



面向可持续未来的可回收动态聚二硫戊环材料: 进展、挑战与展望

林慧耀, 童非, 曲大辉*

结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 结构可控分子工程教育部国际合作联合实验室, 费林加诺贝尔奖科学家联合研究中心, 材料生物学与动态化学前沿科学中心, 精细化工研究所, 化学与分子工程学院, 华东理工大学, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: dahui_qu@ecust.edu.cn

收稿日期: 2025-09-30; 接受日期: 2025-11-12; 网络版发表日期: 2026-02-27

国家自然科学基金(编号: 22025503, 22220102004)资助项目

摘要 废弃塑料的降解、回收与再利用已成为一个日益严峻的全球性挑战. 为应对这一难题, 研究者一方面致力于探索传统塑料的高效回收新方法, 另一方面也在积极开发具有内在可回收性的新型动态聚合物材料. 在众多动态共价材料中, 动态二硫材料凭借其独特的动态化学键合特性以及对多种刺激(如光、热、酸、碱等)的响应能力, 在可回收材料领域展现出巨大的应用潜力. 本文将基于本课题组工作, 系统性介绍基于1,2-二硫戊环结构的动态聚二硫材料在不同刺激条件下的回收性能, 深入探讨回收过程中的条件优化与筛选策略. 在此基础上, 总结该类材料在走向实际应用时面临的主要挑战, 并对可回收动态聚二硫戊环材料未来在回收升级和功能化再利用方面的发展前景进行展望.

关键词 塑料回收, 动态聚二硫戊环材料, 酸碱触发解聚, 回收条件, 升级再利用

1 引言

塑料因其优异的物理化学性能和显著的成本效益而被广泛应用, 在现代社会中扮演着不可或缺的角色. 然而, 其生产高度依赖化石资源, 全球约90%的塑料源自不可再生的化石燃料^[1,2]. 此外, 赋予塑料稳定性和耐用性的化学结构, 恰恰也是其难以自然降解、最终造成全球性环境污染的根本原因^[3]. 为解决日益增长的塑料污染问题, 早在20世纪70年代, “可降解塑料(degradable plastic)”概念^[4-6]便被提出并不断发展, 包括添加光敏剂实现光降解^[7,8](如PE、PP)、利用微生物实

现生物降解^[9-11](如PLA、PBAT)以及添加吸水物质实现水降解^[12,13](如PVA)等. 然而, 虽然可降解塑料被视为解决塑料污染的一种潜在方案, 但其自身存在的问题(如降解条件苛刻、成本与性能限制、潜在的环境风险以及微塑料的引入等)^[14]限制了其大规模的推广与应用. 因此, 研究者开始转向发展“可回收塑料(recyclable plastic)”^[15,16]. 通过建立高效回收再利用体系, 不仅可以节约宝贵的化石资源、减少温室气体排放, 更是成为推动社会迈向循环经济、系统性解决塑料问题的核心策略. 近年来, 化学^[15,17-20]、机械^[21-23]、生物回收^[24,25]及混合回收策略^[26]等多种方法的长足发展,

引用格式: Lin HY, Tong F, Qu DH. Recyclable dynamic polydisulfide materials for a sustainable future: progress, challenges, and perspectives. *Sci Sin Chim*, 2026, 56, doi: 10.1360/SSC-2025-0252

极大地推动了废弃塑料循环利用进程, 这与全球追求碳中和目标高度契合^[27].

尽管如此, 这些回收技术各有瓶颈. 以主流的化学回收与机械回收为例. 化学回收旨在通过断裂化学键实现单体再生, 但该过程常面临高能耗与低选择性的双重挑战, 尤其在处理成分复杂的混合塑料时效率低下. 另一方面, 机械回收虽易于工业化推广, 但回收过程中会使塑料分子链因热和机械应力断裂, 导致性能下降^[28]. 因此, 多次回收后的塑料往往只能用于制造质量要求较低的产品, 难以构建可持续、高价值的闭环回收体系. 针对此问题, 研究者继而提出“回收升级(upcycling)”策略^[29,30], 旨在通过一系列创新方法, 将废弃塑料转化为比其原始形式更有价值、质量更高或功能更强的新产品, 以最大限度地发挥废旧材料潜力^[1,31~33]. 目前, 研究和实践主要集中在几种不同策略上, 包括物理再利用(repurposing)和化学升级(chemical upcycling)^[17,28,34]. 物理再利用侧重于通过设计将废塑料直接制成新物品, 如时尚服装、建筑材料或艺术品. 而化学升级则涉及更深层次的化学过程, 如解聚再聚合, 即将塑料废料分解为单体或有价值的化学品, 然后用于合成高质量的新聚合物或其他高价值化学品^[30,35,36]. 这些策略不仅成为应对日益严重的塑料污染问题的有效途径, 还能通过技术创新来推动新材料和新产品的开发, 创造新的经济机遇, 共同构成应对塑料废弃物挑战、构建闭环回收体系的重要研究方向^[37,38].

与传统塑料的永久性交联网络相比, 基于动态化学键构建的可重构高分子网络展现出显著优势. 这类结构网络不仅能够实现可控降解与回收, 还能对外部刺激做出响应, 赋予材料“智能”特性^[39]. 这些动态高分子网络往往是无定形态的, 其在极大地提升材料的可塑性和设计空间的同时, 又显著增强了材料的可回收性, 使其更符合循环经济的要求, 为实现聚合物闭环回收以及为可持续发展开辟新路径^[40]. 在众多动态共价键中, 二硫键因其独特的断裂-重组机制与多重刺激响应特性而备受关注. 这种独特的化学性质使其成为构建可重构、自修复和刺激响应性材料的理想构筑单元^[41]. 正是利用二硫键在光、热或酸碱环境等刺激下可控断裂与重组的能力, 研究人员已成功开发出多种前沿功能材料. 这些材料, 如三维(3D)打印材料^[42,43]、液晶弹性体^[44,45]、形状记忆聚合物^[46,47]和高

性能黏合剂^[48~51]等, 不仅在各自领域展现出显著的应用价值, 也为未来智能材料的设计与开发提供了广阔的前景. 我们课题组长期致力于动态超分子聚合物的构筑与功能设计, 特别是在基于1,2-二硫戊环这一经典二硫键基元的体系开发方面, 积累了丰富的经验. 二硫戊环作为一种五元环结构, 其固有的环张力导致环内的二硫键处于一种亚稳定状态. 这种环张力显著降低了二硫键断裂的活化能^[52], 使得含有该结构的聚合物能在温和条件下高效地解聚为单体. 这一特性使其在化学回收方面显著优于传统的二硫键体系. 相比之下, 传统聚合物(如硫化橡胶^[53])中的二硫键多为线性结构, 键能较高, 缺乏环张力作为解聚的驱动力. 因此, 断裂这些稳定的二硫键需要更为苛刻的反应条件与更高的能量输入. 此外, 传统二硫键断裂后产生的活性中间体(如硫自由基)易引发复杂的、不可控的副反应, 而非有序的解聚得到单体过程, 会导致重组过程难以精确控制, 可逆性差, 从而阻碍了材料的高效化学回收. 本文旨在系统性总结我们课题组近十年来围绕1,2-二硫戊环结构在可回收动态二硫材料领域的研究进展, 重点探讨其设计策略、制备方法及闭环回收过程, 探索动态聚二硫戊环材料从“可降解(degradable)”到“可回收(recyclable)”再到“回收升级(upcyclable)”过程的可能性(图1). 最后, 本文将对该领域当前面临的挑战进行剖析, 并对未来发展方向提出展望.

2 刺激触发的二硫键动态特性及可回收性

硫元素作为典型的p区元素, 在生物蛋白质结构中具有重要地位^[54]. 当硫引入聚合物结构中, 能够赋予材料多种物理化学性质^[40,55]. 特别是硫原子独特的自身成键特性, 不仅可以诱导形成新颖的分子结构, 还能实现多样化的功能调控, 如氧化还原响应、半导体特性、自愈性能以及优异的电化学性质, 这使其在主链修饰中具有不可替代的地位. 值得注意的是, 多硫结构由于其具有一定生物相容性, 有望取代传统具有潜在毒性的功能化设计基元(如重金属、芳香性结构等), 在生物医用材料、药物递送、动态智能化材料等领域具有重要的应用价值^[56]. 二硫键(S-S)是一种广泛应用且具备独特研究价值的动态共价键, 其适中的键能(251 kJ mol^{-1})介于共价单键和非共价键之间, 在特定条件下可实现可控的断裂与重组, 具有对多类型的

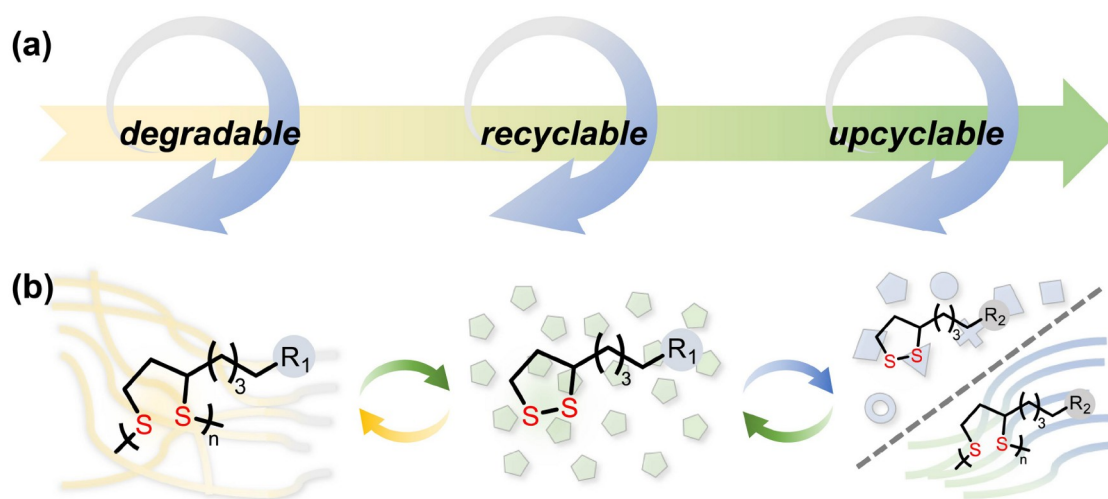


图1 (网络版彩图)面向可持续未来的材料发展. (a) 可持续材料发展进程. (b) 动态聚二硫戊环材料的闭环策略

Figure 1 (Color online) Materials development towards a sustainable future. (a) The progression of sustainable materials development. (b) Closed-loop strategies for dynamic polydisulfide materials.

外界刺激作出响应的能力. 基于二硫键的分子设计策略, 不仅能有效模拟生物硫化过程, 还能赋予材料一定的可回收性, 这使其在开发新型智能动态材料方面具有显著优势.

2.1 二硫键的动态刺激响应特性

二硫键独特的化学特性体现在其多样化的断裂引发方式和对多重刺激的响应能力上, 这使其在动态共价键中占据特殊地位. 1954年Calvin^[57]研究不同环大小体系中二硫键的断裂行为, 揭示了二硫键均裂的自由基机理, 为该领域奠定了理论基础. 这一发现特别凸显了1,2-二硫戊环在环张力作用下二硫键的独特响应性能, 并由此催生了大量关于二硫键断裂激发的深入研究, 显著拓展了二硫键在动态材料领域的应用前景. 几十年来, 二硫键动态响应的断裂触发方式已从最初的自由基机理^[58~66]显著扩展, 逐步发展出光化学^[67~72]、硫醇^[73,74]、阴离子^[75,76]、阳离子^[77,78]、点击化学^[79~85]以及酸碱刺激^[86~88]等多样化引发途径, 为二硫键动态化学注入了新的活力. 近年来的最新研究成果更是报道了多种新型刺激方式, 不仅显著提升了二硫键的断裂效率, 也取得了二硫键动态交换过程中拓扑结构的有效调控, 为新型动态二硫材料的理性设计与创新构筑提供有力工具.

自2018年以来, 本课题组^[89]基于1,2-二硫戊环的

天然小分子衍生物硫辛酸, 通过多样化的侧链工程策略, 成功设计并合成了多种功能性有机分子, 并基于此进一步构筑了一系列动态超分子聚合物. 而上述提到的多样化的引发途径不仅赋予了聚合物高动态活性(图2), 也构成了我们实现材料可回收策略的核心基础. 值得注意的是, 二硫键的动态开环与重组过程严格依赖于特定的外部刺激, 这意味着在没有触发条件时, 这些体系具有优异的稳定性. 例如, 含有二硫键的单体(如硫辛酸甲酯)即使在高浓度下也不会发生自发聚合, 在理想的避光和隔绝空气条件下可以实现长期稳定储存. 然而, 在实际储存过程中, 不可避免的可见光照射或空气氧化可能会引发非预期的缓慢聚合, 从而导致其变质^[90]. 从热力学角度看, 这不仅为高效回收提供了理论保障, 也意味着在精确控制的刺激条件下, 聚合物能够定量地解聚转化为单体. 该过程在能量上是有利的, 因此反应可以趋于完全转化, 理论回收率接近100%. 而在对聚硫辛酸进行解聚探索时, 我们首先考察了单一热刺激的解聚效果^[70]. 实验结果表明, 单纯加热仅能引发聚合物网络中部分长链的断裂, 并伴有少量单体生成, 但远不足以使聚合物完全解聚. 这说明仅靠热刺激无法实现高效的单体回收, 必须引入其他更有效的刺激手段来驱动解聚过程的彻底进行. 基于这一发现, 我们继而系统性探究了酸、碱等化学刺激对该二硫键聚合物回收效率的影响, 这将在“3

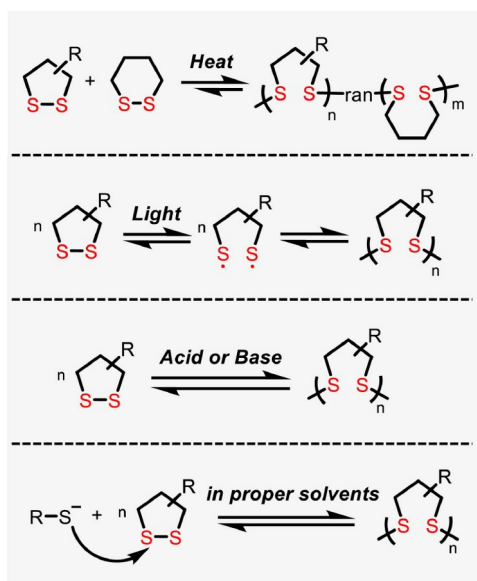


图 2 (网络版彩图)二硫键的多种刺激响应与开环行为^[91]

Figure 2 (Color online) Multiple stimuli response and ring-opening behavior of disulfide bonds. Adapted with permission from Ref. [91], copyright by American Chemical Society (2022).

多种刺激催化的解聚行为”一节中进行举例说明。

2.2 可回收过程的溶剂选择

选择合适的溶剂是实现动态聚二硫戊环材料高效回收的关键环节。在回收过程中, 需要通过外界刺激(如化学试剂、光或热)促使聚合物内部的二硫键发生交换或断裂, 从而将交联或线性的高分子材料解聚为可溶的低聚物或单体, 实现材料的回收再利用。许多二硫戊环材料在聚合后呈现无定形结构, 因此在回收过程中, 溶剂作为刺激传递的媒介, 起到了至关重要的核心作用。一个理想的溶剂需要为化学试剂或能量向聚合物内部渗透、并与分散在三维网络中的二硫键充分接触创造条件。如果聚合物在所选溶剂中的溶解

度或溶胀度过低, 将严重阻碍刺激的有效传递, 导致解聚反应不完全, 进而显著降低回收效率^[92]。因此, 筛选能够高效渗透(包括溶胀或溶解等)进入目标聚合物的溶剂体系, 是该领域研究的一大挑战。这不仅是实现二硫键完全断裂、达成高效回收的先决条件, 也是推动动态聚二硫戊环材料从实验室走向实际应用发展路上一个亟待解决的关键技术难题(图3)。

除了聚合物在溶剂中的溶解性, 我们认为溶剂与聚合物的相容性是更需关注的核心因素。相容性直接决定了溶剂分子能否有效渗透到聚合物网络内部, 从而为解聚反应的发生创造前提。我们以水作为溶剂解聚回收聚硫辛酸的尝试为例来说明这一点^[86]。通常认为, 由疏水性烷基链和二硫键构成的聚合物在水中溶解性较差。然而, 我们之所以选择水作为回收介质, 关键在于聚硫辛酸侧链末端的羧基基团。这些亲水基团的存在有望显著提升聚合物在水性环境中的相容性, 甚至可以通过碱中和形成羧酸盐, 进一步增强其在水中的分散或溶解能力。从物理化学角度看, 这种相容性可以通过偶极矩的匹配程度来近似评估, 一般认为大多数有机溶剂的偶极矩和聚合物相当, 大致在0~5 D (德拜, Debye)范围内^[93]。根据“相似相溶”经验法则, 当溶剂分子的偶极矩与聚合物重复单元的偶极矩相近时, 两者更容易相互作用, 溶剂分子也更容易渗透进聚合物基体中。然而, 将偶极矩作为唯一筛选标准也存在一定局限性, 因为聚合物的宏观偶极矩并非固定值, 它会随着化学组成、链构象、极性基团含量乃至测量环境(如温度、固态或溶液)的变化而显著变化。因此, 发展高效解聚策略, 需要系统筛选和匹配溶剂。例如, 对于偶极矩接近于零(约0~0.1 D)的聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯), 其非极性主链与大多数溶剂的相容性都很差, 加之其单体在常温下是气体, 因此热解法通常是比溶剂法更合适的回收方法^[94-96]。回到二硫基聚合物

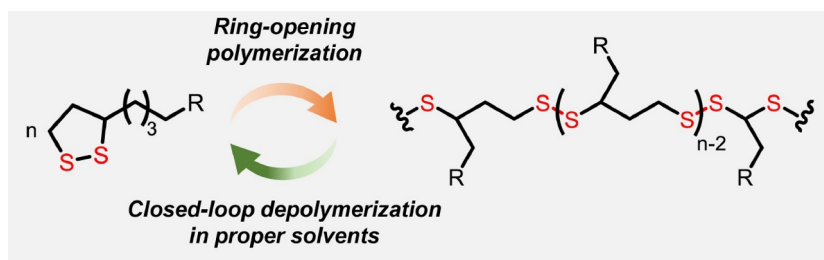


图 3 (网络版彩图)二硫基聚合物开环聚合与闭环解聚示意图

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of ring-opening polymerization and closed-loop depolymerization of disulfide polymers.

体系, 理想的解聚溶剂选择不仅要考虑溶剂与解聚引发剂的相容性, 确保引发剂(如有机酸、无机碱等)在溶剂中稳定存在并有效发挥作用, 还应该考虑溶剂与聚合物网络的相容性和偶极矩匹配程度. 基于上述原则, 在本文中我们主要介绍: (1) 使用水作为解聚溶剂^[50,51,86,97~100], 适用于含有亲水侧链(如羧基)的二硫基聚合物, 同时可以通过调节pH值形成羧酸盐, 可进一步增强聚合物在水中的相容性; (2) 使用氯仿/四氢呋喃/二氯甲烷/乙醇等这类中等极性溶剂作为解聚溶剂^[52,101~105], 适用于具有中性或者弱极性侧链的二硫基聚合物, 也有助于这些聚合物在溶剂中的溶胀或溶解; (3) 使用二甲亚砜/*N,N*-二甲基甲酰胺这类高极性溶剂作为解聚溶剂^[106,107], 尤其适用于具有较高极性基团侧链(如酰胺基团)的二硫基聚合物的解聚回收与再升级利用过程.

3 多种刺激催化的解聚行为

3.1 碱催化的解聚行为

二硫键作为一种典型的动态共价键, 其对氧化还原和硫醇-二硫键交换反应的敏感性已被广泛研究. 然而, 碱性条件同样可以作为一种温和且高效的刺激手段, 通过亲核攻击机制触发含有二硫键的聚合物骨架发生断裂. 在前期工作中, 我们课题组率先以典型的

聚硫辛酸为模型体系, 系统研究了其在水溶液中的碱催化解聚行为^[86], 并提出了主链断裂再生得到单体的机理(图4a). 该聚合物由低熔点的硫辛酸单体经无溶剂熔融聚合一步制得, 具有热塑性弹性体特征, 并可以通过掺杂金属离子(如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ca^{2+} 等)形成稳定均一的复合薄膜. 为探究其解聚过程, 我们选取氢氧化钠(NaOH)水溶液作为催化与反应介质. 水相体系不仅避免了有机溶剂的使用, 还有利于聚合物侧链的羧基与碱中和后形成的羧酸盐结构溶于水, 从而促进解聚产物硫辛酸单体释放. 实验观测到原本不溶于水的聚合物在 NaOH 水溶液中室温搅拌即可逐渐溶解. 通过实时紫外-可见(UV-vis)吸收光谱监测, 我们发现在330 nm处出现了归属于硫辛酸单体(1,2-二硫戊环)的特征吸收峰, 且其强度随时间推移而显著增加, 这表明单体正在持续生成. 经过80 min的解聚反应, 聚合物完全溶解, 形成澄清、透明的均一水溶液, 其溶质主要为单体形式的硫辛酸钠. 随后, 通过酸化调节溶液pH, 使硫辛酸单体析出, 经过滤和干燥后, 成功回收了初始单体. 核磁共振氢谱(^1H NMR)、差示扫描量热法(DSC)及X射线衍射(XRD)等多种表征手段均证实回收产物与原始硫辛酸单体结构一致. 该闭环回收过程的单体回收率可达86%. 即使掺杂了多种金属离子的复合聚合物薄膜, 在 NaOH 水溶液中解聚时, 这些金属离子也会与 OH^- 反应生成不溶于水的氢氧化物沉淀.

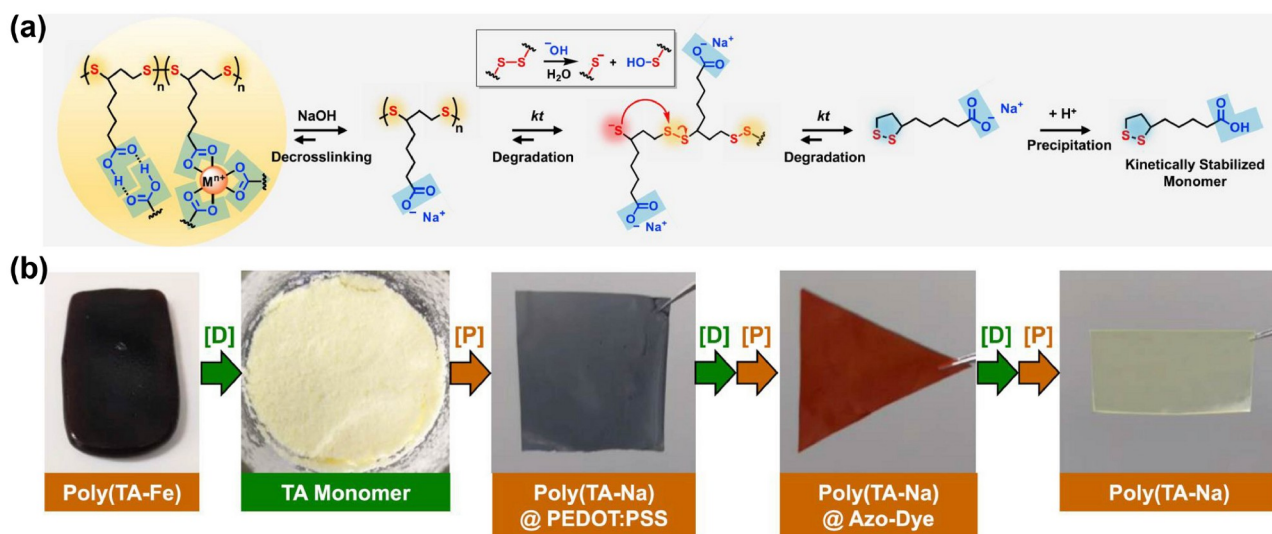


图4 (网络版彩图) (a) 碱催化聚二硫结构解聚机理示意图^[86]. (b) 碱催化的二硫基聚合物材料回收与升级再利用过程^[86]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of the mechanism for base-catalyzed depolymerization of polydisulfides. (b) Base-catalyzed recycling and upcycling of polydisulfide materials. Adapted with permission from Ref. [86], copyright by Cell Press (2021).

这些沉淀可通过简单的过滤步骤与单体溶液分离, 因此不会影响最终回收单体的纯度, 表明此回收策略良好的普适性. 此外, 该解聚过程表现出明显的碱浓度依赖性: 在强碱(如NaOH)催化下反应速率快、转化率高; 而在弱碱(如0.5 M NaHCO_3)条件下则速率缓慢, 80 min后转化率仅为10%, 呈现出典型的“碱加速”催化特征. 我们进一步的研究表明, 该无机碱催化解聚策略具有广泛的适用性^[50,99]. 它不仅对含有羧酸侧链的二硫键聚合物有效, 对基于中性硫辛酸衍生物的聚合物同样表现出高效的解聚与回收能力. 解聚产物经冻干处理即可回收高纯度的单体原料, 从而实现材料的循环利用.

此外, 聚硫辛酸在NaOH水溶液解聚过程得到的直接产物硫辛酸钠盐, 在去除多余的无机离子后, 还可以通过“蒸发诱导聚合”这一绿色方法, 制备出一种新型的半结晶二硫基聚合物材料^[97]. 该聚合物不仅具备优良的力学性能和湿度驱动能力, 还易于加工成薄膜、纤维及螺旋丝状结构, 因此在新型有序超分子聚合物领域展现出巨大的研究潜力. 更重要的是, 其水相聚合的特性为材料功能化提供了极大便利. 通过在单体水溶液中引入功能性添加剂, 如导电聚合物PEDOT:PSS (聚(3,4-乙二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐)或光

响应偶氮苯基染料(图4b), 可以方便地制备多种多功能复合材料. 这些功能化聚合物同样具备可逆解聚/再聚合特性, 能够再次在水溶液中溶解回收, 同时有效分离疏水的添加组分, 实现聚合物基体与功能组分的回收再利用. 该过程不仅是动态聚二硫戊环材料回收与升级策略的一个典型范例, 更为多功能智能材料的开发以及先进塑料闭环回收体系的构建提供了重要启示.

我们在实验中观察到一个有趣的现象, 即基于硫辛酸钠盐的聚合物, 溶解于水中后无需添加外源性的碱, 也可以通过自发过程实现解聚得到单体(图5)^[97]. 我们将这一过程归因于侧链羧酸钠结构的水解效应. 溶解于水后, 聚合物侧链的羧酸根离子水解, 产生局部碱性微环境, 进而触发聚合物结构瓦解并释放单体. 受此启发, 我们可以通过对聚合物侧链进行功能化修饰(如引入多重氢键基团), 同时保留末端的羧酸钠结构, 为发展具有按需降解功能的可持续二硫基高分子材料提供了新思路. 例如, 通过在硫辛酸的烷基链上引入多重酰胺键, 可在蒸发诱导自组装过程中, 利用侧链间的氢键作用形成类似 β -折叠的有序结构^[98]. 这种排列促使聚合物堆叠成高度有序的超分子网络. 在此网络中, 亲水性的羧酸钠基团聚集在层状结构的中间, 构成了

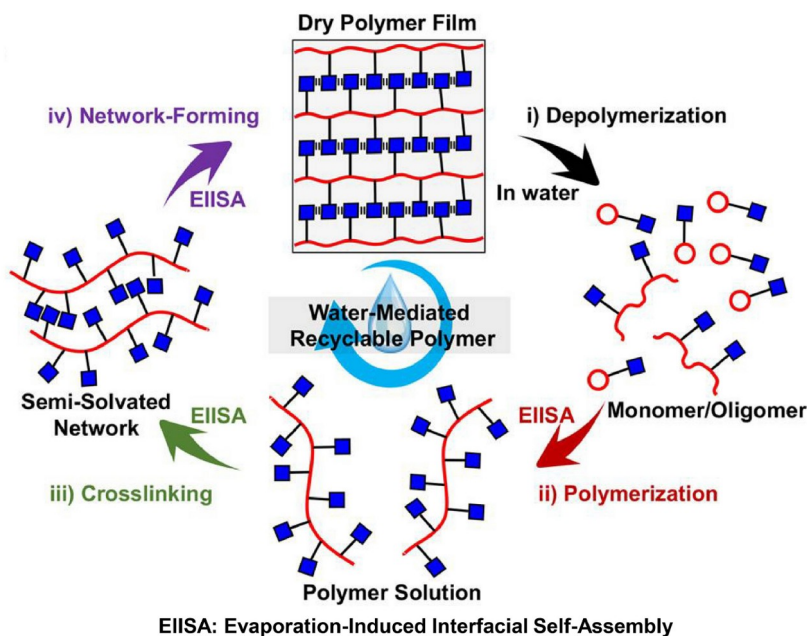


图 5 (网络版彩图)侧链具有羧酸钠结构的二硫基聚合物在水溶液中自发降解过程示意图^[97]

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of the spontaneous degradation process of a disulfide polymer with a sodium carboxylate side chain in aqueous solution. Adapted with permission from Ref. [97], copyright by American Chemical Society (2019).

天然的水通道. 这些通道的宽度能够随环境湿度的变化而可逆地改变, 从而赋予器件智能湿敏响应特性. 重要的是, 该器件不仅保留了在温和条件下完全解聚回收的能力, 还具备优异的形状可编辑性, 展现出巨大的实际应用潜力. 这一构筑策略不仅能够实现材料性能的定制化, 还兼顾了其在温和条件下的可控解聚与闭环回收, 在开发新一代可回收导电聚合物^[100]、湿敏智能器件^[98]及绿色环保超分子黏合剂^[51]等前沿领域得到验证, 为解决高分子材料的生命周期问题提供了极具前景的解决方案.

进一步, 受自水解碱性结构设计的启发, 我们推测引入共价连接的碱性侧链(而不是离子型基团)同样可以实现对二硫基聚合物的刺激响应性解聚. 基于此假设, 我们探索了具有本征碱性的酰肼基团作为侧链对聚合物主链动态性的影响^[106,107]. 该设计的核心在于利用酰肼基团末端的游离胺基的本征碱性作为内置催化剂来促进主链二硫键的动态交换与断裂, 从而实现聚合物的按需回收(图6a). 然而, 与离子型侧链不同,

酰肼基团的高极性和非离子性导致聚合物在水性介质中溶解性受限. 其较大的偶极矩也使其解聚过程高度依赖于溶剂的极性. 通过系统筛选, 我们发现二甲基亚砜(DMSO)或二甲基甲酰胺(DMF)等极性非质子溶剂是理想的回收介质. 在这些溶剂中, 聚硫辛酰肼网络在室温下即可发生高效的自发解聚, 单体回收率可达到78% (图6b, c). 这一结果证实了通过调控侧链共价结构的碱性来控制二硫键动态性与可回收性的策略是切实可行的.

3.2 酸催化的解聚行为

除了碱刺激, 我们的研究证实酸也能有效引发二硫键的开环反应^[52]. 在该机制中, 二硫键作为质子受体, 被酸质子化形成鎓阳离子, 进而激活并触发1,2-二硫戊环的开环聚合. 聚合链的增长由其他单体的亲核攻击和“反咬”机制驱动, 最终形成长链聚合物. 该过程只需通过添加催化量的酸和非配位阴离子盐即可触发, 并在室温下几分钟内即可完成, 无需惰性环境保

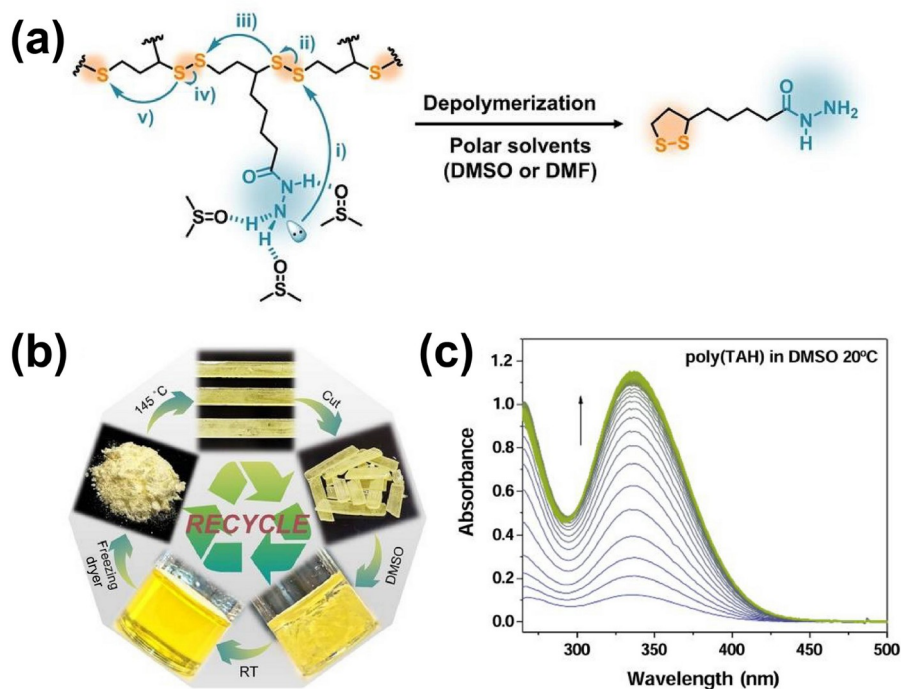


图6 (网络版彩图)聚硫辛酰肼在极性溶剂中的自发解聚回收过程^[106]. (a) 提出的解聚机理示意图. (b) 闭环回收的循环图示. (c) 室温下在DMSO中解聚行为的原位紫外可见光谱变化过程

Figure 6 (Color online) Spontaneous depolymerization and recycling of poly(thioctic hydrazide) in polar solvents. (a) Schematic diagram of the proposed depolymerization mechanism. (b) Graphic scheme illustrating the closed-loop chemical recycling process. (c) *In situ* UV-vis spectra monitoring the depolymerization behavior in DMSO at room temperature. Adapted with permission from Ref. [106], copyright by John Wiley & Sons (2022).

护。但同时我们也发现该1,2-二硫戊环的开环过程具有酸强度依赖的可逆性, 在催化量的中等强度酸作用下即可引发高效聚合, 然而, 当使用更高强度或更高浓度的酸处理时, 形成的聚合物会迅速解聚, 重新生成单体, 从而实现近乎定量的化学回收。这一可逆过程已通过 ^1H NMR和UV-vis的表征得到证实(图7)。而对于酸的强度和种类探究上, 我们首先考察了三氟乙酸(TFA)的催化效果。结果表明, 在5 mol% TFA和1 mol%非配位阴离子盐的催化体系中, 聚合物于室温反应12 h后, 其解聚转化率为89%。当换用酸性更强的三氟甲磺酸(TfOH)时, 解聚效率得到大幅提升, 室温下1 h解聚转化率便达到93%。若将温度提升至61 °C, 仅需5 min便可实现近乎定量的转化。另外, 我们还发现, 在解聚过程中, 非配位阴离子盐的加入反而抑制了解聚效率, 其用量与解聚转化率呈负相关。我们推断该阴离子盐可能与TfOH反应生成了不稳定中间体, 其分解导致了酸浓度的损耗, 从而降低催化效率。上述实验结果揭示了解聚过程对催化剂酸强度和浓度的双重依赖性。只有使用足够强(如TfOH)且浓度充足的酸催化剂, 才能有效驱动化学平衡向单体方向移动。总结而言, 解聚效率与酸强度呈显著正相关, 在强酸催化条件下, 可实现从秒级到分钟级的超快速解聚。

该酸催化解聚过程的核心在于质子与二硫键主链的直接相互作用, 因此理论上不受侧链官能团性质影响, 预示着该方法具有广泛普适性。为验证此假设, 我们进一步对多种含有不同侧链的二硫基聚合物进行研

究, 如具有中性酯基侧链的聚硫辛酸甲酯^[52]和聚酯二硫化物^[101,102]。实验结果证实, 这些聚合物均能在酸催化下高效解聚, 并实现了良好的单体回收率(图8)。此外, 中性共价侧链的引入极大地拓宽了可选用的解聚溶剂范围。该过程可兼容二氯甲烷^[103]、乙醇^[103]、氯仿^[101,102,105]等多种常规低沸点溶剂, 从而避免了使用高沸点溶剂带来的回收工艺复杂、高能耗等问题, 显著提升了该方法在实际应用中的可行性与经济效益。

此外, 通过采用多种回收溶剂选择策略, 我们成功将回收方法的适用范围拓展至包含双重动态基元的聚合物体系。具体而言, 我们设计并构建了一个同时包含苯硼酸酐和二硫键两种动态交联结构的共聚物网络^[103]。该体系展现出独特的溶剂选择性响应特征: 在二氯甲烷中, 可实现对二硫键组分的选择性解聚; 而在乙醇中, 苯硼酸酐三聚体与二硫键组分均会发生解聚, 从而实现两种动态组分的同时解聚与回收。这一正交的化学响应机制为动态聚合物网络的可控制解聚与精准回收提供了新途径。

3.3 其他解聚行为

硫负离子是引发二硫键断裂和重组的关键化学刺激之一^[76]。近年来, 已有研究报道利用硫负离子作为催化剂可以成功实现从无定形态聚二硫化物向具有本征规整结构的半结晶聚二硫网络的结构转变^[108]。本课题组也尝试探究是否存在硫负离子介导的二硫基聚合物解聚过程。为此, 我们选用由单质硫(S_8)与一种中性

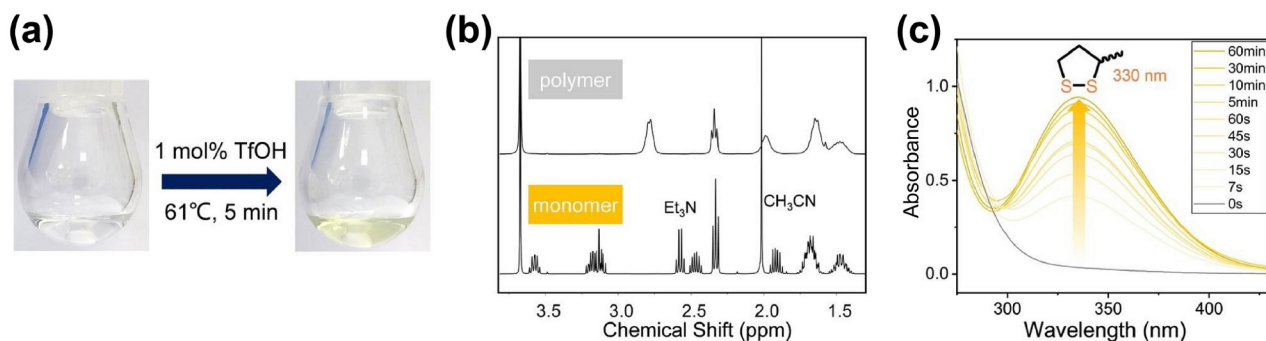


图7 (网络版彩图)二硫基聚合物的酸催化解聚过程^[52]。(a) 无色的聚硫辛酸甲酯在含有1 mol%三氟甲磺酸的氯仿溶液中解聚得到黄色透明澄清溶液的照片。(b) 聚合物与原位解聚后未纯化的解聚产物氢谱对比图。(c) 室温下解聚过程逐渐产生单体的紫外可见光谱

Figure 7 (Color online) Acid-catalyzed depolymerization of polydisulfide. (a) Photographs of colorless poly(methyl lipoate) depolymerizing into a yellow, clear, and transparent solution in chloroform containing 1 mol% triflic acid. (b) ^1H NMR spectra comparison of the polymer and the unpurified depolymerization product from the *in-situ* process. (c) UV-vis spectra showing the gradual formation of the monomer during the depolymerization process at room temperature. Adapted with permission from Ref. [52], copyright by John Wiley & Sons (2023).

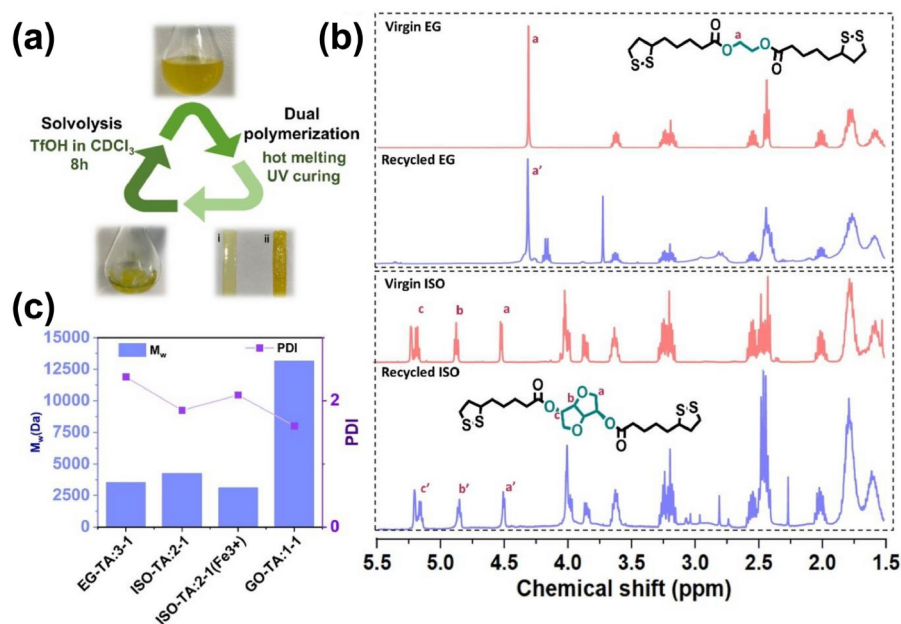


图 8 (网络版彩图)高度交联的聚酯二硫化物在酸催化下的解聚和闭环回收过程^[102]. (a) 聚酯二硫化物闭环回收示意图. (b) 初始单体和回收单体的核磁氢谱比较. (c) 回收再制备聚合物的凝胶渗透色谱(GPC)表征数据

Figure 8 (Color online) Acid-catalyzed depolymerization and closed-loop recycling of a highly cross-linked poly(ester-disulfide)s. (a) Schematic diagram of the poly(ester-disulfide) closed-loop recycling process. (b) ¹H NMR spectra comparison of the pristine and recycled monomers. (c) Gel permeation chromatography (GPC) characterization data of the repolymerized polymer from recycled monomers. Adapted with permission from Ref. [102], copyright by John Wiley & Sons (2024).

硫辛酸衍生物共聚而成的聚合物作为模型体系^[104]. 该体系能有效排除内源性酸碱催化的干扰, 同时利用S₈低环张力带来的热力学优势, 使环状单体的再生在化学上是可行的. 首先将共聚物溶解于四氢呋喃(THF)并加热至60 °C, 加入催化量的硫负离子, 发现无色聚合物溶液在10 h后逐渐变黄, 表明解聚反应发生. 反应结束后, 我们成功回收了产物, 最终得到了纯度超过95%, 回收率为85%的硫辛酸衍生物单体和回收率82%的结晶S₈固体(图9). 我们将回收的两种单体进行再聚合, 制备出再生聚合物. 通过与原始样品的对比分析发现, 二者在网络结构和力学性能上表现高度一致性. 这一结果成功构建了一个完整的“聚合-解聚-再聚合”闭环, 为动态二硫聚合物及其复合材料的可持续化学循环提供了有力范式.

3.4 循环性能对比

回收塑料的一大难题在于, 回收过程会破坏其高分子长链结构, 从长链结构变为短链结构, 导致力学性能显著下降, 最终只能被“降级”使用. 而动态超分

子材料的发展为解决这一难题提供了新思路. 这类材料的交联点是动态可逆的, 其独特的动态交联网络在破坏后有望完全恢复, 从而避免传统共价交联材料因键断裂而造成的永久性损伤, 实现材料性能的闭环回收. 因此, 在研究动态聚二硫戊环材料的解聚回收策略时, 我们不仅要探索其升级再利用的可能性, 还必须严格评估其在多次循环后力学性能的衰减程度, 以确保其性能始终满足实际应用需求. 二硫键在固态环境中依然具备高效动态交换能力的特性早已引起关注, 其为固态材料的可控强化开辟了新的研究方向^[109,110]. 同时, 二硫基聚合物典型的自修复行为^[89], 充分证实其内部二硫键具有高度动态可逆性. 得益于此特性, 材料经过解聚回收并重新制备后, 其力学性能几乎没有明显衰减, 能够恢复至接近原始材料的水平(图10a, b). 通过进一步揭示其解聚的化学本质, 我们发现该过程实为二硫键轴手性的动态重排. 具体而言, 1,2-二硫戊环单体在经历“开环聚合-解聚-重构单体”的循环中, 其二硫键的轴手性(P/M手性)会发生随机化, 最终达到P/M比例为1:1的热力学平衡态. 关键

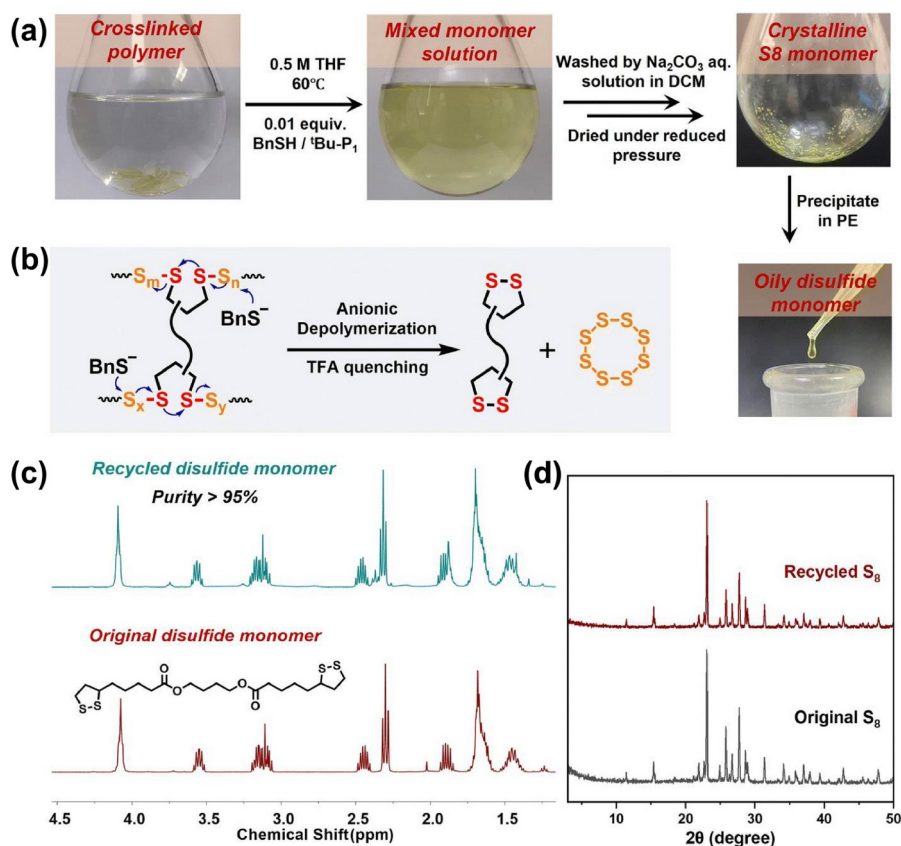


图9 (网络版彩图) S_8 与硫辛酸衍生物的共聚物在硫负离子作用下的解聚反应^[104]. (a) 解聚过程的照片. (b) 硫负离子诱导的解聚示意图. (c) 初始和回收得到的硫辛酸衍生物核磁氢谱对比. (d) 初始和回收得到的 S_8 单体的XRD衍射图对比

Figure 9 (Color online) Depolymerization of the copolymer of S_8 and a thioctic acid derivative triggered by sulfide anions. (a) Photographs of the depolymerization process. (b) Schematic illustration of the sulfide anion-induced depolymerization. (c) Comparison of ^1H NMR spectra of the thioctic acid derivative before and after recycling. (d) Comparison of XRD patterns of the S_8 monomer before and after recycling. Adapted with permission from Ref. [104], copyright by Royal Society of Chemistry (2024).

在于, 此聚合-解聚循环具有高度化学选择性, 完全不影响侧链上任何基团的本征性质, 包括连接五元环与烷基链的碳原子上的中心手性. 我们已经证实, 该中心手性在循环前后能完全保持其构型而不发生消旋(图10c)^[111]. 更重要的是, 我们发现二硫键高度动态的聚合-解聚循环并非孤立的化学过程, 它能进一步精准诱导聚合物侧链的有序折叠(图10d)^[112]. 这种“共价驱动的非共价自组装”机制, 使得螺旋结构的聚二硫化物能够可逆地模拟天然生物大分子(如蛋白质)的动态构象折叠行为. 因此, 该体系不仅为研究小分子单体与聚合物之间的动态循环与结构调控提供了一个理想的模型, 也为探索共价-非共价协同作用下的动态分子体系构建提供了范例. 这些发现不仅阐明了材料动态行为的根本原因, 也为构筑新型可回收手性动态材料提供

了新思路.

尽管动态聚二硫戊环材料在应用中展现出一定的稳定性^[63], 但其在长期使用过程中仍面临力学疲劳与性能衰减的问题. 为提升聚二硫化物的稳定性, 目前主流策略可分为两类: (1) 通过链封端策略, 利用不可逆的共价键“锁定”聚合物链末端(如1,3-二异丙烯基苯^[70,89]或二丁基二硫代氨基甲酸锌^[113]), 从而抑制链交换反应; (2) 在聚合物侧链引入高强度结合基元(如氢键或 π - π 堆积)^[47], 以增强聚合物网络的整体刺激耐受性. 然而, 这两种方法在提升稳定性的同时, 往往会削弱二硫键的动态可逆性, 从而显著影响材料的化学回收效率. 因此, 在不牺牲闭环回收能力的前提下, 实现材料性能与稳定性的同步提升, 仍是当前动态聚二硫戊环材料领域面临的核心瓶颈与挑战.

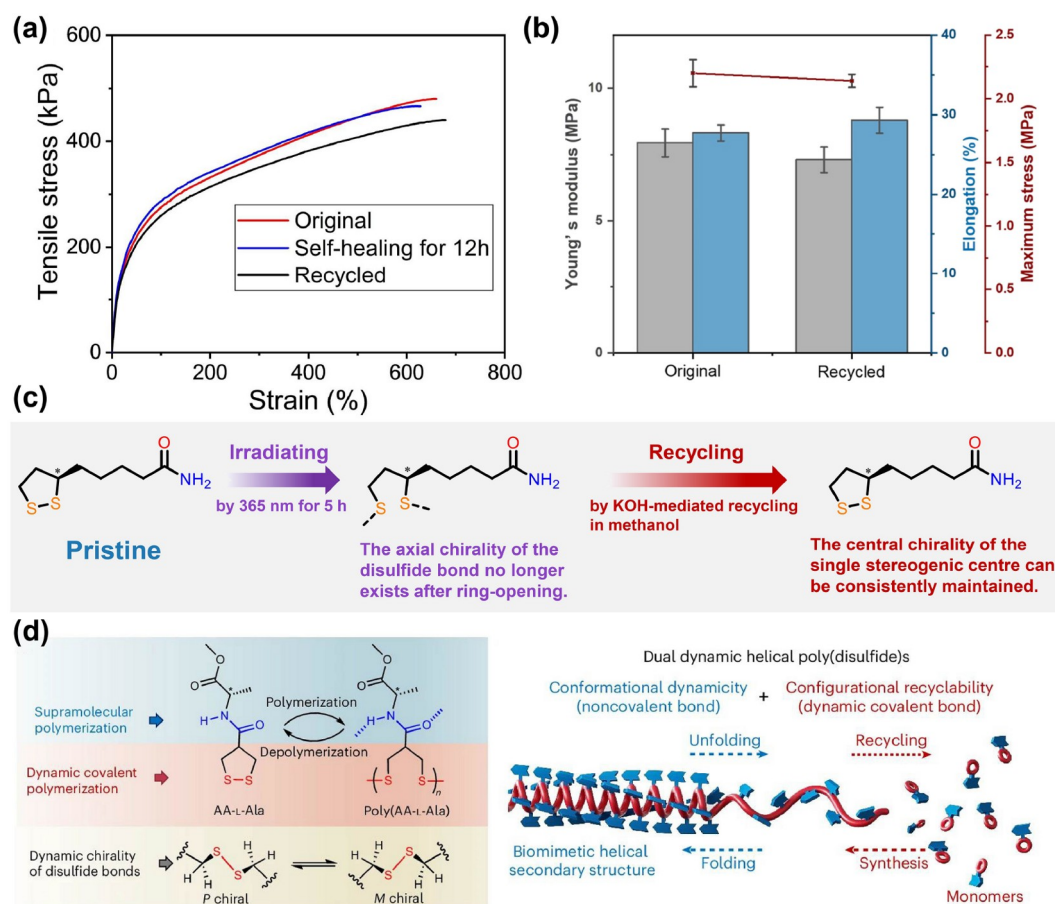


图 10 (网络版彩图) (a) 回收前后二硫基聚合物的典型应力-应变曲线^[52]. (b) 回收前后聚合物的典型力学性能比较^[104]. (c) 回收前后硫辛酸衍生物分子的中心手性未发生变化^[111]. (d) 二硫键与氢键协同作用的“可逆螺旋折叠”和“化学闭环回收”结合体系^[112]

Figure 10 (Color online) (a) Typical stress-strain curves of the polydisulfide before and after recycling. Adapted with permission from Ref. [52], copyright by John Wiley & Sons (2023). (b) Comparison of typical mechanical properties of the polydisulfide before and after recycling. Adapted with permission from Ref. [104], copyright by Royal Society of Chemistry (2024). (c) The stereochemicality of the thioctic acid derivative molecules remained unchanged before and after recycling. Adapted with permission from Ref. [111], copyright by American Chemical Society (2025). (d) Synergistic disulfide and hydrogen bonds enable a combined system of reversible helical folding and chemical closed-loop recycling. Adapted with permission from Ref. [112], copyright by Springer Nature (2025).

4 总结与展望

当前, 塑料回收与升级的研究重点正从传统的物理回收转向更具创新性的化学升级和分子层面的再设计. 这一趋势旨在将废弃塑料从低价值废料转化为高附加值的化学品或新材料, 从而构建可持续的闭环经济体系. 其中, 动态化学键的应用成为实现这一目标的关键策略之一, 它赋予传统塑料难以具备的自修复、再加工和化学可回收特性. 基于可逆动态共价化学构筑动态材料, 也是实现材料智能化的关键策略之一, 并已成为高分子科学领域的前沿研究方向.

这些可重构网络利用了动态共价键在特定刺激(如光、热等)下可逆的断裂与重组特性, 使得聚合物网络的拓扑结构能够发生改变, 为开发可回收、可循环, 甚至可升级再利用的下一代可持续材料奠定重要的理论基础. 作为典型的动态共价键之一, 二硫键凭借其独特的动态可逆性质在高分子材料的设计与制备中展现出卓越优势. 近年来, 基于二硫动态共价键的功能性材料发展迅速并获得了广泛应用. 伴随这一趋势, 其生命周期末端的回收与再利用问题也愈发受到关注. 基于本课题组在可回收动态二硫材料领域的长期研究与积累, 本文系统综述了该类材料的回收策略, 重点探讨了

溶剂选择、酸/碱等化学刺激条件及其应用、回收前后性能对比,并探索其升级回收的可能性.在可回收动态聚二硫戊环材料领域,研究人员正致力于通过精准的底层分子设计,从源头增强材料的动态交换能力和可回收性,同时确保其固有的力学性能和多功能属性不受影响.此外,该领域的研究正在向更广阔的方向拓展.例如,通过将动态二硫键结构与传统化工原料(如 S_8)进行共聚,从而赋予这些原本难以回收的材料可逆和可回收特性.这种策略不仅将传统材料纳入到动态可回收材料范畴,也极大地增强了该技术路线的实用性,展现出广阔的应用前景.综上所述,开发动态聚二硫戊环材料的可回收性,是提升其经济性与环境友好性的基础.这不仅是实现材料循环利用的重要途径,更是推动其功能性应用走向成熟,最终实现可持续发展的核心驱动力.

尽管酸、碱催化是实现动态聚二硫戊环材料解聚的有效手段,却也引发了新的问题.在强酸碱环境中,含有酯键或酰胺键的聚合物网络会发生不可避免的水解^[102],从而引入杂质,于是可回收的二硫基聚合物材料其在多次循环回收后的稳定性也依然是亟待解决的

难题之一.相比之下,采用硫负离子催化解聚能规避水解,有望在敏感体系中实现高效回收,但其应用场景相比酸碱刺激更为局限.在部分环境中,硫负离子的不稳定性限制了其回收应用的进一步推广.与此同时,探索动态聚二硫戊环材料的升级回收可能性构成了当前研究的另一挑战.例如,在已知回收过程不影响其分子中心手性等关键特性的前提下,如何将其动态特性拓展至晶态材料、手性材料等前沿领域,仍需进一步研究.总而言之,通过分子工程策略来发展可回收的动态聚二硫戊环材料,不仅为动态材料领域注入了新的活力,开辟了构筑智能与自修复材料的新途径.更重要的是,它为解决全球日益严峻的塑料污染问题提供了强有力的科学武器.这种基于动态共价化学的方法,通过将二硫键等可逆结构引入到聚合物网络当中,赋予传统上难以回收聚合物材料闭环回收的可能性.它突破了传统塑料回收在降解效率和产物价值上的瓶颈,有望推动塑料回收产业从简单的“降级循环”迈向高价值的“升级再造”.这一创新策略不仅有助于构建全新的聚合物循环经济模式,也为在全球范围内促进可持续发展和应对环境挑战提供了新的思路.

参考文献

- Zhang MQ, Zhou Y, Cao R, Tian S, Jiao Y, Guo Z, Wang M, Peng H, Sun B, Xu B, Wang M, Xu S, Ma D. *Nature*, 2025, 643: 395–403
- Jehanno C, Alty JW, Roosen M, De Meester S, Dove AP, Chen EYX, Leibfarth FA, Sardon H. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- MacLeod M, Arp HPH, Tekman MB, Jahnke A. *Science*, 2021, 373: 61–65
- Albertsson AC, Hakkarainen M. *Science*, 2017, 358: 872–873
- Guillaume SM. *Nat Chem*, 2022, 14: 245–246
- Kim MS, Chang H, Zheng L, Yan Q, Pfleger BF, Klier J, Nelson K, Majumder ELW, Huber GW. *Chem Rev*, 2023, 123: 9915–9939
- Daglen BC, Tyler DR. *Green Chem Lett Rev*, 2010, 3: 69–82
- Zheng C, Guan J, Zhang F, Zhou J, Wang D, Zhao Y, Zhang P, Yan M, Chen W, Zhu Q, He J, Liao F, Zhang X, Long M, Chen C. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 359: 124490
- Paone E, Mauriello F. *Chem*, 2022, 8: 897–899
- Guo C, Zhang LQ, Jiang W. *Chem*, 2023, 9: 363–376
- Omura T, Isobe N, Miura T, Ishii S, Mori M, Ishitani Y, Kimura S, Hidaka K, Komiyama K, Suzuki M, Kasuya K, Nomaki H, Nakajima R, Tsuchiya M, Kawagucci S, Mori H, Nakayama A, Kunioka M, Kamino K, Iwata T. *Nat Commun*, 2024, 15: 568
- Li Y, Li S, Sun J. *Adv Mater*, 2021, 33: 2007371
- Lim KS, Alves MH, Poole-Warren LA, Martens PJ. *Biomaterials*, 2013, 34: 7097–7105
- Zhao X, Wu X, Wang Q, Wu F. *Science*, 2025, 388: 1034
- Hughes RW, Maity T, Sergeant T, Balzer AH, Zastrow IS, Patel MS, Baker LM, Keown PM, Korley LSTJ, Sumerlin BS. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 19485–19490
- Long TE. *Science*, 2014, 344: 706–707
- Wu P, Hu Q, Marquardt AV, Ogunfowora LA, Kim JH, Tang Y, Lin C, Savoie BM, Dou L. *Nat Chem*, 2025, 17: 1091–1098

- 18 Li M, Wu T, Zhao Z, Li L, Shan T, Wu H, Zboray R, Bernasconi F, Cui Y, Hu P, Malfait WJ, Zhang Q, Zhao S. *Adv Mater*, 2025, 37: 2411599
- 19 Huang Y, Yu Y, Hu R, Tang BZ. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 14685–14696
- 20 Tu YM, Gong FL, Wu YC, Cai Z, Zhu JB. *Nat Commun*, 2023, 14: 3198
- 21 Junior AJA, Saron C. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140: e54267
- 22 Fazli A, Rodrigue D. *Materials*, 2020, 13: 782
- 23 Ramarad S, Khalid M, Ratnam CT, Chuah AL, Rashmi W. *Prog Mater Sci*, 2015, 72: 100–140
- 24 Andler R. *Biotechnol Adv*, 2020, 44: 107606
- 25 Soares FA, Steinbüchel A. *Macromol Biosci*, 2021, 21: 2100261
- 26 Zou C, Chen J, Khan MA, Si G, Chen C. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 19449–19459
- 27 He J, Duan X, Tian H, Zhang T. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2567–2568 (in Chinese) [何静, 段雪, 田禾, 张涛. 中国科学: 化学, 2025, 55: 2567–2568]
- 28 Zhang WL, Chen SY, Lu XB, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 36254–36265
- 29 Korley LSTJ, Epps Iii TH, Helms BA, Ryan AJ. *Science*, 2021, 373: 66–69
- 30 Zhao X, Boruah B, Chin KF, Đokić M, Modak JM, Soo HS. *Adv Mater*, 2022, 34: 2100843
- 31 Johnson NW, Valenzuela-Ortega M, Thorpe TW, Era Y, Kjeldsen A, Mulholland K, Wallace S. *Nat Chem*, 2025, 17: 1020–1026
- 32 Zhang W, Yang B, Jackson BA, Zhao J, Shi H, Camaioni DM, Kim S, Wang H, Szanyi J, Lee MS, Chen JG, Lercher JA. *Science*, 2025, 390: 88–94
- 33 Qiu L, Polo-Garzon F, Daemen LL, Kim MJ, Guo J, Sumpter BG, Koehler MR, Steren CA, Wang T, Kearney LT, Saito T, Yang Z, Dai S. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 16207–16216
- 34 Shen C, Wei X, Zhang Q, Ye P, Liu X, Xu S, Wang YZ. *Mater Horiz*, 2025, 12: 7951–7958
- 35 Yang S, Li Y, Nie M, Liu X, Wang Q, Chen N, Zhang C. *Adv Mater*, 2024, 36: 2404115
- 36 Poderyte M, Lima R, Golbækdal PI, Juhl DW, Olesen KL, Nielsen NC, Lanza A, Lee JW. *Sci Adv*, 2025, 11: eadv5906
- 37 Roy PS, Garnier G, Allais F, Saito K. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4007–4027
- 38 Goring PD, Priestley RD. *JACS Au*, 2023, 3: 2609–2611
- 39 Webber MJ, Tibbitt MW. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 541–556
- 40 Maes S, Badi N, Winne JM, Du Prez FE. *Nat Rev Chem*, 2025, 9: 144–158
- 41 Lei ZQ, Xiang HP, Yuan YJ, Rong MZ, Zhang MQ. *Chem Mater*, 2014, 26: 2038–2046
- 42 Machado TO, Stubbs CJ, Chiaradia V, Alraddadi MA, Brandolese A, Worch JC, Dove AP. *Nature*, 2024, 629: 1069–1074
- 43 Zhu G, von Coelln N, Hou Y, Vazquez-Martel C, Spiegel CA, Tegeder P, Blasco E. *Adv Mater*, 2024, 36: 2401561
- 44 Guo H, Nasare R, Liang C, Kuntze K, Terentjev EM, Priimagi A. *Adv Mater*, 2025, 37: 2504551
- 45 Zhang S, Wang Z, Zhang J, Liu J, Sun C, Qin S, Ren Y, Zhang L, Hu W, Yang H. *Chem Eng J*, 2024, 491: 152185
- 46 Guo H, Rautiainen JM, Zeng H, Rissanen K, Priimagi A, Puttreddy R. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202508101
- 47 Yu C, Lin H, Li L, Gu R, Zhang Q, Shi C, Zhang C, Tong F. *Chin Chem Lett*, 2026, 37: 111946
- 48 Jarach N, Cohen M, Gitt R, Dodiuk H, Kenig S, Magdassi S. *Adv Mater*, 2025, 37: 2502040
- 49 Luo Z, Zhao Q, Zhang Y, Shao J, Zhao Y, Li M, Dou Y, Cui C, Yang Q, Liu W. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2507592
- 50 Deng Y, Huang Z, Feringa BL, Tian H, Zhang Q, Qu DH. *Nat Commun*, 2024, 15: 3855
- 51 Lin H, Li L, Zhang Q, Qu D, Tong F. *Chem Eur J*, 2025, 31: e202500900
- 52 Wang BS, Zhang Q, Wang ZQ, Shi CY, Gong XQ, Tian H, Qu DH. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202215329
- 53 Huang J, Fan J, Cao L, Xu C, Chen Y. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123828
- 54 Fass D, Thorpe C. *Chem Rev*, 2018, 118: 1169–1198
- 55 Clarke RW, Sandmeier T, Franklin KA, Reich D, Zhang X, Vengallur N, Patra TK, Tannenbaum RJ, Adhikari S, Kumar SK, Rovis T, Chen EYX. *Nature*, 2023, 616: 731–739
- 56 Xia C, Lam SS, Zhong H, Fabbri E, Sonne C. *Science*, 2022, 378: 842
- 57 Barltrop JA, Hayes PM, Calvin M. *J Am Chem Soc*, 1954, 76: 4348–4367
- 58 Claeson G, Androes GM, Calvin M. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 4428–4429
- 59 Wakamiya A, Nishinaga T, Komatsu K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 15038–15050

- 60 Endo K, Shiroy T, Murata N, Kojima G, Yamanaka T. *Macromolecules*, 2004, 37: 3143–3150
- 61 Wu Z, Pratt DA. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 10284–10290
- 62 Raeisi M, Tsarevsky NV. *J Polym Sci*, 2021, 59: 675–684
- 63 Cai C, Wu S, Zhang Y, Li F, Tan Z, Dong S. *Adv Sci*, 2022, 9: 2203630
- 64 Zhu S, Kong W, Lian S, Shen A, Armes SP, An Z. *Nat Synth*, 2025, 4: 15–30
- 65 Tsuruoka A, Takahashi A, Aoki D, Otsuka H. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4294–4298
- 66 Zhang S, Wang Y, Huang H, Cao D. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202308524
- 67 Kharasch MS, Nudenberg W, Meltzer TH. *J Org Chem*, 1953, 18: 1233–1236
- 68 Tang H, Zhang M, Zhang Y, Luo P, Ravelli D, Wu J. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 5846–5854
- 69 Gordon MB, French JM, Wagner NJ, Kloxin CJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 8007–8010
- 70 Shi CY, Zhang Q, Wang BS, Chen M, Qu DH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 44860–44867
- 71 Wimberger L, Ng G, Boyer C. *Nat Commun*, 2024, 15: 2510
- 72 Jia J, Liu J, Wang ZQ, Liu T, Yan P, Gong XQ, Zhao C, Chen L, Miao C, Zhao W, Cai S, Wang XC, Cooper AI, Wu X, Hasell T, Quan ZJ. *Nat Chem*, 2022, 14: 1249–1257
- 73 Zhang X, Waymouth RM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3822–3833
- 74 Lu J, Wang H, Tian Z, Hou Y, Lu H. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 1217–1221
- 75 Wręczycki J, Bieliński DM, Kozanecki M, Strzelec K, Młostoń G. *Polymer*, 2023, 267: 125638
- 76 Guo J, Zhang S, Tao Y, Fan B, Tang W. *Polym Chem*, 2022, 13: 6637–6649
- 77 Zhang HT, Hou LK, Chu GW, Wang JX, Zhang LL, Chen JF. *Chem Eng J*, 2024, 482: 148816
- 78 Mondal A, Kolay S, Santra S, Sk S, Sarkar S, Sepay N, Molla MR. *Macromolecules*, 2024, 57: 11350–11360
- 79 Du S, Yang S, Wang B, Li P, Zhu J, Ma S. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202405653
- 80 Jin Y, Hu C, Wang Z, Xia Z, Li R, Shi S, Xu S, Yuan L. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 11259–11268
- 81 Wu Z, Wang X, Zhang L. *Small*, 2024, 20: 2404484
- 82 Tang H, Tsarevsky NV. *Polym Chem*, 2015, 6: 6936–6945
- 83 Xia Y, Sun Y, Liu Z, Zhang C, Zhang X. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202306731
- 84 Liu R, Wang P, Tian Y, Luo Z. *Polym Eng Sci*, 2022, 62: 2243–2251
- 85 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
- 86 Zhang Q, Deng Y, Shi CY, Feringa BL, Tian H, Qu DH. *Matter*, 2021, 4: 1352–1364
- 87 Reisinger D, Sietmann A, Das A, Plutzer S, Korotkov R, Rossegger E, Walluch M, Holler-Stangl S, Hofer TS, Dielmann F, Glorius F, Schlögl S. *Adv Mater*, 2024, 36: 2411307
- 88 Belenguer AM, Frišić T, Day GM, Sanders JKM. *Chem Sci*, 2011, 2: 696
- 89 Zhang Q, Shi CY, Qu DH, Long YT, Feringa BL, Tian H. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat8192
- 90 Liu Y, Jia Y, Wu Q, Moore JS. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17075–17080
- 91 Zhang Q, Qu DH, Feringa BL, Tian H. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 2022–2033
- 92 Huang Z, Deng Y, Qu D. *Chem Eur J*, 2025, 31: e202500125
- 93 Zhang J, Li H, Zhou X, Hu Q, Chen J, Tang L, Yang X, Gao J, Liu B, Zhang Y, Zhao G, Dong S, Zhang S. *Adv Mater*, 2024, 36: 2403039
- 94 Conk RJ, Hanna S, Shi JX, Yang J, Ciccio NR, Qi L, Bloomer BJ, Heuvel S, Wills T, Su J, Bell AT, Hartwig JF. *Science*, 2022, 377: 1561–1566
- 95 Jang YJ, Nguyen S, Hillmyer MA. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 4771–4782
- 96 Wang NM, Strong G, DaSilva V, Gao L, Huacuja R, Konstantinov IA, Rosen MS, Nett AJ, Ewart S, Geyer R, Scott SL, Guirionnet D. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18526–18531
- 97 Zhang Q, Deng YX, Luo HX, Shi CY, Geise GM, Feringa BL, Tian H, Qu DH. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12804–12814
- 98 Shi CY, Zhang Q, Wang BS, He DD, Tian H, Qu DH. *CCS Chem*, 2023, 5: 1422–1432
- 99 Liu L, Deng Y, Qu D, Feringa BL, Tian H, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202424147
- 100 Yang D, Yang R, Liu F, Zhao J, Qu D, Chen M. *Chem Eur J*, 2025, 31: e202500407
- 101 Yang D, Zhao K, Yang R, Zhou S, Chen M, Tian H, Qu D. *Adv Mater*, 2024, 36: 2403880

- 102 Chen M, Yang R, Wu H, Wang Q, Shi C, Zhou S, Yang D, Liu F, Tian H, Qu D. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202409200
- 103 Shi M, Shi CY, Zhang Q, Qu DH. *Chem Eng J*, 2024, 484: 149564
- 104 Shi CY, Zhang XP, Zhang Q, Chen M, Tian H, Qu DH. *Chem Sci*, 2024, 15: 17460–17468
- 105 Yang D, Zhao J, Liu FY, Chen M, Qu DH. *Chem Sci*, 2025, 16: 9143–9155
- 106 Deng Y, Zhang Q, Qu D, Tian H, Feringa BL. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202209100
- 107 Liu L, Deng Y, Cheng W, Yang J, Qu DH, Zhang Q. *Chem Commun*, 2025, 61: 12542–12545
- 108 Du T, Shen B, Dai J, Zhang M, Chen X, Yu P, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 27788–27799
- 109 Otsuka H, Nagano S, Kobashi Y, Maeda T, Takahara A. *Chem Commun*, 2010, 46: 1150–1152
- 110 Qin C, Yang H, Li B, Xing Z, Yu B, Cai M, Pei X, Ma Y, Zhou F, Liu W. *Adv Mater*, 2024, 36: 2408330
- 111 Qiu XD, Chen L, Hou JW, Lin HY, Xu TY, Tong F, Tian H, Qu DH. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 17772–17783
- 112 Zhang Q, Nicu VP, Buma WJ, Tian H, Qu DH, Feringa BL. *Nat Chem*, 2025, 17: 1462–1468
- 113 Deng Y, Zhang Q, Shi C, Toyoda R, Qu DH, Tian H, Feringa BL. *Sci Adv*, 2022, 8: eabk3286

Recyclable dynamic polydisulfide materials for a sustainable future: progress, challenges, and perspectives

Hui-Yao Lin, Fei Tong, Da-Hui Qu^{*}

Key Laboratory for Advanced Materials and Joint International Research Laboratory of Precision Chemistry and Molecular Engineering, Feringa Nobel Prize Scientist Joint Research Center, Frontiers Science Center for Materiobiology and Dynamic Chemistry, Institute of Fine Chemicals, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

^{*}Corresponding author (email: dahui_qu@ecust.edu.cn)

Abstract: The degradation, recycling, and upcycling of waste plastics have become an increasingly severe global challenge. To address this issue, researchers are dedicated to exploring efficient new recycling methods for traditional plastics on one hand, and actively developing novel dynamic polymers with inherent recyclability on the other. Among the various dynamic covalent materials, dynamic disulfide materials have demonstrated significant potential in the field of recyclable materials, owing to their unique dynamic chemical bonding characteristics and their responsiveness to multiple stimuli (such as light, heat, acids, and bases). Based on the work of our research group, this paper will systematically introduce the recycling performance of 1,2-dithiolane-based dynamic polydisulfide materials under different stimulus conditions and delve into the strategies for condition optimization and screening during the recycling process. On this basis, we will summarize the main challenges these materials face in moving towards practical applications and provide an outlook on the prospects of recyclable dynamic dithiolane materials in terms of upcycling and functional reuse.

Keywords: plastic recycling, dynamic polydisulfide materials, acid/base-triggered depolymerization, recycling conditions, upcycling

doi: [10.1360/SSC-2025-0252](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0252)