

· 综述 ·

动态共价交联通用合成橡胶

郝心玥 王婕 于冰* 田明* 曹鹏飞*

(北京化工大学材料科学与工程学院 有机无机复合材料国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 动态交联通用合成橡胶作为一种新兴的高性能材料,可以有效解决传统热固性橡胶优异力学性能、高稳定性与热塑性橡胶易加工、可回收难以兼顾的矛盾.本综述系统梳理了动态共价网络(DCNs)的核心化学机理,对多种动态键进行了归纳,深入辨析了解离型与缔合型交换机制的本质区别、相互转化及其对材料宏观流变行为的影响.随后,重点论述了对于不同化学结构通用合成橡胶针对性设计的动态交联策略与功能化实例.最后,剖析了动态交联通用合成橡胶在工业化连续加工方面所面临的挑战与创新解决方案.本综述旨在构建“化学机理—材料设计—加工应用”的完整闭环,为开发下一代高性能、多功能、可持续的合成橡胶提供依据与参考.

关键词 动态共价网络, 通用合成橡胶, 可回收性, 连续加工

引用: 郝心玥, 王婕, 于冰, 田明, 曹鹏飞. 动态共价交联通用合成橡胶. 高分子学报, 2025, 56(12), 2218–2245

Citation: Hao, X. Y.; Wang, J.; Yu, B.; Tian, M.; Cao, P. F. Dynamic covalent crosslinked general synthetic rubber. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(12), 2218–2245

通用合成橡胶具有优异的力学弹性、电绝缘性及耐候性,由于其性能与天然橡胶相近甚至更优,通用合成橡胶可以部分或者完全替代天然橡胶的使用,在航空工业、汽车工业、工程结构件、日常用品等领域具有极其广泛的应用^[1,2].中国是世界上最大的合成橡胶生产与消费国之一,根据中国海关总署的数据统计,2024年我国合成橡胶的进口量合计达到145.22万吨,同比增长11.93%,出口量达到102.04万吨,同比增长21.84%^[3,4].通用合成橡胶市场的持续增长伴随着对其基础性能和可持续性能要求的不断提高,对合成橡胶的回收利用和重复加工的需求也极大促进着研究领域对动态交联通用合成橡胶的探索.

大多数通用合成橡胶通过不可逆的化学交联(如硫磺硫化或与过氧化物反应)成为热固性橡胶,稳定的三维网络结构赋予其优异力学性能和热/化学稳定性的同时,也限制了废弃热固性橡

胶回收利用和再次加工的能力^[5~7],造成严重的资源浪费和环境污染.同时,其难以熔融的特性也使得大部分合成橡胶的加工方式有限,目前仍以模压、压延为主,难以实现高度复杂和高度精密制品的成型,同时也使其不能像塑料进行连续性加工,且需要硫化等工序,能耗相对较高^[8].

另一种常见的合成橡胶为热塑性橡胶,这类材料结合了热塑性塑料的加工性和传统橡胶的弹性,通常可分为嵌段共聚型和橡塑共混型,由物理交联为主的网络结构组成,聚合物链之间不发生化学反应,具有较好的高温热塑性^[9~11].然而,由于物理交联结构极易被破坏,热塑性橡胶的耐高温性能、耐溶剂性能较差,在持续应力作用下更容易发生永久形变,应用场景往往因此受到限制,还无法完全替代现有热固性橡胶的应用领域^[6].

为了将热塑性橡胶的灵活回收性与热固性橡

高分子复合材料与自修复材料专辑; 2025-08-31 收稿, 2025-10-09 录用, 2025-12-01 网络出版.

* 通信联系人, E-mail: yubing@mail.buct.edu.cn; tianm@mail.buct.edu.cn; caopf@buct.edu.cn

doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2025.25227; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7489

胶的优异性能相结合, 动态共价交联橡胶应运而生. 这类橡胶由动态共价键构建的动态共价网络(dynamic covalent networks, DCNs)构成, 其网络结构可以通过动态键的反应进行重排, 从而赋予材料独特的性能^[12-14]. 动态共价交联橡胶由可逆化学交联代替永久化学交联, 赋予了传统橡胶材料全新的特性, 超越了传统热固性与热塑性二元划分的局限(图1). 在特定条件下, 网络结构可以解离重组, 实现重新加工和回收利用, 有效解决了传统热固性橡胶的废弃问题; 且在服役温度下, 动态共价交联橡胶能够保持与传统橡胶类似的优良力学强度、回弹性和耐溶剂性. 动态共价交联方案为通用合成橡胶的发展开辟了新的方向, 有望制备兼具高性能、易加工和环境友好等特性的新一代实用性通用合成橡胶, 在制备绿色汽车零件、智能穿戴材料、3D 打印制品等新兴领域具有极大潜力.

1 动态共价网络

对于动态共价交联网络, 其特殊性能的关键核心在于网络结构中的动态共价键类型, 根据动态键交换机制的差异, DCNs 可以分为解离型

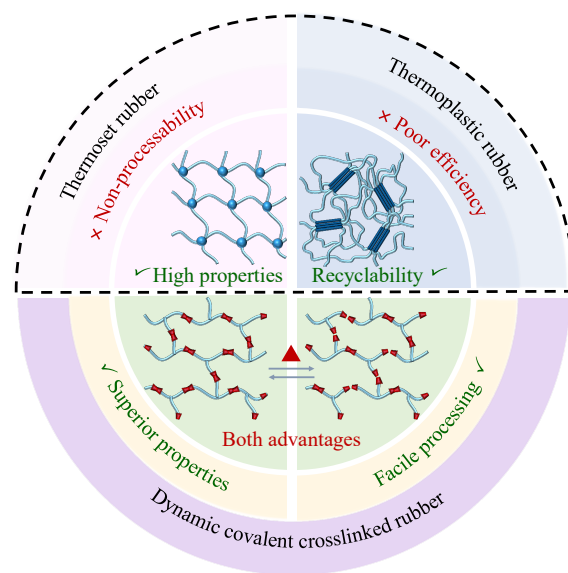


Fig. 1 Comparison of thermosetting rubber, thermoplastic rubber and dynamic covalent crosslinked rubber.

(dissociative)和缔合型(associative)网络(图2)^[15,16]. 解离型动态共价网络(diss-DCNs)在重排过程中, 化学键先发生断裂形成活性解离态, 在这一过程中, 网络的交联密度减小, 材料黏度显著下降, 在外界刺激消失后, 解离态重新结合形成新的化学键^[17]. 缔合型动态共价网络(asso-DCNs)在受到

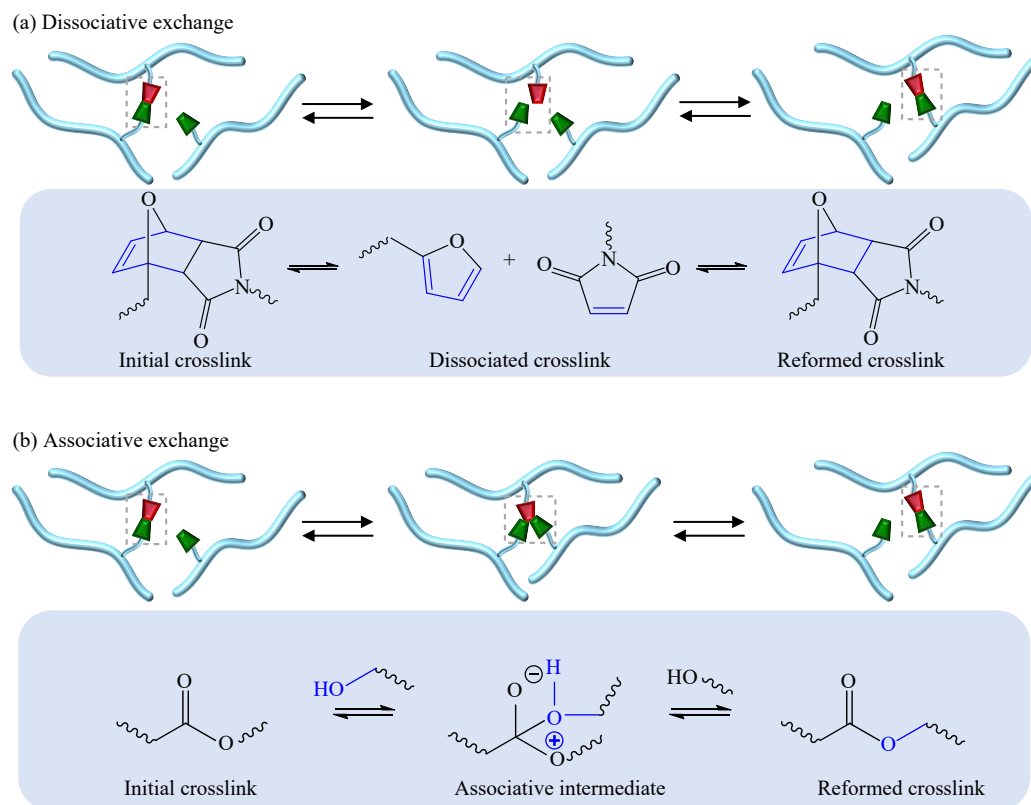


Fig. 2 Depiction of dissociative and associative bond exchange pathways for dynamic covalent networks.

刺激时,旧键的断裂和新键的结合同时发生^[18],随着刺激程度的增加,新旧键交替的过程加快,聚合物黏度均匀下降,交联密度几乎不变^[19].常见的解离型动态键有Diels-Alder反应、受阻脲键等,常见缔合型动态键有二硫键、动态酯交换

等.本综述从动态键的不同类型出发,按照其动态反应过程中断裂的化学键类型对多种动态键的动态反应机理、反应条件、活化能(多数文章利用应力松弛方法得出表观活化能(E_{app}))进行了再次归纳(表1).

Table 1 Comparison of dynamic covalent bonding properties.

Dynamic bond types	Dynamic covalent bonds	Dynamic mechanisms	Activation condition	Activation temperature (°C)	Activation energy (kJ/mol)	Limitation	Ref.
Reversible cyclization reaction	Diels-Alder	Dissociative	Thermal, no catalytic	60–150	30–60	Double bond side reaction	[20–31]
	Photoinduced ring elimination	Dissociative	Specific wavelength light	–	–	UV-induced main chain degradation	[32–36]
Covalent bond of the same element	Hindrance C–C bond	Dissociative	Thermal, no catalytic	100–200	30–150	Poor high temperature stability and creep resistance	[39,40]
	Selenium bond	Dissociative	Thermal, light	80–140	170–190	Poor high temperature stability and creep resistance	[41–47]
	Olefin metathesis	Associative	Thermal, carbene catalytic	About 150	110	Catalyst affects material stability	[52–56]
	Disulfide bond	Associative	Thermal, no catalytic	30–60	20–250	High temperature oxidation or C–S side reaction	[57–61, 63–69]
		Dissociative	Thermal, special structure	About 80	–		[66,70]
C–N bond rearrangement	Hindered urea bond	Dissociative	Thermal, no catalytic	60–130	30–130	–NCO side reaction	[71–77]
	1,2,3-Triazole salt	Dissociative	Thermal, no catalytic	130–200	140–160	Main chain degradation caused by harsh conditions	[78–80]
	Amide linkage	Dissociative	Thermal, metal/acid/base catalytic	100–200	110–200	Main chain degradation caused by harsh conditions	[82–85]
	Imine bond	Associative	Thermal, no catalytic	60–16	20–80	Poor stability in humid environment	[86–91]
		Dissociative	Thermal, H ₂ O	About 30	–		[87]
X–O bond exchange	Ester exchange	Associative	Thermal, metal/acid/base catalytic	150–200	80–130	Catalyst affects material stability	[92–96]
	Siloxane exchange	Associative	Thermal, acid/base catalytic	160–250	40–120	Catalyst affects material stability	[96–101]
	Carbamate	Dissociative	Thermal, no catalytic	75–200	20–130	–NCO side reaction	[102–119]
		Associative	Thermal, –OH	100–170	100–190		[102, 120]
	Boronic acid esters	Associative	Thermal, no catalytic	30–200	10–150	Poor stability in humid environment	[121–126]
		Dissociative	Thermal, H ₂ O	About 30	–		[125–128]

1.1 可逆环化反应

首先是基于可逆环化反应的动态反应, 这一类反应的共同特征是通过形成或断开一个环状结构来控制交联点的连接与断裂, 以解离型交换为主(图3). 最典型的环状动态反应为Diels-Alder (DA)反应, 自2002年Wudl等提出了通过DA反应构建的具有良好自修复性能的环氧树脂这一极具里程碑意义的工作以来, Diels-Alder反应就被广泛应用于各种不同基体动态网络的设计当中^[20-31]. DA反应是由共轭二烯和亲二烯体发生的环加成反应, 具有条件温和、快速、无需催化、不产生有害的副产物等优点, 且DA键可逆性好, 可以通过简单的热刺激触发逆反应r-DA反应发生, 实现动态键的解离^[20,25]. 根据二烯与亲二烯体结构的不同, r-DA反应的热触发温度范围约为60~150 °C, 活化能范围约30~60 kJ/mol^[20,21,30], 在一些特殊设计中, r-DA反应可以在机械作用、光甚至室温下触发^[31], 常用于聚氨酯(PU)、天然橡胶(NR)、聚苯乙烯(PS)等动态共价网络的构建. 然而, 在r-DA反应需要的高温条件下, 亲二烯体尤其是马来酰亚胺结构中的双键易发生不可逆的自由基副反应, 形成永久交联点, 严重影响材料多次加工后的性能.

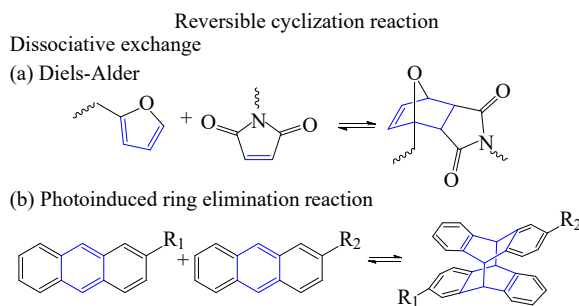


Fig. 3 Dynamic reaction mechanisms of the Diels-Alder reaction and photoluminescent ring elimination reaction.

除DA反应外, 当动态共价网络中存在某些光敏基团时, 可逆环化反应也可以发生. 在特定波长的光照下, 光敏基团能够环加成, 生成分子间的环状交联点, 而当体系处于另一波长的光照或加热条件时, 环状交联点会发生环消除反应, 恢复到最初的结构, 实现交联点的断裂, 最终实现聚合物网络的动态回收^[32-35]. 常见的光致环加成/环消除反应体系有 $2\pi+2\pi$ 类型的香豆素基团和 $4\pi+4\pi$ 类型的蒹基团等, 香豆素基团在300 nm以上的紫外光照射下会发生环加成,

在较短波长紫外光照射后实现环消除; 蒹基团在365 nm紫外光照射下会发生环加成生成二聚体, 在加热或者300 nm以下波长的紫外光照射下解聚^[32]. 这类反应不需要催化剂催化, 在简单的光热触发下就可以进行, 根据光穿透深度的不同, 甚至可以设计制备得到具有特殊Janus结构的材料^[36]. 然而, 许多光致环消除反应需要高能量的短波紫外光, 这种光在聚合物基体中的穿透深度极浅, 使该设计大多被局限于透明薄膜或材料表面的应用, 难以用于大块材料的回收. 此外, 长时间的紫外照射也可能使聚合物分子链发生破坏, 影响材料性能.

1.2 同元素共价键

在特殊的分子设计下, 一些常被认为自身较为稳定、具有较高键能的同元素共价键也能表现出较高的动态可逆性如C—C、S—S、Se—Se键等, 其中, 位阻C—C键、Se—Se键为解离型动态交换, 烯烃复分解反应为缔合型动态交换, S—S键则存在2种交换方式(图4).

1.2.1 解离型同元素共价键

首先是解离型交换, 在具有较大位阻的结构中, 被拉长的C—C键能够解离生成2个碳自由基, 实现聚合物网络的解离. 对于常规的C—C键, 键解离能较高, 乙烷中C—C键的解离活化能约370 kJ/mol, 具有极高的稳定性^[37,38], 而对于位阻C—C键, 由于极大的位阻效应, 断键所需的键解离能较低, 约为30~150 kJ/mol, 因此能够在一定的加工温度下(100~200 °C)实现C—C键的断裂且无需催化剂催化^[39,40].

硒元素在元素周期表中与硫元素为同族元素, 生成的二硒键能够表现出与二硫键相似的动态特性^[41-47]. 与二硫键不同的是, 由于具有更低的键能, 二硒键的动态反应条件比二硫键的更加温和^[48], 且以自由基反应为主. 在光热刺激下, 二硒键能够解离生成2个硒自由基, 刺激消失后, 二硒键又能重新生成. 作用在不同类型的聚合物网络中时, 二硒键解离活化能数值有所不同, 约为170~190 kJ/mol, 活化温度80~140 °C, 而在同样的基体中, 二硒键网络的活化能比二硫键网络低大约14 kJ/mol^[43], 较低的活化能使二硒键的解离交换在光诱导或热引发下均可以进行且过程无需催化剂^[41,42], 已应用到多种聚合物体系, 尤其是环氧树脂当中. 这一类别的动态化学

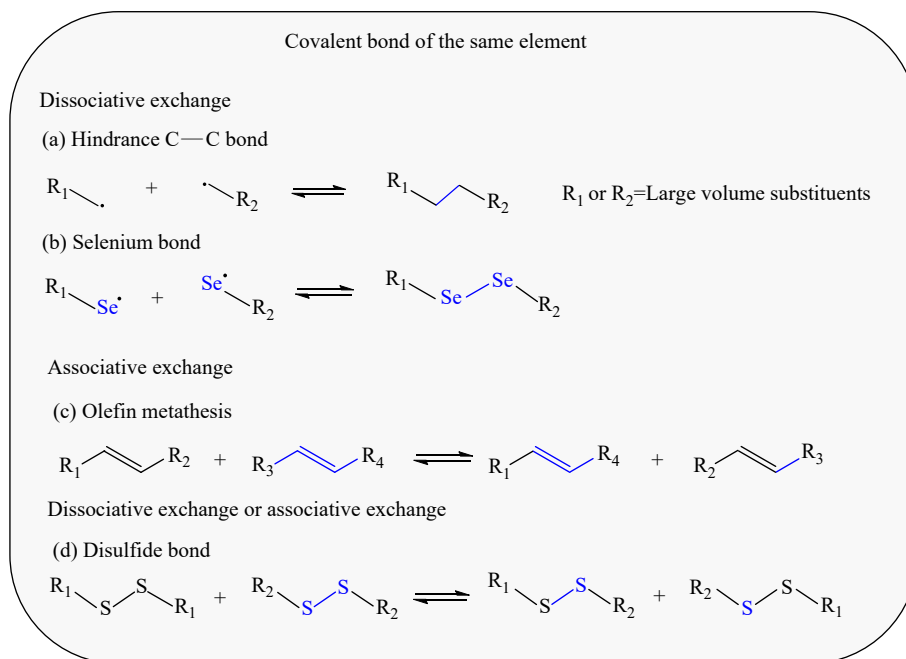


Fig. 4 Dynamic reaction mechanisms of the hindrance C—C bond, Selenium bond, olefin metathesis reaction and disulfide bonds.

反应完美的诠释了动态性和稳定性之间的矛盾关系,为了使原本稳定的共价键具有动态性,结构设计中会引入新的软肋,无论是位阻效应的加入还是较弱的 Se—Se 键选择,本质上都降低了化学键的原本键能,在赋予材料高温下可重复加工性的同时,也削弱了材料在使用过程中的高温稳定性和抗蠕变性能等。

1.2.2 缔合型同元素共价键

烯烃复分解反应是在金属卡宾催化下实现碳-碳双键(C=C)断裂重组的反应,有别于杂原子键的动态反应,这一反应实现了具有极高键能的碳碳键的动态交换,具有重大的实用和启发意义^[49-51]。在交换反应过程中,卡宾催化剂会与 C=C 发生环加成反应,生成含有金属原子的不稳定四元环中间体,当该中间体发生可逆的环消除反应时,即可生成新的 C=C 和金属卡宾,实现键交换^[52-55]。由于该反应十分依赖催化剂作用,因此催化剂的种类、含量会对交换反应活性产生巨大的影响,活化能约为 110 kJ/mol,交换温度约 150 °C^[53,56]。含有较多 C=C 的不饱和橡胶均可使用烯烃复分解的方式进行动态共价网络的重组。

1.2.3 两种交换方式的同元素共价键

二硫键交换反应是最早开始探究的动态键之

一,在不同条件下, S—S 键能够表现出解离型和缔合型两种交换方式。由于二硫键键能低于 C—C 键,在橡胶体系中,二硫键常作为牺牲键,在应力作用下断裂起到耗散能量的作用,实现材料性能的增强,且由于二硫键温和的键交换条件,断裂的同时也伴随着自身的不断交换,可以实现室温下的自修复,最终使材料更加坚韧且耐疲劳,常用于聚氨酯、硅橡胶、NR、丁苯橡胶(SBR)等动态共价网络中^[57-62]。对于不同结构的二硫键,其交换反应活性差异较大,一般情况下,芳香族二硫键反应活化能较低,且随苯环取代基的不同反应温度也有所差异,大多数在较低温度下即可发生交换(室温-60 °C),对于脂肪族二硫键,往往需要通过加热引发动态交换(60 °C 以上)^[63],而通过添加过渡金属等催化剂的方法也可以有效降低活化能,根据结构与环境的不同,二硫键的活化能范围可达 20~250 kJ/mol^[64-69]。大多数含有二硫键的动态共价网络在加工过程中网络交联密度基本不变,符合缔合型动态共价网络的特点。然而,在一些特殊结构的二硫键体系中,二硫键也可能表现为生成 2 个硫自由基的解离过程^[70],对于 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-磺酰胺(TEMPS),磺酰胺结构能增强自由基的稳定性,在 80 °C 以上,动态反应过程即由二硫键解离为

硫自由基为主导,符合解离型动态共价网络特点^[66,70]. 尽管二硫键的探究十分深入,但二硫键在加热交换过程中易发生多种副反应,尤其是在橡胶基体中,在高温加工时,氧气的存在可能导致二硫键的氧化,而橡胶聚合物链上的不饱和键易与二硫键反应生成稳定的C—S永久交联,对回收加工性能产生一定的负面影响,因此,动态二硫键的实际应用还存在一定的问题,对加工环境有着一定的要求.

1.3 C—N键重排

C—N键重排类别的化学键种类较多,反应性和稳定性差异也较大,解离型C—N动态反应有受阻脲键、1,2,3-三唑盐交联和酰胺交换,而动态亚胺键存在解离与缔合2种交换机理(图5).

1.3.1 解离型C—N键重排

当取代基存在空间位阻时,原先不具备可逆特性的共价键也可以发生解离反应,受阻脲键的动态性能就来自于此,含有大位阻取代基的脲键或硫脲键在加热条件下能够活化生成异氰酸酯或异硫氰酸酯与胺组分,因为取代基较大的位阻效应,解离过程无需催化剂即可发生^[71~77]. 根据位阻基团的不同和受阻脲或受阻硫脲基团在体系中含量的不同,受阻脲解离的活化能范围为30~130 kJ/mol,动态反应的温度为

60~130 °C^[73,74,76,77],受阻硫脲解离活化能约为60~120 kJ/mol,解离温度范围为130~150 °C^[75],常用于PU,聚脲氨酯(PUU)等动态共价网络的制备. 受阻脲键的设计核心在于平衡位阻效应带来的动态特性及键稳定性,过大的位阻虽然能够有效降低动态解离温度,但也会阻碍正向反应的进行,导致交联反应不完全,从而影响材料的初始性能. 此外,在动态反应过程中,解离产生的异氰酸酯活性极高,易与体系中存在的水分发生不可逆副反应,影响材料多次回收后的性能.

1,2,3-三唑是由叠氮化物和炔烃通过环加成反应形成的,通常结构十分稳定,然而当1,2,3-三唑被*N*-烷基化形成1,2,3-三唑盐后,*N*-烷基键在加热条件下即可解离实现动态可逆^[78~80]. 聚(1,2,3-三唑盐)网络在宏观上可能表现出与缔合型动态共价网络类似的符合Arrhenius方程的流变行为,但从化学键的交换本质分析,1,2,3-三唑盐中*N*-烷基键的可逆断裂和重新结合是典型的解离型动态机制. 1,2,3-三唑盐的解离反应活化能较高,约为140~160 kJ/mol,需要在较高温度(130~200 °C)下才能实现动态键的解离^[79],这也意味着材料可以在更广的温度范围正常工作,实现更强的高温性能稳定性.

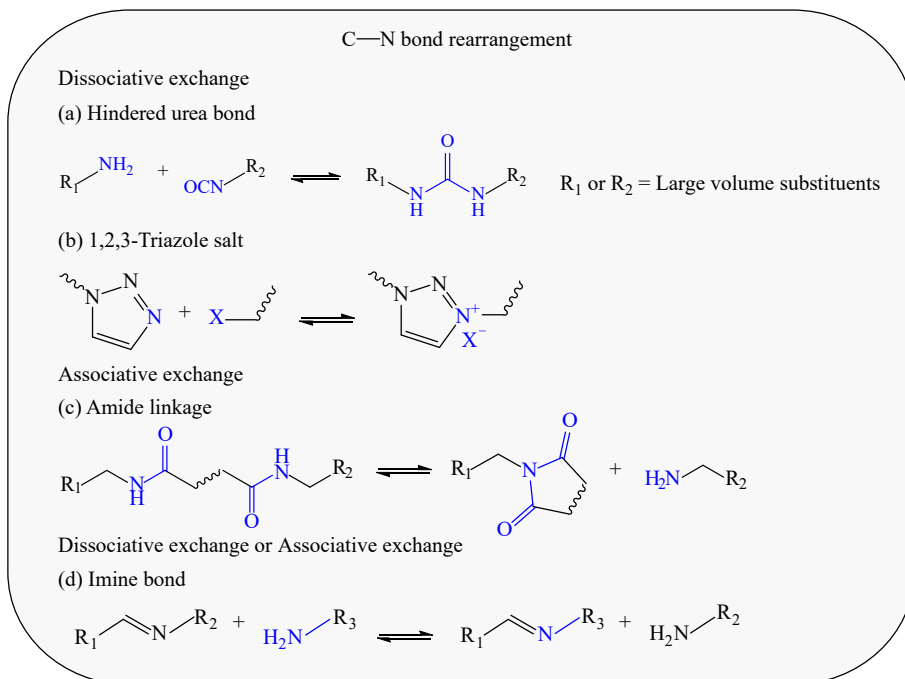


Fig. 5 Dynamic reaction mechanisms of hindered urea bond, 1,2,3-triazole salt, amide linkage, and imine bond.

酰胺键由于优异的化学稳定性和极强的氢键作用,广泛应用于尼龙、聚酰胺等材料中,针对稳定性极强的化学键的动态性探究对制备高性能的可回收材料具有十分重要的意义^[81].与亚胺交换类似,酰胺键可以与游离的胺或酰胺键自身发生交换反应,由于酰胺键极强的稳定性,酰胺交换需要在极高的温度和过渡金属、强酸、强碱或内催化等作用下进行^[82-85],在不同结构的自催化作用下,活化能范围可达110~200 kJ/mol^[85],动态反应温度约100~200 °C.酰胺交换反应可用在聚酰胺、聚芳香酰胺等聚合物基体中.对于橡胶基体,由于酰胺键交换极端的活化条件易造成橡胶主链的破坏,因此并不十分适用.

1.3.2 两种交换方式的C—N键重排

亚胺键由胺基和醛或酮反应得到,体系中游离的伯胺会进攻亚胺键发生转亚胺化反应,两个亚胺键之间也可能会发生复分解反应,为聚合物网络提供良好的动态性^[86-91].亚胺键交换的活化能范围约为20~80 kJ/mol,交换温度在60~160 °C,酸碱或过量的胺可以催化这一交换反应的发生,对反应温度产生影响^[88,90,91].由于亚胺键的形成条件温和且反应效率较高,其动态交换可由多种条件进行调控,因此亚胺交换反应也广泛应用于多种水凝胶和聚硅氧烷(PDMS)、PU弹性体的制备.当有水分存在且在酸碱环境中

时,亚胺键会被水解生成最初的胺基和醛或酮,当此类反应发生时,亚胺键的动态性则由解离型机理为主导^[87],亚胺键的水解反应活化能温度较低,在酸碱条件下室温即可发生,因此,在亚胺键动态共价网络中,要特别注意水解对材料性能的影响.亚胺键这种对环境敏感的特性使其具有更加智能的调控空间,通过改变体系的pH或者水分含量,就能主动切换宏观的流变行为,为材料的加工应用提供了更多可能.

1.4 X—O键交换

基于X—O键交换的动态化学反应(X = C、B、Si)是应用最广的缩合型动态共价键类别,该过程往往通过缩合型的过渡态进行,构筑了缩合型动态共价网络的基石,可以分为酯交换反应、硅氧烷交换、动态氨基甲酸酯和硼酸酯,其中,动态氨基甲酸酯、硼酸酯在特定条件下还可以以解离型交换机理进行反应(图6).

1.4.1 缩合型X—O键交换

酯交换反应是缩合型动态共价网络最典型的动态键之一,可以发生在酯基和羟基之间,也可以发生在2个酯基之间.酯交换反应一般由高温引发,温度范围约150~200 °C,活化能约为80~130 kJ/mol,强酸、强碱或金属盐等催化剂能够有效降低酯交换反应活化能从而降低反应温度^[92-94].在近期的研究中,通过结构设计利用邻

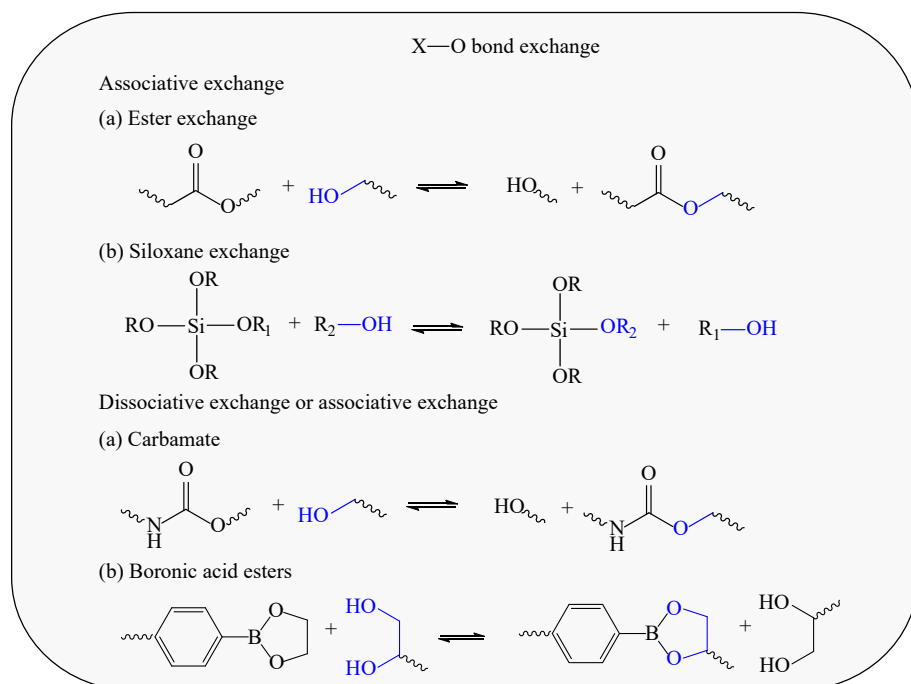


Fig. 6 Dynamic reaction mechanisms of ester exchange, siloxane exchange, carbamate and boronic acid esters.

位基团效应加速反应的内催化体系研究也逐渐深入^[93]. 由于酯基和羟基在聚合物体系中十分常见, 且酯交换反应的热稳定性较好, 因此常用于聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯等体系中^[95,96].

Si—O 键是构成 PDMS 的基本单元, 通常, Si—O 键具有极高的键能(约 535 kJ/mol), 赋予了 PDMS 优异的热稳定性, 然而, 当某些特定的催化条件如强酸^[97]、强碱^[96,98]、金属络合物、氟离子^[99]甚至内催化^[100,101]等条件存在时, Si—O 键也能够一定温度下实现交换反应, 交换反应活化能约 40~120 kJ/mol, 反应温度为 160~250 °C, 且交换过程中网络的交联密度保持恒定, 这种内催化动态硅氧烷键有望用于不同高分子主链动态共价网络的制备.

1.4.2 两种交换方式的 X—O 键交换

聚氨酯中的氨基甲酸酯键在特定条件下会发生转氨基甲酰化反应, 并在特定条件下裂解生成异氰酸酯和羟基. 最初, 这一反应主要被用于解释高温下聚氨酯材料的应力衰减问题, 近年来, 随着可持续要求的不断增加, 这一反应也逐渐应用于动态共价交联网络的设计中. 对于常规的氨基甲酸酯键, 转氨基甲酰化反应的活化能较高, 约为 100~150 kJ/mol, 不利于解离反应的发生, 往往需要有机酸的催化才能进行^[102~105], 而对于含有特殊结构的氨基甲酸酯如脞代^[106~112]、酚代^[113~118]氨基甲酸酯键, 解离反应则更加容易发生. 脞代氨基甲酸酯的解离温度约为 100~120 °C, 解离的活化能约为 90~130 kJ/mol^[107,110]. 酚类化合物作为异氰酸酯的封端剂, 可以与之形成热不稳定的氨基甲酸酯键, 通常用于异氰酸酯的保护^[119], 也可以用于动态共价交联网络的制备. 在加热条件下, 酚代氨基甲酸酯可以解离生成游离的酚和异氰酸酯, 通过增加酚上的吸电子取代基, 解离反应更易发生, 解离温度进一步降低, 解离温度约为 75~200 °C, 活化能范围 20~75 kJ/mol^[113~115,118]. 在一些应用中, 当羟基、胺基过量时, 转氨基甲酰化反应可以通过逐步的加成-消除过程进行, 过量的醇或胺直接进攻氨基甲酸酯, 形成一个四面体中间体, 随后旧键断裂, 形成新的交联点, 交换反应温度 100~170 °C, 反应活化能约为 100~190 kJ/mol, 符合缩合型动态共价键的反应机理^[102,120].

硼酸酯键是由硼酸及其衍生物与醇缩合而

成的具有强可逆性的动态共价键, 在不同的环境下, 硼酸酯键能够表现出不同的动态机理. 当体系中不存在水分时, 硼酸酯的动态反应以缩合型的交换反应为主, 交换反应可以是与体系中游离的羟基之间的酯交换反应或是与其他的硼酸酯键进行的复分解反应, 在这 2 种过程中, 会生成一个或多个中心的中间过渡态, 不存在键解离态, 聚合物网络的交联密度基本保持不变^[121~126]. 缩合型硼酸酯交换反应活性的探究已经十分深入, 硼酸酯结构、基体类型、催化剂等均会对交换反应产生影响. 对于复分解反应, 六元环硼酸酯的活化能约 23.6 kJ/mol, 五元环硼酸酯则为 15.9 kJ/mol, 不同基体的硼酸酯动态共价交联网络活化能差异也可由不到 10 kJ/mol 到 150 kJ/mol^[121~123,126]. 对于一些活化能较低的体系, 交换反应温度可由室温到 120 °C, 而对于活化能较高的体系如使用 N—B 配位键稳定的硼酸酯网络, 交换反应温度则会达到 150~200 °C. 缩合型硼酸酯交换已被成功应用于 SBR、PDMS 等弹性体体系中. 与动态氨基甲酸酯类似, 硼酸酯键也存在缩合型与解离型 2 种交换方式, 当有水分或者过量羟基存在时, 硼酸酯会发生水解, 重新生成硼酸与醇类, 当刺激消失后, 又重新生成新的硼酸酯键^[125~128], 以解离型机理实现动态反应可实现挤出加工等连续加工方式, 应对多种不同使用场景的要求, 已广泛应用于药物载体水凝胶、室温自修复材料、可生物降解材料等.

2 动态共价交联通用合成橡胶

基于通用合成橡胶的动态共价交联是实现常温下与传统硫化橡胶相当的弹性、高温下具备热塑性塑料的可加工、重复利用特性的一条非常有效的途径. 热可逆交联橡胶在常温下橡胶分子链通过动态共价键产生交联, 高温下可发生解交联, 使材料不需要依赖于塑料的连续相即可实现高温的可热塑性加工, 只要交联密度达到传统的硫化橡胶、解交联的温度远高于产品的使用温度, 即可以实现与传统硫化橡胶相当的弹性和物理性能^[129~132]. 而构造动态共价交联通用合成橡胶体系, 核心在于通过化学手段将动态共价键引入到橡胶网络中, 根据不同种类通用合成橡胶不同的化学结构(如主链饱和度、极性、以及是否含有活性基团), 动态共价交联引入的策略也会

有所差异^[8,133]. 因此, 我们将通用合成橡胶按照主链饱和度及分子极性进行分类, 分别探讨不同结构橡胶分子的动态共价交联特点(表2).

2.1 不饱和橡胶

首先是不饱和橡胶, 对于 SBR、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)、丁腈橡胶(NBR)、氯丁橡胶(CR)这一类主链或者侧链上含有 C=C 双键的橡胶体系, 这些双键既为传统硫化交联提供便利, 也可以为动态共价交联所需的化学改性提供反应位点.

在不饱和橡胶中, 极性较小的不饱和橡胶如 SBR、BR 和 IR, 其产量最大, 应用最广, 在工业制品中具有举足轻重的地位^[134~137], 随着可持续发展需求的不断提高, 制备可回收的绿色轮胎、可自修复的密封件、可便捷定制化的鞋底和可焊接加工的胶管等均是极性不饱和橡胶材料可持续发展的重要目标^[138]. 然而, 这一类橡胶分子链均以 C—C、C=C 和 C—H 键构成, 缺乏易于直接反应的羟基、羧基或胺基等活性官能团, 因此, 对于不饱和和非极性橡胶的动态共价交联设计来说, 最关键的一步即对橡胶材料进行官能化

改性, 引入动态交联反应所需位点. 基于不饱和和非极性橡胶中的大量双键, 最常见的改性方法有环氧化、马来酸酐接枝、羧基化、胺基化等^[139~144]. 环氧化改性通常使用过氧化物作为氧化剂, 将 C=C 转化为环氧基团; 马来酸酐(MAH)在溶液或熔融状态下可以与双键发生反应, 或在引发剂作用下, 通过自由基反应实现接枝, 酸酐基团可进一步水解, 即可得到羧基化的改性分子; 此外, 通过硫烯点击等手段将巯基乙胺或巯基丙胺接枝到橡胶分子链上, 也可以实现传统合成橡胶的胺基化改性. 官能化改性后, 基于 SBR^[145~148]、BR^[149,150]、IR^[151~153]的多种动态共价交联体系均可以有效实施^[145~153]. Guo 等^[154]通过多相网络设计将 SBR 进行动态共价交联, 将高交联 SBR 颗粒与低交联 SBR 基体共混, 利用不均匀的应力分布加速了弹性体网络的松弛过程, 实现了动态共价交联 SBR 的动态连续加工(图 7(a)); Bai 等^[155]制备了以亚胺键和二硫键为交联点的双重动态共价交联聚丁二烯橡胶, 通过两者的协同作用, 实现了材料的溶剂回收、热压回收及加热自增强性能, 为开发更智能、功能更

Table 2 Summary of dynamic covalent crosslinking general synthetic rubber.

Rubber	Structural characteristics	Modification method	Dynamic bonds	Applications	Challenges	Ref.
SBR	Unsaturated nonpolar	Epoxidation, maleic anhydride grafting	Ester exchange, imine bonds, disulfide bonds, Diels-Alder	Green tires, self-repairing seals, easily customizable shoe soles, hoses that can be “welded” together	Durability of dynamic bonds in high-performance tire applications, compatibility of nonpolar substrates with polar dynamic units, precise control of synthesis cost, and scale-up production	[145–153]
BR		End-group functionalization, mercaptoene clicks	Boronic esters, imine bonds, disulfide bonds, Diels-Alder			
IR		Epoxidation, end-group aldolization	Imine bonds, ester exchange, disulfide bonds			
NBR	Unsaturated polarity	Double bond modification	Alkoxyamine	Microdamage dynamic exchange fluorescent materials	Effect of solvent-resistant refractory modification, polarity and reactivity on dynamic bond selection	[160–164]
CR		Allyl chloride reaction	Disulfide bond	Self-healing in harsh environments, temperature-controlled ungluing		
EPR	Saturated	Epoxidation, maleic anhydride grafting	Ester exchange, dynamic imines, borate esters	Complex shape processing, flexible welding and damage self-repairing	Low unsaturation, difficult to modify, low efficiency of dynamic bond introduction	[165–169,173,174]
IIR		Halogenation, Isoprene unit modification	4-(Alkylamino) pyridine-Br	Self-healing liner, fully sealed plug		

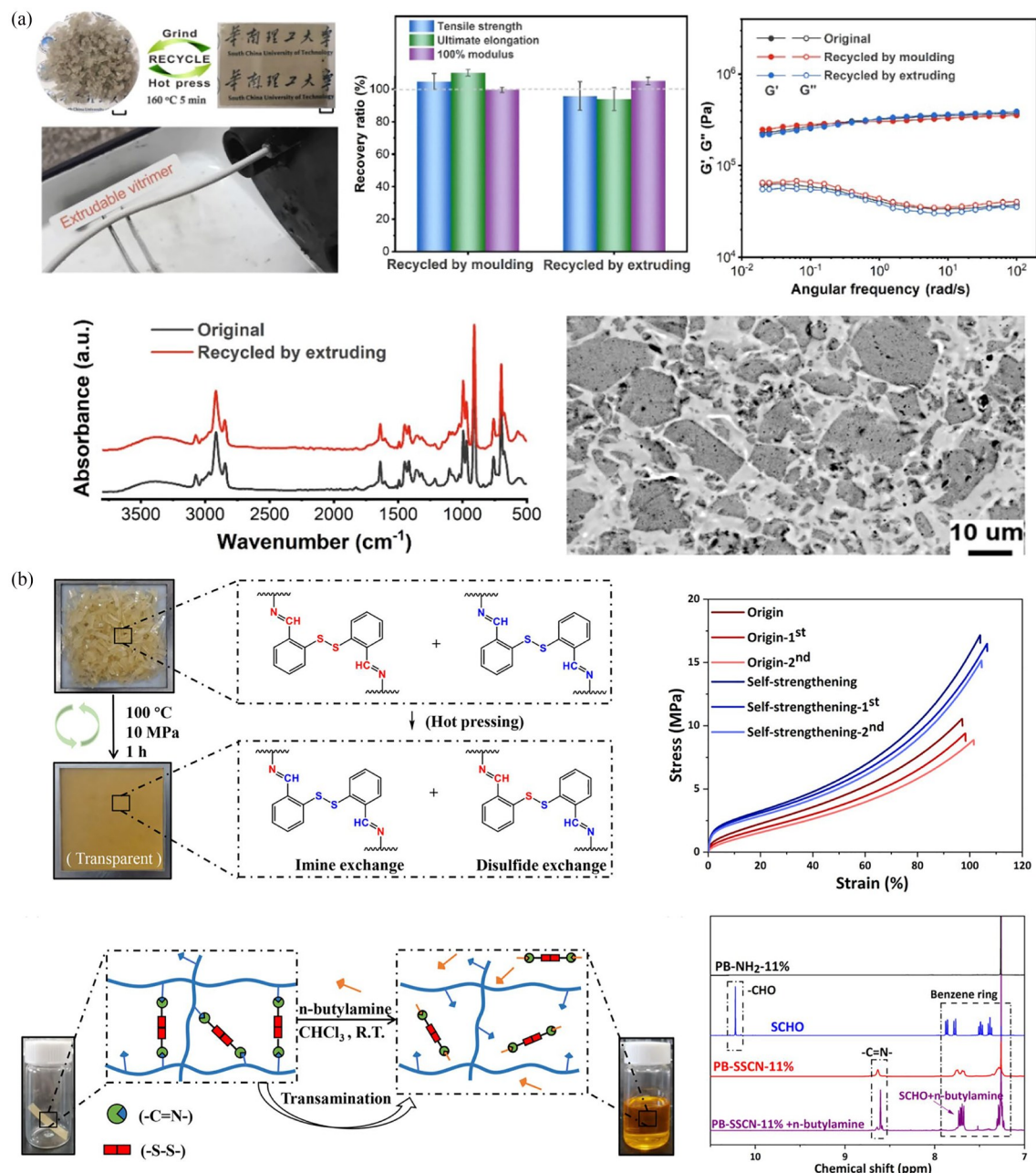


Fig. 7 (a) The continuous processability, performance comparison before and after recovery and phase structure of SBR with multiphase network design (Reprinted with permission from Ref. [154]; Copyright (2022) American Chemical Society). (b) Design scheme of multiple dynamic covalent cross-linked polybutadiene rubber and performance comparison before and after recycling (Reprinted with permission from Ref. [155]; Copyright (2022) American Chemical Society).

复杂的弹性体材料提供了新思路(图7(b)).

极性不饱和橡胶如NBR、CR具有特殊的极性官能团,赋予了材料独特的性能,尽管不饱和极性合成橡胶在动态共价交联网络方面的研究尚处于早期阶段,但NBR和CR在高性能橡胶制品领域的广泛应用仍预示着其在可持续材料方向的巨大潜力.NBR中的丙烯腈链段使其具有优良的耐油耐溶剂性,是油气工业中密封应用的主力材

料^[156,157],但极端环境下密封材料易因压缩永久形变或损伤形变,造成严重后果,若引入特定具有发光特性的动态共价键,当材料产生微损伤时,动态键的交换会发出荧光信号^[158],易于检测,使关键密封部件的维护成为可能;CR常用于传送带、电缆护套和胶黏剂等应用^[159],恶劣环境中电缆护套的自修复、可温度控制解胶黏的胶黏剂等,均对极性非饱和橡胶的动态共价交联

提出了要求. 由于自身带有极性基团, NBR 和 CR 的动态共价交联改性与其他非极性合成橡胶有所不同, 极性基团本身可以直接作为化学交联位点进行交联, 主链上的不饱和键也为橡胶基体的动态共价交联提供了更多可能^[160~162]. Wu 等^[163]制备了一种四官能团氮氧自由基交联剂, 使用常规的橡胶加工工艺制备了动态共价交联的 NBR, 该交联剂可以与 NBR 分子链中的不饱和双键发生反应, 生成热可逆的烷氧基胺键, 实现 NBR 的热加工回收, 回收效率达到 67% (图 8(a)). Feng 等^[164]使用 2,2'-二硫代二吡啶(DPD)作为新型硫化剂, 与 CR 中的烯丙基氯基团发生 Menshutkin 反应, 形成了含有动态二硫键的交

联网络, 赋予了该材料良好的热回收再利用性能, 为 CR 的可持续发展提供新思路.

2.2 饱和橡胶

饱和合成橡胶主要包括乙丙橡胶(EPR)和丁基橡胶(IIR), 分子主链几乎完全饱和, 赋予材料较高的耐候性和力学性能的同时, 也为其改性及动态共价交联带来了极大的挑战. 二元乙丙橡胶(EPM)主链完全饱和, 难以进行化学改性, 三元乙丙橡胶(EPDM)由于第三单体的存在, 侧链上存在少量不饱和键, 成为了化学改性的关键位点. 对于此类橡胶分子, 可以利用分子链中极少量的双键进行改性如环氧化、羧基化等, 随后再进行动态共价交联^[165~168].

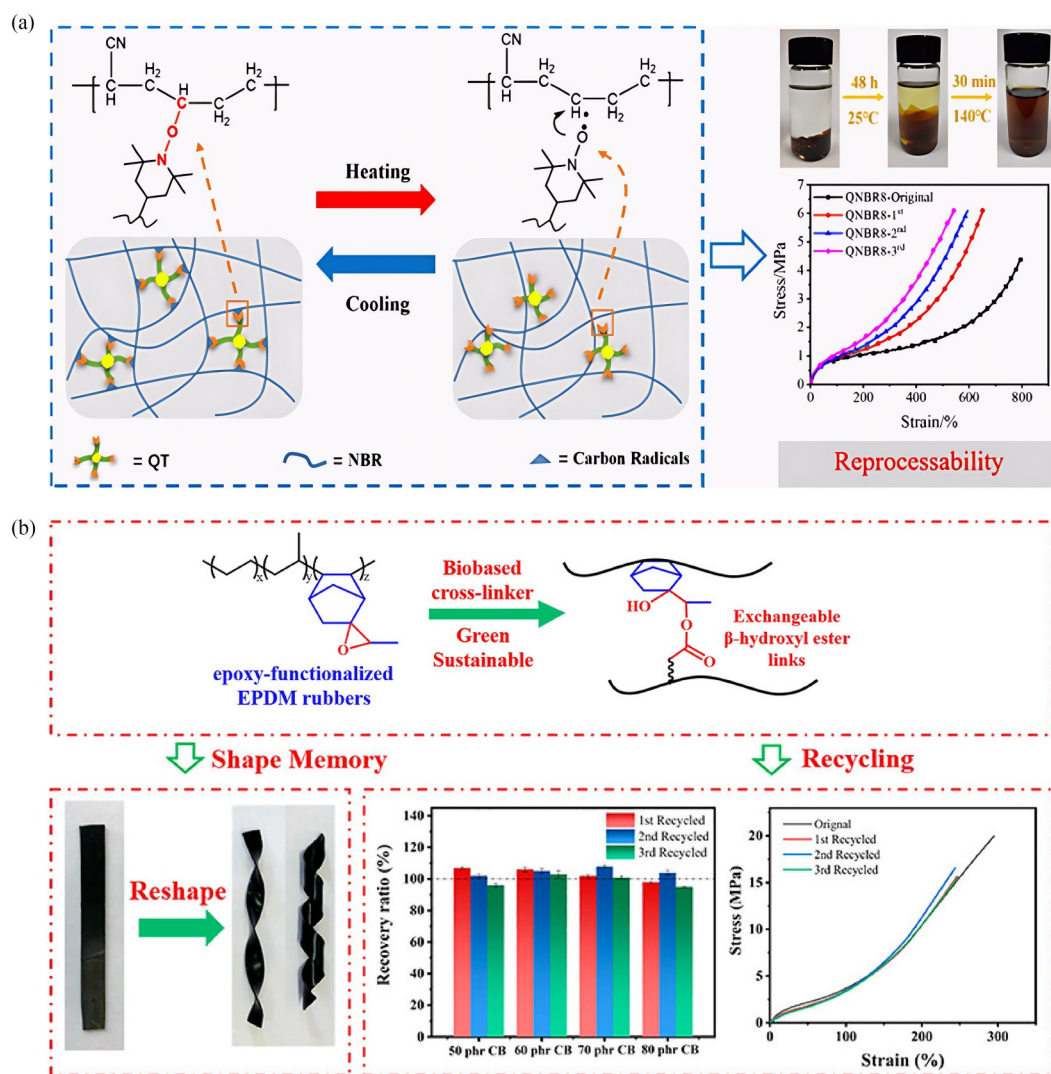


Fig. 8 (a) The design scheme of dynamic alkoxyamine bond cross-linked recyclable NBR and its properties before and after recycling (Reprinted with permission from Ref. [163]; Copyright (2024) American Chemical Society). (b) The design scheme, shape memory performance and performance comparison before and after recovery of β -hydroxy ester dynamic covalent cross-linked EPDM (Reprinted with permission from Ref. [165]; Copyright (2019) American Chemical Society).

Zhang 等^[165]通过原位环氧化反应制备环氧化 EPDM (e-EPDM), 然后以生物基癸二酸作为交联剂, 与 e-EPDM 中的环氧基反应形成 β -羟基酯交联网络, 实现了 EPDM 的高效回收(图 8(b)). 然而, 由于饱和橡胶分子链中双键含量少, 活性较低, 改性十分困难且难以实现高效的动态共价交联, 因此, 仍需对饱和主链进行有效的改性, 对于 EPM, 在引发剂作用下, MAH 可以通过自由基反应实现接枝, 并通过 DA 反应交联或动态酯交换交联^[30]. 丁基橡胶(IIR)主链几乎完全饱和, 仅含有少量异戊二烯单元引入的双键, 使其成为最难改性的橡胶之一^[169,170], 目前最常用的方法是将其卤化, 制备成氯化丁基橡胶(CIIR)或溴化丁基橡胶(BIIR)^[171,172]. 卤原子的引入不仅可以改善 IIR 的硫化活性, 还可以在分子链上提供具有反应活性的烯丙基卤化基团, 为动态共价交联提供可能. 目前, 关于 IIR 制备的动态网络研究实例尚不多见, Zhang 等^[173]通过 4-(烷基氨基)吡啶类衍生物对 BIIR 进行改性, 制备了具有高力学性和高自修复效率的离聚物; Heinrich 等^[174]通过将溴官能团转化为咪唑溴盐离子基团, 赋予了材料优异的自修复能力. 目前, 实验室层面已成功实现了多种针对饱和橡胶的化学改性及动态交联策略, 但将这些方法从实验室规模推向工业化生产仍面临着巨大的挑战. 目前报道的多数改性方法, 如溶液法接枝或多步官能化改性, 往往涉及复杂的工艺流程、苛刻的反应条件以及有机溶剂的使用, 不仅显著增加了生产成本和设备投入, 还带来了潜在的环境与安全问题, 从而限制了其在橡胶制品领域的实际应用. 因此, 从现实的角度出发, 还需要开发与现有橡胶工业设备(如密炼机、挤出机)兼容、能够对橡胶制品直接加工的改性技术, 探索环境友好的无溶剂法改性路线, 为实现更具有可行性的工业化动态交联方案做出更多努力. 尽管饱和橡胶的动态共价交联和工业化难度较大, 但 EPR 和 IIR 的动态共价交联具有高化学稳定、可重复加工的优势, 具有广阔的应用空间, 例如 EPR 汽车密封圈复杂形状的连续性加工需求、EPR 建筑卷材安装时的灵活焊接和损伤自修复需求, IIR 化学防护内衬的自修复需求、可多次重复穿刺且穿刺孔自修复以形成完全密封的胶塞等, 带来了极大的动态回收前景.

2.3 动态交联合成橡胶的功能化应用和展望

除了赋予橡胶可回收性, 动态共价网络也为构筑特殊功能性的橡胶开辟了新的途径. 利用动态键的可逆特性, 传统橡胶在导电、导热、气体阻隔等领域均展现出了新的活力: 在导电橡胶领域, 通过将导电填料(如炭黑、石墨烯)引入动态网络, 可以实现机械损伤和导电通路双重自修复, 而对于固态电解质领域, 可逆交联点不断的动态变化可以为离子的跃迁提供瞬时通道, 在保持高度交联的同时提升离子电导率, 为柔性电子、可穿戴传感器等需要兼顾形变能力与电学稳定性的设备提供材料基础^[175-177]; 在导热材料方面, 传统橡胶的导热率极低, 限制了其在电子封装等需要高效散热领域的应用, 通过动态共价键将高导热填料与橡胶基体进行界面结合, 或利用高温下动态交联网络的流动性通过外加场诱导导热填料高度取向, 可以构筑高效的声子传导通路, 为设计高导热聚合物提供新的思路^[178,179]; 在形状记忆和驱动方面, 动态共价网络赋予了材料在分子尺度上进行拓扑重排的能力, 高温条件下动态键断裂, 材料可被塑造成任意临时形状, 冷却后通过动态键的结合而固定, 当再次加热时, 网络动态键的重排使材料恢复到最初的永久形变实现形状记忆, 在软体机器人、智能医疗器械等方向具有巨大的潜力^[180,181]; 在气体阻隔应用中, 动态交联网络独特的可重构拓扑结构, 能够实现比传统聚合物更加致密的堆积, 显著降低气体分子的扩散, 网络的自修复性能也能有效恢复材料使用过程中的微小穿孔和缺陷, 大幅提升橡胶的气密性, 在轮胎内衬和密封领域具有重要应用价值^[182,183].

综上, 将动态共价交联的设计引入通用合成橡胶领域, 能够赋予传统的橡胶材料更灵活的回收加工性, 使其更好的应对多功能和可持续的要求, 而对于不同种类的橡胶, 动态共价交联设计的核心都是通过化学改性等手段用动态共价化学交联替换掉永久的硫化交联, 从而赋予橡胶网络重排的特性. 而动态共价键和改性方法的选择, 则十分依赖橡胶基体的化学结构如不饱和度、极性和自身活性官能团等特点, 此外, 还需要考虑橡胶材料使用场合对动态共价键稳定性的要求. 如何实现动态共价键动态性和橡胶材料稳定性的平衡, 如何解决动态共价交联弱的键能和橡胶材

料所需的强力学性能及高稳定性的矛盾并最终设计出简单易行、价格低廉的制备方案,是推动动态共价交联橡胶真正走向工业应用不可避免的关键问题。

3 动态共价交联橡胶的加工与应用

动态共价交联橡胶的核心优势之一在于其兼具化学稳定性和可重复加工性,而具体的加工工艺对材料的最终性能与应用可行性起着决定性作用^[184,185]。为了更好地理解动态共价交联橡胶的加工特性,有必要将其与传统橡胶材料进行对比。

传统热固性橡胶的加工本质上是一种反应性加工过程,即原料单体在加工过程中通过不可逆的化学反应,形成三维体型交联网络,在此期间,体系黏度会发生不可逆的增长,材料从可流动的液态转变为不溶不熔的弹性固态。这种永久性的网络结构一旦形成,便剥夺了材料再次塑型或熔融加工的能力^[186,187]。与之相对,热塑性塑料则主要依赖物理相互作用结合^[188~191],可通过熔体加工或固相烧结等方式反复成型。

不同于上述热固性和热塑性聚合物的加工,DCNs再加工过程的初始原料和最终产物均为化学交联的聚合物网络。DCNs的成型加工依赖于网络中动态可逆单元在外界刺激下的交换反应,从而实现宏观上的材料流动与重塑。根据加工过程中物料的状态变化,DCNs的加工可分为2类:完全固态加工如通过网络重排实现的拉伸取向^[192,193]和焊接^[194,195],以及在工业应用中更为普遍的半固态加工,包括热压成型^[196,197]、挤出^[154,167]、注射成型^[198,199]和3D打印^[200,201]。这些半固态加工过程的共同特征是,材料在加热时经历从固态到黏流态的转变以实现重塑性,冷却后则恢复为稳定的全固态。

热压成型是最常见的DCNs再加工方法,为

将剪碎的DCNs材料置于模具中,通过加热和加压,促使材料黏度下降并填充模腔,最终冷却定型。热压成型工艺周期较长,对材料的流动性要求相对较小,因此也是绝大多数研究者用来检验DCNs动态回收性能的有效手段^[64~69,113~115]。另一个常见的加工方式为Fused Deposition Modeling (FDM)模式下的3D打印^[202,203],DCNs的动态特性使其成为制备可重复打印基材的理想选择。可逆的网络重排不仅能实现打印层间的“焊接”,增强部件的力学性能,还赋予了打印成品修复、再加工和回收的潜力,为实现闭环的增材制造提供了极具前景的策略。然而,对于在工业制造中应用更广、更加便捷、对流动性要求更高的连续加工技术如注射成型和挤出成型(图9(a)),DCNs则面临着较大的困境。尽管Leibler等^[19]在2011年已经研究得到了由动态酯交换反应交联的具有类Arrhenius行为的缩合型DCN,但现有许多DCNs材料的黏度下降过程十分缓慢,难以在实际加工温度满足注射成型和挤出成型对低黏度的要求。能够成功进行注射成型的DCNs主要集中在低黏度、低强度的水凝胶体系^[184]。综上,目前,在大多数报道的案例中,DCNs尤其是动态共价交联橡胶只能通过热压成型来实现重复加工,难以应对复杂的工业化需求,例如连续加工。

为了解决这一关键问题,已有部分研究成功实现了DCNs的可挤出加工,但其中大部分是动态共价交联塑料。一些早期工作通过在热塑性塑料上接枝并进行交联来制备可挤出的DCNs,但这类材料的网络交联密度低,溶胶含量高,虽然耐溶剂性有所改善,但力学性能提升有限,应用局限于对交联密度要求不高的塑料体系^[204,205]。另一些研究则通过端基交联、精确控制官能团化学计量比或使用催化剂来提高动态

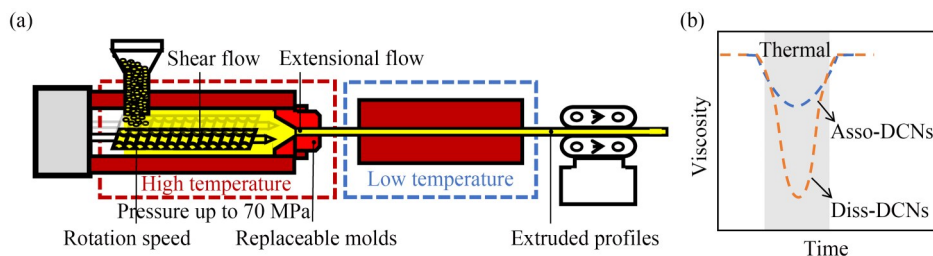


Fig. 9 (a) Extrusion process and performance requirements; (b) Comparison of the viscosity of dissociative and associative DCNs.

反应活性实现连续性加工,然而,这些方法通常仅适用于主链柔性高且含有特定功能单体的材料,且催化剂的引入也会对材料的长期稳定性产生较大影响^[206~209].最近,Guo等^[154]基于橡胶体系,提出了一种创新的两相共混策略,为高黏度的DCNs橡胶实现挤出加工开辟了新途径.他们发现,单独使用含有动态二氧硼烷键的交联剂固化的SBR具有很高的交联密度,在挤出机中加工时会发生碎屑化断裂,无法连续成型.然而,将这种高度交联的动态橡胶研磨成微米级粉末,并将其与仅用少量动态共价交联剂制备的低交联SBR基体共混后,所得的复合材料便可以顺利地通过挤出机加工.基于精巧的两相设计,高度交联的颗粒相与低交联的基体相化学性质相似,保证了良好的界面黏附,基体负责提供可加工性,而颗粒相则保证了材料的整体强度.近期,该团队还将此策略成功拓展至EPDM体系^[167],他们将微粉化的传统硫磺硫化EPDM废料与未固化的EPDM共混,并加入催化剂,催化剂激活了界面处的二硫键交换反应,使得原本独立的硫化颗粒之间形成了新的动态连接,构成了一个兼具抗蠕变性和优异再加工性的“骨架网络”,为动态共价交联橡胶的连续性加工提供了有效的设计思路.然而,尽管取得了这些突破,但能够真正实现挤出加工的动态共价交联橡胶案例依然凤毛麟角,实现连续化加工是推动动态共价交联橡胶真正走向产业化应用必须攻克的核心任务.

在动态共价交联橡胶的挤出加工研究中,面临着几个十分关键的难题,首先是高黏度与高交联度的问题^[8,210~213].橡胶分子较高的黏度自身便增加了连续性加工的难度,与此同时,橡胶材料必须经过充分交联(凝胶含量大于90%)才能实现所需的高回弹等力学性能,而高密度的交联网络会使材料黏度进一步增长,使得动态共价交联橡胶在挤出或注射设备中的流动再加工变得更加困难;其次,大多数纯橡胶基体力学强度较差,需要通过添加增强填料等方式进行补强,而纳米填料的加入不仅会显著增加体系的黏度,还会阻碍聚合物链段的运动,从而延长网络松弛时间,损害材料的可回收性与再加工性.因此,实现动态共价交联橡胶连续化加工的关键,在于开发出能够在分子层面或多相

结构层面协同调控的体系,从而在保证高力学性能和高交联度的前提下,实现材料黏度和网络松弛时间的显著降低.

4 动态共价网络物理解析

结合前文内容可知,动态共价键在赋予橡胶独特优势的同时,其动态的本质也带来了一系列机理层面的挑战:(1)大部分引入的动态共价交联单元(如酯、亚胺、脲)具有较强的极性,与非极性的橡胶基体之间存在相容性差的问题,可能导致相分离形成不均匀的网络,从而削弱材料的力学性能;(2)为实现便捷回收,大多数动态共价交联体系的解离活化能较低,根据化学动力学原理,在动态共价交联橡胶的制备过程中,逆向的解交联反应也不断发生,使动态共价交联橡胶的交联效率较低,导致了材料性能的降低;(3)对于活化能较高的动态共价交联体系,需要较高的加工温度才能实现动态共价交联体系的解离回收,过高的温度可能会导致橡胶主链发生热降解或氧化,从而在重复加工过程中损害材料性能;(4)在动态共价交联橡胶的服役温度下,动态键的交换反应依然存在,导致材料在持续载荷作用下耐蠕变性能表现不佳,限制了其在密封、承重等需要长期尺寸稳定性的场合下的应用;(5)大部分动态共价键对温度、水、氧等环境因素表现出高度敏感性,使动态共价交联橡胶在具备动态回收性的同时,环境耐久性下降;(6)尽管根据动态交联网络的设计,动态共价交联橡胶理论上可以无限回收,但在反复的高温加工后,由于不可逆的降解、氧化、永久交联等副反应,材料的性能往往会出现显著的衰减,极大地限制了动态共价交联橡胶的真正有效循环;(7)动态共价交联橡胶的高交联密度与填料的存在使其在加工温度下表现出较高的黏度,难以通过连续加工方式进行回收,大大影响其在实际加工生产中的应用.

为了应对以上这些问题,研究者们提出了多种精巧的结构设计方案.针对极性动态单元与非极性基体的相容性差及加工黏度高的问题,两相共混的相结构设计展现出了巨大的潜力,通过将高度交联的动态橡胶颗粒分散在低交联的动态基体中,可以构筑一个由颗粒相保证力学性能、由基体相提供低黏度加工性能的异质网络,从而在

不牺牲强度的前提下实现材料的连续挤出加工^[154,214,215]；而针对服役稳定性与动态加工性这一根本矛盾，多重动态键协同的网络构筑方案则提供了有效的解决思路，通过在单一网络中引入2种或2种以上动态键，又或者将动态共价键与物理作用(氢键、离子键等)相结合，利用不同动态键的键能、响应速率、活化条件等差异，通过强弱键的协同作用，实现材料机械性能和回收性能的双重增强^[216-218]。然而，尽管这些基于网络拓扑学的设计能够为解决上述问题提供有效的策略，但这些方案往往更加侧重于通过复杂的结构和设计来弥补单一动态键的缺陷，增加了材料体系设计的复杂性和成本，并未真正改善动态化学键使用性能与动态性之间的矛盾关系。在动态交联橡胶的设计中，对于解离型和缔合型动态键的选用，交换速率缓慢的缔合型动态键虽然抗蠕变性能较高，但难以实现低黏度高效加工，而易于断裂-重组的解离型动态键又需要通过额外的物理交联网络或增强相来抑制其在服役温度下的蠕变和松弛。因此，对解离型和缔合型动态键在交换机理、流变行为及能量学上进行深入的辨析，不仅是解析现有交换方式与不同性能的理论基础，还是从源头上突破当前动态交联橡胶面临的瓶颈问题的关键。

在Wouter等^[219]最新的一项研究中，对动态共价网络的热后处理性能进行了比较，评估了解离型与缔合型动态键的流变行为。结果表明，材料受到热刺激后的动态行为高度依赖所选择的分子机制即可逆键的类型。含有解离型动态键的聚合物网络在加热后黏度大幅降低，使材料更有利于通过注塑等加工技术进行回收再加工；而含有缔合型动态键的聚合物网络在热刺激下黏度变化较小，难以满足连续性加工要求(图9(b))。因此，在动态共价交联橡胶的设计中，引入解离型动态共价交联或改变反应环境使动态键的交换反应更趋向于解离型的方式，有望成为实现橡胶材料的连续性加工的有效策略之一。而根据以上多种动态键的整理我们发现，尽管解离型与缔合型DCNs在宏观性能和交换机理上存在巨大的差异，但将不同种类的动态共价键据此进行简单的二分法并不十分准确^[16,17,80]。在实际的动态共价网络中，一个动态共价键的主导交换类型并非其固有的特性，解离型与缔合型2种机理可能同时

运作或竞争，具体取决于反应环境和分子结构设计等。

在动态共价网络回收加工的过程中，动态键交换的机理选择主要受体系的热力学和动力学参数控制^[12,16,17]，其中的关键参数是结合能(E_{bind})以及键解离活化能(E_{a})。 E_{bind} 定义为缔合态(E_{assoc})和解离态(E_{diss})之间的吉布斯自由能之差，描述特定条件下缔合态与解离态的分布， E_{bind} 越小，解离态越稳定； E_{a} 定义为键解离的能垒，描述特定条件下键断开的难易， E_{a} 越小，键更容易断开。当 E_{a} 大小适中，满足键解离的时间大于链松弛时间，且 E_{bind}/RT 较小，约为1~3时，体系中的解离态可以稳定存在，动态交换为解离型交换；当 E_{bind}/RT 较大，大于3时，动态键解离态难以稳定存在，动态交换为缔合型交换(图10(a)和10(b))。因此，环境温度会对动态反应类型产生巨大影响，温度的升高不仅能够改变反应速度，还可以通过降低 E_{bind}/RT 的值，使某些原本以缔合型为主的体系表现出更多的解离特征。除反应温度以外，环境组分同样具有较大的作用，对于硼酸酯键和动态亚胺键^[87,91,122,125]，两者在无水的环境下均可通过缔合型的复分解或交换反应进行重排，然而，一旦有水分存在，化学键则以更容易发生的水解-缩合方式进行反应，转换为解离型动态交换。而分子结构设计能从动态共价键自身性质上产生影响，氨基甲酸酯键的动态交换在高温下更趋向于解离形成异氰酸酯和羟基，而当氨基甲酸酯键附近基团引入大量羟基时，过量的羟基则会进攻氨基甲酸酯键，促进四面中间体的形成^[102,120]，使交换形式转变为缔合型(图10(c))；具有特殊结构的TEMPS二硫键，也可由缔合型交换改变为具有稳定解离自由基的解离型动态交换^[66,70]。

一直以来，在解离型和缔合型动态共价网络的分类和表征中，流变学特征都是最典型的区分方法之一^[18,19]，材料的黏弹性响应能够直接反映其微观网络拓扑结构的变化。对于解离型动态共价网络，其流变行为对温度更加敏感，当环境温度足够高时，体系中的解离反应占据主导，交联点由缔合态转变为解离态，交联密度显著下降，网络拓扑结构发生改变，由三维网络回归为与交联前类似的长链结构，黏度迅速下降，此时，材料的宏观流动主要依赖于聚合物链段的运动，其速率与体系中的自由体积密切相关，其黏度随温

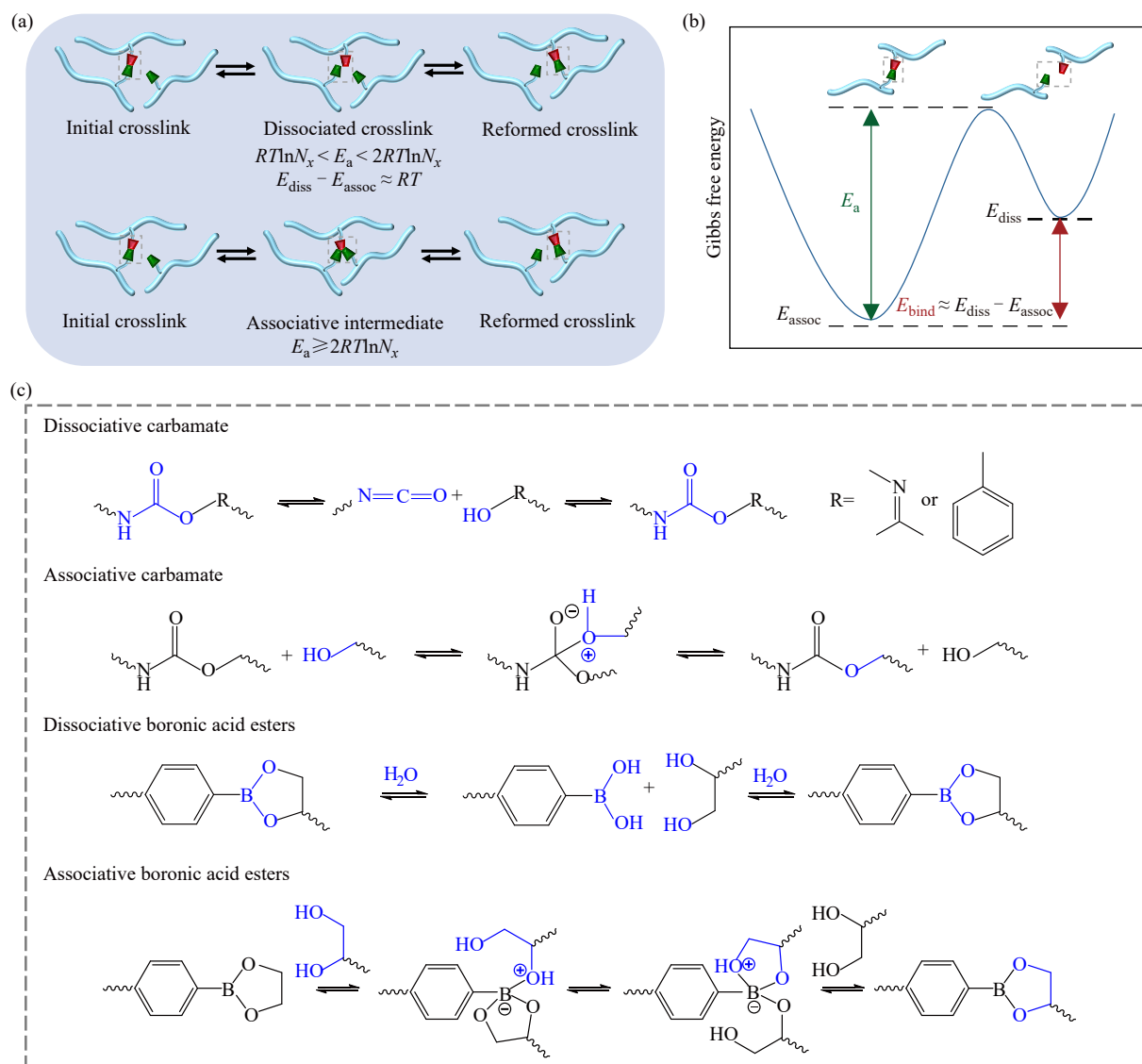


Fig. 10 (a) Definition of dissociative and associative dynamic bonding; (b) Definition of binding energy E_{bind} ; (c) Difference between the two types of dissociation of urethane and borate dynamic bonding.

度的剧烈变化更贴切地遵循自由体积理论所描述的 Williams Landel Ferry (WLF)模型^[220,221], 更有利于使用需要低黏度的加工方式如注塑、挤出等进行加工方式. 而缔合型动态共价网络在受到外界刺激时, 交联点的解离和缔合是同时发生的, 聚合物网络不会发生整体瓦解, 而是能够保持一定的动态完整性, 网络交联密度理论上保持一个稳定的水平, 材料的宏观流动不依靠链段的整体运动, 而是依赖于化学键交换这一由活化能垒控制的化学反应, 因此, 其黏度随温度的变化遵循 Arrhenius 方程, 与无机玻璃的行为类似, 由此, 缔合型动态共价交联网络也被称为类玻璃体 (Vitrimer). 目前, 缔合型动态共价网络的粘弹性特征大多使用拓扑冻结温度(T_v)进行描述, 代表

了从类热固性到类粘弹性的转变, 当温度高于 T_v 时, 动态键交换速率足够快, 使得网络能够在实验观测的时间尺度内发生拓扑重排, 材料表现出流动性, 可以被加工和重塑^[6]. 然而, 越来越多的研究表明, 某些在机理上明确属于解离型的动态网络在宏观流变学上也表现出与缔合型几乎相同的类 Arrhenius 行为, 也进一步证明了解离型与缔合型动态键在自身性能上不具有准确划分的界限^[80].

因此, 想要解决动态共价交联橡胶面临的多重问题, 将动态化学应用于更多聚合物基体和更多特定应用场合, 需要结合橡胶基体特点, 对动态交换体系(环境、临位基团、条件等)进行整体分析, 实现对解离型或缔合型动态共价网络的精

确调控,从而选择出符合加工及性能需求的动态共价交联体系(图11).

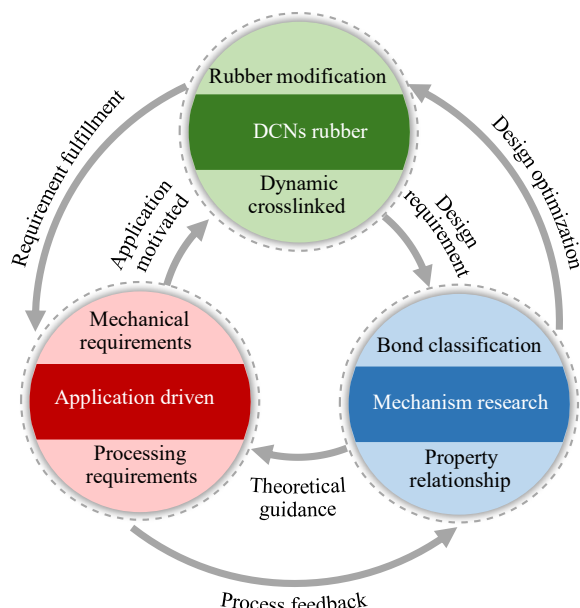


Fig. 11 A complete logic loop for building next-generation, high-performance, dynamically cross-linked general-purpose synthetic rubbers.

5 结论

综上,动态共价化学的引入,为传统通用合成橡胶带来了革命性的机遇.通过在永久交联网络中引入可逆的动态共价键,研究者们不仅为解决困扰橡胶工业的“性能—加工—回收”三元悖论提供了可行的化学路径,更赋予了这些经典橡胶材料前所未有的可回收、自修复及其他特殊性能的潜力.本综述通过构建“化学机理—材料设计—加工应用”的完整闭环,系统地阐述了高性能动态交联通用合成橡胶的设计原则与未来方向.

在基础化学机理层面,对DCNs的理解,必须从解离型与缔合型的二元划分,深化到对整个动态交换体系的综合评估.动态亚胺键、硼酸酯键、氨基甲酸酯键等具有解离型与缔合型双重交换方式的动态键实例充分证明,在实际的动态共价网络中,一个动态键所主导的交换类型并非其固有属性,而是由整个化学体系——包括分子结构、反应环境(如温度、水分)、催化剂以及邻近基团效应等共同决定的.因此,未来的材料设计必须从选择一种动态键的思维模式,转变为设计一个动态交换系统,结合化学体系,通过对热力

学参数 E_{bind} 和动力学参数 E_a 的协同调控,实现对材料性能的精确控制.

在建立了对动态交换体系的理解之后,如何将这些基础原理应用于种类繁多、结构各异的通用合成橡胶基体,便成为材料设计的核心挑战.而对于多种性能各异的通用合成橡胶,并不存在普适性的动态交联方案,动态交联的引入必须根据橡胶基体(饱和/不饱和、极性/非极性)的不同,采取针对性定制的化学改性策略.对于含有大量C=C双键的非极性不饱和橡胶,丰富的反应位点为后续的官能化改性提供了便利,然而,极性动态交联与非极性橡胶基体之间存在的相容性差的问题也为动态交联橡胶的性能提升带来了挑战;而对于几乎完全饱和的橡胶如EPR、IIR,其化学惰性为动态交联带来了巨大的困难,为饱和通用橡胶开发温和、高效的官能化方法,是克服动态交联通用合成橡胶发展瓶颈的关键步骤.因此,未来的材料设计也需从简单的动态键引入,转向对橡胶基体官能化改性及动态交换系统相容性的针对性设计,通过开发更加温和、高效且与现有工业体系兼容的改性新策略,真正发挥出不同橡胶基体的独特优势.

然而,即使完成了针对特定橡胶基体的精密化学设计,要实现动态共价交联橡胶的最终价值,还必须跨越从实验室到工业化生产的关键一环——加工应用.动态共价交联橡胶的核心优势在于其可重复加工性,而实际的工业应用还需要动态共价交联橡胶与高效、低成本的连续化加工工艺相兼容.当前的动态橡胶研究与工业化需求之间存在差距的核心在于流变学特性的不匹配.实验室中普遍采用的热压成型对材料的流动性要求较低,能够验证绝大多数DCNs的可回收性,但是,工业化的连续加工要求材料在加工过程中迅速转变为流动性较高的低黏度状态,为具有较高黏度和交联密度的动态交联通用合成橡胶工业化应用带来了严峻的挑战.在未来的材料设计中,需要通过分子设计、多相结构构筑等手段,主动调控材料在加工条件下的流变行为,在保证高力学性能和高交联度的前提下,实现材料黏度和网络松弛时间的显著降低.除了现有的外加催化剂催化、多相网络设计等策略以外,由于解离型DCNs在热加工过程中黏度变化更加迅速,通过引入解离型动态共价交联或改变化学体系使动

态键的交换反应更趋向于解离型的方式, 也有望成为实现动态交联橡胶连续性加工的有效策略之一。

我们相信, 随着对动态共价化学、聚合物网络拓扑学以及材料构效关系认识的不断深化, 结

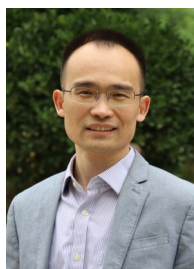
合计算模拟等预测工具, 动态共价交联通用合成橡胶必将在理论创新和实际应用 2 方面取得更大突破, 为解决能源、环境、健康等领域的重大挑战贡献力量, 开启属于动态共价交联橡胶的新纪元。



作者简介: 于冰, 男, 1986 年生, 北京化工大学副教授, 硕士生导师. 2015 年于上海交通大学获博士学位, 从事可重复加工和功能性弹性体复合材料的设计、制备与应用方面研究, 近年来在 *Macromolecules*、*ACS Applied Materials & Interfaces*、*Polymer Chemistry* 等高分子主流学术期刊上发表第一作者和通讯作者 SCI 论文 30 余篇。



作者简介: 田明, 男, 1971 年生, 北京化工大学教授、博士生导师. 2004 年于北京化工大学获得博士学位. 长江学者特聘教授, 国家杰出青年基金获得者, 万人计划创新领军人才. 从事特种功能弹性体材料研究。



作者简介: 曹鹏飞, 男, 1985 年生, 北京化工大学教授, 博士生导师. 2015 年于美国凯斯西储大学获得博士学位. 主要研究动态高分子弹性材料的设计合成、加工成型、性能分析及其应用开发. 至今以通讯作者或第一作 *CCS Chem.*、*Nat. Commun.*、*Matter*、*Adv. Mater.*、*Angew. Chem.*、*Macromolecules* 等国际主流期刊发表论文 80 余篇, 获得 2021 年度 R&D 100 Award, 美国化学会 2021 年高分子杰出青年研究奖, 2023 年材料科学之星, 2024 年英国皇家化学会材料新星, 2025 年《高分子学报》明日之星等荣誉。

REFERENCES

- 1 Chen, X. X.; Zhong, Q. Y.; Cui, C. H.; Ma, L.; Liu, S.; Zhang, Q.; Wu, Y. S.; An, L.; Cheng, Y. L.; Ye, S. B.; Chen, X. M.; Dong, Z.; Chen, Q.; Zhang, Y. F. Extremely tough, puncture-resistant, transparent, and photoluminescent polyurethane elastomers for crack self-diagnose and healing tracking. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(27), 30847–30855.
- 2 徐林, 曾本忠, 王超, 张付宝. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望. *中国工程科学*, **2020**, 22(5), 128–136.
- 3 崔小明. 2024 年我国橡胶原材料的进出口概况. *橡胶科技*, **2025**, 23(3), 174–177.
- 4 国家统计局. 2024 年 7—12 月我国合成橡胶、轮胎和汽车产量. *橡胶科技*, **2025**, 23(3), 178.
- 5 Cywar, R. M.; Ling, C.; Clarke, R. W.; Kim, D. H.; Kneucker, C. M.; Salvachúa, D.; Addison, B.; Hesse, S. A.; Takacs, C. J.; Xu, S.; Demirtas, M. U.; Woodworth, S. P.; Rorrer, N. A.; Johnson, C. W.; Tassone, C. J.; Allen, R. D.; Chen, E. Y.; Beckham, G. T. Elastomeric vitrimers from designer polyhydroxyalkanoates with recyclability and biodegradability. *Sci. Adv.*, **2023**, 9(47), eadi1735.
- 6 Luo, J. C.; Demchuk, Z.; Zhao, X.; Saito, T.; Tian, M.; Sokolov, A. P.; Cao, P. F. Elastic vitrimers: beyond thermoplastic and thermoset elastomers. *Matter*, **2022**, 5(5), 1391–1422.
- 7 Yang, Y.; Xu, Y. S.; Ji, Y.; Wei, Y. Functional epoxy vitrimers and composites. *Prog. Mater. Sci.*, **2021**, 120, 100710.
- 8 余双舰, 吴思武, 唐征海, 郭宝春, 张立群. 动态共价交联橡胶: 机遇与挑战. *橡胶工业*, **2023**, 70(9), 703–711.

- 9 Deng, S. H.; Wu, J. J.; Dickey, M. D.; Zhao, Q.; Xie, T. Rapid open-air digital light 3D printing of thermoplastic polymer. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(39), 1903970.
- 10 Niu, Z. H.; Wang, Y. M.; Wang, X.; Yin, D. X.; Shou, T.; Cao, P. F.; Zhao, X. Y.; Hu, S. K.; Zhang, L. Q. Investigating the effect of chain extender on the phase separation and mechanical properties of polybutadiene-based polyurethane. *Macromol. Rapid Commun.*, **2024**, 45(19), 2400259.
- 11 Wang, W. T.; Huang, J. R.; Gong, Z.; Fan, J. F.; Cao, L. M.; Chen, Y. K. Biobased PLA/NR-PMMA TPV with balanced stiffness-toughness: *in situ* interfacial compatibilization, performance and toughening model. *Polym. Test.*, **2020**, 81, 106268.
- 12 Li, B. R.; Cao, P. F.; Saito, T.; Sokolov, A. P. Intrinsically self-healing polymers: from mechanistic insight to current challenges. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(2), 701–735.
- 13 Zhang, M. Y.; Choi, W.; Kim, M.; Choi, J.; Zang, X. R.; Ren, Y. J.; Chen, H.; Tsukruk, V.; Peng, J.; Liu, Y. J.; Kim, D. H.; Lin, Z. Q. Recent advances in environmentally friendly dual-crosslinking polymer networks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(24), e202318035.
- 14 Zheng, N.; Xu, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(3), 1716–1745.
- 15 Hsissou, R.; Seghiri, R.; Benzekri, Z.; Hilali, M.; Rafik, M.; Elharfi, A. Polymer composite materials: a comprehensive review. *Compos. Struct.*, **2021**, 262, 113640.
- 16 Samanta, S.; Kim, S.; Saito, T.; Sokolov, A. P. Polymers with dynamic bonds: adaptive functional materials for a sustainable future. *J. Phys. Chem. B*, **2021**, 125(33), 9389–9401.
- 17 Alabiso, W.; Schlögl, S. The impact of vitrimers on the industry of the future: chemistry, properties and sustainable forward-looking applications. *Polymers*, **2020**, 12(8), 1660.
- 18 Gosecki, M.; Gosecka, M. Boronic acid esters and anhydrides as dynamic cross-links in vitrimers. *Polymers*, **2022**, 14(4), 842.
- 19 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **334**(6058), 965–968.
- 20 Adzima, B. J.; Aguirre, H. A.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. Rheological and chemical analysis of reverse gelation in a covalently cross-linked Diels–Alder polymer network. *Macromolecules*, **2008**, 41(23), 9112–9117.
- 21 Gandini, A.; Coelho, D.; Silvestre, A. J. D. Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: kinetics of the diels-alder reaction applied to furan-maleimide model compounds and linear polymerizations. *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44(12), 4029–4036.
- 22 Gandini, A. The furan/maleimide Diels–Alder reaction: a versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(1), 1–29.
- 23 Gopalaiah, K. Chiral iron catalysts for asymmetric synthesis. *Chem. Rev.*, **2013**, 113(5), 3248–3296.
- 24 Knall, A. C.; Slugovc, C. Inverse electron demand Diels–Alder (iEDDA)-initiated conjugation: a (high) potential click chemistry scheme. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(12), 5131.
- 25 Yu, S.; Zhang, R. C.; Wu, Q.; Chen, T. H.; Sun, P. C. Bio-inspired high-performance and recyclable cross-linked polymers. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(35), 4912–4917.
- 26 Feng, D. W.; Gu, Z. Y.; Chen, Y. P.; Park, J.; Wei, Z. W.; Sun, Y. J.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H. C. A highly stable porphyrinic zirconium metal-organic framework with shp-a topology. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(51), 17714–17717.
- 27 Hu, W.; Ren, Z.; Li, J. P.; Askounis, E.; Xie, Z. X.; Pei, Q. B. New dielectric elastomers with variable moduli. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(30), 4827–4836.
- 28 Zhao, J. J.; Sun, S. B.; He, S. H.; Wu, Q.; Shi, F. Catalytic asymmetric inverse-electron-demand oxa-Diels-alder reaction of *In Situ* generated ortho-quinone methides with 3-methyl-2-vinylindoles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(18), 5460–5464.
- 29 Zhang, G. G.; Zhao, Q.; Yang, L. P.; Zou, W. K.; Xi, X. Y.; Xie, T. Exploring dynamic equilibrium of Diels-alder reaction for solid state plasticity in remoldable shape memory polymer network. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(7), 805–808.
- 30 Polgar, L. M.; Kingma, A.; Roelfs, M.; van Essen, M.; van Duin, M.; Picchioni, F. Kinetics of cross-linking and de-cross-linking of EPM rubber with thermoreversible Diels–Alder chemistry. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 90, 150–161.
- 31 Cardosa-Gutierrez, M.; De Bo, G.; Duwez, A. S.; Remacle, F. Bond breaking of furan-maleimide adducts *via* a diradical sequential mechanism under an external mechanical force. *Chem. Sci.*, **2023**, 14(5), 1263–1271.
- 32 del Barrio, J.; Sánchez-Somolinos, C. Light to shape the future: from photolithography to 4D printing. *Adv. Opt. Mater.*, **2019**, 7(16), 1900598.
- 33 Nguyen, T. D.; Lee, J. S. Dynamic bonds in biopolymers: enhancing performance and properties. *Polymers*, **2025**, 17(4), 457.

- 34 Bouas-Laurent, H.; Castellan, A.; Desvergne, J. P.; Lapouyade, R. Photodimerization of anthracenes in fluid solution: structural aspects. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29(1), 43–55.
- 35 Travasso, R. D. M.; Kuksenok, O.; Balazs, A. C. Harnessing light to create defect-free, hierarchically structured polymeric materials. *Langmuir*, **2005**, 21(24), 10912–10915.
- 36 Xu, X. W.; Hao, X. Y.; Hu, J.; Gao, W. S.; Ning, N. Y.; Yu, B.; Zhang, L. Q.; Tian, M. Recyclable silicone elastic light-triggered actuator with a reconfigurable Janus structure and self-healable performance. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(6), 829–837.
- 37 Rüchardt, C.; Beckhaus, H. D. Towards an understanding of the carbon-carbon bond. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19(6), 429–440.
- 38 Korpela, E. J. J.; Carvalho, J. R.; Lischka, H.; Kertesz, M. Extremely long C—C bonds predicted beyond 2.0 Å. *J. Phys. Chem. A*, **2023**, 127(20), 4440–4454.
- 39 Imato, K.; Nishihara, M.; Kanehara, T.; Amamoto, Y.; Takahara, A.; Otsuka, H. Self-healing of chemical gels cross-linked by diarylbibenzofuranone-based trigger-free dynamic covalent bonds at room temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(5), 1138–1142.
- 40 Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Mechanically robust, self-healable, and highly stretchable “living” crosslinked polyurethane based on a reversible C—C bond. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(11), 1706050.
- 41 Ji, S. B.; Cao, W.; Yu, Y.; Xu, H. P. Dynamic diselenide bonds: Exchange reaction induced by visible light without catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(26), 6781–6785.
- 42 Ji, S. B.; Cao, W.; Yu, Y.; Xu, H. P. Visible-light-induced self-healing diselenide-containing polyurethane elastomer. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(47), 7740–7745.
- 43 Ji, S. B.; Xia, J. H.; Xu, H. P. Dynamic chemistry of selenium: Se—N and Se—Se dynamic covalent bonds in polymeric systems. *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5(1), 78–82.
- 44 Liu, C.; Fan, Z. Y.; Tan, Y. Z.; Fan, F. Q.; Xu, H. P. Tunable structural color patterns based on the visible-light-responsive dynamic diselenide metathesis. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(12), 1907569.
- 45 Liu, X. H.; Song, X.; Chen, B. F.; Liu, J. M.; Feng, Z. Q.; Zhang, W. C.; Zeng, J. J.; Liang, L. Y. Self-healing and shape-memory epoxy thermosets based on dynamic diselenide bonds. *React. Funct. Polym.*, **2022**, 170, 105121.
- 46 Otsuka, H.; Nagano, S.; Kobashi, Y.; Maeda, T.; Takahara, A. A dynamic covalent polymer driven by disulfidemetathesis under photoirradiation. *Chem. Commun.*, **2010**, 46(7), 1150–1152.
- 47 Suzuki, N.; Takahashi, A.; Ohishi, T.; Goseki, R.; Otsuka, H. Enhancement of the stimuli-responsiveness and photostability of dynamic diselenide bonds and diselenide-containing polymers by neighboring aromatic groups. *Polymer*, **2018**, 154, 281–290.
- 48 Irigoyen, M.; Fernández, A.; Ruiz, A.; Ruipérez, F.; Matxain, J. M. Diselenide bonds as an alternative to outperform the efficiency of disulfides in self-healing materials. *J. Org. Chem.*, **2019**, 84(7), 4200–4210.
- 49 Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem. Sci.*, **2016**, 7(1), 30–38.
- 50 Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. Dynamic covalent chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(6), 898–952.
- 51 Cheng, Z. R.; Huang, K. M.; Wang, C.; Chen, L. L.; Li, X. Y.; Hu, Z. B.; Shan, X. Y.; Cao, P. F.; Sun, H. F.; Chen, W.; Li, C. H.; Zhang, Z. Y.; Tan, H.; Jiang, X.; Zhang, G. K.; Zhang, Z. Y.; Lin, M.; Wang, L.; Zheng, A. M.; Xia, C. J.; Wang, T.; Song, S.; Shu, X. T.; Jiao, N. Catalytic remodeling of complex alkenes to oxonitriles through C=C double bond deconstruction. *Science*, **2025**, 387(6738), 1083–1090.
- 52 Liu, X.; Keun, L.; Ho, Y.; R, K. Characterization of diene monomers as healing agents for autonomic damage repair. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(3), 1266–1272.
- 53 Lu, Y. X.; Guan, Z. B. Olefin metathesis for effective polymer healing via dynamic exchange of strong carbon-carbon double bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(34), 14226–14231.
- 54 Mauldin, T. C.; Rule, J. D.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. Self-healing kinetics and the stereoisomers of dicyclopentadiene. *J. R. Soc. Interface*, **2007**, 4(13), 389–393.
- 55 Leitgeb, A.; Wappel, J.; Slugovc, C. The ROMP toolbox upgraded. *Polymer*, **2010**, 51(14), 2927–2946.
- 56 Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(18), 7664–7667.
- 57 Erel, O.; Neselioglu, S. A novel and automated assay for thiol/disulphide homeostasis. *Clin. Biochem.*, **2014**, 47(18), 326–332.
- 58 Kim, S. M.; Jeon, H.; Shin, S. H.; Park, S. A.; Jegal, J.; Hwang, S. Y.; Oh, D. X.; Park, J. Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(1), 1705145.

- 59 Sun, B. J.; Luo, C.; Yu, H.; Zhang, X. B.; Chen, Q.; Yang, W. Q.; Wang, M. L.; Kan, Q. M.; Zhang, H. T.; Wang, Y. J.; He, Z. G.; Sun, J. Disulfide bond-driven oxidation- and reduction-responsive prodrug nanoassemblies for cancer therapy. *Nano Lett.*, **2018**, 18(6), 3643–3650.
- 60 Xu, Y. W.; Zhou, S.; Wu, Z. H.; Yang, X. Y.; Li, N.; Qin, Z. H.; Jiao, T. F. Room-temperature self-healing and recyclable polyurethane elastomers with high strength and superior robustness based on dynamic double-crosslinked structure. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143179.
- 61 Li, X. Y.; Yu, B.; Bai, J.; Guo, B. C.; Tian, M.; Chen, F. Recycling polyurethane with properties maintained in multiple reprocessing realized *via* dynamic polysulfide bond. *Macromolecules*, **2025**, 58(13), 6607–6616.
- 62 Hao, X. Y.; Yu, B.; Li, L.; Ju, H.; Tian, M.; Cao, P. F. Semi-interpenetrating polyurethane network with fatigue elimination and upcycled mechanical performance. *Macromolecules*, **2024**, 57(10), 5063–5072.
- 63 Altinbasak, I.; Arslan, M.; Sanyal, R.; Sanyal, A. Pyridyl disulfide-based thiol-disulfide exchange reaction: shaping the design of redox-responsive polymeric materials. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(48), 7603–7624.
- 64 Xiang, H. P.; Qian, H. J.; Lu, Z. Y.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Crack healing and reclaiming of vulcanized rubber by triggering the rearrangement of inherent sulfur crosslinked networks. *Green Chem.*, **2015**, 17(8), 4315–4325.
- 65 Xiang, H. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Self-healing, reshaping, and recycling of vulcanized chloroprene rubber: a case study of multitask cyclic utilization of cross-linked polymer. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4(5), 2715–2724.
- 66 Takahashi, A.; Goseki, R.; Ito, K.; Otsuka, H. Thermally healable and reprocessable Bis(hindered amino)disulfide-Cross-Linked polymethacrylate networks. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(11), 1280–1284.
- 67 Guo, X. R.; Liu, F.; Lv, M.; Chen, F. B.; Gao, F.; Xiong, Z. H.; Chen, X. J.; Shen, L.; Lin, F. M.; Gao, X. L. Self-healable covalently adaptable networks based on disulfide exchange. *Polymers*, **2022**, 14(19), 3953.
- 68 Guggari, S.; Magliozzi, F.; Malburet, S.; Graillot, A.; Destarac, M.; Guerre, M. Vanillin-based epoxy vitrimers: looking at the cystamine hardener from a different perspective. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(15), 6021–6031.
- 69 Luo, J. C.; Zhao, X.; Ju, H.; Chen, X. J.; Zhao, S.; Demchuk, Z.; Li, B. R.; Bocharova, V.; Carrillo, J. Y.; Keum, J. K.; Xu, S.; Sokolov, A. P.; Chen, J. Y.; Cao, P. F. Highly recyclable and tough elastic vitrimers from a defined polydimethylsiloxane network. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(47), e202310989.
- 70 Takahashi, A.; Goseki, R.; Otsuka, H. Thermally adjustable dynamic disulfide linkages mediated by highly air-stable 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-sulfanyl (TEMPS) radicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(8), 2016–2021.
- 71 Qin, J. J.; Wang, D. S.; Li, W. Y.; Liang, L. Y.; Yang, C. L. Preparation of self-healing and degradable high-performance epoxy thermosets containing disulfide bonds and hindered urea bonds. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2025**, 239, 111410.
- 72 Zhang, Y. F.; Ying, H. Z.; Hart, K. R.; Wu, Y. X.; Hsu, A. J.; Coppola, A. M.; Kim, T. A.; Yang, K.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Cheng, J. J. Malleable and recyclable poly(urea-urethane) thermosets bearing hindered urea bonds. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(35), 7646–7651.
- 73 Zhang, L. H.; Rowan, S. J. Effect of sterics and degree of cross-linking on the mechanical properties of dynamic poly(alkylurea-urethane) networks. *Macromolecules*, **2017**, 50(13), 5051–5060.
- 74 Zhang, Q.; Wang, S. J.; Rao, B.; Chen, X. X.; Ma, L.; Cui, C. H.; Zhong, Q. Y.; Li, Z.; Cheng, Y. L.; Zhang, Y. F. Hindered urea bonds for dynamic polymers: an overview. *React. Funct. Polym.*, **2021**, 159, 104807.
- 75 Feng, H. J.; Zheng, N.; Peng, W. J.; Ni, C. J.; Song, H. J.; Zhao, Q.; Xie, T. Upcycling of dynamic thiourea thermoset polymers by intrinsic chemical strengthening. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 397.
- 76 Lu, X. Y.; Zhang, L.; Zhang, J. H.; Wang, C.; Zhang, A. M. Facile preparation of dual functional wearable devices based on hindered urea bond-integrated reprocessable polyurea and AgNWs. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(36), 41421–41432.
- 77 Wang, F. Z.; Gao, W. T.; Li, C. H. A weak but inert hindered urethane bond for high-performance dynamic polyurethane polymers. *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(5), 109305.
- 78 Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and recycling of highly cross-linked ion-conducting networks through transalkylation exchanges of C—N bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(18), 6078–6083.
- 79 Obadia, M. M.; Jourdain, A.; Cassagnau, P.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Tuning the viscosity profile of ionic vitrimers incorporating 1,2,3-triazolium cross-links. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(45), 1703258.
- 80 Scheutz, G.; Lessard, J. J.; Sims, M. B.; Sumerlin, B. S. Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(41), 16181–16196.
- 81 Acosta-Guzmán, P.; Mateus-Gómez, A.; Gamba-Sánchez, D. Direct transamidation reactions: mechanism and recent advances. *Molecules*, **2018**, 23(9), 2382.

- 82 Nguyen, L. T.; Maes, S.; Du Prez, F. E. Enabling the reprocessability and debonding of epoxy thermosets using dynamic poly(β -amino amide) curing agents. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(19), 2419240.
- 83 Baruah, R.; Kumar, A.; Ujjwal, R. R.; Kedia, S.; Ranjan, A.; Ojha, U. Recyclable thermosets based on dynamic amidation and aza-Michael addition chemistry. *Macromolecules*, **2016**, 49(20), 7814–7824.
- 84 Chen, Y. J.; Zhang, H. Y.; Majumdar, S.; van Benthem, R. A. T. M.; Heuts, J. P. A.; Sijbesma, R. P. Dynamic polyamide networks via amide-imide exchange. *Macromolecules*, **2021**, 54(20), 9703–9711.
- 85 Van Lijsebetten, F.; Spiesschaert, Y.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Reprocessing of covalent adaptable polyamide networks through internal catalysis and ring-size effects. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(38), 15834–15844.
- 86 Mah, J. J. Q.; Suratman, N. E. B.; Li, B. F.; Wang, S.; Li, Z. B. Recent advances of dynamic covalent chemistry polymers aligning with principles of green chemistry. *ChemSusChem*, **2025**, 18(14), e202500480.
- 87 Belowich, M. E.; Stoddart, J. F. Dynamic imine chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(6), 2003.
- 88 Feng, Z. B.; Yu, B.; Hu, J.; Zuo, H. L.; Li, J. P.; Sun, H. B.; Ning, N. Y.; Tian, M.; Zhang, L. Q. Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(3), 1212–1221.
- 89 王胜. 基于亚胺键的高性能动态共价聚合物网络的研究及应用. 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所)博士学位论文, **2021**.
- 90 Liguori, A.; Hakkarainen, M. Designed from biobased materials for recycling: imine-based covalent adaptable networks. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(13), 2100816.
- 91 Luo, Z. Y.; Guo, Z.; Wu, Y. J.; Li, C. J.; Guo, Z. X. Rapid self-healing, reprocessable, and degradable epoxy resins via imine-disulfide dynamic bonds for electrical insulation. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(14), 9399–9409.
- 92 Kar, G. P.; Saed, M. O.; Terentjev, E. M. Scalable upcycling of thermoplastic polyolefins into vitrimers through transesterification. *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8(45), 24137–24147.
- 93 Hernández, A.; Maiheu, T.; Drockenmüller, E.; Montarnal, D.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Design and continuous (Re) processing of thermally resilient poly(styrene-co-maleic maleate)-based covalent adaptable networks. *Chem. Mater.*, **2024**, 36(15), 7487–7503.
- 94 Wang, S.; Ma, S. Q.; Qiu, J. F.; Tian, A. P.; Li, Q.; Xu, X. W.; Wang, B. B.; Lu, N.; Liu, Y. L.; Zhu, J. Upcycling of post-consumer polyolefin plastics to covalent adaptable networks via *in situ* continuous extrusion cross-linking. *Green Chem.*, **2021**, 23(8), 2931–2937.
- 95 Tran, H. T. T.; Nisha, S. S.; Radjef, R.; Nikzad, M.; Bjekovic, R.; Fox, B. Recyclable and biobased vitrimers for carbon fibre-reinforced composites—a review. *Polymers*, **2024**, 16(8), 1025.
- 96 Fadlallah, S.; Van Lijsebetten, F.; Debsharma, T.; Scholiers, V.; Allais, F.; Du Prez, F. E. Exploring the dual dynamic synergy of transesterification and siloxane exchange in vitrimers. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 213, 113117.
- 97 Tretbar, C.; Neal, J. A.; Guan, Z. B. Direct silyl ether metathesis for vitrimers with exceptional thermal stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(42), 16595–16599.
- 98 Islam, M. S.; Kedziora, G.; Lee, J.; Stafford, A.; Varshney, V.; Nepal, D.; Baldwin, L. A.; Roy, A. K. Efficiency and mechanism of catalytic siloxane exchange in vitrimer polymers: modeling and density functional theory investigations. *J. Phys. Chem. A*, **2024**, 128(28), 5627–5636.
- 99 Tretbar, C.; Castro, J.; Yokoyama, K.; Guan, Z. B. Fluoride-catalyzed siloxane exchange as a robust dynamic chemistry for high-performance vitrimers. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(28), 2303280.
- 100 Nishimura, Y.; Chung, J.; Muradyan, H.; Guan, Z. B. Silyl ether as a robust and thermally stable dynamic covalent motif for malleable polymer design. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(42), 14881–14884.
- 101 Purwanto, N. S.; Wang, T.; Liu, X. Y.; Broadbelt, L. J.; Debsharma, T.; Torkelson, J. M. Covalent adaptable networks with associative siloxane exchange enabled by amide-based internal catalysis: designing for reprocessability and extrudability by increasing the cross-link density. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(43), 2507313.
- 102 Liu, W. X.; Yang, S. J.; Huang, L.; Xu, J.; Zhao, N. Dynamic covalent polymers enabled by reversible isocyanate chemistry. *Chem. Commun.*, **2022**, 58(89), 12399–12417.
- 103 Zheng, N.; Hou, J. J.; Xu, Y.; Fang, Z. Z.; Zou, W. K.; Zhao, Q.; Xie, T. Catalyst-free thermoset polyurethane with permanent shape reconfigurability and highly tunable triple-shape memory performance. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(4), 326–330.
- 104 Maisonneuve, L.; Lamarzelle, O.; Rix, E.; Grau, E.; Cramail, H. Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxy urethane)s. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(22), 12407–12439.
- 105 Bakkali-Hassani, C.; Berne, D.; Ladmiral, V.; Caillol, S. Transcarbamoylation in polyurethanes: underestimated exchange reactions? *Macromolecules*, **2022**, 55(18), 7974–7991.

- 106 Zhang, L. Z.; You, Z. W. Dynamic oxime-urethane bonds, a versatile unit of high performance self-healing polymers for diverse applications. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(10), 1281–1291.
- 107 Liu, W. X.; Zhang, C.; Zhang, H.; Zhao, N.; Yu, Z. X.; Xu, J. Oxime-based and catalyst-free dynamic covalent polyurethanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(25), 8678–8684.
- 108 He, C. F.; Shi, S. W.; Wang, D.; Helms, B. A.; Russell, T. P. Poly(oxime-ester) vitrimers with catalyst-free bond exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(35), 13753–13757.
- 109 Zhang, L. Z.; Liu, Z. H.; Wu, X. L.; Guan, Q. B.; Chen, S.; Sun, L. J.; Guo, Y. F.; Wang, S. L.; Song, J. C.; Jeffries, E. M.; He, C. L.; Qing, F. L.; Bao, X. G.; You, Z. W. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(23), 1901402.
- 110 Fu, D. H.; Pu, W. L.; Wang, Z. H.; Lu, X. L.; Sun, S. J.; Yu, C. J.; Xia, H. S. A facile dynamic crosslinked healable poly(oxime-urethane) elastomer with high elastic recovery and recyclability. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6(37), 18154–18164.
- 111 Liu, Z. H.; Zhang, L. Z.; Guan, Q. B.; Guo, Y. F.; Lou, J. M.; Lei, D.; Wang, S. L.; Chen, S.; Sun, L. J.; Xuan, H. X.; Jeffries, E. M.; He, C. L.; Qing, F. L.; You, Z. W. Biomimetic materials with multiple protective functionalities. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(28), 1901058.
- 112 Lou, J. M.; Liu, Z. H.; Yang, L.; Guo, Y. F.; Lei, D.; You, Z. W. A new strategy of discretionarily reconfigurable actuators based on self-healing elastomers for diverse soft robots. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(11), 2008328.
- 113 Shi, J. X.; Zheng, T. Z.; Zhang, Y.; Guo, B. H.; Xu, J. Cross-linked polyurethane with dynamic phenol-carbamate bonds: properties affected by the chemical structure of isocyanate. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(16), 2421–2432.
- 114 Jia, Y. J.; Guan, Q. B.; Zhang, L. Z.; Neisiany, R. E.; Yan, N. N.; Li, Y.; You, Z. W. A fluorine-rich phenolic polyurethane elastomer with excellent self-healability and reprocessability and its applications for wearable electronics. *Sci. China Mater.*, **2022**, 65(9), 2553–2564.
- 115 Qin, J. J.; Liu, X. H.; Chen, B. F.; Liu, J. M.; Wu, M. Q.; Tan, L. Q.; Yang, C. L.; Liang, L. Y. Thermo-healing and recyclable epoxy thermosets based on dynamic phenol-carbamate bonds. *React. Funct. Polym.*, **2022**, 180, 105411.
- 116 Liu, Y.; Zhang, Z. T.; Fan, W. W.; Yang, K. F.; Li, Z. J. Preparation of renewable Gallic acid-based self-healing waterborne polyurethane with dynamic phenol-carbamate network: toward superior mechanical properties and shape memory function. *J. Mater. Sci.*, **2022**, 57(9), 5679–5696.
- 117 Liu, Y.; Zhang, Z. T.; Yang, X. H.; Li, F. F.; Liang, Z.; Yong, Y.; Dai, S. B.; Li, Z. J. A stretchable, environmentally stable, and mechanically robust nanocomposite polyurethane organohydrogel with anti-freezing, anti-dehydration, and electromagnetic shielding properties for strain sensors and magnetic actuators. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(12), 6603–6614.
- 118 Qin, J. J.; Liang, L. Y.; Liu, X. H.; Liu, J. M.; Wang, D. S.; Shi, M.; Yang, C. L. Dynamic reversible mechanism of phenol-carbamate bonds and their potential for the development of thermo-healing, recyclable and high-performance epoxy thermosets. *React. Funct. Polym.*, **2024**, 195, 105805.
- 119 Wicks, D. A.; Wicks, Z. J. Blocked isocyanates III part B: uses and applications of blocked isocyanates. *Prog. Org. Coat.*, **2001**, 41: 1–83.
- 120 Bautista-Anguis, D.; Reiner, L.; Röper, F.; Maar, S.; Wolfahrt, M.; Wolfberger, A.; Schlögl, S. Synthesis and characterization of rebondable polyurethane adhesives relying on thermo-activated transcarbamoylation. *Polymers*, **2024**, 16(19), 2799.
- 121 Jiang, C. B.; Wang, C.; Zhang, S. L.; Bi, H. Z.; Wu, Y. D.; Wang, J. F.; Zhu, Y. L.; Qin, J. B.; Zhao, Y. S.; Shi, X. T.; Zhang, G. C. Reprocessable and self-healable boronic-ester based poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) vitrimeric elastomer with improved thermo-mechanical property and adhesive performance. *React. Funct. Polym.*, **2024**, 198, 105893.
- 122 Wu, Q.; Liu, H.; Xiong, H.; Hou, Y. J.; Peng, Y.; Zhao, L. J.; Wu, J. R. Thermomechanically stable supramolecular elastomers inspired by heat shock proteins. *Mater. Horiz.*, **2024**, 11(4), 1014–1022.
- 123 Demchuk, Z.; Zhao, X.; Shen, Z. Q.; Zhao, S.; Sokolov, A. P.; Cao, P. F. Tuning the mechanical and dynamic properties of elastic vitrimers by tailoring the substituents of boronic ester. *ACS Mater. Au*, **2024**, 4(2), 185–194.
- 124 Bapat, A. P.; Roy, D.; Ray, J. G.; Savin, D. A.; Sumerlin, B. S. Dynamic-covalent macromolecular stars with boronic ester linkages. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(49), 19832–19838.
- 125 郭书畅, 薄采颖, 胡立红, 张猛, 贾普友, 周永红. 基于动态硼酸酯键聚合物的构筑和应用研究进展. *生物质化学工程*, **2023**, 57(1), 49–61.
- 126 Mah, J. J. Q.; Feng, H. Z.; Surat'man, N. E. B.; Li, B. F.; Wang, S.; Li, Z. B. Water-resistant boronic ester vitrimer with hydrophobic side chain protection. *Chem. Commun.*, **2024**, 60(96), 14220–14223.

- 127 Cash, J. J.; Kubo, T.; Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S. Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters. *Macromolecules*, **2015**, 48(7), 2098–2106.
- 128 Kang, H. F.; Wei, W. Y.; Sun, L. S.; Yu, R.; Yang, E. K.; Wu, X. P.; Dai, H. L. Modular design and bonding mechanism of internal boron-nitrogen coordinated boronic ester hydrogels with alkaline pH responsiveness and tunable gelation pH. *Chem. Mater.*, **2023**, 35(6), 2408–2420.
- 129 Zhu, Y.; Gao, J. L.; Zhang, L. J.; Peng, Y.; Wang, H.; Ling, F. W.; Huang, G. S.; Wu, J. R. An interfacial dynamic crosslinking approach toward catalyst-free and mechanically robust elastomeric vitrimer with a segregated structure. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(2), 201–210.
- 130 李花婷, 赵天琪, 陈名行. 绿色轮胎与橡胶新材料. *科学通报*, **2016**, 61(31), 3297–3303.
- 131 李雪雨, 宋万诚, 王经逸, 贾红兵. 动态硫化热塑性弹性体研究进展. *合成橡胶工业*, **2021**, 44(5), 407–411.
- 132 刘鹤, 崔燕, 王乾达. 我国废旧轮胎回收行业飞速发展的17年及前景展望. *中国资源综合利用*, **2023**, 41(10), 64–68.
- 133 刘畅, 菅国栋, 吕鑫海, 董建蓉, 陈红祥, 周瑜. 共价可适聚合物网络中动态共价键的可逆性研究进展. *热固性树脂*, **2022**, 37(4), 65–69.
- 134 Wen, J.; Wu, H. T.; Kong, L. M.; Huang, Y.; Bi, X. Y.; Wu, C. W.; Wang, C.; Wu, J. R.; Xie, Z. T. A strong, tough, and recyclable styrene-butadiene rubber achieved through multiple network synergies of *N*-acetyl-L-cysteine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(7), 3810–3819.
- 135 谭捷, 刘博超, 吴成美, 吴明杨, 黄文涛. 国内聚丁二烯橡胶生产技术进展及市场分析. *弹性体*, **2018**, 28(1), 80–86.
- 136 朱寒, 张树, 吴一弦. 绿色轮胎用高性能丁二烯基橡胶合成技术进展. *科学通报*, **2016**, 61(31), 3326–3337.
- 137 崔小明. 我国聚异戊二烯橡胶生产技术进展. *橡胶科技*, **2019**, 17(11), 605–611.
- 138 Alonso Pastor, L. E.; Nuñez Carrero, K. C.; González, M.; Araujo-Morera, J.; Peters, G.; Pastor, J. M.; Hernández Santana, M. Life cycle assessment applied to a self-healing elastomer filled with ground tire rubber. *J. Clean. Prod.*, **2023**, 419, 138207.
- 139 刘超豪. 环氧化溶聚丁苯橡胶/纳米填料复合材料的制备及性能研究. 北京化工大学博士学位论文, **2022**.
- 140 王郡余, 钟铎钧, 翟继芹, 雷军玉, 尹金云, 蒋慧丹, 余雄, 王进. 合成异戊二烯橡胶改性和网络结构设计. *特种橡胶制品*, **2024**, 45(6), 74–81.
- 141 赵兴波, 张秋禹, 尹常杰, 尹德忠, 郑聚成. 丁苯橡胶接枝改性的研究进展及应用. *现代化工*, **2011**, 31(1), 24–27.
- 142 Serrano, E.; Tercjak, A.; Kortaberria, G.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D.; Zafeiropoulos, N. E.; Stamm, M.; Mondragon, I. Nanostructured thermosetting systems by modification with epoxidized Styrene-Butadiene star block copolymers. effect of epoxidation degree. *Macromolecules*, **2006**, 39(6), 2254–2261.
- 143 何丽霞. 马来酸酐接枝改性稀土异戊橡胶的制备及性能. *高分子材料科学与工程*, **2019**, 35(2), 165–170.
- 144 李超凡, 杨凤, 李龙, 方庆红. 环氧化对异戊橡胶/环氧化杜仲胶并用胶性能的影响. *高分子材料科学与工程*, **2022**, 38(5), 50–57.
- 145 Chen, Y.; Tang, Z. H.; Liu, Y. J.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Mechanically robust, self-healable, and reprocessable elastomers enabled by dynamic dual cross-links. *Macromolecules*, **2019**, 52(10), 3805–3812.
- 146 Bernal-Ortega, P.; Anyszka, R.; di Ronza, R.; Aurisicchio, C.; Blume, A. Dynamic imine bonds in tire tread compounds: a pathway to a circular economy and reduced waste. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(8), 3209–3221.
- 147 张文琪, 范雯雯, 张若涵, 彭倩倩, 李祥亮, 雷岚, 李辉. 高强度二硫键/氢键双动态交联丁苯橡胶的设计及可回收、形状记忆性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(5), 845–860.
- 148 Wu, C. W.; Xie, Z. T.; Wen, J.; Bi, X. Y.; Lv, P. F.; Dou, Y. Y.; Wang, C.; Wu, J. R. Mechanically robust and recyclable styrene-butadiene rubber realized by ion cluster dynamic cross-link. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(11), 6025–6033.
- 149 Ezzeddine, D.; Barzycki, D. C.; Ricarte, R. G. Impact of cross-link density on polybutadiene permanent and vitrimer networks. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(7), 1011–1018.
- 150 Yang, S. G.; Wang, Y.; Wang, F.; Zhang, K. Y.; Lv, X. X.; Teng, H.; Zheng, R.; Luo, F. L.; Xing, Q. Recyclable high-strength polybutadiene-based rubber with self-healing and shape memory properties via dynamic boronic ester and Diels-Alder chemistry. *Express Polym. Lett.*, **2025**, 19(1), 94–106.
- 151 Bhaumik, S.; Ntetsikas, K.; Patelis, N.; Peponaki, K.; Vlassopoulos, D.; Hadjichristidis, N. Model polyisoprene vitrimers. *Macromolecules*, **2024**, 57(4), 1751–1760.
- 152 Xie, M. J.; He, Y.; Cao, J.; Zhang, R.; Wang, C. C.; Tang, M. Z.; Xu, Y. X. Fabrication of recyclable polyisoprene elastomers with tuneable mechanical properties by incorporating dynamic bonds and separated polystyrene phase. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2024**, 63(9), 4176–4187.
- 153 Li, S. Q.; Tan, P.; Cao, J.; Yao, Y. F.; Ren, X. C.; Xu, Y. X. High performance, self-healing and recyclable polyisoprene rubbers enabled by modulating sulfide bond structures. *Polymer*, **2025**, 332, 128570.

- 154 Yu, S. J.; Li, F. Z.; Fang, S. F.; Yin, X. C.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Zhang, L. Q.; Guo, B. C. Extrudable vitrimeric rubbers enabled via heterogeneous network design. *Macromolecules*, **2022**, 55(8), 3236–3248.
- 155 Yang, Y. X.; Huang, L. Y.; Wu, R. Y.; Niu, Z.; Fan, W. F.; Dai, Q. Q.; Cui, L.; He, J. Y.; Bai, C. X. Self-strengthening, self-welding, shape memory, and recyclable polybutadiene-based material driven by dual-dynamic units. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(2), 3344–3355.
- 156 Zhao, X. Y.; Xiang, P.; Tian, M.; Fong, H.; Jin, R. G.; Zhang, L. Q. Nitrile butadiene rubber/hindered phenol nanocomposites with improved strength and high damping performance. *Polymer*, **2007**, 48(20), 6056–6063.
- 157 廖俊杰, 陈福林, 岑兰, 陈广汉. 丁腈橡胶的应用研究进展. 特种橡胶制品, **2007**, 28(5), 41–46.
- 158 Zheng, S. Y.; Liu, G. F. Polymeric emissive materials based on dynamic covalent bonds. *Molecules*, **2022**, 27(19), 6635.
- 159 曾凤娟, 刘作华, 左赵宏, 杜军, 陶长元. 氯丁橡胶的改性研究进展. 化工进展, **2013**, 32(6), 1347–1351.
- 160 Schüssele, A. C.; Nübling, F.; Thomann, Y.; Carstensen, O.; Bauer, G.; Speck, T.; Mülhaupt, R. Self-healing rubbers based on NBR blends with hyperbranched polyethylenimines. *Macromol. Mater. Eng.*, **2012**, 297(5), 411–419.
- 161 潘昌欧. 烯烃复分解反应制备功能化丁腈橡胶及其复合材料. 兰州大学博士学位论文, **2024**.
- 162 Araujo-Morera, J.; Utrera-Barrios, S.; Doral Olivares, R.; de los Reyes Verdugo Manzanares, M.; López-Manchado, M. Á.; Verdejo, R.; Hernández Santana, M. Solving the dichotomy between self-healing and mechanical properties in rubber composites by combining reinforcing and sustainable fillers. *Macromol. Mater. Eng.*, **2022**, 307(10), 2200261.
- 163 Wang, X. P.; Xue, K. X.; Wu, H. J. Reprocessable nitrile rubber enabled by thermoreversible alkoxyamine cross-linked networks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2024**, 63(22), 9779–9789.
- 164 Jiang, J. L.; Zhai, J. X.; Chen, Y. Q.; Zhao, D. Q.; Feng, Y. K. A novel reprocessable chloroprene rubber based on dynamic disulfide metathesis. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2024**, 15(1), 42–61.
- 165 Zhang, G. G.; Zhou, X. X.; Liang, K.; Guo, B. C.; Li, X. L.; Wang, Z.; Zhang, L. Q. Mechanically robust and recyclable EPDM rubber composites by a green cross-linking strategy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(13), 11712–11720.
- 166 Tian, C. R.; Zhang, G. G.; Liu, J.; Zhang, L. Q. Catalyst-free and green crosslinking of epoxy-functionalized EPDM with dicarboxylic acids: insights into curing mechanism, recyclability and thermal stability. *Macromol. Rapid Commun.*, **2025**, 46(20), e00502.
- 167 Yu, S. J.; Wu, S. W.; Fang, S. F.; Tang, Z. H.; Zhang, L. Q.; Guo, B. C. Skeletal network enabling new-generation thermoplastic vulcanizates. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(24), 2300856.
- 168 Aziz, B.; Maji, P.; Parathodika, A. R.; Naskar, K. Exploring green route of cross-linking for bio-based ethylene propylene diene rubber: a step toward circular economy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(31), 11578–11589.
- 169 Wang, X. L.; Yang, K.; Zhang, P. Evaluation of the aging coefficient and the aging lifetime of carbon black-filled styrene-isoprene-butadiene rubber after thermal-oxidative aging. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 220, 109258.
- 170 何宗科. 动态共价键交联乙丙橡胶的设计合成及性能. 大连理工大学博士学位论文, **2021**.
- 171 赵小平, 史铁钧, 王申生. 丁基橡胶与卤化丁基橡胶的结构、性能及发展状况. 安徽化工, **2008**, 34(4), 8–13.
- 172 梁滔, 胡杰, 李树毅, 魏绪玲. 丁基橡胶的发展现状及发展建议. 高分子通报, 2014(2), 41–45.
- 173 张林军. 高性能自修复溴化丁基橡胶离聚物的制备和研究. 四川大学博士学位论文, **2021**.
- 174 Das, A.; Sallat, A.; Böhme, F.; Suckow, M.; Basu, D.; Wießner, S.; Stöckelhuber, K. W.; Voit, B.; Heinrich, G. Ionic modification turns commercial rubber into a self-healing material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(37), 20623–20630.
- 175 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. *Compos. Struct.*, **2024**, 332, 117932.
- 176 岳尚志, 于中振, 杨丹. 自修复介电弹性体致动器的研究进展. 高分子学报, **2025**, 56(6), 881–902.
- 177 董甜甜, 张建军, 柴敬超, 贾庆明, 崔光磊. 聚碳酸酯基固态聚合物电解质的研究进展. 高分子学报, **2017**, 48(6), 906–921.
- 178 Gu, J. W.; Zhang, Q. Y.; Dang, J.; Xie, C. Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride. *Polym. Adv. Technol.*, **2012**, 23(6), 1025–1028.
- 179 Chen, J.; Huang, X. Y.; Sun, B.; Jiang, P. K. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability. *ACS Nano*, **2019**, 13(1), 337–345.
- 180 Song, F.; Li, Z. S.; Jia, P. Y.; Zhang, M.; Bo, C. Y.; Feng, G. D.; Hu, L. H.; Zhou, Y. H. Tunable “soft and stiff”, self-healing, recyclable, thermadapt shape memory biomass polymers based on multiple hydrogen bonds and dynamic imine bonds. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(21), 13400–13410.
- 181 Li, J.; Viveros, J. A.; Wrue, M. H.; Anthamatten, M. Shape-memory effects in polymer networks containing reversibly associating side-groups. *Adv. Mater.*, **2007**, 19(19), 2851–2855.
- 182 Wu, J. N.; Chen, L.; Fu, T.; Zhao, H. B.; Guo, D. M.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. New application for aromatic Schiff base: high efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 336, 622–632.

- 183 Yang, J.; Tian, M.; Jia, Q. X.; Shi, J. H.; Zhang, L. Q.; Lim, S. H.; Yu, Z. Z.; Mai, Y. W. Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding. *Acta Mater.*, **2007**, 55(18), 6372–6382.
- 184 Lei, Z. P.; Chen, H. X.; Huang, S. F.; Wayment, L. J.; Xu, Q. C.; Zhang, W. New advances in covalent network polymers via dynamic covalent chemistry. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(12), 7829–7906.
- 185 Ricarte, R. G.; Shanbhag, S. A tutorial review of linear rheology for polymer chemists: basics and best practices for covalent adaptable networks. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(9), 815–846.
- 186 李莉, 周彦豪, 胡丽萍, 陈福林, 曾繁森. 聚合物反应性加工的一些进展. 特种橡胶制品, **1998**, 19(3), 20–27.
- 187 Ragaert, K.; Delva, L.; Geem, K. V. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.*, **2017**, 69, 24–58.
- 188 Deng, J. X.; Bai, R. X.; Zhao, J.; Liu, G. Q.; Zhang, Z. M.; You, W.; Yu, W.; Yan, X. Z. Insights into the correlation of cross-linking modes with mechanical properties for dynamic polymeric networks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(37), e202309058.
- 189 Zhang, Z.; Luo, J. C.; Zhao, S.; Ge, S. R.; Carrillo, J. Y.; Keum, J. K.; Do, C.; Cheng, S. W.; Wang, Y. Y.; Sokolov, A. P.; Cao, P. F. Surpassing the stiffness-extensibility trade-off of elastomers via mastering the hydrogen-bonding clusters. *Matter*, **2022**, 5(1), 237–252.
- 190 Yao, Y.; Xu, Z. Y.; Liu, B.; Xiao, M.; Yang, J. H.; Liu, W. G. Multiple H-bonding chain extender-based ultrastiff thermoplastic polyurethanes with autonomous self-healability, solvent-free adhesiveness, and AIE fluorescence. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(4), 2006944.
- 191 Engels, H. W.; Pirkel, H. G.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(36), 9422–9441.
- 192 Liu, J.; Wang, S.; Tang, Z. H.; Huang, J.; Guo, B. C.; Huang, G. S. Bioinspired engineering of two different types of sacrificial bonds into chemically cross-linked cis-1,4-polyisoprene toward a high-performance elastomer. *Macromolecules*, **2016**, 49(22), 8593–8604.
- 193 Liu, W. F.; Fang, C.; Wang, S. Y.; Huang, J. H.; Qiu, X. Q. High-performance lignin-containing polyurethane elastomers with dynamic covalent polymer networks. *Macromolecules*, **2019**, 52(17), 6474–6484.
- 194 Masten-Davies, J.; Ngoc Tran, L. Q.; Zhang, J.; Varley, R. J. Investigating the welding and healing of epoxy anhydride vitrimer carbon fibre composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 196, 108956.
- 195 Shi, Q.; Yu, K.; Dunn, M. L.; Wang, T. J.; Qi, H. J. Solvent assisted pressure-free surface welding and reprocessing of malleable epoxy polymers. *Macromolecules*, **2016**, 49(15), 5527–5537.
- 196 Bai, J.; Guo, B. C.; Tian, M.; Chen, F.; Zhang, L. Q. Dynamic crosslinked elastomers and rubbers. *Prog. Mater. Sci.*, **2026**, 155, 101536.
- 197 Liu, C. L.; Fang, W. H.; Cheng, Q. Q.; Qiu, B. W.; Shangguan, Y. G.; Shi, J. G. Revolutionizing elastomer technology: advances in reversible crosslinking, reprocessing, and self-healing applications. *Polym. Rev.*, **2025**, 65(2), 483–526.
- 198 Taheri, S.; Bao, G. Y.; He, Z. X.; Mohammadi, S.; Ravanbakhsh, H.; Lessard, L.; Li, J. Y.; Mongeau, L. Injectable, pore-forming, perfusable double-network hydrogels resilient to extreme biomechanical stimulations. *Adv. Sci.*, **2022**, 9(2), 2102627.
- 199 Cao, Y.; Zhu, M.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Injection moldable, self-healable, and recyclable rubber-bonded NdFeB magnets with the magnetic particulates content up to 90 wt%. *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, **2023**, 6(1), 38.
- 200 Jia, Y. C.; Xie, H. D.; Qian, J. J.; Zhang, Y. S.; Zheng, H. J.; Wei, F. C.; Li, Y. L.; Zhao, Z. W. Recent progress on the 3D printing of dynamically cross-linked polymers. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(2), 2307279.
- 201 Stansbury, J. W.; Idacavage, M. J. 3D printing with polymers: challenges among expanding options and opportunities. *Dent. Mater.*, **2016**, 32(1), 54–64.
- 202 Ning, F. D.; Cong, W. L.; Hu, Y. B.; Wang, H. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: effects of process parameters on tensile properties. *J. Compos. Mater.*, **2017**, 51(4), 451–462.
- 203 Qiu, J. F.; Ma, S. Q.; Wang, S.; Tang, Z. B.; Li, Q.; Tian, A. P.; Xu, X. W.; Wang, B. B.; Lu, N.; Zhu, J. Upcycling of polyethylene terephthalate to continuously reprocessable vitrimers through reactive extrusion. *Macromolecules*, **2021**, 54(2), 703–712.
- 204 Maaz, M.; Riba-Bremerch, A.; Guibert, C.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Synthesis of polyethylene vitrimers in a single step: consequences of graft structure, reactive extrusion conditions, and processing aids. *Macromolecules*, **2021**, 54(5), 2213–2225.

- 205 Röttger, M.; Domenech, T.; van der Weegen, R.; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*, **2017**, 356(6333), 62–65.
- 206 Li, Z.; Cao, Z. W.; Zhao, Q. L.; Mei, S. X.; Zhang, Y. C.; Zhao, W.; Li, X.; Zhang, X. M.; Cui, Z.; Fu, P.; Pang, X. C.; Liu, M. Y. Self-Healing and shape memory reconfigurable Poly(urethane-urea-amide) elastomers containing multiple dynamic bonds for improving performance of 4D printout. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 149933.
- 207 Yan, T. Z.; Li, X. L.; Xu, H. H.; Li, Y. J. Vitrimer-like transparent blend films based on reactive blending of PC and PMMA with catalysis of $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$. *Compos. Commun.*, **2022**, 36, 101394.
- 208 Taplan, C.; Guerre, M.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Fast processing of highly crosslinked, low-viscosity vitrimers. *Mater. Horiz.*, **2020**, 7(1), 104–110.
- 209 Sheppard, D. T.; Jin, K. L.; Hamachi, L. S.; Dean, W.; Fortman, D. J.; Ellison, C. J.; Dichtel, W. R. Reprocessing postconsumer polyurethane foam using carbamate exchange catalysis and twin-screw extrusion. *ACS Cent. Sci.*, **2020**, 6(6), 921–927.
- 210 Formon, G. J. M.; Storch, S.; Delplanque, A. Y. G.; Bresson, B.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Overcoming the tradeoff between processability and mechanical performance of elastomeric vitrimers. *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(52), 2306065.
- 211 Joosten, L. M. A.; Cassagnau, P.; Drockenmuller, E.; Montarnal, D. Synthesis, recycling and high-throughput reprocessing of phase-separated vitrimer-thermoplastic blends. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(1), 2306882.
- 212 Jia, Y. C.; Li, H. Y.; Liu, H.; Li, C. Y.; Li, Y. L.; Wei, F. C. Extrudable thermosets based on dynamic covalent polymers. *Chem.*, **2025**, 31(31), e202501165.
- 213 Maes, S.; Badi, N.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Taking dynamic covalent chemistry out of the lab and into reprocessable industrial thermosets. *Nat. Rev. Chem.*, **2025**, 9(3), 144–158.
- 214 Soto-Oviedo, M. A.; De Paoli, M. A. Dynamic vulcanization of thermoplastic elastomers based on poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) and polypropylene. *Polym. Bull.*, **2006**, 56(1), 75–85.
- 215 Ning, N. Y.; Li, S. Q.; Wu, H. G.; Tian, H. C.; Yao, P. J.; Hu, G. H.; Tian, M.; Zhang, L. Q. Preparation, microstructure, and microstructure-properties relationship of thermoplastic vulcanizates (TPVs): a review. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 79, 61–97.
- 216 Lv, 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. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 177, 107270.
- 217 Zheng, J.; Png, Z. M.; Ng, S. H.; Tham, G. X.; Ye, E. Y.; Goh, S. S.; Loh, X. J.; Li, Z. B. Vitrimers: current research trends and their emerging applications. *Mater. Today*, **2021**, 51, 586–625.
- 218 Hu, S. M.; Chen, X.; Torkelson, J. M. Biobased reprocessable polyhydroxyurethane networks: full recovery of crosslink density with three concurrent dynamic chemistries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(11), 10025–10034.
- 219 Susa, A.; Vogelzang, W.; Teunissen, W.; Molenveld, K.; Maaskant, E.; Post, W. A direct comparison of the thermal reprocessing potential of associative and dissociative reversible bonds in thermosets. *RSC Appl. Polym.*, **2024**, 2(5), 945–956.
- 220 Karatrantos, A. V.; Couture, O.; Hesse, C.; Schmidt, D. F. Molecular simulation of covalent adaptable networks and vitrimers: a review. *Polymers*, **2024**, 16(10), 1373.
- 221 Hayashi, M.; Suzuki, M.; Kito, T. Understanding the topology freezing temperature of vitrimer-like materials through complementary structural and rheological analyses for phase-separated network. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(2), 182–187.

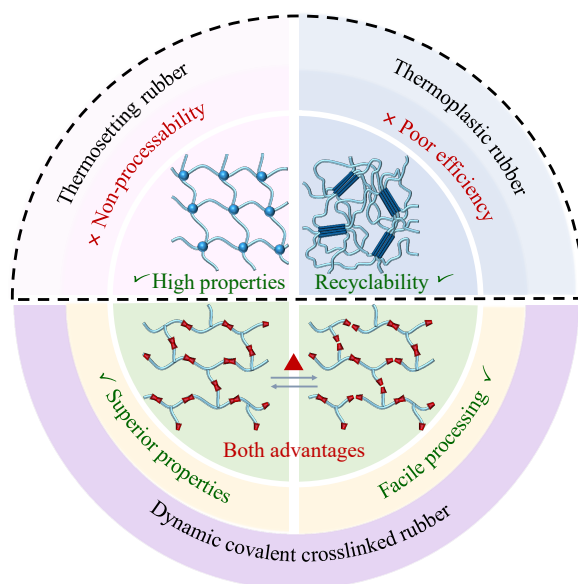
Review

Dynamic Covalent Crosslinked General Synthetic Rubber

Xin-yue Hao, Jie Wang, Bing Yu*, Ming Tian*, Peng-fei Cao*

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Dynamically crosslinked synthetic rubber represents an emerging class of green, high-performance materials. These materials effectively resolve the trade-off between the superior properties of traditional thermosets and the facile processing and recyclability characteristic of thermoplastics. This review first systematically elucidates the core chemical mechanisms of dynamic covalent networks (DCNs) and categorizes the various dynamic bonds involved. A central focus is the in-depth analysis of the fundamental differences and interconversion between dissociative and associative exchange mechanisms. Subsequently, the discussion highlights tailored design strategies for dynamic crosslinking and their applications across synthetic rubbers with diverse chemical backbones. Finally, the challenges and prospective solutions for the continuous industrial processing of these materials are analyzed. Ultimately, this review seeks to establish a cohesive framework connecting fundamental chemistry with material design and processing applications. The goal is to provide a theoretical reference and valuable insights for developing the next generation of high-performance, multifunctional, and sustainable dynamic synthetic rubbers.



Keywords Dynamic covalent network, General synthetic rubber, Recyclability, Continuous processing

*Corresponding authors: Bing Yu, E-mail: yubing@mail.buct.edu.cn

Ming Tian, E-mail: tianm@mail.buct.edu.cn

Peng-fei Cao, E-mail: caopf@buct.edu.cn