

引用格式:傅陈超,张润,薛平,等. 交联 PE 废旧料的回收方法及可逆交联高分子的研究进展[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(5): 1–12.

FU ChenChao, ZHANG Run, XUE Ping, et al. Recovery methods for cross-linked PE waste materials and progress in the study of reversible cross-linked polymers[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(5): 1–12.

交联 PE 废旧料的回收方法及可逆交联 高分子的研究进展

傅陈超¹ 张 润^{1*} 薛 平¹ 陈晓农² 贾明印¹ 陈 轲¹

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 随着我国国民经济的快速发展,不可逆交联聚乙烯(XLPE)在日常生活中的应用越来越广泛,但同时也产生了大量的废旧料。通过不可逆化学键形成的 XLPE 交联结构很难被破坏,导致其加热难熔融、难以循环加工,因此 XLPE 废旧料回收困难,再生利用率低,并且造成了严重的环境污染。近年来发展起来的可逆交联技术通过在分子中引入动态化学键形成分子链交联结构,使其在特定物理场下可以解除交联结构,从而具备可回收性和再加工性。本文综述了 XLPE 的传统回收方法和可逆交联高分子的研究进展,总结了 XLPE 回收方法的优点和局限性,重点介绍了解离型反应和缔合交换型反应在制备动态交联高分子材料中的应用。

关键词: 交联聚乙烯; 回收; 动态共价键; 可逆交联

中图分类号: TQ325. 1 + 2 **DOI:** 10. 13543/j. bhtxbzr. 2022. 05. 001

引 言

聚乙烯(PE)作为应用最广泛的通用塑料之一,具有众多优良的性能,但耐热性和耐候性差以及力学性能较低等缺陷使其应用受限。化学交联是改善 PE 性能的有效手段之一,通常通过不可逆化学键将 PE 分子链结合在一起,使其由线性结构转化为稳定的三维网状结构^[1],得到不可逆交联聚乙烯(cross-linked polyethylene, XLPE)。XLPE 能够承受较高的热负载,具有较好的耐油耐老化性能、机械性能和电气性能等^[2–3],可广泛应用于电气、建筑及汽车等行业。

亚太地区作为世界上 XLPE 的主要消耗地,2018 年占据全球消耗量的 48. 32%^[4]。特别是在我国,随着国民经济的快速发展, XLPE 在日常生活中的应用越来越广泛,但同时也产生了规模庞大的废

旧料。由于 XLPE 废旧料加热难熔融、难以循环加工,因此其回收困难,再生利用率低。将 XLPE 直接填埋或露天焚烧不仅降低了资源利用率,而且还会带来严重的环境污染问题^[5],也不符合我国的可持续发展理念以及 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的重大战略决策。因此,如何科学有效地回收 XLPE 是学术界和工业界关注的热点问题。

目前,对于以 XLPE 为代表的常规交联高分子,主要通过剪切碾磨、机械粉碎等手段进行回收,虽然这些方法在一定程度上得到了产业化推广,但是其很难针对性地破坏或改变聚合物中不可逆化学键形成的交联结构,因此存在诸多问题,例如制品易产生缺陷、性能不稳定等。近年来,可逆交联高分子制备技术得到快速发展,使用该技术制备的高分子聚合物中含有物理场(如温度、pH 值和紫外光等)刺激响应的可逆化学键,由可逆化学键形成的交联结构不仅可以改善材料的理化性能,而且还可以实现交联高分子在特定物理场下的动态交联,使其具备可回收性和再加工性,因此可逆交联技术是未来高分子材料领域发展的热点方向之一。

本文综述了 XLPE 的回收方法并对其优缺点进

收稿日期: 2022-04-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费(JD2219)

第一作者: 男,1999 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: zhangrun_buct@163. com

行了总结归纳,重点介绍了动态共价键的两种反应类型以及在制备动态交联高分子聚合物中的应用,以期对相关研究提供参考。

1 XLPE 废旧料的回收方法

XLPE 废旧料的回收方法主要包括固相剪切碾磨回收法、粉末化填料回收法、热剪切塑化回收法、超临界流体处理回收法和超声波辅助挤出回收法等,本文主要概述这些方法在 XLPE 废旧料回收中的研究和应用现状。

1.1 固相剪切碾磨回收法

四川大学的徐僖院士研究团队借鉴中国传统石磨,应用高分子力化学原理和固相剪切加工理论研发了固相剪切碾磨回收法^[6]。该方法通过磨盘形力化学反应器产生强大的剪切、挤压作用,实现对 XLPE 的解交联^[7],或者将难以回收的材料转化成易于加工的粉末形式^[8]。

李万庆等^[9]利用固相力化学反应器独特的三维剪切结构破坏废弃 XLPE 电缆料的交联结构,与原回收料相比,处理后回收料的热塑加工性得到显著改善,以此实现废弃 XLPE 的回收再利用。卢灿辉等^[10]通过固相力化学反应器对 XLPE 进行铣削分解,制备了综合力学性能良好的塑料制品。高宇^[11]将废弃 XLPE 碾磨后填充到高密度聚乙烯(HDPE)中,实验结果表明添加 6% (质量分数) XLPE 所制备的复合材料表现出较好的力学性能和摩擦磨损性能。Sun 等^[12]利用固态剪切力化学技术回收废旧硅交联聚乙烯(Si-XLPE),与未经处理的 Si-XLPE 相比,经过 10 次机械力化学铣削后 Si-XLPE 试样的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 118.4% 和 330.4%;之后,该团队^[7]再次利用该技术对 Si-XLPE 废料进行回收并成功制备了热塑性 PE。

固相剪切碾磨回收法经过多年发展,目前已较为成熟。该技术具有无需催化剂,可以在室温下进行,并且不受特定交联化学键约束等特性,因此在热固性聚合物的回收中具有巨大的应用潜力,例如该技术可用于 PE 基复合材料的制备^[13-15]以及废弃人工草坪的回收^[16]等领域。

1.2 粉末化填料回收法

粉末化填料回收法是一种将 XLPE 清洗、粉碎后直接与其他材料共混,然后经塑化加工后成型的回收方法^[17-18]。

高宇等^[19]将 XLPE 回收料粉碎后填充到 HDPE 中,并加入纳米碳酸钙,研究了纳米碳酸钙/XLPE/HDPE 复合材料的摆锤冲击性能和摩擦磨损性能,实验结果表明,当纳米碳酸钙的添加量为 7% (质量分数)时,与纯 HDPE 相比,复合材料的抗冲击性能提升了 18.3%,同时耐磨性能也得到显著提高。之后,高宇^[11]将废弃 XLPE 通过机械粉碎制成粉末,然后填充至 HDPE 中,并加入有机蒙脱土,制备了蒙脱土/XLPE/HDPE 复合材料,与传统护墙板的原料聚氯乙烯(PVC)相比,新型复合板材所利用的原料只含有 C、H 两种元素,燃烧时不会产生氯化氢等有害气体,具有一定的生态效益和经济效益。

Zéhil 等^[20]通过测试不同比例的水泥与自由水的混合料的硬化性能,探讨了将废旧 XLPE 破碎料掺入混凝土的可行性,结果表明:XLPE 的添加对混凝土的施工性能及含气量的影响较小;由于集料与 XLPE 碎块的密度存在差异,混凝土的密度有所降低;XLPE 使混凝土的透水性能有所提升;XLPE 受热后发生降解,降低了 XLPE 改性混凝土的残余抗压强度。Navratil 等^[21]将回收的电子束辐照 HDPE (HDPE_x) 粉碎成粉末,填充到低密度聚乙烯(LDPE)中,探究了 HDPE_x 对共混材料的加工性能和力学性能的影响,结果表明,随着 HDPE_x 含量的增加,共混材料的弹性模量和硬度增大,而可加工性降低。岂林霞^[22]将 XLPE 回收料粉碎后填充到 HDPE 中,发现添加少量的 XLPE 可以改善挤出制品的外观,并降低挤出过程中熔体破裂现象发生的可能性。

粉末化填料回收法简单易行、成本较低,并且不受专用设备等条件的限制,因此应用较为广泛。但该方法未改变 XLPE 中分子链的化学交联结构,粉碎填充后材料的流动性差,制品易产生缺陷,因此 XLPE 的填充量受限,只能用于低档次成型产品。

1.3 热剪切塑化回收法

热剪切塑化回收法利用高温和强剪切作用破坏 XLPE 中的不可逆交联键,解除分子链的体型结构^[23],使其恢复热塑流动性。热氧化会优先降解键能较弱的碳碳键,有一定的针对性;而机械剪切力则会引发碳碳键的无规则断裂^[12]。

郇华兴等^[24]利用热剪切作用破坏 XLPE 中的交联键,将 XLPE 再生料、HDPE 和乙烯-醋酸乙烯共聚物共混并辐照,发现再生料的有效分子链链段再次交联,与辐照前相比,辐照后共混材料的机械性

能得到显著提高。Tokuda 等^[25]通过热剪切作用使 XLPE 分子量降低,得到凝胶含量为 1% ~ 40% (质量分数)、熔体流速为 0.1 ~ 30 g/10 min 的再生料,并且可以通过模压和挤出成型。

热剪切塑化回收法的工艺设备简单,经济效益高,但会导致 XLPE 分子链和交联键的无规则断裂,使回收料重塑加工后所得制品的性能不稳定,从而影响产品的质量。

1.4 超临界流体处理回收法

超临界流体处理回收法利用黏度低、扩散速度快的超临界流体使 XLPE 的交联键选择性断裂,恢复其塑性流动,以此制备理想的解交联产品^[26]。例如,超临界水主要针对分子链上含有酯基、酰胺基、醚基等极性基团的塑料进行分解。

Watanabe 等^[27]采用超临界水破坏过氧化二异丙苯制备的 XLPE 的交联键,使其选择性断裂,进而转化为线性 PE,然后将其作为热塑性树脂再利用。Goto 等^[28-29]在单螺杆挤出机回收硅烷 XLPE 的连续加工工艺中,采用超临界乙醇和水使硅烷键选择性断裂,以此破坏交联结构,得到的再生料仍能进行交联反应,并且其理化性能与纯 PE 相当。Kwon 等^[30]使用超临界流体技术对 XLPE 进行解交联,然后加入交联剂过氧化二异丙苯(DCP)、发泡剂偶氮二甲酰胺(ADCA)对解交联的 XLPE 废料进行二次交联、发泡,制得的发泡材料与 LDPE 制成的发泡材料相比,具有更高的凝胶含量和更小的泡孔直径。

超临界流体处理回收法可以选择性地对回收料进行解交联,但高温高压的加工工艺导致设备成本和运行成本较高,难以实现规模化应用。

1.5 超声波辅助挤出回收法

超声波辅助挤出回收法利用超声波产生的高频伸缩应力破坏分子链体形结构中键能较低的部分,从而达到解交联的目的^[31]。

Isayev 等^[32]开发了一种超声波辅助单螺杆挤出机解除交联 HDPE(XHDPE)化学交联网络的环保工艺,研究结果显示 XHDPE 的凝胶率和交联密度随超声振幅的增大而减小。之后,该课题组进一步利用超声波辅助单螺杆挤出和双螺杆挤出,对比了加工交联 HDPE 和交联 LDPE 之间的差异,发现在不破坏聚合物主链的情况下,交联 LDPE 的解交联过程相比交联 HDPE 更为困难^[33]。

超声波辅助挤出回收法的解交联效果较好,但是生产效率低,而且分子主链极容易断裂,难于产业

化推广。

总体而言,虽然上述几种方法均能实现 XLPE 的回收,但是存在可控性差、工艺复杂、成本高和制品性能不稳定等缺陷,使其在实际应用中受到不同程度的限制。因此,找到一种能够弥补上述不足并且适用于实际生产的回收方法是实现 XLPE 产业长足发展的关键。

近年来,可逆交联高分子制备技术得到了快速发展,该技术将可逆的动态化学键引入聚合物,实现聚合物分子链的三维网状结构和线性结构之间的动态转换,使化学交联的高分子材料既具有优异的理化性能,又具备理想的热塑加工性,以期从根本上解决化学交联料的回收问题。

2 可逆交联高分子的研究现状

21 世纪初,Lehn^[34]提出了“dynamer”的概念,其核心理念是利用动态共价键对聚合物分子链实施化学交联,通过动态共价键的交换和重组赋予交联聚合物热塑流动性。该研究制备了超分子聚合物以及基于亚胺键和酰胺键的动态共价聚合物,但在动态共价聚合物网络的宏观动态物理特性方面未进行深入研究。

2017 年,郑宁等^[35]在形状记忆聚合物的研究中发现,基于动态共价键的形状记忆聚合物的网络塑性具有很强的通用性和实用性,因此提出了“热适性形状记忆聚合物”(thermadapt shape memory polymer)的概念。

2010 年,Bowman 团队为了突出动态共价交联网络的重要性,提出了“共价可适应网络”(covalent adaptable network, CAN)的概念^[36],CAN 既具备普通交联网络的特点,又能够在外物理场的刺激下实现共价键的平衡转换或完全解离,从而表现出可重塑性。目前,研究者已发现很多普适性的适于构筑 CAN 的动态共价键反应,例如 Diels-Alder(DA)反应^[37]、卡宾二聚反应^[38]、硅氧烷平衡^[39]和烯烃复分解反应^[40]等。

2011 年,Leibler 课题组发现部分动态交联网络聚合物具有与玻璃类似的流变特性,提出了“vitri-mer”的概念^[41],同时发现正是这一特性使动态交联网络聚合物可以像玻璃一样被重复加工,清华大学张希院士将其翻译为“类玻璃高分子”^[42]。经过多年的发展,vitri-mer 已经从最初的环氧-羧酸体系^[41]拓展到亚胺^[43]和乙烯基-氨基甲酸酯^[44]等体系。

近年来,动态交联网络聚合物的研究日益增多,研究者从不同的角度研究阐释动态交联网络聚合物的特性,这有助于人们深入理解各种动态交联网络聚合物的宏观特性。常见的动态共价键反应有两类^[45]:一类是解离型反应,即在外物理场的刺激下特定化学键完全解离(图 1(a)),例如 Diels-Alder 反应、可逆亲核加成和卡宾裂解等反应;另一类是缔合交换型反应,即在外物理场的刺激下特定化学键不断缔合交换,进而动态断开、生成(图 1(b)),例如酯交换反应、转氨基化反应和烷基交换反应等。由于上述两类反应中共价键的动态响应过程不完全一致,因此动态共价键对分子链热运动的影响机理也不尽相同。正是由于特定共价键可以引发分子链网络拓扑结构的动态响应,动态交联网络聚合物才具备可回收性。

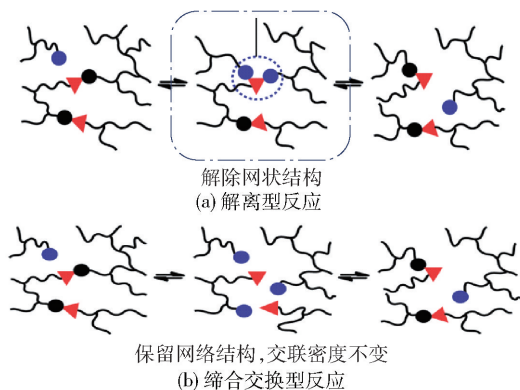


图 1 动态共价键的反应机制^[45]

Fig. 1 Reaction mechanisms of dynamic covalent bonds^[45]

2.1 解离型反应

利用解离型反应制备的动态交联网络聚合物在受到外物理场的刺激时,动态化学键完全解离,三维网络结构完全解除,交联密度降低,聚合物体系的黏度骤降,材料表现出热塑性聚合物的性质;在无外物理场刺激时,解离的化学键恢复,分子链重构三维网络结构,材料表现出热固性聚合物的性质。除了利用温度场实现化学键的动态响应外,还可以通过引入功能材料制备特定物理场(如光、电和 pH 值等)刺激响应的动态交联网络聚合物。

Luo 等^[46]以不同化学结构的含呋喃芳香族聚酰胺和双马来酰亚胺为原料,基于 Diels-Alder 反应制备了热刺激响应的交联网络聚合物,在 130 ℃ 下该聚合物的分子链交联结构被解除,所得材料的回收率达 80%。Jiang 等^[47]开发了一种对紫外光敏感的新型含蒽液晶聚合物网络(LCN),在不同波长的

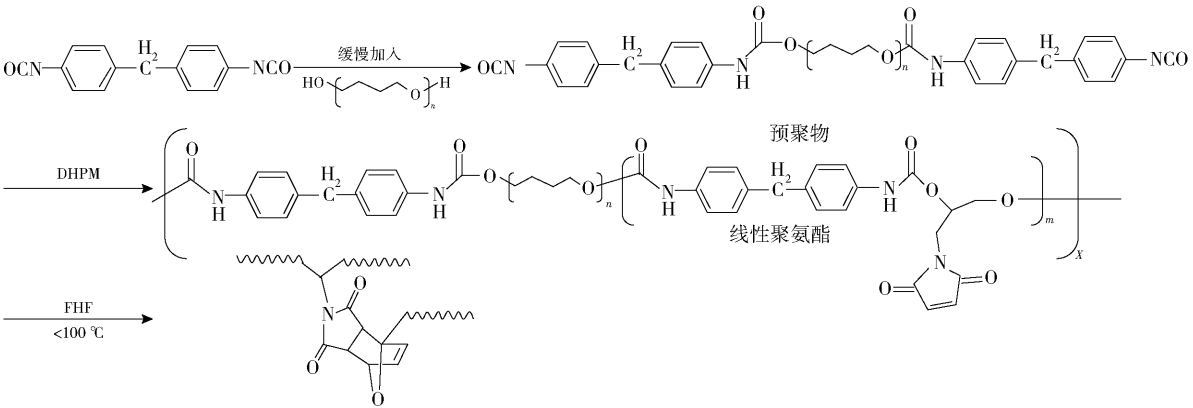
紫外线照射下蒽基发生二聚和解二聚反应,实现交联域和解交联域的可控分布,此外,作者还验证了有序-无序相变引起的光能驱动行为。Zheng 等^[48]通过苯二甲酸、间二甲苯二胺和三(2-氨基乙基)胺的缩聚反应制备了多刺激响应的苯胺三聚体(ACAT)-vitriimer,研究表明引入的 ACAT 使其具备独特的光热效应以及优异的焊接性和可回收性。

曾艳丽等^[49]优化了 CH_3N_3 等物质的单重态和三重态解离过程中交叉点的几何构型,采用电子密度拓扑分析法计算了交叉点的拓扑性质,研究结果表明,在 N(1)-N(2)、N(2)-N(3) 和 N(3)-C(4) 这 3 种构型中,N(2)-N(3) 是解离反应中最容易断裂的化学键。周敏等^[50]利用紫外光解离法在分析池中添加适量的碰撞气体,并采用 193 nm 波长的紫外光照射分析池,与不添加碰撞气体相比,添加碰撞气体提高了母体离子的裂解率;与碰撞辅助解离法相比,获得了更加丰富的离子碎片。

Chen 等^[51]通过 Diels-Alder 反应开发了一种透明有机聚合物材料,该材料在温和条件下不需要催化剂即可实现自愈,并且在常温下机械性能良好。Fu 等^[52]基于 Diels-Alder 反应,使用酸化多壁碳纳米管(aCNTs)作为导体,设计并合成了具有高热稳定性和高静态耗散能力的聚氨酯(PU)膜(PU-DA-CNT),发现当 CNT 的质量分数保持在 2%~5% 之间时,合成的 PU-DA-CNT 具有优异的热稳定性。Yu 等^[53]利用马来酰亚胺侧基和含氨基酯键的呋喃交联剂之间的 Diels-Alder 反应形成可逆交联共价键,并将其引入刚性-柔性分段 PU 中,获得具有高刚度、高强度、高韧性以及良好耐溶剂性和耐热性的可逆交联 PU,图 2 为含 DA 反应侧基的 PU 合成路径。

Li 等^[54]基于 Diels-Alder 反应制备了一种新型氧化石墨烯/聚氨酯(GO/PU)复合材料,该材料具有较强的机械性能和优异的热自愈能力,实验结果表明,与纯 PU 相比,加入 0.1% (质量分数) GO 后 GO/PU 复合材料的拉伸模量提高了 1 倍,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 367% 和 210%。Luo 等^[55]利用 Diels-Alder 反应使呋喃聚酰胺与双马来酰亚胺发生交联,制备了可回收的交联材料,实验结果表明,当呋喃与马来酰亚胺基团的物质的量之比 ≤ 0.1 时,交联样品具有良好的可回收性;当二者的物质的量之比 ≥ 0.2 时,交联样品的交联密度较高,强度降低至初始值的 80% 左右。

Heo 等^[56]基于 Diels-Alder 反应,通过蒽和马



DHPM: N-(2,3-二羟丙基) 马来酰亚胺; FHF: 1,6-六亚甲基双(2-咪唑甲氨基甲酸酯)。
图 2 含 DA 反应侧基的 PU 的合成^[53]

Fig. 2 Synthesis of PU containing DA reaction side groups^[53]

来酰亚胺反应生成预交联单体 (HTDA), 并分别对其进行本体自聚和碳纤维增强, 所得两种材料的自愈合效率分别达到 94% 和 69%, 本体自聚的材料在 240 °C 以上具有一定的稳定性, HTDA 的合成路线如图 3 所示。Yang 等^[57] 利用甲基- α -D-吡喃葡萄糖苷 (MGP)、六亚甲基二异氰酸酯三聚体 (HDI) 和聚

乙二醇 (PEG) 之间的反应, 制备了具有动态交联网络结构的 MGP 聚氨酯 (MGP-PU), 并对比了 MGP-PU 和 PU 的分子链网络分别暴露在 CO₂/H₂O 混合物和空气中的自愈过程, 结果表明 MGP-PU 能够在空气中进行自修复。

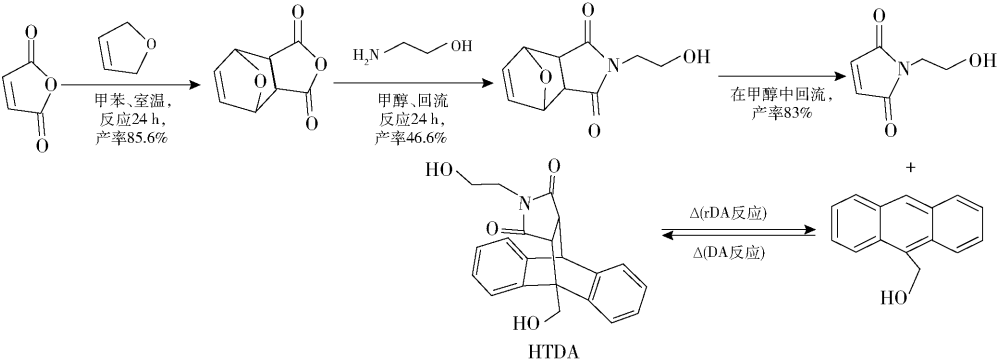


图 3 HTDA 的合成路线^[56]

Fig. 3 Synthetic route for HTDA^[56]

牛慧课题组^[58-60] 报道了一种基于咪唑/马来酰亚胺解离反应的热可逆交联聚合物, 该聚合物具有良好的可塑性和可回收性。刘丽英等^[61] 在此基础上利用催化剂引发乙烯/6-咪唑-1-己烯共聚合, 得到侧基含有咪唑取代基的 PE, 然后以 1,6-二马来酰亚胺基己烷为交联剂, 基于 Diels-Alder 反应制备了热可逆交联 PE (reversible cross-linked polyethylene, RvXLPE), 并通过实验验证了其可重复加工性。陈靖泽^[62] 利用双环戊二烯二甲酸与环氧 PE 的可逆交联反应制备了可重复加工的 RvXLPE, 有效改善了普通 PE 的机械性能和热性能, 并采用模压法验证了其可重塑性。通常, 制备 RvXLPE 的方法是利用可逆化学键形成动态网状拓扑结构, 使其在

特定条件下实现分子链线性结构与三维网状结构之间的动态转换, 但是 PE 分子链上缺少可反应的官能团, 并且具有耗时长、能耗高、副产物多等缺陷, 导致 RvXLPE 尚未实现产业化应用。

总体而言, 利用解离型动态化学键制备的交联网络拓扑结构在外物理场刺激下的动态响应过程比较明晰, 聚合物分子链热运动的机理也较为明确。当动态化学键解离时, 受熔体内自由体积的限制, 呈线性结构的分子链的运动主要以分段位移为主; 当动态化学键重新生成时, 呈三维网状结构的分子链几乎丧失热运动能力。

2.2 缔合交换型反应

事实上, 并不是所有的动态化学键都只存在交

联和解交联两种状态,部分动态化学键形成的交联网络拓扑结构在外物理场的刺激下处于解除和重构的动态交换状态,例如酯交换动态共价键形成的分子链网状结构,利用此类共价键制备的动态交联网络聚合物的分子链热运动更为复杂。

Montarnal 等^[41]以醋酸锌为催化剂,按照羧基与环氧基团的物质的量之比为 1:1,使双酚 A 二缩水甘油醚、脂肪二羧酸与三羧酸反应,首次基于酯交换反应制备了动态交联网络聚合物,并利用区分玻璃态和橡胶态的玻璃化转变温度(T_g)和描述交联网络结构重排的拓扑结构转变温度(材料黏度为 10^{12} Pa·s 时的温度, T_v)来描述其黏温特性。Fortman 等^[63]在无催化剂的条件下使六元环状碳酸酯和多胺反应,制备了多羟基 PU,其拉伸性能与热固性聚合物相当。有学者认为,对于基于缔合交换型反应制备的动态交联网络聚合物,在一定范围内温度越高,动态化学键的交换速率越快^[64]。Montarnal 等^[41]认为此类聚合物黏度降低的主要原因是动态

网络拓扑结构的重排,并且黏度降低的速率和拓扑结构的重排速率呈正比,但交联网络拓扑结构自始至终都不会被完全破坏。周立生等^[65]的研究表明,由于 vitrimer 材料的分子结构中存在共价适应网络,其黏度随着温度的升高呈现平缓下降的趋势。

Altuna 等^[66]将环氧化大豆油(ESO)与柠檬酸(CA)水溶液交联,CA 在水中解离产生的质子作为催化剂,生成均匀透明的聚合物网络,该网络可在热驱动下表现出应力松弛和自愈的特性。Denissen 等^[44]报道了一种基于乙烯基 PU 转氨反应的 vitrimer,图 4 为乙烯基 PU 的转氨反应示意图,在适宜的温度下使乙烯基 PU 发生转氨基反应,然后通过环己烷-二甲醇-双乙酰乙酸酯、间二甲苯二胺和三(2-氨基乙基)胺的本体聚合,得到 T_g 高于 80 °C 的聚(乙烯基氨基甲酸酯)网络,该材料的松弛时间从 130 °C 的 550 s 缩短至 170 °C 的 85 s,连续循环研磨、压缩成型 4 次后几乎不会产生显著的机械或化学降解。

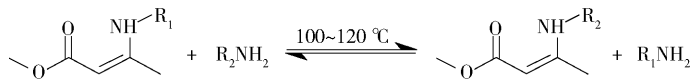


图 4 乙烯基 PU 的转氨反应^[44]

Fig. 4 Transamination reaction of vinylogous PU^[44]

Romano 等^[67]利用 DNA 序列不同功能单元间的相互结合,设计并合成了具有自我修复和应力释放特性的凝胶网络(DNA-vitrimer)。Hao 等^[68]利用 Zn^{2+} 作为催化剂,通过改性硫酸盐木质素(L-COOH)和聚(乙二醇)二缩水甘油醚(PEG-环氧树脂)的固化反应,制得一种可修复且易去除的涂层。Obadia 等^[69]将聚(1,2,3-三唑)烷基化后与一系列双功能交联剂进行交联,制得离子含量较高的离子传导 vitrimer。张宏^[70]制备了环氧树脂 vitrimer,通过实验发现随着温度的上升,其酯交换反应速率加快,材料的自愈性能提高,可塑性增强;当温度低于 T_v 时,认为酯交换反应由于反应速度过慢而不再发生。Brutman 等^[71]开发了一种在 140 °C 下特征松弛时间小于 50 s 的聚乳酸 vitrimer,断裂的聚乳酸 vitrimer 在压缩自愈后的最佳断裂伸长率、拉伸强度和拉伸模量分别是自愈前样品的 67%、102% 和 133%。Huang 等^[72]将一种新型的 C—N 烷基转移反应引入弹性体复合材料的界面中,并采用机械复合和热压法制备了力学性能良好的复合材料,C—N 烷基转移反应使该复合材料在高温下具有较好的延

展性和可重塑加工性。

Snyder 等^[73]通过碳转移交换反应开发了羟基功能化的聚碳酸酯(PC)-vitrimer,其合成反应如图 5 所示,PC-vitrimer 形成的聚合物网络具有极强的可修复性和优异的耐久性。Han 等^[74]将两种超支化环氧树脂预聚物与丁二酸酐反应,在无催化剂的条件下制备了具有快速应力松弛和优异自愈性能的环氧 vitrimer,通过对比不同样品在相同位置处的裂纹自愈情况,发现所制备的超支化环氧 vitrimer 能够更快地修复裂纹。Du 等^[75]提出了一种基于紫外光诱导二硫键交换反应的可逆表面功能化和图案化方法,其交换反应如图 6 所示,该方法可用于擦除或修改现有表面图案,从而开发“智能”的多功能表面。

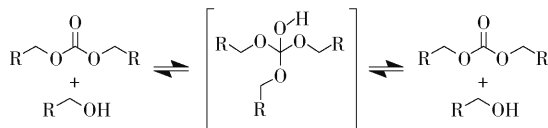


图 5 PC-vitrimer 的合成^[73]

Fig. 5 Synthesis of the PC-vitrimer^[73]

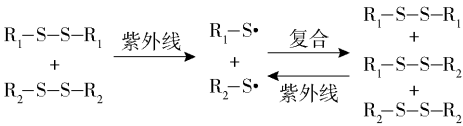


图 6 紫外光诱导的二硫键交换反应^[75]

Fig. 6 UV-induced disulfide bond exchange reactions^[75]

Röttger 等^[76]基于硼酸酯的交换反应,使带有马来酸酐的苯硼酸酯和 PE 在无催化剂下反应,制备了 PE-vitrimer,首次得到 RvXLPE,有效提高了 PE 的耐热和耐蠕变等性能;此外,作者还对聚甲基丙烯酸甲酯-vitrimer(PMMA-vitrimer)和 HDPE-vitrimer 进行了黏附试验,结果如图 7(a)所示,PMMA-vitrimer 双搭接接头样品在接触 10 min 时表现为黏合失效,在接触 20 min 时表现为整体失效;对结果进行分析可知:vitrimer 之间的交换反应会在界面处形成共价桥,以此进一步增加黏附力,如图 7(b)所示,当接触时间为 20 min 时 vitrimer 聚合物之间的附着力超过 PMMA 之间的附着力,导致 PMMA 整体断裂。Caffy 等^[77]将带有氮氧自由基的苯硼酸酯和 HDPE 混合,通过一步法制备了 PE-vitrimer,并在接近 200 ℃ 下验证了其重塑加工性,但是在 200 ℃ 以上

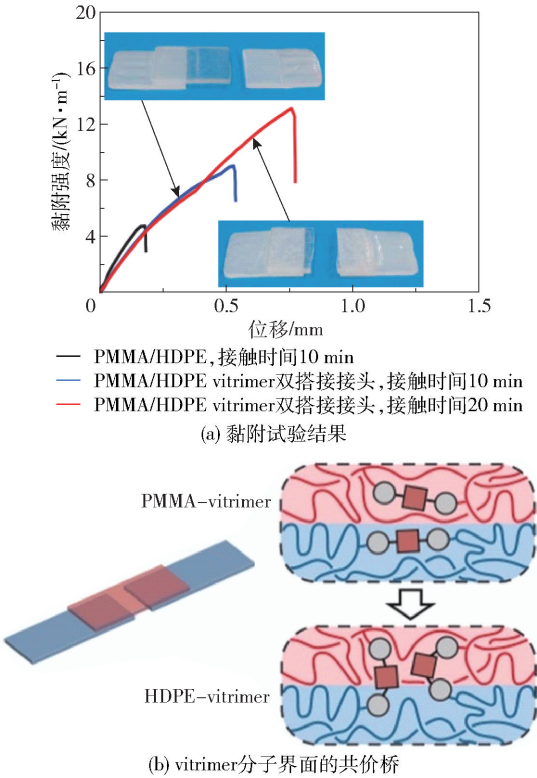


图 7 黏附试验结果及 vitrimer 分子界面的共价桥^[76]

Fig. 7 Adhesion test results and covalent bridges at the vitrimer molecule interface^[76]

热不稳定的烷氧基胺键易完全解离,从而丧失了 PE 分子链间的动态共价键,因此重塑加工的温度窗口极窄。Tretbar 等^[78]设计了硅醚复分解反应,并在催化剂的作用下应用于乙烯-乙醇共聚物,制备了具有优异热稳定性的 vitrimer,该材料可在 150 ℃ 实现模压重塑成型。

对于基于缔合交换型共价键形成的动态交联网络,随着温度升高,化学键的完全解离是不可避免的,例如酯键在高于 250 ℃ 时会逐步解离,这也是聚合物材料热降解的原因之一。因此,理论上缔合交换型动态化学键随外物理场强度的变化会逐次出现“稳定存在—动态交换—完全解离”这 3 个响应阶段,各响应阶段的动态共价键对交联网络拓扑结构和分子链热运动的作用机理不尽相同,有待进一步深入研究。

3 总结与展望

目前,以 XLPE 为代表的交联废旧料的回收方法均存在着不可避免的局限性,例如,粉末化填料回收法中 XLPE 的添加量受限,其最终制品与热剪切塑化回收法所得的重塑制品均有性能不稳定的缺陷;超临界流体处理回收法的工艺复杂,成本较高;超声波辅助挤出回收法的生产效率低,难以实现产业化推广等。而 RvXLPE 的研究尚处于实验室阶段,距离产业化应用仍较远。因此,开发交联 PE 废旧料回收的新技术势在必行。

近年来可逆交联技术的快速发展为解决交联高分子的回收问题提供了一种可行性方案。目前,以聚烯烃为代表的可逆交联技术的研究主要集中在呋喃-双马来酰亚胺的 DA 体系和 vitrimer 聚合物的制备方面。但是呋喃-马来酰亚胺体系的反应须在溶剂中进行,借助紫外光引发,且硫醇气味大,难以实现大规模工业应用;而 vitrimer 聚合物在很大程度上依赖化学键的反应速度,因此需要长时间的热处理,同时会牺牲材料的力学性能^[58]。

针对上述问题,今后交联 PE 回收的发展方向为:(1)开发以 XLPE 为代表的不可逆交联料的回收方法。例如,在保证制品性能的前提下研发 XLPE 粉末填充量高于 50% 的填料回收技术;更新超临界流体处理回收法和超声波辅助挤出回收法的设备和技术,使得设备成本和回收率能够被市场所接受;(2)研究 RvXLPE 新的制备方法并着力推广其产业化应用。在保证产量及安全的前提下缩减反应时

间、降低能耗以及减少副产物的生成;(3)开发工艺简单、易于实现工业化生产的热可逆交联技术,以便获得兼具优良理化性能和经济性的热可逆交联高分子材料。

参考文献:

- [1] 聂颖. 交联聚乙烯的生产应用及发展前景[J]. 化工科技市场, 2007, 30(3): 30-35.
NIE Y. Production, application and development prospect of crosslinked polyethylene[J]. Chemical Technology Market, 2007, 30(3): 30-35. (in Chinese)
- [2] 胡彪, 吴贺君, 卢灿辉. 废弃交联聚乙烯回收利用研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(9): 1-5.
HU B, WU H J, LU C H. Reclamation of waste cross-linked polyethylene[J]. China Plastics, 2015, 29(9): 1-5. (in Chinese)
- [3] 刘丽英. 热可逆交联聚乙烯的制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
LIU L Y. Preparation and properties of thermo-reversible cross-linked polyethylene[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021. (in Chinese)
- [4] 168 报告网. 市场研究报告: 2021 年全球交联聚乙烯泡沫市场现状分析报告[EB/OL]. [2022-01-19]. https://www.360kuai.com/pc/9657080160514d279?cota=3&kuai_so=1&sign=360_57c3bbd1&refer_scene=so_1.
168 report network. Market research report: analysis report on the current state of the global crosslinked polyethylene foam market in 2021 [EB/OL]. [2022-01-19]. https://www.360kuai.com/pc/9657080160514d279?cota=3&kuai_so=1&sign=360_57c3bbd1&refer_scene=so_1. (in Chinese)
- [5] 李懿轩, 李天奇, 陆星远, 等. 可逆交联聚合物材料: 修复、循环利用与降解[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 39-51.
LI Y X, LI T Q, LU X Y, et al. Reversibly cross-linked polymeric materials: healing, recycling and degradation[J]. Materials China, 2022, 41(1): 39-51. (in Chinese)
- [6] XU X, WANG Q, KONG X, et al. Pan mill type equipment designed for polymer stress reactions: theoretical analysis of structure and milling process of equipment[J]. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 1996, 25(3): 152-158.
- [7] SUN F S, YANG S Q, WANG Q. Selective decomposition process and mechanism of Si—O—Si cross-linking bonds in silane cross-linked polyethylene by solid-state shear milling[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2020, 59(28): 12896-12905.
- [8] WU H J, LIANG M, LU C H. Morphological and structural development of recycled crosslinked polyethylene during solid-state mechanochemical milling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(1): 257-264.
- [9] 李万庆, 卢灿辉, 梁梅. 废弃交联 PE 的力化学再生及其与 PE-HD 共混物性能的研究[J]. 中国塑料, 2009, 23(1): 95-98.
LI W Q, LU C H, LIANG M. Reclamation of waste cross-linked polyethylene by mechanochemical milling and properties of PE-XL/PE-HD blends[J]. China Plastics, 2009, 23(1): 95-98. (in Chinese)
- [10] 卢灿辉, 张新星, 梁梅. 难回收废弃交联高分子材料再生利用新技术[J]. 国外塑料, 2008, 26(2): 66-69.
LU C H, ZHANG X X, LIANG M. New technology of recycling and utilization of waste cross-linked polymer materials that are difficult to recycle[J]. World Plastics, 2008, 26(2): 66-69. (in Chinese)
- [11] 高宇. 废弃线缆绝缘料交联聚乙烯制备护墙板的再利用工艺探索[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2021.
GAO Y. Exploration on the reuse technology of waste cable insulation material crosslinked polyethylene for wall-board preparation[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2021. (in Chinese)
- [12] SUN F S, BAI S B, WANG Q. Structures and properties of waste silicone cross-linked polyethylene de-cross-linked selectively by solid-state shear mechanochemical technology[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2019, 25(2): 149-158.
- [13] 冯佳冰, 陈英红, 白时兵. 固相剪切碾磨制备 HDPE/WTR 共混体系的结构与性能[J]. 塑料, 2015, 44(4): 32-36.
FENG J B, CHEN Y H, BAI S B. Structure and properties of HDPE/WTR blend prepared through solid state shear milling method[J]. Plastics, 2015, 44(4): 32-36. (in Chinese)
- [14] 薛周航, 李庆业, 张伟, 等. 熔融沉积成型用聚乙烯/膨胀石墨导热复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(9): 88-96.
XUE Z H, LI Q Y, ZHANG W, et al. Preparation and properties of thermal conductive polyethylene/expanded graphite composites for fused deposition modeling[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(9): 88-96. (in Chinese)
- [15] 吴贺君, 董知韵, 卢灿辉, 等. 固相剪切碾磨对 Al/低

- 密度聚乙烯导热复合材料结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(3): 530 – 539.
- WU H J, DONG Z Y, LU C H, et al. Effect of solid-state shear milling on the structures and properties of thermally conductive Al/LLDPE composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2017, 34(3): 530 – 539. (in Chinese)
- [16] 江俊, 李怡俊, 杨双桥. 固相剪切碾磨加工回收利用废弃人工草坪[J]. 塑料, 2020, 49(6): 74 – 78, 147.
- JIANG J, LI Y J, YANG S Q. Recycling waste artificial turf by solid state shear milling technology[J]. *Plastics*, 2020, 49(6): 74 – 78, 147. (in Chinese)
- [17] LINDQVIST K, ANDERSSON M, BOSS A, et al. Thermal and mechanical properties of blends containing PP and recycled XLPE cable waste[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2019, 27(2): 386 – 394.
- [18] 陆露, 高宇, 郭川东, 等. 废弃 XLPE 增强 HDPE 的力学和摩擦性能研究[J]. 润滑与密封, 2021, 46(10): 113 – 118.
- LU L, GAO Y, GUO C D, et al. Mechanical and frictional properties of high density polyethylene reinforced by waste crosslinked polyethylene [J]. *Lubrication Engineering*, 2021, 46(10): 113 – 118. (in Chinese)
- [19] 高宇, 郭川东, 黄光竟, 等. Nano-CaCO₃/废弃 XLPE/HDPE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(12): 40 – 44, 100.
- GAO Y, GUO C D, HUANG G J, et al. Study on friction and wear properties of nano-CaCO₃/waste XLPE/HDPE composites[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(12): 40 – 44, 100. (in Chinese)
- [20] ZÉHIL G P, ASSAAD J J. Feasibility of concrete mixtures containing cross-linked polyethylene waste materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 226: 1 – 10.
- [21] NAVRATIL J, MANAS M, MIZERA A, et al. Recycling of irradiated high-density polyethylene [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, 106: 68 – 72.
- [22] 岂林霞. 交联聚乙烯回收粉料填充高密度聚乙烯加工性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- QI L X. Research on processibility of recycled crosslinked polyethylene powder filled high density polyethylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018. (in Chinese)
- [23] CHANDRAN N, SIVADAS A, ANUJA E V, et al. XLPE: crosslinking techniques and recycling process[M]//THOMAS J, THOMAS S, AHMAD Z, et al. Crosslinkable polyethylene. Singapore: Springer, 2021: 167 – 188.
- [24] 酆华兴, 邹从新, 姚志兰. 交联聚烯烃废料的回收和应用[J]. 塑料工业, 1991(6): 53 – 55.
- LI H X, ZOU C X, YAO Z L. Recovery and application of crosslinked polyolefin waste[J]. *China Plastics Industry*, 1991(6): 53 – 55. (in Chinese)
- [25] TOKUDA S, HORIKAWA S, NEGISHI K, et al. Thermoplasticizing technology for the recycling of crosslinked polyethylene[J]. *Furukawa Review*, 2003(23): 88 – 93.
- [26] BAEK B K, LA Y H, LEE A S, et al. Decrosslinking reaction kinetics of silane-crosslinked polyethylene in sub- and supercritical fluids [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 130: 103 – 108.
- [27] WATANABE S, KOMURA K, NAGAYA S, et al. Development of cross-linked polymer material recycling technology by supercritical water[C]//Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (Volume 2). Nagoya: IEEE, 2003: 595 – 598.
- [28] GOTO T, YAMAZAKI T, SUGETA T, et al. Selective decomposition of the siloxane bond constituting the crosslinking element of silane-crosslinked polyethylene by supercritical alcohol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(1): 144 – 151.
- [29] GOTO T, ASHIHARA S, YAMAZAKI T, et al. Continuous process for recycling silane cross-linked polyethylene using supercritical alcohol and extruders [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9): 5661 – 5666.
- [30] KWON Y J, PARK W Y, HONG S M, et al. Foaming of recycled crosslinked polyethylenes via supercritical decrosslinking reaction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S2): E21 – E27.
- [31] HUANG K, ISAYEV A I, ZHONG J. Ultrasonic decrosslinking of crosslinked high-density polyethylene: effect of screw design[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(17): 40680.
- [32] ISAYEV A I, HUANG K. Decrosslinking of crosslinked high-density polyethylene via ultrasonically aided single-screw extrusion [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54(12): 2715 – 2730.
- [33] HUANG K, ISAYEV A I. Comparison between decrosslinking of crosslinked high and low density polyethylenes via ultrasonically aided extrusion [J]. *Polymer*, 2015, 70: 290 – 306.
- [34] LEHN J M. *Dynamers: dynamic molecular and supramo-*

- lecular polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 30(8-9): 814-831.
- [35] 郑宁, 谢涛. 热适性形状记忆聚合物[J]. *高分子学报*, 2017(11): 1715-1724.
- ZHENG N, XIE T. Thermadapt shape memory polymer [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(11): 1715-1724. (in Chinese)
- [36] KLOXIN C J, SCOTT T F, ADZIMA B J, et al. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(6): 2643-2653.
- [37] CHAPELLE C, QUIENNE B, BONNWAUD C, et al. Diels-Alder-Chitosan based dissociative covalent adaptable networks [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253: 117222.
- [38] KAMPLAIN J W, BIELAWSKI C W. Dynamic covalent polymers based upon carbene dimerization [J]. *Chemical Communications*, 2006(16): 1727-1729.
- [39] 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(3): 1716-1745.
- [40] HUANG S, KONG X, XIONG Y, et al. An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 141: 110094.
- [41] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [42] 张希. 可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构[J]. *高分子学报*, 2016(6): 685-687.
- ZHANG X. Reconfigurable, easy repairable and low-temperature resistant dynamic 3D polymer structures [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016(6): 685-687. (in Chinese)
- [43] FENG Z B, YU B, HU J, et al. Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(3): 1212-1221.
- [44] DENISSEN W, RIVERO G, NICOLAÿ R, et al. Vinylogous urethane vitrimers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(16): 2451-2457.
- [45] DENISSEN W, WINNE J M, DU PREZ F E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(1): 30-38.
- [46] LUO K J, HUANG L B, WANG Y, et al. Tailoring the properties of Diels-Alder reaction crosslinked high-performance thermosets by different bismaleimides [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(3): 268-277.
- [47] JIANG Z C, XIAO Y Y, TONG X, et al. Selective de-crosslinking in liquid crystal polymer actuators for optical reconfiguration of origami and light-fueled locomotion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 131(16): 5386-5391.
- [48] ZHENG H, WANG S Q, LU C, et al. Thermal, near-infrared light, and amine solvent triple-responsive recyclable imine-type vitrimer: shape memory, accelerated photohealing/welding, and destructing behaviors [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(50): 21768-21778.
- [49] 曾艳丽, 张雪英, 孟令鹏, 等. RN_3 解离反应中交叉点构型及电子密度拓扑分析 [J]. *河北师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 31(6): 775-779.
- ZENG Y L, ZHANG X Y, MENG L P, et al. Topological properties of the intersystem crossing points for RN_3 dissociations [J]. *Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition)*, 2007, 31(6): 775-779. (in Chinese)
- [50] 周敏, 石莹莹, 李树奇, 等. 不同电荷态泛素蛋白离子的 193 nm 紫外光解离质谱 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(8): 2436-2442.
- ZHOU M, SHI Y Y, LI S Q, et al. 193 nm UV photodissociation mass spectrometry for ubiquitin ions with different charge states [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(8): 2436-2442. (in Chinese)
- [51] CHEN X X, DAM M A, ONO K, et al. A thermally remendable cross-linked polymeric material [J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [52] FU G, YUAN L, LIANG G, et al. Heat-resistant polyurethane films with great electrostatic dissipation capacity and very high thermally reversible self-healing efficiency based on multi-furan and liquid multi-maleimide polymers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(11): 4232-4241.
- [53] YU S, ZHANG R C, WU Q, et al. Bio-inspired high-performance and recyclable cross-linked polymers [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(35): 4912-4917.
- [54] LI J, ZHANG G, DENG L, et al. In situ polymerization of mechanically reinforced, thermally healable graphene oxide/polyurethane composites based on Diels-Alder chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014,

- 2(48): 20642 – 20649.
- [55] LUO K J, LI J, DUAN G Y, et al. Comb-shaped aromatic polyamide cross-linked by Diels – Alder chemistry: towards recyclable and high-performance thermosets [J]. *Polymer*, 2018, 142: 33 – 42.
- [56] HEO Y, MALAKOOTI M H, SODANO H A. Self-healing polymers and composites for extreme environments [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44): 17403 – 17411.
- [57] YANG Y, URBAN M W. Self-repairable polyurethane networks by atmospheric carbon dioxide and water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126(45): 12338 – 12343.
- [58] 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(36): 5851 – 5860.
- [59] HE Z K, NIU H, LIU L Y, et al. Elastomeric polyolefin vitrimer: dynamic imine bond cross-linked ethylene/propylene copolymer [J]. *Polymer*, 2021, 229: 124015.
- [60] HE Z K, NIU H, ZHENG N, et al. Poly (ethylene-co-propylene)/poly (ethylene glycol) elastomeric hydrogels with thermoreversibly cross-linked networks [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(35): 4789 – 4800.
- [61] 刘丽英, 牛慧. 基于 Diels – Alder 反应的热可逆交联聚乙烯的合成 [J]. *高分子通报*, 2021(6): 114 – 121.
- LIU L Y, NIU H. Synthesis of thermoreversibly cross-linked polyethylenes based on Diels – Alder reaction [J]. *Polymer Bulletin*, 2021(6): 114 – 121. (in Chinese)
- [62] 陈靖泽. 聚烯烃共混物的热可逆交联 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- CHEN J Z. Thermally reversible crosslinking of polyolefin blends [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021. (in Chinese)
- [63] FORTMAN D J, BRUTMAN J P, CRAMER C J, et al. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44): 14019 – 14022.
- [64] SHEN T, SONG Z, CAI S, et al. Nonsteady fracture of transient networks: the case of vitrimer [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(29): e2105974118.
- [65] 周立生, 刘剑侠, 吴淑新, 等. 类玻璃高分子材料的研究进展 [J]. *材料导报*, 2020, 34(Z1): 585 – 591.
- ZHOU L S, LIU J X, WU S X, et al. Research progress of vitrimer materials [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(Z1): 585 – 591. (in Chinese)
- [66] ALTUNA F I, PETTARIN V, WILLIAMS R J J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(12): 3360 – 3366.
- [67] ROMANO F, SCIORTINO F. Switching bonds in a DNA gel: an all-DNA vitrimer [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(7): 078104.
- [68] HAO C, LIU T, ZHANG S, et al. A high-lignin-content, removable, and glycol-assisted repairable coating based on dynamic covalent bonds [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(5): 1049 – 1058.
- [69] OBADIA M M, MUDRABOYINA B P, SERGHRI A, et al. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C – N bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18): 6078 – 6083.
- [70] 张宏. 聚吡咯包裹碳纳米管掺杂 vitrimer 对于酯交换反应的影响及加入 Fe_3O_4 后在电磁屏蔽方面的作用 [D]. 上海: 华东师范大学, 2017.
- ZHANG H. Transesterification enhancement of vitrimer by polypyrrole wrapped carbon nanotube doping and its application in electromagnetic shielding with further Fe_3O_4 doping [D]. Shanghai: East China Normal University, 2017. (in Chinese)
- [71] BRUTMAN J P, DELOGADO P A, HILLMYER M A. Polylactide vitrimers [J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(7): 607 – 610.
- [72] HUANG J, ZHANG L J, TANG Z H, et al. Reprocessable and robust crosslinked elastomers via interfacial C – N transalkylation of pyridinium [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 168: 320 – 326.
- [73] SNYDER R L, FORTMAN D J, DE HOE G X, et al. Reprocessable acid-degradable polycarbonate vitrimers [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(2): 389 – 397.
- [74] HAN J R, LIU T, HAO C, et al. A catalyst-free epoxy vitrimer system based on multifunctional hyperbranched polymer [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(17): 6789 – 6799.
- [75] DU X, LI J, WELLE A, et al. Reversible and rewritable surface functionalization and patterning via photodynamic disulfide exchange [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(34): 4997 – 5001.
- [76] RÖTTGER M, DOMENECH T, VAN DER WEEGEN R, et al. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis [J]. *Science*, 2017, 356(6333): 62 – 65.

[77] CAFFY F, NICOLAY R. Transformation of polyethylene into a vitrimer by nitroxide radical coupling of a bis-dioxaborolane[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(23): 3107 – 3115.

[78] TRETBAR C A, NEAL J A, GUAN Z. Direct silyl ether metathesis for vitrimers with exceptional thermal stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(42): 16595 – 16599.

Recovery methods for cross-linked PE waste materials and progress in the study of reversible cross-linked polymers

FU ChenChao¹ ZHANG Run^{1*} XUE Ping¹ CHEN XiaoNong² JIA MingYin¹ CHEN Ke¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With the rapid development of China's national economy, irreversible cross-linked polyethylene (XLPE) is more and more widely used in daily life, but at the same time, a large number of waste materials are produced. The chemical bonds in the cross-linked structure of XLPE are hard to break, which makes the material difficult to melt when heated and challenging to recycle. As a result, the recycling rate of XLPE waste materials is low, leading to serious environmental pollution. The reversible cross-linking technology developed in recent years leads to cross-linked molecular chain structures by introducing dynamic chemical bonds into the polymer. The cross-linked structure can be broken down under a specific physical action, making the material recyclable and reprocessable. This paper reviews the traditional methods of recycling XLPE and recent progress in the study of reversible cross-linked polymers. The application of dissociation reactions and association exchange reactions in the preparation of dynamic cross-linked polymers is introduced. The advantages and limitations of different XLPE recovery methods are summarized.

Key words: cross-linked polyethylene; recovery; dynamic covalent bond; reversible cross-linking

(责任编辑:于少云)