



线性多嵌段聚合物的制备及其在塑料回收与改性中的应用

薛良基¹, 王文兵^{1,3}, 陈昶乐^{1,3*}, 司桂福^{1,2*}

1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026

2. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

3. 中国科学技术大学精准智能化学全国重点实验室, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: changle@ustc.edu.cn; signifu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2025-10-25; 接受日期: 2025-12-04; 网络版发表日期: 2026-02-12

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA0540100)、国家自然科学基金(编号: 52025031, 22301294, 22261142664)和中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(编号: YSBR-094)资助项目

摘要 随着塑料制品产量与消费量的持续攀升, 废弃塑料所带来的环境污染问题日益严峻, 已成为全球共同面临的迫切挑战. 在塑料回收过程中, 不同聚合物组分的高效分离仍是主要技术瓶颈之一. 多嵌段共聚物作为一种可诱导不同塑料相容的功能材料, 在混合塑料的高值化回收领域展现出巨大潜力, 但其广泛应用仍受限于复杂的合成工艺与结构调控难度. 本研究采用主链含烯烃双键反应位点的商用大分子单体与环烯烃单体共聚并经氢化处理, 成功制备了线性多嵌段聚合物材料. 该材料作为增容剂, 可显著改善混合塑料在机械回收过程中的分相问题, 使回收材料的拉伸韧性大幅提升. 此外, 该多嵌段聚合物也可用于调控聚烯烃表面性能, 有效增强其对水和油的阻隔能力. 本研究为混合塑料的高效资源化利用及聚烯烃材料改性提供了新的技术路径, 展现出广阔的应用前景.

关键词 塑料, 回收, 多嵌段聚合物, 增容, 改性

1 引言

塑料以其优异的化学稳定性, 良好的力学性能、低成本以及其他理想特性, 已成为现代社会中不可或缺的基础材料^[1-4]. 然而, 随着塑料制品产量与消费量的持续攀升, 塑料污染问题也日益严峻, 已成为全球亟待应对的环境挑战^[5-8]. 为缓解这一难题, 研究人员已开发出多种化学回收与机械回收策略. 在化学回收过程中, 聚合物可通过降解转化为低聚物或单体, 进而

实现资源的闭环循环利用^[9-14]. 相比之下, 机械回收虽然操作简便、成本较低, 但在处理组分复杂的混合塑料废弃物时仍面临有效分离困难的技术瓶颈^[15-19]. 特别值得关注的是, 聚烯烃类材料约占全球塑料总产量的50%, 其非极性的特性也限制了其使用以及回收^[20-22].

开发聚合物共混物“相容”方法以使大量原本无法使用的塑料废物得以回收再利用引起众多科研工作者的关注, 其中, 相容的共混物特指界面张力和区域尺寸

引用格式: Xue L, Wang W, Chen C, Si G. Synthesis of linear multi-block copolymers and their application in plastic recycling and modification. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 972-979, doi: [10.1360/SSC-2025-0278](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0278)

的降低, 以及界面黏附力的增加, 从而使得聚合物共混物机械性能得以改善^[23,24]. 近期, 陆续有研究报道了在混合体系中添加动态交联剂, 以激活混合聚合物链段间的相互作用, 进而通过动态形成接枝多嵌段共聚物实现有效相容^[25-27]. 多嵌段共聚物亦可作为高效增容剂, 凭借其多重复合结构多次跨越两相界面, 起到“缝合”分散相域的作用, 从而提升共混体系的稳定性^[28-30].

近年来, 多嵌段聚合物增容策略在混合塑料的机械回收领域受到广泛关注, 然而, 该领域的实际进展仍较为有限, 主要归因于难以高效合成结构明确的多类型多嵌段共聚物, 特别是主链中含有聚烯烃链段的线性多嵌段共聚物, 其合成挑战尤为突出. 美国康奈尔大学Coates等^[31]采用选择性烯烃聚合催化剂制备了

“聚乙烯/聚丙烯”型多嵌段共聚物, 该类多嵌段共聚物作为增容剂, 能够将商业化的聚乙烯与聚丙烯进行有效黏结, 解决了混合产品机械性能差的问题(图1a). 近期, 中国科学院上海有机化学研究所高彦山/唐勇团队^[32,33]使用配位链转移聚合, 通过乙烯均聚、乙烯与1-辛烯共聚和酰氯淬灭聚合反应, 成功制备得到了一系列高纯度的链末端为反应性官能团的聚乙烯、乙烯/辛烯共聚物以及线性多嵌段聚合物(图1b). 此系列制备多嵌段的聚合方法均十分具有挑战性和创新性, 主要是基于配位聚合中的调控策略而实现嵌段聚合物的高效制备, 但是并未涉及含极性原子片段聚合物的引入. 基于我们前期发展的“聚合联用”以及“原位增容”策略, 制备了一系列线性多嵌段共聚物, 并探讨了其在塑料混合回收中的应用(图1c)^[34,35]. 同时, 在多嵌

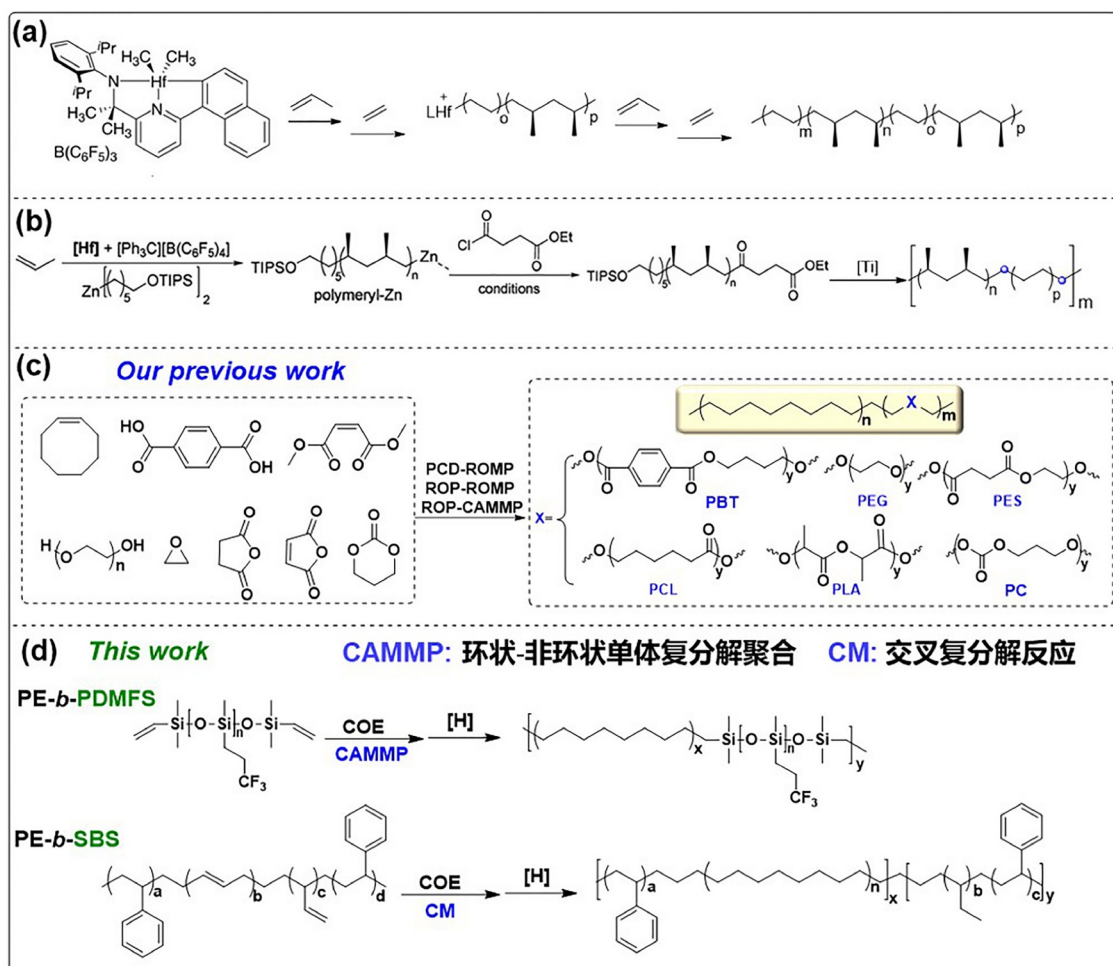


图 1 (网络版彩图) (a~d) 多嵌段聚合物制备代表性例子

Figure 1 (Color online) (a~d) Presents representative examples illustrating the strategies employed in the preparation of multi-block polymers.

段聚合物制备的研究中, 大多合成步骤较为繁琐且成本较高, 而使用商用大分子单体作为共聚单体的则鲜有报道, 针对这一问题, 本研究主要采用聚合物主链具有烯烃双键反应位点的商用大分子单体与环烯烃单体共聚, 聚合物进一步氢化即可制备多嵌段聚合物材料(图1d), 所制备的多嵌段聚合物材料作为增容剂可显著改善混合塑料在机械回收过程中的相容性, 使回收材料的拉伸韧性显著提升. 同时也可用于调控聚烯烃表面性能, 有效增强其水、油阻隔能力.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

本实验中所用四氢呋喃、甲苯、二氯甲烷和甲醇等溶剂购自国药化学试剂公司; 环辛烯(COE)、Grubbs第二代催化剂(GII)和三(三苯基膦)氯化铑($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)购自安徽泽升科技股份有限公司(安耐吉); 氘化试剂购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 高密度聚乙烯(HDPE)和聚苯乙烯(PS)均购自中国石油化工股份有限公司独山子石化分公司(HDPE牌号: DMDA-8008H; PS牌号: GPPS-500N); 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)购自美国科腾聚合物公司(牌号: G1726); 乙烯基氟硅油(PDMFS)购自上海硅山高分子材料有限公司, 黏度1000 cp.

本实验所用仪器包括 Bruker Ascend Tm 400型核磁共振仪、体积排阻色谱仪(Agilent 1260 Infinity II GPC/SEC)、全自动差示扫描量热仪(TA DSC 204F1)、Gemini SEM 450场发射扫描电子显微镜和万能材料试验机(UTM2502).

2.2 实验方法

2.2.1 多嵌段聚合物的制备

在氮气保护下, 在150 mL反应瓶中依次加入苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS, 1 g)或乙烯基氟硅油(PDMFS 1.5 g)、环辛烯(4 mL, 30.8 mmol)和二氯甲烷(80 mL), 将反应瓶置于40℃油浴中搅拌. 再将Grubbs第二代催化剂(GII, 8.5 mg, 10 μmol)的二氯甲烷(0.5 mL)溶液快速注射到反应瓶中, 在油浴中继续搅拌反应3 h, 将整个溶液用0.5 mL的乙基乙烯醚淬灭, 并在之后搅拌5 min, 然后浓缩并沉淀到150 mL甲醇中, 过滤分离, 用无水甲醇洗涤两次即可得到白色固

体聚合物粉末. 聚合物在45℃真空干燥12 h. 通过NMR波谱进行结构表征. 聚合物氢化实验: 使用三(三苯基膦)氯化铑($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$)作为加氢反应的催化剂. 在100 mL高压釜中, 将前期制备的聚合物和催化剂在80℃下溶解在二甲苯中, 高压釜与氢气钢瓶连接, 接入氢气(2.0 MPa). 反应12 h后, 关闭氢气, 将混合物冷却至室温并倒入甲醇中析出聚合物, 过滤收集聚合物并在45℃真空干燥过夜.

2.2.2 性能测试

力学性能测试: 试样为注塑成型的哑铃形样条(长50 mm, 宽3 mm(窄处), 厚2 mm), 温度: 室温, 速度: 10 mm/min, 每个样品重复测试两次以上.

水接触角测试(WCA): 首先将聚合物制成膜, 并在接触角仪SL200B (SolonTech. Co., Ltd.)进行动态静滴法测量. 测试温度: 25℃, 精度为 $\pm 3^\circ$, 每个样品至少测量5次并取平均值.

水油接触角测试(OCA): 首先将聚合物制成膜, 使用接触角仪LAUDA Scientific GmbH (LSA-100)进行水下油接触角测量. 测试温度: 25℃, 精度为 $\pm 1^\circ$, 每个样品至少测量5次并取平均值.

扫描电子显微镜测试(SEM): 将注塑样条使用液氮进行冷断处理, 再将冷断面在拍摄载台上固定, 并进行预处理, 继而进行电镜扫描测试.

3 结果与讨论

3.1 线性多嵌段聚合物PE-*b*-SBS

3.1.1 线性多嵌段聚合物PE-*b*-SBS的制备及表征

本研究中, 我们选用商用的部分氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS, 氢化率70%)和环辛烯进行共聚实验: 在钌系复分解催化剂(Grubbs第二代催化剂)作用下, 环辛烯率先发生开环复分解聚合反应, 同时, 由于SBS材料中保留部分未反应的内双键, 聚环辛烯与SBS发生交叉复分解反应, 将SBS聚合物片段嵌入到聚环辛烯主链中, 再经过氢化反应, 即可得到主链型多嵌段聚合物PE-*b*-SBS ($M_n = 162 \text{ kg/mol}$, $D = 1.79$, $T_m = 130.8^\circ\text{C}$), 聚合物核磁共振波谱表征如图2a所示, 同时多嵌段聚合物还表现出热塑性能, 如图2b所示, 其拉伸强度达24 MPa和断裂伸长率则可达1550%.

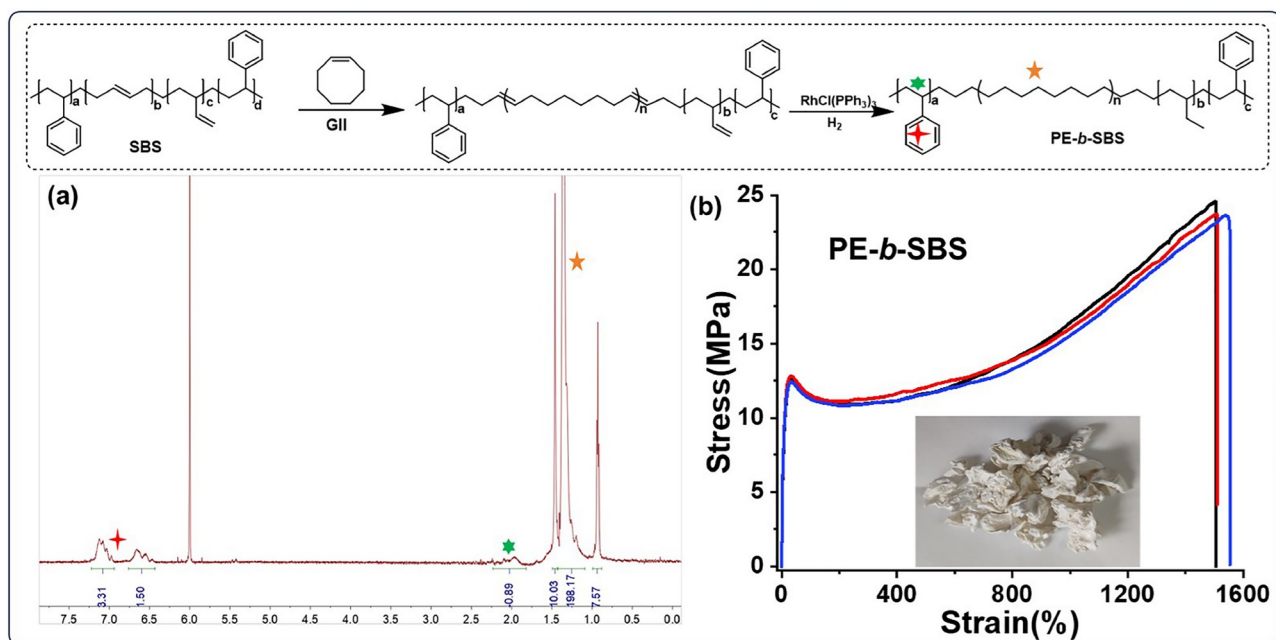


图 2 (网络版彩图)多嵌段聚合物PE-*b*-SBS制备路线及表征. (a) 聚合物核磁; (b) 聚合物应力应变曲线

Figure 2 (Color online) Preparation route and characterization of multi-block polymer PE-*b*-SBS. (a) Nuclear magnetic resonance of the polymer. (b) Stress-strain curve of the polymer.

3.1.2 线性多嵌段聚合物PE-*b*-SBS的应用

我们将制备的多嵌段聚合物作为高密度聚乙烯(HDPE)/聚苯乙烯(PS)共混物(质量比: HDPE/PS = 80:20)的增容剂进行了研究: 使用双螺杆挤出共混机在设定条件(温度: 220°C; 转速: 100 r/min; 时间: 10 min)下制备, 其中针对聚苯乙烯物料, 我们分别选用了粒料和泡沫制品进行实验. 如图3a所示, 当添加 1 wt%的多嵌段聚合物作为增容剂时, 共混物的韧性得以显著提高, 具体表现为拉伸强度和断裂伸长率的增加, 共混物的拉伸韧性提高了近40倍. 同时, 我们还测试了聚苯乙烯保温泡沫板和聚乙烯的共混回收, 多嵌段聚合物添加使得共混物的力学性能得以改善, 拉伸韧性也提高了近8倍, 如图3b所示. 为了验证多嵌段聚合物的增容效果, 我们通过扫描电子显微镜(SEM)对添加了嵌段共聚物的共混物的冷冻断裂截面进行进一步分析, 用以观察共混物断裂面的微观形态. 如图3b, c所示, 在添加1 wt%的嵌段共聚物后, 我们观察到分散相(PS)的粒径明显减小, 由添加增容剂之前的1.11 μm 减小至0.41 μm , 并在共混物样条剪切带SEM图像中发现物料两相拉伸开, 呈现条带状, 且未出现分相现象, 进一步证明其增容效果(见网络版补充材料).

3.2 线性多嵌段聚合物PE-*b*-PDMFS

3.2.1 线性多嵌段聚合物PE-*b*-PDMFS的制备及表征

本研究中, 我们还选用商用的乙烯基氟硅油(PDMFS, 黏度1000 cp)和环辛烯进行共聚实验: 在钌系复分解催化剂作用下, 由于PDMFS聚合物主链端位保留烯烃双键, 环辛烯可与PDMFS发生环状-非环单体复分解聚合反应(CAMMP), 将PDMFS聚合物片段嵌入到聚环辛烯主链中, 再经过氢化反应, 即可得到主链型多嵌段聚合物PE-*b*-PDMFS ($M_n = 86 \text{ kg/mol}$, $D = 1.59$, $T_m = 127.9^\circ\text{C}$), 聚合物核磁表征如图4a所示, 同时多嵌段聚合物还表现出热塑性能, 如图3b所示, 其拉伸强度达19.5 MPa和断裂伸长率为90%, 由于嵌段聚合物主链结构组成差异较大, 这也导致聚合物断裂伸长率较低.

3.2.2 线性多嵌段聚合物PE-*b*-PDMFS的应用

由于我们制备的PE-*b*-PDMFS多嵌段聚合物结构中包含大量的硅和氟成分以及聚烯烃片段, 氟硅元素可以显著提高材料的水油阻隔性能, 因此, 我们将所制备的线性多嵌段聚合物作为聚烯烃材料的改性添加剂进行性能评测, 使用双螺杆挤出共混机在设定条件

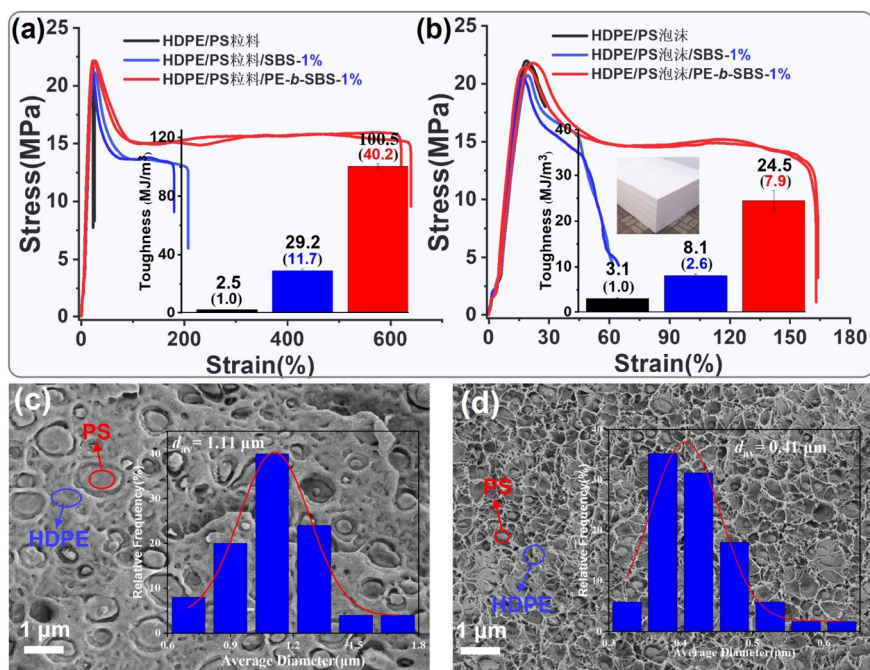


图3 (网络版彩图)线性多嵌段聚合物增容性能测试. 共混物应力应变曲线及拉伸韧性对比: (a) HDPE/PS粒料, (b) HDPE/PS泡沫. 共混物冷断面扫描电子显微镜图: (c) HDPE/PS粒料, (d) HDPE/PS粒料/PE-*b*-SBS-1%

Figure 3 (Color online) Performance test of multi-block polymer reinforcement. Stress-strain curve and tensile toughness comparison of blends: (a) HDPE/PS granular, (b) HDPE/PS foam. Scanning electron microscope image of the cold fracture surface of blend: (c) HDPE/PS granular, (d) HDPE/PS granular/PE-*b*-SBS-1%.

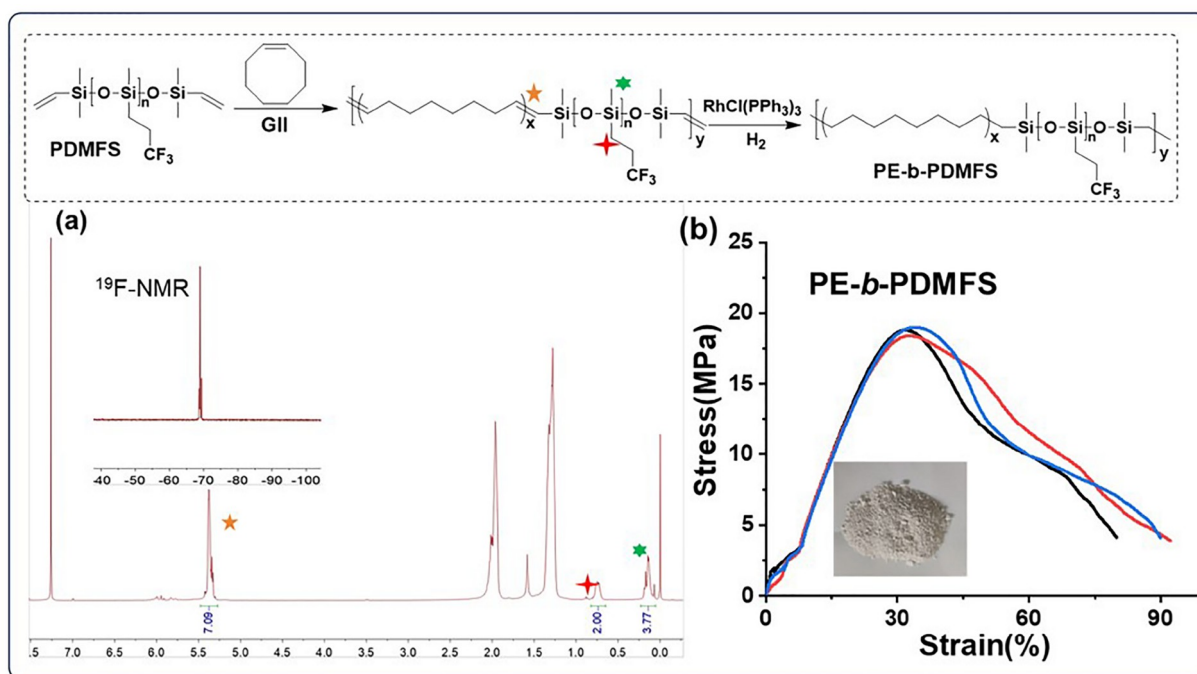


图4 (网络版彩图)多嵌段聚合物PE-*b*-PDMFS制备路线及表征. (a) 聚合物核磁. (b) 聚合物应力应变曲线

Figure 4 (Color online) Preparation route and characterization of multi-block polymer PE-*b*-PDMFS. (a) Nuclear magnetic resonance of the polymer; (b) stress-strain curve of the polymer.

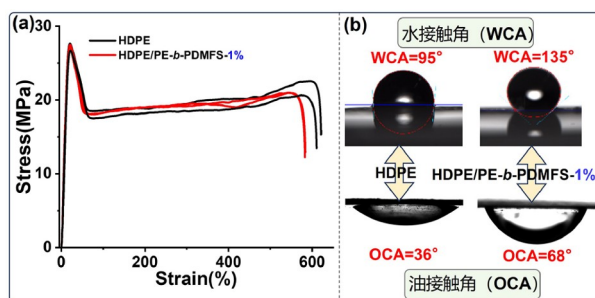


图 5 (网络版彩图)添加线性多嵌段聚合物前后的高密度聚乙烯材料性能测试结果. (a) 应力应变曲线; (b) 水接触角(WCA)和油接触角(OCA)测试结果

Figure 5 (Color online) Performance tests of high-density polyethylene materials before and after adding multi-block polymers. (a) Stress-strain curve. (b) Water contact angle (WCA) and oil contact angle (OCA) tests.

(温度: 180°C; 转速: 100 r/min; 时间: 10 min)下制备聚烯烃改性材料, 并对材料性能进行测试. 首先, 当添加 1 wt% 的多嵌段聚合物时, 并未影响材料的机械性能, 如图 5a 所示. 改性材料的水接触角(WCA)增加了近 40°, 油接触角也增加了 30° 以上, 如图 5b 所示结果显示, 添加 PE-*b*-PDMFS 多嵌段聚合物型改性剂可显著改善聚烯烃材料的表面性能, 并在 SEM 能谱中发现 F 和 Si 元素在聚合物表面均匀分布(见网络版补充材料).

4 结论

本研究进一步发展了主链型多嵌段聚合物的制备

策略, 通过复分解聚合反应高效合成了“聚烯烃-聚苯乙烯”与“聚烯烃-聚氟硅氧烷”两类主链型多嵌段聚合物, 并探索了其在混合塑料回收及聚烯烃材料改性中的应用. 结果表明, 该类多嵌段聚合物作为增容剂可显著改善混合塑料在机械回收过程中的相容性, 使回收材料的拉伸韧性提升近 40 倍. 同时, 多嵌段聚合物材料也可用于调控聚烯烃表面性能, 有效增强其水、油阻隔能力. 此外, 本研究采用的共聚单体均为含有烯烃双键反应位点的商品化大分子单体, 为高效构筑主链型多嵌段聚合物提供了便捷途径, 也为拓展多嵌段聚合物的制备与应用开辟了新思路.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Vidal F, van der Marel ER, Kerr RWF, McElroy C, Schroeder N, Mitchell C, Rosetto G, Chen TTD, Bailey RM, Hepburn C, Redgwell C, Williams CK. *Nature*, 2024, 626: 45–57
- Stathatou PM, Athanasiou CE, Realff MJ. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 32299–32308
- Korley LSTJ, McNeil AJ, Coates GW. *Acc Chem Res*, 2022, 55: 2543–2544
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- MacLeod M, Arp HPH, Tekman MB, Jahnke A. *Science*, 2021, 373: 61–65
- Clark RA, Shaver MP. *Chem Rev*, 2024, 124: 2617–2650
- Chen Y, Xia B, Zhu L, Sun X, Xu X, Xue L, Zhu X. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1027–1037 (in Chinese) [陈昱霏, 夏斌, 朱琳, 孙雪梅, 徐雪梅, 薛亮, 朱小山. 中国科学: 化学, 2024, 54: 1027–1037]
- Yang S, Li Y, Nie M, Liu X, Wang Q, Chen N, Zhang C. *Adv Mater*, 2024, 36: 2404115
- Häußler M, Eck M, Rothauer D, Mecking S. *Nature*, 2021, 590: 423–427
- Shieh P, Zhang W, Husted KEL, Kristufek SL, Xiong B, Lundberg DJ, Lem J, Veysset D, Sun Y, Nelson KA, Plata DL, Johnson JA. *Nature*,

- 2020, 583: 542–547
- 11 Yuan P, Sun Y, Xu X, Luo Y, Hong M. *Nat Chem*, 2022, 14: 294–303
- 12 Si G, Chen C. *Nat Synth*, 2022, 1: 956–966
- 13 Li Z, Wu F, Kong C, Yang X, Zhang K, Zhou S, Zhao Q. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1242–1254 (in Chinese) [李占超, 吴丰恒, 孔冲亚, 杨喜钰, 张凯明, 周生斌, 赵群. 中国科学: 化学, 2025, 55: 1242–1254]
- 14 Si G, Tan C, Chen M, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202203796
- 15 Kuang T, Guo H, Guo W, Liu W, Li W, Saeb MR, Vatankhah-Varnosfaderani M, Sheiko SS. *Adv Sci*, 2024, 11: 2407593
- 16 Cui S, Jeong D, Shi Y, Jahan N, Lodge TP, Bates FS, Ellison CJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2025, 122: e2508921122
- 17 Nan T, Chen Q, Zheng Z, Liang Y, Qin Y, Wang Y, Liu B, Cui D. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 27794–27801
- 18 Zou C, Chen J, Khan MA, Si G, Chen C. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 19449–19459
- 19 Zhang WL, Chen SY, Lu XB, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 36254–36265
- 20 Tan C, Si G, Zou C, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202424529
- 21 Chen C. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 6–14
- 22 Chen J, Gao Y, Marks TJ. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 14726–14735
- 23 Creton C, Kramer EJ, Hui CY, Brown HR. *Macromolecules*, 1992, 25: 3075–3088
- 24 Todd AD, McEneaney RJ, Topolkaraev VA, Macosko CW, Hillmyer MA. *Macromolecules*, 2016, 49: 8988–8994
- 25 Clarke RW, Sandmeier T, Franklin KA, Reich D, Zhang X, Vengallur N, Patra TK, Tannenbaum RJ, Adhikari S, Kumar SK, Rovis T, Chen EYX. *Nature*, 2023, 616: 731–739
- 26 Chen J, Wang W, Zou C, Chen C. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 24747–24758
- 27 Kim S, Rahman MA, Arifuzzaman M, Gilmer DB, Li B, Wilt JK, Lara-Curzio E, Saito T. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn6006
- 28 Self JL, Zervoudakis AJ, Peng X, Lenart WR, Macosko CW, Ellison CJ. *JACS Au*, 2022, 2: 310–321
- 29 Qian J, Dunn CB, Qiang Z. *Macro Chem Phys*, 2023, 224: 2300291
- 30 Mah AH, Afzali P, Qi L, Pesek S, Verduzco R, Stein GE. *Macromolecules*, 2018, 51: 5665–5675
- 31 Eagan JM, Xu J, Di Girolamo R, Thurber CM, Macosko CW, LaPointe AM, Bates FS, Coates GW. *Science*, 2017, 355: 814–816
- 32 Yu Z, Han XW, Li P, Zhao Y, Zhang X, Sun XL, Gao Y, Zhou YY, Tang Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 3931–3936
- 33 Han XW, Zhang X, Zhou Y, Maimaitiming A, Sun XL, Gao Y, Li P, Zhu B, Chen EYX, Kuang X, Tang Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 1462
- 34 Si G, Li C, Chen M, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311733
- 35 Li W, Liao D, Li Y, Si G, Chen C. *Sci China Chem*, 2025, 68: 2589–2594

Synthesis of linear multi-block copolymers and their application in plastic recycling and modification

Liangji Xue¹, Wenbing Wang^{1,3}, Changle Chen^{1,3*}, Guifu Si^{1,2*}

¹ Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² Hefei National Research Center for Microscale Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

³ National Key Laboratory of Precise Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding authors (email: changle@ustc.edu.cn; siyifu@ustc.edu.cn)

Abstract: Due to the continuous rise in plastic production and consumption, environmental pollution caused by plastic waste has become increasingly severe, posing a pressing global challenge. In plastic recycling, efficient separation of different polymer components remains a key technical bottleneck. Multi-block copolymers, as functional materials capable of promoting compatibility between immiscible polymers, exhibit significant potential for enabling high-value recycling of mixed plastics. However, their widespread application is hindered by complex synthesis procedures and challenges in precise structural control. In this study, multi-block copolymer materials were successfully synthesized through the copolymerization of commercially available macromonomers containing backbone olefin double bonds with cycloolefin monomers, followed by hydrogenation. When used as compatibilizers in mechanical recycling, these materials significantly enhance the interfacial compatibility of mixed plastics, leading to a marked improvement in the tensile toughness of the recycled products. Furthermore, the developed multi-block copolymers can effectively modulate the surface properties of polyolefins, thereby improving their barrier performance against water and oil. This work presents a novel technical pathway for the efficient resource recovery of mixed plastics and the functional modification of polyolefin materials, demonstrating broad application prospects.

Keywords: plastic, recycling, multi-block copolymer, compatibility, modification

doi: [10.1360/SSC-2025-0278](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0278)