



# 从惰性碳链到闭环循环: 基于遥爪单体的聚烯烃新化学

黄郁凯, 高彦山<sup>\*</sup>, 赵雅男, 唐勇<sup>\*</sup>

金属有机化学国家重点实验室, 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032

<sup>\*</sup>通讯作者, E-mail: [gaoyanshan@sioc.ac.cn](mailto:gaoyanshan@sioc.ac.cn); [tangy@sioc.ac.cn](mailto:tangy@sioc.ac.cn)

收稿日期: 2025-11-03; 接受日期: 2025-12-04; 网络版发表日期: 2026-02-11

中国科学院战略性先导科技专项基金(编号: XDB0610000)资助项目

**摘要** 聚烯烃以低成本与优异综合性能成为产量最大的有机高分子材料, 但其化学惰性导致难以高效回收. 近年来, 利用遥爪聚烯烃(telechelic polyolefin, *t*PO)单体进行模块化组装-可逆解聚的策略, 在聚烯烃主链中引入可控解聚位点, 为实现闭环化学循环提供了新路径. 本文以遥爪单体的端基化学与链接方式为主线, 系统梳理了酯、硅醚与双键等主链链接的聚合/解聚化学, 比较了不同体系的分子量与分散性、热/力学性能与循环性指标(解聚条件、单体回收率、性能稳定性); 并与商品化高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP)、烯烃嵌段共聚物(OBC)的性能进行对照. 最后, 围绕遥爪单体模块多样化、稳定性-可逆性平衡、遥爪单体及可循环(类)聚烯烃的绿色、低碳制备与聚合-解聚循环等关键问题提出展望.

**关键词** 遥爪大分子单体, 聚烯烃, 类聚烯烃, 模块化组装, 闭环循环

## 1 引言

聚烯烃材料是以乙烯、丙烯、其他 $\alpha$ -烯烃(如1-丁烯、1-辛烯等)以及环烯烃等为原料, 通过配位聚合或自由基聚合得到的一类热塑性树脂的总称. 其凭借低廉的成本及优异的综合性能, 成为世界上产量最大、应用最广泛的有机高分子材料. 然而, 随着产量的持续增长, 其环境可持续性問題也日益突出. 全球每年生产和消费的数亿吨聚烯烃材料中, 有相当比例在使用后被废弃, 产生大量聚烯烃废弃物, 对生态环境造成极大负担与危害. 传统聚烯烃回收多依靠物理方式, 如填埋与焚烧. 已有研究表明, 经填埋处理的聚烯烃材

料在腐蚀、风化、老化等作用下会形成微塑料, 进入土壤与水体并不断累积, 严重危害生态环境与人类健康<sup>[1,2]</sup>; 而焚烧处理虽然能够回收部分能量, 但聚烯烃中的化学能转化效率低, 且由于材料中常含有各种添加剂, 不仅会释放大量二氧化碳, 还会产生有毒有害气体, 进一步加剧环境污染<sup>[3]</sup>.

在可实现材料循环利用的路径中, 机械/物理回收(分选-清洗-熔融再加工)仍是现阶段应用最广、工艺最成熟的重要方案, 在当前废弃聚烯烃管理体系中发挥着关键作用. 然而, 由于废弃聚烯烃普遍存在来源复杂、污染与添加剂多、混杂组分难分离, 以及加工过程导致的氧化/降解累积等问题, 物理回收通常难以

引用格式: Huang YK, Gao Y, Zhao Y, Tang Y. From inert carbon chains to closed-loop recycling: emerging polyolefin chemistry enabled by telechelic (macro) monomers. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 629–646, doi: [10.1360/SSC-2025-0283](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0283)

实现对聚合物链结构与微观结构的分子层面“再生”与精准重构, 往往伴随性能衰减与降级利用<sup>[4~10]</sup>. 基于上述局限, 研究者们进一步发展以结构转化为核心的化学回收策略, 旨在实现对废弃聚烯烃更高选择性的转化与高值化利用<sup>[3,11~17]</sup>. 传统的化学回收方法主要基于聚烯烃的热解与氢解, 通常需在高于500℃的条件下进行, 能耗较高<sup>[18]</sup>. 因此, 发展高效催化体系与反应方法, 实现聚烯烃的高效降解或解聚, 并将废弃聚烯烃转化为具有高附加值的小分子或大分子产物, 成为当前研究的焦点. 根据聚烯烃升级回收所得产物的不同, 这类策略大致可分为两类: 其一是与传统方式类似, 将其转化为低分子量烃类化合物, 用作液体燃料或蜡<sup>[19~21]</sup>; 另一类途径则是将其转化为各类芳烃, 作为生产其他化工产品的重要原料<sup>[22~25]</sup>. 除通过改进催化剂类型以实现聚烯烃的高效转化外, 设计更加合理高效的反应过程也可提高回收效率<sup>[26,27]</sup>. 另外, 针对废弃塑料回收与循环再利用中普遍存在的性能下降、降级使用甚至难以再加工等问题, 研究者也提出了若干重要思路. 例如, 通过反应设计或聚合后修饰在聚烯烃中引入极性基团, 可显著改善材料相容性与可再加工性, 并有助于实现升级回收<sup>[28~31]</sup>. 此外, 面向混合塑料回收这一关键挑战, 基于相容剂或极性嵌段共聚物的界面调控策略能够增强不同聚烯烃之间及其与极性塑料之间的界面结合, 从而在再加工过程中更好保持力学性能并实现更高效的回收与升级利用<sup>[32~41]</sup>.

上述研究均着眼于解决当下大量废弃塑料污染问题, 相关研究受到了全世界科研人员的巨大关注. 在探索传统化学回收的同时, 研究者也开始探索如何着眼

于未来, 发展与聚烯烃性能相近甚至更优异的、能够实现更高效化学回收甚至可闭环循环的新型(类)聚烯烃材料, 这也成为了备受关注的研究方向. 近年来, 研究者提出利用遥爪聚烯烃(telechelic polyolefin, *t*PO)单体组装策略, 通过在聚烯烃主链两端引入活性官能团, 或利用其他双末端含活性官能团小分子单体, 实现聚合物链段的可逆链接与解聚. 该策略的核心在于可逆构筑, 与传统链增长型聚合不同, 该策略依托逐步缩聚或模块化组装, 从而在主链中实现特定可解聚键的引入, 为聚烯烃的闭环循环利用提供新途径. 需要指出的是, 本文中, “聚烯烃(polyolefin)”特指由乙烯/丙烯等烯烃链增长聚合得到、以纯C-C为主链骨架的传统聚合物(如PE、PP、POE、OBC等). 而“类聚烯烃(polyolefin-like)”指主链以长亚甲基序列为主体、在热/力学性能与结晶行为上与PE/PP接近, 但在主链中含有低密度连接基团或杂原子单元(如酯/碳酸酯/硅醚等)以实现可控解聚与再组装的材料体系. 当酯键成为主链重复结构的常规连接键, 并在结构与性质上呈现出典型聚酯特征时, 通常称为“脂肪族聚酯(polyester)”、“具有类聚烯烃性能的脂肪族聚酯或聚合物(polyolefin-like polyesters or polymers)”. 对于性能对标HDPE、LLDPE、POE的具体体系, 本文采用“类HDPE、类LLDPE、类POE”等表述以强调“性能相近而非严格同一化学结构”; 另外, “酯基链接聚烯烃(ester-linked polyolefins)”、“可循环烯烃聚合物(circular olefin polymers)”、“可循环烯烃共聚物(circular olefin copolymers)”等描述本身作为单独定义, 强调单体类型, 常见于学术文献, 也能够较好地与传统的“聚乙烯”、“聚烯烃”等描述区分(图1).

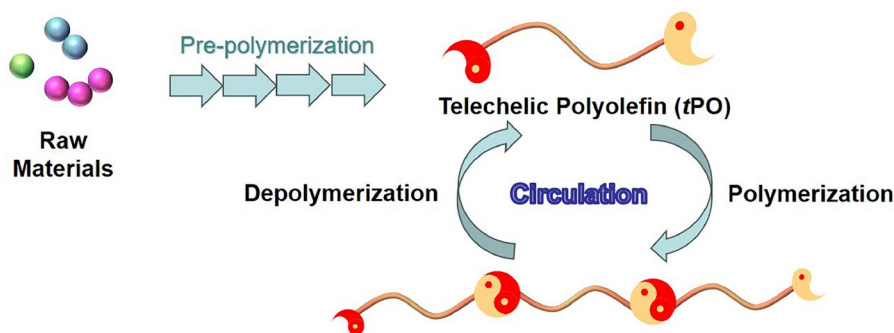


图1 (网络版彩图)通过主链引入活泼基团发展可循环(类)聚烯烃

Figure 1 (Color online) Incorporating reactive functional groups along the main-chain for circular polyolefin or polyolefin-like materials.

## 2 可循环(类)聚烯烃材料

可循环(类)聚烯烃的研究以不同化学链接类型为中心展开, 主要包括酯基、硅醚与双键等链接策略. 通过这些化学键的可逆特性, 可以在保证聚烯烃主链性能的同时, 实现热触发或化学触发的解聚回收. 以下将按链接方式分类讨论典型体系的结构设计与性能表现, 分别概述每一类体系的设计出发点与核心反应, 进而介绍代表性研究的合成路径、结构表征、性能表现、解聚回收条件, 然后进行简要总结.

### 2.1 酯基链接

在可循环聚烯烃的多种设计策略中, 酯基链接路径最早被广泛验证. 其核心思想是利用可逆酯化/醇解反应, 在温和条件下实现单体回收. 总体而言, 酯基链接策略的核心逻辑在于: 在保持聚烯烃主链结晶与缠结结构的前提下, 以尽可能低的酯键含量在主链中埋入可逆聚合-解聚位点, 并配合醇解反应等条件实现二醇、二酯单体的高选择性回收. 在此总体思路之下, 不同研究在端基引入方式、缩聚工艺与解聚路径上各有侧重, 并逐步拓展到多种聚烯烃骨架体系.

#### 2.1.1 生物质

生物质单体凭借其来源广泛、官能团种类多, 且部分可被自然降解, 是构筑可循环(类)聚烯烃材料的理想单体, 如何在聚合物中合理引入生物质单体、引入何种单体, 可以使聚合物保留聚烯烃材料的优异性能并能循环回收, 成为当前的研究热点. 2021年, Mecking课题组<sup>[42]</sup>报道了首个可实现闭环化学回收的类聚乙烯材料体系, 研究者通过在长链烷烃主链中引入低密度的可解聚官能团(碳酸酯或酯键), 合成了结构上高度类似于高密度聚乙烯(HDPE)的长链聚碳酸酯(PC-18)与聚酯(PE-18,18) (图2). 作者使用市售的C<sub>18</sub>二酸作为原料, 该原料是通过植物油经烯烃复分解策略得到, 生产规模大且可再生. 对C<sub>18</sub>二酸进行酯化和还原处理可分别得到C<sub>18</sub>二甲酯与C<sub>18</sub>二醇. 以Ti(O<sup>*n*</sup>Bu)<sub>4</sub>为催化剂, C<sub>18</sub>二甲酯与C<sub>18</sub>二醇为原料, 在180℃、10~900 mbar的条件下发生酯基缩聚, 得到数均分子量(*M<sub>n</sub>*)为50 kg/mol的聚酯PE-18,18 (*D* = 1.6). 类似的, 以LiH为催化剂, C<sub>18</sub>二醇与碳酸二乙酯为原料, 在180℃、10~900 mbar的条件下发生缩聚反应, 得到*M<sub>n</sub>*

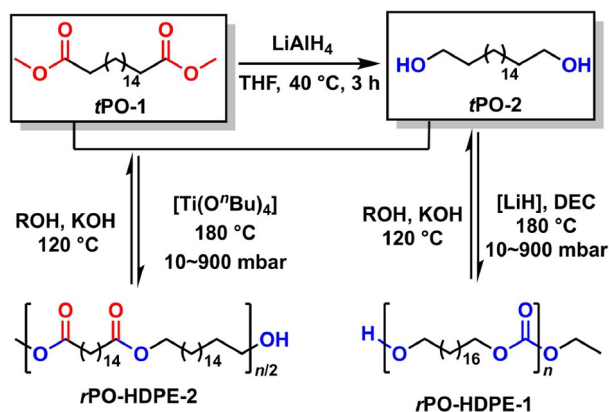


图2 (网络版彩图)基于油酸衍生物单体构筑的可循环类聚乙烯材料

Figure 2 (Color online) Recyclable polyethylene-like materials constructed from oleic acid-derived monomers.

为90 kg/mol的聚碳酸酯PC-18 (*D* = 3.3). 测试结果表明, 这两种聚合物主链中的活性位点并未影响其结晶性, 并表现出与高密度聚乙烯(HDPE)相当甚至略优的拉伸性能(断裂伸长率350%~400%). 在循环回收方面, PE-18,18与PC-18均可在高温下与碱性乙醇发生醇解反应, 得到相应的遥爪单体, 回收率大于96%, 纯化后可将单体重新用于制备PE-18,18与PC-18, 并且与初次得到的类聚烯烃材料性能相当. 总体而言, 该研究以可再生链单体为基础, 通过在聚乙烯主链中策略性引入可控断裂位点, 建立了兼具高性能与高循环效率的“类聚烯烃”材料闭环体系, 为实现聚烯烃的化学可回收性提供了重要的结构与反应范式.

类似地, 为拓展可再生资源在可循环聚烯烃体系中的应用, Miyake等<sup>[43]</sup>于2025年以油酸(酯)作为原料, 利用其天然可获取性和长链烷基特征, 构建了生物基可循环聚烯烃材料(图3). 作者首先通过完全氢化还原获得双羟基遥爪单体作为硬段; 随后通过部分氢化还原与硫醇-烯点击反应制得含有硫醚支链的羟基遥爪单体, 作为含有支链的软段. 硬段与软段以不同比例, 在锰催化剂的催化下, 以无受体脱氢聚合(ADP)的方式得到了可循环聚烯烃材料, *M<sub>w</sub>* = 142.8~67.9 kg/mol, *D* = 1.2~2.0. 随着软段比例增加, 所得聚合物的性能可在热塑性塑料与弹性体之间连续可调, 断裂伸长率范围约800%~1600%, 断裂强度最高可达20 MPa. 部分含硫醚支链的聚合物对不锈钢、铝、玻璃、木材等基材表现出优异的黏附性能, 与商用J-B Kwik胶水相当. 在

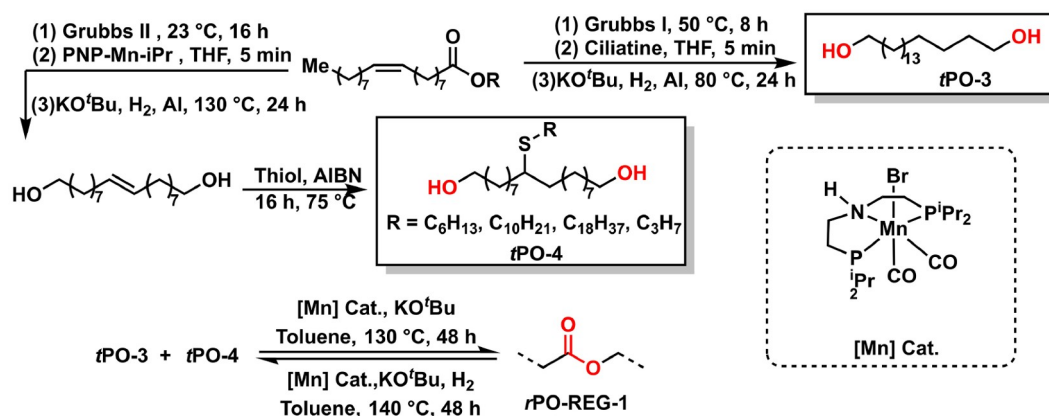


图3 (网络版彩图)基于油酸衍生物单体构筑的可循环类聚烯烃材料

Figure 3 (Color online) Recyclable polyolefin materials constructed from oleic acid-derived monomers.

循环回收方面,以相同的锰催化剂加氢的方式回收,单体可通过选择性结晶从混合塑料中分离,回收率高达99%。该研究以可再生生物质为原料,并使用地球储量丰富的锰作为催化剂,为降低可循环聚烯烃的制备成本提供了可行思路。

### 2.1.2 乙烯、 $\alpha$ -烯烃

由乙烯、 $\alpha$ -烯烃制备聚烯烃是工业上已经成熟的生产工艺,乙烯、 $\alpha$ -烯烃通过石油化工过程制备得到,价格低廉,供应量大,符合聚烯烃材料需求量大的特点,如何在全碳主链上引入可降解/解聚活性位点是目前针对上述大宗烯烃单体制备可循环(类)聚烯烃的关键。

在以乙烯、 $\alpha$ -烯烃为原料的路径中,首要挑战是在如何在全碳主链中引入可逆的聚合-解聚位点,同时保持材料的结晶性与力学性能不发生显著下降。在传统聚烯烃骨架难以改性的背景下,聚合后复分解策略提供了一个“先构建可编辑主链、再端基定点官能化”的思路。2022年,LaPointe、Coates等<sup>[44]</sup>通过聚合后复分解的策略,先合成了一种新型钪催化剂并成功应用于丙烯与丁二烯的共聚,制得主链中含有不饱和和双键的聚丙烯(PP),后将该聚合物与丙烯酸酯发生烯烃复分解反应,经氢化还原,得到 $M_n$ 为11.8 kg/mol的遥爪二(乙二醇酯)聚烯烃单体( $D = 1.8$ ),该单体可在180 °C、高真空条件下,利用Ti(O<sup>*n*</sup>Bu)<sub>4</sub>催化遥爪聚烯烃大分子单体的缩聚反应,得到 $M_n$ 为32.7 kg/mol的聚酯iPP-co-EG ( $D = 4.5$ )。该聚合物展现出了与线性低密度聚乙

烯(LLDPE)相当的力学性能(断裂伸长率大于930%)与物理性质。在循环回收方面,该聚合物可在1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)的催化下发生醇解反应,实现遥爪单体的回收,并可继续用于组装(图4)。该工作以“聚合后复分解引入酯键、Ti催化缩聚成高分子量材料”为主线。随后,利用TBD催化醇解实现遥爪单体回收,证明了在保持与聚烯烃相近力学与结晶性能的同时,实现了可控的化学解组装,为后续在不同骨架上推广同类思路奠定了方法学基础。值得指出的是,通过烯烃与丁二烯的高选择性1,4-共聚,可在聚烯烃主链中以可控含量引入双键,为构建新型遥爪聚烯烃模块提供了重要合成路径<sup>[45]</sup>,因此,开发兼具丁二烯高选择性插入能力并能抑制其配位致失活、维持高活性的催化剂与催化体系,成为该领域的关键研究方向。

在上述思路的启发下,后续研究进一步将“主链临时双键的可控引入”与“复分解端基官能化”结合,探索双端基官能化PE的制备。2023年,Coates等<sup>[46]</sup>报道了一种通过聚合后修饰的“特洛伊木马”策略合成可循环酯基链接聚乙烯(图5)。他们利用磷磺酸钨催化剂实现乙烯与7-氧杂双环[2.2.1]庚-2,5-二烯-2,3-二甲酸二甲酯单体共聚,聚合后通过加热使其发生逆Diels-Alder反应脱除呋喃二甲酸二甲酯,进而实现了在聚烯烃主链中引入双键,再将此聚合物与丙烯酸酯在甲苯中发生烯烃交叉复分解反应,最后氢化,得到了端基含有羧基的遥爪大分子单体( $M_n$ 为1.62~2.48 kg/mol,  $D = 2.1\sim 5.0$ )。该遥爪大分子单体可以在类似的钛催化条件下、以180 °C、高真空度反应条件实现组装,组装后得

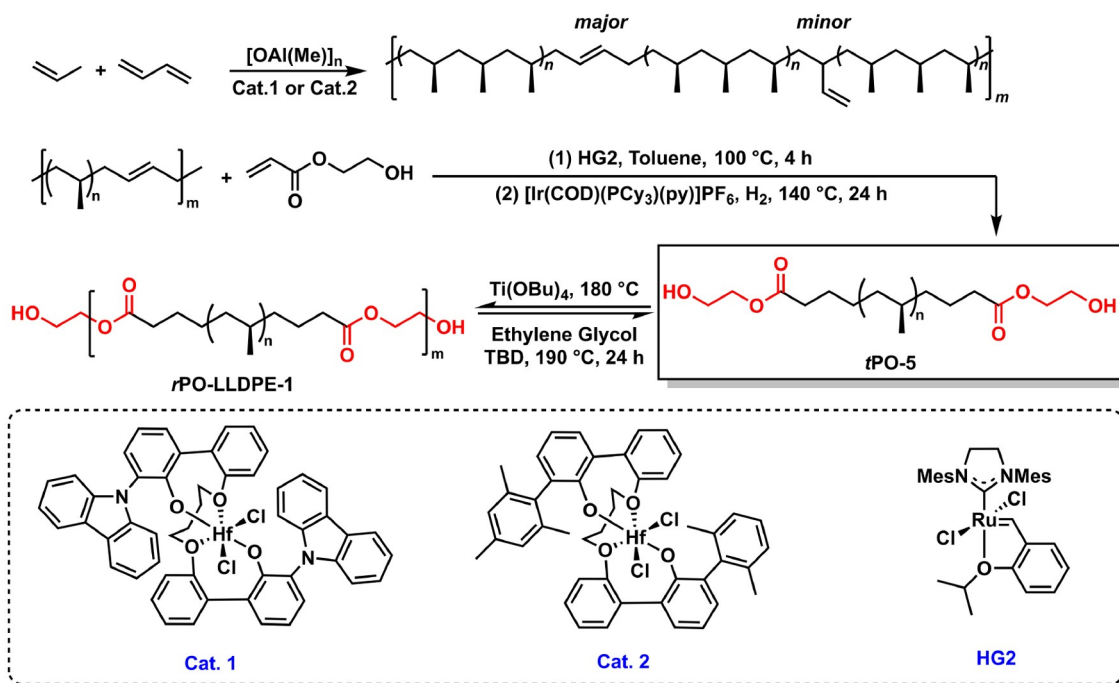


图 4 (网络版彩图)基于丙烯与丁二烯单体构筑可循环酯基链接聚丙烯材料

Figure 4 (Color online) Recyclable ester-linked polypropylene materials constructed from propylene and butadiene.

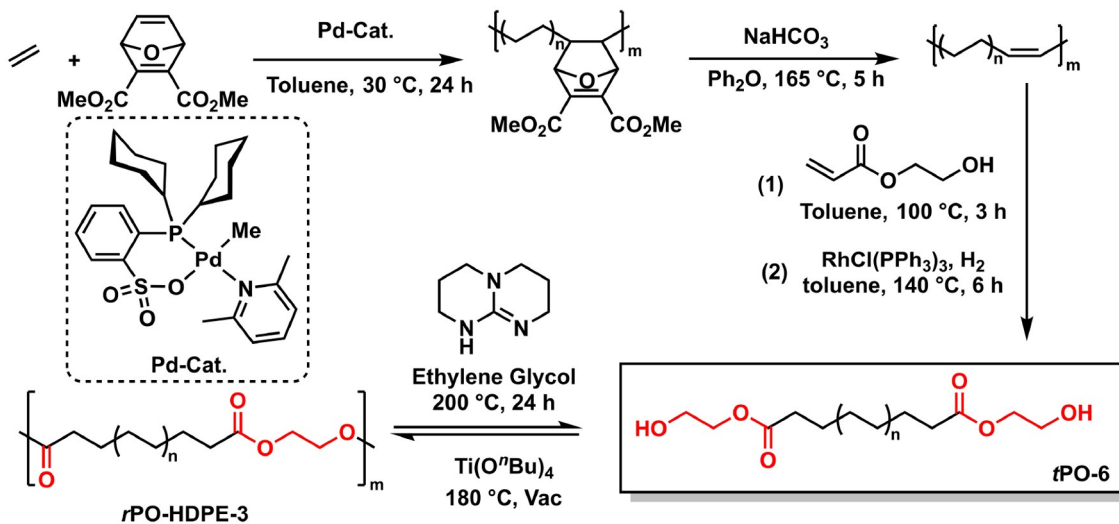


图 5 (网络版彩图)基于乙烯与降冰片烯衍生物单体构筑可循环酯基链接聚乙烯材料

Figure 5 (Color online) Recyclable ester-linked polyethylene materials constructed from ethene and norbornene derivatives.

到通过酯基链接的聚烯烃,  $M_n$ 为27.7~41.6 kg/mol,  $D$ 为2.8~5.3。所得聚合物表现出类似HDPE的力学性能(断裂强度19~21 MPa), 并且其断裂伸长率均大于1000%, 最高可超过1400%, 高断裂伸长率的获得是由于分子

链中酯基的低含量并未影响聚乙烯片段的缠结与结晶, 材料可以形成完整的结晶区与缠结网络, 进而使其具有高韧性。该类聚合物亦可通过醇解实现解聚和遥爪大分子单体的定量回收。本研究通过“逆Diels-Alder

预埋主链双键、交叉复分解端羧化结合Ti催化缩聚”的串联设计, 兼顾了类HDPE力学性能与定量醇解闭环循环的要求, 显示出该策略在可循环类PE体系中的普适性。

与“先构建主链后端基官能化”的思路相并行, 也可以直接在聚合阶段引入少量可逆酯基, 以此获得更简单的合成路径与更直接的端基官能化引入策略。2020年, 尤业宇、陈昶乐、洪春雁和张泽等<sup>[47]</sup>报道了通过钴介导自由基共聚的方法, 成功实现乙烯与环状缩酮的自由基共聚(图6a)。他们以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, Co-Salen为催化剂, 在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中75℃反应22 h, 即可得到主链中含有酯基的聚乙烯。并且, 通过调节反应中的乙烯压力或环状缩酮的用量可以对主链中的酯基含量进行控制。当乙烯压力为40 bar, 环状缩酮与碳酸二甲酯溶剂体积比为1:4时, 乙烯含量最高达到92.6 mol%, 所得聚合物 $M_n$ 为7.6 kg/mol,  $D$ 为1.21, 且所得共聚物的支化度为45个甲基/1000C。作者还进一步尝试拓展了环状缩酮底物与乙烯基极性单体的类型, 证明该方法的普适性。在回收方面, 将聚合物在Et<sub>3</sub>N的CHCl<sub>3</sub>溶液中加热至70℃, 24 h后可解聚成双末端为羟基或羧基的遥爪大分子单体。该研究提供了“乙烯/环状缩酮自由基共聚、主链酯基化然后实现温和条件解聚”的非配位聚合催化替代路线; 在酯含量可调的同时依然维持聚乙烯片段的结构特征, 成为一条

独特的实现可循环聚烯烃的路径。

除了在聚合过程中直接引入酯键, 聚合后对主链羰基的选择性氧化重排亦可将乙烯/CO共聚物转化为可逆聚合-解聚的酯基结构, 从另一条路径通向闭环化学循环。2023年, Mecking等<sup>[48]</sup>利用聚合后修饰的策略, 设计出了可通过光照或甲醇解实现降解的类聚烯烃材料(图6b)。作者首先通过镍催化剂催化乙烯与CO共聚, 获得了主链中含有羰基的聚烯烃(羰基密度为1.3%), 后通过Baeyer-Villiger氧化, 以间氯过氧苯甲酸(*m*-CPBA)为氧化剂, 将部分羰基转换为酯基, 得到了 $M_n$ 为48 kg/mol的类HDPE材料( $D = 1.6$ )。值得一提的是, 在整个氧化过程中, 并未检测到链断裂现象。该类聚烯烃材料还表现出了较高的力学性能, 断裂强度超过20 MPa且断裂伸长率达到1065%。在循环回收方面, 链中的羰基与酯基分别通过光降解和甲醇解, 可以得到链末端为羟基或甲酯基的遥爪大分子单体作为再次聚合的大分子单体。通过“乙烯/CO共聚、Baeyer-Villiger氧化”串联策略, 将少量羰基转化为酯键, 实现了光降解/醇解的双路径回收, 且材料仍保持类HDPE的力学性能, 该“后修饰”思路与前述“聚合阶段引入”策略形成互补。

相比之下, “自下而上”先制备端基高度可控(官能度 = 2)的*t*PO, 再通过缩聚组装主链, 是另一条基于乙烯等大宗单体“端基官能团精确定量引入与模块化高

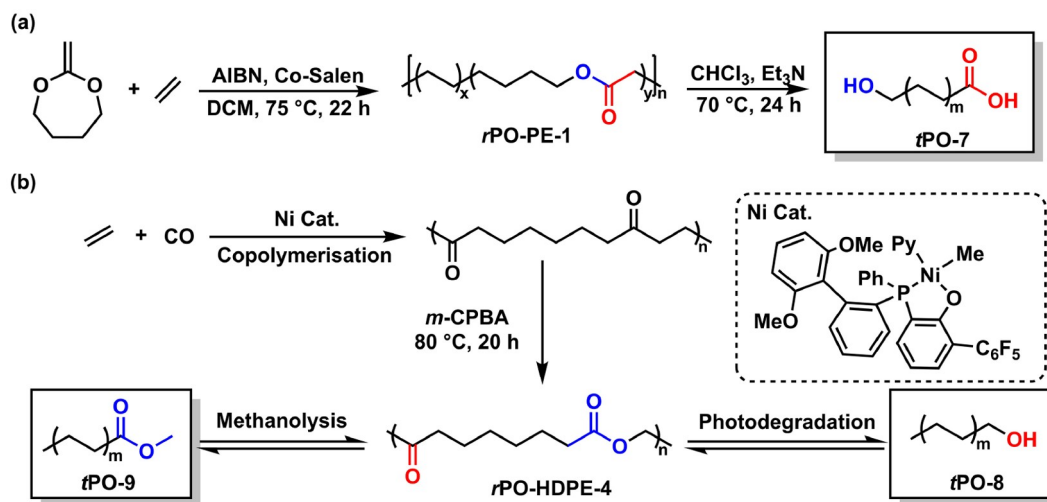


图6 (网络版彩图) (a) 基于乙烯与环状缩酮构筑的主链含酯基的类聚乙烯材料。 (b) 基于乙烯与CO单体构筑的可循环类聚乙烯材料

Figure 6 (Color online) (a) Polyethylene-like materials with ester groups in the main chain constructed from ethene and cyclic ketals. (b) Recyclable polyethylene-like materials constructed from ethene and CO.

效组装”的策略. 2024年, 唐勇、高彦山和Eugene Chen等<sup>[49]</sup>提出“从头设计”的新策略, 以乙烯与1-辛烯为原料, 在官能化链转移试剂 $R_2Zn$ 存在下, 通过锆催化烯烃配位链转移聚合(CCTP)得到 $(\text{polymer})_2Zn$ , 通过将其与丁二酸单酯酰氯淬灭反应, 得到一端为羟基、一端为酯基的遥爪聚乙烯和遥爪乙烯/1-辛烯共聚物(图7). 遥爪聚乙烯的双端官能化率最高可达96%, 而遥爪乙烯/1-辛烯共聚物由于辛烯末端的位阻导致双端官能化率仅为82%, 但通过柱层析分离提纯, 最终也得到了双端官能化度高达99%的遥爪乙烯/1-辛烯共聚物. 通过控制反应时间、单体浓度等, 得到了一系列1-辛烯插入率在0~14.8%的类HDPE、LLDPE、POE结构的遥爪大分子单体. 作者提出了“乐高”模块化组装策略, 利用 $Ti(O^iBu)_4$ 催化遥爪聚烯烃大分子单体的缩聚反应, 即可实现一系列酯基链接聚烯烃的制备, 所得聚合物具有较高分子量,  $M_n$ 范围为26.8~46.2 kg/mol ( $D = 2.3\sim 5.5$ ). 通过调节组装反应中含支链(软段)遥爪大分子单体与无辛烯插入(硬段)遥爪大分子单体的类型与组合比例, 所得聚合物具备与HDPE、LLDPE、POE、OBC等商品化聚烯烃相近的结构. 其热性能、

力学性能与相应商品化聚烯烃类似, 并且由于主链上酯基的引入, 使得这类材料具有比商品化聚烯烃更加优异的黏附性能. 在循环回收方面, 以甲醇为溶剂, 在无催化剂、150°C条件下回流24 h, 可实现遥爪大分子单体的定量回收(>98%), 其 $M_w$ 和 $D$ 几乎保持不变, 末端官能团在解聚后亦保持稳定, 且基于回收得到的大分子单体重新缩聚制备得到的酯基链接聚烯烃, 其结构与性能没有明显变化, 进而证明了这类材料的闭环循环回收性能. “官能化链转移试剂引发CCTP耦合淬灭、AB型*t*PO制备然后Ti催化缩聚”的模块化“从头设计”路线, 使所制备材料性能覆盖HDPE、LLDPE、POE、OBC等类型聚烯烃性能范围, 而酯基引入使得定量回收大分子单体并循环复用成为可能.

进一步地, 在相同理念下, 研究者把双端官能化的纯度与选择性拓展到*i*PP体系中, 验证了该技术路线的广谱适配性. 2025年, 唐勇和高彦山等<sup>[50]</sup>为克服基于CCTP方法制备*t*PO大分子单体双末端官能化纯度低的问题, 提出一种结合CCTP与过渡金属催化淬灭的策略(图8), 在得到PP-Zn物种后, 加入钯催化剂与酰氯发生Negishi偶联反应, 进而得到双官能化纯度高达99%

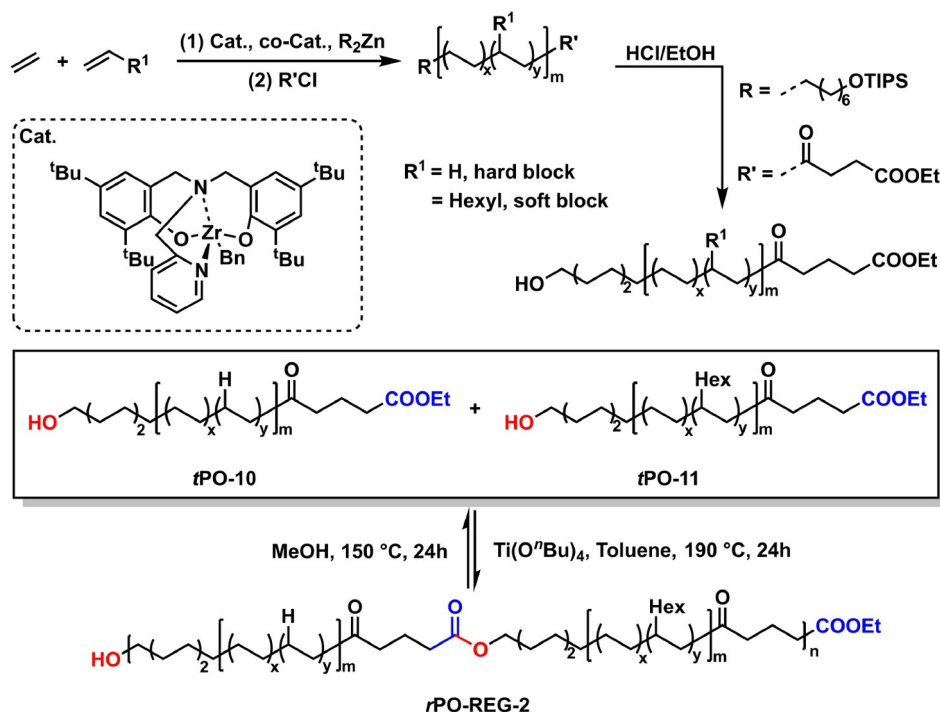


图 7 (网络版彩图) 基于乙烯与1-辛烯单体构筑的可循环酯基链接聚烯烃材料  
Figure 7 (Color online) Recyclable ester-linked polyolefin materials constructed from ethene and 1-octene.

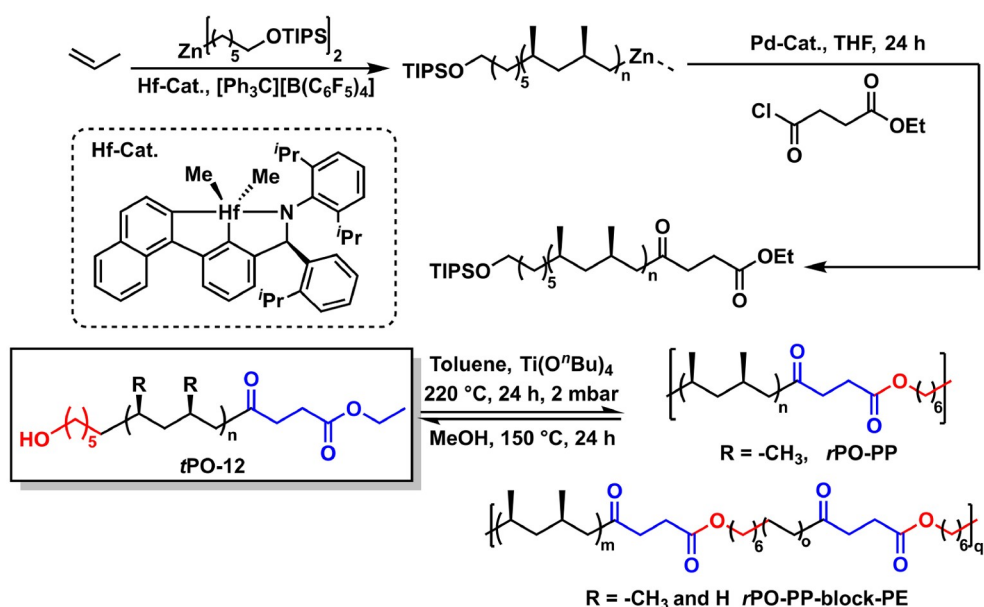


图 8 (网络版彩图)基于丙烯单体构筑的可循环酯基链接聚丙烯材料

Figure 8 (Color online) Recyclable ester-linked polypropylene materials constructed from propylene.

的*i*PP,  $M_n$ 为3.6~11.1 kg/mol. 该AB型遥爪大分子单体可自身进行缩聚反应得到酯基链接的*i*PP材料, 也可与前期工作得到的遥爪聚乙烯单体缩聚, 得到基于*i*PP的酯基链接OBC. 所得聚合物表现出与市售*i*PP材料相近的结晶性和力学性能, 尤其, 所得OBC材料在断裂强度与市售*i*PP相当的同时, 其断裂伸长率可超过1000%. 在循环回收方面, 得到的两类材料均可在甲醇中实现无催化剂解聚, 定量回收遥爪单体, 并可再次缩聚得到材料性能无明显差异的可循环酯基链接聚丙烯材料. 通过“CCTP耦合催化淬灭”将*i*PP双端官能化纯度提升至近定量, 所得*i*PP与*i*PP基OBC在甲醇中无催化剂即可定量解聚与再组装, 保持结晶与力学性能与商品化PP相当, 而端基及链规整度精确控制则是发展闭环循环PP材料的关键.

另外, 通过共聚得到双键功能化的聚烯烃骨架与单末端官能化的支链, 再进一步组装模拟LDPE的长链支化结构的路径, 也成功实现了闭环化学循环. 2024年, Kempe等<sup>[51]</sup>为模拟出LDPE特有的长链支化结构, 采用CCTP后修饰的策略, 以钛催化剂催化乙烯、1-己烯和乙烯基降冰片烯的三元共聚, 后使用巯基丙酸将双键转换为羧基, 得到骨架( $M_n$ 范围为8~24.2 kg/mol,  $D = 2.8\sim 4.3$ ); 类似地, 采用CCTP后淬

灭的方式, 以锆催化剂催化乙烯、1-己烯共聚, 后经盐酸淬灭, 得到单官能度的支链( $M_n = 1.35\sim 1.37 \text{ kg/mol}$ ,  $D = 1.4\sim 1.6$ ). 该骨架与支链在简单的酯化反应条件下, 即可完成定量的组装(图9). 组装得到的聚烯烃材料热性能与商业LDPE相近(熔点为 $107^\circ\text{C}$ ), 力学性能也与LDPE类似甚至略优, 断裂伸长率约为700%, 断裂强度约为15 MPa. 在循环回收方面, 该聚烯烃材料在 $110^\circ\text{C}$ 的NaOH水溶液中, 经数小时搅拌即可实现单体的定量回收, 且再次聚合后性能得到保持.

### 2.1.3 环辛烯及其衍生物

近些年, 利用环辛烯及其衍生物的链转移-烯烃开环复分解聚合(CT-ROMP)制备(类)聚烯烃的研究也逐渐增多, 具体来说, 该方法是向环辛烯及其衍生物的烯烃开环复分解聚合体系中加入一定量含有双键的链转移试剂, 对ROMP过程进行控制, 可降低所得聚合物的分子量分布, 并可得到不同封端的聚合物. 在(类)聚烯烃合成过程中, 该方法不仅可以构建出全碳主链, 还可以根据需要设计不同取代的环辛烯, 以达到修饰聚合物侧链的目的. 该类体系的共同特征在于: 借助CT-ROMP以链转移试剂引入端基, 随后氢化得到PE、POE类*i*PO; 再通过脱氢酯化或缩聚偶联将端基“拼接”

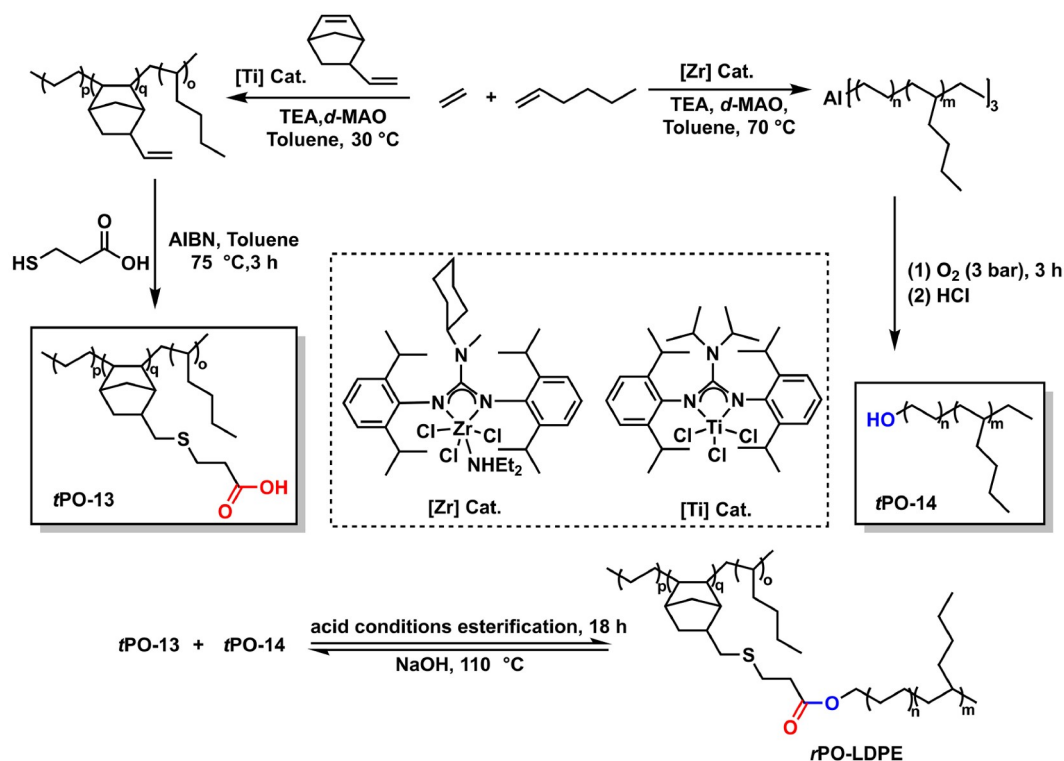


图 9 (网络版彩图)基于乙烯与1-己烯单体构筑的可循环酯基链接聚烯烃材料  
Figure 9 (Color online) Recyclable polyolefin materials constructed from ethene and 1-hexene.

回主链。由于端基与主链段的化学计量可被独立调控,该路径特别适用于硬段/软段的比例与支链结构的系统性设计。2023年, Miyake等<sup>[52]</sup>通过链转移-开环复分解聚合(CT-ROMP)串联氢化的方法,分别得到了双末端为羟基的遥爪聚乙烯(硬段)、乙烯/1-辛烯共聚物(软段)大分子单体,随后使用钌催化剂实现了上述两种单体的聚合组装与解聚(图10a)。他们首先使用双羟基末端的小分子化合物1,16-二羟基-7-十六碳烯作为链转移催化剂,将环辛烯在Grubbs II催化剂的存在下通过CT-ROMP反应,制备得到遥爪聚乙烯硬段;再以相同的方法,将一部分环辛烯更换为己基取代的环辛烯,制备得到形式上为乙烯/1-辛烯共聚物的遥爪大分子单体。两种遥爪聚烯烃单体末端均为羟基,通过Ru催化脱氢酯化将两个羟基转化为酯基,因此该组装反应不受原料大单体化学计量比的影响,在钌催化剂的催化下脱氢酯化得到了 $M_n$ 为23~34 kg/mol的嵌段共聚物( $D = 2.2 \sim 5.4$ ),该共聚物的性能与市售的烯烃嵌段共聚物(OBC)相当,且其力学性能要优于HDPE与线性低密度聚乙烯(LLDPE),断裂伸长率均高于600%,且最

高可超过1000%。该类共聚物展现出宽的力学性能调控范围,涵盖弹性体、塑弹性体至热塑性材料,此外,同时兼具高熔融转变温度( $T_m$ 可达128 °C)与低玻璃化转变温度( $T_g$ 低至-60 °C)的特性,使其能够适应多样化的应用场景。在循环回收方面,聚合物在甲苯中于40 bar压力氢气、160 °C条件下反应24 h后,可定量解聚得到大分子单体原料,从而实现聚合与解聚的闭环循环。以“双羟基链转移试剂CT-ROMP、氢化然后Ru催化脱氢酯化”的串联路线,构建了不受化学计量误差影响的硬/软段tPO组装框架;在高温、高压氢气条件下能够定量解聚回收原始大分子单体,力学与热性能对标商品化OBC,实现了“组装-解组装”的闭环验证。

在此基础上,作者进一步引入支链长度与含量作为新的可调变量,以扩展材料结构与性能范围,并且考察在复杂环境中的选择性解聚与分离表现。2025年, Miyake等<sup>[53]</sup>通过上述遥爪聚烯烃单体的合成方法,拓宽了取代环辛烯的范围,设计合成了一系列不同支链长度的遥爪聚烯烃,作为软段组装模块(图10b)。使用钌催化剂脱氢的策略,实现了不同种类的软段与硬段

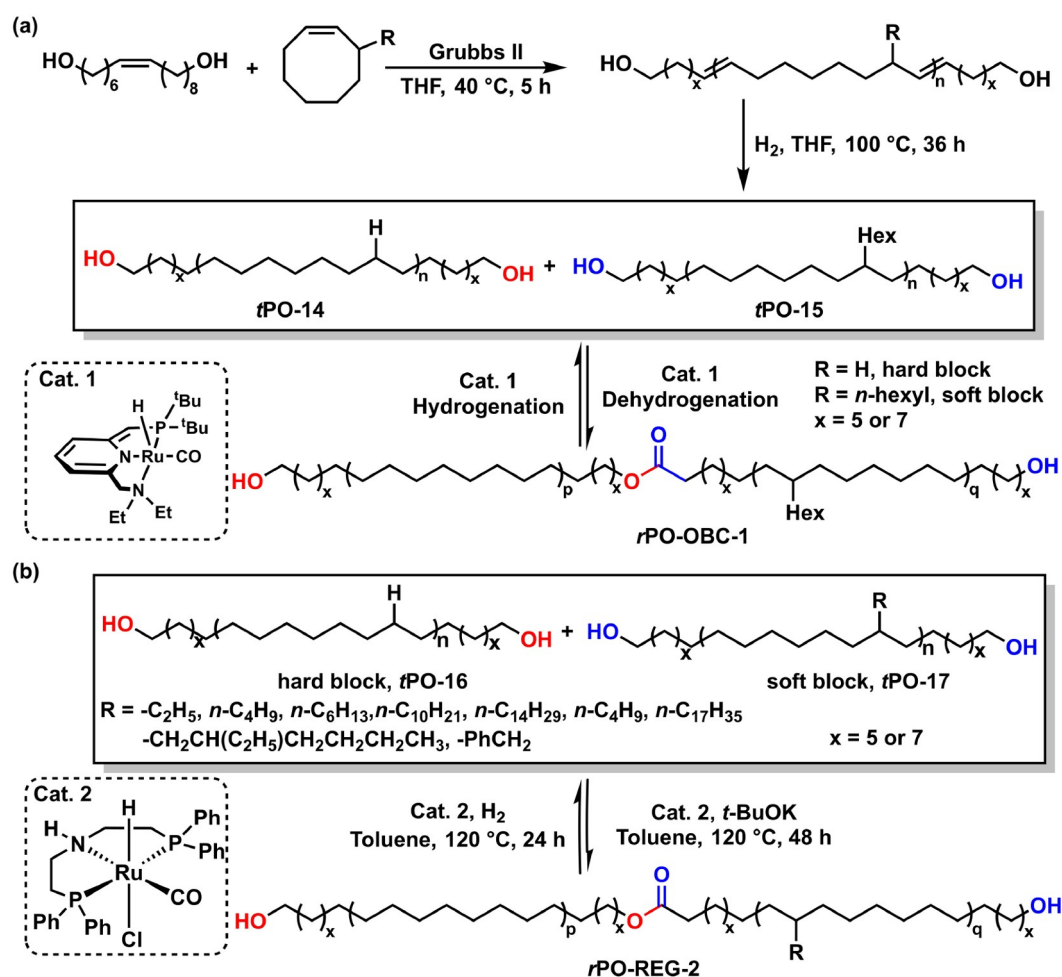


图 10 (网络版彩图) (a) 基于(己基)环辛烯单体构筑的可循环嵌段共聚物材料. (b) 基于环辛烯及其衍生物单体构筑的可循环嵌段共聚物材料

Figure 10 (Color online) (a) Recyclable block copolymer materials constructed from (hexyl)cyclooctene. (b) Recyclable block copolymer materials constructed from cyclooctene and its derivatives.

遥爪聚烯烃的组装, 得到了一系列可调控玻璃化转变温度的类多嵌段聚烯烃, 聚合物最高 $M_n$ 可达37.7 kg/mol, 此时 $D$ 为2.65, 其熔融温度为118 °C, 结晶温度为103 °C. 该系列聚烯烃均保有高于低密度聚乙烯(LDPE)的熔融温度, 通过对软段、硬段比例的调节与软段支链的选择, 可调控其力学性能在市售的LDPE与LLDPE范围内. 同时, 酯基链接聚烯烃展现出与金属表面优异的黏附性, 黏结强度与酯基含量(5.9~9.1酯基/1000C)、软段的支链类型( $T_g$ )相关. 在循环回收方面, 作者进一步展示了该聚烯烃在混合塑料体系中仍可选择性解聚与分离, 即使体系含有PET、尼龙等塑料, 解聚转化率仍高达99%, 单体分离收率最高达97%. 通过软段支链

结构与硬/软段比例的协同设计, 实现了LDPE-LLDPE范围内的类似性能, 并且展示了在混合塑料体系(含PET、尼龙)条件下仍可实现高转化率解聚和高收率分离, 展现了该类酯基链接聚烯烃的分选与回收友好性.

与之并行, 亦有研究从化学计量自平衡端基出发, 突破高 $M_n$ 酯基链接PE的组装瓶颈. 2024年, Hillmyer等<sup>[54]</sup>展示了一种策略, 通过化学计量自平衡的遥爪聚乙烯大分子单体, 合成可化学循环的高分子量酯基链接直链与支链聚乙烯, 同时保持其与HDPE相当的热学与力学性能(图11). 作者利用黄葵内酯醇解得到两末端分别为羟基和酯基的双官能化链转移试剂, 用于

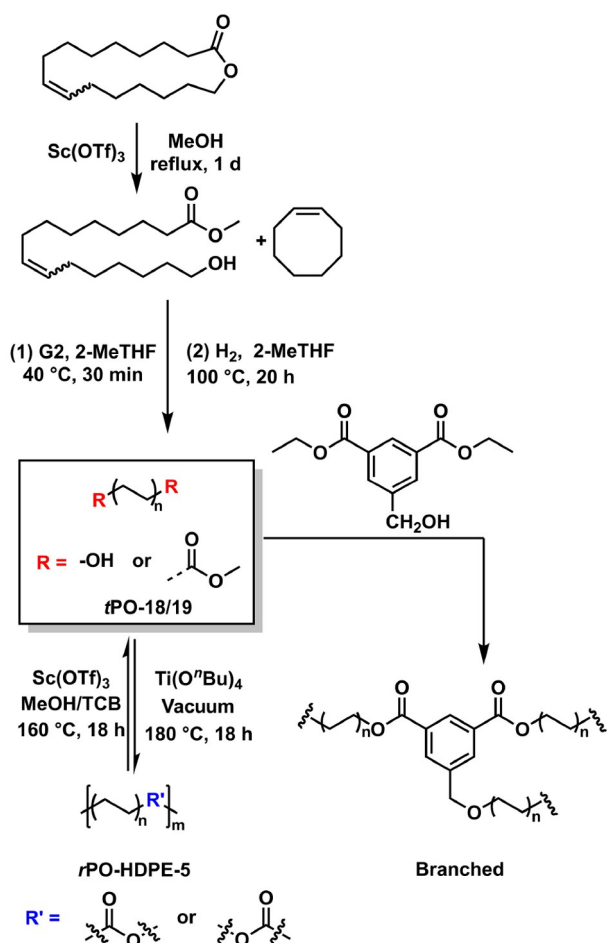


图 11 (网络版彩图) 基于环辛烯单体构筑的可循环类聚乙烯材料

Figure 11 (Color online) Recyclable polyethylene-like materials constructed from cyclooctene.

环辛烯CT-ROMP反应, 再经氢化反应合成得到含有等量的酯基和羟基末端的遥爪聚乙烯。由于这些大分子单体的羟基与酯基末端达到了化学计量平衡, 利用 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ 催化遥爪聚乙烯大分子单体的缩聚反应, 成功制备得到 $M_n$ 高达111 kg/mol ( $D = 1.4$ )的酯基链接聚乙烯。所得聚合物的熔融温度范围为131°C~135°C, 与商业化的HDPE相当( $T_m = 132^\circ\text{C}$ )。该材料的熔融温度、力学性能、结晶性与HDPE相当, 且断裂伸长率可超过1000%。作者还将该遥爪单体与5-(羟甲基)间苯二甲酸二乙酯合成了具有支化结构的类聚乙烯,  $M_n$ 为41 kg/mol ( $D = 1.9$ )。该类聚合物表现出比线性聚合物更高的熔体应变硬化程度, 这有利于吹膜等熔体加工方式。在循环回收方面, 主链中的酯基在三氟甲磺酸

铈的存在下高温醇解, 可得到 $M_n$ 在2~16 kg/mol之间的遥爪单体, 回收所得单体可再次用于聚合得到类似结构与性能的一类聚乙烯。以等量自平衡端基的 $t$ PE经Ti催化缩聚获得高分子量的可循环酯基链接PE, 性能与HDPE相近, 该“计量自平衡”思路为发展高分子量闭环聚烯烃提供了一条高效可行的路径。

此外, “环张力匹配”为ROMP单体的协同筛选提升了体系的可设计性, 尤其在制备高分子量可循环聚烯烃方面展现出显著优势。2025年, 简忠保等<sup>[55]</sup>通过提出环张力匹配的策略, 发现十六元环内酯的环张力与环辛烯相匹配, 两者在Grubbs II催化剂的作用下发生CT-ROMP反应, 后经氢化还原, 得到了 $M_n$ 为36.0~140.9 kg/mol的类聚乙烯( $D = 2.02\sim 2.36$ )。通过调节十六元环内酯与环辛烯的比例, 可以精准控制所得类聚乙烯的分子量。该类聚乙烯材料的结晶性与HDPE相似, 在酯基含量较高时, 其力学性能可与HDPE相媲美, 且断裂伸长率可超过1000%; 同时, 将该材料置于沸水中12 h后, 未观测到链内酯基的断裂, 表明其具有良好的耐水解性能。在循环回收方面, 该聚烯烃材料可在碱性甲醇中解聚, 得到含有酯基与羟基的遥爪大分子单体, 无需经过额外的纯化处理, 利用回收所得遥爪大分子单体进行组装, 可以重新得到类似结构与性能的酯基链接PE材料(图12)。通过十六元内酯+环辛烯的环张力匹配, 获得高分子量的类PE, 该策略为实现可循环高分子量聚乙烯材料提供了一条切实可行的路径。

为在结构复杂度与解聚可控性之间取得平衡, 还可将ROMP与点击化学耦合, 精准调节支化度与结晶行为。2025年, Kuksenok、唐传兵等<sup>[56]</sup>通过结合环辛烯开环聚合与聚合后修饰的策略, 实现了可降解聚烯烃材料的合成(图13)。作者以环辛烯与七元环不饱和内酯为原料, 通过环烯烃CT-ROMP反应得到了主链内含有酯基的聚合物, 该聚合物可通过对甲苯磺酰肼/三乙胺在100°C下直接氢化, 也可先发生硫醇-烯点击化学反应再氢化还原, 可得到不同的聚烯烃材料。直接通过氢化还原的聚烯烃材料可调节酯基在主链中的含量, 得到的材料可与HDPE相媲美; 而通过硫醇-烯点击化学反应可在聚合物中加入一定比例的支链, 调控支链的含量, 可得到结晶度、力学性能与LDPE相当的材料。在循环回收方面, 作者以含支链聚烯烃材料为例, 在100°C下通过碱性甲醇发生醇解后使用盐酸酸

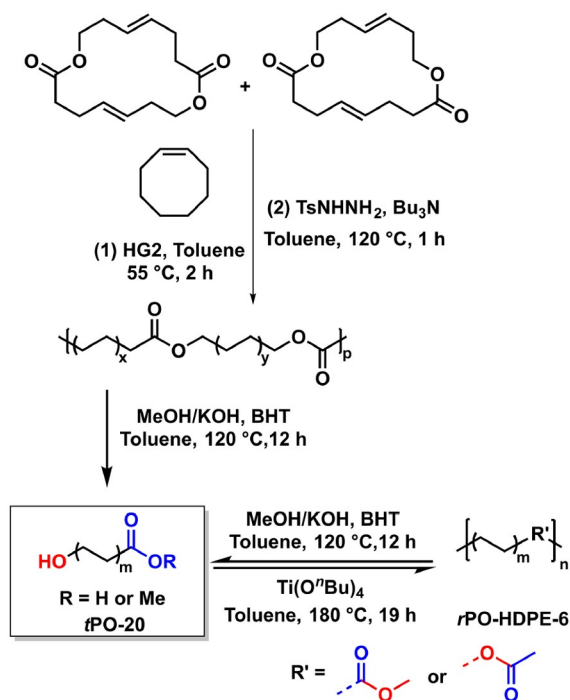


图 12 (网络版彩图)基于十六元环内酯与环辛烯单体构筑的可循环类聚乙烯材料

Figure 12 (Color online) Recyclable polyethylene-like materials constructed from cyclooctene and cyclohexadecanediol.

化,可以解聚为一端为羟基,一端为酯基的遥爪单体,该遥爪单体可与醇和酯再次发生缩聚,得到类似的类聚烯烃材料,且性能得到了保持.通过“CT-ROMP、硫醇-烯点击(可选)、氢化”的两条并行路线,分别获得性能与HDPE、LDPE对标的材料;碱性甲醇解聚回收的 $t$ PO可再次缩聚,前后力学性能指标基本保持,展示出良好的可闭环循环性.

#### 2.1.4 废弃聚乙烯

利用废弃聚乙烯材料进行回收利用,不仅可以将现有的聚烯烃废弃物转化为具有经济价值的材料,还可以将其设计为可循环回收材料,减少对单体的需求.2023年,LaPointe、Delferro、Coates等<sup>[57]</sup>报道了一种通过废弃聚乙烯回收加工合成类聚烯烃的策略(图14).研究者通过铈催化剂脱除氢气,在废弃的HDPE ( $M_n$ 为18.1 kg/mol,  $D$ 为6.6)主链中引入双键,随后将上述不饱和HDPE与丙烯酸酯发生烯烃复分解反应,得到 $M_n$ 为3.5 kg/mol的遥爪二(乙二醇酯)聚烯烃单体( $D$  = 2.3),将该单体经乙二醇胺官能化处理后,可与原遥爪

单体完成组装.组装后可得到 $M_n$ 为18.2 kg/mol的类聚烯烃材料( $D$  = 4.4),该材料熔点较原废弃HDPE高2℃,具有优于原废弃HDPE的力学性能(断裂强度大于20 MPa),且断裂伸长率大于1000%,其原因可能是三官能度乙二醇胺的加入,通过部分交联增强了材料的分子链缠结.在循环回收方面,该类聚烯烃材料同样可在TBD的催化下,重新解聚为 $\alpha,\omega$ -二(乙二醇酯)聚烯烃,该遥爪单体回收转化率大于95%.以废HDPE脱氢引入双键、丙烯酸酯复分解端基官能化获取 $t$ PO,从而组装得到性能接近HDPE的可闭环循环类聚烯烃材料,为面对实际废塑场景的转化与闭环循环提供了新的策略.

#### 2.2 硅醚链接

Si-O-Si键的可交换与断裂特性,使该体系在温和条件下具有独特的选择性解聚与混合塑料分离优势.同时,由于主链上少量硅氧对结晶与力学性能的影响相对较小,材料整体可保持接近HDPE的性能.2023年,Johnson等<sup>[58]</sup>使用含O-Si-O杂环辛烯与环辛烯通过CT-ROMP反应后氢化还原的方法,制备得到了主链中含有硅醚结构的类聚乙烯材料,  $M_n$ 为37.3~154 kg/mol ( $D$  = 2.0~2.8).可以通过改变两个单体的投料比以及硅烷取代基的位阻,对所得聚合物结晶度(34.0%~60.6%)及熔融温度(86℃~112℃)实现调控.该材料的热学与力学性能与商品化HDPE相当(断裂伸长率最高超过450%).在循环回收方面,该类材料可通过两种途径实现化学闭环:(1)在四丁基氟化铵(TBAF)或乙酸的催化下,发生Si-O键的断裂,水解得到双末端为羟基的遥爪大分子单体,遥爪单体可以与二烷基氯硅烷发生缩聚反应再次得到类聚乙烯材料;(2)利用辛酸作为催化剂,催化类聚烯烃Si-O键与1-丙醇的交换反应,得到二丙氧基二烷基硅烷以及双末端为羟基的遥爪大分子单体,通过加热脱除1-丙醇即可实现回收所得遥爪大分子单体的重新组装(图15).作者进一步对代表性样品进行了循环回收实验( $M_n$  = 42.3 kg/mol,  $D$  = 2.2),通过两种方式得到的循环类聚烯烃 $M_n$ 分别为41.6与39.6 kg/mol.作者进一步对高分子量样品( $M_n$  = 154 kg/mol,  $D$  = 2.8)的循环回收性能进行测试,结果表明,其化学循环前后力学性能维持不变(断裂强度均超过19 MPa),且断裂伸长率约为400%,与商业HDPE类似,验证其可行性.

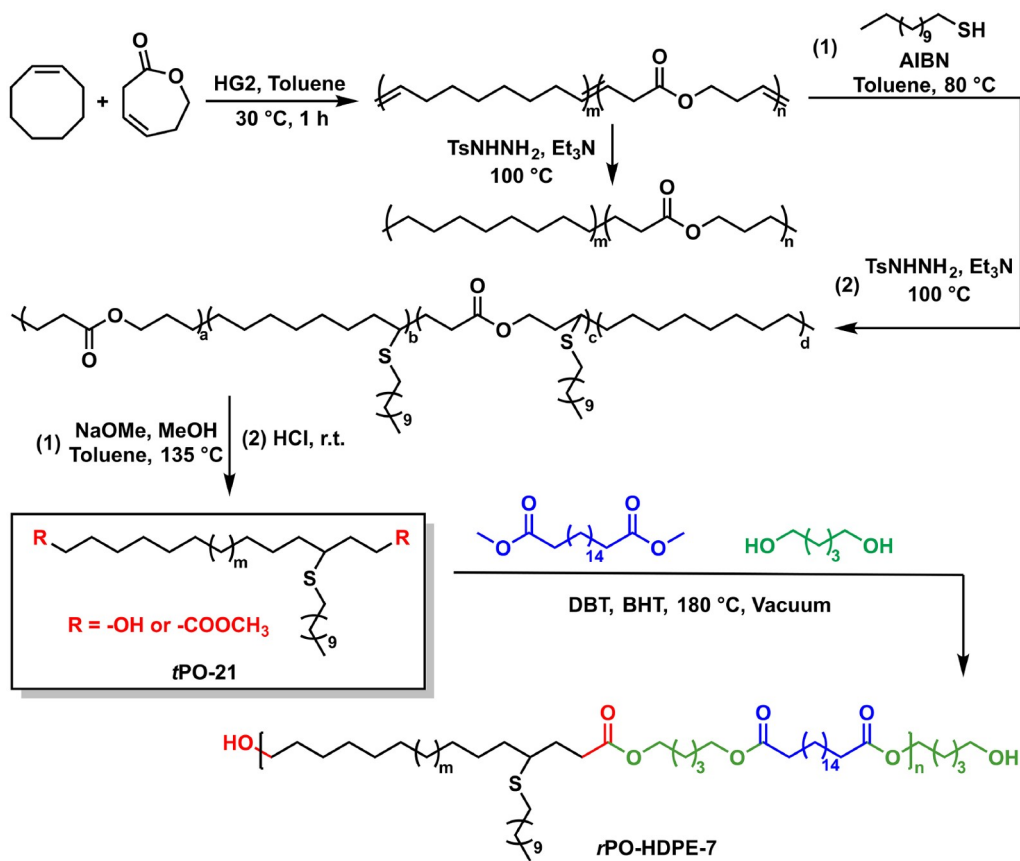


**图 13** (网络版彩图)基于七元环内酯与环辛烯单体构筑的可循环类聚乙烯材料

**Figure 13** (Color online) Recyclable polyethylene-like materials constructed from cyclooctene and seven-membered cyclic lactone.

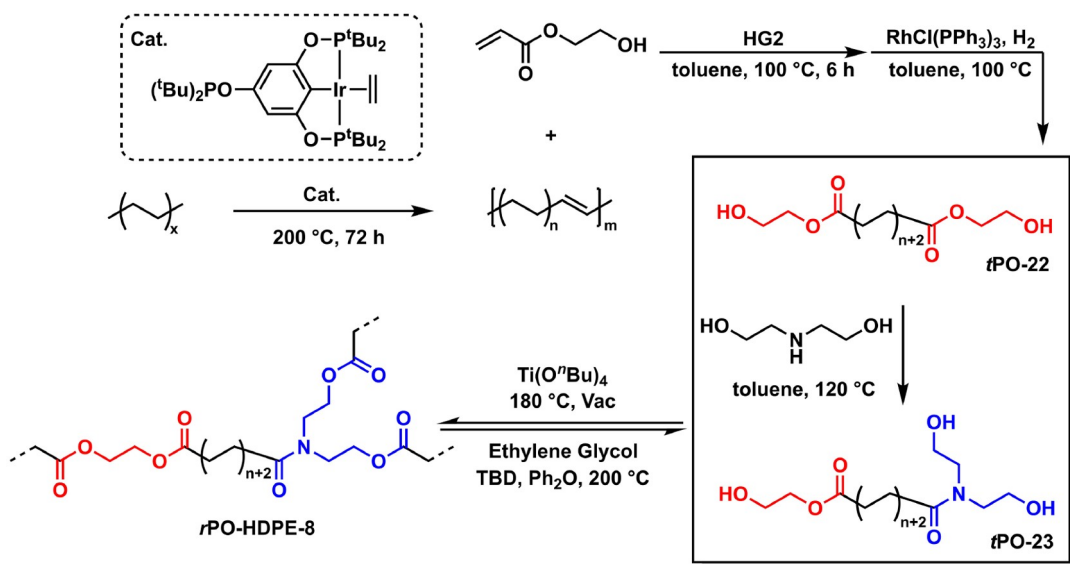


**图 14** (网络版彩图)基于废弃聚乙烯构筑可循环类聚烯烃材料

**Figure 14** (Color online) Recyclable polyolefin-like materials constructed from waste polyethylene.

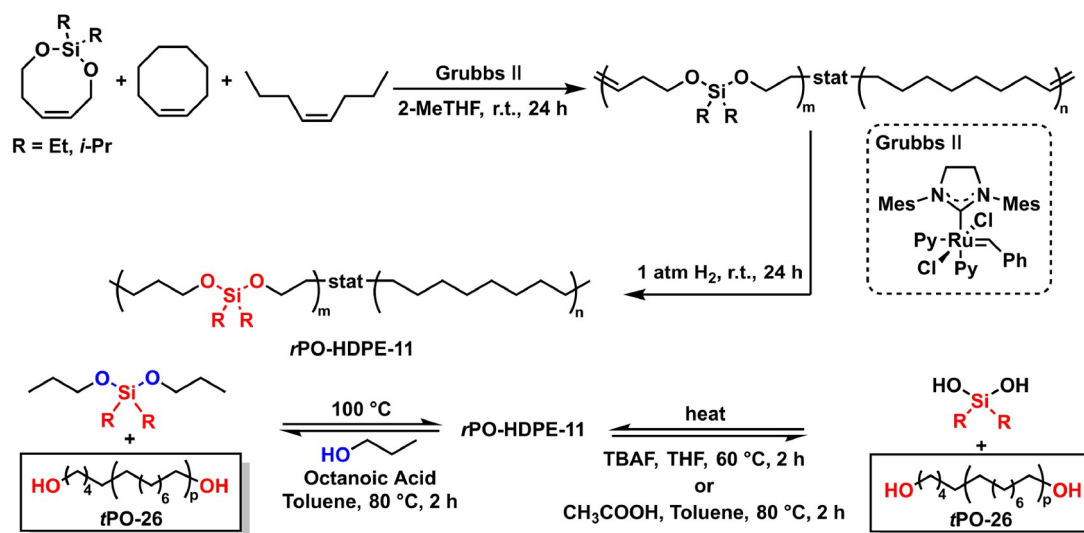


图 15 (网络版彩图)基于硅杂环辛烯单体构筑的可循环类聚乙烯材料

Figure 15 (Color online) Recyclable polyethylene-like materials constructed from silacyclooctene.

2024年, Sander、McNeill、Hartwig等<sup>[59]</sup>使用先合成双酯基末端单体, 后通过酯交换反应的策略得到了含硅醚结构的类聚烯烃材料(图16)。他们通过从蓖麻油中提取的10-十一碳烯酸甲酯与市售的四甲基二硅氧烷在Karstedt催化剂的催化下合成主链含Si-O-Si结构单元的双酯基化合物, 将其与1,12-十二醇在高温高真空及锡催化剂存在下进行组装, 得到主链中含有硅醚结构的类聚烯烃材料( $M_n = 21 \text{ kg/mol}$ ,  $D = 2.18$ ), 所得聚合物均具有优异的热稳定性, 5%质量损失温度( $T_{d, 5\%}$ )均高于340 °C。在循环回收方面, 由于分子链中存在硅醚结构, 使其可以在酸催化下与六甲基二硅氧烷发生硅氧键的交换, 得到双末端为二硅氧烷的遥爪单体, 并且链中的酯基在该条件下不会发生水解。得到的遥爪单体可在酸性条件下脱除六甲基二硅氧烷而重新得到高分子量的聚合物; 在混合塑料(PE、PP、PET)的存在下, 含硅氧烷的聚合物能被选择性解聚并分离出来(分离效率79%)。此外, 为评估其生物降解性, 作者将该类聚合物制备成薄膜, 并暴露于茄腐镰孢菌环境中。结果表明聚合物可被该菌酶促降解。该研究为后续设计发展多途径可闭环循环(类)聚烯烃提供了新思路。

### 2.3 双键链接

在保持聚烯烃主链碳骨架特征的同时, 低含量主

链C=C也可作为可逆聚合-解聚位点, 聚合物通过烯烃ROMP-RCM在较温和条件下实现定向断链与单体回收, 从而在保持聚烯烃性能的同时兼顾其可循环性。

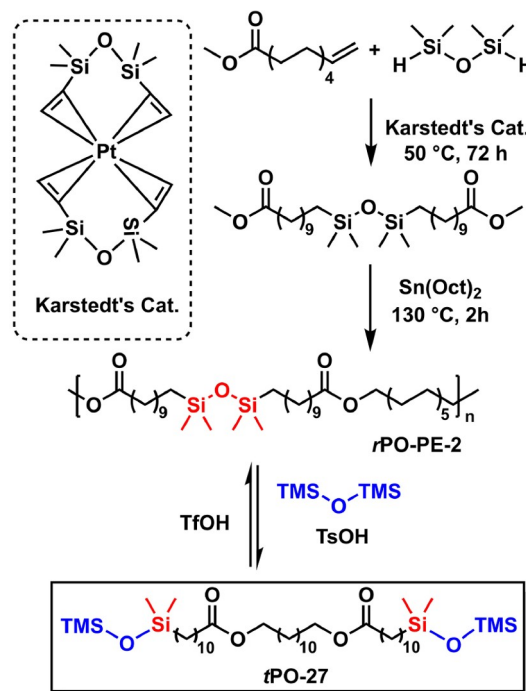


图 16 (网络版彩图)基于10-十一碳烯酸甲酯与四甲基二硅氧烷单体构筑的可循环类聚烯烃材料

Figure 16 (Color online) Recyclable polyolefin-like materials constructed from methyl 10-undecenoate and tetramethyldisiloxane.

2024年, 贾普友与沙野等<sup>[60]</sup>提出了一种基于生物质的单一单体构筑热塑性弹性体的策略, 实现了全生物基可化学回收热塑性弹性体的合成(图17). 作者以从淀粉中获得的双脱水甘露醇与从蓖麻油中提取得到的

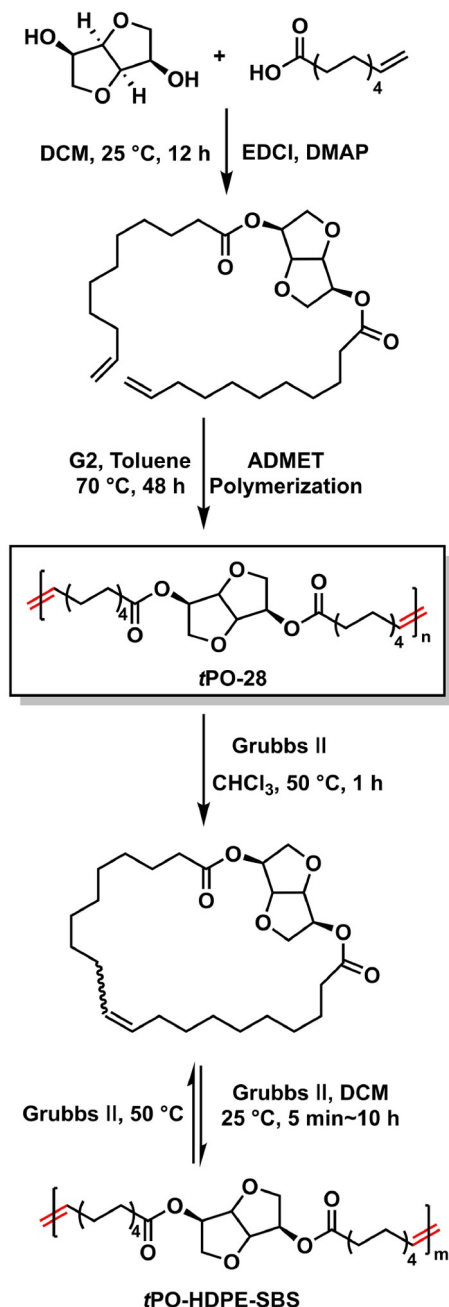


图 17 (网络版彩图) 基于双脱水甘露醇与10-十一碳烯酸单体构筑的可循环类聚烯烃材料

Figure 17 (Color online) Recyclable polyolefin-like materials constructed from isosorbide and 10-undecenoic acid.

10-十一碳烯酸为原料, 通过酯化反应获得了双末端含有C=C双键的遥爪单体, 该单体可以通过无环二烯复分解聚合(ADMET)得到双官能化的末端为C=C双键的聚酯遥爪单体, 该单体可进一步通过烯烃复分解解聚得到环状单体, 再利用环烯烃单体的CT-ROMP反应制备得到主链中含有C=C双键的类聚烯烃,  $M_n$ 高达158.3 kg/mol,  $D$ 为2.10. 其中, 双脱水甘露醇结构片段为材料提供了刚性的硬段区间, 烷基链则作为软段区间, 使该材料的力学性能与传统SBS弹性体相当(断裂强度达31.5 MPa), 而其热性能可与HDPE相媲美(分解温度超过400 °C), 结晶度降低使材料同时具备较高透明度. 在循环回收方面, 主链中的双键可在Grubbs II催化剂的催化下, 在较低温度(50 °C)发生解聚, 实现聚合物向环状单体的定量转化(转化率大于99%, 单体回收率超90%). 回收后的单体也可在重新聚合得到分子量、力学性能相似的材料. 该工作展示发展兼具可闭环循环性与优异力学性能(类)聚烯烃材料切实可行.

本节综述聚焦于通过主链中的双键实现聚烯烃的循环回收, 其核心目标在于实现聚烯烃材料的有效利用. 尽管该策略较常见的路径是通过的线性遥爪单体完成, 但值得注意的是, 通过烯烃ROMP-闭环复分解(RCM)也同样可以实现该目标. 例如, 2024年, Lamb课题组<sup>[61]</sup>通过设计合成得到了噁唑烷酮耦合环辛烯单体, 经环烯烃ROMP反应后氢化得到聚乙烯材料(图18). 该材料由于主链上含有噁唑烷酮结构片段, 提高了聚合物链段的柔韧性, 且可通过改变噁唑烷酮的取代基, 对其 $T_g$ 在14 °C~48 °C范围内进行调控. 在循环回收方面, 研究者利用氢化前保留的主链双键, 通过烯烃闭环复分解(RCM)实现单体回收. 回收率高于90%, 且回收单体活性保持稳定, 可再次用于聚合. 通过ROMP + 氢化获得与PE性能相近的材料, 利用主链残留双键在RCM条件下可实现闭环循环, 侧链能用于调控热学与力学性能, 体现了可循环与性能可调的协同.

### 3 总结与展望

通过对酯、硅醚以及双键等多种主链可逆连接体系的系统分析, 本工作全面回顾了近年来基于遥爪单体tPO的可循环(类)聚烯烃材料的关键研究进展与发展趋势. 不同类型的化学连接方式被设计引入到聚烯烃主链中, 使得这些传统惰性的碳骨架材料在保持优

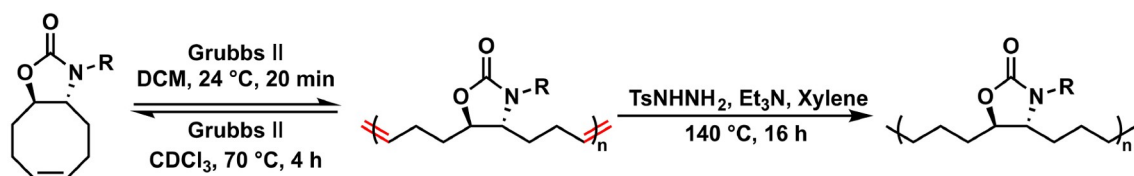


图 18 (网络版彩图) 基于噁唑烷酮稠合环辛烯单体构筑的可循环聚烯烃材料

Figure 18 (Color online) Recyclable polyolefin materials constructed from oxazolidinone-fused cyclooctene.

异力学性能和热稳定性的同时, 具备了可控解聚的能力。多数研究表明, 这些体系在提升循环性能的同时, 仍能维持与商业聚烯烃相当的物理和力学性能。酯(含碳酸酯)链接体系目前最成熟, 往往在较高单体回收率与较好性能保持之间取得较优平衡, 并可覆盖从 HDPE-like 到 POE/OBC-like 的宽性能区间; 硅醚链接提供了独特的化学选择性, 尤其在混合塑料环境下的选择性解聚与分离方面显示出优势; 双键相关策略在最大程度保留碳骨架特征的同时, 可借助复分解实现定向解聚, 但对单体设计与催化体系匹配度要求较高。这些研究为后续“稳定性-可逆性-合成可行性”三者协同优化提供了更直观的对照与比较。

目前, 酯、硅醚以及双键等可逆连接体系均已取得重要进展, 但仍面临单体合成复杂、聚合条件受限以及解聚过程能耗较高等挑战。聚烯烃的高稳定性源于惰性的 C-C 主链, 而实现化学循环则需要在主链中引入可逆的活性键, 因此二者在结构设计上存在内在的平衡难题。体系的热稳定性与化学可逆性往往难以兼顾, 如何在两者之间实现优化与平衡, 仍是当前研究的重要方向。总体来看, 不同体系在稳定性与循环性之间存在取舍关系。针对上述挑战, 未来的研究可在以下 4 个方向展开: (1) 单体与结构设计方面: 需进一步优化遥爪单体的端基化学与骨架结构, 以提升官能化效率与遥爪单体链段可控性; (2) 聚合-解聚反应

体系匹配: 关注聚合与解聚过程的热力学、动力学匹配关系, 发展可在温和条件下实现闭环循环的体系; (3) 催化剂与反应体系创新: 开发高选择性、低能耗的新型催化剂体系以及多功能模块化单体, 以实现聚烯烃性能的可编程调控与高效循环利用; (4) 绿色化学与可持续路线: 重视催化体系的可持续性与环境友好性, 构建兼具低碳排放与高可循环性的聚烯烃材料体系。

展望未来, 可循环聚烯烃的研究不仅应关注单体与聚合反应本身, 还需加强其与能源回收及可再生材料体系的耦合研究, 以推动其在高附加值领域的实际应用。在宏观层面上, 应结合生命周期评价(life cycle assessment, LCA)视角, 对不同可循环策略的环境负担与碳足迹进行定量评估, 为后续潜在应用路径优化提供量化依据与科学支撑。总体而言, 遥爪单体策略在实现聚烯烃化学闭环循环中展现出独特潜力与广阔前景。然而, 要真正实现从实验室探索到应用的跨越, 仍需解决单体可获得性、聚合与解聚体系稳定性及兼容性等关键问题。这一过程需要化学、材料与工程等多学科的协同创新与持续投入。随着分子设计、催化化学及可持续材料科学的不断发展, 基于遥爪单体的可循环聚烯烃有望在绿色塑料与循环聚合物体系中发挥重要作用, 为实现真正意义上的高性能、可持续高分子材料提供新思路与技术路径。

## 参考文献

- Lamoree MH, van Boxel J, Nardella F, Houthuijs KJ, Brandsma SH, Béen F, van Duursen MBM. *Nat Med*, 2025, 31: 2873–2887
- Haque FM, Ishibashi JSA, Lidston CAL, Shao H, Bates FS, Chang AB, Coates GW, Cramer CJ, Dauenhauer PJ, Dichtel WR, Ellison CJ, Gormong EA, Hamachi LS, Hoyer TR, Jin M, Kalow JA, Kim HJ, Kumar G, LaSalle CJ, Liffland S, Lipinski BM, Pang Y, Parveen R, Peng X, Popowski Y, Prebihalo EA, Reddi Y, Reineke TM, Sheppard DT, Swartz JL, Tolman WB, Vlasisavljevich B, Wissinger J, Xu S, Hillmyer MA. *Chem Rev*, 2022, 122: 6322–6373
- 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

- 4 Yin S, Tuladhar R, Shi F, Shanks RA, Combe M, Collister T. *Polym Eng Sci*, 2015, 55: 2899–2909
- 5 Schyns ZOG, Shaver MP. *Macromol Rapid Commun*, 2021, 42: 2000415
- 6 Beghetto V, Sole R, Buranello C, Al-Abkal M, Facchin M. *Materials*, 2021, 14: 4782
- 7 Vogt BD, Stokes KK, Kumar SK. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3: 4325–4346
- 8 Lamtai A, Elkoun S, Robert M, Mighri F, Diez C. *Waste*, 2023, 1: 860–883
- 9 Uzosike CC, Yee LH, Padilla RV. *Energies*, 2023, 16: 1406
- 10 Stathatou PM, Athanasiou CE, Realf MJ. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 32299–32308
- 11 Rahimi AR, Garcia JM. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0046
- 12 Yeung CWS, Teo JYQ, Loh XJ, Lim JYC. *ACS Mater Lett*, 2021, 3: 1660–1676
- 13 Kots PA, Vance BC, Vlachos DG. *React Chem Eng*, 2022, 7: 41–54
- 14 Zhang F, Wang F, Wei X, Yang Y, Xu S, Deng D, Wang YZ. *J Energy Chem*, 2022, 69: 369–388
- 15 Wang XY, Gao Y, Tang Y. *Prog Polym Sci*, 2023, 143: 101713
- 16 Zheng K, Wu Y, Hu Z, Wang S, Jiao X, Zhu J, Sun Y, Xie Y. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 8–29
- 17 Zou L, Xu R, Wang H, Wang Z, Sun Y, Li M. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad207
- 18 Marcilla A, Beltrán MI, Navarro R. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 86: 78–86
- 19 Cen Z, Han X, Lin L, Yang S, Han W, Wen W, Yuan W, Dong M, Ma Z, Li F, Ke Y, Dong J, Zhang J, Liu S, Li J, Li Q, Wu N, Xiang J, Wu H, Cai L, Hou Y, Cheng Y, Daemen LL, Ramirez-Cuesta AJ, Ferrer P, Grinter DC, Held G, Liu Y, Han B. *Nat Chem*, 2024, 16: 871–880
- 20 Jia X, Qin C, Friedberger T, Guan Z, Huang Z. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501591
- 21 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
- 22 Yun T, Diao Y, Han J, Yi Y, Chen Q, Hou C, Chen B, Wang M, Ma D, Shi C. *J Energy Chem*, 2025, 106: 587–599
- 23 Sun J, Lee YH, Yappert RD, LaPointe AM, Coates GW, Peters B, Abu-Omar MM, Scott SL. *Chem*, 2023, 9: 2318–2336
- 24 Zhang F, Zeng M, Yappert RD, Sun J, Lee YH, LaPointe AM, Peters B, Abu-Omar MM, Scott SL. *Science*, 2020, 370: 437–441
- 25 Chen W, Jiao Y, Liu Y, Wang M, Zhang F, Ma D. *CCS Chem*, 2024, 6: 1422–1429
- 26 Zhang W, Kim S, Wahl L, Khare R, Hale L, Hu J, Camaioni DM, Gutiérrez OY, Liu Y, Lercher JA. *Science*, 2023, 379: 807–811
- 27 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
- 28 Wang K, Gan L, Wu Y, Zhou MJ, Liu G, Huang Z. *Sci Adv*, 2022, 8: eabo6586
- 29 Fazekas TJ, Alty JW, Neidhart EK, Miller AS, Leibfarth FA, Alexanian EJ. *Science*, 2022, 375: 545–550
- 30 Neidhart EK, Hua M, Peng Z, Kearney LT, Bhat V, Vashahi F, Alexanian EJ, Sheiko SS, Wang C, Helms BA, Leibfarth FA. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 27450–27458
- 31 Shi JX, Ciccio NR, Pal S, Kim DD, Brunn JN, Lizandara-Pueyo C, Ernst M, Haydl AM, Messersmith PB, Helms BA, Hartwig JF. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 21527–21537
- 32 Bunesco A, Lee S, Li Q, Hartwig JF. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 895–903
- 33 Eagan JM, Xu J, Di Girolamo R, Thurber CM, Macosko CW, LaPointe AM, Bates FS, Coates GW. *Science*, 2017, 355: 814–816
- 34 Self JL, Zervoudakis AJ, Peng X, Lenart WR, Macosko CW, Ellison CJ. *JACS Au*, 2022, 2: 310–321
- 35 Si G, Li C, Chen M, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311733
- 36 Shen L, Gorbea GD, Danielson E, Cui S, Ellison CJ, Bates FS. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2301352120
- 37 Zou C, Chen J, Khan MA, Si G, Chen C. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 19449–19459
- 38 Lin TW, Padilla-Vélez O, Kaewdeewong P, LaPointe AM, Coates GW, Eagan JM. *Chem Rev*, 2024, 124: 9609–9632
- 39 Yokoyama K, Guan Z. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202317264
- 40 Cui S, Jeong D, Shi Y, Jahan N, Lodge TP, Bates FS, Ellison CJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2025, 122: e2508921122
- 41 Zhang WL, Chen SY, Lu XB, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 36254–36265
- 42 Häußler M, Eck M, Rothauer D, Mecking S. *Nature*, 2021, 590: 423–427
- 43 Liu X, Hu Z, Rettner EM, Harry KL, Miscall J, Rorrer NA, Miyake GM. *Nat Chem*, 2025, 17: 500–506
- 44 Kocen AL, Cui S, Lin TW, LaPointe AM, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 12613–12618
- 45 Nan T, Chen Q, Zheng Z, Liang Y, Qin Y, Wang Y, Liu B, Cui D. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 27794–27801
- 46 Parke SM, Lopez JC, Cui S, LaPointe AM, Coates GW. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301927

- 47 Zeng T, You W, Chen G, Nie X, Zhang Z, Xia L, Hong C, Chen C, You Y. *iScience*, 2020, 23: 100904
- 48 Baur M, Mast NK, Brahm JP, Habé R, Morgen TO, Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202310990
- 49 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
- 50 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
- 51 Unger C, Schmalz H, Lipp J, Kretschmer WP, Kempe R. *Adv Sci*, 2024, 11: 2307229
- 52 Zhao Y, Rettner EM, Harry KL, Hu Z, Miscall J, Rorrer NA, Miyake GM. *Science*, 2023, 382: 310–314
- 53 Zhao Y, Rettner EM, Battson ME, Hu Z, Miscall J, Rorrer NA, Miyake GM. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202415707
- 54 Jang YJ, Nguyen S, Hillmyer MA. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 4771–4782
- 55 Chen PA, Kang X, Li K, Jian Z. *Nat Sustain*, 2025, 8: 422–431
- 56 Li X, Suhail A, Mahadas NA, Zhang M, Hu Z, Stefik M, Kuksenok O, Tang C. *Macromolecules*, 2025, 58: 2094–2105
- 57 Arroyave A, Cui S, Lopez JC, Kocen AL, LaPointe AM, Delferro M, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 23280–23285
- 58 Johnson AM, Johnson JA. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202315085
- 59 Cheng C, Shi JX, Kang EH, Nelson TF, Sander M, McNeill K, Hartwig JF. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 12645–12655
- 60 Sha Y, Chen X, Sun W, Zhou J, He Y, Xu E, Luo Z, Zhou Y, Jia P. *Nat Commun*, 2024, 15: 8480
- 61 Pal A, Wong AR, Lamb JR. *ACS Macro Lett*, 2024, 13: 502–507

## From inert carbon chains to closed-loop recycling: emerging polyolefin chemistry enabled by telechelic (macro)monomers

Yu-Kai Huang, Yanshan Gao<sup>\*</sup>, Yanan Zhao, Yong Tang<sup>\*</sup>

State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

<sup>\*</sup>Corresponding authors (email: [gaoyanshan@sioc.ac.cn](mailto:gaoyanshan@sioc.ac.cn); [tangy@sioc.ac.cn](mailto:tangy@sioc.ac.cn))

**Abstract:** Polyolefins have become the most widely produced class of organic polymers due to their low cost and outstanding comprehensive properties. However, their intrinsic chemical inertness makes efficient recycling, especially closed-loop recycling, highly challenging. In recent years, the modular assembly-reversible depolymerization strategy using telechelic polyolefin (*t*PO) (macro)monomers has provided a new route for introducing controllable depolymerizable sites into polyolefin backbones, which enable closed-loop chemical recycling. This review focuses on the end-group chemistry and linkage modes of *t*PO (macro)monomers, systematically summarizing the polymerization and depolymerization chemistry based on ester and silyl ether, and olefinic linkages. The molecular weight and dispersity, thermal and mechanical properties, and recyclability metrics (including depolymerization conditions, (macro)monomer recovery efficiency, and property retention) of these systems are compared with those of commercial HDPE, LLDPE, PP, and OBC. Finally, perspectives are proposed regarding the diversification of telechelic modules, the balance between stability and reversibility, and the green, low-carbon synthesis and polymerization-depolymerization cycles of *t*PO-based circular polyolefin(-like) materials.

**Keywords:** telechelic macromonomer, polyolefin, polyolefin-like polymer, modular assembly, closed-loop recycling

**doi:** [10.1360/SSC-2025-0283](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0283)