



热力学驱动的桥环聚合物闭环回收体系: 从分子设计到高性能材料

苗祥雨, 李汶灿, 施昌霞*

中国科学院化学研究所高分子物理与化学实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: cxshi@iccas.ac.cn

收稿日期: 2025-09-30; 接受日期: 2025-11-19; 网络版发表日期: 2026-02-25

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA0540000)、新材料重大专项(编号: 2025ZD0615001)和国家自然科学基金(编号: 52503014)资助项目

摘要 全球塑料问题的加剧以及传统机械回收的局限性, 使得发展兼具高性能与化学可回收性的聚合物材料成为当务之急. 可闭环循环桥环聚合物作为近年来兴起的一类新型结构单元, 其特征在于链内非芳香环与聚合物主链共享三个及以上原子. 该结构不仅能够在分子层面调控聚合-解聚的热力学平衡, 而且能够显著提升链段堆积与材料性能, 为解决“性能-回收性”长期权衡问题提供了新思路. 本文系统综述了桥环聚酯、聚酰胺及聚硫酯的最新进展, 重点讨论了单体设计原则、催化策略、聚合机理以及解聚回收途径. 特别强调了高上限温度(HCT)与低上限温度(LCT)基元在同一桥环单体中的杂化策略, 该方法实现了材料高性能使用稳定性与高效化学回收的统一. 此外, 基于桥环单体的正交聚合与多功能化设计, 进一步拓展了单一单体构建多种材料体系的可能性. 最后, 本文对该领域的机遇与挑战进行了总结与展望, 包括普适催化剂的开发、温和条件下的解聚反应以及新型桥环单体的规模化制备. 总体而言, 桥环聚合物有望成为一类具有重要潜力的本征可循环高分子, 为可持续高性能材料的设计与开发提供新的思路.

关键词 开环聚合, 桥环聚合物, 闭环循环, 桥环聚酯, 桥环聚酰胺, 桥环聚硫酯

1 引言

不可降解塑料的大规模生产、一次性使用及废弃不仅造成了不可再生资源的巨大浪费, 也带来了日益突出的生态与健康挑战. 传统塑料在设计之初往往优先考虑成本、耐久性和加工性能, 而忽视其全生命周期的管理与回收利用. 受此影响, 全球塑料循环利用率长期处于较低水平, 大量废弃塑料流入环境, 导致“白色污染”等问题愈发严重^[1~7]. 我国在2021年颁布的

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》中明确提出实施资源循环利用战略, 其中塑料的闭环循环技术被视为实现绿色低碳转型的重要途径^[8~16].

在塑料污染日益严峻的背景下, 多种塑料回收与处理路径相继被提出, 以缓解环境与资源方面的双重压力^[14,17~30]. 机械回收作为目前应用最为广泛的手段, 具有工艺简便、成本较低等优势, 已在聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等商用塑料领域实现一定规

引用格式: Miao X, Li W, Shi C. Thermodynamically driven closed-loop recyclable bridged polymers: from molecular design to high-performance materials. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 830–848, doi: 10.1360/SSC-2025-0255

模应用。然而, 机械回收过程不可避免地发生热/氧降解、杂质累积以及组分不兼容等问题, 导致聚合物分子量下降、物理性能劣化, 再生材料多以低品质“降级循环(downcycling)”的形式进入市场, 难以满足高价值应用需求^[31-33]。生物降解材料因其能够在特定条件下分解为水、二氧化碳和生物质, 在一次性制品、农业薄膜等领域受到广泛关注, 代表性材料如聚乳酸(PLA)和聚羟基脂肪酸酯(PHA)。这类材料在缓解部分使用场景下的环境压力方面具有积极意义, 尤其在不易回收、易泄漏的使用场景中。然而, 生物降解材料在实际应用中仍存在以下局限: (1) 其降解过程对环境条件高度敏感, 易出现“伪降解”现象; (2) 其力学与热学性能通常低于商用工程塑料, 且降解本质上是一种“价值终止”, 无法实现材料再生与循环^[32-39]。另外的重要策略是升级转化(upcycling), 因其能够赋予废弃塑料新的化学价值与功能属性而备受关注。该策略侧重于通过选择性键断裂与精确官能化等催化转化途径, 将废弃塑料转化为高附加值化学品或功能材料。例如, 将聚乙烯转化为润滑剂、表面活性剂前体等^[40,41]。升级转化不仅拓展了塑料再利用的价值空间, 也在一定程度上实现了“降解-重构-再生”的化学延伸, 为传统塑料资源化提供了新的思路。随着高效催化体系与可持续工艺的不断发展, 升级转化有望成为连接塑料降解与循环利用的重要桥梁, 展现出广阔的应用前景。然而, 升级转化路径多为“开放循环”, 尚不能实现真正意义上的材料闭环循环^[42-51]。

相比之下, 可化学闭环回收策略因能够在分子层面实现高效循环利用, 逐渐成为推动塑料循环经济的重要方向。该方法通过将聚合物定向解聚为初始单体, 并在保留结构完整性和高纯度的前提下可以重新聚合, 构建“聚合物-单体-聚合物”的循环通路, 有望在多轮回收中保持材料性能不降级。与机械回收相比, 其不仅避免了物性下降和杂质累积, 还具备潜在的环境与经济效益。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)亦将化学闭环回收列为“十大前沿化学技术”之一, 彰显了其战略意义^[13,52,53]。

从热力学角度来看, 多数聚合过程, 包括高能 π 键转化为 σ 键的双键聚合或张力驱动的开环聚合(ring opening polymerization, ROP), 均为放热过程($\Delta H_p < 0$), 而聚合会导致重复单元自由度下降, 伴随熵减($\Delta S_p < 0$)。根据吉布斯自由能方程 $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$, 对于

$\Delta H_p < 0$ 且 $\Delta S_p < 0$ 的体系, 体系存在一个临界温度 $T_c = \Delta H_p / \Delta S_p$, 即聚合上限温度(T_c)。当反应温度 $T < T_c$ 时, 聚合反应在热力学上是可行的; 反之则倾向于解聚。理论上, 只要满足热力学要求, 聚合物均可通过聚合-解聚平衡实现单体回收。然而, 在实际操作中, 聚合-解聚平衡往往受限于 T_c 值过高及副反应等因素限制^[54]。例如, 聚乙烯的 T_c 高达600 °C, 在达到解聚条件前已发生无规裂解, 因而难以实现有效单体回收。因此, 设计具有合理聚合热力学参数的单体结构, 是实现闭环循环的重要前提。

近年来, 以Eugene Y.-X. Chen教授团队为代表的研究推动了低 T_c 单体(如 γ -丁内酯、 γ -BL)的发展。这类体系在低温条件下可高效聚合, 在室温至中高温下可选择性解聚为初始单体, 为闭环循环聚合物的发展提供了重要思路^[55-60]。基于 T_c 调控策略的后续研究进一步拓展了单体设计(如环尺寸与取代基效应)与催化剂优化, 实现了聚合性能与回收性的平衡, 并在分子量、序列结构、立构规整度及拓扑结构等方面取得了进展^[59,61-66]。然而, 现有体系仍面临多重挑战: (1) 许多体系为实现低环张力单体的聚合而在材料性能上妥协, 导致所得聚合物通常表现出较低的热稳定性和力学强度, 难以满足对高端材料性能的要求; (2) 目前可用的单体类型相对受限, 主要集中于张力较小的脂肪族大环结构, 聚合物结构与性能调控空间不足。此外, 聚合与解聚过程对催化剂与反应条件高度敏感, 如何在效率、选择性与普适性之间取得平衡, 仍是亟待解决的问题。因此, 在聚合物性能与闭环回收性之间实现兼顾, 构建兼具热力学可逆性与优异性能的新型体系, 仍是该领域的重要挑战^[54,64,67-78]。

为应对“结构-性能-循环”这一三难困境, 本征可循环聚合物(intrinsically circular polymers, iCPs)概念应运而生^[54]。iCPs不仅要求聚合-解聚过程具有明确可控的热力学与动力学参数, 还强调聚合物在“使用阶段”需具备足够的稳定性, 即通过“动力学陷阱”实现回收选择性与性能耐久性的统一。取代基的引入虽然能够在一定程度上调节聚合物的结构与性能, 但作用往往有限, 并且通常伴随手性中心的引入, 破坏聚合物链的规整排列, 往往只能得到无定形聚合物。相比之下, 非芳香刚性环的引入对主链构象的影响更为显著, 更能够影响单体的聚合行为和聚合物的材料性能。因此, 在基于脂肪族聚合物的可闭环循环设计中, 非芳香刚

性环的引入正受到越来越多的关注. 根据非芳香刚性环与聚合物主链共用原子的数目, 可以将其划分为三类: 螺环聚合物(spiro-cyclic polymer)、并环聚合物(fused-ring polymer)以及桥环聚合物(bridged-cyclic polymer). 其中, 螺环聚合物是指非芳香刚性环与聚合物主链有且仅共用一个原子. 例如, 徐铁齐等^[79]通过将环己基与聚(δ -戊内酯) (PVL)主链的羰基 α 位碳原子相连, 形成螺环聚合物. 相较于PVL, 其玻璃化转化温度(T_g)由 -60 提升至 5 °C, 熔点(T_m)由 55 提升至约 130 °C. 并环聚合物是指非芳香刚性环与聚合物主链有且仅共用两个相邻原子. 朱剑波等^[76]的工作表明, 当环己基与聚(γ -丁内酯) (PBL)主链的羰基 α , β 位碳原子相连时, 所得到的并环聚合物, 相较于PBL, T_g 可由 -60 提升至约 60 °C, T_m 由 60 提升至约 190 °C. 桥环聚合物则是非芳香刚性环与聚合物主链共用三个或以上原子(图1), 由于环状结构更深度嵌入聚合物主链, 其对聚合物材料性能的影响更为显著. 例如, Chen及施昌霞等^[80]报道的桥环聚合物, 相比PBL或聚己内酯(PCL) (T_g 约为 -60 °C、 T_m 约为 60 °C), 其 T_g 可提升至 135 °C, T_m 高达 293 °C. 为了便于区分, 将原子数较短的共用原子称为桥原子(bridged atoms).

近几年, 桥环结构因其对聚合行为与材料性质的显著调控作用, 在可闭环循环聚合物体系设计中逐渐成为了一种重要而独特的策略^[81]. 与单纯依靠取代基效应或传统链段刚性化方式相比, 桥环单体由于其深度嵌入主链的几何特征, 能够在分子尺度上重塑聚合物的构象自由度与链间堆积模式, 从而在聚合反应动力

学、聚合物的结晶行为、热力学稳定性以及最终材料性能等方面产生显著影响. 基于这一特点, 桥环设计不仅被成功应用于聚酯体系, 还拓展至聚硫酯、聚酰胺以及其他多类可循环高分子, 为提升闭环回收效率和材料高性能化提供了新的可能. 需要指出的是, 关于可闭环循环聚合物的研究已有大量综述总结了不同类型聚合物的单体开发、聚合-解聚策略以及生命周期分析. 然而, 针对桥环聚合物这一特殊子类的系统性总结仍相对有限. 鉴于桥环结构在聚合物闭环循环体系中展现出的独特价值, 本文将重点围绕桥环聚合物的结构设计、聚合行为与材料性能三个层面展开, 旨在揭示桥环结构在分子水平上的调控机理, 并展望其在高性能可循环材料中的应用前景.

2 桥环聚酯

脂肪族聚酯因来源广泛、环境友好而长期被视为实现可持续循环的核心材料之一, 但其在闭环回收方面面临多重挑战. 一方面, 部分低环张力单体(如 γ -BL)因 T_c 偏低($[M]_0 = 1.0$ M时 $T_c = -136$ °C), 需在极低温等高能耗条件下才能实现有效聚合, 限制了其实际应用^[58]. 另一方面, 高环张力单体(如 ϵ -己内酯(ϵ -CL)), 虽能够在温和条件下高效聚合, 但极高的 T_c ($[M]_0 = 1.0$ M时 $T_c = 1305$ °C)^[82]使得解聚回收需在极高温下进行, 不仅能耗高, 还易伴随副反应, 导致单体回收率与选择性下降. 此外, 大多数脂肪族聚酯的 T_m 较低($50\sim 90$ °C), 明显低于通用塑料(如PET, $250\sim 265$ °C)^[83], 表现出热

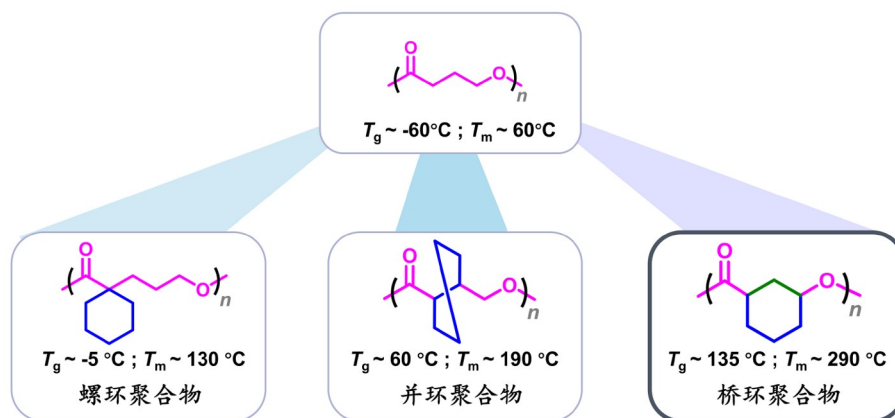


图1 (网络版彩图)螺环、并环与桥环聚合物结构-热性质对比示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of structural-thermal property comparison among spiro, fused-ring, and bridged polymers.

稳定性不足, 难以满足高温应用需求. 即使部分特殊结构的聚酯具有较高 T_m , 也往往存在力学性能不足的问题.

基于上述问题, Chen及施昌霞等^[80,81]设计并合成了一种桥环内酯单体6-氧杂双环[3.2.1]辛烷-7-酮(BiL)(图2). 该单体通过将具有高 T_c (high ceiling temperature, HCT)的七元环单体 ϵ -CL与具有低 T_c (low ceiling temperature, LCT)的五元环单体 γ -BL协同耦合在同一单体结构中, 使其兼具 ϵ -CL的高聚合性与 γ -BL的高解聚性. 外消旋BiL或手性单体(1*R*,5*S*)-BiL可由3-环己烯-1-羧酸(或其手性试剂)经两步反应高效制备, 产率可达90%以上. 在[BiL]₀ = 1.0 M的氘代甲苯溶液中, 通过计算得到BiL ROP的 T_c 为106 °C ($\Delta H_p^0 = -21.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -55.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 显著高于 γ -BL在相同浓度(1.0 M)下的 T_c (-136 °C), 这表明BiL具备更有利的聚合热力学参数. BiL可在多种催化剂作用下实现高效聚合. 有机碱1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)在23 °C条件下可使单体转化率达95%, 但伴随差向异构化; 金属催化剂La(N(SiMe₃)₂)₃(La)则能消除此现象, 所得聚合物完全保持顺式结构. 进一步结合引发剂苯甲醇(BnOH)可实现更优的可控聚合(数均分子量(M_n)与端基可控、分散度(D) \approx 1.10).

PBiL的桥环结构对材料性能, 尤其是热性能, 有显著提升. 其 T_g 受聚合物结构和分子量影响, 介于119~135 °C之间, 相比PCL及PBL提升近200 °C; 而以手性单体制备的全等规PBiL的 T_m 更是高达293 °C. 其热稳定性同样突出, 5%失重温度($T_{d,5\%}$)为318 °C. 此外, PBiL的力学性能, 特别是杨氏模量, 也远超PCL和PBL, 提升幅度高达10倍以上, 全顺式PBiL表现出高硬度、高强度但脆性较大的特性, 其杨氏模量达(3.05 \pm 0.18) GPa、极限拉伸强度为(53.6 \pm 0.3) MPa、断裂伸长率仅为2.2%; 而含18%反式结构的PBiL则兼具一定延展性, 模量与强度有所降低, 但断裂伸长率显著提升.

更为关键的是, PBiL将高聚合性与可解聚性这两类通常相互矛盾的特性统一于同一单体结构之中. 其HCT片段保证了高聚合性, 而LCT片段赋予了优异的解聚回收性能. 在La的催化下, PBiL在120 °C下加热36 h即可几乎完全解聚为BiL; 即使是含顺/反混合结构的PBiL, 在TBD催化下120 °C加热12 h亦可实现完

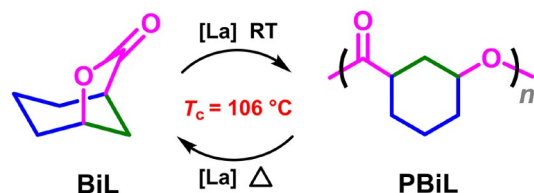


图2 (网络版彩图) T_c 调控的BiL的ROP及PBiL的解聚过程
Figure 2 (Color online) T_c -regulated ROP of BiL and depolymerization process of PBiL.

全解聚. 不同于PLA解聚过程中常发生丙交酯(LA)差向异构化, BiL的桥环构型仅稳定存在顺式结构, 因此能够实现单体的高选择性回收^[84,85].

在此杂化单体设计思想基础上, Rieger及Bruckmoser等^[86]将桥环内酯单体拓展至七元环与六元环内酯杂化体系, 合成了新型桥环单体2-氧杂双环[3.2.1]辛烷-3-酮(NCL)(图3). 该单体可视为七元环HCT单体 ϵ -CL与六元环HCT单体 δ -戊内酯(δ -VL)(在[M]₀ = 1.0 M时 $T_c = 298$ °C)^[87]的杂化组合, 并可通过降樟脑的Baeyer-Villiger氧化反应简便制备. NCL能够高效聚合成高分子量聚合物PNCL: 以二乙基锌(ZnEt₂)为催化剂, 在110 °C本体条件下, 可得到分子量 M_n 高达163.7 kg mol⁻¹的PNCL. PNCL表现出非晶性, 但因链中引入了环戊基结构, 其刚性显著增强, 其 T_g 为-9 °C. 该聚合物的热稳定性相对较低, 其 $T_{d,5\%}$ 仅为183 °C. 值得注意的是, HCT/HCT杂化单体的设计有效提升了聚合物的闭环回收性, 在220 °C下加热4 h能选择性定量回收为单体NCL.

Kanan及Sanchez等^[88]设计合成了一种主链中含四氢呋喃(THF)环状结构的桥环聚酯PODO(图4). 以生物基5-羟甲基糠酸为原料, 通过三步优化反应合成了桥环内酯单体2-氧杂-3,8-二氧杂双环[3.2.1]辛烷(ODO), 总产率达56%, 进而合成聚合物PODO. 以THF为溶剂, 通过1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)及1,3-双(3,5-双(三氟甲基)苯基)脲二元催化体系, 可制得 $M_n = 9.6 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 D 仅为1.03的PODO; 以Sn(Oct)₂为催化剂, 可制得 $M > 200 \text{ kg mol}^{-1}$ 的高分子量PODO. 此外, 该催化体系在加入LA后还可实现ODO与LA的共聚, 制得共聚物PLA-*stat*-PODO. PODO在室温下是一种软弹性体(断裂伸长率 $> 500\%$), 其 $T_g = 30$ °C、无 T_m 、 $T_{d,5\%} = 262$ °C. 值得注意的是, 当ODO掺入量为5 mol%时, 所得PLA-*stat*-PODO在保持PLA极限断裂

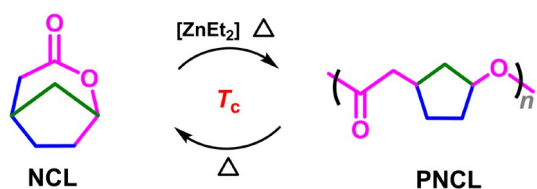


图3 (网络版彩图) T_c 调控的NCL的ROP及PNCL的解聚过程

Figure 3 (Color online) T_c -regulated ROP of NCL and depolymerization process of PNCL.

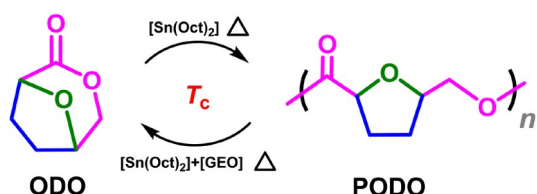


图4 (网络版彩图) T_c 调控的ODO的ROP及PODO的解聚过程

Figure 4 (Color online) T_c -regulated ROP of ODO and depolymerization process of PODO.

强度基本不变(54 MPa)的前提下, 断裂伸长率显著提高了12倍以上(达到98%)。同时, 基于ODO的热力学特性($\Delta H = -25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S = -60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), PODO具有比PCL更好的解聚特性, 其还可在200 °C、 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 与聚氧乙烯甘油醚(GEO)催化下解聚为ODO(产率66%), 显示出良好的闭环回收潜力。

Miyake和胡志涛等^[89]结合杂化单体设计和偕二甲基效应, 以樟脑磺酸为原料设计合成了桥环单体(1*R*,5*S*)-8,8-二甲基-3-氧杂双环[3.2.1]辛烷-2-酮(D-CamL)及其外消旋单体*rac*-CamL。D-CamL具有优异的聚合活性, 通过计算得到($[\text{D-CamL}]_0 = 1 \text{ M}$ 、THF)其ROP的 $T_c = 105 \text{ °C}$ ($\Delta H_p^0 = -21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -55.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (图5)。以La/BnOH为催化体系, 在

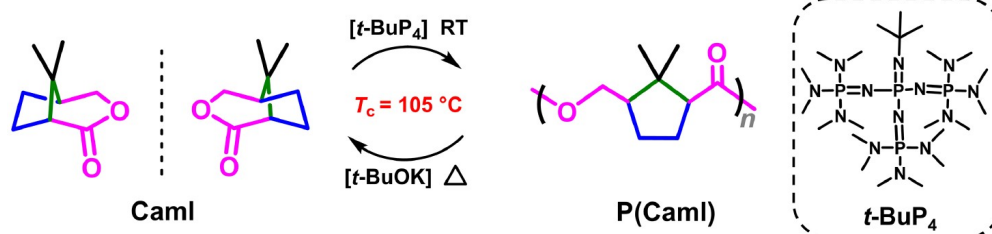


图5 (网络版彩图) T_c 调控的CamL的ROP及P(CamL)的解聚过程

Figure 5 (Color online) T_c -regulated ROP of CamL and depolymerization process of P(CamL).

甲苯中100 °C反应2 h, 单体转化率达68%, 得到全顺式结构的等规P(D-CamL), 重均分子量 $M_w = 9.80 \text{ kg mol}^{-1}$ 。而在THF中, 以 $t\text{-BuP}_4$ 为催化剂, 于25 °C反应1 h, 单体转化率可达88%, 所得聚合物 $M_w = 34.5 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.50$, 且由于 $t\text{-BuP}_4$ 的强碱性, 会引发差向异构化, 生成顺/反比为61:39的无规P(D-CamL)。将 $t\text{-BuP}_4$ 与脲类化合物组成二元催化体系后, 可有效调控产物的立构规整性并抑制差向异构化, 顺/反结构比最高可调至92:8, 从而实现不同立构规整性的P(D-CamL)的可控聚合。机理研究表明, 使用 $t\text{-BuP}_4$ 单组分催化剂时, 羰基附近亚甲基易去质子化生成碳负离子中间体, 进而诱导反式重复单元生成。而加入脲后, 脲与氢键作用稳定增长链末端, 显著减少反式重复单元的形成。

值得注意的是, 无论立构规整度如何, 所有P(D-CamL)均保持结晶性, 这种不依赖立构规整度的结晶行为较为罕见, 可能源于聚合物链中的环戊烷和偕二甲基的协同作用。但聚合物立构规整度的调控可显著调节聚合物的材料性能, 聚合物的 T_m 随顺/反比的升高而升高, 最高可达225 °C。等规P(D-CamL)的 $T_{d,5\%}$ 为297 °C, 远低于无规P(D-CamL)的376 °C, 推测可能是等规P(D-CamL)的顺式重复单元易解聚为环状单体, 而无规P(D-CamL)中的反式结构需要先差向异构化才能生成D-CamL。力学性能方面, 等规P(D-CamL)的屈服强度最高, 高达 $(33.8 \pm 2.7) \text{ MPa}$, 但其断裂伸长率仅为 $6\% \pm 2\%$, 呈现高强度但脆性特征; 无规P(D-CamL)则兼具强度与延展性, 其断裂伸长率高达 $218\% \pm 24\%$, 屈服强度仍可达 $(28.0 \pm 2.2) \text{ MPa}$ 。二者储能模量(E')接近(等规P(D-CamL) ($E' = 3289 \text{ MPa}$) vs. 无规P(D-CamL) ($E' = 3135 \text{ MPa}$)), 但无规P(D-CamL)具有更优的热加工性, 在200~240 °C下剪切黏度稳定。总体来

看, P(CamL)的热学与力学性能与PLA相当, 但部分性能更优: 二者 T_m 、 T_g 及屈服强度相近, 但P(D-CamL)具备更好的延展性和结晶性. P(*rac*-CamL)在包装材料领域展现出突出应用潜力, 其水蒸气透过率(WVTR = 1.68 ± 0.31) $\text{g m}^{-2} \text{day}^{-1}$)和氧气渗透率($P_{\text{O}_2} = 0.11 \pm 0.01$) Barrer, 1 Barrer $\approx 3.35 \times 10^{-16} \text{ mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)均远优于商用聚L-乳酸(PLLA), 接近PET的阻隔性能, 在包装材料领域展现应用潜力.

此外, P(D-CamL)还可实现高效闭环回收. 在叔丁醇钾(*t*-BuOK)催化下, 无规P(D-CamL)在200 °C下可高效解聚为D-CamL, 产率达88%. 回收的D-CamL可再次进行聚合, 得到的聚合物与原聚合物性能相当, 实现了“单体-聚合物-单体”的闭环循环.

唐小燕及翁超群等^[90]设计了一类五元环双环桥环单体 4^{R}-BL ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$), 通过在侧链中分别引入刚性苯基和柔性的正丁基, 构建了主链构象具备刚性特征的高性能可闭环回收的聚酯(图6). 该类单体可由苯基乙酸或3-氧环丁烷甲酸甲酯这两种商业化原料进行制备. 在聚合方面, 4^{Ph}-BL 及 4^{Bu}-BL 均可在Y1和Zn1催化体系下室温实现可控ROP(图2). 对于 4^{Ph}-BL , 在 CH_2Cl_2 中初始单体浓度 $[4^{\text{Ph}}\text{-BL}]_0 = 1 \text{ M}$ 、 $[4^{\text{Ph}}\text{-BL}]_0:[\text{Y1}] = 1500:1$ 的条件下, 在24 h反应后单体转化率达95%, 得到 $M_n = 486 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.18$ 的P(4^{Ph}-BL); 以Zn1为催化剂, 当 $[4^{\text{Ph}}\text{-BL}]_0:[\text{Zn1}] = 1500:1$ 时, 反应28 h可得到 $M_n = 260 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.05$ 的P(4^{Ph}-BL); 以Zn1为催化剂、甲苯为溶剂时, 4^{Bu}-BL 的聚合活性更高, 在 $[4^{\text{Bu}}\text{-BL}]_0:[\text{Zn1}] = 200:1$ 时, 15 min内单体即可完全转化, 当 $[4^{\text{Bu}}\text{-BL}]_0:[\text{Zn1}] = 2500:1$ 时, 反应12 h则可制备 $M_n = 449 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.13$ 的聚合物; 以Y1为催化剂、 $[4^{\text{Bu}}\text{-BL}]_0:[\text{Y1}] = 2000:1$, 可制备 M_n 高达 531 kg mol^{-1} 的P(4^{Bu}-BL).

在性能方面, 得益于桥环聚合物的固有结构特征——主链上引入了非芳香环状结构, 链内1,3-环丁烷环的引入使该系列聚酯材料的热稳定性得到了大幅提升, P(4^{Ph}-BL)的 T_m 高达241 °C, P(4^{Ph}-BL)的 $T_{d,5\%}$ 高达376 °C, 可与聚苯乙烯($T_{d,5\%} = 380$ °C)相媲美. 其抗水解能力同样突出: 在宽pH范围(0~14)的水溶液中浸泡一年, 其重量和分子量几乎无变化, 克服了传统聚酯易水解的不足. 在力学性能方面, P(4^{Ph}-BL)的杨氏模量高达1.56 GPa、极限抗拉强度为30.6 MPa, 与商业间规聚苯乙烯相当, 但断裂伸长率仅为5%, 韧性不足.

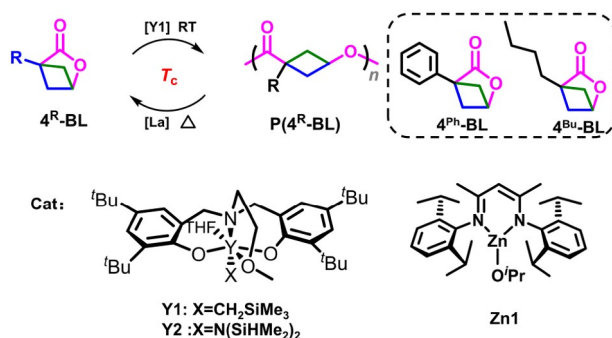


图6 (网络版彩图) T_c 调控的 4^{R}-BL 的ROP和P(4^{R}-BL)的解聚过程以及含正丁基侧基的 4^{Bu}-BL 单体、含苯基侧基的 4^{Ph}-BL 单体及该体系所使用的催化剂

Figure 6 (Color online) T_c -regulated ROP of 4^{R}-BL and depolymerization process of P(4^{R}-BL), and 4^{Bu}-BL monomer with *n*-butyl side chain and 4^{Ph}-BL monomer with phenyl side chain, and the catalyst used in this system.

在闭环回收方面, P(4^{Ph}-BL)和P(4^{Bu}-BL)可在La的催化下, 于260 °C下高效解聚为单体, 回收率大于98%.

唐小燕及翁超群等^[91]又进一步发展了“单体-聚合物-四聚物”的双闭环生命周期体系. 在低负载*t*-BuOK (0.05~0.1 mol%)作用下可制备高分子量的环状聚酯P(4^{R}-BL) (M_n 高达 571 kg mol^{-1}); 而在高催化剂负载时 (2 mol%), 体系中的酯交换及异构化反应显著增强, 最终产生环低聚物, 主要是四聚体. 四聚体在Sn(Oct)₂的催化下同样可以重新聚合成聚合物, 而聚合物在130 °C甲苯溶液中, 经5 mol%的*t*-BuOK催化, 又能高效解聚回四聚体, 从而实现闭环循环. 这一双闭环生命周期体系为聚酯材料的循环利用提供了更灵活的新路径.

为改善P(4^{Ph}-BL)的脆性问题, 唐小燕及翁超群等^[92]采用共聚策略, 将 4^{Ph}-BL 与 $\epsilon\text{-CL}$ 进行共聚. 在Y1催化下, 两单体的动力学差异及溶剂效应使得反应可调控生成不同结构: 在 CH_2Cl_2 、甲苯等非配位溶剂中, 更易形成结构规整的二嵌段或三嵌段共聚物(M_n 可达 242 kg mol^{-1} 、 $D = 1.40$); 而在THF等配位溶剂中, 溶剂分子会与催化剂或增长链发生配位作用, 促进酯交换反应, 生成无规共聚物(M_n 最高可达 332 kg mol^{-1} 、 $D = 1.65$). 所得共聚酯不仅展现出优异的力学性能——高拉伸性、出色力学强度与优异的弹性恢复率($\geq 99.3\%$), 更实现了性能的精准可调——通过调控共聚物的微观结构(嵌段/无规结构)与化学组成(如 4^{Ph}-BL 与 $\epsilon\text{-CL}$ 的摩尔比)灵活调节其热性能与力学性能, 既可

以得到屈服强度高达30.4 MPa具备刚性特征的塑料, 也能获得弹性回复率达99.3%、兼具强度与韧性的弹性体。值得注意的是, 共聚酯仍保留了优异的热稳定性, $T_{d,5\%}$ 维持在376 °C, 热稳定性未受共聚影响, 且闭环回收性依旧良好, 单体回收率可达92%以上。

Niu和Rondon等^[93]以市售左旋葡萄糖(1,6-anhydro- β -D-glucopyranose)为原料, 通过烷基取代反应引入甲基、乙基、正丙基、正戊基及环丙基甲基, 再经多步反应合成目标桥环单体——葡萄糖醛酸-1,6-内酯, 对应单体依次命名为M1~M5, 其均聚物依次命名为P2~P5 (图7)。以3-苯基-1-丙醇为引发剂、DBU为催化剂, 进行聚合反应: 以 CH_2Cl_2 为溶剂、DBU为催化剂, 单体M2在25 °C下可实现聚合, 可得到 $M_n = 6.2 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.21$ 的聚合物P2; 在25 °C呈液态的单体M3、M4、M5, 在本体条件下即可进行聚合, 而单体M1由于溶解度不足, 未能聚合成功。在这些聚合反应中, 提高单体与引发剂的投料比能够有效提升聚合物分子量, 同时保持窄分布, 其中单体M4可制得 M_n 高达37.7 kg mol^{-1} 的聚合物P4。此外, 该系列均聚物的链末端具有良好的反应活性。以P4为例, 将其作为大分子引发剂, 补加M5, 可成功制备P4-*b*-P5嵌段共聚物。

热学性质方面, P2~P5及不同组成的M4和M5的统计共聚物(coP1~coP5)都显示出10%重量损失热分解温度($T_{d,10\%}$), 均处于270~287 °C, 与商业聚酯相近; 均聚物的 T_g 差异显著, 其中P2为89 °C、P3为45 °C、P4为-36 °C、P5为77 °C。值得注意的是, P5因侧链刚性较高呈半结晶性, T_m 达129 °C; 通过调控共聚物中单体组成比例, 可实现嵌段共聚物的 T_g 在-36~89 °C区间内调控。力学性能方面, 经紫外光(UV)介导巯基-烯点击化学交联后, 不同单体组合的共聚物性能差异显著: M3与含烯丙基侧链的交联剂(CL)制得的共聚物coP6 ($F_{M3}^{\text{end}} = 0.97$ 、 $F_{\text{CL}}^{\text{end}} = 0.03$; F^{end} 为共聚物的最终组成)呈“硬且脆”的特征, 杨氏模量高达(199.06 \pm 49.90) MPa、断裂伸长率仅为17.47% \pm 3.80%; M3、M4与CL制得的coP7 ($F_{M3}^{\text{end}} = 0.75$ 、 $F_{M4}^{\text{end}} = 0.22$ 、 $F_{\text{CL}}^{\text{end}} = 0.03$)断裂伸长率为326.67% \pm 33.23%, 韧性优异, 杨氏模量仅为(21.57 \pm 14.20) MPa, 表明修饰单体侧链结构可有效调控聚合物力学性能。

在解聚回收方面, 以DBU为催化剂(用量相对于聚合物重复单元1.7 mol%), 在氘代氯仿(CDCl_3)中于80 °C反应3 h, 聚合物P5能够被定量解聚回单体M5,

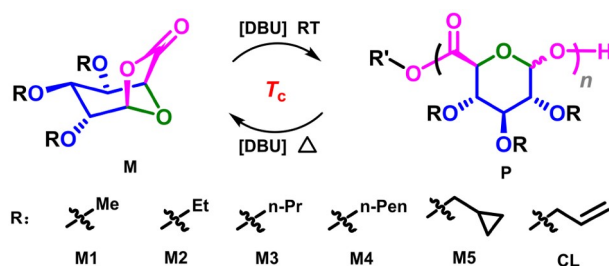


图7 (网络版彩图) T_c 调控的单体M1~M5的ROP及P2~P5的解聚过程(R表示单体M的不同侧基)

Figure 7 (Color online) T_c -regulated ROP of monomers M1~M5 and depolymerization process of P2~P5 (R represents different side groups of monomer M).

未检测到低聚物生成, 解聚产率高达91%。即便是交联共聚物, 也能成功解聚回单体。

3 桥环聚酰胺

相比聚酯体系, 聚酰胺(尼龙, nylon)作为另一类重要的高性能热塑性材料, 凭借优异的力学性能(高强度、耐疲劳性等)、溶剂耐受性, 在纺织、工程塑料等领域具有不可或缺的地位^[94-96]。然而, 传统聚酰胺难以生物降解, 且闭环回收条件苛刻, 导致其在陆地和海洋中大量累积, 已引发严重的生态与环境问题。

随着HCT/LCT杂化策略在高性能聚酯上的初步成功, Chen及Cywar等^[97]将这种设计策略扩展至可闭环循环的聚酰胺体系。基于高 T_c 的七元内酰胺7-LM和低 T_c 的五元内酰胺5-LM, 设计得到桥环内酰胺单体6-氮杂双环[3.2.1]辛烷-7-酮(5/7-LM) (图8)。以5/7-LM单体衍生的*N*-苯甲酰基-5/7-LM (NBzM)为引发剂、*t*-BuP₄为催化剂, 以*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂(3.0 M), 在投料比[5/7-LM]:[NBzM]:[*t*-BuP₄]为50:1:1条件下, 23 °C下反应3 h转化率高达95%, 并得到高立构规整度的nylon-4/6; 若将溶剂更换为THF, 则立构规整度会有所下降。以内酰胺钠盐NaM (由单体5/7-LM与氢氧化钠反应制得)为催化剂可以制得高分子量(48.7 kg mol^{-1} 、 $D = 1.24$)的聚合物nylon-4/6。所制备的桥环聚合物nylon-4/6均未发生差向异构化, 且具有较好的热稳定性, 其 $T_{d,5\%} = 357$ °C。薄膜样品的广角X射线散射(WAXS)证实其为半结晶态, 但在差示扫描量热(DSC)测试过程中未观察到 T_g 和 T_m 。通过计算得到单体5/7-LM ($[5/7-LM]_0 = 1.0 \text{ M}$ 、NMP) ROP的 T_c 为

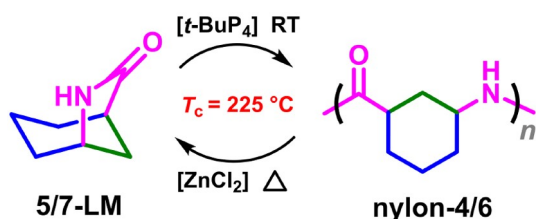


图8 (网络版彩图) T_c 调控的5/7-LM的ROP及nylon-4/6的解聚过程

Figure 8 (Color online) T_c -regulated ROP of 5/7-LM and depolymerization process of nylon-4/6.

225 °C ($\Delta H_p^0 = -10.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -20.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。在闭环回收方面, 使用氯化锌(ZnCl_2)作为催化剂, 将20 wt%的 ZnCl_2 吸附在聚合物表面, 在290 °C下进行热解, 可实现93%~98%的质量回收, 粗产物经再升华和乙醚洗涤后, 可得到分离产率为70%的高纯度5/7-LM单体。

为证明nylon-4/6的性能优势, 他们进一步通过5-LM与5/7-LM共聚合成了尼龙4/6-co-尼龙4共聚物。以 $t\text{-BuP}_4$ 或Na5LM (由单体5-LM与氢化钠合成制得)为催化剂, 制备出一系列不同比例的共聚物。其中, 50:50比例的共聚物综合性能最佳, 其 M_n 最高可达 59.8 kg mol^{-1} 、热稳定性 $T_{d,5\%}$ 达322~338 °C、杨氏模量达 $(2.28 \pm 0.38) \text{ GPa}$ 、极限应力为 $(54 \pm 5) \text{ MPa}$ 、断裂伸长率仅为2.4%~13.4%, 力学性能与尼龙6相当, 兼具刚性和强度。此外, 该共聚物可以在10 wt% ZnCl_2 催化下, 于300 °C反应3 h实现单体定量回收, 回收单体比例与投料组成接近。

Kanan及Woroch等^[98]以木质纤维素衍生的糠醛为起始原料, 合成了桥环内酰胺单体8-氧杂-3-氮杂双环[3.2.1]辛烷-2-酮(表示为 $(\pm)\text{-1}$)。其合成过程中使用的有机试剂, 碳源完全来自木质纤维素和 CO_2 , 氮源来自 NH_3 。以二甲基亚砜(DMSO)为溶剂、 $t\text{-BuOK}$ 为催化剂、乙酰化单体(1-Ac)为引发剂, 在20 °C下即可实现聚合(图9), 降低温度至0 °C可将转化率提升至95%, 所得聚(亚氨基亚甲基(顺式-四氢-2,5-咪喃二基)羰基)(PITC)的 M_n 高达 30.6 kg mol^{-1} ($D = 1.8$)。PITC的 T_g 可达129 °C、无 T_m 、 $T_{d,5\%}$ 可达335 °C。在解聚回收方面, PITC通过1 M HCl解聚以及乙酸回流环化两步反应, 以72%的产率重新回收为单体 $(\pm)\text{-1}$ 。该回收产率与以原始原料合成 $(\pm)\text{-1}$ 的产率(76%)相当。

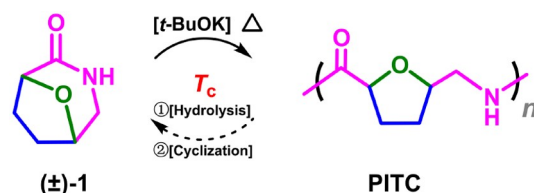


图9 (网络版彩图) T_c 调控的 $(\pm)\text{-1}$ 的ROP及PITC的解聚过程

Figure 9 (Color online) T_c -regulated ROP of $(\pm)\text{-1}$ and depolymerization process of PITC.

陶友华及吕文秀等^[99]通过桥环内酰胺单体5/6-LM的ROP, 成功合成了一种可闭环回收的聚酰胺(图10)。该单体以商业可得的(1R)-(-)-2-氮杂双环[2.2.1]庚-5-烯酮为原料, 在Pd/C催化下经氢化反应一步合成桥环内酰胺单体5-氮杂双环[2.2.1]辛烷-6-酮(5/6-LM), 产率达95%, 值得注意的是催化剂Pd/C和作为溶剂的甲醇可循环使用8次以上, 且不影响产率。

5/6-LM在本体条件下聚合只能得到低分子量的聚合物, 这是因为聚合物从熔融单体中过早析出, 从而发生严重的凝固, 阻碍了聚合物链的进一步扩展增长。而在DMSO (6.7 M)中, 以5/6-LM单体衍生的 N -苯甲酰基-5/6-LM为引发剂、双(三甲基硅烷基)氨基钾(KHMDS)为催化剂, 于80 °C反应1 h内转化率超过95%; 将单体浓度降低为3.3 M, 4 h内转化率超95%, 并可制备高达 75.7 kg mol^{-1} 的聚合物nylon-4/5, 且无差向异构化发生。通过计算得到单体5/6-LM ($[5/6\text{-LM}]_0 = 1.0 \text{ M}$ 、NMP) ROP的 $T_c = 243 \text{ °C}$ ($\Delta H_p^0 = -10.56 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -20.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)。桥环聚合物nylon-4/5具有优异的热稳定性, 其 $T_{d,5\%}$ 达283 °C。同时, 聚合物样品的X射线衍射(XRD)结果显示 2θ 值为16.4°、18.0°、20.2°和21.6°处存在四个明显的衍射峰, 证实了nylon-4/5的结晶性, 但在DSC测试中未观察到 T_m 。此外, nylon-4/5具有良好的解聚性, 以20 wt%的 ZnCl_2 为催化剂, 在260 °C、真空条件下解聚16 h, 单体回收率超75%, 回收的5/6-LM单体可以用于再聚合, 验证了体系的闭环循环潜力。

4 桥环聚硫酯

在前文中, 我们已围绕桥环聚酯与聚酰胺, 系统讨论了其单体设计、聚合行为与材料性能。它们在分子

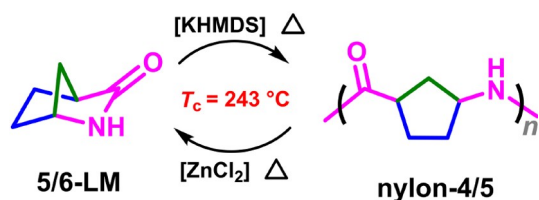


图 10 (网络版彩图) T_c 调控的5/6-LM的ROP及nylon-4/5的解聚过程

Figure 10 (Color online) T_c -regulated ROP of 5/6-LM and depolymerization process of nylon-4/5.

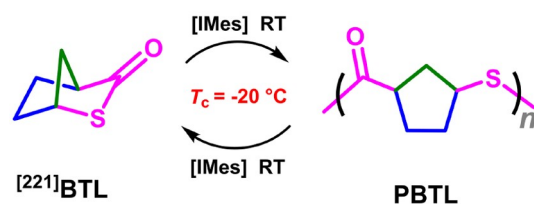


图 11 (网络版彩图) T_c 调控的 $^{[221]}$ BTL的ROP及PBTL的解聚过程

Figure 11 (Color online) T_c -regulated ROP of $^{[221]}$ BTL and depolymerization process of PBTL.

结构上分别以酯键(-CO-O-)和酰胺键(-CO-NH-)为特征官能团. 与之相似, 聚硫酯(polythioesters, PTEs)在骨架结构上与聚酯高度相似, 只是将主链中的氧原子替换为硫原子(-CO-S-), 同样能够通过相应的环状内硫酯开环聚合得到. 值得注意的是, 这一“氧-硫”的替换带来了显著的物化性质差异: (1) C-S键能较低, 且硫原子具有高极化性, 使聚硫酯在热力学和动力学上更易发生可逆的聚合与解聚; (2) 硫原子减弱了主链极性, 导致聚硫酯在氢键形成能力和结晶行为方面与聚酯或聚酰胺存在本质区别. 而桥环聚硫酯不仅延续了传统聚硫酯在开环聚合上的优势, 还在闭环回收与结构-性能研究方面展现出独特潜力^[100-107].

Chen及施昌霞等^[108]以3-环戊烯-1-羧酸为原料, 高效制备了桥环硫酯单体2-硫代双环[2.2.1]庚烷-3-酮($^{[221]}$ BTL), 产率达81%. 该结构可视为五元环LCT单体 γ -丁内硫酯(γ -BTL)与六元环LCT单体 δ -戊硫内酯(δ -VTL)的杂化产物. 由于 δ -VTL的环应变低, 其 T_c 低至 $-66\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_p^0 = -4.9\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -23.7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)较难聚合^[109], 而 $^{[221]}$ BTL的聚合性显著提升: 通过计算得到 $^{[221]}$ BTL ($[^{[221]}$ BTL] $_0 = 1\text{ M}$ 、氘代甲苯) ROP的 T_c 值为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_p^0 = -14.1\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -55.7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), 多种催化剂/引发剂体系均可在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现 $^{[221]}$ BTL单体的ROP (图11). 以甲苯为溶剂、BnOH为引发剂, 在 $^{[221]}$ BTL]:[IMes]:[BnOH] = 1000:1:1的条件下, 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 仅反应5 min即可制备分子量高达 115 kg mol^{-1} 、 $D = 1.75$ 的聚合物PBTL, 转化率高达85%, 但其立构规整度较低(45%); 进一步降低1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基(IMes)的负载量至 $^{[221]}$ [BTL]:[IMes]:[BnOH] = 5000:1:1, 可制备100%立构规整的PBTL. 值得注意的是, IMes单独作催化剂时

生成环状PBTL, 而与BnOH联用则生成线性PBTL. $t\text{-BuP}_4$ 在特定条件($^{[221]}$ [BTL]:[$t\text{-BuP}_4$]:[BnOH] = 1000:1:1、甲苯为溶剂、单体浓度为 $240\text{ mg}/0.1\text{ mL}$)下同样可制得100%立构规整的PBTL ($M_n = 49.8\text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.44$), 但其转化率较低, 仅为44%. La/BnOH体系对 $^{[221]}$ BTL的聚合效率较低, 反应24 h转化率仅为57%. 同时, PBTL具有较高的热稳定性 $T_{d,5\%}$ 大于 $320\text{ }^\circ\text{C}$; 力学性能方面, PBTL延展性较好, 断裂伸长率均大于200%, 杨氏模量最高可达 $(2.00 \pm 0.18)\text{ GP}$, 极限抗拉强度最高为 $(41.4 \pm 3.0)\text{ MPa}$. 在解聚性能方面, 以La为催化剂, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 本体条件下反应24 h, PBTL可解聚为高纯度单体 $^{[221]}$ BTL, 回收率超过90%; 若以IMes为催化剂(添加量2.3 wt%), 在甲苯(2.0 M)中进行 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 溶液解聚, 仅需10 min即可实现PBTL的定量解聚.

研究显示, PBTL是否结晶完全不受立构规整度影响, 表现出无立构规整性依赖的结晶行为, 但PBTL的 T_m 的确受立构规整度影响, 随着立构规整度增加而提升. 例如, 立构规整度为32%时, T_m 为 $166\text{ }^\circ\text{C}$, 而100%立构规整的PBTL, T_m 达到最高的 $213\text{ }^\circ\text{C}$. 与传统聚合物体系不同, 通常高立构规整度有利于分子链有序堆积并形成结晶, 而低规整度则导致无定形化, 难以结晶. 对于PBTL而言, 无论催化体系、链拓扑(线性或环状)或立构规整度高低, 均能表现出本征结晶性. 这种独特现象源于主链中环戊烷桥环结构的引入, 可使得分子链即便在立体无序条件下仍能有效堆积结晶. 该发现突破了“结晶性依赖立构规整度”的传统认知, 为无需复杂立体选择性聚合即可获得高性能结晶聚硫酯提供了全新思路, 对可循环高性能聚合物的发展具有重要意义.

Chen及施昌霞等^[110]又进一步通过 $^{[221]}$ BTL与双-

1,2-二硫杂环戊烷(DiLp-1及DiLp-2)的共聚交联, 将动态二硫键随机引入聚硫酯主链, 成功制备出兼具动态共价键、结晶性与可闭环回收性的聚硫酯基动态交联网络(图12). 该交联网络可在IMes催化下高效构建: 以 CH_2Cl_2 为溶剂, 在 $^{[221]}\text{BTL}$:[DiLp-1] = 100:20时, 在23 °C下加入IMes后体系几乎立即凝胶化, 得到一种非晶态的交联聚合物($T_g = 9\text{ }^\circ\text{C}$). 通过降低交联剂进料比可有效调控材料的结晶行为: 进料比降低至 $^{[221]}\text{BTL}$:[DiLp-1] = 100:2.5时, 所得聚合物 T_m 为91 °C, 随后通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试, 计算此时DiLp-1的相对掺入率为5.2%; 进一步降低进料比, $^{[221]}\text{BTL}$:[DiLp-1] = 100:1时可以得到更高 T_m (133 °C)和结晶度的交联PBTL.

PBTL动态交联网络($T_m = 133\text{ }^\circ\text{C}$), 在 $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 时展现出2.3 GPa的高储能模量. 蠕变实验显示, 该材料在80 °C、5 MPa应力下保持15 min, 蠕变率仅为11%. 另一种PBTL动态交联网络($T_m = 120\text{ }^\circ\text{C}$)体现出良好的抗蠕变和弹性恢复性能, 20次0%~40%应变循环测试后, 应力仍能保持初始值的81%. PBTL玻璃体的热性能和力学性能可以通过 T_m 和结晶度进行有效调控, PBTL动态交联网络($T_m = 115\text{ }^\circ\text{C}$)是一种柔软而坚韧的材料, 断裂伸长率高达 $396\% \pm 59\%$, 但杨氏模量低仅为 $(10.5 \pm 2.7)\text{ MPa}$; 相比之下, PBTL动态交联网络($T_m = 144\text{ }^\circ\text{C}$)是一种坚硬、强韧的材料, 其杨氏模量值高达 $(0.72 \pm 0.17)\text{ GPa}$, 断裂伸长率为 $149\% \pm 3\%$.

PBTL作为可闭环循环聚合物, 可以在溶液和本体条件下解聚为初始单体, 而PBTL动态交联网络依然保持了PBTL的回收特性. 在甲苯溶液中(1.0 M), 加入0.2 mol%的 $t\text{-BuP}_4$, 于23 °C下反应1 h内即可将交联PBTL完全解聚为初始单体 $^{[221]}\text{BTL}$, 回收率约95%; 使

用1 mol%的La催化剂(添加少量甲苯助溶), 本体条件下可回收约87%的 $^{[221]}\text{BTL}$. 所以, 尽管PBTL动态交联网络在多次加工中难免发生性能劣化, 但通过将其解聚回收为单体并重新聚合, 仍可再次制备出高性能交联网络, 从而突破了传统交联网络受限于重复加工次数的瓶颈.

在 $^{[221]}\text{BTL}$ 体系之前, 吕华及袁劲松等^[111]以4-羟基脯氨酸为原料, 通过两步法制备了具有高环应变的 N -取代顺-4-硫代- L -脯氨酸硫内酯($\text{N}^R\text{-PTL}$). 通过计算得到 $\text{N}^{\text{Boc}}\text{-PTL}$ ($[\text{N}^{\text{Boc}}\text{-PTL}]_0 = 1\text{ M}$, CDCl_3) ROP的 T_c 为 $112\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_p^0 = -15.6\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_p^0 = -40.4\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), 高 T_c 表明该单体具有良好的聚合倾向(图13). 单体氮原子可通过氨基甲酸酯键连接不同侧基, 从而制备多种结构的聚合物. 以苄硫醇为引发剂, 三乙胺(TEA)或DBU为催化剂, 在 CHCl_3 或 CH_2Cl_2 中于25 °C下进行聚合反应. TEA催化 $\text{N}^{\text{Boc}}\text{-PTL}$ 的聚合符合一级动力学特征, 提高碱浓度可加快聚合速率; 若改用碱性更强的DBU, 聚合速率进一步大幅提升, 单体在不到10 s内转化率即达约90%. $\text{N}^{\text{Cbz}}\text{-PTL}$ 与 $\text{N}^{\text{enc}}\text{-PTL}$ 在类似条件下均可有效聚合. 值得注意的是, 以TEA为催化剂时, $\text{PN}^{\text{enc}}\text{PTE}$ 的最大分子量可达 259 kg mol^{-1} . $\text{PN}^{\text{enc}}\text{PTE}$ 侧链的烯丙基具有可修饰性, 可用于制备具有多种官能团的PTE, 显著增强了PTE基聚合物的多样性. 热性能方面, $\text{PN}^{\text{enc}}\text{PTE}$ 及 $\text{PN}^{\text{Cbz}}\text{PTE}$ 的 T_g 分别为32~37和67 °C, 而 $\text{PN}^{\text{Boc}}\text{PTE}$ 未检测到明显的 T_g . $\text{PN}^{\text{enc}}\text{PTE}$ 的 T_g 低于 $\text{PN}^{\text{Cbz}}\text{PTE}$, 此研究体系中的 PN^RPTE 的 $T_{d,5\%}$ 在200 °C左右.

在闭环回收研究中, 以端基为硫醇的 $\text{PN}^{\text{Boc}}\text{PTE}$ 为例: 将其溶解在 CDCl_3 中(浓度为 10 mg mL^{-1}), 加入相对于硫醇4.6当量的TEA, 解聚反应即可顺利进行; 若

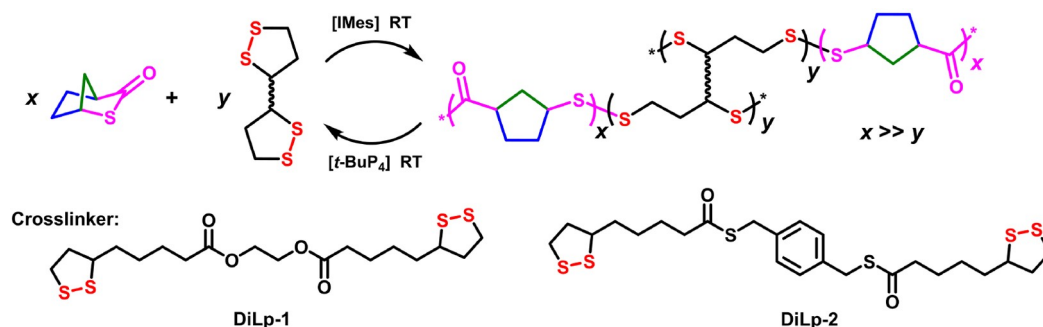


图12 (网络版彩图) $^{[221]}\text{BTL}$ 与DiLP共聚合成PBTL动态交联网络

Figure 12 (Color online) Copolymerization of $^{[221]}\text{BTL}$ and DiLP to form PBTL dynamic cross-linked network.

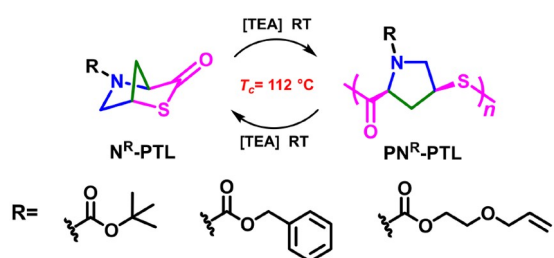


图 13 (网络版彩图) T_c 调控的 N^R -PTL 的 ROP 及 PN^R -PTL 的解聚过程 (R 表示单体的不同侧基)

Figure 13 (Color online) T_c -regulated ROP of N^R -PTL and depolymerization process of PN^R -PTL (R represents different side groups of the monomer).

使用相对于硫醇 0.046 当量的更强碱 DBU 时, 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 min 即可实现单体的定量回收. 此外, 在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 高真空条件下, 对 PN^{Boc} -PTE 进行热解, 可回收得到白色晶体状单体 (产率约 79%).

5 正交聚合与多功能性: 单一单体构建多材料体系

物理共混是实现高分子材料性能定制以适配特定应用需求的有效策略, 但混合体系普遍存在相容性差的问题, 导致塑料废弃物在回收过程中需经过复杂而高成本的分类与分离. 为突破这一局限, Chen 和施昌霞等基于桥环内酯的“双功能桥环单体”策略, 构建了一个“单体-多种聚合物-一个单体”闭环循环体系. 他们以桥环单体 BiL^- 为骨架, 通过精准引入双键^[112]、环氧^[113]、羟基^[114]等多种官能团, 成功实现了双功能桥环单体的制备. 这类单体可以通过调控两种互不干扰的聚合反应路径制备出结构与性能迥异的聚合物 (正交聚合), 同时也能将所得到的聚合物解聚回收至同一初始单体 (正交解聚), 从而直接实现体系的闭合循环, 避免了混合塑料回收中存在的分离与提纯, 为开发结构丰富、性能可调且兼具优异可闭环回收性的高分子材料, 提供了极具潜力的新契机.

具体来讲, Chen 和施昌霞等^[112]设计了桥环内酯/烯炔双功能单体 6-氧杂双环[3.2.1]辛-3-烯-7-酮 (BiL^-), 该单体可以通过 3-环己烯-1-羧酸为原料, 经两步反应制备, 总产率约 94%. 由于双官能团的存在, BiL^- 可根据所使用催化剂的不同, 选择性地通过 ROP 和开环复分解聚合 (ROMP) 进行正交聚合得到两种完全不同的聚合物 (图 14). 以甲苯 (6.0 M) 为溶剂, 在 $[\text{BiL}^-]:[\text{TBD}]$:

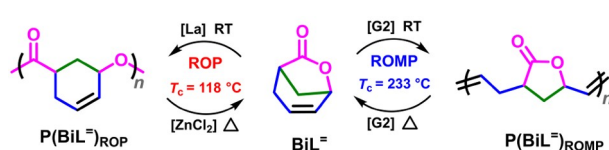


图 14 (网络版彩图) T_c 调控的 BiL^- 的 ROP、ROMP 及 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 、 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 的解聚过程

Figure 14 (Color online) T_c -Regulated ROP and ROMP of BiL^- , and depolymerization processes of $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ and $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$.

$[\text{BnOH}] = 100:1:1$ 条件下, 于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h, 单体转化率可达 98%, 得到的聚酯 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$, $M_n = 8.8\text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.41$, 但发生了差向异构化; 而通过 La 催化的配位插入式 ROP 产生的 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 完全保留了顺式构型. 以 La 为催化剂使用手性单体进行聚合, 得到的等规 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 的 T_m 高达 $239\text{ }^\circ\text{C}$. 另一方面, 通过 Grubbs 二代催化剂 (G2) 或三代催化剂 (G3), 均可实现 BiL^- 的 ROMP, 制得聚环烯炔 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$. 当 $[\text{BiL}^-]:[\text{G2}] = 40000:1$ 时, 可以制得 M_n 高达 340.2 kg mol^{-1} 的 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$. $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 和 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 的热力学性质差异显著: $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下, $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 的储能模量 ($2.16 \pm 0.29\text{ GPa}$) 高于 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ ($1.65 \pm 0.13\text{ GPa}$). 由于 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 主链中引入了五元 γ -BL 环, 聚合物表现出较高的 T_g ($103\sim 115\text{ }^\circ\text{C}$) 和 T_m ($141\sim 239\text{ }^\circ\text{C}$); 而 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 是为非晶态材料, T_g 高达 $113\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,5\%}$ 高达 $361\text{ }^\circ\text{C}$.

通过计算得到 BiL^- 单体 ($[\text{BiL}^-]_0 = 1.0\text{ M}$ 、氙代二氯甲烷) ROMP 的 T_c 为 $66\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_p^0 = -19.8\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -58.3\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$); 同时, 也计算了 BiL^- 单体 ($[\text{BiL}^-]_0 = 1.0\text{ M}$ 、氙代甲苯) ROP 的 T_c 为 $118\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_p^0 = -34.7\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -88.7\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), 表明 BiL^- 具有良好的聚合性, 而 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 和 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 具有中等解聚性. $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 的解聚可以在 G2 的催化下通过随机链断裂机制解聚: 在 0.1 mol% G2 催化剂的 CH_2Cl_2 溶液中, 28 g 的 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 回流 24 h 后, 单体回收率可达 93%. $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 的解聚实际上是困难的, 因为 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 含有一个 C=C 键的活性位点, 在高温解聚条件下会引起副反应. 为了抑制或避免温度引起的副反应, 使用 ZnCl_2 为催化剂, 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CH_2Cl_2 中解聚 12 h 后, 能以 94% 的回收率得到单体. 另外, $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 和 $\text{P}(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 的物理共混物可以通过添加不同催化剂选

择性解聚 $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 或 $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$.

$P(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 和 $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 可通过各自保留的官能团进行后功能化: $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 借助双键经硫醇-烯点击反应可得到刷状聚酯, 这种后功能化使得通过高分辨率透射电子显微镜(TEM)直接观察其线性和环状拓扑结构. $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 利用主链中的 γ -BL环, 经NaOH水解得到离子型聚合物, 该离子型聚合物水溶性好且在空气中稳定. $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 本身具有高杨氏模量(3.8 ± 0.6) GPa、极限抗拉强度(40.0 ± 10.9) MPa), 但断裂伸长率较低($76\% \pm 9\%$); 而其离子型聚合物断裂伸长率显著提高($445\% \pm 91\%$), 且在盐酸作用下, 聚合物链节中的羟基与羧基发生脱水缩合重新回到 γ -BL环状结构, 再生为 $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 实现可逆修饰.

以 γ -BL为绿色溶剂, 利用聚合物 $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 和 $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROMP}}$ 可制备可回收滤膜. $P(\text{BiL}^-)_{\text{ROP}}$ 膜对水、庚烷、己烷、乙腈和多种醇具有较强的耐受性, 在各种液体介质中展现出潜在的应用前景^[115].

同时, Chen和施昌霞等^[113]通过 BiL^- 的Baeyer-Villiger氧化反应可以合成内酯/环氧杂化双功能单体 BiL^0 (产率80%). 该单体在 BiL 基础上引入了环氧基团, 其内酯基团可通过ROP合成聚酯 $\text{PE}(\text{BiL}^0)$; 环氧基团则赋予其两种重要反应路径: 既可均聚生成聚醚, 也可与二氧化碳共聚制备聚碳酸酯 $\text{PC}(\text{BiL}^0)$ (图15). 以 BnOH 为引发剂, 在 $[\text{BiL}^0]:[\text{TBD}]:[\text{BnOH}]$ 的比例为1000:2:1时, 在 CH_2Cl_2 (6.0 M)中、温度为23 °C下反应72 h, 转化率约为50%, 可得到 $M_n = 55.3 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.33$ 的聚酯 $\text{PE}(\text{BiL}^0)$, 其中顺式与反式构型各占50%; 而由La催化则完全抑制反式构型的生成. $\text{PE}(\text{BiL}^0)$ 为非晶材料, T_g 相对较高, 为154~158 °C. 通过计算得到 BiL^0 ($[\text{BiL}^0]_0 = 1.0 \text{ M}$ 、氘代二氯甲烷)ROP的 T_c 为4 °C ($\Delta H_p^0 = -10.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = -36.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), 虽然其 T_c 较低, 但其具有良好的热稳定性. 其 $T_{d,5\%} = 289 \text{ °C}$. 使用 $t\text{-BuP}_4$ 、TBD均可实现 $\text{PE}(\text{BiL}^0)$ 的高效闭环回收, 并且 $\text{PE}(\text{BiL}^0)$ 可在190 °C的真空条件下实现无催化剂的自体解聚, 产率高达93%.

BiL^0 同样可以通过环氧基团进行聚合, 但在催化环氧开环聚合过程中会形成交联网络, 这是由于环氧基团开环的同时发生了内酯的ROP. 利用 BiL^0 与二氧化碳(CO_2)进行共聚反应, 以市售的 Cr^{III} -Salen/PPNCl (双(三苯基膦)氯化亚胺)为催化剂, 在130 °C、40 bar (1 bar = 10^5 Pa) CO_2 的压力下, $[\text{BiL}^0]:[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-Salen}]$:

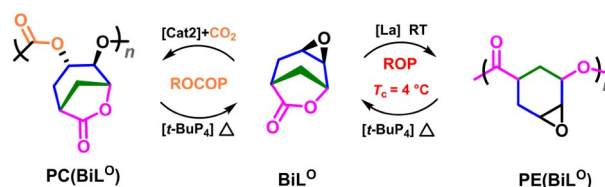


图15 (网络版彩图) T_c 调控的 BiL^0 的ROP、ROCOP及 $\text{PE}(\text{BiL}^0)$ 、 $\text{PC}(\text{BiL}^0)$ 的解聚过程

Figure 15 (Color online) T_c -regulated ROP and ROCOP of BiL^0 , and depolymerization processes of $\text{PE}(\text{BiL}^0)$ and $\text{PC}(\text{BiL}^0)$.

$[\text{PPNCl}] = 100:1:0.5$ 时反应8 h, 得到了 $M_n = 42.7 \text{ kg mol}^{-1}$ 的聚碳酸酯(PC), 所得的非晶聚碳酸酯 $\text{PC}(\text{BiL}^0)$ 具有较高的 T_g (181 °C)和 $T_{d,5\%}$ (298 °C). $\text{PC}(\text{BiL}^0)$ 同样可以以 $t\text{-BuP}_4$ 作为催化剂, 在160 °C的高温下实现闭环回收, 30 min内单体 BiL^0 的回收率高达89%, 选择性超过99%.

值得注意的是, 在 $\text{PC}(\text{BiL}^0):\text{PE}(\text{BiL}^0)$ 质量比为1:1的混合塑料样品中, 加入催化剂 $t\text{-BuP}_4$, 于150 °C真空条件下进行解聚反应, 25 min内即可高效、高选择性地回收单一组分单体 BiL^0 , 分离回收率达86%, 选择性超过99%. 这一结果为混合塑料的“一锅法”回收提供了罕见且极具应用价值的成功案例.

近年来, 可闭环循环聚合物的开发取得了显著进展, 但目前的研究主要集中在基于不同单体的线性链结构上. 由于聚合物的性质不仅取决于其化学组成, 还与其拓扑结构密切相关, 因此, 在保持化学组成不变的前提下, 通过可闭环回收单体构建复杂拓扑结构, 有望实现对聚合物性能的有效调控^[116~121]. 基于这一思路, Chen和施昌霞等^[114]以3-环己烯-1-羧酸为起始原料, 经一锅2步反应(总收率约70%)制备出含羟基侧基的外消旋桥环单体——4-羟基-6-氧杂双环[3.2.1]辛烷-7-酮(BiL^{OH})及其手性单体(1*S*,4*S*,5*S*)-*hb*- BiL^{OH} , 并进一步制备出具有可闭合循环特性的超支化聚酯(HBPE) (图16).

以TBD为催化剂、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂, 在高单体浓度下(10或5 M)体系会快速凝胶化, 几分钟内转化率超90%; 降低浓度后, 反应体系呈均相, 且分子量、分散度均会随浓度的降低而减小; 低催化剂负载($[\text{BiL}^{\text{OH}}]:[\text{TBD}] = 500:1$)仅降低反应速率, 对分子量与分散度影响小. 反应动力学证实聚合初期分子量呈线性增长, 反应后期速率常数下降; M_n 在转化率低于90%时缓慢增加, 然后在接近聚合结束时呈

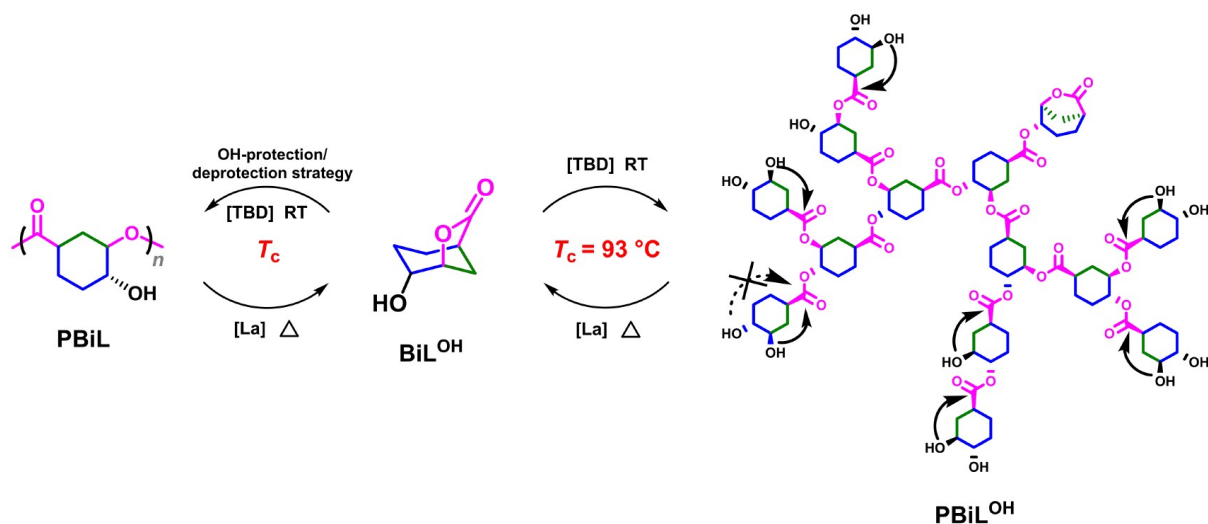


图 16 (网络版彩图) T_c 调控的 BiL^{OH} 的 ROP 及 PBiL^{OH} 的解聚过程

Figure 16 (Color online) T_c -regulated ROP of BiL^{OH} and depolymerization process of PBiL^{OH} .

指数增长。在聚合过程中添加 BnOH 会起到封端剂的作用, 抑制链耦合, 因此仅得到低分子量聚合物。具体而言, 链增长阶段通过链末端羟基或 BiL^{OH} 侧基羟基的亲核进攻实现, 逐步增长阶段则在单体几乎完全消耗时通过链-链耦合提升分子量。随着单体转化率的提升, 内酯链端比例逐渐降低; 支化度先增至 0.7 (约 74% 转化率), 此阶段聚合物的摩尔质量相对较低; 随后, 支化度随分子量的指数增长而降低 (该现象可归因于链端空间位阻增大, 抑制了进一步支化)。由手性 (1*S*,4*S*,5*S*)-*hb*- BiL^{OH} 单体制得的聚合物呈半结晶性, $T_m = 196\text{ }^\circ\text{C}$, 而外消旋单体聚合得到的聚合物未检测到 T_m , 但其 T_g 高达 $191\text{ }^\circ\text{C}$ 。

通过计算得到单体 BiL^{OH} ($[\text{BiL}^{\text{OH}}]_0 = 1\text{ M}$, $\text{DMSO-}d_6$) ROP 的 T_c 为 $93\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_p^0 = -28.2\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_p^0 = -76.9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$), 表明 BiL^{OH} 的聚合性和 *hb*- PBiL^{OH} 的解聚性之间具有良好的平衡。虽然, PBiL^{OH} 链端含对位、间位两种羟基, 可能形成两种解聚产物, 但在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{DMSO-}d_6$ 中, 以 1.0 mol% *La* 或 *TBD* 为催化剂反应 3 h, 氢核磁共振波谱 ($^1\text{H NMR}$) 仅显示再生单体 BiL^{OH} (无异构体), 其选择性源于羟基与酯基的立体构型: 间位羟基顺式进攻酯基更有利, 对位羟基反式进攻受阻, 且催化剂碱性与体系羟基浓度抑制酯基 α -碳的差向异构化。通过羟基保护/脱保护策略合成 *hb*- PBiL^{OH} 的线性类似物 *l*- PBiL^{OH} ($M_n = 37.5\text{ kg mol}^{-1}$ 、

$D = 1.45$ 、 $T_{d,5\%} = 277\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 197\text{ }^\circ\text{C}$)。流变测试显示 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 下 *hb*- PBiL^{OH} 熔体黏度显著低于 *l*- PBiL^{OH} 。而 *l*- PBiL^{OH} 解聚行为更具特殊性: *l*- PBiL^{OH} 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{DMSO-}d_6$ 中, 以 1.0 mol% *La* 或 *TBD* 为催化剂时, *l*- PBiL^{OH} 与 *hb*- PBiL^{OH} 均能在 3 h 内完全转化为 BiL^{OH} ; 这是由于 *l*- PBiL^{OH} 解聚初期先通过酯交换发生拓扑转变 (生成 *hb*- PBiL^{OH} 结构), 再遵循 *hb*- PBiL^{OH} 的快速级联解聚路径 (多链端间位羟基同步引发解聚), 即“拓扑加速级联解聚”, 证实了拓扑结构对解聚过程的关键调控作用。

hb- PBiL^{OH} 可作为聚氯乙烯 (PVC) 增强助剂。在 THF 体系中, 9 wt% 的 PVC 与 1 wt% 的 *hb*- PBiL^{OH} 共混可提升溶液黏度, 而 *hb*- PBiL^{OH} 较线性类似物 *l*- PBiL^{OH} 黏度提升约 35%, 体现出超支化拓扑结构与 PVC 的协同作用。超支化聚合物在增强 PVC 热稳定性的同时赋予了其柔韧性, 其性能类似于 PVC-木质素共混物, 说明 *hb*- PBiL^{OH} 可作为“合成木质素类似物”。

6 T_f 调控的闭环回收桥环体系

可闭环循环聚合物的研究目前主要集中于中、小尺寸环状单体, 其聚合过程通常呈现放热特性 $\Delta H_p^0 < 0$ 且伴随熵减 $\Delta S_p^0 < 0$, 因此存在 T_c , 并可通过调控浓度、温度及溶剂等条件改变聚合-解聚平衡, 从而实现闭环

回收. 然而, 低 T_c 体系往往需要在较低温度下聚合且所得聚合物的热稳定性通常不足; 而高 T_c 体系虽能一定程度上改善了热稳定性, 却往往难以在温和条件下解聚回收. 针对这一热力学困境, 李子臣和孟宪斌等^[122]提出了“高温聚合-低温解聚”的闭环回收热力学新策略. 他们将研究方向转向此前较少被关注的大环桥环单体的闭环回收, 利用这类单体开环聚合过程中的熵增特性 $\Delta S_p^0 > 0$, 使聚合反应存在聚合下限温度(floor temperature, T_f). 这一特性赋予大环桥环单体独特的聚合与解聚行为: 在较高温度下, 大环单体会发生熵驱动的开环聚合反应, 且随着温度升高, 即便体系中存在催化剂, 生成的聚合物仍能保持热力学层面的高稳定性; 而在较低温度(如室温)环境中, 加入合适的催化剂后即可高效解聚, 显著降低了解聚能耗, 为可闭环回收聚合物的发展提供了新路径.

他们设计了一种新型18元大环缩酮酯(HOD), 以乙酰丙酸与1,1,1-三羟甲基乙烷为原料, 一步反应即可高效合成(产率80%). 通过巧妙利用HOD与低聚物在正己烷/甲苯混合溶剂中的溶解性差异, 实现了高纯度单体的选择性沉淀与简便分离, 有效解决了传统大环单体合成效率低、纯化难的瓶颈问题. 以廉价且无毒的异丙醇钛($Ti(Oi-Pr)_4$)为催化剂, 在 $[HOD]:[Ti(Oi-Pr)_4]$ 为50:1的氯苯(600 mg HOD、3.0 M)体系中, 于170 °C反应1.5 h, HOD转化率可达91%, 得到 $M_n = 10.1 \text{ kg mol}^{-1}$ 、 $D = 1.3$ 的聚(缩酮-酯) PHOD (图17). 通过调整单体与催化剂的比例, 可成功制备一系列不同分子量的PHOD. 同时, 该聚合物具有较高的 T_g (53 °C)与 T_m (110 °C), 且热稳定性突出, $T_{d,5\%}$ 高达353 °C. 由于高温下聚合物的热力学稳定性优于单体, PHOD不会自发向单体转化, 所以即便不去除聚合过程中残留的催化剂, 其 $T_{d,5\%}$ 仍可达345 °C, 完全满足热加工等工业需求. 相比之下, 低 T_c 聚合物长期受限于热稳定性不足的问题, 聚合后需通过严格的催化剂去除工艺, 才能进行后续热加工操作, 二者形成鲜明对比.

通过计算得到在单体HOD ($[HOD]_0 = 1 \text{ M}$ 、氯苯) ROP的 T_f 为115 °C ($\Delta H_p^0 = 36.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\Delta S_p^0 = 94.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). 因此, 室温环境下单体的热力学稳定性优于聚合物, 这意味着PHOD在室温下具备充足的解聚倾向. 以甲苯为溶剂(200 mg mL⁻¹), 在 $t\text{-BuOK}$ 的催化下, 于25 °C环境中仅需1 min即可实现PHOD向

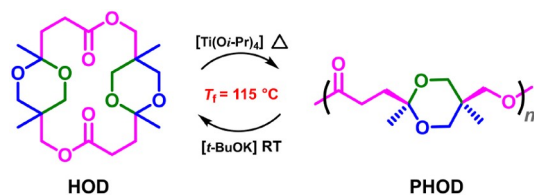


图17 (网络版彩图) T_f 调控的HOD的ROP及PHOD的解聚过程

Figure 17 (Color online) T_f -regulated ROP of HOD and depolymerization process of PHOD.

单体HOD的定量解聚. 由于解聚反应在甲苯中进行, 生成的HOD会因溶解性差异沉淀析出, 后续仅通过简单的洗涤与干燥处理, 便可获得高纯度单体, 且该单体可直接用于聚合. 纯PHOD虽模量较高(杨氏模量 = 1.03 GPa), 但其质硬且脆, 断裂伸长率约7%. 为拓宽该聚合物的应用, 将HOD与市售十五内酯(PDL)进行共聚, 二者的开环聚合均遵循熵驱动机制. 通过调整两种单体的投料比例, 合成出一系列组成不同的共聚物(PHOD-co-PPDL). PHOD-co-PPDL相较于PHOD韧性显著提升, 韧性可达52.2 MJ m⁻³, 力学性能优于商业化低密度聚乙烯(LDPE), 并且热稳定性几乎无损失, $T_{d,5\%}$ 仍保持在350 °C以上. 无论共聚物组成如何, HOD均可回收, 分离收率超过80%.

7 总结与展望

本文系统综述了热力学驱动的桥环聚合物闭环回收体系的最新研究进展, 重点阐述了其分子设计原则、聚合/解聚机制、催化策略及性能调控. 与传统线性或单环单体相比, 桥环单体通过其独特的刚性骨架和可调控的环张力, 成功破解了聚合物“高性能”与“高回收性”难以兼得的传统困境. 具体而言, 其设计单体的杂化单体策略, 使桥环单体实现了聚合驱动力与解聚倾向性的最优平衡, 其 T_c 大多被调控至一个适中的范围, 从而允许在温和催化条件下实现近乎定量的单体回收. 除此之外, 桥环结构在主链中引入非芳香刚性环, 显著提升了材料的热稳定性(高 $T_{d,5\%}$)和力学性能(高模量、高强度), 其性能可与多种商用塑料相媲美甚至更优. 值得一提的是主链中环烷烃的引入, 使部分桥环聚合物表现出特殊的结晶性, 由于环烷烃的灵活构象使得部分结构的聚合物表现出不受立构规整度限制的结晶行为, 呈现出本征结晶的特性, 这一

现象打破了传统高分子材料中“高立构规整度是形成稳定结晶的关键前提”的认知。除此之外, 通过在桥环骨架上引入多种官能团(如烯烃、环氧、羟基), 衍生出双功能乃至多功能单体, 实现了正交聚合与正交解聚, 得以从单一单体构建出多种拓扑结构(线性、环状、交联网络)和化学结构的聚合物(聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚硫酯等), 并进一步通过后功能化拓展材料性能, 为“单一单体-多种材料”的循环模式奠定了基础。

尽管桥环聚合物体系取得了一定的进展, 但其从实验室走向大规模产业化仍面临诸多挑战, 未来研究可从以下方向重点突破: 当前许多桥环单体的合成路线步骤较多、原子经济性不高, 或依赖贵金属催化剂, 开发以丰富生物质或大宗化工品为原料、步骤简洁、高效环保的合成路径是推动其规模化应用的前提; 目前, 部分桥环聚合物虽强度模量高, 但延展性(断裂伸长率)不足, 需要通过共聚、共混或构建交联网络结构

(如动态共价交联)等手段, 精细调控材料的刚-韧平衡, 以满足更广泛的应用需求; 此外, 部分桥环聚合物展现出的无立构规整度依赖的结晶特性, 其深层结晶机理尚未明确, 目前对该类结晶行为的理解大多停留在单一聚合物体系的宏观现象观察, 对立构无序状态下分子链仍能实现有效堆积的微观驱动力等核心科学问题, 缺乏系统且深入的阐释; 未来研究也需更多关注共聚物、多元共混物以及在实际使用环境中(如光照、湿热、应力)的长期稳定性与回收性能。同时, 探索其对现有塑料回收体系的兼容性及其回收提纯工艺也至关重要。

总之, 基于热力学设计原理的桥环聚合物为发展高性能、本征可闭环循环的聚合物材料提供了可选择的分子平台。随着合成方法学、催化科学和加工技术的进一步发展, 桥环聚合物有望为塑料从“线性经济”向“循环经济”的转型提供新的思路, 并在绿色低碳材料体系的探索中展现潜在价值。

参考文献

- 1 Law KL. *Annu Rev Mar Sci*, 2017, 9: 205–229
- 2 Lithner D, Larsson Å, Dave G. *Sci Total Environ*, 2011, 409: 3309–3324
- 3 Stegmann P, Daioglou V, Londo M, van Vuuren DP, Junginger M. *Nature*, 2022, 612: 272–276
- 4 Hillmyer MA. *Science*, 2017, 358: 868–870
- 5 Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 6 Borrelle SB, Ringma J, Law KL, Monnahan CC, Lebreton L, McGivern A, Murphy E, Jambeck J, Leonard GH, Hilleary MA, Eriksen M, Possingham HP, De Frond H, Gerber LR, Polidoro B, Tahir A, Bernard M, Mallos N, Barnes M, Rochman CM. *Science*, 2020, 369: 1515–1518
- 7 Law KL, Thompson RC. *Science*, 2014, 345: 144–145
- 8 Dove AP, Hong M, Lamb J, Sardon H. *J Polym Sci*, 2022, 60: 3253–3255
- 9 Schneiderman DK, Hillmyer MA. *Macromolecules*, 2017, 50: 3733–3749
- 10 Sun Y, An Z, Gao Y, Hu R, Liu Y, Lu H, Lu XB, Pang X, Qin A, Shen Y, Tao Y, Wang YZ, Wang J, Wu G, Wu GP, Xu TQ, Zhang XH, Zhang Y, Zhang Z, Zhu JB, Hong M, Li Z. *Sci China Chem*, 2024, 67: 2803–2841
- 11 Liu XH, Xu SM, Zhang F, Wang XL, Wang YZ. *Acta Polym Sin*, 2022, 53: 1005–1022 (in Chinese) [刘雪辉, 徐世美, 张帆, 汪秀丽, 王玉忠. 高分子学报, 2022, 53: 1005–1022]
- 12 Chen XS, Chen GQ, Tao YH, Wang YZ, Lv XB, Zhang LQ, Zhu J, Zhang J, Wang XH. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 1068–1082 (in Chinese) [陈学思, 陈国强, 陶友华, 王玉忠, 吕小兵, 张立群, 朱锦, 张军, 王献红. 高分子学报, 2019, 50: 1068–1082]
- 13 Worch JC, Dove AP. *ACS Macro Lett*, 2020, 9: 1494–1506
- 14 Wang XY, Gao Y, Tang Y. *Prog Polym Sci*, 2023, 143: 101713
- 15 Gao Y, Fu X, Tang Y. *Fundamental Res*, 2025, 5: 911–912
- 16 Coates GW, Getzler YDYL. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 501–516
- 17 Ellis LD, Rorrer NA, Sullivan KP, Otto M, McGeehan JE, Román-Leshkov Y, Wierckx N, Beckham GT. *Nat Catal*, 2021, 4: 539–556
- 18 Westlie AH, Chen EYX, Holland CM, Stahl SS, Doyle M, Trenor SR, Knauer KM. *Macromol Rapid Commun*, 2022, 43: e2200492
- 19 Yang R, Xu G, Tao W, Wang Q, Tang Y. *Green Carbon*, 2024, 2: 1–11

- 20 Zhu Y, Romain C, Williams CK. *Nature*, 2016, 540: 354–362
- 21 Zheng J, Suh S. *Nat Clim Chang*, 2019, 9: 374–378
- 22 Wang NM, Strong G, DaSilva V, Gao L, Huacuja R, Konstantinov IA, Rosen MS, Nett AJ, Ewart S, Geyer R, Scott SL, Guironnet D. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18526–18531
- 23 Cheng L, Chen X, Gu J, Kobayashi N, Yuan H, Chen Y. *Fundamental Res*, 2025, 5: 919–922
- 24 Zhao X, Long Y, Xu S, Liu X, Chen L, Wang YZ. *Mater Today*, 2023, 64: 72–97
- 25 Wang J, Tao Y. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42: e2000535
- 26 Li XL, Xu TQ. *Eur J Inorg Chem*, 2023, 26: e202200699
- 27 Qin Y, Sheng X, Liu S, Ren G, Wang X, Wang F. *J CO₂ Util*, 2015, 11: 3–9
- 28 Liu Y, Lu XB. *Macromolecules*, 2023, 56: 1759–1777
- 29 Bachmann M, Zibunas C, Hartmann J, Tulus V, Suh S, Guillén-Gosálbez G, Bardow A. *Nat Sustain*, 2023, 6: 599–610
- 30 Abel BA, Coates GW. *Chem Rev*, 2025, 125: 1255–1256
- 31 Schyns ZOG, Shaver MP. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42: e2000415
- 32 Vollmer I, Jenks MJF, Roelands MCP, White RJ, van Harmelen T, de Wild P, van der Laan GP, Meirer F, Keurentjes JTF, Weckhuysen BM. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15402–15423
- 33 Zhang S, Zhao X, Liu X, Chen L, Bai L, Xu S, Wang YZ. *Prog Polym Sci*, 2025, 164: 101958
- 34 Cao H, Wang X. *SusMat*, 2021, 1: 88–104
- 35 Tian H, Tang Z, Zhuang X, Chen X, Jing X. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 237–280
- 36 Tian ZY, Wang S, Lu H. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2021, 25: 100902
- 37 Wang X, Zhang Z, Hadjichristidis N. *Prog Polym Sci*, 2023, 136: 101634
- 38 Haider TP, Völker C, Kramm J, Landfester K, Wurm FR. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 50–62
- 39 Xu Y, Chen J, Ding J, Sun J, Song W, Tang Z, Xiao C, Chen X. *Polym Sci Tech*, 2025, 1: 171–220
- 40 Xu Z, Munyaneza NE, Zhang Q, Sun M, Posada C, Venturo P, Rorrer NA, Miscall J, Sumpter BG, Liu G. *Science*, 2023, 381: 666–671
- 41 Munyaneza NE, Ji R, DiMarco A, Miscall J, Stanley L, Rorrer N, Qiao R, Liu G. *Nat Sustain*, 2024, 7: 1681–1690
- 42 Rahimi AR, García JM. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0046
- 43 Tennakoon A, Wu X, Paterson AL, Patnaik S, Pei Y, LaPointe AM, Ammal SC, Hackler RA, Heyden A, Slowing II, Coates GW, Delferro M, Peters B, Huang W, Sadow AD, Perras FA. *Nat Catal*, 2020, 3: 893–901
- 44 Li LG, Du F, Li ZC. *Chin Polym Bull*, 2019, 2: 90–102 (in Chinese) [李岭高, 杜福胜, 李子臣. 高分子通报, 2019, 2: 90–102]
- 45 Gao YS, Tang Y. *Materials China*, 2022, 41: 1–6 (in Chinese) [高彦山, 唐勇. 中国材料进展, 2022, 41: 1–6]
- 46 Zhang F, Zeng M, Yappert RD, Sun J, Lee YH, LaPointe AM, Peters B, Abu-Omar MM, Scott SL. *Science*, 2020, 370: 437–441
- 47 Patton PA, Lillya CP, McCarthy TJ. *Macromolecules*, 1986, 19: 1266–1268
- 48 Sullivan KP, Werner AZ, Ramirez KJ, Ellis LD, Bussard JR, Black BA, Brandner DG, Bratti F, Buss BL, Dong X, Haugen SJ, Ingraham MA, Konev MO, Michener WE, Miscall J, Pardo I, Woodworth SP, Guss AM, Román-Leshkov Y, Stahl SS, Beckham GT. *Science*, 2022, 378: 207–211
- 49 Conk RJ, Hanna S, Shi JX, Yang J, Ciccica NR, Qi L, Bloomer BJ, Heuvel S, Wills T, Su J, Bell AT, Hartwig JF. *Science*, 2022, 377: 1561–1566
- 50 MacArthur E. *Science*, 2017, 358: 843
- 51 Jehanno C, Alty JW, Roosen M, De Meester S, Dove AP, Chen EYX, Leibfarth FA, Sardon H. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- 52 Hong M, Chen EYX. *Trends Chem*, 2019, 1: 148–151
- 53 Li XL, Ma K, Xu F, Xu TQ. *Chem An Asian J*, 2023, 18: e202201167
- 54 Shi C, Reilly LT, Phani Kumar VS, Coile MW, Nicholson SR, Broadbelt LJ, Beckham GT, Chen EYX. *Chem*, 2021, 7: 2896–2912
- 55 Moore T, Adhikari R, Gunatillake P. *Biomaterials*, 2005, 26: 3771–3782
- 56 Plummer CM, Li L, Chen Y. *Macromolecules*, 2023, 56: 731–750
- 57 Xu G, Mahmood Q, Lv C, Yang R, Zhou L, Wang Q. *Coord Chem Rev*, 2020, 414: 213296
- 58 Hong M, Chen EYX. *Nat Chem*, 2016, 8: 42–49
- 59 Li Z, Shen Y, Li Z. *Macromolecules*, 2024, 57: 1919–1940
- 60 Zhang Z, Gowda RR, Chen EYX. *Acc Mater Res*, 2024, 5: 1340–1352

- 61 Li XL, Clarke RW, Jiang JY, Xu TQ, Chen EYX. *Nat Chem*, 2023, 15: 278–285
- 62 Lu XB, Liu Y, Zhou H. *Chem Eur J*, 2018, 24: 11255–11266
- 63 Shi C, Quinn EC, Diment WT, Chen EYX. *Chem Rev*, 2024, 124: 4393–4478
- 64 Tang X, Chen EYX. *Chem*, 2019, 5: 284–312
- 65 He Y, Li Z, Zhao D, Shen Y, Fu W, Li Z. *Prog Polym Sci*, 2025, 160: 101921
- 66 Quinn EC, Parker CR, Guillaume SM, Chen EYX. *Polym Chem*, 2025, 16: 512–520
- 67 Dong RH, Guo JY, Sun HM, Xu TQ. *ChemCatChem*, 2025, 17: e202401319
- 68 Liu Y, Lu XB. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202203635
- 69 Cai Z, Liu Y, Tao Y, Zhu JB. *Acta Chim Sin*, 2022, 80: 1165–1182 (in Chinese) [蔡中正, 刘野, 陶友华, 朱剑波. 化学学报, 2022, 80: 1165–1182]
- 70 Zhao W, He J, Zhang Y. *Fundamental Res*, 2025, 5: 951–965
- 71 Xu G, Wang Q. *Green Chem*, 2022, 24: 2321–2346
- 72 Wang S, Li J, Li X, Tu Y. *Fundamental Res*, 2025, 5: 935–950
- 73 Liao X, Su Y, Tang X. *Sci China Chem*, 2022, 65: 2096–2121
- 74 Zhang X, Fevre M, Jones GO, Waymouth RM. *Chem Rev*, 2018, 118: 839–885
- 75 Quinn EC, Knauer KM, Beckham GT, Chen EYX. *One Earth*, 2023, 6: 582–586
- 76 Zhu JB, Watson EM, Tang J, Chen EYX. *Science*, 2018, 360: 398–403
- 77 Shi CX, Guo YT, Wu YH, Li ZY, Wang YZ, Du FS, Li ZC. *Macromolecules*, 2019, 52: 4260–4269
- 78 Kiani D, Eaglesfield R, May JH, Werner AZ, Chen EYX, Román-Leshkov Y, Pagán-Torres YJ, Beckham GT. *Nat Rev Chem*, 2025, 9: 749–765
- 79 Han CT, Ma K, Zhang Z, Clarke RW, Gowda RR, Xu TQ, Chen EYX. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 4511–4519
- 80 Shi C, Li ZC, Caporaso L, Cavallo L, Falivene L, Chen EYX. *Chem*, 2021, 7: 670–685
- 81 Shi C, Reilly LT, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301850
- 82 Su J, Xu G, Dong B, Yang R, Sun H, Wang Q. *Polym Chem*, 2022, 13: 5897–5904
- 83 Mark JE. *Polymer Data Handbook: Second Edition*. Oxford: Oxford University Press, 2009
- 84 Sun Z, Zhang H, Chen X, Pang X, Zhou Y, Duan R. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 806–815
- 85 McGuire TM, Buchard A, Williams C. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 19840–19848
- 86 Bruckmoser J, Remke S, Rieger B. *ACS Macro Lett*, 2022, 11: 1162–1166
- 87 Li XL, Clarke RW, An HY, Gowda RR, Jiang JY, Xu TQ, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202303791
- 88 Sanchez LAH, Woroch CP, Dumas DM, Waymouth RM, Kanan MW. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 5212–5219
- 89 Hu Z, Bernsten SN, Shi C, Sangroniz A, Chen EYX, Miyake GM. *Chem*, 2024, 10: 3040–3054
- 90 Weng C, Ding Z, Qiu W, Wang B, Tang X. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202401682
- 91 Weng C, Tan Y, Tang X. *ChemSusChem*, 2025, 18: e202402667
- 92 Weng C, Li X, Tang X. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202415388
- 93 Rondon B, Ungolan P, Wu L, Niu J. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 21868–21876
- 94 Hanford WE, Joyce RM. *J Polym Sci*, 2003, 3: 167–172
- 95 Sarkar P, Wu C, Yang Z, Tang CY. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 4374–4399
- 96 Yang H, Wentao L. *Polym Eng Sci*, 2023, 63: 2484–2497
- 97 Cywar RM, Rorrer NA, Mayes HB, Maurya AK, Tassone CJ, Beckham GT, Chen EYX. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 5366–5376
- 98 Woroch CP, Lankenau AW, Kanan MW. *Macromolecules*, 2021, 54: 9978–9983
- 99 Lv W, Li M, Tao Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402541
- 100 Lu H. *Acta Polym Sin*, 2022, 53: 561–563 (in Chinese) [吕华. 高分子学报, 2022, 53: 561–563]
- 101 Boyd DA. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15486–15502
- 102 Chung WJ, Griebel JJ, Kim ET, Yoon H, Simmonds AG, Ji HJ, Dirlam PT, Glass RS, Wie JJ, Nguyen NA, Guralnick BW, Park J, Somogyi Á, Theato P, Mackay ME, Sung YE, Char K, Pyun J. *Nat Chem*, 2013, 5: 518–524
- 103 Grimm AP, Scheiger JM, Roesky PW, Théato P. *Polym Chem*, 2022, 13: 5852–5860
- 104 Luo M, Zhang XH, Darensbourg DJ. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2209–2219

- 105 Ning N, Li S, Wu H, Tian H, Yao P, Hu GH, Tian M, Zhang L. *Prog Polym Sci*, 2018, 79: 61–97
- 106 Zhang CJ, Zhang XH. *Chin J Polym Sci*, 2019, 37: 951–958
- 107 Zheng N, Xu Y, Zhao Q, Xie T. *Chem Rev*, 2021, 121: 1716–1745
- 108 Shi C, McGraw ML, Li ZC, Cavallo L, Falivene L, Chen EYX. *Sci Adv*, 2020, 6: eabc0495
- 109 Stellmach KA, Paul MKK, Xu M, Su YL, Fu L, Toland AR, Tran H, Chen L, Ramprasad R, Gutekunst WR. *ACS Macro Lett*, 2022, 11: 895–901
- 110 Shi C, Zhang Z, Scoti M, Yan XY, Chen EYX. *ChemSusChem*, 2023, 16: e202300008
- 111 Yuan J, Xiong W, Zhou X, Zhang Y, Shi D, Li Z, Lu H. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4928–4935
- 112 Shi C, Clarke RW, McGraw ML, Chen EYX. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 2264–2275
- 113 Shi C, Diment WT, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202405083
- 114 Shi C, Rorrer NA, Shaw AL, Clarke RW, Buss BL, Beckham GT, Broadbelt LJ, Chen EYX. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 9261–9271
- 115 Hardian R, Ghaffar A, Shi C, Chen EYX, Szekely G. *J Membrane Sci Lett*, 2024, 4: 100067
- 116 Fan YN, Yang Z, Wu JH, Zhao L, Xia W, Zhang LL, Wang J, Chen JY, Sun MH, Li JH, Yang S, Chen EQ. *Acta Polym Sin*, 2023, 54: 1468–1485 (in Chinese) [范祎宁, 杨子凡, 吴佳慧, 赵凌, 夏玮, 张龙龙, 王婕, 陈季俞, 孙铭鹤, 栗佳骅, 杨爽, 陈尔强. 高分子学报, 2023, 54: 1468–1485]
- 117 Sun ZY, Li H, Huang HH, Shi Y, Chen YM. *Acta Polym Sin*, 2020, 51: 609–619 (in Chinese) [孙子扬, 李华安, 黄华华, 石毅, 陈永明. 高分子学报, 2020, 51: 609–619]
- 118 Xiong W, Lu H. *Sci China Chem*, 2023, 66: 725–738
- 119 Tang B, Hu R, Xu L, Yang K. *Synlett*, 2018, 29: 2523–2528
- 120 An LG, Chen EQ, Cui SX, Dong X, Fu Q, Han YC, He JS, Hu WB, Hu ZM, Jiang M, Li BH, Li LB, Li L, Li WH, Lin JP, Lv ZY, Men YF, Shen ZH, Sun PC, Tong Z, Wang DJ, Wu PY, Xie XM, Xu J, Xu ZK, Xue Q, Yan SK, Yang YL, Yu W, Yu YL, Zhang GZ, Zhang J, Zhang LN, Zhang PW, Zhang WK, Zhao J, Zheng Q, Zhou DS. *Acta Polym Sin*, 2019, 50: 1047–1067 (in Chinese) [安立佳, 陈尔强, 崔树勋, 董侠, 傅强, 韩艳春, 何嘉松, 胡文兵, 胡祖明, 江明, 李宝会, 李良彬, 李林, 李卫华, 林嘉平, 吕中元, 门永锋, 沈志豪, 孙平川, 童真, 王笃金, 武培怡, 谢续明, 徐坚, 徐志康, 薛奇, 闫寿科, 杨玉良, 俞炜, 俞燕蕾, 张广照, 张军, 张俐娜, 张平文, 张文科, 赵江, 郑强, 周东山. 高分子学报, 2019, 50: 1047–1067]
- 121 Xie T. *Nature*, 2010, 464: 267–270
- 122 Meng XB, Zhou T, Yang C, Cheng XY, Wu XT, Shi C, Du FS, Li ZC. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 15428–15437

Thermodynamically driven closed-loop recyclable bridged polymers: from molecular design to high-performance materials

Xiangyu Miao, Wencan Li, Changxia Shi*

Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Corresponding author (email: cxshi@iccas.ac.cn)*

Abstract: The escalating plastic pollution crisis and the limitations of conventional mechanical and open-loop recycling strategies underscore the urgent need for high-performance polymers with intrinsic chemical recyclability. Bridged polymers, characterized by the incorporation of non-aromatic cyclic units sharing three or more atoms with the main chain, have recently emerged as a powerful design paradigm to reconcile the long-standing trade-off between performance and closed-loop recyclability. By embedding rigid bridged structures into the polymer backbone, these materials exhibit distinct advantages, including tunable thermodynamics of polymerization–depolymerization equilibria, enhanced chain packing, and superior thermal and mechanical properties compared with traditional aliphatic polymers. This review systematically summarizes recent advances in bridged polyesters, polyamides, and polythioesters, highlighting monomer design principles, catalytic strategies, polymerization mechanisms, and depolymerization pathways. Special emphasis is placed on the hybrid monomer strategy, where high ceiling-temperature (HCT) and low ceiling-temperature (LCT) motifs are fused into a single bridged structure to simultaneously achieve high-performance usage stability and efficient chemical recycling. In addition, emerging developments in orthogonal polymerizations and multifunctional bridged monomers enable the construction of diverse materials from a single monomer platform, further broadening application potential. Finally, the opportunities and challenges in this field are discussed, including catalyst generality, mild depolymerization conditions, and the scalable synthesis of new bridged monomers. Collectively, bridged polymers represent a transformative class of intrinsically circular polymers, offering new pathways toward sustainable, high-performance materials for next-generation applications in packaging, engineering plastics, and energy-related devices.

Keywords: ring-opening polymerization, bridged-cyclic polymer, closed-loop recyclable, bridged-cyclic polyester, bridged-cyclic polyamide, bridged-cyclic polythioester

doi: [10.1360/SSC-2025-0255](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0255)