·专论·

# 高性能可持续聚合物材料：从层层组装膜到可逆交联聚合物

李懿轩 孙俊奇*

(吉林大学化学学院 超分子结构与材料全国重点实验室 长春 130012)

**摘 要** 为了满足现代社会对聚合物材料优异力学性能与稳定性的要求，可持续聚合物材料在保持良好动态性的基础上，还需要具备媲美传统聚合物的力学性能与稳定性，甚至展现出传统聚合物不具备的独特力学性能. 本专论系统地介绍了我们在高性能可逆交联聚合物材料方面的研究进展. 从基于层层组装技术构建的自/可修复可逆交联聚合物膜出发，发展了基于聚合物复合物直接构筑具有自/可修复与可循环利用性的可逆交联塑料、弹性体及凝胶的有效方法，最终提出了基于多种可逆作用力与原位生成的纳米相分离结构的协同制备高性能可逆交联聚合物材料的概念. 通过调控纳米相分离结构的刚性、可变形性与动态解离性，制备了力学强度媲美或优于传统聚合物的可逆交联聚合物材料，还获得了具有独特力学性能的可逆交联聚合物材料，如兼具高强度与极低滞后性的水凝胶/离子凝胶、具有优异抗撕裂与抗损伤性的弹性体以及低温超韧且抗冲击的塑料等. 由于交联网络的可逆性，高性能可逆交联聚合物材料具有优异的修复、重复加工以及解聚回收等性能，为创制高性能可持续聚合物材料提供了全新方法.

**关键词** 可逆交联聚合物，层层组装膜，可修复聚合物，可循环利用聚合物，原位相分离

**引用：** 李懿轩, 孙俊奇. 高性能可持续聚合物材料：从层层组装膜到可逆交联聚合物. 高分子学报, **2025**, 56(12), 2110−2124

**Citation:** Li, Y. X.; Sun, J. Q. High-performance sustainable polymer materials: from layer-by-layer assembled films to reversibly crosslinked polymers. *Acta Polymerica Sinica*, **2025**, 56(12), 2110−2124

因其优异的力学性能和稳定性，传统聚合物材料在汽车工业、航空航天和组织工程等多个领域得到了广泛应用，已成为现代社会和经济发展不可或缺的重要部分. 然而，传统聚合物材料的快速发展与人类社会可持续发展的目标之间存在显著矛盾[1,2]. 由于共价键的不可逆性，传统聚合物材料在多次热加工后会出现链段不可逆断裂，导致循环回收性能差[3]. 因此，这些聚合物材料在废弃后仅有少部分被回收利用，而大部分被焚烧、填埋或直接丢弃在自然环境中，引发严重的环境污染和资源浪费问题[1~3]. 由此可见，大力发展具有修复与循环回收等性能的聚合物材料是构建可持续发展社会的必由之路. 1990年，Lehn等[4]首次提出了“超分子聚合物”的概念，即将小分子单体通过分子间非共价相互作用交联构筑聚合物材料. 非共价相互作用的可逆性赋予了超分子聚合物优异的自修复、循环利用与解聚再聚合性能，为制备可持续聚合物材料提供了革命性方法[4~12]. 然而，基于小分子单体构筑的传统超分子聚合物存在聚合度低、力学强度弱、稳定性差、难以宏量制备等问题[13]. 随后，科学家们创新性地开发了基于动态共价键交联的共价自适应网络和类玻璃聚合物，并实现了这类新型热固性聚合物的修复和重复加工[14,15]. 动态共价键的引入使共价自适应网络、类玻璃聚合物具有比超分子聚合物更高的力学强度. 尽管如此，超分子聚

高分子复合材料与自修复材料专辑；2025-10-03收稿，2025-10-24录用，2025-11-20网络出版；国家自然科学基金(基金号 22350011)和长春市国家重点实验室(学科类)重大专项(基金号 23GZZ10)资助.

* 通信联系人，E-mail: sun_junqi@jlu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25255; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7508

合物、共价自适应网络及类玻璃聚合物仍然难以满足实际应用对聚合物材料力学性能多样化及高稳定性的要求. 因此，迫切需要创新聚合物材料的合成理念，不仅制造出高力学性能与高稳定性的可持续聚合物材料，还要赋予这类材料传统聚合物材料无法具备的独特力学性能.

本课题组系统开展了基于界面复合的层层组装技术构筑具有修复性能的可逆交联聚合物膜材料的研究，并揭示了影响可逆交联聚合物膜修复性能的主要因素[16~20]. 在此基础上，我们进一步发展了利用溶液复合得到的聚合物复合物制备体相聚合物材料的方法，从而将修复功能从界面膜材料拓展至塑料、弹性体和凝胶等体相聚合物材料[21~28]. 最终，我们提出并建立了“可逆交联聚合物(reversibly crosslinked polymers, RCPs)”这一新概念，即以聚合物为构筑单元，通过非共价相互作用和/或动态共价键实现交联，从而形成可逆交联的三维聚合物网络(图 1). 以聚合物作为构筑基元可以最大程度提升 RCPs 中稳定的共价键在可逆交联网络中的占比，使材料具有优于传统超分子聚合物的力学强度和稳定性. 同时，将含有可组装基团或不相容链段的聚合物进行可逆交联，能够在 RCPs 内部构筑纳米相分离结构[24~37]. 基于聚合物链间多种、多重可逆作用力的交联以及原位形成的纳米相分离结构的协同增强作用，可以实现 RCPs 在力学性能与稳定性方面的显著提升[25~36,38]. 由于非共价相互作用和动态共价键的可逆性，RCPs 本质上具有修复、重复加工以及解聚回收等性能[16~38]，为制备新一代高性能可持续聚合物材料提供了有效途径.

本专论将系统总结我们在高性能可逆交联聚合物材料方面的研究进展. 通过协同调控聚合物组分、聚合物链间可逆作用力与纳米相分离结构，制备了具有修复、重复加工以及解聚回收性能的可逆交联聚合物膜、塑料、弹性体及凝胶等. 建立了基于聚合物链间多种可逆作用力与原位生成的纳米相分离结构协同交联制备高性能可逆交联聚合物材料的方法，实现了可逆交联聚合物材料在力学性能(强度、韧性、抗撕裂、抗损伤、低滞后及低温抗冲击性等)与稳定性(耐水、耐高温等)上的突破.

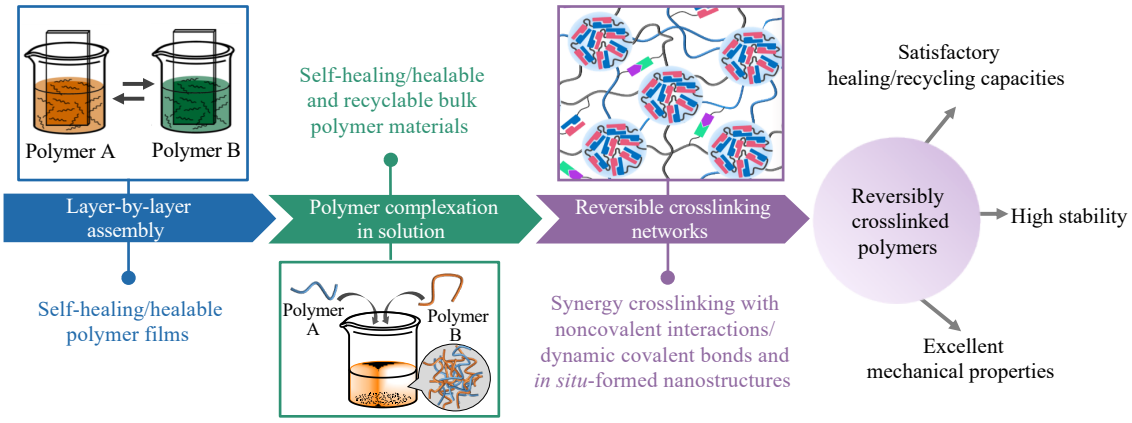



**Fig. 1**　Schematic illustration of establishment of the concept of RCPs.

## 1　基于层层组装技术制备可逆交联聚合物膜材料

层层组装是 1990 年由 Decher 等[39]发展的一种在液固界面上通过交替沉积具有互补非共价相互作用的聚合物来制备超薄膜的重要方法. 当超薄膜发生损伤时，膜材料在损伤处的迁移会受到基底的强烈限制，因此，此类聚合物膜难以具备修复宏观损伤的性能. 为解决这一问题，我们发展了以大尺寸的聚合物复合物作为构筑基元，快速制备厚度为几十甚至上百微米的层层组装厚膜的有效方法[40,41]. 这类膜是一种在固液界面上制备的可逆交联聚合物. 基于聚合物复合物的层层组装，我们制备了首例自修复超疏水可逆交联聚合物膜，解决了人造超疏水涂层耐用性低的问题[17]. 如图 2(a)和 2(b)所示，将聚烯丙基胺盐酸盐(PAH)和磺化聚醚醚酮(SPEEK，磺化度约 82%)形成的复合物(PAH-SPEEK)，在静电力作用下与聚丙烯酸(PAA)交替沉积，制备了具有微纳米复合结构的多孔可逆交联聚合物膜，厚度为

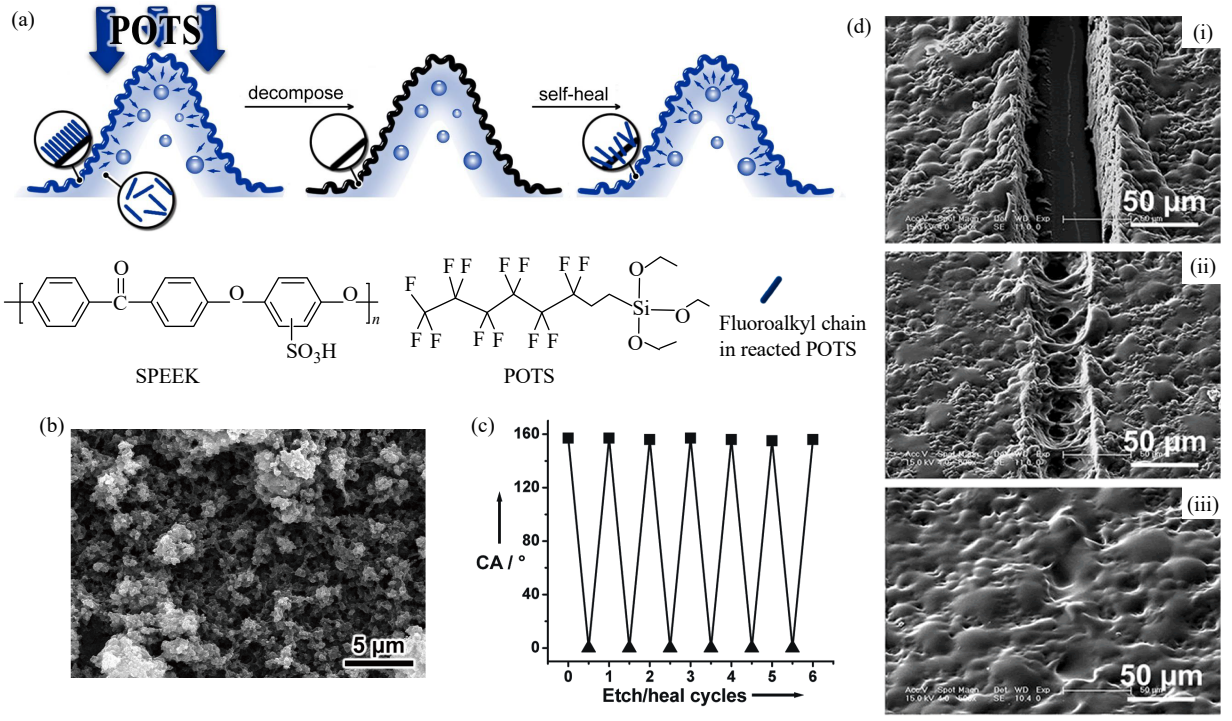



**Fig. 2** (a) Working principle of self-healing superhydrophobic films; (b) Top-view SEM image of a PAH-SPEEK/PAA film on a silicon wafer; (c) Contact angle of $O_2$ plasma damaged superhydrophobic film and the same film after self-healing (Reproduced with permission from Ref. [17]; Copyright (2010) Wiley-VCH); (d) Visual observation of a PEI/PAA film containing cuts with a width of 50 μm after immersion in water for (i) 0 s, (ii) 10 s, and (iii) 5 min (Reproduced with permission from Ref. [18]; Copyright (2011) Wiley-VCH).

(2.7±0.4) μm. 随后，通过化学气相沉积将低表面能的全氟硅烷(POTS)负载到膜的表面和内部，得到了自修复超疏水聚合物膜(PAH-SPEEK/PAA). 当超疏水膜表面因POTS被分解而丧失超疏水性后，储存在膜内部的POTS分子作为修复剂可在自由能的驱使下自发从亲水的膜内部迁移至膜表面，从而修复超疏水性能(图2(c)). 由于微米级厚度的PAH-SPEEK/PAA超疏水膜中储存了大量的POTS分子，这一“损伤—修复”过程可多次重复而不降低膜的超疏水性能. 基于这一设计理念，我们成功地在大面积基底以及织物等不规则基底上构筑了自修复超疏水可逆交联聚合物涂层[42~45]，并将自修复超疏水功能引入到具有阻燃以及导电等功能的织物中，提升织物的长期使用性[44,45]. 我们所提出的这种“装载—自发释放”低表面能物质的方法已经成为制备自修复超疏水、超疏油膜材料的经典方法[46,47].

我们通过调控弱聚电解质溶液的pH值，实现弱聚电解质在层层组装可逆交联聚合物膜中的高度穿插扩散，构筑了厚度呈现指数增长的聚合物膜，并赋予其划痕修复能力[18]. 例如，将由支化的聚乙烯基亚胺(PEI, pH=10.5)和PAA (pH=3)交替沉积制备的厚度为34.1 μm的PEI/PAA可逆交联聚合物膜浸泡入水中后可以完全修复约50 μm宽且深达基底的划痕(图2(d)). PEI/PAA膜的划痕修复机理为：当具有高度链段穿插的PEI/PAA膜浸泡入水中后，PEI与PAA之间的静电作用被部分破坏、链段运动性增强，使膜材料获得高流动性，实现对划痕部位的有效填充. 干燥后，PEI/PAA膜内静电和氢键交联位点重建，进而实现膜的修复. 通过在具有划痕修复能力的PEI/PAA聚合物膜上沉积银纳米线，我们成功地将聚合物膜的修复功能传导给上层的银纳米线，制备了自修复导电膜，进而发展了修复功能传导的概念[19]. 此外，我们还制备了系列具有抗黏附、防雾、质子传导以及抗原子氧等功能的自修复可逆交联聚合物膜[9,20,24,48].

## 2 基于聚合物复合物构筑可逆交联聚合物体相材料

聚合物复合物的沉淀可被加工为体相可逆交联聚合物材料[21,22,25,26,29,34]. 如图3(a)所示，将

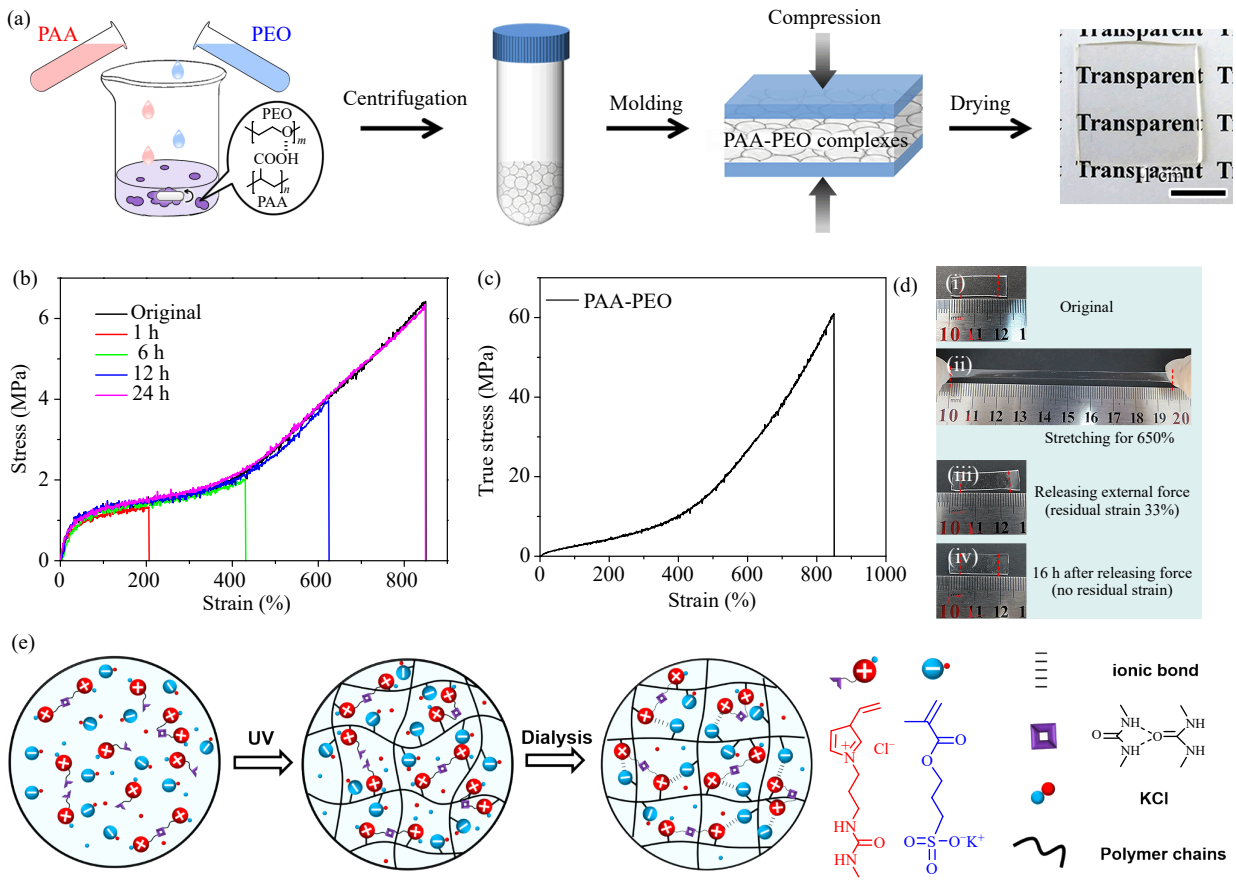



**Fig. 3** (a) Schematic illustration of the preparation process of the PAA-PEO elastomers; (b) Stress-strain curves of the intact and 1, 6, 12 and 24 h-healed elastomers that were previously cut into two pieces; (c) True stress-strain curve of PAA-PEO elastomer; (d) Photos of the PAA-PEO elastomer, captured before (i) and after (ii) being stretched to a 650% strain, and photos of the stretched sample, captured immediately (iii) and 16 h (iv) after stress removal (Reproduced with permission from Ref. [21]; Copyright (2017) American Chemical Society). (e) Schematic illustration of the synthesis and structure of the P(IL-SP) hydrogels through one-step polymerization method followed by dialysis in water (Reproduced with permission from Ref. [22]; Copyright (2018) Wiley-VCH).

PAA ($M_w$=4.5×10$^5$ g/mol)和聚环氧乙烷(PEO, $M_w$=6.0×10$^5$ g/mol)在水溶液中基于氢键进行复合，收集产生的复合物沉淀并将其压制成透明、高强度与高弹性的自修复可逆交联弹性体(PAA-PEO)[21]. 高分子量的PAA和PEO链段之间的高度缠结以及高密度氢键赋予弹性体优异的力学性能，其拉伸强度、断裂伸长率和韧性分别为6.4 MPa、858%和22.9 kJ/m$^2$ (图3(b)). 其中，弹性体的真实断裂强度高达61 MPa (图3(c)). 同时，弹性体内部的氢键可以在外力下断裂和重组，大大提高其弹性. 如图3(d)所示，被拉伸至初始长度的7.5倍后的弹性体在室温下休息16 h后可以自动恢复到初始状态. 断裂后的弹性体可以在室温下完全修复损伤并恢复原有的力学性能(图3(b)). 这一工作为制备高强度与高弹性的自修复弹性体开辟了简单而有效的途径.

聚合物的复合还可以通过将2种带相反电荷的聚电解质单体在溶液中共聚而获得，这类聚合物复合物同样适合于制备可逆交联聚合物. 如图3(e)所示，将带正电的含脲基的乙烯基咪唑类离子液体单体与带负电的3-甲基丙烯酸磺丙酯钾盐在0.5 mol/L氯化钾水溶液中进行无规共聚，形成了聚两性电解质水凝胶[22]. 将所得水凝胶在水中透析去除部分抗衡离子，最终制备了高力学性能的自修复可逆交联导电水凝胶(P(IL-SP)). 抗衡离子的含量显著影响水凝胶中咪唑与磺酸基团之间静电力的强度. 因此，我们通过调控抗衡离子的含量这一简单的手段，即可实现水凝胶强度、自修复性和离子电导率的有效平衡.

硼氧六环动态共价键，能够形成三重交联位

点，广泛用于制备高力学强度的可修复与可循环利用的聚合物材料[49]. 硼氧六环的动态解离与重构通常需要外部刺激，如加热、路易斯碱或水分子的参与. 我们利用氮原子对硼氧六环中硼原子进行配位，有效降低了B—O键的键能，从而基于在室温条件下高度可逆的氮配位硼氧六环动态共价键，制备了在室温条件下具有高效自修复与循环利用性能的高强度可逆交联聚合物[23]. 我们首先设计合成了氨基苯硼酸封端的聚丙二醇($M_w$=2000 g/mol)，并通过脱水交联形成了氮配位硼氧六环交联的聚丙二醇聚合物(NBPPG). NBPPG为柔软的黏性材料，其拉伸强度仅为0.19 MPa. 我们将NBPPG与PAA在乙醇中基于氢键进行复合，制备了可逆交联聚合物(图4(a)). 随着PAA质量分数由6%增加至40%，NBPPG-PAA可逆交联聚合物的强度和模量逐渐提升(图4(b)). 当PAA的质量分数为40%时，聚合物材料(记为NBPPG-PAA$_{40\%}$)的屈服强度和模量分别为12.7和112.5 MPa. 由于氮配位硼氧六环的室温可逆性，在断裂的NBPPG-PAA$_{40\%}$可逆交联聚合物断面处滴加少量水，将断裂面在室温下相互接触18 h并干燥，即实现损伤修复并恢复原有的力学强度(图4(c)). 同时，剪碎后的NBPPG-PAA$_{40\%}$还可以实现多次重塑，并恢复至原有的力学性能(图4(d)).

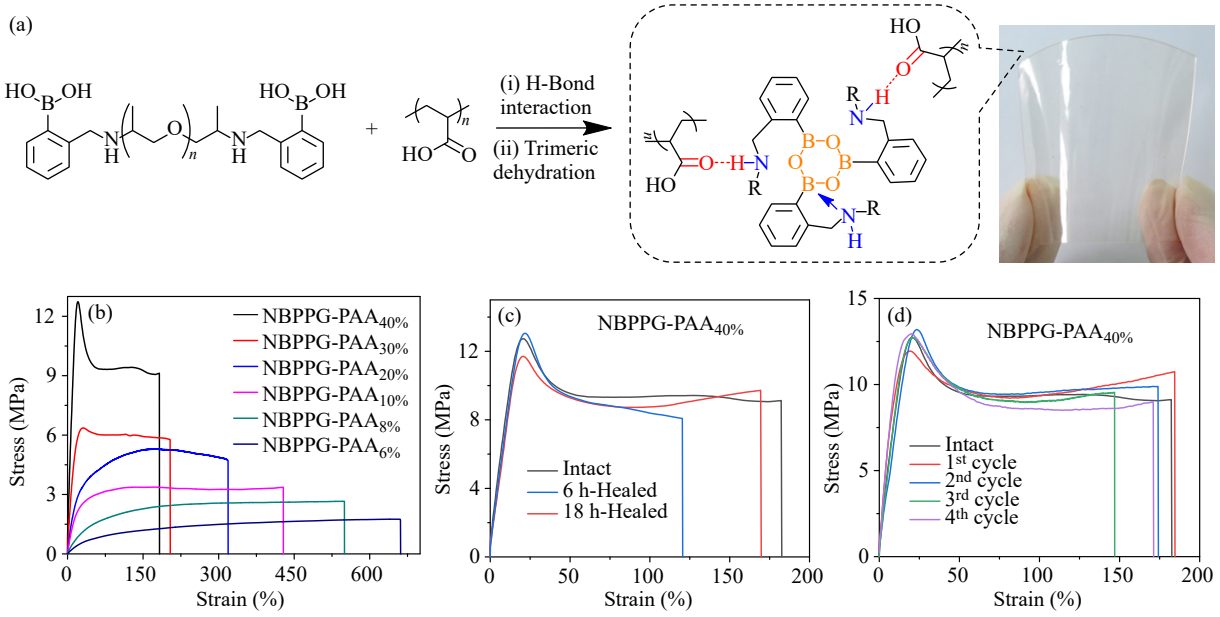



**Fig. 4** (a) The fabrication route and the photo of NBPPG-PAA; (b) Stress-strain curves of NBPPG-PAA with different weight fractions of PAA; (c) Stress-strain curves of the intact and 6 h and 18 h-healed NBPPG-PAA$_{40\%}$; (d) Stress-strain curves of NBPPG-PAA$_{40\%}$ for 1st, 2nd, 3rd, and 4th cycles of cutting/recycling process (Reproduced with permission from Ref. [23]; Copyright (2018) Wiley-VCH).

## 3 基于聚合物复合物的相分离增强可逆交联聚合物材料

原位形成的相分离结构为调控可逆交联聚合物材料的力学性能提供了有效的方法. 我们早在2019年便开展了利用兼具刚性与可变形性的纳米相分离结构同时提高了水凝胶的强度、韧性与拉伸性的研究工作[25]. 如图5(a)所示，将聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)与PEI形成的聚阳离子混合物和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)与PAA形成的聚阴离子混合物在水溶液中复合，收集复合物沉淀，并将沉淀进行压制成型、干燥和水中浸泡处理，制备了高力学性能的自修复可逆交联水凝胶. 在(PDDA-PEI)/(PSS-PAA)水凝胶中，PDDA/PEI/PSS/PAA的质量比为0.3/0.7/0.4/1.0，确保了强聚电解质PDDA和PSS的质量远少于弱聚电解质PEI和PAA的质量. (PDDA-PEI)/(PSS-PAA)水凝胶中原位生成的PDDA/PSS纳米粒子，不仅可以作为刚性纳米相分离结构增强水凝胶，还可以在外力下通过变形耗散能量，提高水凝胶的拉伸性和韧性(图5(b)和5(c)). (PDDA-PEI)/(PSS-PAA)水凝胶的拉伸强度、断裂应变和韧性分别为

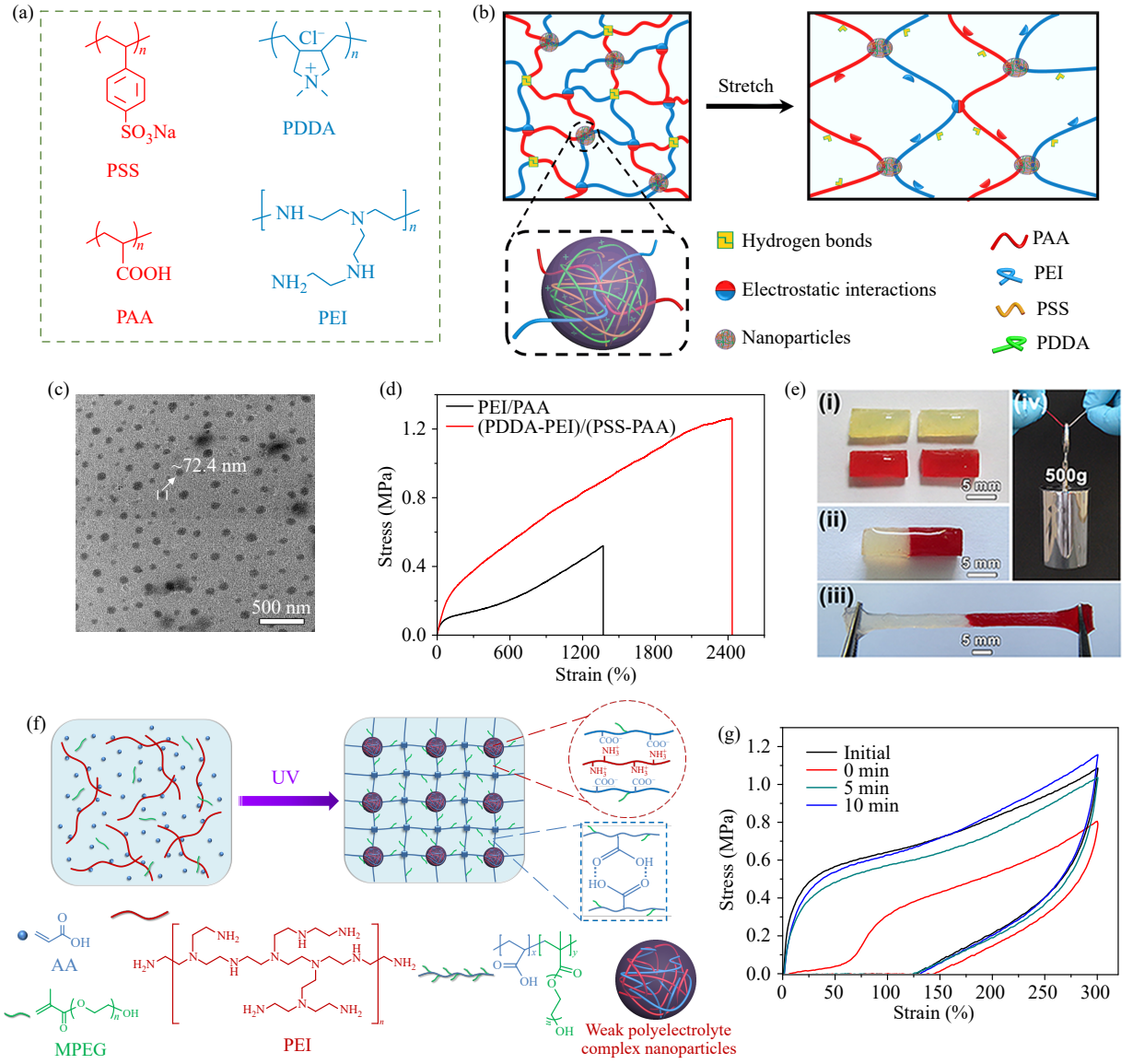



**Fig. 5** (a) Chemical structures of PSS, PDDA, PEI, and PAA; (b) Schematic illustration showing the simultaneous strengthening and toughening mechanism of the (PDDA-PEI)/(PSS-PAA) hydrogels; (c) Transmission electron microscope (TEM) image of the (PDDA-PEI)/(PSS-PAA) hydrogel; (d) Stress-strain curves of the PEI/PAA and (PDDA-PEI)/(PSS-PAA) hydrogels; (e) Self-healing of (PDDA-PEI)/(PSS-PAA) hydrogels (Reproduced with permission from Ref. [25]; Copyright (2019) American Chemical Society). (f) Schematic illustration of the synthesis and structure of the PEI-AA-MPEG hydrogels through a one-step polymerization method; (g) Elasticity of the PEI-AA-MPEG hydrogel (Reproduced with permission from Ref. [50]; Copyright (2019) American Chemical Society).

1.2 MPa、2434.2% 和 19.5 MJ/m$^3$ (图 5(d)). 这些值远高于均相的PEI/PAA水凝胶. 此外，(PDDA-PEI)/(PSS-PAA)水凝胶还具有优异的自修复性能(图5(e)). 这是首次通过引入基于非共价交联的能量耗散相分离结构，实现了可逆交联聚合物的同时增强与增韧.

基于聚合物复合物的纳米相分离结构还可以同时提升可逆交联水凝胶的强度、韧性和弹性性能. 如图5(f)所示，将丙烯酸与聚乙二醇甲基丙烯酸酯(MPEG)在PEI水溶液中进行一步聚合，制备了高性能可逆交联水凝胶[50]. 在不含MPEG的体系中，丙烯酸聚合生成的PAA与PEI复合可以产生含有疏水PEI-PAA纳米相分离结构的水凝胶. MPEG的引入可以将长链PAA分隔为短链PAA片段，从而减小纳米相分离结构的尺寸，精准调控PEI-AA-MPEG水凝胶的力学性能. 当纳米相分离结构的平均粒径为5.2 nm时，水凝胶的韧性最高可达32.6 MJ/m$^3$，同时强度为4.6 MPa.

该水凝胶被拉伸至300%应变后，在室温下静置10 min后可恢复至初始状态，展现了优异的弹性(图5(g)). 如此优异的弹性来源于PEI-PAA纳米相分离结构对聚合物骨架弹性收缩能力的增强作用.

低滞后性可以使水凝胶在形变后快速恢复至初始力学性能，大大提升其耐用性与可靠性. 因此，低滞后水凝胶特别适合用于制备可穿戴传感器、软体机器人以及柔性锂离子电池等需要承受反复形变(如拉伸、压缩以及弯折等)的柔性电子器件. 然而，高强度可逆交联水凝胶中高密度的可逆作用力会耗散大量弹性势能，损害其低滞后性能. 我们提出将可逆作用力锁定在疏水纳米相分离结构中的方法，成功制备了高强度、低滞后的可逆交联水凝胶[34]. 该水凝胶由4-羧基苯甲醛(CBA)接枝的聚乙烯醇(PVA-CBA，接枝度12%)与PAH复合后，经酸化并负载氯化钠制备而成. 酸化处理后，CBA基团上的—COOH与PVA-CBA链上的—OH之间形成强氢键，使疏水性CBA基团发生聚集，构筑出平均直径为28 nm的可逆交联疏水纳米相分离结构，并将大部分氢键作用以及$-NH_3^+$与CBA基团上剩余的$-COO^-$之间的静电相互作用锁定在相分离结构中(图6(a)). 相较酸化前的均相水凝胶，疏水相分离结构增强的水凝胶(PVA-CBA/PAH)表现出更优异的力学性能，其强度和韧性分别为8.9 MPa和23.2 MJ/m$^3$ (图6(b)). 由于锁定在相分离结构内的非共价相互作用的解离程度大幅降低，水凝胶在200%应变下表现出极低的滞后性，滞后值约为5% (图6(c)). 低滞后性使水凝胶能够在200%应变下进行5000次不间断的循环拉伸，表现出稳定且可重复的电阻信号变化(图6(d)). 基于相似的策略，我们将离子液体

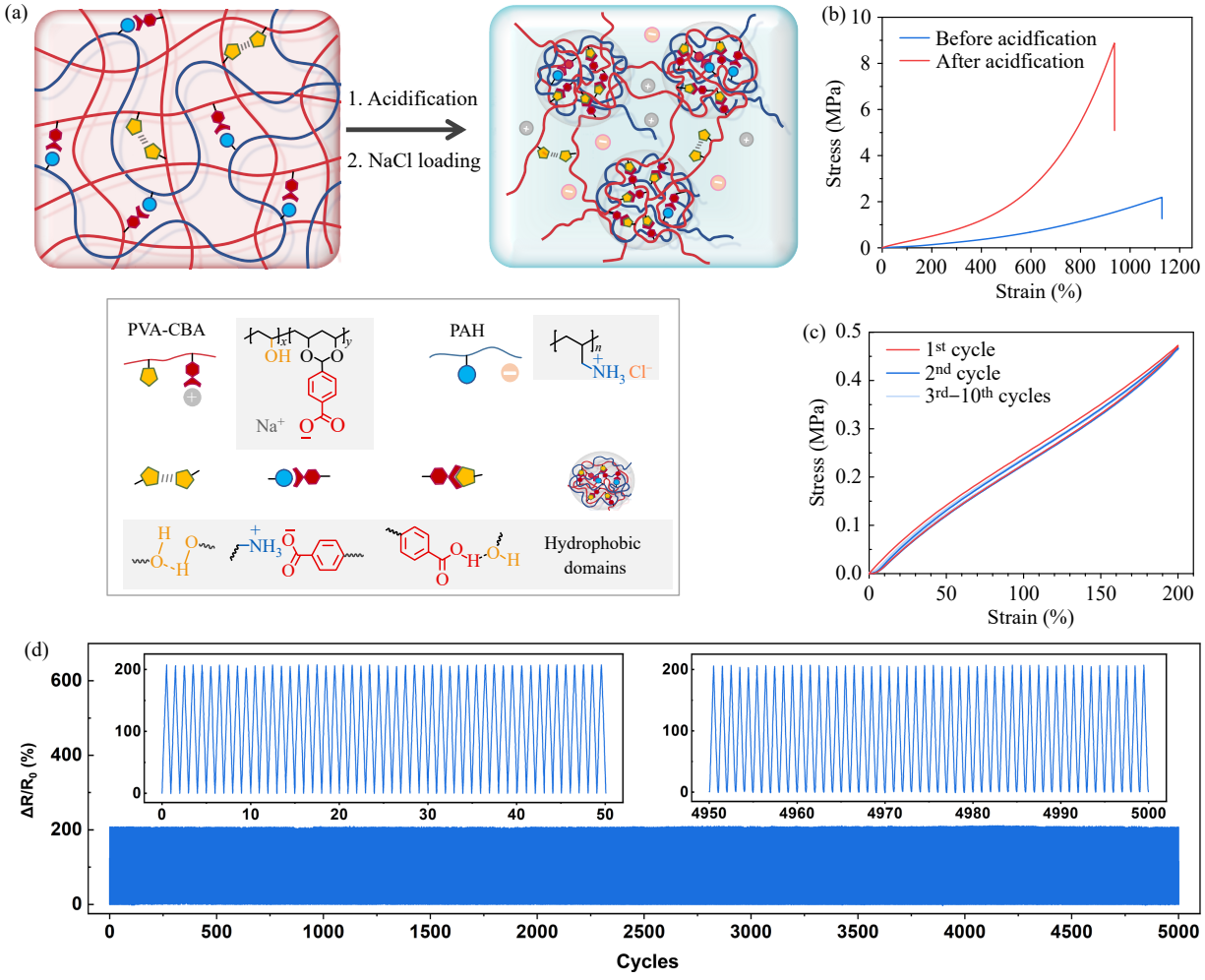



**Fig. 6** (a) Structures of the PVA-CBA/PAH hydrogels; (b) Stress-strain curves of the hydrogels before and after acidification; (c) 10 Successive loading-unloading cycles of PVA-CBA/PAH hydrogel; (d) Cyclic stability test of the PVA-CBA/PAH hydrogel for 5000 cycles (Reproduced with permission from Ref. [34]; Copyright (2023) Wiley-VCH).

与香草醛接枝的PVA复合，制备了在200%应变下滞后值约为9%、强度为2.0 MPa的可逆交联离子凝胶[51].

基于聚合物复合物的纳米相分离结构的增强策略也适用于制备高性能可逆交联塑料[26,27,29,52]. 以PAA与聚乙烯基吡咯烷酮(PVPON)复合制备的可逆交联塑料为例，我们通过聚合物链间的高密度可逆作用力交联，以及原位生成的表面富含可逆结合位点的刚性复合物纳米粒子(平均直径37 nm)的协同增强，制备的断裂强度和杨氏模量分别高达81.1 MPa和4.5 GPa的可逆交联塑料[26]. 在此基础上，我们利用柠檬酸和乙二胺合成了碳化聚合物点(CPDs，直径6~8 nm)，其表面富含羧酸、羟基和胺基. 通过向PAA-PVPON塑料中引入CPDs可以大幅提升PAA-PVPON-CPDs可逆交联塑料的力学性能，获得的断裂强度高达158 MPa和杨氏模量高达8.2 GPa的超高强度可逆交联塑料(图7(a))[29]. 粗粒化分子动力学(CG-MD)模拟和TEM照片均证明，CPDs和原位形成的PAA-PVPON纳米相分离结构均匀分散在氢键交联的PAA-PVPON基体中(图7(b)). 因此，外部引入的CPDs和原位形成的PAA-PVPON相分离结构的协同增强作用赋予了可逆交联塑料前所未有的力学强度. 得益于交联网络的动态性，断裂的塑料在水的辅助下，可以完全修复损伤并恢复其原有的力学强度(图7(a)).

进一步地，通过设计并构建氢键交联的疏水纳米相分离结构，我们可以有效地解决PVA基塑料良好耐水性和优异降解性的矛盾[27,35]. 我们将疏水性的CBA基团接枝到PVA链上(接枝率约30%)，制备了耐水、可降解的PVA基可逆交联塑料(PVA-CBA) (图7(c))[35]. 得益于CBA基团聚集形成的氢键交联的刚性疏水纳米相分离结构，PVA-CBA塑料的干态力学强度、水中浸泡10天的湿态力学强度分别为84与40 MPa (图7(d)和7(e)). 此外，厚度约为50 μm的塑料在埋入土壤约70天后可完全解聚.

## 4　基于单一聚合物构筑的可逆交联聚合物材料

含有可组装基团或不相容链段的单一聚合物(如无规、嵌段共聚物等)可以在可逆交联过程中

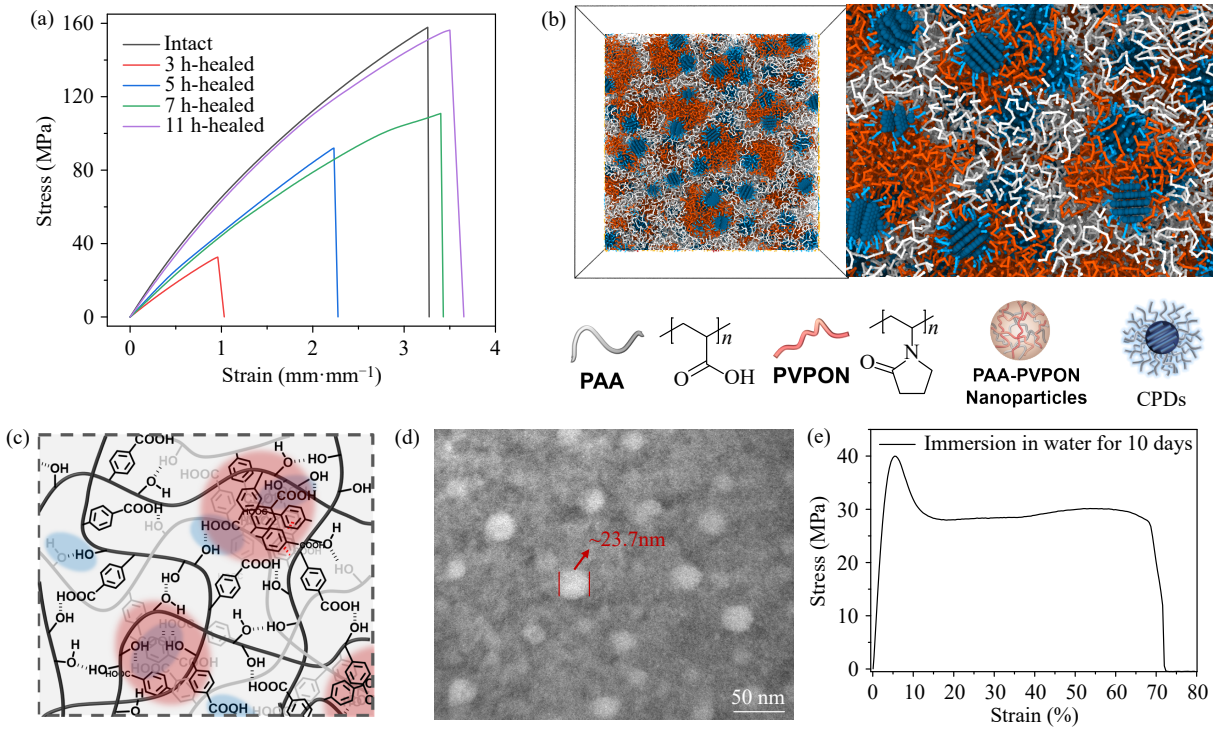



**Fig. 7** (a) Stress-strain curves of the intact and 3 h, 5 h, 7 h, and 11 h-healed PAA-PVPON-CPDs plastic; (b) Snapshots of the CG-MD simulations of the PAA-PVPON-CPDs plastic (Reproduced with permission from Ref. [29]; Copyright (2023) Chinese Chemical Society). (c, d) Schematic structure (c) and TEM image (d) of the PVA-CBA plastic; (e) Stress-strain curve of the PVA-CBA plastic after immersion in water for 10 days (Reproduced with permission from Ref. [35]; Copyright (2022) American Chemical Society).

原位组装形成可控的纳米相分离结构，赋予可逆交联聚合物优异的力学性能和稳定性[30~33,53,54]. 我们利用单一聚合物组装形成的兼具刚性与韧性的纳米相分离结构，制备了具有优异抗撕裂性能的高强高韧可逆交联弹性体[30]. 以聚氨酯为例，这些原位生成的纳米相分离结构通常由多种可逆作用力(氢键、配位键等)交联形成，具有比聚合物基体更高的刚性，可以作为纳米填料增强弹性体. 同时，纳米相分离结构还可在外力下发生变形甚至瓦解，并伴随着可逆作用力的解离，从而有效耗散能量，提升弹性体的韧性和断裂能. 除“硬而韧”的纳米相分离结构外，具有可变形与可解离性的高密度氢键阵列也可以显著提升弹性体的能量耗散能力，并同时赋予弹性体优异的抗损伤性与抗撕裂性[54,55].

通过合理设计纳米相分离结构，可以系统调控可逆交联弹性体的强度、弹性、拉伸性、韧性、抗损伤性以及抗撕裂性等性能，从而满足特定应用需求. 例如，具有高强度、优异抗刺穿以及抗撕裂性的柔性碳纤维(CFs)增强聚合物复合材料(CFRPs)是制造个人防护装备的理想材料. 构建这种高性能CFRPs所用的聚合物粘合剂应为兼具低初始模量、小应变下可快速硬化、且具有高强度及高断裂能的可逆交联弹性体. 我们利用精心设计的纳米相分离结构可以成功构筑此类可逆交联弹性体. 如图8(a)和8(b)所示，将异氰酸酯封端的柔性聚四氢呋喃与[2,2'-联吡啶]-4,4'-二甲醇加聚合成线性聚氨酯，并与$Zn^{2+}$配位制得PU-Zn弹性体[31]. 在弹性体中，$Zn^{2+}$与联吡啶基团之间的配位键以及与邻近的氨基甲酸酯氢键构成结合能高达67.3 kJ/mol的“多层级超分子作用力”，并聚集形成“硬而韧”的海岛状纳米相分离结构，对高柔性聚四氢呋喃链段进行交联(图8(b)). 该弹性体的初始模量低至5.6 MPa，其强度、高

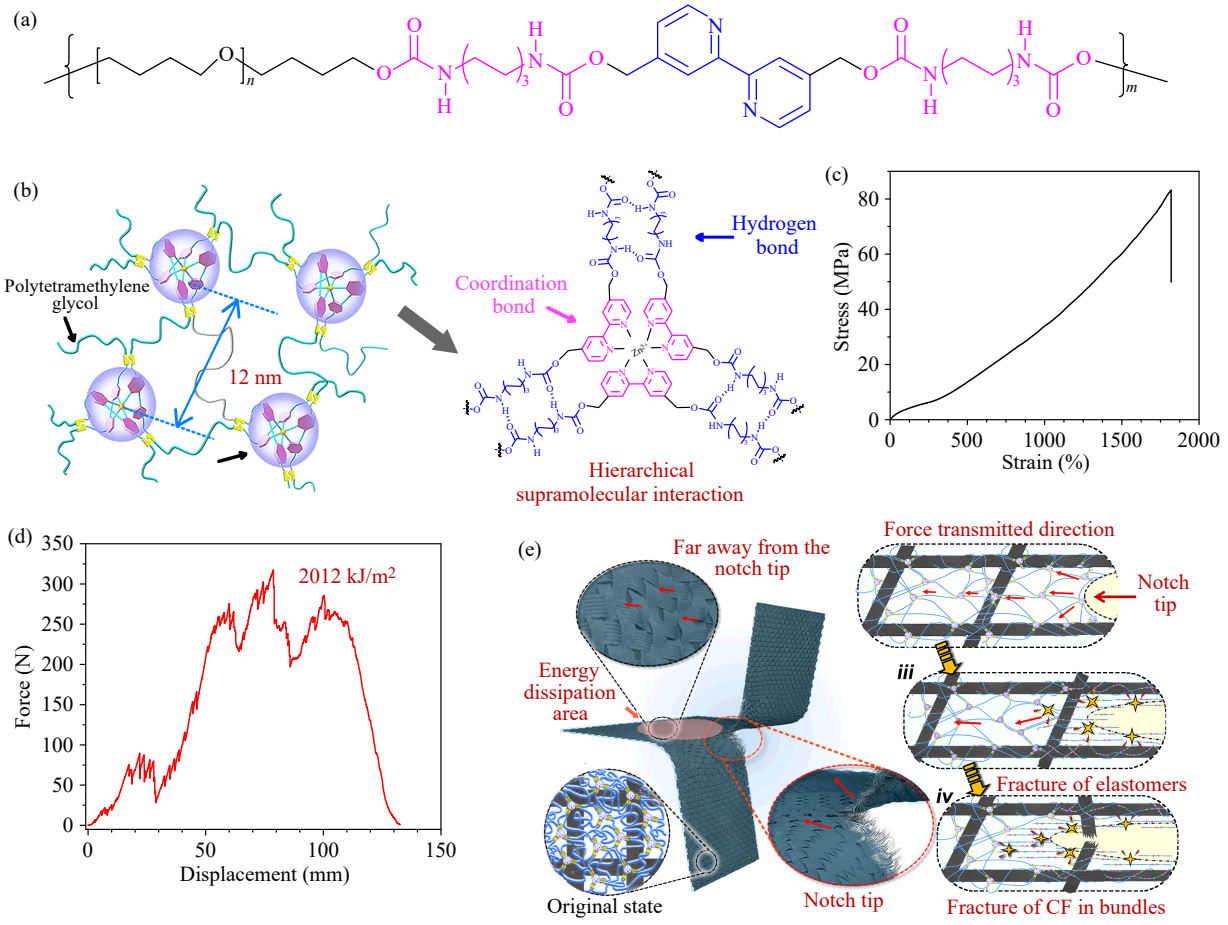



**Fig. 8** (a) Chemical structure of PU; (b) Schematic illustration of the structure of the PU-Zn elastomers; (c) Stress-strain curve of the PU-Zn elastomers; (d) The curve of tearing force as a function of displacement for PU-CF composite; (e) Illustration of the PU-CF composite with excellent tearing resistance (Reproduced with permission from Ref. [31]; Copyright (2024) Wiley-VCH).

韧性以及断裂能分别高达 83 MPa、619 MJ/m$^3$ 和 357 kJ/m$^2$ (图 8(c)). PU-Zn 弹性体与 CFs 复合制备的 PU-CF 复合材料具有极高的拉伸强度(767 MPa)和创纪录断裂能(2012 kJ/m$^2$) (图 8(d)). 当 PU-CF 复合材料被撕裂时，即使较小的力也会使低模量的 PU-Zn 弹性体发生显著形变以分散缺口周围的应力，抑制裂纹扩展(图 8(e)). 当形变量继续增大时，弹性体快速硬化，并伴随着纳米结构的形变与多层级超分子作用力的解离，从而高效耗散能量. 同时，弹性体与 CFs 间的强界面粘附力可以使应力传递至整个纤维束，保证每根 CF 均能抵御损伤传播，最终显著提升 PU-CF 复合材料的抗撕裂性能. 此外，PU-CF 复合材料可以在乙醇溶液中被拆解，实现 CFs 和 PU-Zn 弹性体的回收.

制备兼具超高力学强度、模量和韧性的弹性体对于拓展其在高端领域的应用具有重要意义. 通过将原位形成的刚性、疏水纳米相分离结构分散到氢键交联的柔性基体中，我们成功制备了具备上述优异力学性能的可逆交联弹性体，并赋予其优异的稳定性[32]. 如图 9(a)所示，该弹性体是由氨基封端的刚性聚酰亚胺(PI)链段和异氰酸酯封端的柔性聚脲-氨酯(PUU)链段加聚而成. 在 PI-PUU 弹性体中，PI 链段自组装形成平均直径为 31 nm 的海岛状刚性纳米相分离结构，均匀分散在氢键交联的柔性 PUU 基体中(图 9(b)). 刚性相分离结构可以赋予弹性体超高的强度和模量，而 PUU 基体内丰富的氢键可以解离以耗散能量，提升弹性体的韧性. 因此，PI-PUU 弹性体的力学强度、模量和韧性，分别高达 142 MPa、69.33 MPa 和 527 MJ/m$^3$ (图 9(c)). 此外，疏水的 PI 链段以及 PUU 中的聚四氢呋喃链段可以有效阻止水渗透进入弹性体，从而显著提高弹性体的耐水性. 如图 9(c)所示，在水、HCl 水溶液(1 mol/L)和饱和 NaCl 水溶液中浸泡后的，PI-PUU 弹性体依然保持超高力学强度. 即使在 120 ℃下，PI-PUU 弹性体的强度仍高达 90 MPa，展现出优异的热稳定性(图 9(d)). 由于氢键的可逆性，PI-PUU 弹性体可以通过热压进行多次加工. 目前，

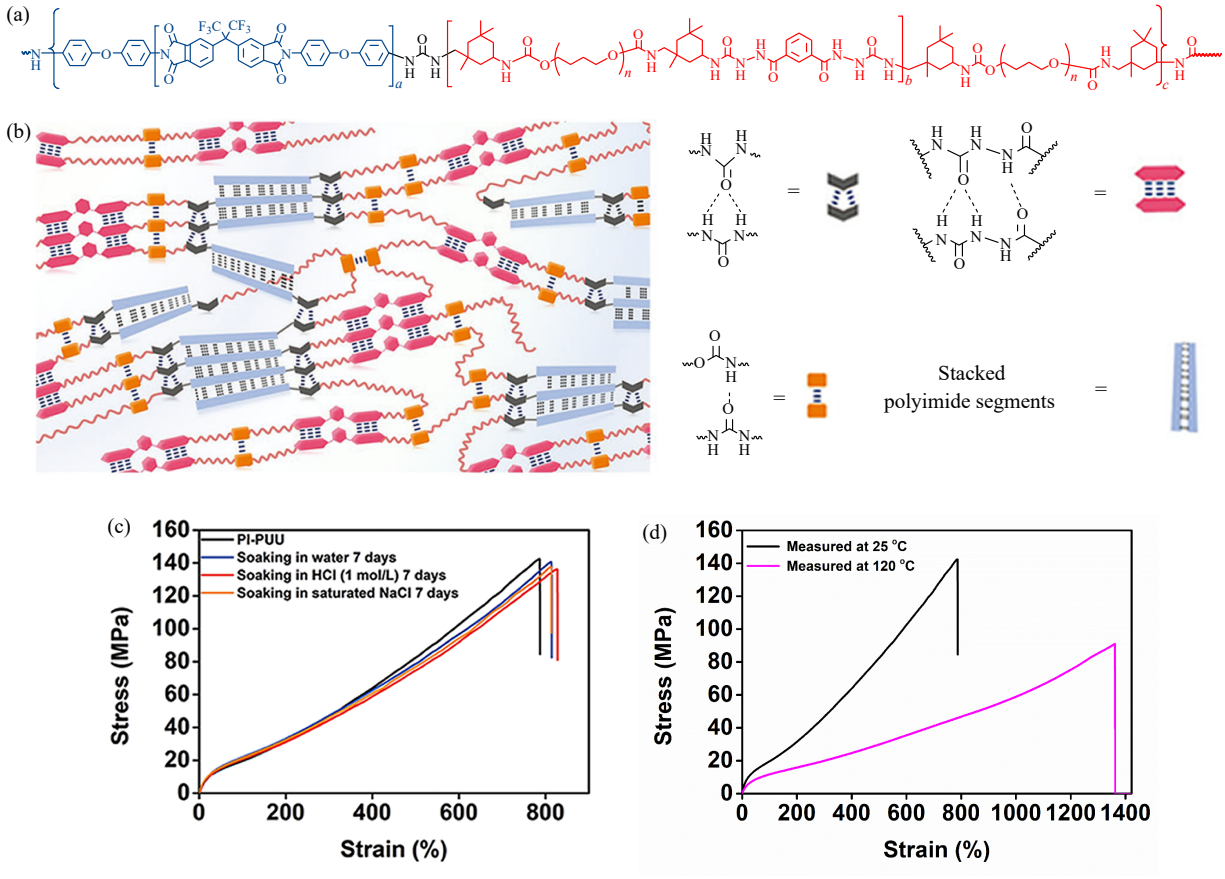



**Fig. 9** (a) Chemical structure of PI-PUU; (b) Schematic illustration of the structure of PI-PUU elastomer; (c) Stress-strain curves of the PI-PUU elastomers before and after soaking in various aqueous solutions; (d) Stress-strain curves of the PI-PUU elastomers at 25 and 120 ℃ (Reproduced with permission from Ref. [32]; Copyright (2023) Wiley-VCH).

这种在非共价交联的柔性聚合物基体中均匀分散刚性纳米相分离结构的策略已经被成功应用于制备其他类型的高性能可逆交联弹性体[56].

可逆交联聚合物材料中原位形成的纳米相分离结构不仅局限于上述工作中的海岛状结构，还可以被设计为双连续相结构. 基于精心设计的具有卓越能量耗散能力的双连续相结构，我们成功制备了低温韧性与低温抗冲击性远超传统塑料的可逆交联塑料. 如图10(a)所示，利用不同结合能的氢键及其聚集体交联柔性聚四氢呋喃链段，制备了聚氨酯-脲(PU)塑料[33]. PU塑料中存在强度各异的单重、二重和四重氢键，它们既可单独存在，又可通过聚集构筑纳米硬相区；与之相对，柔性聚四氢呋喃链段形成软相区，二者相互贯穿，进而构建出双连续相结构(如图10(b)). 其中，纳米硬相区的长周期为17.9 nm. 在−50 ℃，被拉伸的PU塑料中的纳米硬相区会沿拉伸方向发生变形，从而引发硬相区内部具有不同结合能的氢键发生解离，表明PU塑料在−50 ℃仍能高效耗散能量(图10(c)). 此外，纳米硬相区有效抑制了聚四氢呋喃链段在低温下的结晶行为，从而提升材料的低温柔韧性. 在硬相区和软相区的协同作用下，PU塑料在−50 ℃下的屈服强度、断裂强度、模量和断裂应变分别高达81.1 MPa、133.0 MPa、1.5 GPa和220.9%，该性能可与常温下的高韧性塑料相媲美(图10(d)). 同时，PU塑料在−50 ℃下遭受冲击后依然不发生脆性断裂，其最大冲击力为667.8 N和冲击能为3.8 J，均显著优于现有商用抗冲击塑料(图10(e)). 该工作表明具有不同结合能的氢键聚集体非常适合用于制备低温超韧且抗冲击的塑料，为开发面向极端低温环境下的高性能聚合物材料开辟了新的途径.

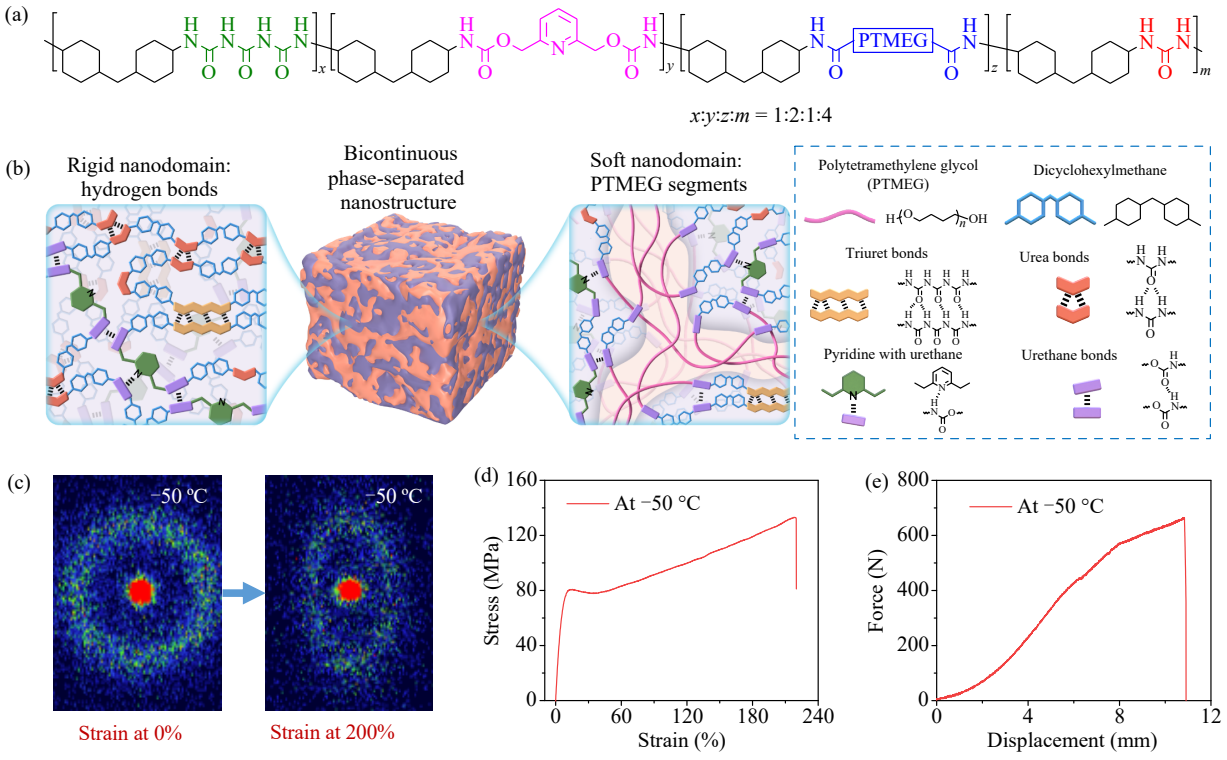



**Fig. 10** (a) Chemical structure of PU; (b) Schematic of the bicontinuous phase-separated structure of PU plastics; (c) Two-dimensional small angle X-ray scattering patterns of PU plastic at 0% and 200% strain at −50 ℃; (d) Stress-strain curve of PU plastic at −50 ℃; (e) Force-displacement curves of PU plastics at −50 ℃ (Reproduced with permission from Ref. [33]; Copyright (2025), Wiley-VCH).

## 5 总结与展望

系统地总结了本研究组通过协同调控聚合物组分、链间可逆作用力与微相结构制备高性能可逆交联聚合物材料的研究工作. 可逆交联聚合物体系适用于制备具有修复、重复加工以及解聚回收性能的膜、塑料、弹性体及凝胶. 利用层层组装技术，发展了构筑可逆交联自修复超疏水聚合

物膜的经典方法，同时制备了具有划痕修复能力的可逆交联聚合物膜并阐明了其修复机制. 基于聚合物链间多种可逆作用力的交联与精心设计的原位生成的纳米相分离结构的增强效应，可逆交联聚合物材料突破了力学性能低与稳定性差的瓶颈. 基于刚性纳米相分离结构制备了力学强度媲美甚至超越传统塑料与弹性体的可逆交联聚合物材料. 通过构筑“硬而韧”的具有能量耗散能力的纳米相分离结构，实现了可逆交联聚合物材料的协同增强增韧，还赋予它们传统聚合物无法具备的独特力学性能，如抗损伤、抗撕裂、低滞后以及低温抗冲击性能等.

可逆交联聚合物材料领域未来的研究应致力于提高材料的长期稳定性，并赋予它们媲美甚至超越传统聚合物的力学性能. 先进的机器学习和计算模拟能力能够使人工智能高效地预测最优的分子构型和交联网络结构，从而使其成为指导设计具备卓越力学性能和长期稳定性的可逆交联聚合物材料的强大工具. 同时，为了满足实际应用需求，需要发展适合可逆交联聚合物材料的成型方法. 例如，利用可逆交联聚合物材料在加热状态下从热固性到热塑性的转变，采用传统的热塑加工方式(热压、模塑及注塑等)对材料进行加工，或者采用3D打印技术制造具有精细结构的聚合物制品. 我们认为，可逆交联聚合物的提出将为高性能聚合物材料的设计与合成开辟新范式，有望实现兼具优异性能与可持续性的前沿高分子材料.



**作者简介：**孙俊奇，男，1975年生. 2001年在吉林大学获理学博士学位，2002年1月~2003年8月在日本理化学研究所从事博士后研究，2003年9月受聘吉林大学教授，2010年受聘吉林大学“唐敖庆特聘教授”，曾获国家杰出青年科学基金资助. 入选首届中国化学会会士(2020年). 曾荣获中国化学会–巴斯夫公司青年知识创新奖(2019年)、中国化学会高分子基础研究王葆仁奖(2021年)以及吉林省自然科学奖一等奖(2023年，第一完成人)等荣誉. 主要从事具有修复、再加工与解聚回收性能的高性能可逆交联聚合物材料方面的研究工作.

## REFERENCES

1 Garcia, J. M.; Robertson, M. L. The future of plastics recycling. *Science*, **2017**, 358(6365), 870−872.

2 Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(7), e1700782.

3 Aoudia, K.; Azem, S.; Aït Hocine, N.; Gratton, M.; Pettarin, V.; Seghar, S. Recycling of waste tire rubber: microwave devulcanization and incorporation in a thermoset resin. *Waste Manag.*, **2017**, 60, 471−481.

4 Fouquey, C.; Lehn, J. M.; Levelut, A. M. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components. *Adv. Mater.*, **1990**, 2(5), 254−257.

5 Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, **2008**, 451(7181), 977−980.

6 张希, 王力彦, 徐江飞, 陈道勇, 史林启, 周永丰, 沈志豪. 聚合物超分子体系: 设计、组装与功能. 高分子学报, **2019**, 50(10), 973−987.

7 Burnworth, M.; Tang, L. M.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C. Optically healable supramolecular polymers. *Nature*, **2011**, 472(7343), 334−337.

8 Qin, B.; Zhang, S.; Sun, P.; Tang, B. H.; Yin, Z. H.; Cao, X.; Chen, Q.; Xu, J. F.; Zhang, X. Tough and multi-recyclable cross-linked supramolecular polyureas *via* incorporating noncovalent bonds into main-chains. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(36), 2000096.

9 Wang, X. H.; Li, Y. X.; Qian, Y. H.; Qi, H.; Li, J.; Sun, J. Q. Mechanically robust atomic oxygen-resistant coatings capable of autonomously healing damage in low earth orbit space environment. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(36), 1803854.

10 Yanagisawa, Y.; Nan, Y. L.; Okuro, K.; Aida, T. Mechanically robust, readily repairable polymers *via* tailored noncovalent cross-linking. *Science*, **2018**, 359(6371), 72−76.

11 Deng, Y. X.; Zhang, Q.; Feringa, B. L.; Tian, H.; Qu, D. H. Toughening a self-healable supramolecular polymer by ionic cluster-enhanced iron-carboxylate complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(13), 5278−5283.

12 Liu, K.; Cheng, L.; Zhang, N. B.; Pan, H.; Fan, X. W.; Li, G. F.; Zhang, Z. M.; Zhao, D.; Zhao, J.; Yang, X.; Wang, Y. M.; Bai, R. X.; Liu, Y. H.; Liu, Z. Y.; Wang, S.; Gong, X. L.; Bao, Z. N.; Gu, G. Y.; Yu, W.; Yan, X. Z. Biomimetic impact protective supramolecular polymeric materials enabled by quadruple H-bonding. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(2), 1162−1170.

13 de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. Supramolecular polymers. *Nature*, **2008**, 453(7192), 171−173.

14 Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules*, **2010**, 43(6), 2643−2653.

15 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **334**(6058), 965−968.

16 Li, Y.; Wang, X.; Sun, J. Q. Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(18), 5998−6009.

17 LLi, Y.; Li, L.; Sun, J. Q. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(35), 6129−6133.

18 Wang, X.; Liu, F.; Zheng, X. W.; Sun, J. Q. Water-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer coatings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(48), 11378−11381.

19 Li, Y.; Chen, S. S.; Wu, M. C.; Sun, J. Q. Polyelectrolyte multilayers impart healability to highly electrically conductive films. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(33), 4578−4582.

20 Chen, D. D.; Wu, M. D.; Li, B. C.; Ren, K. F.; Cheng, Z. K.; Ji, J.; Li, Y.; Sun, J. Q. Layer-by-layer-assembled healable antifouling films. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(39), 5882−5888.

21 Wang, Y.; Liu, X. K.; Li, S. H.; Li, T. Q.; Song, Y.; Li, Z. D.; Zhang, W. K.; Sun, J. Q. Transparent, healable elastomers with high mechanical strength and elasticity derived from hydrogen-bonded polymer complexes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(34), 29120−29129.

22 Long, T. J.; Li, Y. X.; Fang, X.; Sun, J. Q. Salt-mediated polyampholyte hydrogels with high mechanical strength, excellent self-healing property, and satisfactory electrical conductivity. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(44), 1804416.

23 Bao, C. Y.; Jiang, Y. J.; Zhang, H. Y.; Lu, X. Y.; Sun, J. Q. Room-temperature self-healing and recyclable tough polymer composites using nitrogen-coordinated boroxines. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(23), 1800560.

24 Li, Y. X.; Liang, L.; Liu, C. P.; Li, Y.; Xing, W.; Sun, J. Q. Self-healing proton-exchange membranes composed of nafion-poly(vinyl alcohol) complexes for durable direct methanol fuel cells. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(25), 1707146.

25 Yuan, T.; Cui, X. M.; Liu, X. K.; Qu, X. X.; Sun, J. Q. Highly tough, stretchable, self-healing, and recyclable hydrogels reinforced by *in situ*-formed polyelectrolyte complex nanoparticles. *Macromolecules*, **2019**, 52(8), 3141−3149.

26 An, N.; Wang, X. H.; Li, Y. X.; Zhang, L.; Lu, Z. Y.; Sun, J. Q. Healable and mechanically super-strong polymeric composites derived from hydrogen-bonded polymeric complexes. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(41), 1904882.

27 Li, Y. X.; Li, S. H.; Sun, J. Q. Degradable poly(vinyl alcohol)-based supramolecular plastics with high mechanical strength in a watery environment. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(13), 2007371.

28 李懿轩, 孙俊奇. 基于聚合物复合物的自修复与可修复聚合物材料. 高分子学报, **2020**, 51(8), 791−803.

29 An, N.; Zhu, Y. L.; Wang, X. H.; Li, Y. X.; Liu, J. J.; Fang, X.; Lu, Z. Y.; Yang, B.; Sun, J. Q. Dual nanofillers-reinforced noncovalently cross-linked polymeric composites with unprecedented mechanical strength. *CCS Chem.*, **2023**, 5(10), 2312−2323.

30 Wang, X. H.; Zhan, S. N.; Lu, Z. Y.; Li, J.; Yang, X.; Qiao, Y. N.; Men, Y. F.; Sun, J. Q. Healable, recyclable, and mechanically tough polyurethane elastomers with exceptional damage tolerance. *Adv. Mater.*, **2020**, 32(50), 2005759.

31 Wang, X. H.; Sun, J. Q. Engineering of reversibly cross-linked elastomers toward flexible and recyclable elastomer/carbon fiber composites with extraordinary tearing resistance. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(35), 2406252.

32 Guo, Z. W.; Lu, X. Y.; Wang, X. H.; Li, X.; Li, J.; Sun, J. Q. Engineering of chain rigidity and hydrogen bond cross-linking toward ultra-strong, healable, recyclable, and water-resistant elastomers. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(21), 2300286.

33 Wang, W. J.; Li, Y. X.; Ma, Z. W.; Chen, Q.; Zhang, W. K.; Yang, T. T.; Xie, Y. H.; Sun, J. Q. Ultra-tough poly(urea-urethane) plastics with superior impact resistance for cryogenic applications. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(39), 2509421.

34 Li, T. Q.; Li, X.; Yang, J. M.; Sun, H. X.; Sun, J. Q. Healable ionic conductors with extremely low-hysteresis and high mechanical strength enabled by hydrophobic domain-locked reversible interactions. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(51), 2307990.

35 Fang, X.; Qing, Y. N.; Lou, Y.; Gao, X.; Wang, H.; Wang, X. Y.; Li, Y. X.; Qin, Y. G.; Sun, J. Q. Degradable, recyclable, water-resistant, and eco-friendly poly(vinyl alcohol)-based supramolecular plastics. *ACS Mater. Lett.*, **2022**, 4(6), 1132−1138.

36 Li, Y. X.; Wang, X. H.; Fang, X.; Sun, J. Q. Noncovalently cross-linked polymeric materials reinforced by well-designed in situ-formed nanofillers. *Langmuir*, **2022**, 38(30), 9050−9063.

37 李思衡, 李懿轩, 王钰婷, 孙俊奇 . 可修复纤维损伤的防霜和防雾聚合物复合膜 . 高分子学报, 2023(5), 697−707.

38 Lu, X. Y.; Xie, P.; Li, X.; Li, T. Q.; Sun, J. Q. Acid-cleavable aromatic polymers for the fabrication of closed-loop recyclable plastics with high mechanical strength and excellent chemical resistance. *Angew. Chem.*, **2024**, 136(7), e202316453.

39 Decher, G.; Hong, J. D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 46(1), 321−327.

40 Liu, X. K.; Dai, B. Y.; Zhou, L.; Sun, J. Q. Polymeric complexes as building blocks for rapid fabrication of layer-by-layer assembled multilayer films and their application as superhydrophobic coatings. *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19(4), 497−504.

41 Guo, Y. M.; Geng, W.; Sun, J. Q. Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte-polyelectrolyte complexes for multilayer film fabrication. *Langmuir*, **2009**, 25(2), 1004−1010.

42 Li, Y.; Chen, S. S.; Wu, M. C.; Sun, J. Q. All spraying processes for the fabrication of robust, self-healing, superhydrophobic coatings. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(20), 3344−3348.

43 Wu, M. C.; Li, Y.; An, N.; Sun, J. Q. Applied voltage and near-infrared light enable healing of superhydrophobicity loss caused by severe scratches in conductive superhydrophobic films. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(37), 6777−6784.

44 Chen, S. S.; Li, X.; Li, Y.; Sun, J. Q. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric. *ACS Nano*, **2015**, 9(4), 4070−4076.

45 Li, X.; Li, Y.; Guan, T. T.; Xu, F. C.; Sun, J. Q. Durable, highly electrically conductive cotton fabrics with healable superamphiphobicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(14), 12042−12050.

46 Zhou, H.; Wang, H. X.; Niu, H. T.; Gestos, A.; Lin, T. Robust, self-healing superamphiphobic fabrics prepared by two-step coating of fluoro-containing polymer, fluoroalkyl silane, and modified silica nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23(13), 1664−1670.

47 Wang, H. X.; Xue, Y. H.; Ding, J.; Feng, L. F.; Wang, X. G.; Lin, T. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(48), 11433−11436.

48 Wang, Y.; Li, T. Q.; Li, S. H.; Sun, J. Q. Antifogging and frost-resisting polyelectrolyte coatings capable of healing scratches and restoring transparency. *Chem. Mater.*, **2015**, 27(23), 8058−8065.

49 Lu, X. Y.; Bao, C. Y.; Xie, P.; Guo, Z. W.; Sun, J. Q. Solution-processable and thermostable super-strong poly(aryl ether ketone) supramolecular thermosets cross-linked with dynamic boroxines. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(34), 2103061.

50 Fang, X.; Sun, J. Q. One-step synthesis of healable weak-polyelectrolyte-based hydrogels with high mechanical strength, toughness, and excellent self-recovery. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(5), 500−505.

51 Li, S. H.; Li, Y. X.; Wang, Y. T.; Pan, H. Y.; Sun, J. Q. Highly stretchable, elastic, healable, and ultra-durable polyvinyl alcohol-based ionic conductors capable of safe disposal. *CCS Chem.*, **2022**, 4(9), 3170−3180.

52 Lu, X. Y.; Luo, Y. C.; Li, Y. X.; Bao, C. Y.; Wang, X. H.; An, N.; Wang, G. B.; Sun, J. Q. Polymeric complex nanoparticles enable the fabrication of mechanically superstrong and recyclable poly(aryl ether sulfone)-based polymer composites. *CCS Chem.*, **2020**, 2(1), 524−532.

53 Wang, X. H.; Wang, Y. L.; Yang, X.; Lu, Z. Y.; Men, Y. F.; Sun, J. Q. Skin-inspired healable conductive elastomers with exceptional strain-adaptive stiffening and damage tolerance. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 10767−10775.

54 Guan, T. T.; Wang, X. H.; Zhu, Y. L.; Qian, L.; Lu, Z. Y.; Men, Y. F.; Li, J.; Wang, Y. T.; Sun, J. Q. Mechanically robust skin-like poly(urethane-urea) elastomers cross-linked with hydrogen-bond arrays and their application as high-performance ultrastretchable conductors. *Macromolecules*, **2022**, 55(13), 5816−5825.

55 Li, Z. Q.; Zhu, Y. L.; Niu, W. W.; Yang, X.; Jiang, Z. Y.; Lu, Z. Y.; Liu, X. K.; Sun, J. Q. Healable and recyclable elastomers with record-high mechanical robustness, unprecedented crack tolerance, and superhigh elastic restorability. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(27), 2101498.

56 Wang, X. Y.; Yang, Z. H.; Zhang, Y. M.; Wang, T. M.; Li, S.; Wang, Q. H.; Zhang, X. R. Syncretic of soft, hard, and rigid segments cultivate high-performance elastomer. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153466.

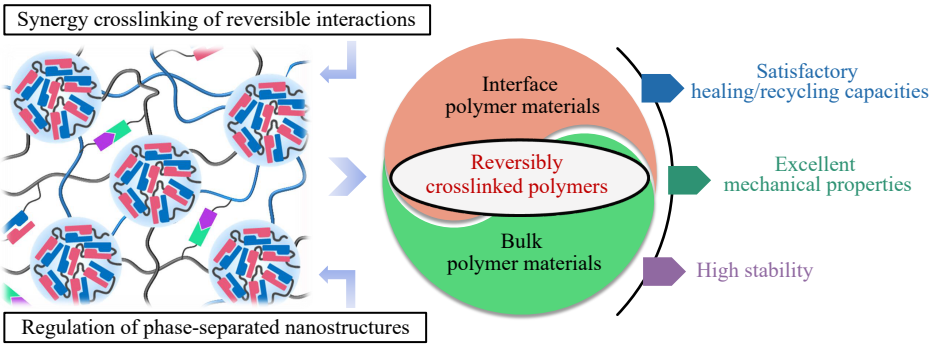
Feature Article

# High-performance Sustainable Polymer Materials: From Layer-by-layer Assembled Films to Reversibly Crosslinked Polymers

Yi-xuan Li, Jun-qi Sun*

(*State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Collage of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012*)

**Abstract** To address the growing demands of modern society for polymer materials with high mechanical performance and stability, it is imperative to develop sustainable polymers that combine dynamic functionalities with properties comparable to or exceeding those of traditional polymers. Here, we propose a new concept of reversibly crosslinked polymers (RCPs). RCPs are three-dimensional polymer networks in which polymer chains are reversibly crosslinked through noncovalent interactions and/or dynamic covalent bonds. By constructing RCPs from polymeric building blocks, the fraction of stable covalent bonds relative to reversible interactions is increased, thereby ensuring satisfactory strength and stability. This feature article comprehensively summarizes our advances in designing and fabricating high-performance RCPs. Using a layer-by-layer assembly strategy, we fabricated a series of self-healing/healable RCP films and elucidated their healing mechanisms. Inspired by this method, we further developed an efficient solution-based polymer complexation approach to produce bulk RCPs, extending healability from films to plastics, elastomers, and hydrogels/ionogels. Moreover, we demonstrate that high-performance RCPs can be achieved by combining multiple types of reversible interactions with reinforcement from carefully engineered *in situ*-formed phase-separated nanostructures. By tailoring the rigidity, deformability, and dynamic dissociability of these nanostructures, we obtained RCPs with strengths comparable to or exceeding those of conventional polymers, as well as materials with unique mechanical properties rarely achieved in traditional systems, such as high-strength, low-hysteresis hydrogels/ionogels, damage-resistant elastomers, and ultra-tough plastics with superior low-temperature impact resistance. Importantly, the dynamic nature of the crosslinking network imparts excellent healing, reprocessing, and recycling capabilities to these RCPs. We believe that RCPs open a new avenue for the development of high-performance sustainable polymers.




**Keywords** Reversibly crosslinked polymers, Layer-by-layer assembled films, Healable polymers, Recyclable polymers, *In situ* phase separation

* Corresponding author: Jun-qi Sun, E-mail: sun_junqi@jlu.edu.cn