

文章编号: 1008-9357(2025)01-0001-12

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240811001

## 基于动态共价化学的弹性体可控降解与回收研究进展

谢美昌<sup>1</sup>, 刘悦洋<sup>1</sup>, 向洪平<sup>1</sup>, 章明秋<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006; 2. 中山大学化学学院, 广东省高性能树脂基复合材料重点实验室, 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

**摘要:** 弹性体材料因其独特的弹性和耐久性, 在航空航天、汽车制造等领域中有着至关重要的作用。然而, 弹性体材料在废弃后难以回收利用, 造成了巨大的资源浪费和环境污染。动态共价化学通过其动态可逆性键赋予材料在不同环境下保持机械强度、自我修复、再加工和回收利用的能力, 从而在材料合成和性能调控上具有独特优势, 能够在减轻环境压力的同时带来更高的经济效益。本文综述了动态共价键在弹性体材料降解回收中的研究现状, 分析了不同动态键的断裂机理和降解性能, 揭示了这些新型材料的特性和应用潜力。未来, 基于动态共价化学的弹性体材料有望在环境保护和资源循环利用中发挥更大作用。

**关键词:** 弹性体; 可控降解; 动态共价键; 动态交联网络; 回收利用

中图分类号: O6-1

文献标志码: A

## Advances in Controllable Degradation and Recycling of Elastomers Based on Dynamic Covalent Chemistry

XIE Meichang<sup>1</sup>, LIU Yueyang<sup>1</sup>, XIANG Hongping<sup>1</sup>, ZHANG Mingqiu<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, Guangdong Key Laboratory of High Performance Resin Matrix Composites, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Elastomers play a crucial role in many fields such as aerospace and automotive manufacturing due to their unique elasticity and durability. However, it is difficult to recycle and reuse after being discarded, resulting in significant resource waste and environmental pollution. Dynamic covalent chemistry based on reversible dynamic covalent bonds is characterized by reversible dissociation and reassociation abilities. Covalent adaptive network derived from dynamic covalent chemistry is regarded as a revolutionary polymer network. This network endows polymers with self-healing, reprocessing and recycling capabilities in different environments, achieving unique advantages in polymer synthesis and performance regulation. Therefore, dynamic covalent crosslinked elastomers can not only exhibit excellent performance during use, but also undergo degradation and recycling under specific conditions after use. In comparison with hot pressing recycling, degradation recycling can achieve monomer recovery and reuse while reducing environmental effects, bringing higher economic benefits.

收稿日期: 2024-08-11

基金项目: 国家自然科学基金 (52033011, 52273104); 广东省基础与应用基础研究基金 (2022A1515011972)

作者简介: 谢美昌 (2000—), 男, 广西贵港人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子。E-mail: mcxie@163.com

通信联系人: 向洪平, E-mail: xianghongping@gdut.edu.cn

引用格式: 谢美昌, 刘悦洋, 向洪平, 章明秋. 基于动态共价化学的弹性体可控降解与回收研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 1-12.

**Citation:** XIE Meichang, LIU Yueyang, XIANG Hongping, ZHANG Mingqiu. Advances in Controllable Degradation and Recycling of Elastomers Based on Dynamic Covalent Chemistry [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 1-12.

The current research advance of degradation and recycling of elastomers based on dynamic covalent bonds is reviewed. By exploring the degradation mechanism and performance of different types of dynamic bonds, the characteristics and potential applications of these new elastomers are discussed in detail. Elastic materials based on dynamic covalent chemistry are expected to play a greater role in environmental protection and resource recycling in the future.

**Key words:** elastomer; controllable degradation; dynamic covalent bond; dynamic crosslinked network; recycling and reusing

弹性体是一种具有特殊物理性质的聚合物材料,在外力作用下可以发生可逆变形,外力释放后可快速恢复至原来的形状。弹性体根据其塑性可分为热固性弹性体和热塑性弹性体两大类。热固性弹性体在固化后形成三维交联结构,使其具有出色的弹性和耐磨性。这种材料被广泛应用于汽车制造、建筑工程、工业设备等领域。热塑性弹性体在常温下表现出类似橡胶的弹性特性,但在高温下可以软化成型,具有更高的可塑性,在食品包装、医疗器械、电子设备等领域中有着广泛应用。随着这些弹性体材料在各个领域的广泛使用,环境污染问题日益突出,这促使科研人员寻求环保性能更佳的弹性体材料。可降解的热塑性聚氨酯弹性体、聚酯弹性体等材料因其可调控的结构和优良的性能展现出巨大的应用潜力<sup>[1-5]</sup>,其降解方式包括热降解<sup>[6,7]</sup>、生物降解<sup>[8]</sup>和酶降解<sup>[9]</sup>。热降解虽为一种常见的降解方式,但降解过程中常常会产生有害物质,对环境造成污染。生物降解有望解决环境污染问题,但在实际应用中仍然需要克服一些局限性,如降解速率慢、降解条件限制等问题。酶降解被视为一种可行的方法,但其在工程应用中面临着技术难度和成本等挑战。这些局限性使得我们亟需寻找更为高效和可持续的解决方案。

作为一种新兴的化学体系,动态共价化学基于可逆的动态共价键,通过这些可逆键实现材料的自适应与调控<sup>[10-12]</sup>,从而赋予材料在不同环境条件下保持机械强度的能力,并在受到外部刺激时具备自修复、再加工和回收利用的能力。这一特性为解决弹性体降解和回收时所面临的诸多问题提供了有效解决途径。弹性体一旦受损,往往无法自修复,且回收再利用困难,导致资源浪费和环境污染。动态共价化学的动态可逆性赋予了弹性体在外部刺激下降解成小段或单体的能力,从而实现弹性体基体和功能填料的可回收性。这种可控的降解和回收特性,极大地提升了聚合物的可持续性和环保性。动态共价化学的构建主要通过引入各类动态共价键来实现。目前,亚胺键、二硫键、硼酸酯键等动态共价键不仅在弹性体网络中提供了额外的交联点,还赋予了弹性体网络可控降解、回收和自修复的能力<sup>[13-16]</sup>。

引入动态共价键的材料在使用过程仍具有其原来的性能,且能够在特定条件下进行降解回收。与热压回收相比,降解回收在减轻环境压力的同时能够实现单体的回收和再利用,带来更高的经济效益。本文对基于动态共价键的弹性体的可控降解与回收利用进行了综述(图1)。通过分析这些弹性体材料的降解机理,有望解决传统降解方法存在的问题,提高弹性体材料的可降解性能。通过改进材料结构、优化降解条件等方式,可以实现弹性体在温和条件下快速可控降解,从而有效减少污染、推动循环经济的发展,为建设清洁、美丽的环境做出积极贡献。

## 1 基于单重动态共价键可降解的弹性体

### 1.1 基于酯键可降解的弹性体

在生物学领域,酯键存在于脂质、核酸和蛋白质等物质中,赋予其重要的动态特性,支持多种生物学功能。在聚合物材料领域,由于酯键的动态性质,含有酯键的材料因其优越的降解性能和对刺激的响应性而享有盛誉<sup>[17,18]</sup>。随着环保意识的日益增强,化工材料的可持续性愈发突出。传统的石油基多元醇作为聚氨酯原料存在资源过度消耗的问题,因此人们开始探索利用可再生资源(如植物油)来制备聚氨酯,以减少对石油资源的依赖并降低对环境的影响。植物油作为一种廉价且易于获取的可再生资源,其基础聚合物在理论上可降解,因此植物油基聚氨酯的降解性备受关注。常用的降解试剂为碱性溶液,如Jiang课题组<sup>[19]</sup>采用环氧大豆油和蓖麻油酸合成了大豆油基聚氨酯(SWPU),并通过不同 $R$ 值(氰酸酯基(-NCO)与羟基(-OH)的物质的量之比)的聚氨酯乳液制备了聚氨酯材料。这种大豆油基水性聚氨酯的酯键在碱性条件下具有良好的降解性能。

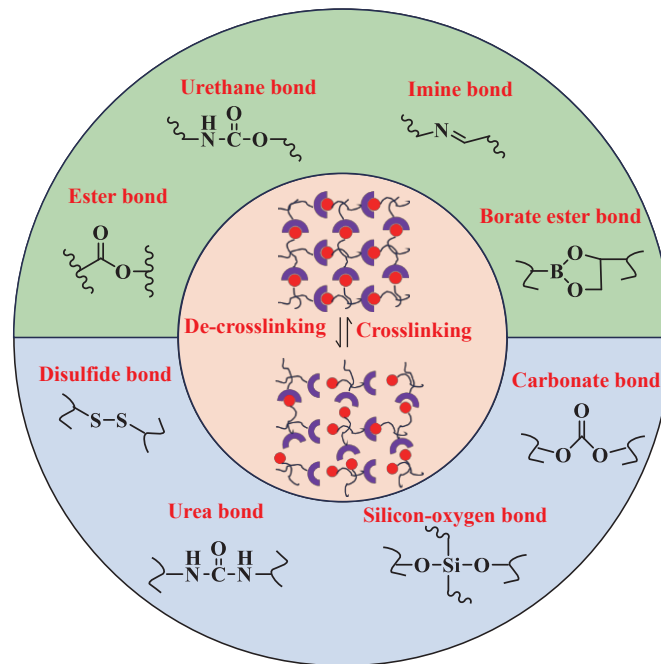


图1 动态交联弹性体中常用的动态共价键

Fig. 1 Dynamic covalent bonds used in dynamic crosslinked elastomers

具体来说,当 $R$ 值为1.1时,该材料在NaOH溶液( $w_{\text{NaOH}}=3\%$ )中的降解时间分别为2、4、8 h和24 h,失重率从7.56%逐渐增加到35.77%,表明该材料可以在一定程度上降解为甘油等可降解产物。SWPU薄膜的降解机理如图2(a)所示。Wang课题组<sup>[20]</sup>采用不同碱金属碳酸盐催化剂(如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )降解网络聚酯,发现随着碱金属碳酸盐催化剂阳离子原子量的增加,催化降解速率也增加,使用 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 可在9 h内完全降解聚合物。随后,他们将降解产物转化为具有功能醇的酯分子,例如用烯丙醇作为醇试剂,通过此过程,成功将降解产物转化为二烯基邻苯二甲酸酯(DAPH)(如图2(b))。他们利用自由基介导的硫醚烯反应制备了光敏聚合物,最终实现了对聚合物的升级再造,使材料得以循环利用,并可通过调控反应条件调节材料性能。同时,通过调控网络聚酯的交联密度,成功实现了在常温下高效降解网络聚酯。

随着电子皮肤、智能机器人等的快速发展,柔性传感器的需求量激增,但随之而来的环境污染问题也日益严重。Li课题组<sup>[21]</sup>报道了一种合成具有自愈和可控降解性能的聚氨酯弹性体的策略,用于柔性和可拉伸应变传感器。该材料利用聚己内酯二醇和异佛尔酮二异氰酸酯合成预聚物,并与己二酰肼反应得到多能级氢键的聚氨酯弹性体。该聚氨酯弹性体中聚己内酯二醇的酯键具有水解特性,使其在适当条件下能够实现可控降解。该材料在碱性溶液中具有良好的降解性能,在1 mol/L NaOH溶液中可在0.5 h内完全降解,在0.5 mol/L NaOH溶液中4 h内完全降解。不仅如此,该材料具有良好的后处理性能,可以通过热压再生得到力学性能优良的再生弹性体,且在强酸强碱条件下仍具有较高的质量残留率,展现出优异的可控降解和再利用性能,为资源回收利用提供了新的可能性。Wang课题组<sup>[22]</sup>采用开环共聚法制备了高透明和可降解的脂肪族聚酯弹性体,在碱性条件下具有可降解性,30 d后质量损失约30%。这种可在碱性条件下降解的脂肪族聚酯弹性体为各种应用提供了可持续的材料选择。Hillmyer课题组<sup>[23]</sup>将水杨酸序列引入商业聚酯中可以促进其降解。如图2(c)所示,水杨酸基团导致主链在碱性条件下水解,并产生易于回收的水解产物。在2 mol/L NaOH溶液中、50 °C下,与聚己内酯(PCL)相比,聚己内酯-乳酸-水杨酸(PCLS)在100 d内完全降解,表明水杨酸基团在促进降解中起关键作用。聚(乙二醇-对苯二甲酸酯-环己烷二甲醇-乳酸-水杨酸)(PETCLS)在220 d内实现了约45%的质量损失,而聚乙二醇-共环己烷二甲醇对苯二甲酸酯(PETg)在220 d内只有很小的质量损失(约10%),但水杨酸序列的引入增强了PETg在化学回收过程中的碱降解性能,其降解速率比聚乳酸基样品稍慢。这项研究为生物降解聚酯的开发提供了新的途径。

在诸多材料中,热塑性可生物降解聚合物因具备在体内自然分解的特性而有望用作医疗植入物、缝合线、组织工程支架和药物输送载体。Cheng课题组<sup>[24]</sup>以可生物降解的聚己内酯二醇作为软链段、可快速水解的

羧基甜菜碱 (CB) 二醇作为扩链剂, 合成了一组两性离子热塑性聚氨酯 (PCBDU), 在去离子水中, PCBDU 表现出自催化水解的特性, 其质子化叔胺基团产生氢氧化物, 导致溶液 pH 升高。如图 2 (d) 所示, 这些氢氧化物引发了酯键的水解, 直至耗尽氢氧根离子并降低 pH, 从而达到平衡。Ying 课题组<sup>[25]</sup> 采用高结晶度的羟基封端的聚己二酸 1,4-丁二醇 (HTPBA) 和低结晶度的聚己内酯二醇合成聚氨酯 (AL-PU-4), 该聚氨酯具有可降解的软链段, 可用于制备电子皮肤基质。此外, 他们选择动态二硫键作为扩链剂, 赋予聚氨酯抗老化和自修复性能。在不同浓度的 NaOH 溶液中, AL-PU-4 在 37 °C 下水解, 避免了成为电子垃圾, 且残留的无机成分可回收利用, 符合可持续发展与环保的要求。

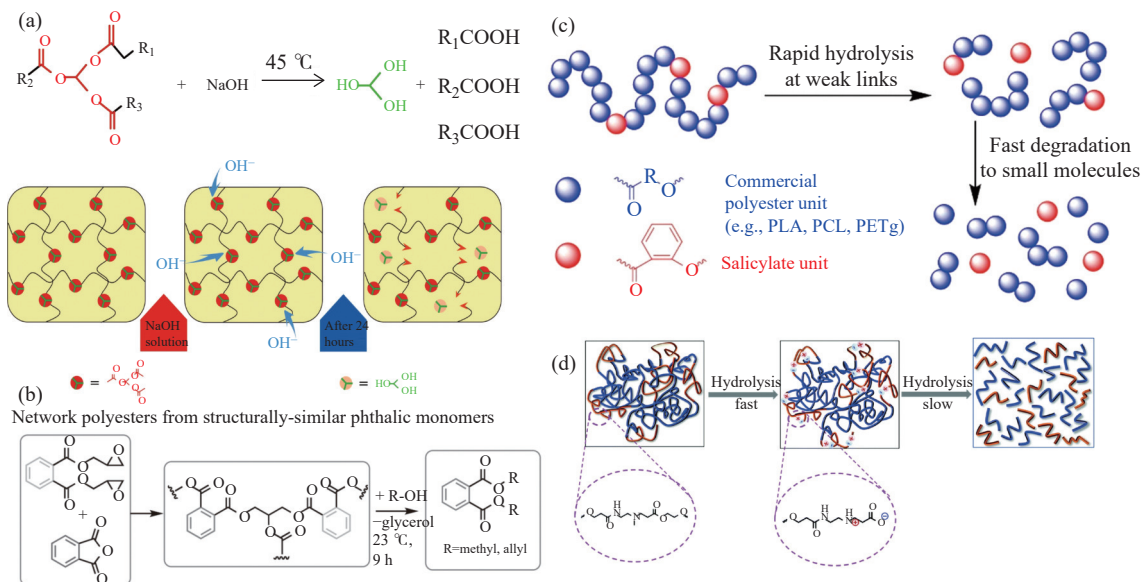


图 2 (a) SWPU 薄膜的降解机理示意图<sup>[19]</sup>; (b) 邻苯二甲酸酯的降解<sup>[20]</sup>; (c) 含水杨酸聚酯的降解示意图<sup>[23]</sup>; (d) PCBDU 的降解示意图<sup>[24]</sup>

Fig. 2 (a) Schematic diagram of the degradation mechanism of SWPU film<sup>[19]</sup>; (b) Degradation of phthalate esters<sup>[20]</sup>; (c) Schematic diagram of degradation of polyester containing salicylic acid<sup>[23]</sup>; (d) PCBDU degradation schematic diagram<sup>[24]</sup>

## 1.2 基于氨基甲酸酯键断裂降解的弹性体

聚氨酯泡沫占据了聚氨酯产业的 80%, 已被广泛应用于人类生活的各个领域。然而, 用传统的填埋和焚烧方式处理聚氨酯废弃物对环境造成了严重的污染。因此, 研究废旧聚氨酯的回收利用具有巨大的发展潜力。Liu 课题组<sup>[26]</sup> 使用醇解法成功地打破聚氨酯废料中的氨基甲酸酯键, 将其转化为有价值的小分子单体, 实现了可持续利用。多种二醇和碱性催化剂被广泛应用于催化氨基甲酸酯键的裂解, 成功将废聚氨酯弹性体降解为小分子醇。这些小分子醇类还能与聚醚多元醇、二月桂酸二丁基锡和三乙醇胺等其他材料在发泡步骤中混合, 可制备再生聚氨酯硬质泡沫。

Zahedifar 等<sup>[27]</sup> 提出了通过分相糖醇解法和水解法实现对聚氨酯废料的全面回收, 并通过实验验证了这一方法的潜力。他们还提出了多阶段化学回收的理念, 通过糖醇解法和水解法相结合, 最大限度地生成胺, 可作为异氰酸酯生产的原料。尽管初步实验结果显示胺的产率为 30%~40%, 但通过未来对反应条件的进一步优化, 这一潜力将得到更大发挥, 这为聚氨酯的化学回收提供了新的思路和方法。尽管生物基或可生物降解的多元醇在制备可持续聚氨酯方面引起了相当大的关注, 但如何通过可控的断键反应有效回收聚氨酯中的基本单体或其他有价值的化学物质, 仍然面临巨大的挑战。Shen 课题组<sup>[28]</sup> 提出了利用生物基端羟基封端的聚 ( $\gamma$ -丁内酯) (P $\gamma$ BL) 二醇作为前驱体制备可生物降解和可化学回收的聚氨酯的方案, 所得的聚氨酯是具有热塑性能还是弹性体性能取决于所用 P $\gamma$ BL 二醇前体的摩尔质量。他们研究了基于 P $\gamma$ BL 的氨基甲酸酯键的水解行为, 其水解顺序为碱性 (1 mol/L NaOH 溶液) > 脂肪酶 > 酸性 (1 mol/L HCl 溶液) > PBS 溶液。通过简单加热样品, 在 Sn(Oct)<sub>2</sub> 催化剂存在下回收 P $\gamma$ BL 基聚氨酯, 几乎定量 (99%) 地回收了高纯度的  $\gamma$ -丁内酯 (图 3 (a))。通过还原氨基甲酸酯键并随后进行聚合物二醇的解聚, 他们提出的回收策略有望激励其他研究人员进一步探索可化学回收的聚氨酯材料。Xie 课题组<sup>[29]</sup> 提出了升级再造热固性聚氨酯泡沫 (PUFs) 的高效化

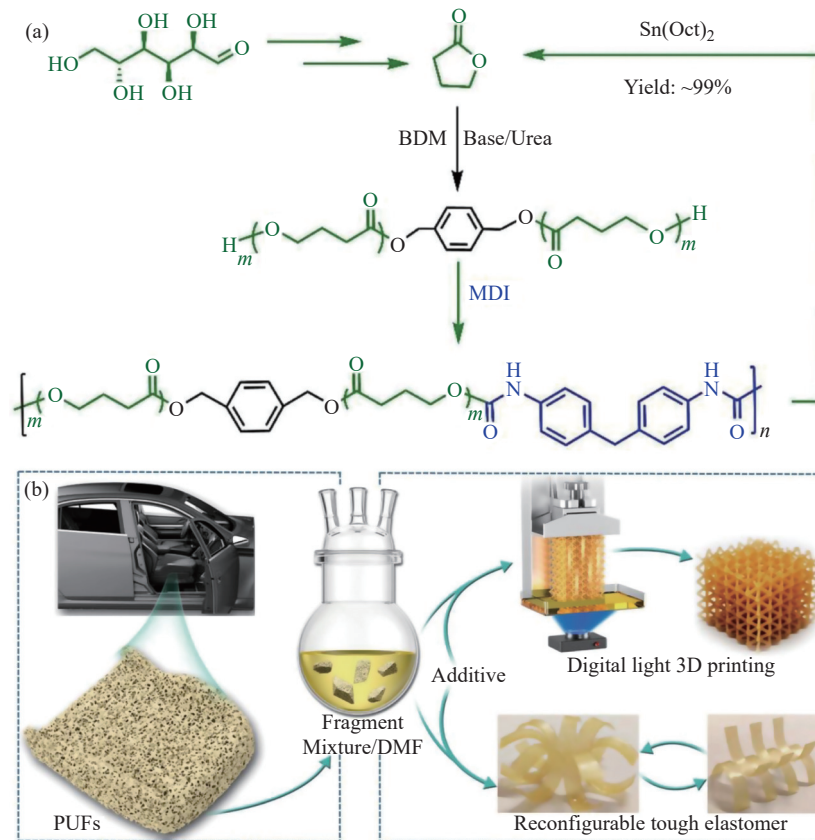


图 3 (a) 生物可再生  $\gamma$ -丁内酯制备可回收聚氨酯和反向解聚回收  $\gamma$ -丁内酯的示意图<sup>[28]</sup>; (b) 重复使用 PUFs 的示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 3 (a) Schematic diagram of the preparation of recyclable polyurethane and reverse depolymerization recovery of  $\gamma$ -butyrolactone from bio-renewable  $\gamma$ -butyrolactone<sup>[28]</sup>; (b) Schematic diagram of reusing PUFs<sup>[29]</sup>

学策略, 以生产更具经济价值的产品, 示意图如图 3 (b) 所示。通过化学处理将商业聚氨酯泡沫样品溶解成片段混合物, 然后通过特定添加剂转化为光固化前体, 最终制备高性能 3D 打印材料。他们所采用的液体可回收催化剂有效地实现了 PUFs 的高效溶解和回收, 降低了成本, 实现了量产, 为废旧聚氨酯泡沫的回收提供了新思路。这一方法不仅在经济上有吸引力, 易于实施, 而且可推广到其他热固性材料, 为废弃弹性体的可持续利用开辟了新的途径。

### 1.3 基于亚胺键可降解的弹性体

亚胺是一类在自然界和有机合成中普遍存在的化合物, 亚胺键也被广泛认为典型的动态共价键, 其独特的性质使其成为动态共价化学、系统化学以及刺激响应和适应材料的理想选择<sup>[30]</sup>。

随着柔性传感器的快速发展和应用, 大量磨损的柔性传感器被直接丢弃和掩埋, 造成环境污染问题, 开发耐用、可降解和可再加工的弹性体对于环保可穿戴电子产品的发展至关重要。Li 课题组<sup>[31]</sup>以聚醚胺 (PEA)、己二酸二酰肼 (ADH)、对邻苯二甲醛 (TA) 和 1,3,5-苯三甲醛 (TFB) 为原料, 成功合成了一种高度可拉伸、室温自愈、可降解、可再加工的聚亚胺弹性体。该弹性体可作为柔性传感器, 在室温下通过 0.1 mol/L HCl/DMAc 溶液降解为小分子, 在 90 min 内降解成碎片, 并在 120 min 内完全消失。随着 HCl 浓度的增大, 降解速率明显加快。在 45 °C 下, 完全降解仅需 60 min, 是室温下降解时间的一半。其降解机理是亚胺键首先经酸侵袭形成离子中间体, 随后在酸的催化下将离子中间体分解成氨基和醛基, 如图 4 (a) 所示。降解 180 min 后, 残基的分子量分布变窄, 数均分子量降到 2260, 与反应物的数均分子量非常接近。这种功能性、环保型弹性体具有优良的降解性, 可以避免颗粒对自然环境的危害。Liu 课题组<sup>[32]</sup>以香兰素乙二醇 (VAN-OH)、蓖麻油 (CO) 和 4,4'-二苯甲酮二异氰酸酯 (HMDI) 合成了含有动态亚胺键的生物基聚氨酯 (COVPU)。尽管传统聚氨酯的化学降解较为苛刻, 但这种含有亚胺键的 COVPU 却展现出潜在的降解性能。他们研究了 COVPU 在 0.1 mol 甲醇和盐酸混合溶液的作用下, 于 60 °C 的化学降解。结果表明, 亚胺键在酸性条件下表现出快速降解, 导致交联网络迅速崩溃, 如图 4 (b) 所示。30 min 后, 样品的降解率超过 60%; 60 min 后, 样品

几乎完全降解。与先前报道的亚胺键聚合物降解相比, COVPU 在温和条件下的降解速率更快。这项工作为聚氨酯工业的发展提供了新的思路, 缓解了对日益稀缺的化石资源的依赖, 同时拓宽了植物油的应用领域。

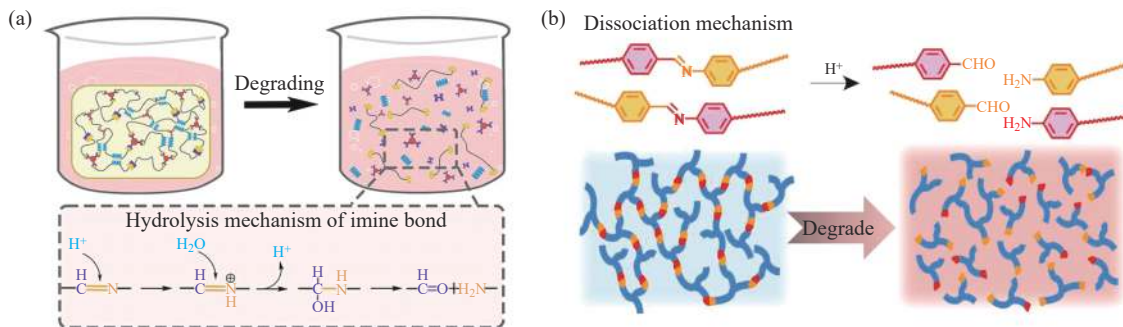


图 4 (a) 聚亚胺弹性体降解机理示意图<sup>[31]</sup>; (b) 亚胺键的降解机理<sup>[32]</sup>

Fig. 4 (a) Schematic diagram of degradation mechanism of polyimide elastomer<sup>[31]</sup>; (b) Degradation mechanism of imine bonds<sup>[32]</sup>

得益于硅氧键的特性, 聚硅氧烷弹性体表现出许多显著的内在性能, 包括高化学稳定性、良好的疏水性、无毒性以及在宽温度范围内优异的柔韧性<sup>[33,34]</sup>。Zhao 课题组<sup>[35]</sup>在聚二甲基硅氧烷(PDMS)网络中加入芳香族亚胺键侧基, 合成了一种在室温下具有自修复能力、可再加工性和可降解性的多功能有机硅弹性体 (PTAA-PDMS)。由于亚胺键的水解特性, 所得 PTAA-PDMS 弹性体在温和条件下表现出优异的降解性。在室温下搅拌 10 min 后完全溶解在 THF 和 HCl 的混合溶液 (pH = 1) 中。该弹性体还具有高透明度和对 Fe<sup>3+</sup> 的选择性响应性, 这为开发多功能弹性体开辟了新的可能性。Zheng 课题组<sup>[36]</sup>则通过将芳香族二硫键和亚胺键掺入 PDMS 网络中, 开发了一种高度可拉伸和自修复的 PDMS 弹性体。该弹性体具有出色的拉伸性、自愈和再加工能力。在特定条件下, 如存在酸、更强的亲核试剂或竞争性醛, 这些材料也可以发生降解。将 PDMS 样品在室温下浸入含有足量三氟乙酸的二氯甲烷溶液中, 在 1 min 内可完全降解。此外, 通过更强的亲核试剂和过量的苯甲醛可实现受控降解。这种降解机制涉及交换平衡, 其中亚胺键被烷氧基胺和苯甲醛取代。

Zheng 课题组<sup>[37]</sup>采用新型双动力共价牺牲体系构建了一种可降解、可再加工、自修复的 PDMS/CNTs 纳米复合弹性体。此种弹性体具有高拉伸性和韧性, 其降解原理也是基于亚胺键的可逆性, 实验证实, 当试样分别浸泡于过量三氟乙酸 (TFA)、*o*-乙基羟胺 (EHA) 和苯甲醛 (BA) 的二氯甲烷溶液中时, TFA、EHA 和 BA 的降解率分别为 98.4%、97.5% 和 97.3%。通过加入不同的醛胺化合物并控制酸碱条件, 可以交换亚胺键, 从而解开交联结构。换言之, 醛胺化合物中的胺基与弹性体中的醛基发生亲核加成反应, 形成新的亚胺键, 而原有的亚胺键被破坏。在酸性环境中, 氨基的质子化可以提高其反应性, 促进亚胺键的交换。这些反应导致弹性和力学性能的丧失, 最终形成可溶解的小分子产物。因此, 在存在竞争性醛、更强的亲核试剂和酸的情况下, 纳米复合弹性体能够完全降解, 实现碳纳米管和 PDMS 的回收。所有这些特性使得纳米复合弹性体具备成为可持续绿色材料的巨大潜力。

#### 1.4 基于其他键的弹性体降解

除了广泛使用的聚酯和聚氨酯弹性体, 还有一些其他类型弹性体的化学键可降解。本文进一步探讨了这类键在材料循环再利用和可持续发展领域的可能应用, 为制造环保型弹性体提供新策略。

Wu 等<sup>[38]</sup>报道了一类基于非异氰酸酯聚氨酯弹性体的可降解和自修复共聚物。与传统的异氰酸酯基聚氨酯弹性体相比, 此类共聚物的单体能够在其使用寿命结束时在酸水解条件下回收。为了阐明降解过程, 他们将 0.5 g 样品膜浸泡在 10 mL HCl 溶液 (1 mol/L) 中, 并在烘箱中加热至 100 °C, 保持 24 h。在强酸 (HCl) 溶液中, 样品经加热后可完全溶解成均相溶液。酸降解的机理是碳酸酯键在强酸环境下水解 (图 5 (a))。经正丁醇 (20 mL) 萃取含 HCl 的酸降解液, 得到回收率为 75% 的纯双 (三甲基羟丙基) 丙烷单体。这项研究为制造对环境影响小的可持续弹性体提供了一种新的策略。Wang 课题组<sup>[39]</sup>合成了含有硅氧烷基团的热固性聚氨酯 (RSPUs), 将醋和 PBS 缓冲液 (pH 为 7.4、5.0 和 3.0) 用作测试环境, 研究了其在酸性条件下的 pH 触发水解行为。在 60 °C 下进行吸收试验, 在水解过程中通过 Si-O 键的裂解分解 RSPUs, 示意图如图 5 (b) 所示, 并将降解产物命名为羟基封端的三臂聚乙二醇 (PEG)-6 亚甲基二异氰酸酯三官能均聚物 (THDI) 预聚物。通过添加新的 PEG 和 THDI 单体, 这种预聚物可以重新交联成一个集成网络, 再次用作新的热固性材料。Park 课

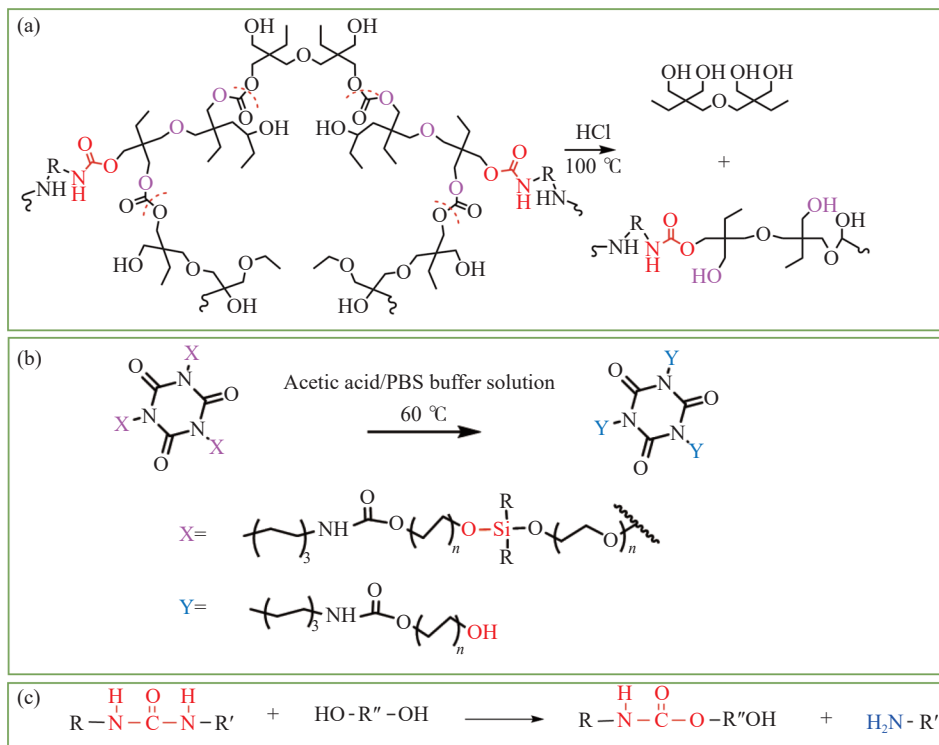


图 5 (a) 碳酸酯键断裂机理<sup>[38]</sup>; (b) 含硅氧烷基团的酸降解示意图<sup>[39]</sup>; (c) 脲键解离示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 5 (a) Carbonate bond fracture mechanism<sup>[38]</sup>; (b) Diagram of acid degradation containing siloxane groups<sup>[39]</sup>; (c) Schematic diagram of urea bond dissociation<sup>[40]</sup>

题组<sup>[40]</sup>使用聚(四亚甲基醚)乙二醇 (PTMEG) 和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 制备预聚物, 以 4,4'-亚甲基-双-2-氯苯胺 (MBOCA) 为固化剂, 将预聚物和 MBOCA 在 110 °C 的模具中反应 1.5 h。随后, 将合成弹性体在 110 °C 下固化 1.5 h, 得到邵氏 A 硬度为 85 或更高的聚氨酯弹性体。在乙二醇与水体积比为 2:1 的填充溶液中, 将聚氨酯弹性体于 80 °C 下热老化 1608 h, 由于水解比在大气压下进行醇解需要更多的能量, 因此脲键比氨基甲酸酯键更容易解离, 示意图如图 5 (c) 所示。因此, 含有脲键的 PU 在填充剂溶液中解离成伯胺和短链 PU。

## 2 基于多重动态共价键可降解的弹性体

近年来, 针对聚合物的回收和降解问题, 研究者已探索出众多方法。其中, 通过多重键断裂降解的方法为一种重要的途径, 其原理是利用特定条件下的化学反应, 有序地将聚合物链断裂成单体或低聚物, 实现高效的回收和降解, 获得可预测的降解产物。然而, 过往的某些实验条件经常导致化学键的非选择性断裂。由于产物的复杂性, 这些降解产物很难被有效回收。例如, 聚氨酯 PU 的解聚主要是通过非选择性裂解进行的, 即使解聚成功, PU 被切割成更小碎片, 最终产物往往为非选择性混合物, 仅能从中提取多元醇片段。鉴于此, Deng 课题组<sup>[41]</sup>选用了与聚氨酯弹性体具备相同官能团且化学环境相近的低分子量模型化合物作为研究对象。在 70%ZnCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 体系中, 异丙基-N-苯基氨基甲酸酯的脲键的 C-O 和 C-N 键在 140 °C 下通过 Zn<sup>2+</sup> 的协同作用成功断裂, 其中 Zn<sup>2+</sup> 以不饱和配位态存在, 并生成相应的胺类化合物。当温度升高到 160 °C 时, PTMEG 链段内的醚键保持完整。因此, 通过控制反应温度, 可达到回收高附加值的降解产物的目的。氨基甲酸酯键和脲键在 140 °C 下完全断裂, 得到 2,4-二氨基甲苯、4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺) (MOCA) 和聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) 等单体, 收率分别为 23.58%、26.40% 和 44.57% (图 6(a))。该模型化合物的键断裂有助于解析 PU 弹性体的取向降解过程, 从而揭示了可能的降解机理。这为 PU 材料的降解和回收提供了一种有效的策略。

Jehanno 课题组<sup>[42]</sup>报道了在三氮杂双环癸烯 (TBD) 和甲磺酸 (MSA) 形成的催化剂下聚氨酯中化学键的选择性裂解。通过加入仲胺解聚剂, 选择性地裂解了氨基甲酸酯基团中的 C-O 键, 而伯胺选择性地裂解了

C—O 键和脲键的 C—N 键。总的来说,在酸碱混合物的催化下,模型及商用聚氨酯泡沫在数分钟至数小时内即可生成产物。这为商业聚合物提供了新的报废途径。

亚临界和超临界降解是从聚合物中回收单体的一种有效且可控的方法。根据聚合物中主要官能团的反应特性,选择合适的亚临界和超临界流体来打破大分子链,获得可预测的产物。Liu 课题组<sup>[43]</sup>研究了热塑性聚氨酯弹性体 (TPUs) 在亚临界甲醇中的解聚动力学。如图 6 (b) 所示,TPUs 的降解过程分为 2 个阶段:第 1 阶段,由于聚氨酯硬域和软域之间的聚氨酯键弱于硬域中的聚氨酯键和软域中的酯键,因此,TPUs 链先在弱链和强链处断裂,弱键首先完成断裂,获得软域和硬域;第 2 阶段,硬域在 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和 1,4-丁二醇 (BDO) 之间的强连接处断裂以产生 4,4-亚甲基二苯基氨基甲酸酯 (MDC) 和 BDO,而软域在己二酸 (AA) 和 BDO 之间的强连接处断裂以产生 DMA 和 BDO。在 TPUs 链的解聚过程中,随机断裂和链端断裂并存。最终得到 MDC、BDO 和己二酸二甲酯 (DMA) 3 种单体。He 课题组<sup>[44]</sup>成功地将生物基材料单宁酸 (TA) 引入到基于蓖麻油的水性聚氨酯 (WPU) 中,经过 120 d 的降解后,体系中的氨基甲酸酯键和酯键发生了降解,并且 TA 的引入提高了 WPU 膜的降解性能。另外,将含有单宁酸的 WPU 分散液应用于皮革表面显示出优异的综合性能,表明 WPU 分散液具有作为皮革涂料剂的潜在应用。这项研究充分利用了 2 种生物基材料(其中生物基材料的质量占总质量的 57%),不仅减少了对石油资源的利用,而且有效解决了基于蓖麻油的 WPU 质量差和传统废物难以降解的问题,提高了基于蓖麻油的 PU 的商业价值。

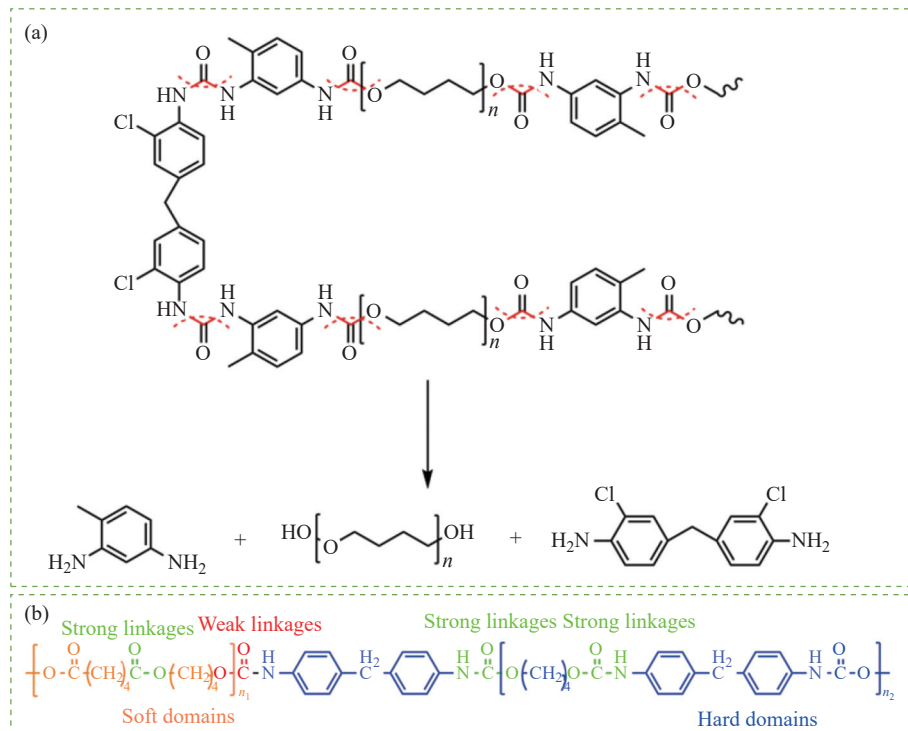


图 6 (a) 使用  $ZnCl_2$  选择性裂解氨基酯键和脲键<sup>[41]</sup>; (b) TPU 链中弱链节和强链节的分布<sup>[43]</sup>

Fig. 6 (a) Selective cleavage of amino ester bonds and urea bonds using  $ZnCl_2$ <sup>[41]</sup>; (b) Distribution of weak and strong links in TPU chains<sup>[43]</sup>

尽管动态共价键的研究取得了长足进展,但仍面临诸多挑战,例如,如何创建多刺激响应的动态共价键以及实现快速应力松弛等<sup>[45]</sup>。Gao 课题组<sup>[46]</sup>将双动态共价键(亚胺和硼酸酯)和苯胺三聚体掺入丁苯橡胶弹性体中,以产生具有快速应力松弛和低活化能的动态交联。这种名为 SBR-BI-1.5 的弹性体首先在 130 °C 下浸入二甲苯中,但在样品中仅观察到膨胀状态,表明存在整体网络。这是由于亚胺和硼酸酯通过缔合交换途径进行反应,使得键断裂和形成同步进行,从而保持恒定的交联密度。当加入苯甲胺时,SBR-BI-1.5 可以在 30 min 内溶解,亚胺与胺的转氨反应可破坏原有的亚胺并形成新的亚胺,导致原网络的破坏。同样,因为硼酸酯和醇之间的反应,苯甲醇的加入也会导致溶解(图 7 (a))。因此,引入含苯胺三聚体的双动态共价键,利用其与多种合成和天然分子或大分子中的相邻羟基反应,有望构建出多刺激响应系统,并应用于药物输送、传感器及智能执行器等领域。

鉴于当前的石油危机,生物质聚氨酯的开发越来越受到关注。香兰素是一种高产的生物质,Zeng 课题组<sup>[47]</sup>利用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体和香兰素衍生物与二硫键反应,接枝9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)基团VDPU,成功制备了具有动态亚胺键和二硫键的阻燃香兰素基聚氨酯。该网络的动态亚胺键能在酸性环境下水解,从而降解其交联结构。在室温下,将VDPU浸入1 mol/L的HCl溶液和四氢呋喃的混合溶液中,VDPU能全部溶解在溶剂中,证明其具有优异的化学降解性。由香兰素衍生的多功能聚氨酯网络可以为可持续聚氨酯设计提供新的思路,并显示出作为“智能”材料的潜在应用。Liu 课题组<sup>[48]</sup>通过引入可生物降解的蓖麻油和PCL,取代石油基资源来制造可生物降解WPU。通过将WPU浸入酶溶液并埋入土壤中,可以将其降解为低分子量的链段。WPU中的氢键在土壤中吸水后断裂,导致其膨胀。附着在WPU上的酶(如水解酶、脱氢酶和氧化酶)会导致CO和PCL链段中的酯键水解。WPU掩埋3个月后,质量损失率达到37%。这种可降解的聚氨酯有助于减轻环境污染,并得到更多的工业应用。柠檬酸盐基聚合物也通常用于制造可生物降解的植入物。在个性化医疗时代,人们期望能够根据临床应用的需要人为地调整柠檬酸盐植入物的降解率。Zhang 课题组<sup>[49]</sup>通过将二硫键(S-S)掺入聚柠檬酸八亚甲基酯(POC)交联网络的骨架中,开发了一种具有人工调节降解速率的新型柠檬酸盐基聚酯弹性体(POCSS)。如图7(b)所示,酯基的水解反应和谷胱甘肽(GSH)通过破坏其交联网络中的S-S可以调节POCSS的降解。在小鼠皮下植入POCSS支架,降解一段时间后可观察到对其周围组织、生理环境平衡等方面无显著负面影响,揭示了POCSS在临床医学具有可生物降解植入物的个体化和精准治疗的巨大潜力。

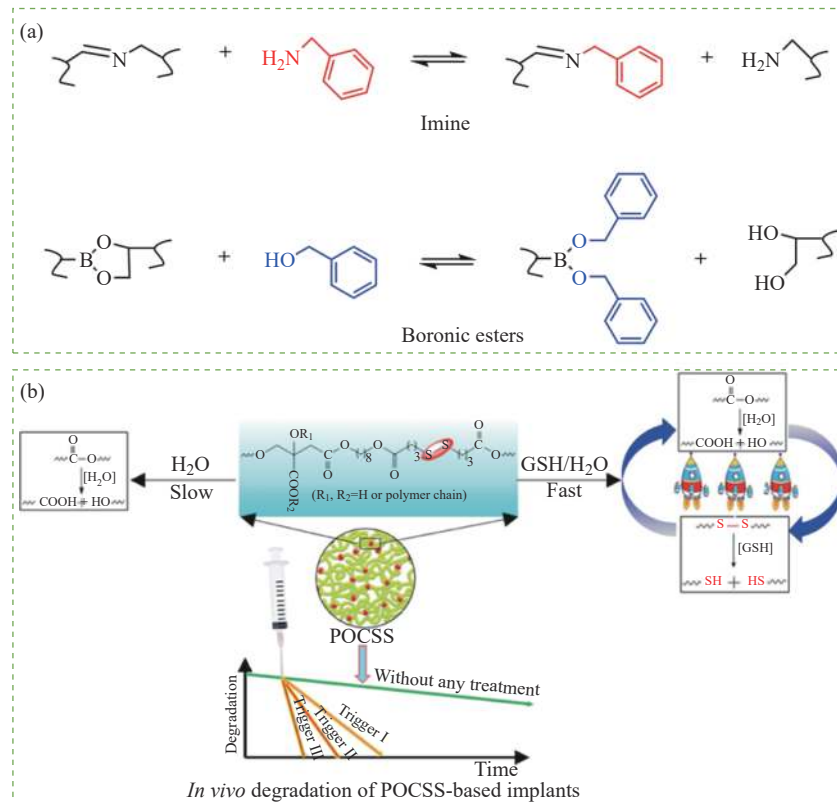


图7 (a) 基于亚胺和硼酸酯的胺、醇和pH响应的演示<sup>[46]</sup>; (b) 酯水解和二硫键裂解图<sup>[49]</sup>

Fig. 7 (a) Demonstration of amine, alcohol, and pH responses based on imine and borate esters<sup>[46]</sup>; (b) Diagram of ester hydrolysis and disulfide bond cleavage<sup>[49]</sup>

### 3 总结和展望

含有酯键、氨基甲酸酯键、亚胺键、碳酸酯键、脲键等其他的一种或多种动态共价键的弹性体因其优异的环境适应性和可降解性被广泛应用于医疗、柔性传感器及可穿戴电子产品等领域。以酯键降解为基础的弹性体因其环境友好、可在碱性环境下迅速降解、可控性强且良好的再生利用效果,被广泛应用到医疗和柔

性传感器等多个领域。然而,这类弹性体仍面临降解速率不均、性能稳定性不足等问题。另一方面,基于氨基甲酸酯键降解的聚氨酯回收方法取得了显著进展,展现了良好的应用前景。通过醇解,利用不同二醇和碱性催化剂,可以有效裂解氨基甲酸酯键生成小分子醇,并用于再生聚氨酯硬质泡沫的制备。该方法潜力巨大,但仍面临选择高效和高选择性反应条件、处理复杂废料结构和副产物对环境的潜在影响、平衡经济可行性和工业化应用需求等挑战。基于亚胺键的弹性体具有独特的降解性和可再加工性,在酸性环境下可迅速降解成小分子,适用于环保的可穿戴电子产品。然而,存在的挑战包括在特定条件下的降解速率控制、弹性体性能的损失以及降解产物对环境的影响等。基于动态键组合的多重键断裂降解方法在聚合物处理中至关重要,通过有序裂解特定化学键(如C—O或C—N键),此方法能高效回收聚合物为单体或低聚物,提升资源利用率和环境友好性,其可控性和预测性使其在工业应用中具有广泛潜力,有助于解决可持续发展中的关键挑战。

研究人员未来亟需深入研究并优化弹性体的可控降解机制与条件,以提升降解效率及产物回收率,寻找更环保且可持续的催化剂或反应条件,实现高效率的弹性体降解。另外,结合材料设计与工程需求,研发具备特定功能及性能的可降解弹性体,推进其在环保可穿戴电子产品等领域的应用。同时,深化跨学科协作,共同应对弹性体废弃物处理及环境污染等挑战,推动循环经济与可持续发展。

#### 参考文献:

- [1] SIM K, RAO Z Y, ERSHAD F, YU C J. Rubbery electronics fully made of stretchable elastomeric electronic materials [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(15): 1902417.
- [2] LUO J, DEMCHUK Z, ZHAO X, SAITO T, TIAN M, SOKOLOV A P, CAO P F. Elastic vitrimers: Beyond thermoplastic and thermoset elastomers [J]. *Matter*, 2022, 5(5): 1391-1422.
- [3] GUOY F, CHEN S, SUN L J, YANG L, ZHANG L Z, LOU J M, YOU Z W. Degradable and fully recyclable dynamic thermoset elastomer for 3D-printed wearable electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(9): 2009799.
- [4] KUNDURU K R, HOGERAT R, GHOSAL K, SHAHEEN-MUALIM M, FARAH S. Renewable polyol-based biodegradable polyesters as greener plastics for industrial applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 459: 141211.
- [5] POST W, SUSAN A, BLAAUW R, MOLENVELD K, KNOOP R J. A review on the potential and limitations of recyclable thermosets for structural applications [J]. *Polymer Reviews*, 2020, 60(2): 359-388.
- [6] HERRERA M, MATUSCHEK G, KETTRUP A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78(2): 323-331.
- [7] 谭智宇, 宋红玮, 沈勇, 李志波. 一步法合成 P4HB 基热塑性聚氨酯弹性体及其性质 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(3): 187-195.  
TAN Z Y, SONG H W, SHEN Y, LI Z B. One step synthesis and properties of P4HB based thermoplastic polyurethane elastomers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37 (3): 187-195.
- [8] XU C, HUANG Y, WU J, TANG L P, HONG Y. Triggerable degradation of polyurethanes for tissue engineering applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(36): 20377-20388.
- [9] SCHÖNE A C, KRATZ K, SCHULZ B, LENDLEIN A. The relevance of hydrophobic segments in multiblock copolyesterurethanes for their enzymatic degradation at the air-water interface [J]. *Polymer*, 2016, 102: 92-98.
- [10] LIN Z, DENG H, HOU Y, LIU X X, XU R J, XIANG H P, PENG Z Q, RONG M Z, ZHANG M Q. Dual-crosslinking side chains with an asymmetric chain structure: A facile pathway to a robust, self-healable, and re-dissolvable polysiloxane elastomer for recyclable flexible devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(20): 11019-11029.
- [11] LIN Z Q, JIN H, DENG H Y, ZU Z J, HUANG H Q, ZHANG L Y, XIANG H P. Robust, self-healable, recyclable and thermally conductive silicone composite as intelligent thermal interface material [J]. *Composite Structures*, 2024, 332: 117932.
- [12] 叶娟, 祖兆基, 林子谦, 向洪平, 章明秋. 本征型自修复聚硅氧烷材料: 从单动态交联网络到多重动态交联网络 [J]. *高分子学报*, 2023, 54(7): 1028-1054.  
YE J, ZU Z J, LIN Z Q, XIANG H P, ZHANG M Q. Intrinsic self-healing polysiloxane materials: From single dynamic crosslinked networks to multiple dynamic crosslinked networks [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2023, 54(7): 1028-1054.
- [13] CHOI C, SELF J L, OKAYAMA Y, LEVI, A E, GERST M, SPEROS J C, HAWKER J C, ALANIZ J R, BATES C M. Light-mediated synthesis and reprocessing of dynamic bottlebrush elastomers under ambient conditions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(26): 9866-9871.
- [14] 彭泽林, 谭佳佳, 张国颖. 还原响应性聚氨酯三嵌段共聚物的合成及应用 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(6): 509-516.

- PENG Z L, TAN J J, ZHANG G Y. The synthesis and application of responsive polyurethane triblock copolymers[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35 (6): 509-516.
- [15] 陈兴幸, 钟倩云, 王淑娟, 吴宥伸, 谭继东. 动态共价键高分子材料的研究进展 [J]. *高分子学报*, 2019, 50(5): 469-484.
- CHEN X X, ZHONG Q Y, WANG S J, WU Y S, TAN J D. Research progress on dynamic covalent bonding polymer materials [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(5): 469-484.
- [16] 叶娟, 林子谦, 李伟健, 向洪平, 容敏智. 自修复有机硅材料的制备策略 [J]. *化学进展*, 2023, 35(1): 135-156.
- YE J, LIN Z Q, LI W J, XIANG H P, RONG M Z. Preparation strategy of self-healing organic silicon materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2023, 35(1): 135-156.
- [17] LEI H, MA Q, WANG Z X, ZHANG D, HUANG X Y, QIN M, MA H B, WANG W, CAO Y. Ester bond: Chemically labile yet mechanically stable [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(17): 16870-16878.
- [18] LAI J H, HUANG H Q, LIN M M, XU Y Q, LI X T, SUN B G. Enzyme catalyzes ester bond synthesis and hydrolysis: The key step for sustainable usage of plastics [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 13: 1113705.
- [19] DAI Z D, JIANG P P, LOU W X, ZHANG P B, BAO Y M, GAO X W, XIA J L, HARYONO A. Preparation of degradable vegetable oil-based waterborne polyurethane with tunable mechanical and thermal properties [J]. *European Polymer Journal*, 2020, 139: 109994.
- [20] MUSGRAVE G M, BISHOP K M, KIM J S, HEINER A C, WANG C. Polyester networks from structurally similar monomers: Recyclable-by-design and upcyclable to photopolymers [J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(25): 2964-2970.
- [21] YANG Z P, ZHANG S F, CHEN Z P, LAI X J, LI H Q, ZENG X R. Self-healing and degradable polycaprolactone-based polyurethane elastomer for flexible stretchable strain sensors[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 6(1): 905-914.
- [22] KANG F F, YANG Y, WANG W P, LI Z B. Preparation of degradable aliphatic polyester elastomers with tunable strength and elasticity via photo-crosslinking [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(3): 918-927.
- [23] KIM H J, HILLMYER M A, ELLISON C J. Enhanced polyester degradation through transesterification with salicylates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(38): 15784-15790.
- [24] WANG H, LIU X, CHRISTIANSEN D E, FATTAHPOUR S, WANG K, SONG H Q, MEHRAEEN S, CHENG G. Thermoplastic polyurethane with controllable degradation and critical anti-fouling properties [J]. *Biomaterials Science*, 2021, 9(4): 1381-1396.
- [25] LI F, XU Z, HU H, KONG Z Y, CHEN C, TIAN Y, ZHANG W W, YING W B, ZHANG R Y, ZHU J. A polyurethane integrating self-healing, anti-aging and controlled degradation for durable and eco-friendly E-skin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128363.
- [26] GU X H, WANG X Y, GUO X Y, LIU S W, LI Q, LIU Y. Study and characterization of regenerated hard foam prepared by polyol hydrolysis of waste polyurethane [J]. *Polymers*, 2023, 15(6): 1445.
- [27] ZAHEDIFAR P, PAZDUR L, VANDE VELDE C M, BILLEN P. Multistage chemical recycling of polyurethanes and dicarbamates: A glycolysis-hydrolysis demonstration [J]. *Sustainability*, 2021, 13(6): 3583.
- [28] YUAN L Y, ZHOU W, SHEN Y, LI Z B. Chemically recyclable polyurethanes based on bio-renewable  $\gamma$ -butyrolactone: From thermoplastics to elastomers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 204: 110116.
- [29] LIU Z, FANG Z, ZHENG N, YANG K X, SUN Z, LI S J, LI W, WU J J, XIE T. Chemical upcycling of commodity thermoset polyurethane foams towards high-performance 3D photo-printing resins [J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(12): 1773-1779.
- [30] ORRILLO A G, ESCALANTE A M, MARTINEZ-AMEZAGA M, CABEZUDO L, FURLAN R L E. Molecular networks in dynamic multilevel systems [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2019, 25(5): 1118-1127.
- [31] YANG Z P, LI H Q, MOU X Y, CHEN Z P, LAI X J, DING J P, ZENG X R. Functional and environmental friendly polyimine elastomer based on the dynamic covalent network for a flexible strain sensor [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(23): 9766-9777.
- [32] SUN Y L, SHENG D K, WU H H, TIAN X X, XIE H P, SHI B R, LIU X D, YANG Y M. Bio-based vitrimer-like polyurethane based on dynamic imine bond with high-strength, reprocessability, rapid-degradability and antibacterial ability [J]. *Polymer*, 2021, 233: 124208.
- [33] ZHAO P, WANG L, XIE L, WANG W, WANG L, ZHANG C, LI L, FENG S. Mechanically strong, autonomous self-healing, and fully recyclable silicone coordination elastomers with unique photoluminescent properties [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(24): 2100519.
- [34] ZHAO J, XU R, LUO G X, WU J, XIA H S. A self-healing, re-moldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(5): 982-989.
- [35] LEI X Y, HUANG Y W, LIANG S, ZHAO X L, LIU L L. Preparation of highly transparent, room-temperature self-healing and recyclable silicon elastomers based on dynamic imine bond and their ion responsive properties [J]. *Materials Letters*, 2020, 268:

- 127598.
- [36] LYU C, ZHAO K, ZHENG J. A highly stretchable self-healing poly (dimethylsiloxane) elastomer with reprocessability and degradability [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(8): 1700686.
- [37] LYU C, WANG J K, LI Z X, ZHAO K F, ZHENG J P. Degradable, reprocessable, self-healing PDMS/CNTs nanocomposite elastomers with high stretchability and toughness based on novel dual-dynamic covalent sacrificial system [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107270.
- [38] WU H T, JIN B Q, WANG H, WU W Q, CAO Z X, WU J R, HUANG G S. A degradable and self-healable vitrimer based on non-isocyanate polyurethane [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 585569.
- [39] ZHANG S P, XU X Q, LIAO S L, PAN Q H, MA X L, WANG Y P. Controllable degradation of polyurethane thermosets with silaketal linkages in response to weak acid [J]. *ACS Macro Letters*, 2022, 11(7): 868-874.
- [40] HONG S J, PARK N, JU S, LEE A, SHIN Y, KIM J S, UM M K, YI J W, CHAE H G, PARK T. Molecular degradation mechanism of segmented polyurethane and life prediction through accelerated aging test [J]. *Polymer Testing*, 2023, 124: 108086.
- [41] WANG Y Q, SONG H Y, GE H, WANG J W, WANG Y X, JIA S Y, DENG T S, HOU X L. Controllable degradation of polyurethane elastomer via selective cleavage of C—O and C—N bonds [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176: 873-879.
- [42] OLAZABAL I, GONZÁLEZ A, VALLEJOS S, RIVILLA I, JEHANNO C, SARDON H. Upgrading polyurethanes into functional ureas through the asymmetric chemical deconstruction of carbamates [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 11(1): 332-342.
- [43] LIU L, ZHU Z, WU Y. Depolymerization kinetics for thermoplastic polyurethane elastomer degradation in subcritical methanol [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 140: 126-135.
- [44] LUO H H, LIU Y, RUJ B, SUN L Y, WANG J C, HE Y J. Preparation of degradable castor oil-based waterborne polyurethane with tannic acid as crosslinking agent and its application on leather surface coating [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2022, 27(1): 52-70.
- [45] NELLEPALLI P, PATEL T, OH J K. Dynamic covalent polyurethane network materials: Synthesis and self-healability [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(20): 2100391.
- [46] LIU Z Y, MA Y W, ZHANG Z R, SHI Z X, GAO J G. Rapid stress relaxation, multistimuli-responsive elastomer based on dual-dynamic covalent bonds and aniline trimer [J]. *Langmuir*, 2022, 38(16): 4812-4819.
- [47] HU C Y, LI J W, PAN X J, ZENG Y N. Intrinsically flame-retardant vanillin-based PU networks with self-healing and reprocessing performances [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 200: 116828.
- [48] SUN C F, BU X Y, YANG T T, QIAO C D, JI X X, TAO F R, GAI L G, LIU L B. Degradable waterborne polyurethane with flame retardancy and high mechanical strength via synergy of hydrogen bonds [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(7): 5360-5369.
- [49] WAN L, LU L L, LIANG X J, LIU Z C, HUANG X X, DU R C, LOU Q, XU Q, ZHANG Q H, JIA X D. Citrate-based polyester elastomer with artificially regulatable degradation rate on demand [J]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(9): 4123-4137.

(责任编辑: 刘亚萍)