDPE 的强度, 提高 HDPE 制品在长期使用过程中的尺寸稳定性和抗蠕变性能, 人们往往对聚乙烯进行适度交联。物理交联不改变聚乙烯分子结构, 主要通过添加助剂作为物理交联点<sup>[2]</sup>, 实现聚乙烯性能的提升, 但是物理交联的效果受助剂分散和加工过程影响较大。化学交联是聚乙烯最常见的交联方式, 通过辐射法(X 射线、电子射线或紫外线照射等)或化学法(过氧化物或硅烷交联)将线型聚乙烯转变为网状或体型结构。与未交联聚乙烯相比, 交联后的聚合物模量、硬度、耐环境应力开裂性能等均可明显提高, 断裂伸长率、蠕变下降, 尺寸稳定性增强。辐照交联<sup>[3,4]</sup>和过氧化物交联<sup>[5]</sup>均为自由基反应机理, 交联速度快, 生产效率高, 但由于交联反应与制品成型同步完成, 对生产设备要求较高, 并且辐照交联受照射深度限制, 多用于制备薄型交联制品。硅烷交联法是利用乙烯基硅氧烷在引发剂的作用下与聚合物熔体反应, 形成硅氧烷接枝聚合物, 硅氧烷之间再经水解产生含 Si—O—Si 键的交联网络。硅烷交联工艺易于控制, 尤其是制品成型与交联反应可以分步进行, 对反应设备要求不高, 推动了交联聚乙烯的制备和应用<sup>[6~8]</sup>。

上述化学交联产生的交联结构具有不可逆性, 交联网络一旦形成便难以转变为未交联结构, 从而使材料难以进行再次加工和回收利用<sup>[9,10]</sup>, 带来了严重的环境问题。动态共价化学为制备具有可逆变化结构、可重复加工的聚合物提供了有效方法。动态共价反应是分子之间通过共价键的形成-断裂而产生的可逆化学过程, 在分子合成中常采用的动态共价反应有 Diels-Alder 反应(D-A 反应)、二硫键、亚胺键、酰胺键、可逆硼酸酯化反应、可逆自由基反应等<sup>[5]</sup>, 其在具有特定刺激(热、pH、光、氧化还原试剂等)的条件下可以在反应物与产物之间发生可逆的结构变化, 应用十分广泛<sup>[11~14]</sup>。D-A 反应通过富电子的双烯体与缺电子的亲双烯体之间进行[4+2]环加成反应, 生成稳定的六元环化合物, 反应无需催化剂, 易实施<sup>[15~19]</sup>。其中, 呋喃/马来酰亚胺之间的 D-A 反应具有原料易得、易发生逆向 D-A 反应(rD-A)的特点, 在常温或微热条件下呋喃/马来酰亚胺之间发生[4+2]环化反应, 又能在高于 120℃时发生 rD-A 反应而分解成呋喃和马来酰亚胺, 反应温和高效。

近年来, 本课题组 Wang 等<sup>[20]</sup>成功利用 D-A 反应构筑了可逆交联乙丙橡胶; Liu 等<sup>[21]</sup>基于此类可逆

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.011

收稿: 2020-12-27; 修回: 2021-02-17; 庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目: 中央高校基本科研业务费(DUT17LAB14)资助项目;

作者简介: 刘丽英(1996-), 女, 硕士生, 主要研究方向: 热可逆交联聚烯烃。E-mail: lxhn@mail.dlut.edu.cn;

\* 通讯联系人: 牛慧, E-mail: nhniu@dlut.edu.cn.

交联乙丙橡胶,进一步对可逆交联反应动力学进行研究,通过流变学测试计算出 D-A 可逆交联的反应速率常数  $k$  和阿伦尼乌斯活化能  $E_a$ ,从而科学指导了可逆交联反应的高效实施,赋予交联橡胶可多次(最多至 10 次)重复加工的特性。最近,本课题组又将基于 D-A 化学的可逆交联反应拓展至聚烯烃树脂体系,通过丙烯/呋喃取代  $\alpha$ -烯烃共聚合,在等规聚丙烯树脂中实现了可逆交联<sup>[22]</sup>,对聚烯烃树脂的性能提升和可重复利用进行了初步探索。

2020 年 1 月 19 日,国家发改委、生态环境部联合发布《关于进一步加强塑料污染治理的意见》,明确提出积极应对塑料污染,针对传统塑料制品,开展绿色设计,提升回收和再利用性能。交联聚乙烯作为聚乙烯树脂的重要品种,产量和消费量巨大,面临的回收问题也日益严峻。本研究拟通过 D-A 反应在聚乙烯中构筑可逆交联结构,探索交联聚乙烯的绿色化制备方法,并关注其重复加工后的性能。合成路线如图 1 所示:采用 Ziegler-Natta 催化剂(或茂金属催化剂)实施乙烯/呋喃取代  $\alpha$ -烯烃共聚合,再以 1,6-二马来酰亚胺基己烷(BMH)为交联剂实现聚乙烯的可逆交联。

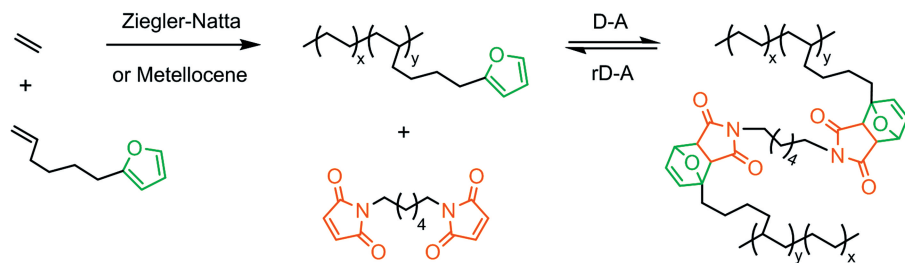


图 1 基于 Diels-Alder 反应的可逆交联聚乙烯的合成

Figure 1 Synthesis of reversibly cross-linked polyethylene based on Diels-Alder reaction

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和试剂

Ziegler-Natta 催化剂(Ti 质量含量 5.6%),营口向阳催化剂厂提供;乙基桥二茛基二氯化锆(*rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>),兰州石化公司提供,使用时配成  $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲苯溶液;三乙基铝(AlEt<sub>3</sub>),  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的正己烷溶液,阿拉丁试剂;甲基铝氧烷(MAO),  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲苯溶液,安耐吉化学;甲苯、正己烷,分析纯,天津市大茂试剂厂,氮气气氛下用金属钠干燥,以二苯甲酮为指示剂,使用前蒸馏收集;乙烯,聚合级,大连光明特种气体有限公司;6-呋喃-1-己烯(FH),参照文献方法合成<sup>[22]</sup>;1,6-二马来酰亚胺基己烷(BMH),参照文献<sup>[23]</sup>方法合成。

### 1.2 乙烯/6-呋喃-1-己烯共聚合

Ziegler-Natta 催化剂催化的乙烯/FH 共聚合在装有电磁搅拌、干燥的 250mL 圆底烧瓶中进行。向烧瓶中通入乙烯气体,然后依次加入 50mL 正己烷、设计用量的 FH、5mL AlEt<sub>3</sub>,搅拌 5min 后加入 Ziegler-Natta 催化剂 40mg。聚合反应在 45℃ 进行,反应 30min 后将聚合产物倒入装有酸醇溶液(盐酸/乙醇体积比为 1/4)的烧杯中终止反应,聚合物依次用乙醇、蒸馏水洗涤、过滤,50℃ 真空干燥至恒重。

茂金属催化剂催化的乙烯/FH 共聚合装置同上,向烧瓶中通入乙烯气体,然后依次加入 50mL 甲苯、设计用量的 FH、8mL MAO,搅拌 5min 后加入 4 $\mu\text{mol}$  茂金属化合物 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>。聚合反应在 60℃ 进行,反应 15min 后将聚合产物倒入装有酸醇溶液(盐酸/乙醇体积比为 1/4)的烧杯中终止反应,聚合物依次用乙醇、蒸馏水洗涤、过滤,50℃ 真空干燥至恒重。

### 1.3 可逆交联聚乙烯的制备

将 1g 乙烯/FH 共聚物 f-PE(表 2 中的聚合物 Run 1~Run 5,呋喃摩尔含量 1.00%)分散于 30mL 甲苯中,加入 2mg 抗氧剂 1010、设计用量的交联剂 BMH,80℃ 搅拌 2h,65℃ 搅拌 24h,将所得聚合物过

滤, 50℃真空干燥至恒重, 得到交联聚乙烯(cPE)。调节 BMH 用量, 使马来酰亚胺基与聚合物中的咪喃基摩尔比(M/F)分别为 0.5、0.75、1.0, 制备的交联聚乙烯分别记作 cPE1、cPE2、cPE3, 如表 1 所示。将交联聚合物于 190℃热压 5min(压力 6MPa)得到聚合物样片, 随后将其降温至 80℃退火 10min, 得到用于进行性能测试的交联试样。对交联试样进行重复加工时, 先将试样剪碎成小块, 然后于 190℃对其进行热压成型, 步骤同上。

表 1 具有不同交联程度的聚乙烯

Table 1 Cross-linked polyethylenes with different cross-linking degrees

Samples	f-PE	cPE1	cPE2	cPE3
M/F	0	0.5	0.75	1.0

## 1.4 测试与表征

核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)测试: 美国 Varian 公司 Bruker-400 核磁共振波谱仪, 以氘代邻二氯苯为溶剂, 测试温度 120℃。

差示扫描量热(DSC)测试: 美国 TA 公司 Q2000 型差示扫描量热仪, 温度为室温~200℃, 升降温速率均为 10℃/min, N<sub>2</sub> 气氛, 试样先升至 200℃消除热历史, 测试聚合物的结晶和熔融焓, 聚合物结晶度 X<sub>c</sub>。参照聚乙烯 100%结晶时熔融焓理论值  $\Delta H_m^* = 289\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$  计算 ( $X_c\% = 100 \times \Delta H_m / \Delta H_m^*$ )<sup>[24]</sup>。

红外(FT-IR)测试: 美国 ThermoFisher 公司高级傅里叶变换红外光谱仪。

拉伸性能测试: 美国 Instron 公司 5567A 型材料试验机, 夹具运行速度 10mm/min, 室温。

蠕变性能测试: 美国 Instron 公司 5567A 型材料试验机, 按照 GB/T 11546.1-2008 测定聚合物的蠕变性能<sup>[25]</sup>。初始加力时夹具运行速度 10mm/min, 达到恒定应力(断裂应力的 30%)时保持 20min, 测定应变随时间变化, 室温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙烯/6-咪喃-1-己烯共聚合

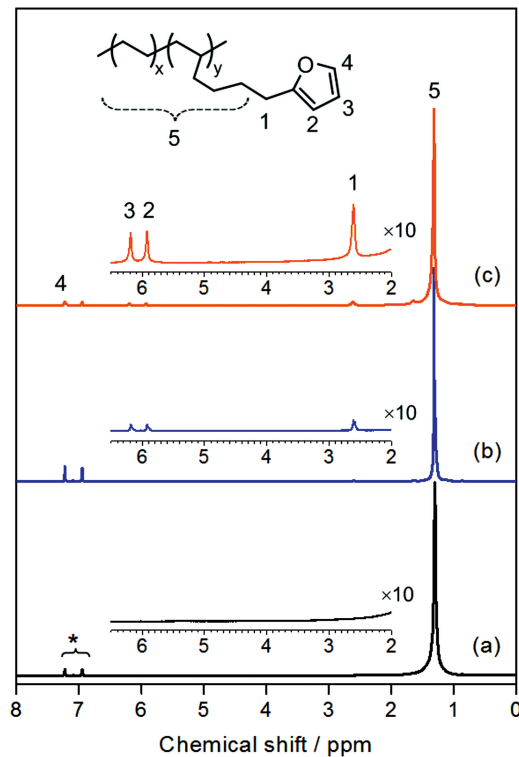
分别利用 Ziegler-Natta/AlEt<sub>3</sub> 催化体系和 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 催化体系催化乙烯/FH 共聚合, 通过调节反应单体 FH 的浓度, 得到一系列乙烯共聚物(f-PE), 共聚合数据总结于表 2 中, 其中 Run 1~Run 6 以 Ziegler-Natta/AlEt<sub>3</sub> 为催化体系, Run 7~Run 12 以 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 为催化体系。总体来看, FH 单体中含有的咪喃取代基并未削弱催化剂活性, 反使聚合活性有明显提升, 乙烯/FH 共聚合呈现出活性高的特点。

通过<sup>1</sup>H-NMR 分析共聚物组成, 共聚物谱图如图 2 所示。其中, 化学位移 0.95~1.55ppm 的信号峰代表共聚物主链的—CH<sub>2</sub>—的 H 原子, 化学位移 2.58ppm 是与咪喃基相连的—CH<sub>2</sub>—的特征峰, 5.92、6.18、7.19ppm 处是咪喃中 H 原子的特征峰。与乙烯均聚物[见图 2(a), Run 1]相比, 乙烯/FH 共聚物[见图 2(b), Run 4; 图 2(c), Run 11]中明显出现了与 FH 相关的特征峰, 表明单体 FH 成功共聚到聚乙烯中, 获得了侧基含有咪喃基团的乙烯共聚物 f-PE。通过<sup>1</sup>H-NMR 测试结果可定量计算共聚物组成, 进而可计算出单体 FH 的转化率, 结果汇总于表 2 中。在乙烯/FH 共聚合反应中, 通过调节 FH 浓度能够实现共聚合组成的调控, 从而获得了侧基咪喃含量递变的共聚物。在 Ziegler-Natta 催化体系中, 当 FH 浓度从 0.02mol·L<sup>-1</sup> 提高至 0.20mol·L<sup>-1</sup> 时, 共聚物中 FH 摩尔含量从 0.20% 增加至 1.35%, FH 转化率整体呈先增加后下降趋势, 数值介于 20%~30% 之间。在茂金属催化剂体系中, FH 表现出较 Ziegler-Natta 体系更加优异的共聚合能力, 当 FH 浓度从 0.02mol·L<sup>-1</sup> 增加至 0.10mol·L<sup>-1</sup> 时, 共聚物中 FH 摩尔含量从 0.72% 显著提高至 4.08%, FH 转化率均在 50% 以上, 最高可达 77.3%(Run 10)。

表 2 乙烯/FH 共聚合及聚合物组成与物性<sup>①</sup>Table 2 Copolymerization of ethylene/FH and polymer composition and characterizations<sup>①</sup>

Runs	[FH] <sup>②</sup> / mol·L <sup>-1</sup>	Activity/ gPE·gMt <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	FH in f-PE <sup>③</sup> / mol%	FH conv. / %	T <sub>m</sub> <sup>④</sup> / °C	ΔH <sub>m</sub> <sup>④</sup> / J·g <sup>-1</sup>	T <sub>c</sub> <sup>④</sup> / °C	ΔH <sub>c</sub> <sup>④</sup> / J·g <sup>-1</sup>	X <sub>c</sub> <sup>⑤</sup> / %
1	0	1.90×10 <sup>3</sup>	0	0	134.7	169.0	116.9	163.2	58.5
2	0.02	2.15×10 <sup>3</sup>	0.20	18.3	131.5	156.9	115.5	154.2	54.3
3	0.04	2.77×10 <sup>3</sup>	0.51	29.7	130.8	148.1	114.6	148.0	51.2
4	0.08	3.81×10 <sup>3</sup>	0.65	25.9	129.3	141.1	113.8	138.0	48.8
5	0.14	5.46×10 <sup>3</sup>	1.00	26.4	128.0	133.9	113.7	132.7	46.3
6	0.20	5.96×10 <sup>3</sup>	1.35	20.4	127.9	124.4	113.0	127.1	43.0
7	0	1.39×10 <sup>4</sup>	0	0	134.6	170.5	115.7	178.6	59.0
8	0.02	2.31×10 <sup>4</sup>	0.72	52.6	128.3	120.9	108.2	127.9	41.8
9	0.04	2.42×10 <sup>4</sup>	2.09	75.5	118.3	86.1	102.7	86.8	29.8
10	0.06	2.95×10 <sup>4</sup>	2.50	77.3	117.9	74.4	100.3	80.3	25.7
11	0.08	2.97×10 <sup>4</sup>	3.71	72.3	109.7	70.3	96.0	70.4	24.3
12	0.10	3.02×10 <sup>4</sup>	4.08	68.0	102.2	47.2	86.7	55.9	16.3

① Polymerization conditions: Run 1~Run 6: catalyzed by Ziegler-Natta/AlEt<sub>3</sub> with Al/Ti=100, 1 atm of ethylene, 50mL of hexane as solvent, 45°C 30min. Run 7~Run 12: catalyzed by *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO with Al/Zr=2000, 1 atm of ethylene, 50mL toluene as solvent, 30°C 15min; ② FH concentration as monomer in polymerization; ③ FH content in copolymer determined by <sup>1</sup>H-NMR; ④ Determined by DSC; T<sub>m</sub>: melting temperature, ΔH<sub>m</sub>: melting enthalpy, T<sub>c</sub>: crystalline temperature, ΔH<sub>c</sub>: crystalline enthalpy; ⑤ X<sub>c</sub>: crystallinity.

图 2 聚乙烯和乙烯/FH 共聚物的<sup>1</sup>H-NMR 谱图Figure 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of polyethylene and ethylene/FH copolymers

(a) polyethylene (Run 1); (b) ethylene/FH copolymer with FH content of 0.65mol% from Ziegler-Natta catalysis (Run 4); (c) ethylene/FH copolymer with FH content of 3.71mol% from metallocene catalysis (Run 11)

利用 DSC 测试对聚合物的熔融-结晶性能进行分析,测定聚合物的熔融温度  $T_m$ 、熔融焓  $\Delta H_m$ 、结晶温度  $T_c$ 、结晶焓  $\Delta H_c$ ,并计算聚合物的结晶度  $X_c$ ,结果列于表 2 中。FH 在聚乙烯分子链中的插入对共聚物的结晶性能影响明显,随着共聚物中 FH 含量增加,聚合物的结晶度逐渐降低, $T_m$  和  $T_c$  均有下降,尤其对于茂金属催化剂制备的共聚物,由于 FH 更易插入,聚合物的结晶度从 59.0%(Run 7)显著下降至 16.3%(Run 12),共聚物呈现出明显的弹性体特征。Ziegler-Natta 催化剂制备的乙烯/FH 共聚物可以保持较高结晶度。

### 2.2 可逆交联聚乙烯的制备及性能

选取 Ziegler-Natta 催化剂制备的 f-PE(Run 5, 呋喃摩尔含量为 1.00%),以 BMH 为交联剂,通过控制马来酰亚胺/呋喃摩尔比分别为 0.5、0.75、1.0,实施 D-A 反应,得到一系列不同交联程度的交联聚乙烯 cPE1、cPE2、cPE3。利用 FTIR 对未交联样品 f-PE 和交联样品结构进行对比,如图 3 所示。马来酰亚胺与呋喃发生 D-A 反应生成含有 C—O—C 键的环状结构,在  $1175\text{cm}^{-1}$  处出现 C—O—C 的面内弯曲振动特征峰<sup>[26]</sup>,且随着交联程度提高,特征峰逐渐增强,表明 BMH 与 f-PE 之间发生了 D-A 反应。

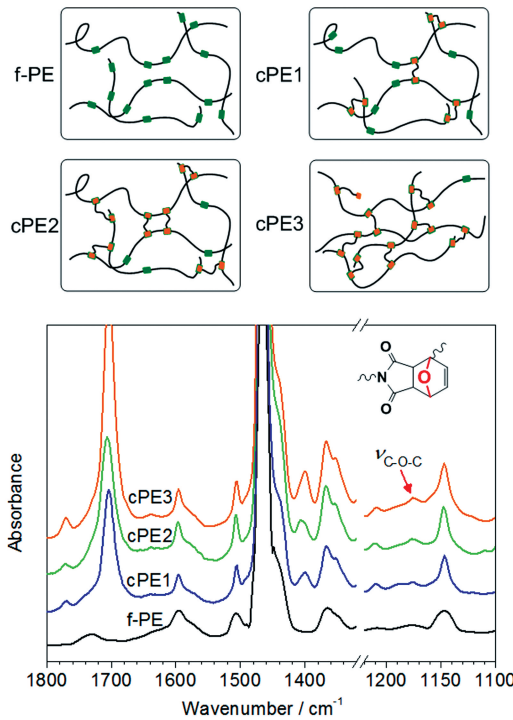


图 3 聚合物的 FTIR 谱图  
Figure 3 FTIR spectra of the polymers

将上述制备的聚乙烯熔融热压制成试样进行拉伸性能测试,图 4 为一组样品的应力-应变曲线,计算得到样品的杨氏模量、断裂强度、断裂伸长率等数据汇总于表 3 中。对比交联前后的样品可以看出,聚乙烯经 D-A 反应交联后,材料的杨氏模量和断裂强度均有所提高,断裂伸长率减小,且杨氏模量随交联程度提高而增加,100% 交联的样品 cPE3 杨氏模量为 336.6MPa,较未交联样品 f-PE(268.3MPa)提高 25%,断裂伸长率下降 32%。试样 cPE2 表现出最高的断裂强度(40.8MPa),并具有较高的杨氏模量,说明在该交联程度下,试样的强度和延展性均较优。

对交联聚乙烯样品进行蠕变测试,图 5 是对交联前后的材料施加 30% 断裂应力时的蠕变伸长率随时间的变化曲线。聚乙烯试样受力时,样品的形变同时发生在晶区和非晶区,晶区的形变源于片晶的变形和滑移,非晶区的形变源于分子链的运动<sup>[27]</sup>。未交联样品 PE(Run 1)和 f-PE(Run 5)、交联样品 cPE1~3 在恒定

应力作用下,起始阶段均发生明显形变。随着受力时间的延长,未交联样品的形变不断发展,在 20min 后的形变率达到 20%左右(PE 达 21.5%,f-PE 达 18.4%),出现明显的蠕变现象。交联样品的形变率随着时间发展缓慢,并且随着试样交联程度增加,蠕变程度明显减缓,cPE1、cPE2、cPE3 在 20min 时的形变率分别为 15.6%、11.6%、4.9%,这表明交联结构的引入对聚乙烯蠕变的发生具有明显的抑制作用。

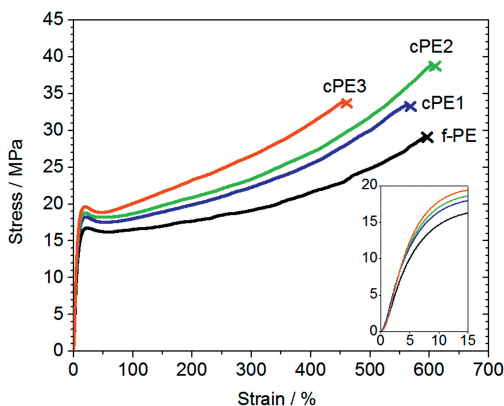


图 4 聚乙烯样品的应力-应变曲线

Figure 4 Stress-strain curves of polyethylene samples

表 3 聚乙烯样品的拉伸性能

Table 3 Tensile properties of polyethylene samples

Samples	Young's modulus/MPa	Stress at break/MPa	Elongation at break/%
f-PE	268.3±6.2	31.7±4.4	662±72
cPE1	314.5±12.4	34.0±0.8	560±14
cPE2	330.4±8.5	40.8±2.2	618±30
cPE3	336.6±9.4	34.3±2.3	453±27

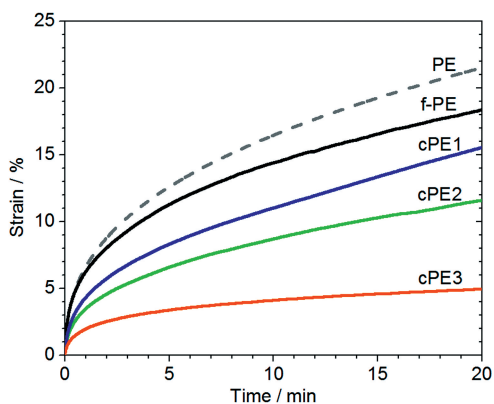


图 5 聚乙烯样品的蠕变曲线

Figure 5 Creep curves of polyethylene samples

### 2.3 可逆交联聚乙烯的重复加工性

可逆交联能够使聚乙烯保持热塑性,可反复加工成型。将进行拉伸性能测试后的样品剪碎成小块,放置于 190℃的热台上,样品中的呋喃-马来酰亚胺 D-A 加成产物受热后发生 rD-A 反应使材料解交联,从而使其可以再次成型;样品冷却后交联结构可重新生成。对所制得样品进行第二次拉伸实验,其应力-应变曲线如图 6 中蓝色曲线(标注 2)所示。重复上述步骤对材料进行第三次、第四次加工并测试拉伸性

能,应力-应变曲线分别为图 6 中绿色(标注 3)和橙色(标注 4)曲线。可以看出,所有样品反复加工后其力学性能重现性均较好,表明交联聚合物中的可逆交联网络能够反复产生,特别是样品 cPE1 和 cPE2 多次加工后性能稳定,仍可保持交联样品的高强度特性,这说明基于 D-A 反应构筑可逆交联结构具有高效、稳定的优点。样品 cPE3 在第四次加工后性能出现波动,这可能是由于 cPE3 中的呋喃和马来酰亚胺基团数量相等,对于交联剂 BMH 而言,当其一端完成 D-A 反应后,另一端运动能力受限,而其周围恰好存在未反应的呋喃基团的几率不高,造成样品交联程度不稳定;在样品 cPE1 和 cPE2 中,聚合物上的呋喃基团相对于交联剂中的马来酰亚胺基团是过量的,有利于交联剂充分反应,从而获得性能稳定的交联聚合物。

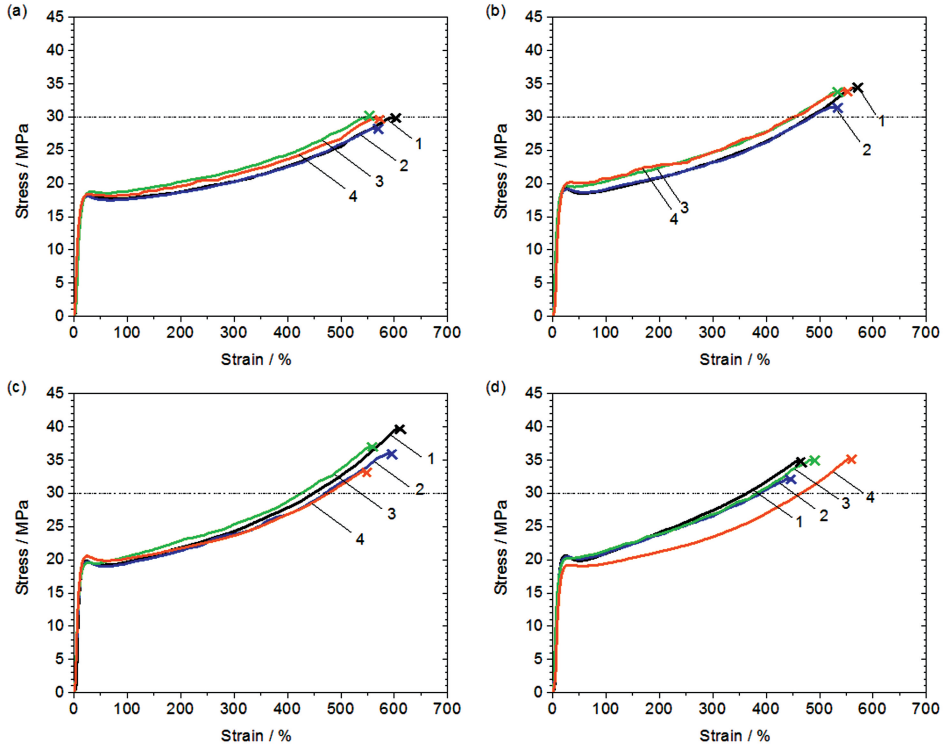


图 6 可逆交联聚乙烯重复加工后的应力-应变曲线

(a) f-PE; (b) cPE1; (c) cPE2; (d) cPE3

Figure 6 Stress-strain curves of reversibly cross-linked polyethylenes after repeated processing;

(a) f-PE; (b) cPE1; (c) cPE2; (d) cPE3

1—the first time processing; 2—the second time processing; 3—the third time processing; 4—the fourth time processing

### 3 结论

(1)分别利用 Ziegler-Natta 催化体系和茂金属催化体系引发乙烯/FH 共聚合,成功合成了侧基含呋喃取代基的聚乙烯,通过调节聚合体系中的 FH 浓度,实现了聚乙烯侧基呋喃含量的调控;

(2)利用聚乙烯侧基呋喃与双马来酰亚胺 BMH 之间的 Diels-Alder 反应制备了一系列可逆交联聚乙烯,通过改变马来酰亚胺与呋喃的物质的量之比,可进一步调节聚乙烯的交联程度;

(3)呋喃/马来酰亚胺间 Diels-Alder 反应产生的交联结构赋予了交联聚乙烯更优的力学性能,同时 Diels-Alder 反应的热可逆性也使交联聚乙烯材料具有可重复加工性。

## 参考文献:

- [1] Liotta C L, Pollet P, Eckert C A, Chaudhary B I, Cogen J M. *Structural Chem*, 2015, 26(1): 97~107.
- [2] Liu X X, Zhang S H, Xu X J, Zhang Z X, Zhou L, Zhang G Q. *Fibers Polym*, 2013, 14(10): 1635~1640.
- [3] Zhao Y N, Wang M H, Tang Z F, Wu G Z. *Radiat Phys Chem*, 2011, 80(2): 274~277.
- [4] Wang H L, Xu L, Hu J T, Wang M H, Wu G Z. *Radiat Phys Chem*, 2015, 115: 88~96.
- [5] Niu Y H, Liang W B, Zhang Y L, Chen X L, Lai S Y, Li G X, Wang D J. *Chinese J Polym Sci*, 2016, 34(9): 1117~1128.
- [6] 牛慧,刘丽英,刘姝慧,谢诗琪,孙爽. 中国,111072858A, 2020-04-28.
- [7] Sirisinha K, Meksawat D. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(3): 1179~1185.
- [8] Sirisinha K, Boonkongkaew M, Kositchaiyong S. *Polym Test*, 2010, 29(8): 958~965.
- [9] Goto T, Ashihara S, Yamazaki T, Okajima I, Sako T, Iwamoto Y, Ishibashi M, Sugeta T. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(9): 5661~5666.
- [10] Hyslop D K, Parent J S. *Macromolecules*, 2012, 45(20): 8147~8154.
- [11] Kuang X, Liu G M, Dong X, Wang D J. *Polymer*, 2016, 84: 1~9.
- [12] Xiang H P, Yin J F, Lin G H, Liu X X, Rong M Z, Zhang M Q. *Chem Eng J*, 2019, 358: 878~890.
- [13] Ma N, Xu H P, An L P, Li J, Sun Z W, Zhang X. *Langmuir*, 2011, 27(10): 5874~5878.
- [14] Fang Z Z, Zheng N, Zhao Q, Xie T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(27): 22077~22082.
- [15] Gandini A. *Prog Polym Sci*, 2013, 38(1): 1~29.
- [16] 熊兴泉,江云兵. 化学进展,2013, 25(6): 999~1011.
- [17] Zhang D G, Pan L, Li Y G, Wang B, Li Y S. *Macromolecules*, 2017, 50(6): 2276~2283.
- [18] Canary S A, Stevens M P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1992, 30(8): 1755~1760.
- [19] 刘姝慧,牛慧. 功能高分子学报,2020,33(6):598~604.
- [20] Wang A H, Niu H, He Z K, Li Y. *Polym Chem*, 2017, 8(31): 4494~4502.
- [21] Liu S H, Liu X Y, He Z K, Liu L Y, Niu H. *Polym Chem*, 2020, 11(36): 5851~5860.
- [22] 包卓,刘小燕,牛慧,李杨. 石油化工,2020,49(8):753~758.
- [23] Chen X X, Dam M A, Ono K, Mal A, Shen H B, Nutt S R, Sheran K, Wudl F. *Science*, 2002, 295(5560): 1698~1702.
- [24] Chen Y, Zou H W, Liang M, Cao Y. *Thermochim Acta*, 2014, 586: 1~8.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 北京:中国标准出版社,2008.
- [26] Polgar L M, van Duin M, Broekhuis A A, Picchioni F. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7096~7105.
- [27] Wang H L, Xu L, Li R, Hu J T, Wang M H, Wu G Z. *Radiat Phys Chem*, 2016, 125: 41~49.

## Synthesis of Thermoreversibly Cross-Linked Polyethylenes Based on Diels-Alder Reaction

LIU Li-ying, NIU Hui\*

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

**Abstract:** The copolymerization of ethylene/6-furyl-1-hexene (FH) was conducted with Ziegler-Natta and metallocene (*rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) catalysis respectively to synthesize polyethylenes with furyl-pendent group. Cross-linked polyethylenes were then prepared *via* Diels-Alder reaction by adding 1,6-bismaleimido-hexane (BMH) as cross-linking agent into the ethylene/FH copolymer. The copolymers structure was characterized by <sup>1</sup>H-NMR and DSC. The cross-linked polyethylene structure and properties were measured by FTIR, creep and tensile tests. The results showed that the cross-linking degree of polyethylene could be adjusted by changing the ratio of maleimide to furan, and thermal reversibility of Diels-Alder reaction endowed cross-linked polyethylenes with reprocessability.

**Key words:** Polyethylene; Diels-Alder reaction; Thermoreversible cross-linking