中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 3 期: 700 ~ 718
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 塑料回收升级再造专刊

可化学循环聚酯材料

张勋, 张成建*, 张兴宏*

浙江大学高分子科学与工程学系, 生物基运输燃料技术全国重点实验室, 浙江省全省高值化学品低碳合成重点实验室, 杭州 310058
*通讯作者, E-mail: chengjian.zhang@zju.edu.cn; xhzhang@zju.edu.cn

收稿日期: 2025-11-04; 接受日期: 2026-01-19; 网络版发表日期: 2026-02-27
国家自然科学基金(编号: U23A2083, 52373014, 22501250)资助项目

摘要 合成高分子是人类社会不可或缺的基础性材料, 其广泛应用极大地提升了人类生活水平, 推动了社会和文明发展. 但传统高分子材料依赖于有限的石化资源, 又因其碳-碳链的化学惰性, 在丢弃后造成了严重的环境污染. 高分子材料全球产量的持续增长对人类资源与环境造成了双重挑战. 研究开发具有可化学循环再用的高分子材料是破解这一挑战的重要途径. 本文讨论了高分子化学循环的三种途径: 单体-高分子-单体的闭环化学循环(如聚酯、聚硫酯、聚(硫代)碳酸酯、聚酰胺和聚缩醛等)、开环化学循环(如PET、聚(硫醚-酯)、聚(硫代碳酸酯-酯)等)和高分子A转化为另一种高分子B, 总结了相应的化学循环机制, 展望了发展化学循环高分子材料的主要挑战.

关键词 高分子材料, 化学循环, 聚酯, 可持续发展

1 引言

自20世纪中叶以来, 高分子已成为现代社会发展不可或缺的基础性原材料, 广泛应用于衣、食、住、行和国防安全等诸多领域. 据统计, 2024年全球高分子材料的产量已超4亿吨, 其中能回收再用的不足15%. 传统塑料“生产-使用-丢弃”的模式造成了大量的塑料废弃物, 对生态环境和人类生活造成了严重危害, 也在一定程度上浪费了有限的自然资源[1]. 资源和环境的双重压力推动科技工作者研究发展可持续高分子材料. 近年来, 很多化学工作者都针对传统高分子材料, 研究其发展回收再用的新方法[2~12]. 在开发设计新型高分子时, 也高度重视从头设计赋予可化学循环的功能[13,14].

1999年, Gunter Pauli提出了“升级再造”的概念, 即将副产品和不需要的塑料废弃物转化为更高价值的材料[15]. 按此概念发展的方法不仅可以减少废弃高分子对环境的破坏, 也能实现它们的资源化利用. 主要可以分为四种途径(图1).

(1) 将高分子解聚为起始单体, 再聚合成为与初始高分子结构一样的高分子, 即高分子的闭环化学循环, 主要针对由连锁机制合成的高分子, 存在聚合上限温度(T_c).

(2) 将高分子醇解、胺解为(新)单体, 再聚合为初始高分子, 即高分子的化学循环是“开环”的, 主要针对由逐步机制合成的高分子.

(3) 将“高分子A”转化为“高分子B”. 通过添加试剂等方法使高分子A发生化学反应, 转化为高价值的高分子B.

(4) 将高分子转化为燃料.

其中, 前三个途径符合可化学循环高分子的概

引用格式: Zhang X, Zhang C, Zhang X. Chemically recyclable polyester materials. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 700–718, doi: 10.1360/SSC-2025-0284

© 2026 《中国科学》杂志社

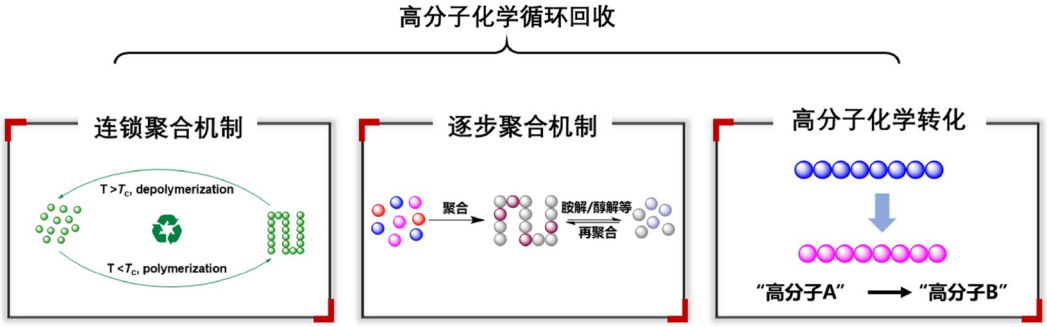


图 1　(网络版彩图)可化学循环的高分子体系
Figure 1　(Color online) Illustration of circular plastics upcycling.

念[16~18]，服役后的高分子材料再转化为高分子材料，以实现环境与资源的可持续发展[19]. 基于高分子材料的应用特点和回收途径等因素，实际上很难实现它们的"升级再造". 途径(4)以回收能量的方式利用，但不是循环再用的方式. 本文从连锁、逐步两种聚合机制的角度，简述了当前可化学循环高分子的主要体系、合成方法和化学循环特点. 提出了可循环高分子材料的面临的可能风险和挑战，希望为构建可持续发展的高分子新材料提供参考.

2　可化学循环的高分子

2.1　基于连锁机制的可化学循环高分子

将高分子解聚为原单体、再聚合为高分子的闭环化学循环, 是高分子材料"无限循环使用"理想方法. 这一设想发端于连锁聚合反应的聚合上限温度概念[20,21]. 从聚合反应热力学看, 在一定条件下当反应温度低于T_c时，为聚合反应；而当反应温度超过T_c时，则发生解聚反应[22]. 多数聚合反应的T_c值高于其分解温度(一般300 °C以上)，则解聚时也需要高的温度；T_c过低有利于解聚, 但聚合通常在低转化率时达到平衡, 或要在低的温度下进行，所得高分子在应用时也要防止其解聚[23]. 因此, 通过单体筛选或设计, 调控反应条件(如浓度、温度等), 制备具有合适的T_c的高分子，才有机会兼顾聚合和解聚的平衡，实现高分子的闭环循环. 当前，可闭环化学循环的高分子包括通过开环(共)聚合制备的聚酯[24~45]、聚硫酯[46~51]、聚(硫代)碳酸酯[52~56]、聚酰胺[57~62]及通过阳离子聚合制备的聚缩醛(酯)[63~68]等.

聚(γ-丁内酯)及衍生物. 2016年，Chen和洪缪等[24,25]重新测定了γ-丁内酯(γ-BL)开环聚合的热力学参数，得到γ-BL开环聚合在标准聚合反应条件下的熵变(ΔS_p^0)为−39.6 J mol^{-1} K^{-1}，标准聚合反应条件下的焓变ΔH_p^0为−5.4 kJ mol^{-1}，由此得出γ-BL开环聚合的T_c为−136 °C (单体浓度$[M]_0$为1 mol L^{-1}时). 他们以过渡金属络合物(La[N(SiMe$_3$)$_2$]$_3$、钇络合物)和有机磷腈碱^{t}BuP$_4$为催化剂，在较低温(−40 °C)、常压下实现了γ-BL的开环聚合(ring-opening polymerization, ROP, 图2a). 所得聚酯poly(γ-BL)可在260 °C下解聚为原单体γ-BL. 本课题组[26]设计了硫脲与^{t}BuP$_4$的组合，选择性地得到了只含线形结构的poly(γ-BL)，数均分子量(M_n)可达到64.3 kDa. poly(γ-BL)的拉伸强度和断裂伸长率分别为16.3 MPa和184%, 接近聚乙烯的力学性能.

鉴于γ-BL较小的环张力和较低的聚合热，在γ-BL环上引入取代基团，可以改变其环张力，增加其开环聚合的T_c，由此可在温和条件下发生开环聚合. 2018年，Chen和朱建波等[27~29]通过在γ-BL的α,β和β,γ位引入反式环己烷，得到了两种反式环己烷取代的γ-BL (分别为3,4-T6GBL和4,5-T6GBL，图2b, c)，可在镧系过渡金属等催化下于室温下发生开环聚合，得到M_n分别达89和1100 kDa的聚酯(均含环状结构产物). 热力学计算表明3,4-T6GBL和4,5-T6GBL开环聚合的T_c分别为0和4 °C，故可以通过加热或催化的方式解聚，高产率得到原单体(回收率分别为97%和89%). 近期, Bruijnincx等[30]从生物基原料出发，合成了三环γ-BL衍生物(氧杂降冰片烯并γ-丁内酯, 图2d). 在室温条件下, 以La[N(SiMe$_3$)$_2$]$_3$、钇络合物为催化剂，醇引发其开环聚合. 所制备的可循环聚酯M_n高达76.8 kDa，分散度($Đ$)

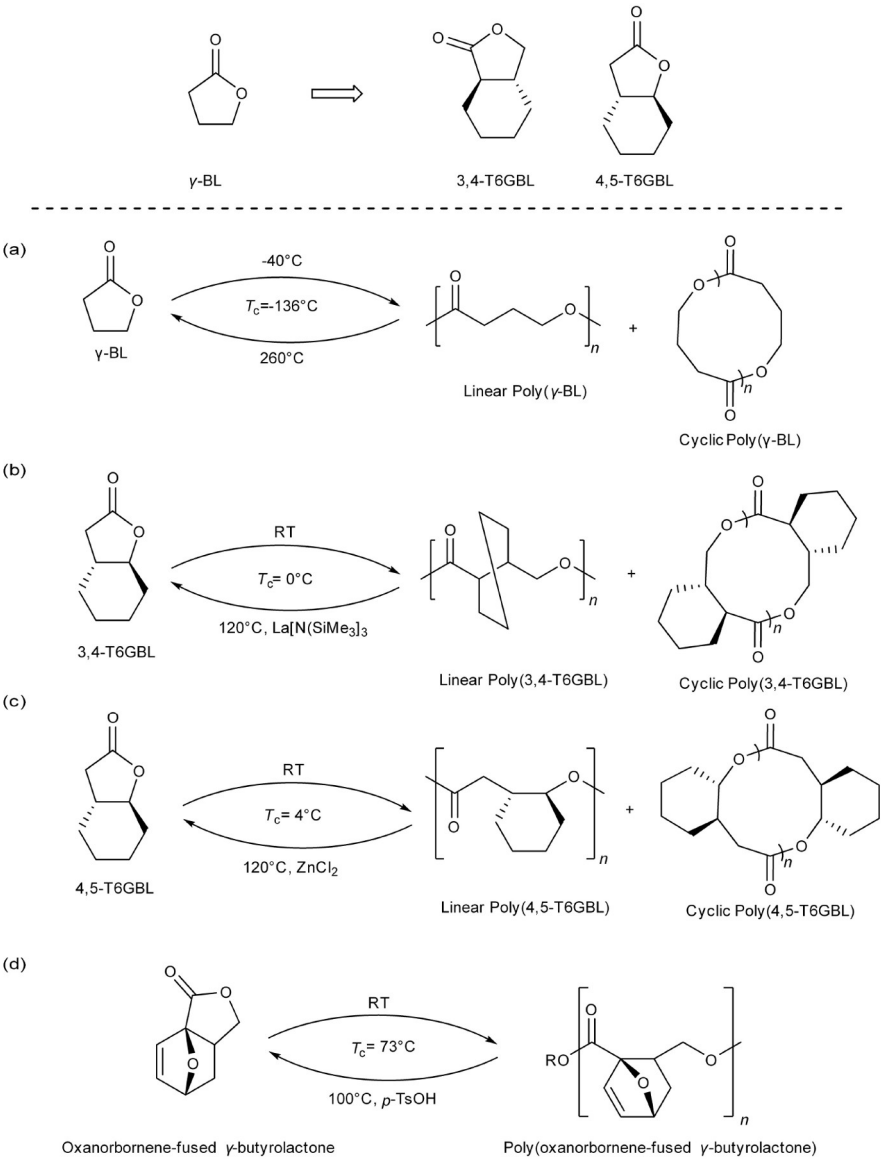


图 2 γ-BL (a)及其衍生物(b~d)的开环聚合
Figure 2 The ROP of γ-BL (a) and its derivatives (b–d).

为1.2~1.3. 当以10%摩尔分数的对甲苯磺酸(*p*-TsOH)为催化剂和100 °C的条件下, 所得聚酯能解聚为起始单体, 转化率为81%, 选择性大于99%. 实验测定了氧杂降冰片烯并γ-丁内酯开环聚合的T_c为73 °C.

聚(δ-戊内酯)及衍生物. δ-戊内酯(δ-VL)的是T_c较高, 约为198 °C. 通过向δ-VL引入取代基, 可以调控其开环聚合的焓变和熵变, 从而可平衡其聚合和解聚的能力. 图3列出了主要的δ-VL衍生物及其开环聚合反应. 2016年, Hillmyer等[31]以有机碱1,5,7-三氮杂二环-[4.4.0]癸-5-烯(TBD)为催化剂, 在20 °C下实现了β-甲基-δ-戊内酯(β-MVL)的开环聚合(图3a). 测定β-MVL开环聚合的T_c为27 °C. 所得产物在辛酸亚锡($Sn(Oct)_2$)为催化剂、超过200 °C的条件下, 能以高纯度、高产率(97%)解聚为原单体β-MVL.

2019年, 徐铁齐等[32]以氮杂环卡宾为催化剂实现了α-亚甲基-δ-戊内酯(MVL)开环聚合, 得到了不饱和

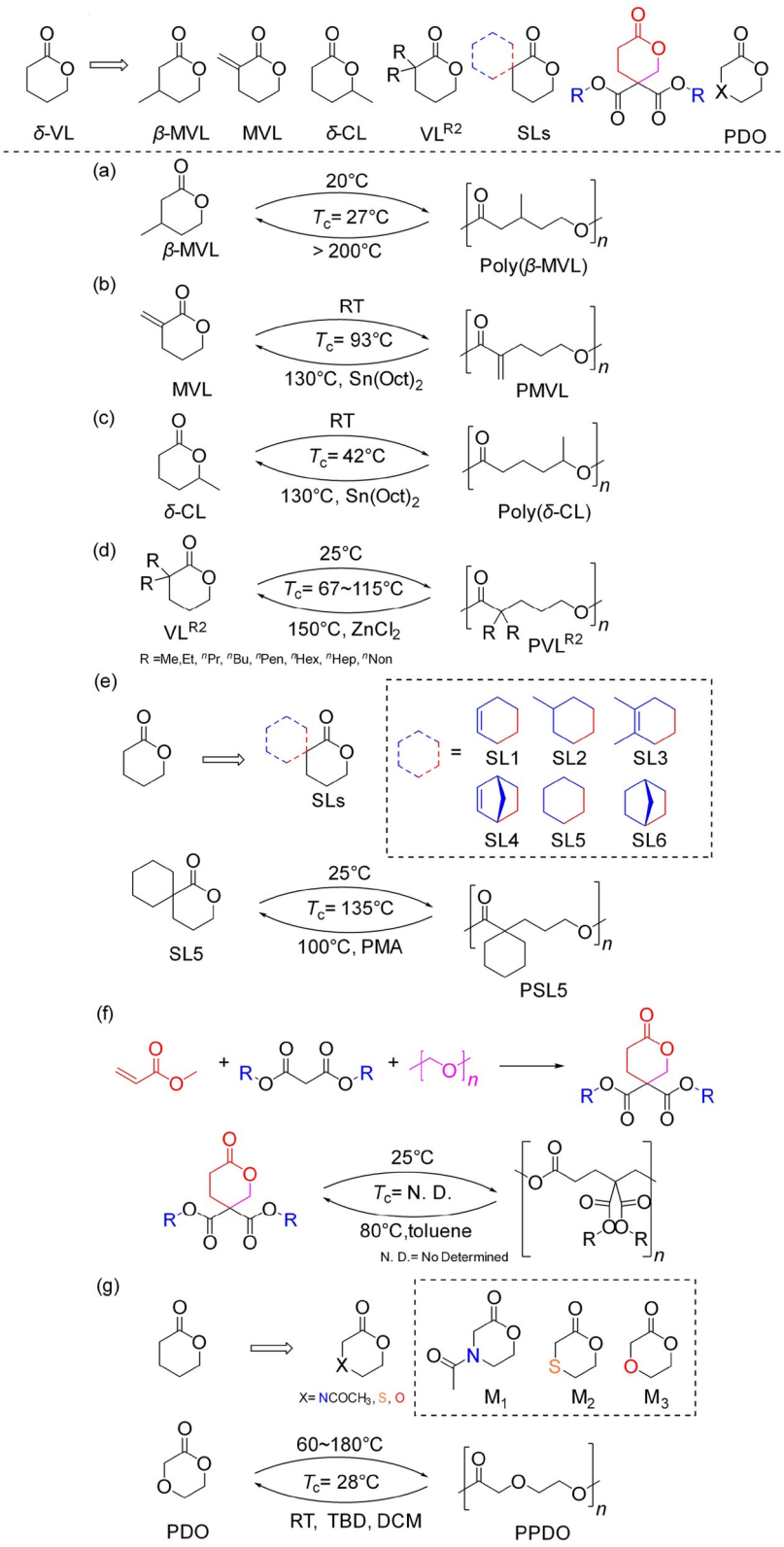


图 3　(网络版彩图) (a~g) δ-VL衍生物的开环聚合

Figure 3　(Color online) (a–g) The ROPs of δ-valerolactone derivatives.

聚酯. 2022年, 李志波等[33,34]以脲/有机碱为催化剂, 实现了MVL和δ-己内酯(δ-CL)的开环聚合(图3b, c). 进一步测得MVL和δ-CL开环聚合的T_c分别为93和42 °C, 所得产物在Sn(Oct)$_2$、130 °C且真空条件下均可高产率解聚为原单体(产率分别为96%和95%). Chen等[35]在δ-戊内酯的α位引入了两个烷基取代基, 以过渡金属络合物为催化剂, 实现了偕二烷基内酯单体的开环聚合(图3d). 其中, 二正丙基取代的内酯聚合物具有较好的力学性能, 拉伸强度和断裂伸长率分别为44 MPa和209%. 所得8种不同偕二烷基取代的VL的T_c值为67~115 °C (图3c). 基于此, 所得聚酯在超过300 °C无催化剂条件或以ZnCl$_2$为催化剂150 °C下均可解聚得到原单体.

近期, Chen等[36]在δ-戊内酯α,α位引入闭环环烷(烯)取代基, 设计合成了一系列六元螺环内酯(SLs, 图3e). 通过调控单体聚合熵变, 可以调节环酯的开环聚合及解聚平衡. 以过渡金属为催化剂, 所得聚酯具有超高的分子量(M_n可达1000 kDa). 所得聚酯PSL1、PSL2、PSL3和PSL6在超过300 °C下反应1 h即可完全解聚, 其中PSL5在磷钼酸(PMA)为催化剂的100 °C条件下可解聚为单体, 回收率接近100%, 通过实验测定PSL5开环聚合的T_c为135 °C. 庞烜和陈学思等[37]以丙烯酸酯、多种官能团的丙二酸酯及甲醛为原料设计合成了一系列六元环内酯(图3f). 以二苯基磷酸(DPP)为催化剂, 对苯二甲醇(BDM)为引发剂, 在室温条件下得到了一系列丙烯酸酯衍生的聚酯. 这些聚酯展现出了良好机械性能和化学循环性且能聚酯定量解聚回到原单体.

在δ-戊内酯环上引入杂原子(如O、S、N等)也可以调控其开环聚合的T_c. 早在2000年, Tokiwa等[38]报道了对二氧杂环己酮(PDO)的开环聚合, 其T_c为38 °C, 所得聚合物可在特定条件下发生解聚反应. 2002年, 王玉忠等[39]报道了PDO的开环聚合, 所得半结晶PPDO具有良好的生物相容性、生物降解性和力学性能. 最近, 张正彪和Hadjichristidis等[40]通过在δ-戊内酯环上引入不同的杂原子调控其热力学性质, 系统研究了N、S、O分别取代δ-戊内酯C-5的碳原子对聚合反应热力学参数的影响. 以硫脲/有机碱为催化剂, 苄醇为引发剂, 三种单体(M_1~M_3, 图3g)均实现了开环聚合. 将所得三种聚酯溶解于DCM中, 在以TBD为催化剂的条件下均可降解, M_1和M_3回收率接近100%, 而具有较高T_c的M_2的回收率仅为59% (M_1、M_2和M_3的T_c分别为71.5、176.2和42.9 °C). 此外, 在无催化剂真空条件下, 三种聚酯也可直接热解, 其中M_1近完全得到, 而M_2和M_3的产率仅为20%和61%. 这进一步说明了具有合适的T_c的聚合物可兼顾聚合和解聚的平衡, 从而实现高分子的闭环循环.

通过向δ-VL分子中引入取代基或环上引入杂原子, 获得的六元环内酯具有较为适中的T_c值. 经验上看, 这既有助于聚合反应在温和或较高的温度下顺利进行, 所得聚合物也具有较好的热稳定性以及合理的解聚温度.

聚(ε-己内酯)及衍生物. 对于七元环内酯ε-己内酯(ε-CL), 由于其聚合热极低, 理论上的T_c高达2060 °C, 即相应聚合物不能解聚. 通过向环上引入取代基或醚键得到了具有合适T_c的ε-CL衍生物(图4). 2016年, Shaver等[41]以2,3-二氢-5*H*-1,4-苯并二氧杂环庚烯-5-酮(2,3-DHB, 图4)为单体, 以(salen)Al、Sn(Oct)$_2$或TBD为催化剂, 实现了2,3-DHB开环聚合, 所得聚酯在低的单体浓度下也能解聚为原单体. 最近, 朱剑波等[42,43]设计合成了一系列取代的七元环内酯(M1~M17), 其中M11单体(图4a)展现出较好活性和化学循环性. 以[(BDI)ZnN(SiMe$_3$)$_2$]为催化剂, 在室温条件下实现了开环聚合, 所得聚酯分子量达49.4 kDa. 在La[N(SiMe$_3$)$_2$]$_3$为催化剂160 °C下PM11可以定量解聚为原单体, 回收率为98%, 单体纯度大于99%. 王玉忠等[44]通过在ε-己内酯上引入氧原子和苯环, 得到了七元环醚酯3,4-二氢-2*H*-苯并[b][1,4]二氧杂环庚烯-2-酮(BDXO, 图4b), 可在Sn(Oct)$_2$催化下发生开环聚合, 其T_c为197 °C. 所得聚合物表现出良好的热性能、力学性能、生物相容性和完全水解降解性, 所得产物在Sn(Oct)$_2$、160 °C条件下本体解聚得到单体BDXO, 回收率大于92%, 单体纯度大于95%.

如上所述, 调节聚合反应上限温度是实现所得聚酯化学循环的重要手段. 但是也有特例, 对于一些大环内酯而言, 调控聚合反应下限温度T_f也是能实现化学循环的一种途径. 例如, 李子臣等[45]设计合成了生物基大环二酯单体(HOD, 图5), 以钛酸四异丙酯(Ti(Oi-Pr)$_4$)为催化剂, 170 °C条件下实现了HOD的开环聚合. 所得聚酯具有高热稳定性, 5%的重量损失温度可达353 °C. 以叔丁醇钾为催化剂, 所得聚酯在室温下即可快速解聚, HOD开环聚合的下限温度为115 °C.

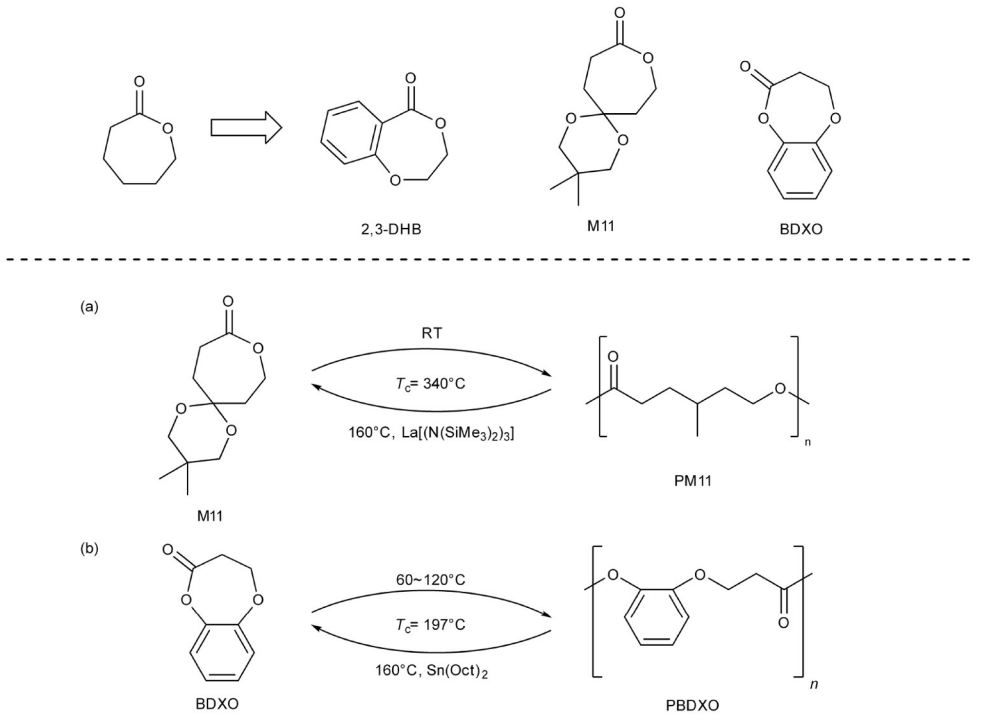


图 4　(a, b) ε-CL衍生物的开环聚合

Figure 4　(a, b) The ROPs of ε-caprolactone derivatives.

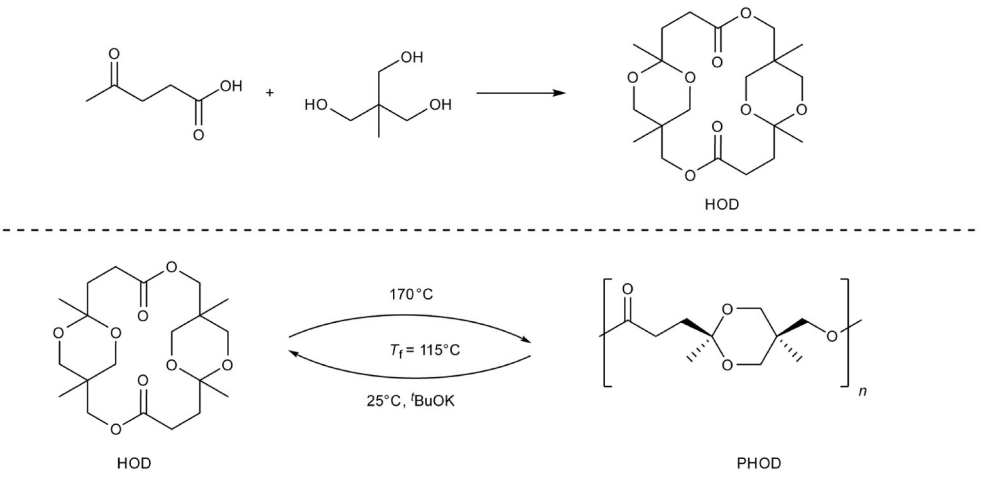


图 5　大环内酯的开环聚合

Figure 5　The ROP of macrolactones.

尽管这种聚酯的化学循环不是通过调节聚合反应上限温度实现的, 但在热力学原理上是一致的.

聚硫酯. 聚硫酯是一类重要的功能性高分子材料. 环硫代内酯在结构上是环内酯的硫代氧类似物, 环硫代内酯开环聚合也可以得到聚硫酯, 是连锁聚合机制. 2022年, 洪缪等[46]采用磷腈碱^{t}BuP$_4$为催化剂, 以(硫)醇为引发剂, 在80~100 °C条件下, 通过O/S异构化驱动的热力学调控机制, 实现了五元环γ-硫代丁内酯(TnBL, 图6a)的开环聚合. 所得聚硫酯(PTnBL)具有高分子量和良好的力学性能, M_n可达163 kDa, 拉伸强度和断裂

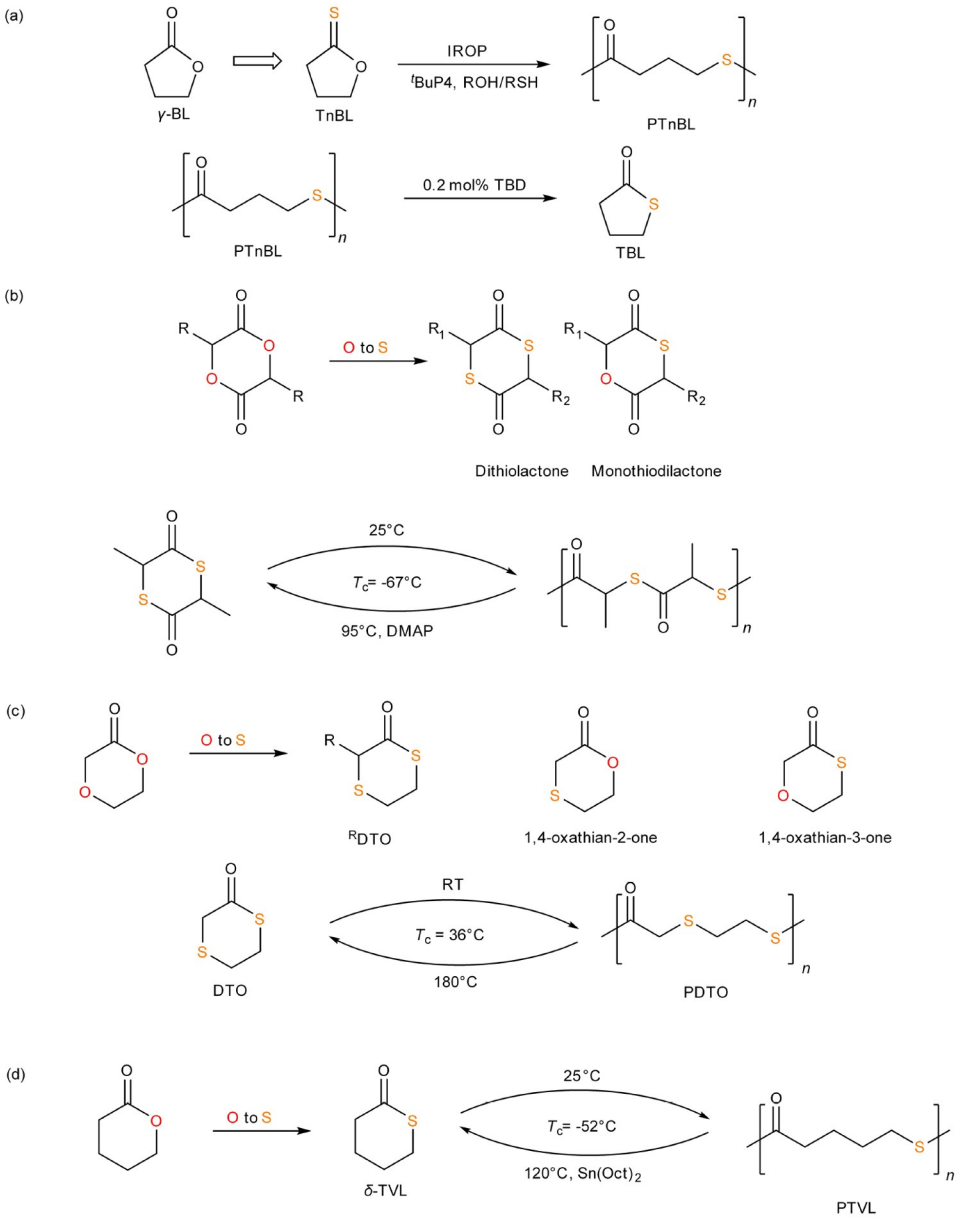


图 6 (网络版彩图) (a~d) 环硫酯的开环聚合
Figure 6 (Color online) (a–d) The ROPs of cyclic thioesters.

伸长率分别为29.8 MPa和412.5%. 当以0.2%摩尔分数的TBD为催化剂, 所得的M_n为162.6 kDa的聚硫酯能够在15 s迅速降解为同分异构体TBL. 近期, 陶友华等[47,48]采用以硫代氧策略分别合成了硫交酯和单硫交酯(图6b). 以有机碱为催化剂, 单硫交酯开环聚合得到M_n为120.6 kDa、$Đ$为1.20的聚硫酯. 测得甲基单硫代乙交酯和外消旋硫代丙交酯T_c分别为165和−67 °C. 以DMAP为催化剂, 90 °C真空蒸馏, 所得聚硫代丙交酯可以解聚得到原单体, 回收率大于90%.

硫代PDO作为单体也是一类可闭环循环的聚硫酯. 2022年, 朱剑波等[49]采用了以硫代氧策略合成了二硫代PDO (^{R}DTO), 以有机碱为催化剂, 实现了DTO (图6c)的开环聚合, 其T_c为36 °C. 所得聚(硫醚-*alt*-硫酯)具有良好的力学性能(拉伸强度达29.6 MPa、断裂

伸长率达749%), 可在180 °C条件下高效解聚为单体, 回收率大于99%. 2024年, 王彬和李悦生等[50]系统研究了硫原子取代位置对环醚酯开环聚合的热力学参数的影响(图6c). 测得PDO的ΔS_p^0为−48.1 J mol^{-1} K^{-1}, ΔH_p^0为−14.5 kJ mol^{-1}, 计算出PDO的开环聚合T_c为28 °C, 测得1,4-氧硫杂环己烷-2-酮和1,4-氧硫杂环己烷-3-酮开环聚合的T_c分别为135和−50 °C, 测定了DTO的T_c为35 °C, 与朱剑波等报道的36 °C接近. 李志波等[51]以有机碱/脲为催化剂, 通过沉淀/结晶驱动的方法实现了δ-硫代戊内酯(δ-TVL)的开环聚合(图6d), 得到了δ-TVL T_c为−52 °C, 所得PTVL在200 °C条件下发生解聚反应得到原单体.

脂肪族聚(硫代)碳酸酯. 脂肪族聚碳酸酯也是一类可化学循环的高分子, 常采用两种方法合成得到. (1) 环状碳酸酯的开环聚合. (2) 环氧化物与二氧化碳(CO_2)的开环共聚合. 1998年, Endo等[52]以有机碱为催化剂, 报道了三亚甲基环碳酸酯(TMC)的开环聚合(图7a), 测定了其热力学参数ΔS_p^0为−10.7 J mol^{-1} K^{-1}, ΔH_p^0为−6.3 kJ mol^{-1}.通过他们报道的数据可以算出TMC开环聚合的T_c为316 °C.

对于环氧化物与CO_2开环共聚得到的聚碳酸酯, 在降解过程中, 热力学上更倾向于环状碳酸酯的生成, 即不是闭环的化学循环. 2012年, Darensbourg等[53,54]报道了CO_2与氧化环戊烯的共聚物聚碳酸环戊烯酯(PCPC)的合成. 该共聚物以(salen)CrCl/*n*-Bu_4NN_3为催化剂, 可解聚为氧化环戊烯和CO_2 (有少量环状碳酸酯生成), 可视为闭环化学循环的高分子. 吕小兵等[55]以(salen)Cr^{III}络合物为催化剂, 实现了系列CO_2基聚碳酸酯的解聚回收(图7b). 其中, PCPC表现出大于99%的环氧单体选择性.

本课题组[56]以常见的有机碱(1,8-二氮杂二环-[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、TBD和三乙胺(NEt_3))为催化剂, 实现了六元环单硫代碳酸酯在温和条件下的开环聚合, 得到了聚单硫代碳酸酯. 所得聚单硫代碳酸酯(PMTC, 图7c)的熔点达127 °C, 拉伸强度为23.2 MPa. 测得了偕二甲基取代的单硫代碳酸酯(5,5-二甲基-1,3-氧硫杂环己烷-2-酮, DMTC)开环聚合的T_c为165 °C, 低于相应的六元环状碳酸酯5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-2-酮的T_c (212 °C). 因此热力学上, DMTC比5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-2-酮具有更高的解聚倾向, 这与前文讨论的聚硫酯体系较为一致, 表明以硫代氧是调控环状酯、环碳酸酯T_c的有效手段.

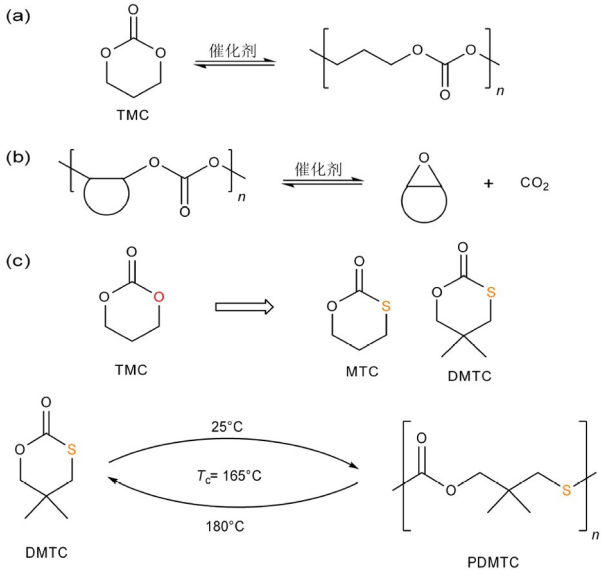


图 7 (网络版彩图) (a~c) 环(硫代)碳酸酯的开环聚合
Figure 7 (Color online) (a–c) The ROPs of cyclic (thio)carbonates.

聚酰胺. 聚酰胺是一类重要的传统高分子材料. 尼龙6可以通过ε-己内酰胺开环聚合的方式制备. 回收利用废旧尼龙6是学术界和工业界关注的难题. 2019年, Kawamoto等[57]以4-二甲氨基吡啶为催化剂, 在高温下实现了尼龙6解聚为ε-己内酰胺, 单体选择性为55%~80%. Marks等[58]以镧系过渡金属为催化剂实现了尼龙6接近定量的解聚为ε-己内酰胺. Chen等[59,60]根据文献报道ε-己内酰胺的ΔS_p^0 (−13.3 J mol^{-1} K^{-1})和ΔH_p^0 (−13.8 kJ mol^{-1})计算出ε-己内酰胺开环聚合的T_c约为776 °C.

通过向己内酰胺分子结构中引入取代基, 可以得到开环聚合T_c较低的新单体. 2024年, 陶友华等[61]合成了一种桥连双环内酰胺5-氮杂双环[2.2.1]辛-6-酮(5/6-LM)单体, 以双(三甲基硅烷基)氨基钾(KHMDS)为催化剂, 实现了5/6-LM开环聚合(图8a), 所得聚酰胺分子量M_n达75.7 kDa. 测定5/6-LM开环聚合的T_c为243 °C. 所得聚酰胺在$ZnCl_2$为催化剂、260 °C真空条件下可解聚为原单体. Chen等[60]以^{t}BuP_4为催化剂, 实现了偕二甲基取代的ε-己内酰胺开环聚合(图8b). 偕二甲基分别位于δ和γ位的ε-己内酰胺开环聚合的T_c分别为24和13 °C, 因而可以在温和条件下(180 °C、叔丁醇钾(*t*-BuOK))解聚为原单体, 回收率达93%. 朱剑波

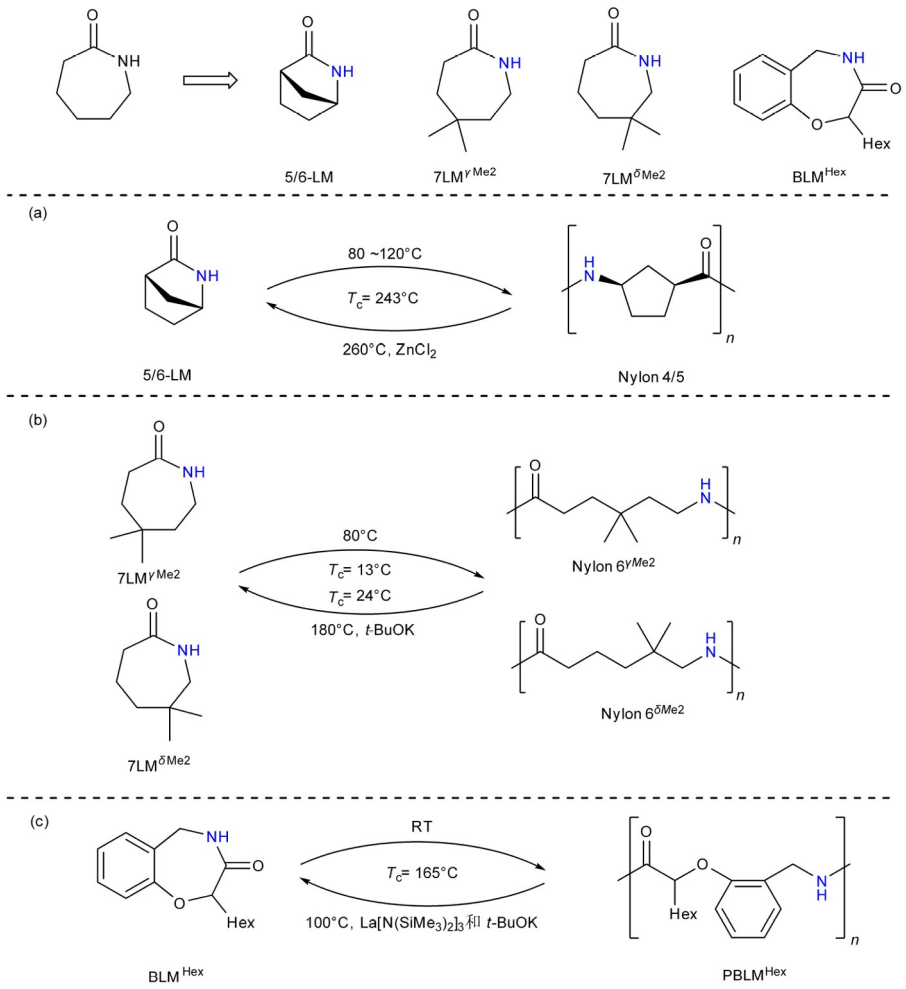


图 8 (网络版彩图) (a~c) ε-己内酰胺衍生物的开环聚合

Figure 8 (Color online) (a–c) The ROPs of ε-caprolactam derivatives.

等[62]还设计了系列不同取代基的苯并稠合己内酰胺, 开环聚合后得到了聚酰胺, 测得己基取代的苯并稠合己内酰胺(BLM^{Hex}, 图8c)开环聚合T_c为165 °C. 以La[N(SiMe$_3$)$_2$]$_3$和*t*-BuOK按照1:1摩尔比组成混合催化剂, 实现了所得PBLM^{Hex}在100 °C下24 h解聚, 得到了原单体(回收率为77%).

聚缩醛(酯). 环缩醛阳离子开环聚合、醛与环酸酐阳离子共聚得到的聚缩醛(酯)也具有闭环化学循环的特点. 2021年, Coates等[63]以溴化铟和溴甲基单甲醚为催化剂, 实现了环缩醛的可控阳离子开环聚合, 得到了M_n为220 kDa的聚缩醛(图9a). 其中二氧戊环开环聚合的T_c为13 °C, 以樟脑磺酸为催化剂, 140~150 °C条件下, 所得聚缩醛可以解聚为原单体, 产率为98%. 2022年, 陶友华等[64]以生物质源的3,4-二氢吡喃为原料, 合成了环缩醛酯(H-AE). 通过Lewis酸碱对催化, 实现了H-AE开环聚合反应, 得到了聚(γ-丁内酯)与聚缩醛酯的无规共聚物, 实现了对聚合物中聚(γ-丁内酯)与聚缩醛酯链节比例的调控(图9b). 近期, 陶友华等[65]又以2,3-二氢呋喃(DHF)为共聚单体, 硒代环二磷(V)氮烷为催化剂, 实现了环缩醛与2,3-二氢呋喃的阳离子共聚(图9c), 成功制备出同时具有高活性链端保留率和高分子量(达314 kDa)的乙烯基共聚物. 通过在PDHF链中引入少量的环缩醛链节, 赋予了该共聚物按需水解性质.

2023年, 本课题组[66]以取代醛和环酸酐为原料, 以常见的Lewis酸和质子酸为引发剂, 在温和条件下实现

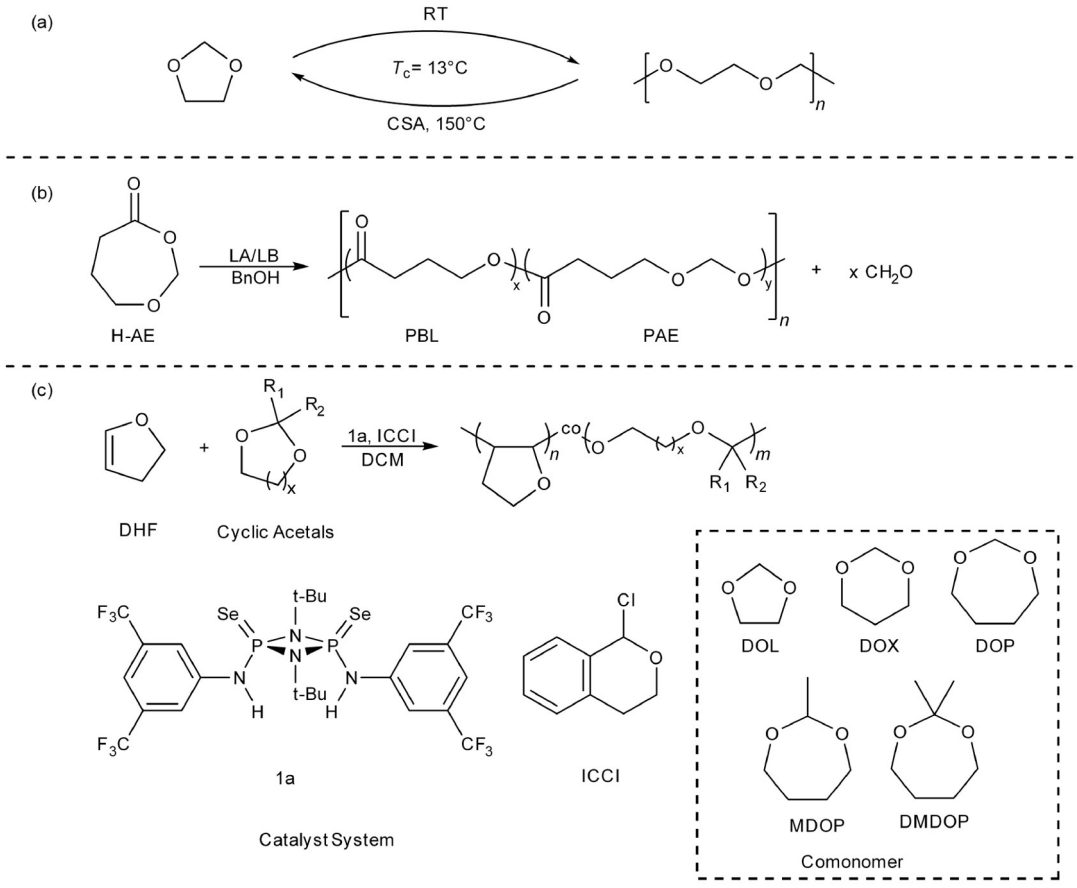


图 9　(a~c) 环缩醛的开环(共)聚合

Figure 9　(a–c) The ring-opening (co)polymerizations of cyclic acetals.

醛与环酸酐的阳离子共聚反应(图10), 得到了60种新结构的全交替聚醛酯. 测定了乙醛与戊二酸酐(GA)共聚的ΔS_p^0为−101.5 J mol^{-1} K^{-1}、ΔH_p^0为−37.0 kJ mol^{-1}, 通过计算得出两者开环共聚的T_c为91 °C.该聚缩醛酯在真空、180 °C的条件下可解聚为醛和环酸酐, 回收率可达94%.

本课题组[67]还实现了甲醛与环酸酐序列可控的阳离子共聚. 通过反应条件的调控, 得到了具有AB和ABB (A为环酸酐、B为CH_2O)序列结构的双端羧基聚酯, M_n可达32.2 kDa. 该方法制备的聚酯富含氧元素, 氧含量质量分数达54.5 wt%, 可在自然条件下(室温, 纯水或海水)完全降解为二酸和甲醛的水溶液, 二酸经过缩合得到酸酐, 可再用于共聚反应. 严格意义上来看, 由于重复单元中引入了缩醛基团, 使其实现了完全降解, 因而是开环的化学循环.

近期, 本课题组[68]以氯醛和环酸酐为原料, 以Lewis酸/质子酸为催化剂, 通过阳离子共聚途径得到了聚醛酯, 产物为全交替结构, M_n可达79.1 kDa. 氯醛和环酸酐也能在有机碱存在下以阴离子共聚途径得到聚醛酯, 产物的交替度可在66%~100%范围内调控, M_n可达52.6 kDa. 所得聚醛酯的力学性能与商业化的聚氯乙烯(PVC)相当, 拉伸强度最高可达66 MPa. 由于高的氯含量, 所得聚醛酯具有优异的阻燃性. 其中由氯醛与GA阳离子共聚所得的聚醛酯T_c约为109 °C, 在$Sn(Oct)_2$存在下于180 °C下加热, 聚缩醛酯可以解聚回到原单体, 单体回收率超过90%. 因此是一类可化学循环的共聚物.

综上, 基于连锁机理的可化学循环高分子, 其化学循环决定于聚合反应的聚合临界上限温度T_c (表1), 即聚合和解聚的平衡. 主要问题是大部分单体结构复杂,

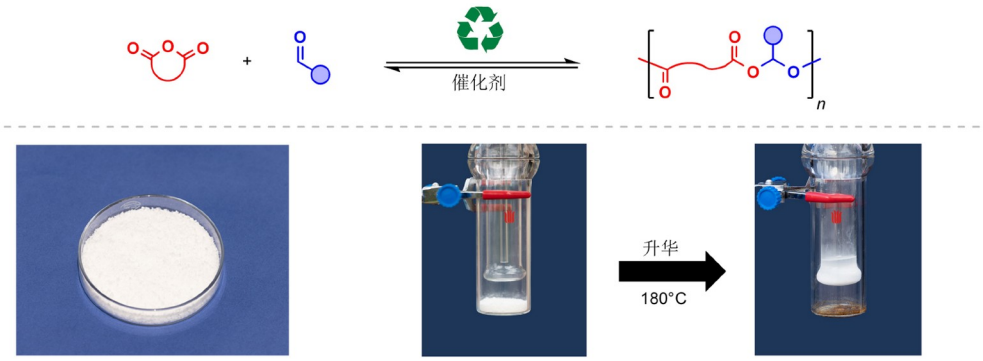


图 10 (网络版彩图)醛与环酸酐阳离子共聚制备的可循环聚酯[66]

Figure 10 (Color online) The preparation of recyclable polyesters via cationic copolymerization of aldehydes and cyclic anhydrides [66].

表 1 本文中可化学循环单体的聚合上限温度和相关的热力学参数

Table 1 The ceiling temperature of polymerization and related thermodynamic parameters for chemically recyclable monomers in this article

单体	ΔH_p^0 (kJ mol^{-1})	ΔS_p^0 (J mol^{-1} K^{-1})	T_c (°C)	年份	参考文献
γ-BL	−5.4	−39.6	−136	2016	[24]
3,4-T6GBL	−20	−72	0	2018	[28]
4,5-T6GBL	−18	−65	4	2018	[29]
β-MVL	−13.8	−46	27	2016	[31]
MVL	−16.5	−45.1	93	2022	[33]
δ-CL	−12.8	−40.6	42	2022	[34]
VL^{Me2}	−17.3	−44.6	115	2023	[35]
PDO	−14.1	−45.3	38	2000	[38]
PDO	−14.5	−48.1	28	2024	[49]
BDXO	−14.5	−30.9	197	2023	[44]
单硫代乙交酯	−22.2	−50.7	165	2021	[48]
硫代丙交酯	−4.9	−23.9	−67	2023	[47]
二硫代PDO	−10.3	−33.4	36	2022	[49]
二硫代PDO	−10.0	−32.6	35		
1,4-氧硫杂环己烷-2-酮	−15.6	−38.2	135	2024	[50]
1,4-氧硫杂环己烷-3-酮	−9.9	−44.2	−50		
δ-TVL	−3.1	−14.0	−52	2025	[51]
TMC	−6.3	−10.7	316	1998	[52]
DMTC	−8.0	−18.3	165	2025	[56]
ε-己内酰胺	−13.8	−13.3	776	2023	[60]
5/6-LM	−10.6	−20.5	243	2024	[61]
BLM^{Hex}	−19.0	−43.4	165	2025	[62]
乙醛+GA	−37.0	−101.5	91	2023	[66]
氯醛+GA	−34.8	−91.1	109	2024	[68]
4-MOHB	−26.4	−51.0	245	2022	[85]

难以走向规模化应用. 因此, 具有结晶性和生物降解性且力学性能优异的聚乳酸[69~73]、具有高阻隔性和成膜性的聚碳酸亚丙酯[74~77]等进入工业化的生物降解高分子的化学循环研究值得关注.

2.2　基于逐步机制的可循环高分子

逐步聚合是合成碳杂链高分子的重要途径[78]. 逐步聚合依靠单体的官能团反应实现链增长, 动力学上在较短时间内单体可近100%转化, 产物的重复单元及序列精确可控, 可以得到开环聚合途径难以得到的高分子, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和尼龙66等. 其中PET含有酯键是典型的可循环高分子, 也是目前传统高分子材料中回收利用程度最高的[9,12]. 其化学循环是基于酯键的化学反应实现的, 而非临界上限温度.

Mecking等[79]以长链二醇和长链二羧酸甲酯或碳酸二乙酯(DEC)为单体, 通过缩聚得到了类聚乙烯结构的高分子(图11a, PE-18,18和PC-18), 相当于在聚乙烯主链中引入了少量的酯键或碳酸酯键. 该方法所制备的PE-18,18和PC-18的M_n分别为50和90 kDa, 具有与聚乙烯(PE)相近的杨氏模量(910、640 MPa)和断裂伸长率(470%、350%). 这些类聚乙烯材料在120 °C、碱性乙醇溶液中或150 °C无催化剂的甲醇溶液中醇解, 经处理后可得到长链二醇和长链二羧酸酯或碳酸二酯, 单体回收率>96% (图11b). 与基于临界上限温度的解聚不同, 此例是酯化的逆反应, 需要醇参加反应. 近期, 吕小兵等[80]报道了二硫醇与三硫代碳酸二甲酯的偶联反应, 通过酯交换和缩聚得到了结构多样的聚三硫代碳酸酯, M_n可达64.7 kDa, 拉伸强度可达27.7 MPa. 所得聚三硫代碳酸酯在碱金属氢氧化物的甲硫醇中降解为相应的单体, 回收率达97%.

本课题组[81]设计羰基硫(COS)、H_2O和二丙烯酸酯在碱催化条件下的聚合反应(图12). 其反应途径是碱催化COS与H_2O发生氧-硫交换反应[78,82], 生成H_2S和CO_2, H_2S与二丙烯酸酯发生“点击”反应, 生成了聚(硫醚-酯). 该聚合反应适用于不同结构的二丙烯酸酯, 产物重均分子量(M_w)达176.7 kDa, 力学性能与高密度聚乙烯(HDPE)相当, 拉伸强度为28.9 MPa, 断裂伸长率达702%. 该聚合物可以通过以下两种方式实现化学循环. 一种是主链酯基通过水解反应, 得到二醇和巯基丙酸(一种医药中间体), 二醇再与丙烯酸反应得到二丙烯酸酯, 再与COS、H_2O反应得到原聚合物. 将所得41.0 g该聚(硫醚-酯)在氢氧化钾水溶液中、120 °C反应48 h, 二醇的回收率超过98%, 其纯度大于99%. 另一种是甲醇解反应, 得到了二醇和含硫醚键的二丙烯酸, 两者直接缩聚得到原聚合物.

以COS、二醇和二丙烯酸酯为单体, 在碱催化条件下, 可以制得聚(硫代碳酸酯-酯). 其反应途径是碱催化二醇脱去质子, 进攻COS得到了硫代碳酸根负离子, 再与二丙烯酸酯发生高活性“点击”反应(图13)[83].

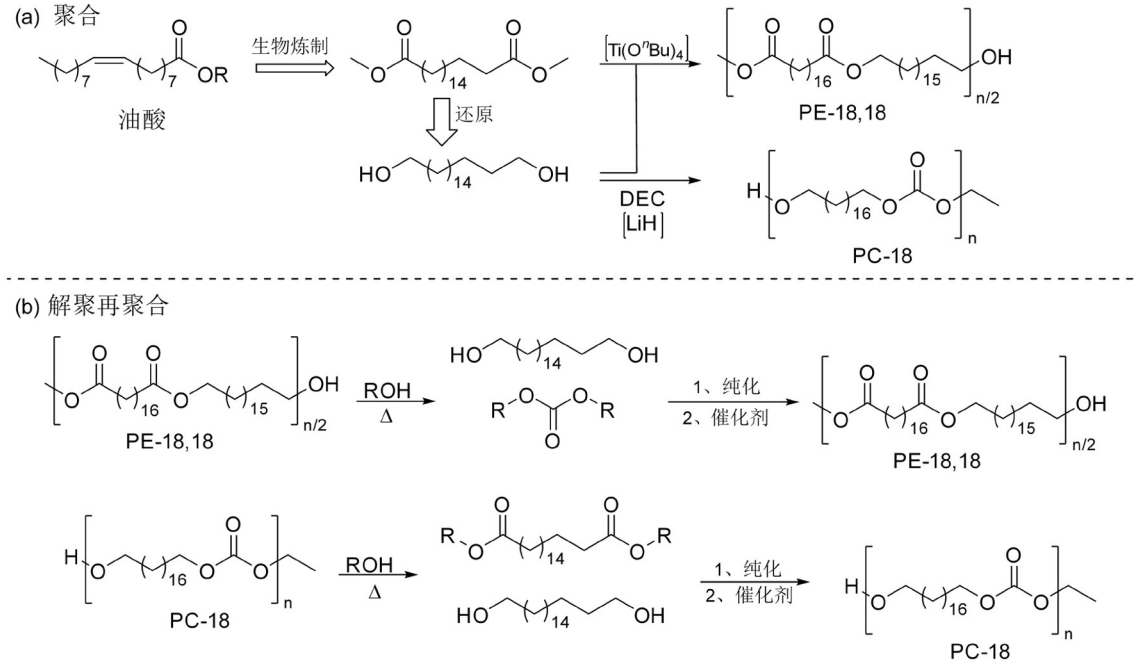


图 11　(a, b) 类聚乙烯聚合物的合成及醇解

Figure 11　(a, b) The synthesis of PE-like polymers and their alcoholysis.

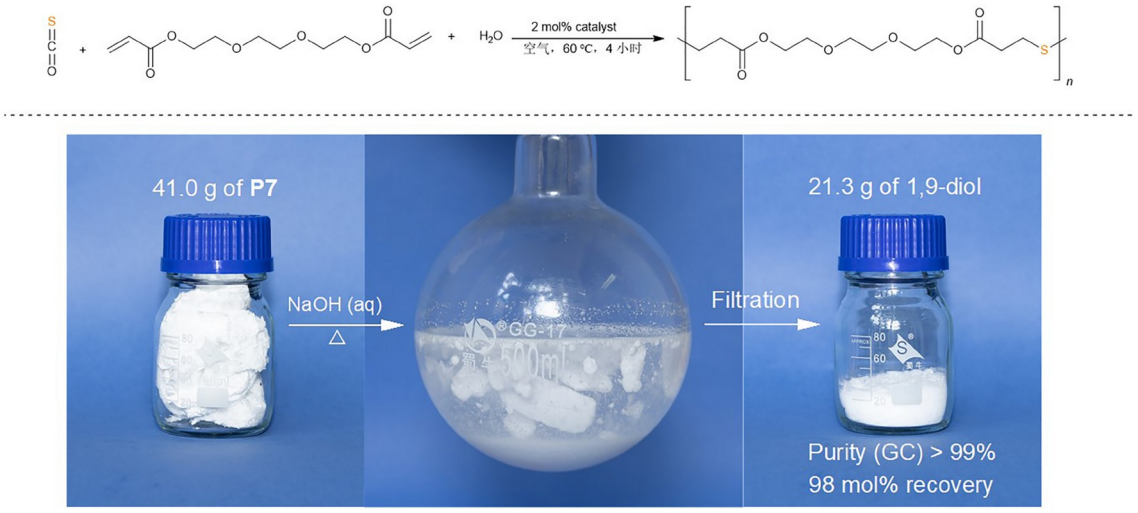


图 12 (网络版彩图) H_2O、COS和二丙烯酸酯的偶联反应及所得聚酯的化学循环[81]

Figure 12 (Color online) Coupling reaction of H_2O, COS, and diacrylates and chemical recycling of the obtained polyesters [81].

所得产物的M_w达96.7 kDa, 拉伸强度达21.8 MPa, 断裂伸长率为17.3%. 聚(硫代碳酸酯-酯)具有两个可反应的基团, 即硫代碳酸酯基和酯基. 例如, 将20.0 g聚合物置于氢氧化钾的甲醇溶液中, 于60 °C反应12 h, 可完全降解为二醇(>98%的产率和>99%纯度)和巯基丙酸(>90%产率). 所得二醇与丙烯酸经过简单的酯化反应又得到了二丙烯酸酯. 由此可见, 这一体系的化学循环是一种开环的方式.

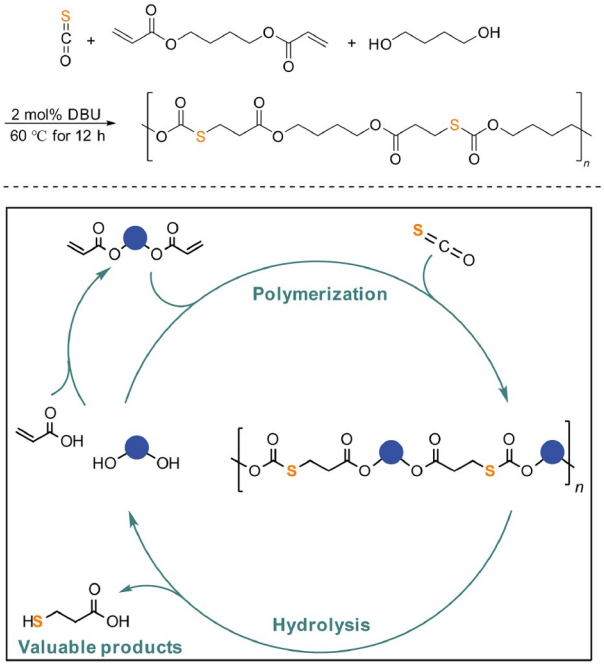


图 13 (网络版彩图)二醇、COS和二丙烯酸酯的偶联反应及所得聚酯的化学循环[83]

Figure 13 (Color online) Coupling reaction of diols, COS with diacrylates, and chemical recycling of the obtained polyesters [83].

最近, 本课题组[84]以环硫酸酐代替COS作为桥联分子, 实现了二醇与二丙烯酸酯的聚合反应, 得到了聚(硫酯-酯) (图14). 该聚合反应同样适用于不同结构的二醇和二丙烯酸酯, 产物M_w达175.4 kDa, 玻璃化转变温度(T_g)为−36~72 °C, 熔点(T_m)为43~133 °C. 由于主链酯基的存在, 它们在NaOH甲醇溶液中可发生化学降解, 产率大于97%.

综上, 逐步聚合产物可以通过酯键等的可控醇解或胺解回到单体. 相对于“2.1基于连锁机制的可化学循环高分子”中“单体-聚合物-单体”的闭环化学循环途径, 基于逐步机制的聚合物是开环模式的化学循环.

2.3 高分子A转化为高分子B

从高分子解聚到原单体、降解到单体或单体前体再聚合为原高分子, 是化学循环的途径. 为了实现温和条件下高分子到单体等的化学循环, 对于基于连锁机制的高分子而言, 通过单体结构设计或控制反应条件来降低聚合反应的T_c尤为重要. 但是, 大部分报道的单体结构复杂、合成步骤繁琐, 成本高, 尤其涉及分离步骤需要高的能耗. 基于逐步机制的体系, 有可能获得类PET的材料, 但仍然需要解决分离的问题.

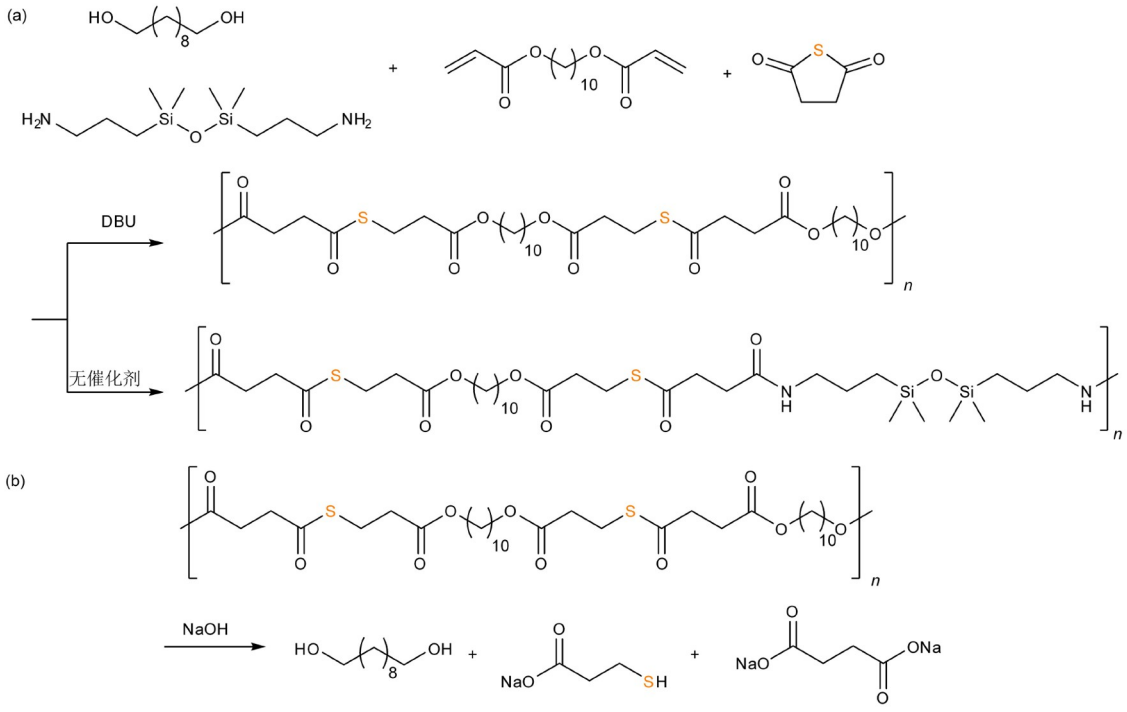


图 14　(网络版彩图)二胺/二醇、环硫酸酐和二丙烯酸酯的偶联反应(a)及所得聚酯(b)的化学循环[84]

Figure 14　(Color online) Step polymerization of diols/diamines, cyclic thioanhydrides with diacrylates (a), and chemical recycling of the obtained polyesters (b) [84].

将“高分子A”转化为有应用价值的“高分子B”是高分子化学循环利用的另一途径，但研究尚处于起步阶段. 转化的主要方法是通过改变反应条件或引入第三单体. 例如，2019年，Beckham等[85]以废弃的PET为原料, 通过引入生物源酯或酸为共单体, 将PET升级为纤维增强塑料. 2018年，高辉等[86]以柠檬酸衍生物为共聚单体，碳酸二苯酯为酯交换试剂实现了双酚A型聚碳酸酯(BPA-PC)的循环升级(图15).

2019年，本课题组[87]设计了有机碱催化聚单硫代碳酸酯转化为聚硫醚的反应. 所得的聚硫醚具有更优的热学性能. 2022年，李志波等[88]以聚3-羟基丁酸酯(P3HB)和环氧环己烷为原料，实现P3HB回收升级的同时，也得到了七元环内酯4-甲基八氢-2H-苯并[b]-[1,4]二氧杂环庚烯-2-酮(4-MOHB) (图16a). 随后以Sn(Oct)$_2$为催化剂，实现了4-MOHB开环聚合. 由此实现了P3HB升级转化为P(4-MOHB). 测得4-MOHB开环聚合的T_c为245 °C，所得聚酯在对甲苯磺酸作用下也可解聚为原单体. 最近，本课题组[89,90]以环酸酐为单体, 以无机酸为催化剂，成功将聚四氢呋喃、聚甲醛塑料转化为双端羧基的遥爪聚酯(图16b). 所得聚酯具有低的玻璃化转变温度(分别为−29~17 °C和−34~−29 °C)和高反应性的羧基端基，可以作为结构性预聚物再利用.

综上，将“高分子A”转化为“高分子B”是实现高分子循环利用的重要途径，为高分子材料的升级回收提供了新的思路. 能够实现这种转化主要有三种途径.

(1) 热力学驱动转化：通过调控反应温度等条件，使“高分子A”发生热力学有利的结构重排，直接转化为化学稳定性更高的“高分子B”. 典型实例为聚硫代碳酸酯在升温条件下脱去CO_2转化为聚硫醚[87].

(2) 降解-再聚合：首先“高分子A”解聚为小分子(常为环状单体)，随后通过开环聚合等反应重构为“高分子B”. 例如，P3HB降解为4-MOHB后，又重新聚合为P(4-MOHB)[88].

(3) 第三单体介导的转化：通过引入特定第三单体，与“高分子A”降解过程中产生的活性中间体发生共聚反应. 该策略可采用“一锅”法实施，包括同步加入第三单体的单步转化(如聚四氢呋喃/聚甲醛体系转

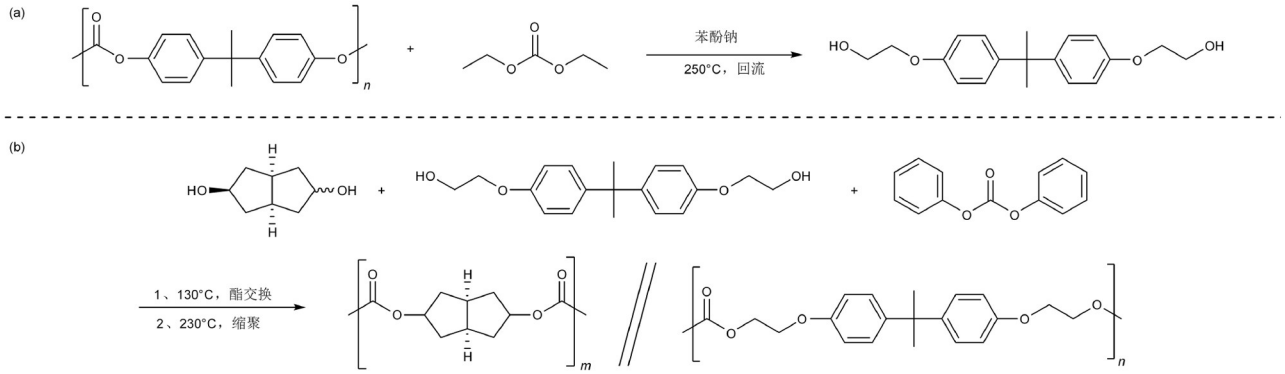


图 15 (a, b) BPA-PC循环升级示例[86]
Figure 15 (a, b) The illustration of BPA-PC upcycling recycle [86].

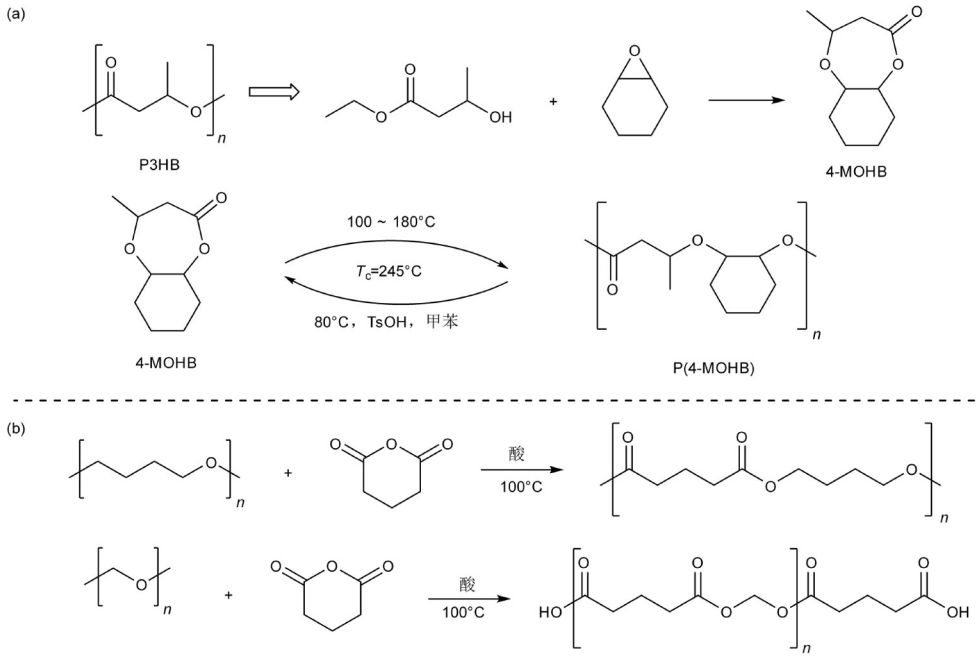


图 16 (a, b) “高分子A”到“高分子B”循环升级示例
Figure 16 (a, b) Examples of the “polymer A” to “polymer B” strategy for upcycling.

化为聚酯[89,90])和分步进行的降解-共聚转化.

这种将“高分子A”转化为“高分子B”的方法为不同结构高分子材料的循环利用提供了多样化解决方案, 对推动高分子材料的可持续发展具有重要意义.

3 总结与展望

本文综述了可化学循环高分子的主要种类、合成方法和化学循环的途径. 一是基于连锁机理的可化学循环高分子, 其化学循环决定于聚合反应的聚合临界上限温度T_c (表1), 即聚合和解聚的平衡, 大部分是闭环循环的模式, 主要有聚酯、聚硫酯、聚(硫代)碳酸酯、聚酰胺和聚缩醛等. 所报道的T_c在−136至776 °C的范围, 常通过引入取代基或杂原子的方式降低T_c, 使解聚在不太严格的条件下发生. 二是基于逐步机理的可化学循环高分子, 其化学循环的特点是基于酯键等碳-杂键的化学反应, 主要是降解, 一般是开环的模式, 或聚合过程有副产物, 或降解过程中需反应物, 且并不

都是回到原单体. 三是“高分子A”转化为“高分子B”或高值化学品, 是高分子的化学反应.

尽管可化学循环高分子材料的研究取得了长足发展, 但创制兼顾成本、性能和化学循环特性的高分子材料依然面临巨大挑战. 针对基于连锁机理的可化学循环高分子, 当前报道的单体设计较为复杂, 规模化应用的可能性小. 另一方面, 从低值的(生物源)分子如醇、醛和酸等出发, 合成低成本的通用型高分子材料难度大. 创制成本接近现有单体体系且能大规模生产的新单体十分困难. 利用现有的大宗单体设计具有化学循环特点的新型高分子也非常困难. 再者, 只有组成单一且单独应用(不添加其他助剂)的高分子才有望以低的分离成本回到原单体.

进一步地, 研究开发可化学循环的高分子材料, 既需要考虑聚合反应的可行性, 也要考虑其役后化学循环和加工工艺的可行性. 如可闭环化学循环的高分子, 由于其较低的T_c, 聚合反应的调控、产物加工过程的结构与性能调控、使用过程中的稳定性以及役后回收再用的效率和单体纯度等每个环节均影响循环的收率和成本.

需要说明的是, 可化学循环高分子是材料可持续发展的一条途径. 从保护环境角度出发的生物降解高分子或环境消融高分子[76,91], 从资源可持续角度出发的生物基高分子[92~94]均是重要的可持续发展方案. 另外, 将废弃高分子材料通过直接焚烧的方式回收能量、或可控降解为液体燃料、或物理回收再用也是可持续发展的重要途径[16,95~97], 关键是回收的成本及回收本身对环境的影响程度.

高分子材料的化学循环和物理循环方式都是着眼于其自身的“小”循环. 既然追求高分子材料兼顾资源与环境的可持续发展, 那么从全球碳循环的角度设计新一代高分子是合理的. 全球每年有大约20~25亿吨天然纤维素(如木材、棉花和秸秆等)被用作原料, 其中纸浆达4亿吨, 接近全球合成高分子材料的总量. 纤维素结构中的氧/碳原子数目比(O/C)为5:6, 氧元素质量占比接近50%. 受其组成启发, 研究开发组成类纤维素的通用合成塑料, 即用氧部分代替碳(再采用生物源碳), 有望为高分子材料的可持续发展提供新的突破口, 是从基本组成上发展“低耗碳”通用高分子材料的方案[98]. 当高分子材料的O/C原子组成比从0增加到1左右(类纤维素)[19,99], 所设计的材料能兼顾性能和可持续性, 是值得重视的高分子合成方向.

参考文献

1 Garcia JM, Robertson ML. *Science*, 2017, 358: 870–872
2 Gan L, Dong Z, Xu H, Lv H, Liu G, Zhang F, Huang Z. *CCS Chem*, 2024, 6: 313–333
3 Lu M, Wang S, Su M, Weng Z, Zheng J, Gupta NK, Cai K, Shou Z, Ke Q. *Ind Eng Chem Res*, 2025, 64: 5765–5781
4 Zhang S, Li M, Zuo Z, Niu Z. *Green Chem*, 2023, 25: 6949–6970
5 An W, Wang XL, Liu X, Wu G, Xu S, Wang YZ. *Green Chem*, 2022, 24: 701–712
6 Tang Z, Xiao G, Wang Z, Zhao Y, Su H. *Green Chem Tech*, 2024, 1: 10003
7 Wang Y, Liu F, Chen J, Tse ECM, Shi R, Chen Y. *Nat Commun*, 2025, 16: 4440
8 Sun B, Zou J, Qiu W, Tian S, Wang M, Tang H, Wang B, Luan S, Tang X, Wang M, Ma D. *Natl Sci Rev*, 2025, 12: 393
9 Guo Z, Li Y, Wang M, Ma D. *Acc Chem Res*, 2025, 58: 3184–3194
10 Du J, Zeng L, Yan T, Wang C, Wang M, Luo L, Wu W, Peng Z, Li H, Zeng J. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 772–779
11 Coates GW, Getzler YDYL. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 501–516
12 Shi C, Quinn EC, Diment WT, Chen EYX. *Chem Rev*, 2024, 124: 4393–4478
13 McGuire TM, Ning D, Buchard A, Williams CK. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 22734–22746
14 Shi C, Reilly LT, Phani Kumar VS, Coile MW, Nicholson SR, Broadbelt LJ, Beckham GT, Chen EYX. *Chem*, 2021, 7: 2896–2912
15 Jehanno C, Alty JW, Roosen M, De Meester S, Dove AP, Chen EYX, Leibfarth FA, Sardon H. *Nature*, 2022, 603: 803–814
16 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
17 Hong M, Chen EYX. *Trends Chem*, 2019, 1: 148–151
18 Hong M, Chen EYX. *Green Chem*, 2017, 19: 3692–3706

19 Xia Y, Zhang C, Zhang X. *Green Chem*, 2025, 27: 10094–10105
20 Yuan J. *CCS Chem*, 2025, 7: 2255–2275
21 Liu X, Kozarekar S, Shaw A, Xu TQ, Chen EYX, Broadbelt LJ. *Cell Rep Phys Sci*, 2024, 5: 101910
22 Olsén P, Odelius K, Albertsson AC. *Biomacromolecules*, 2016, 17: 699–709
23 Qin B, Zhang X. *CCS Chem*, 2024, 6: 297–312
24 Hong M, Chen EYX. *Nat Chem*, 2015, 8: 42–49
25 Hong M, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 4188–4193
26 Zhang CJ, Hu LF, Wu HL, Cao XH, Zhang XH. *Macromolecules*, 2018, 51: 8705–8711
27 Haba O, Itabashi H. *Polym J*, 2013, 46: 89–93
28 Zhu JB, Watson EM, Tang J, Chen EYX. *Science*, 2018, 360: 398–403
29 Zhu JB, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 12558–12562
30 Harsevoort E, Cioc RC, Lutz M, Thevenon A, Bruijnincx PCA. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 34628–34637
31 Schneiderman DK, Vanderlaan ME, Mannion AM, Panthani TR, Batiste DC, Wang JZ, Bates FS, Macosko CW, Hillmyer MA. *ACS Macro Lett*, 2016, 5: 515–518
32 Xu TQ, Yu ZQ, Zhang XM. *Macro Chem Phys*, 2019, 220: 1900150
33 Li C, Wang L, Yan Q, Liu F, Shen Y, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202201407
34 Li J, Liu F, Liu Y, Shen Y, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202207105
35 Li XL, Clarke RW, Jiang JY, Xu TQ, Chen EYX. *Nat Chem*, 2023, 15: 278–285
36 Han CT, Ma K, Zhang Z, Clarke RW, Gowda RR, Xu TQ, Chen EYX. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 4511–4519
37 Fan H, Hu C, Niu M, Zhang Q, Li B, Pang X, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 9836–9843
38 Nishida H, Yamashita M, Endo T, Tokiwa Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 6982–6986
39 Yang KK, Wang XL, Wang YZ. *J MacroMol Sci Part C-Polym Rev*, 2002, 42: 373–398
40 Zhang D, Wang X, Zhang Z, Hadjichristidis N. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402233
41 MacDonald JP, Shaver MP. *Polym Chem*, 2016, 7: 553–559
42 Tu YM, Wang XM, Yang X, Fan HZ, Gong FL, Cai Z, Zhu JB. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 20591–20597
43 Tu YM, Gong FL, Wu YC, Cai Z, Zhu JB. *Nat Commun*, 2023, 14: 3198
44 Li MQ, Luo ZX, Yu XY, Tian GQ, Wu G, Chen SC, Wang YZ. *Macromolecules*, 2023, 56: 2465–2475
45 Meng XB, Zhou T, Yang C, Cheng XY, Wu XT, Shi C, Du FS, Li ZC. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 15428–15437
46 Yuan P, Sun Y, Xu X, Luo Y, Hong M. *Nat Chem*, 2022, 14: 294–303
47 Wang Y, Li M, Chen J, Tao Y, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 22547–22553
48 Wang Y, Zhu Y, Lv W, Wang X, Tao Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 1877–1885
49 Dai J, Xiong W, Du MR, Wu G, Cai Z, Zhu JB. *Sci China Chem*, 2023, 66: 251–258
50 Wang M, Ding Z, Shi X, Ma Z, Wang B, Li Y. *Macromolecules*, 2024, 57: 869–879
51 Pei W, Liu Y, Yan Q, Yuan K, Li S, Shen Y, Li Z. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505104
52 Matsuo J, Aoki K, Sanda F, Endo T. *Macromolecules*, 1998, 31: 4432–4438
53 Darensbourg DJ, Yeung AD. *Macromolecules*, 2012, 46: 83–95
54 Darensbourg DJ, Wei SH, Yeung AD, Ellis WC. *Macromolecules*, 2013, 46: 5850–5855
55 Yu Y, Gao B, Liu Y, Lu XB. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202204492
56 Li J, Zhang Y, Li Y, Zhang C, Zhang X. *Macromolecules*, 2025, 58: 2038–2045
57 Kamimura A, Shiramatsu Y, Kawamoto T. *Green Energy Environ*, 2019, 4: 166–170
58 Wursthorn L, Beckett K, Rothbaum JO, Cywar RM, Lincoln C, Kratish Y, Marks TJ. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202212543
59 Russo S, Casazza E. Ring-Opening Polymerization of Cyclic Amides (Lactams). In: *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012, 331–396
60 Tian JJ, Liu X, Ye L, Zhang Z, Quinn EC, Shi C, Broadbelt LJ, Marks TJ, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202320214
61 Lv W, Li M, Tao Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402541
62 Tang XT, Zhou JA, Tu YM, Fan HZ, Wang MY, Cao Q, Cai Z, Zhu JB. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505310

63 Abel BA, Snyder RL, Coates GW. *Science*, 2021, 373: 783–789
64 Tang JD, Li MS, Tao YH. *Acta Polym Sin*, 2023, 54: 356–364 (in Chinese) [汤家栋, 李茂盛, 陶友华. 高分子学报, 2023, 54: 356–364]
65 Zhang Z, Lv W, Li M, Wang Y, Wang X, Tao Y. *Nat Commun*, 2025, 16: 4636
66 Zhang X, Guo W, Zhang C, Zhang X. *Nat Commun*, 2023, 14: 5423
67 Zhang X, Xia Y, Sun Y, Zhang C, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202315524
68 Zhang X, Feng X, Guo W, Zhang C, Zhang X. *Nat Commun*, 2024, 15: 8536
69 Hu D, Chen M, Lu S, Li H. *Macromolecules*, 2022, 55: 8195–8202
70 Cai K, Liu X, Ma X, Zhang J, Tu S, Feng J. *Polymer*, 2024, 291: 126587
71 Liu G, Zhou L, Liu Y, Bian X, Wang T, Hu J, Wang W, Du Y, Duan R, Chen X. *CCS Chem*, 2025, 7: 3771–3784
72 Hu C, Zhang Y, Pang X, Chen X. *Adv Mater*, 2025, 37: e2412185
73 Du H, Pang X, Yu H, Zhuang X, Chen X, Cui D, Wang X, Jing X. *Macromolecules*, 2007, 40: 1904–1913
74 Zhou Z, Wang X, Liu S, Lang T, Cheng S, Pang X, Chen X, Wang X. *ChemSusChem*, 2025, 18: e202402546
75 Wang Y, Feng G, Guo W, Zhang C, Zhang X. *Polym Chem*, 2023, 14: 5253–5259
76 Sheng X, Wu W, Qin Y, Wang X, Wang F. *Polym Chem*, 2015, 6: 4719–4724
77 Wang N, Zhang Q, Sun Z, Zhang H, Hu C, Sun H, Pang X, Chen X. *ACS Macro Lett*, 2025, 14: 377–384
78 Xia Y, Zhang C, Zhang X. *Acc Chem Res*, 2025, 58: 1345–1353
79 Häußler M, Eck M, Rothauer D, Mecking S. *Nature*, 2021, 590: 423–427
80 Zhao JZ, Yue TJ, Ren BH, Lu XB, Ren WM. *Nat Commun*, 2024, 15: 3002
81 Xia Y, Yue X, Sun Y, Zhang C, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202219251
82 Sun Y, Zhang C, Zhang X. *Chem Eur J*, 2024, 30: e202401684
83 Xia Y, Sun Y, Liu Z, Zhang C, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202306731
84 Xia Y, Shao T, Sun Y, Wang J, Gu C, Zhang C, Zhang X. *Nat Commun*, 2025, 16: 1974
85 Rorrer NA, Nicholson S, Carpenter A, Biddy MJ, Grundl NJ, Beckham GT. *Joule*, 2019, 3: 1006–1027
86 Pang CC, Jiang XS, Yu Y, Liu XH, Lian JY, Ma JB, Gao H. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6: 17059–17067
87 Cao XH, Zhang CJ, Yang JL, Hu LF, Zhang XH. *Polym Chem*, 2020, 11: 309–314
88 Li Z, Shen Y, Li Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 8228–8238
89 Zhang X, Sun Y, Zhang C, Zhang X. *CCS Chem*, 2023, 5: 1233–1241
90 Chen S, Zhang X, Zhang C, Zhang X. *Macromolecules*, 2024, 57: 7841–7846
91 Witt U, Müller RJ, Deckwer WD. *J Environ Polym Degr*, 1995, 3: 215–223
92 Liu J, Wang S, Peng Y, Zhu J, Zhao W, Liu X. *Prog Polym Sci*, 2021, 113: 101353
93 Wang J, Liu X, Zhang Y, Liu F, Zhu J. *Polymer*, 2016, 103: 1–8
94 Wang R, Ma J, Zhou X, Wang Z, Kang H, Zhang L, Hua K, Kulig J. *Macromolecules*, 2012, 45: 6830–6839
95 Chen H, Liu X, Zhang S, Xu S, Fu T, Wang YZ. *Adv Sci*, 2025, 12: e2414416
96 Chu D, Weng J, Liu X, Wang H, Cui Y, Nie L, Li Z. *CCS Chem*, 2025, 7: 3519–3529
97 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]
98 Sun Y, Guo J, Zhang C, Zhang X. *Clean Energy*, 2025, 9: 97–103
99 Xia Y, Zhang C, Wang Y, Liu S, Zhang X. *Chin Chem Lett*, 2023, 35: 108860

Chemically recyclable polyester materials

Xun Zhang, Chengjian Zhang*, Xinghong Zhang*

Zhejiang Key Laboratory of Low-Carbon Synthesis of Value-Added Chemicals, State Key Laboratory of Biobased Transportation Fuel Technology, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China
**Corresponding authors (email: chengjian.zhang@zju.edu.cn; xhzhang@zju.edu.cn)*

Abstract: Synthetic polymers are fundamental materials indispensable for human survival and life. The application of these polymers on a large scale has greatly improved living standards and promoted social and civilizational development. However, traditional polymer materials rely on limited petrochemical resources, and due to the chemical inertness of their carbon-carbon chains, they cause serious environmental pollution after disposal. The continued growth in global polymer production poses a dual challenge to human resources and the environment. Researching and developing chemically recyclable polymer materials is an important route to overcome this challenge. This mini review discusses three pathways of polymer chemical cycling: closed-loop chemical cycling of monomer-polymer-monomer (e.g., polyesters, polythioesters, poly(thio)carbonates, polyamides, and polyacetals), open-loop chemical cycling (e.g., PET, poly(thioether-ester)s, poly(thiocarbonate-ester)s), and the conversion of polymer A into another polymer B. The corresponding chemical cycling mechanisms are summarized, and the main challenges in developing chemically recyclable polymer materials are discussed.

Keywords: polymer materials, chemical recycling, polyesters, sustainable development

doi: 10.1360/SSC-2025-0284