



朱剑波, 四川大学化学学院教授, 国家级重要人才计划青年项目入选者, 四川省学术和技术带头人。研究方向为高分子立构可控合成。以第一作者或通信作者身份发表论文 50 余篇, 其中包括 Science、Nat Chem、Nat Mater、Nat Catal、Acc Chem Res、J Am Chem Soc、Angew Chem Int Ed 等国际著名学术期刊。主持科技部重点研发项目课题 1 项, 子课题 1 项, 基金委面上项目 2 项等国家级科研项目。目前, 受邀担任中国化工学会绿碳资源利用专业委员会委员, 担任化学学报和 Polymer Science & Technology 青年编委等学术职务。

开环聚合制备高玻璃化转变温度的 半芳香族聚酰胺

唐香婷, 周嘉安琪, 曹 青, 王孟媛, 蔡中正, 朱剑波

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘 要: 半芳香族聚酰胺是一类重要的高性能工程塑料, 其性能优异, 应用广泛。然而, 传统缩聚方法通常需在高温高压等苛刻条件下进行, 所得聚合物分子量偏低且分布较宽。开环聚合制备的高分子量半芳香族聚酰胺虽兼具优异力学性能和光学透明性, 但其玻璃化转变温度(T_g)较低, 限制了实际应用。为此, 本文采用“芳基取代”单体设计策略, 在单体结构中引入苕基和苯基, 成功制备了两种芳基取代半芳香族聚酰胺 P(BLM^{Bn}) 和 P(BLM^{Ph})。研究表明, 引入刚性的芳基侧链, 能显著提升聚合物的玻璃化转变温度, 其中 P(BLM^{Ph}) 的 T_g 高达 153 °C。另外, BLM^R 的开环聚合展现出优异的可控性, 当 [BLM^{Bn}]:[*t*-BuP₄]:[I] 投料比例为 1000:2:1 时, 可制备出分子量高达 337 kDa、分散度仅有 1.07 的 P(BLM^{Bn})。本研究展示了通过单体结构设计调控材料性能的有效途径, 为开发高玻璃化转变温度的半芳香族聚酰胺提供了设计思路, 有望拓展其在高温领域的应用。

关键词: 开环聚合; 半芳香族聚酰胺; 高玻璃化转变温度; 单体设计

中图分类号: O633 文献标志码: A DOI: 10.19907/j.0490-6756.260080

Ring-opening polymerization enables access to high glass-transition- temperature semi-aromatic polyamides

TANG Xiangting, ZHOU Jiaanqi, CAO Qing,

WANG Mengyuan, CAI Zhongzheng, ZHU Jianbo

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Semi-aromatic polyamides are an important class of high-performance engineering plastics with excellent properties and wide applications. However, traditional polycondensation methods usually require harsh reaction conditions such as high temperature and pressure, resulting in polymers with low molecular

收稿日期: 2026-03-27 修回日期: 2026-04-27 接受日期: 2026-04-29

基金项目: 国家自然科学基金(22371194, 22301197); 四川省自然科学基金(2026NSFSCZY0098, 2026NSFSC0054)

作者简介: 唐香婷(1997—), 女, 四川达州人, 博士研究生, 主要研究领域为高性能可循环聚合物. E-mail: 754411063@qq.com

通信作者: 朱剑波. E-mail: jbzhu@scu.edu.cn; 蔡中正. E-mail: zzcai@scu.edu.cn

weight and broad molecular weight distribution. Although semi-aromatic polyamides with high molecular weight prepared by ring-opening polymerization exhibit both excellent mechanical properties and optical transparency, the low glass transition temperature (T_g) limited their practical applications. In this work, an "aryl substitution" monomer design strategy was employed to introduce benzyl and phenyl groups into the monomer structure, successfully producing two aryl-substituted semi-aromatic polyamides, P(BLM^{Bn}) and P(BLM^{Ph}). The ring-opening polymerization of the aryl-monomer BLM^R exhibited excellent controllability. When the feed ratio of [BLM^{Bn}]:[*t*-BuP₄]:[I] was 1000:2:1, the polymer P(BLM^{Bn}) was obtained with a number-average molecular weight (M_n) as high as 337 kDa and a dispersity of only 1.07. The resulting semi-aromatic polyamides exhibited good thermal stability with decomposition temperature at 5% weight loss ($T_{d,5\%}$) of 353 and 305 °C, respectively. They also displayed excellent optical transparency, with transmittance values ranging from 84% to 88%. Moreover, the aryl-substituted polyamides showed high glass transition temperatures, achieving a T_g of 110 °C for P(BLM^{Bn}) and a notably high T_g of 153 °C for P(BLM^{Ph}). Overall, this work demonstrates a viable strategy for modulating material properties via monomer structural design, provides design guidelines for developing semi-aromatic polyamides featuring high glass transition temperatures, and holds great potential for advancing their application in high-temperature environments.

Keywords: ring-opening polymerization; semi-aromatic polyamides; high glass transition temperature; monomer design

高玻璃化转变温度(T_g)可提升材料的耐热性和结构稳定性,满足高端技术领域对耐高温材料的需求^[1-2]。在聚合物中引入苯基类刚性结构,能限制聚合物链段运动,进而显著提高材料的玻璃化转变温度^[3-5]。最典型的例子为:无规聚苯乙烯的玻璃化转变温度高达100 °C以上,远高于聚乙烯($T_g=-78$ °C)或者无规聚丙烯($T_g=-6$ °C)。在生物基聚酯中,聚扁桃酸的玻璃化转变温度($T_g=95\sim 100$ °C)也远高于类似脂肪族聚乳酸($T_g=30\sim 60$ °C)^[6]。聚对苯二甲酸乙二醇酯也因其较高的玻璃化转变温度($T_g=75$ °C)具有优异的阻隔性能,被广泛应用于包装材料中^[7]。近期,文献[8]通过顺序催化转化策略,实现了苯基取代的聚(3-羟基丁酸酯)(PhPHBs)的可控合成。其中含有88%反式- α -苯基- β -丁内酯单元的PhPHBs共聚物,其 T_g 高达128 °C,与聚苯乙烯的 T_g 相当,是目前文献报道 T_g 最高的聚羟基脂肪酸酯(Polyhydroxyalkanoates, PHA)材料之一。

半芳香族聚酰胺作为一类重要的高性能工程塑料,凭借其卓越的热稳定性、耐磨性及尺寸稳定性,在汽车工业、电子电器、航天航空及医疗等领域扮演着至关重要的角色^[9-10]。然而,传统的缩聚合成方法往往需要高温高压等苛刻条件,且副反应较多,所得聚合物存在分子量低且分布较宽等问题^[11-14]。开环聚合具有活性聚合特征,可在温和条件下实现聚合物结构的精准控制,获得高分子

量且窄分布的聚合物材料。虽然开环聚合被广泛应用于聚酯^[15-19]、聚碳酸酯^[20-23]、聚环状烯烃^[24-25]、聚硫酯^[26-28]、聚氨酯^[29]、脂肪族聚酰胺^[30-36]等材料的合成,但利用开环聚合制备半芳香族聚酰胺的研究仍然十分具有挑战。

本课题组先前报道的工作,通过开环聚合制备出一类分子量可控的半芳香族聚酰胺,其中P(BLM^{Hex})展现出优异的耐水性和光学透明性^[37]。但是,P(BLM^{Hex})的玻璃化转变温度仅有71 °C,严重限制了材料的实际应用范围。基于上述问题,本文在BLM单体结构中引入芳基侧基,设计并合成了2种含有芳基取代的苯并七元内酰胺单体BLM^R,利用可控的开环聚合制备了高分子量(337 kDa)、窄分布($1.07\leq D\leq 1.26$)的半芳香族聚酰胺。芳基的刚性位阻与 π - π 堆积作用使P(BLM^{Ph})的玻璃化转变温度 T_g 升高至153 °C,同时具有优异的光学透明性和耐水性,显著拓宽了材料的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂

2-羟基苯腈、碳酸钾、溴苯乙酸甲酯、磷腈催化剂P4-叔丁基(*t*-BuP₄)、溴化锂(LiBr)、氢氧化铵水溶液,购于上海泰坦科技股份有限公司;乙酸乙酯、二氯甲烷、石油醚、正己烷、甲醇、乙醇、乙腈均购自成都科隆化学;N,N-二甲基甲酰胺(HPLC

级)、超干二甲基亚砷(纯度 $>99.5\%$,水含量 $\leq 50 \times 10^{-6}$)均购自安耐吉化学。本文涉及的引发剂 I、原料 **a1**,其合成与表征细节参照文献[37-38]。

1.2 实验方案与步骤

单体合成路线如图 1 所示,合成方法如下:将 2-羟基苯腈(100 mmol)、碳酸钾(150 mmol)、**a1** 或者 **a2**(120 mmol)和 400 mL 乙腈,加热回流反应 12 h。待反应结束后,过滤除去固体杂质,滤液浓缩得到浅黄色粗产物 **b**。将 **b**(50 mmol)、Raney-Ni(20 g)、50 mL 乙醇、4 mL 氢氧化铵水溶液加入高压釜反应容器中,并通入 3~4 MPa 的 H_2 , 100 °C 条件下反应 8 h。反应结束后,过滤除去 Raney-Ni,滤

液经硅胶柱层析(PE:EA=3:1)纯化,得到单体 BLM^{Bn} 和 BLM^{Ph} 。

单体 BLM^R 开环聚合得到聚合物 $P(BLM^R)$:在充满氩气氛围的手套箱中,加入预定量的单体 BLM^R 、引发剂 I 和超干 DMSO,待固体完全溶解后,再加入预定量的催化剂 $t-BuP_4$,在合适的温度下反应一段时间。反应结束后,加入含苯甲酸的 DMSO 淬灭,使用 ^1H NMR(DMSO- d_6)监测单体转化率。向聚合溶液中加入甲醇析出白色固体,过滤收集聚合物,在 60 °C 真空烘箱中干燥,除去溶剂,得到聚合物 $P(BLM^R)$ 。

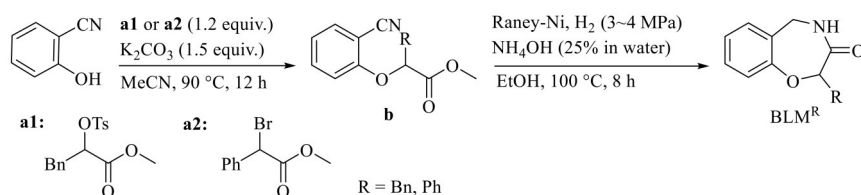


图 1 BLM^R 单体的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of monomer BLM^R

1.3 测试方法与表征手段

采用布鲁克 AV II -400 MHz 核磁共振光谱仪对转化率和聚合物结构进行表征,以 DMSO- d_6 为溶剂。由安捷伦 LC 系统组成的尺寸排阻色谱仪(Size-Exclusion Chromatography, SEC)对聚合物分子量进行表征,测试条件:DMF 作为洗脱液(溶有溴化锂,0.05 mol/L),流速为 0.8 mL/min,测试温度为 50 °C,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为校正标样。 $P(BLM^{Bn})$ 、 $P(BLM^{Ph})$ 的热性能测试分别采用热重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA)仪、差示扫描量热(Differential Scanning Calorimetry, DSC)仪在氮气气氛下进行。其中, TGA 升温速率为 10 °C/min,温度范围为 40~600 °C,起始分解温度 $T_{d,5\%}$ 值从质量残余分数-温度曲线中获得,并定义为失重 5% 时的温度。玻璃化转变温度 T_g 在 DSC 第 1 次加热去除热历史后,从第 2 次加热扫描中获得,加热速率为 10 °C/min,冷却速率为 10 °C/min。力学性能采用电子万能材料试验机进行表征,拉伸速率为 10 mm/min。聚合物通过平板硫化机热压成矩形薄膜(长 50 mm×宽 40 mm×厚 0.4 mm),热压温度比聚合物玻璃化转变温度高 20 °C。将样条裁剪为哑铃型(总长 50 mm、细颈长度 20 mm、宽 4 mm)进行测试,每种聚合物需重复测试 4 个样条。透射率采用

紫外-可见分光光度计进行表征,波长范围为 400~800 nm,样品薄膜厚度为 (0.05 ± 0.02) mm。

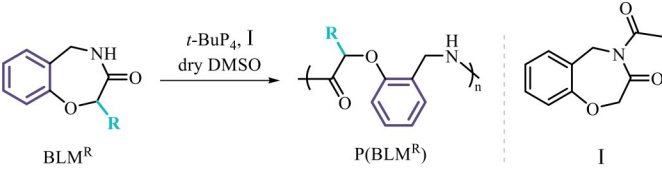
2 结果与讨论

2.1 开环聚合

以 $t-BuP_4$ 为催化剂、I 为引发剂,在 2 mol/L 的超干 DMSO 溶液中进行开环聚合,结果如表 1 所示。单体 BLM^{Bn} 的开环聚合表现出良好的反应活性与可控性。当 $[BLM^{Bn}]:[t-BuP_4]:[I]$ 投料比例为 50:1:1 时,单体在室温下反应 10 min 内转化率可达 89%,所得 $P(BLM^{Bn})$ 的分子量为 32.1 kDa,分散度较窄($D=1.26$)(表 1, entry 1)。将投料比例增加至 500:1:1 后,单体仍保持高效聚合,转化率为 84%。 $P(BLM^{Bn})$ 的分子量随投料比例增加而增加, M_n 从 32.1 kDa 增加到 170 kDa,呈现出线性增长趋势(图 2a),且分散度保持较窄的水平($D=1.12 \sim 1.26$)(表 1, entries 1~4)。SEC 分析显示,聚合物的分子量分布曲线表现为较窄的单峰,并随投料比增加逐渐向高分子量区域移动(图 2b)。进一步增加 $[BLM^{Bn}]:[t-BuP_4]:[I]$ 投料比例至 1000:2:1 时,聚合反应同样能高效进行,单体转化率为 76%;所得聚合物 $P(BLM^{Bn})$ 的分子量 M_n 高达 337 kDa,并且分散度仅有 1.07(表 1, entry 5)。

因苯基位阻较大,单体 BLM^{Ph} 的聚合速率较慢,为了加快聚合速率,将反应温度升高至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 探究其聚合特性。与 BLM^{Bn} 相似, BLM^{Ph} 的开环聚合同样具备良好的可控特征(图 2c、d),当 $[\text{BLM}^{\text{Ph}}]:[t\text{-BuP}_4]:[\text{I}]$ 投料比从 50:1:1 增加到 500:1:1 时,所得聚合物 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Ph}})$ 的分子量 M_n 从 19.5 kDa 增加到 129 kDa,分散度较窄 ($D=1.14\sim 1.24$) (表 1, entries 6~9)。然而,当增加 $[\text{BLM}^{\text{Ph}}]$:

$[t\text{-BuP}_4]:[\text{I}]$ 比例至 1000:2:1 时,所得聚合物 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Ph}})$ 的分子量 M_n 仅有 221 kDa,分散度 D 变宽增加至 2.26,单体转化率降低至 63% (表 1, entry 10)。这是由于苯基直接与羰基的 α -碳相连,其吸电子效应使 C—H 键的酸性显著增强。在低引发剂浓度下,内酰胺负离子易夺取该质子发生链转移副反应,导致原活性中心失活和新中心延迟引发,从而使分子量分布变宽。

表 1 BLM^{R} 的开环聚合^aTab. 1 Ring opening polymerization results of BLM^{R}


entry	M	$[\text{M}]/[\text{Cat.}]/[\text{I}]$	T/min	Conv. / % ^b	$M_{n, \text{Calcd}}/\text{kDa}^c$	$M_{n, \text{SEC}}/\text{kDa}^d$	D^d
1	BLM^{Bn}	50:1:1	10	89	11.5	32.1	1.26
2	BLM^{Bn}	100:1:1	10	92	23.5	47.8	1.20
3	BLM^{Bn}	200:1:1	10	87	44.3	82.9	1.19
4 ^e	BLM^{Bn}	500:1:1	40	84	107	170	1.12
5 ^e	BLM^{Bn}	1000:2:1	45	76	182	337	1.07
6	BLM^{Ph}	50:1:1	12 h ^f	89	10.8	19.5	1.22
7	BLM^{Ph}	100:1:1	12 h ^f	89	21.5	35.4	1.14
8	BLM^{Ph}	200:1:1	12 h ^f	87	41.8	69.3	1.24
9 ^e	BLM^{Ph}	500:1:1	24 h ^f	85	102	129	1.22
10 ^e	BLM^{Ph}	1000:2:1	24 h ^f	63	151	221	2.26

注:^a 反应条件: BLM^{R} 用量 0.4 mmol,催化剂为叔丁基磷腈强碱 $t\text{-BuP}_4$,引发剂选用 4-乙酰基-4,5-二氢苯并[f][1,4]氧氮杂卓-3(2H)-酮,溶剂为二甲基亚砜,单体浓度 2 mol/L,室温反应;^b 单体转化率由终止反应后的溶液经氢核磁共振谱测试测得;^c 计算公式:(初始单体浓度/初始引发剂浓度) $\times$ 转化率 $\times$ 单体分子量+引发剂分子量;^d 数均分子量与分子量分布指数($D=\text{重均分子量}/\text{数均分子量}$),采用尺寸排阻色谱于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、二甲基甲酰胺体系下测定;^e 反应投料规模: BLM^{R} 用量 1.0 mmol;^f 反应温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

Note:^a Reaction condition: $\text{BLM}^{\text{R}}=0.4\text{ mmol}$, Catalyst= $t\text{-BuP}_4$, Initiator (I)=4-acetyl-4,5-dihydrobenzo[f][1,4]oxazepin-3(2H)-one, Solvent=DMSO (2 mol/L), RT; ^b Monomer conversion measured by ^1H NMR of the quenched solution; ^c Calculated based on: $([\text{M}]_0/[\text{I}]_0)\times\text{Conv.}\%\times\text{MW}_\text{M}$ (molecular weight of monomer)+ MW_I (molecular weight of initiator); ^d Number-average molecular weight (M_n) and dispersity index ($D=M_w/M_n$), determined by size exclusion chromatography (SEC) at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DMF; ^e Reaction scale: $\text{BLM}^{\text{R}}=1.0\text{ mmol}$; ^f $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2 热性能表征

使用 TGA 对芳基取代 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{R}})$ 的热稳定性进行表征,结果如图 3a 所示。 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Bn}})$ 的热分解温度 $T_{d,5\%}$ 为 $353\text{ }^{\circ}\text{C}$,表现出优异的热稳定性。尽管 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Ph}})$ 的刚性更高,但其热分解温度却低于 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Bn}})$, $T_{d,5\%}$ 等于 $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这同样是因为苯基直接与主链相连,其吸电子诱导效应降低了主链 C—N 键的电子云密度,同时增加了羰基 α -碳上

C—H 键的酸性,使聚合物在较低的温度下易发生键断裂。而苄基的亚甲基阻隔了苯基的吸电子效应,因此 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Bn}})$ 具有更高的热分解温度。

差示扫描量热 DSC 分析结果显示,所得芳基 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{R}})$ 均为无规的非结晶材料,没有出现结晶、熔融现象(图 3b)。 $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Bn}})$ 的玻璃化转变温度 T_g 为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{P}(\text{BLM}^{\text{Ph}})$ 的 T_g 升高至 $153\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这一显著差异源自两种侧链结构对聚合物链段运动能

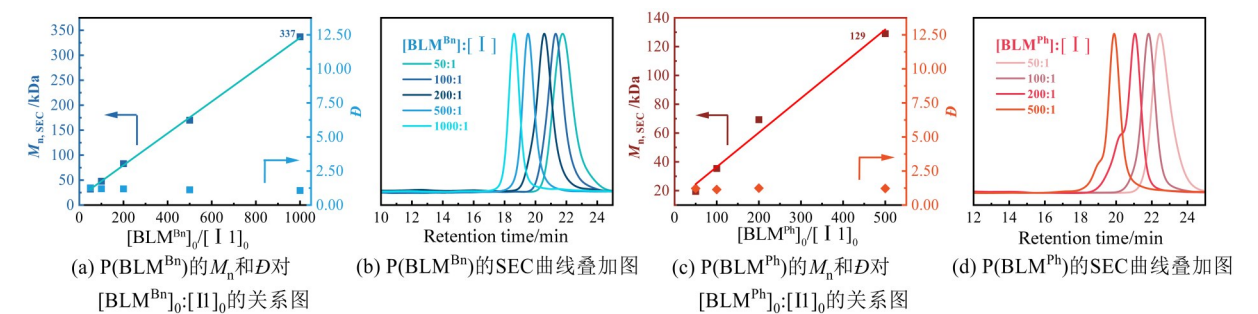


图 2 BLM^R 的开环聚合

Fig. 2 Ring-opening polymerization of BLM^R

力的不同限制程度： $P(BLM^{Bn})$ 侧链中的苯环通过亚甲基与主链相连，该柔性片段允许苯环自由旋转，对主链位阻较小，链段运动相对容易；而 $P(BLM^{Ph})$ 中苯基直接连接主链，无柔性基团间隔，其刚性结构直接阻碍了主链C—C单键的内旋转，且苯环间的 π - π 堆积作用增强了分子间作用力。这些效应使得 $P(BLM^{Ph})$ 的链段运动需要克服更高能垒，从而大幅度提高玻璃化转变温度，也增加了材料长期使用温度的上限。

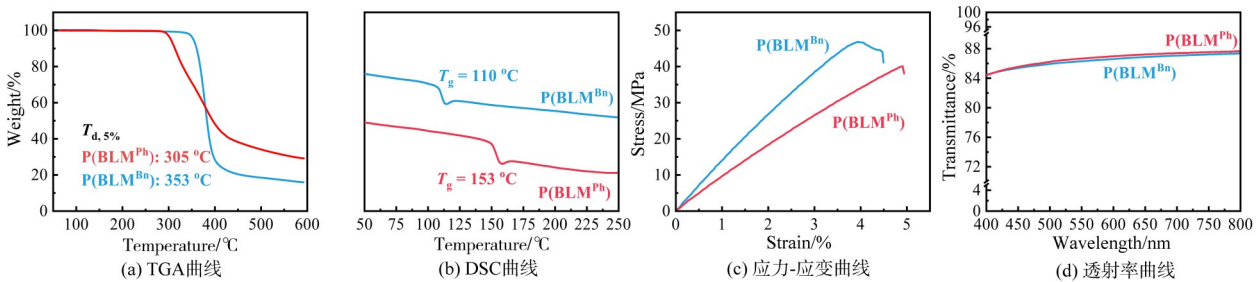


图 3 $P(BLM^R)$ 的材料性能

Fig. 3 Material performance of $P(BLM^R)$ samples

2.3 机械性能表征

通过万能拉伸试验机对聚合物进行表征，探究芳基侧链对聚合物机械性能的影响，结果如表 2 和图 3c 所示。 $P(BLM^{Bn})$ 的杨氏模量为 (1.43 ± 0.12) GPa，屈服应力 σ_Y 和抗拉伸强度 σ_B 分别为 (44.3 ± 3.32) MPa 和 (42.6 ± 2.55) MPa，但断裂伸长率仅为 $(4.13 \pm 0.26)\%$ 。相比苄基侧链，苯

基侧链直接与聚合物主链相连，使 $P(BLM^{Ph})$ 的机械性能明显下降，杨氏模量仅为 (1.02 ± 0.22) GPa，抗拉伸强度 σ_B 下降至 (37.7 ± 4.60) MPa，断裂伸长率也只有 $(4.56 \pm 1.51)\%$ 。引入较大体积的芳基侧链，使聚合物的韧性下降，2 种半芳香族聚酰胺均为硬而脆的材料。

表 2 聚合物 $P(BLM^{Bn})$ 和 $P(BLM^{Ph})$ 的机械性能总结^a

Tab. 2 Summary of mechanical properties of $P(BLM^{Bn})$ and $P(BLM^{Ph})$ ^a

Polymers	E/GPa	σ_Y/MPa	Elongation/%	σ_B/MPa
$P(BLM^{Bn})$	1.43 ± 0.12	44.3 ± 3.32	4.13 ± 0.26	42.6 ± 2.55
$P(BLM^{Ph})$	1.02 ± 0.22	—	4.56 ± 1.51	37.7 ± 4.60

注：^a 测试条件：单轴拉伸试验，拉伸速率 10 mm/min； E 为拉伸模量； σ_Y 为屈服强度； σ_B 为抗拉伸强度。

Note: ^a Condition: Tested by uniaxial tensile tests, strain rate of 10 mm/min; E : tensile modulus; σ_Y : yield strength; σ_B : break strength.

2.4 透射率表征

对 $P(BLM^R)$ 的薄膜样品进行了紫外-可见光吸收表征，结果如图 3d 所示。在 400~800 nm 的可见光范围内， $P(BLM^{Bn})$ 和 $P(BLM^{Ph})$ 的透射率范围分别为 84%~87% 和 84%~88%， $P(BLM^R)$ 均

表现出优异的光学透明性。而高玻璃化转变温度 T_g ，使 $P(BLM^R)$ 可以在更高的温度下长期使用，这一特性拓展了聚合物的应用范围，尤其在电子透明器件方面展现出巨大应用潜力。

3 结 论

本文采用“芳基取代”单体设计策略,在苯并七元内酰胺骨架上分别引入苄基和苯基2种芳香侧基,通过可控的开环聚合,成功制备了2种高玻璃化转变温度、高透明的高分子量半芳香族聚酰胺。开环聚合研究表明,两种单体均表现出良好的聚合活性和可控性,以中等及其以上(63%~92%)的转化率获得相应的半芳香族聚酰胺P(BLM^R)。通过调节单体与引发剂的投料比,聚合物的分子量均呈线性增长趋势,且分散度较窄($1.07 \leq D \leq 1.26$)。其中,[BLM^{Bn}]:[*t*-BuP₄]:[I]投料比例为1000:2:1时,所得聚合物P(BLM^{Bn})的分子量 M_n 高达337 kDa,分散度仅有1.07。刚性芳香侧基的引入,有效提升了P(BLM^R)分子链的刚性,显著增加了P(BLM^R)的玻璃化转变温度,P(BLM^{Bn})的 T_g 为110℃,P(BLM^{Ph})的 T_g 升高至153℃。2种芳基取代的聚合物均保持了良好的热稳定性和力学性能,为硬而脆的热塑性材料。此外,P(BLM^R)具有优异的光学透明性,透射率范围为84%~88%。基于芳基取代的单体设计策略,本研究成功利用开环聚合制备了高玻璃化转变温度的半芳香族聚酰胺,该类材料在耐高温领域具有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] Dai H, Gao R X, Li Y G, *et al.* Research progress on the synthesis of excellent impact and transparency polyesters with high glass transition temperature [J]. Chem Ind Eng Prog, 2023, 42(5): 2555-2565. [戴行, 高瑞雪, 李奕国, 等. 高玻璃化转变温度抗冲击透明聚酯的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(5): 2555-2565.]
- [2] Zhang S N, Huang L Y, He P, *et al.* Preparation of cyclic olefin copolymers with high glass-transition temperature via ethylene/dicyclopentadiene copolymerization and subsequent hydrogenation [J]. Chin J Polym Sci, 2026, 44(3): 644-652.
- [3] Westlie A H, Chen E Y X. Catalyzed chemical synthesis of unnatural aromatic polyhydroxyalkanoate and aromatic-aliphatic PHAs with record-high glass-transition and decomposition temperatures [J]. Macromolecules, 2020, 53(22): 9906-9915.
- [4] Tu Y M, Wang X M, Yang X, *et al.* Biobased high-performance aromatic-aliphatic polyesters with complete recyclability [J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(49): 20591-20597.
- [5] Dai J, Xiong W, Du M R, *et al.* A facile approach towards high-performance poly(thioether-thioester)s with full recyclability [J]. Sci China Chem, 2023, 66(1): 251-258.
- [6] Buchard A, Carbery D R, Davidson M G, *et al.* Preparation of stereoregular isotactic poly(mandelic acid) through organocatalytic ring-opening polymerization of a cyclic *O*-carboxyanhydride [J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(50): 13858-13861.
- [7] De Clerck K, Rahier H, Van Mele B, *et al.* Thermal properties relevant to the processing of PET fibers [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(14): 3840-3849.
- [8] Severson S M, Fresh A A, Limon L, *et al.* Synthesis of phenyl-substituted poly(3-hydroxybutyrate)s with high and tunable glass transition temperatures via sequential catalytic transformations [J]. J Am Chem Soc, 2026, 148(3): 2870-2875.
- [9] Liu C Y. Progress of the world's plastics industry in 2022—2023 (II): Engineering plastics and special engineering plastics [J]. China Plast Ind, 2024, 52(4): 1-26. [刘朝艳. 2022—2023年世界塑料工业进展(II):工程塑料和特种工程塑料[J]. 塑料工业, 2024, 52(4): 1-26.]
- [10] Zhang M L, Yue W B, Lang X Z, *et al.* Development and application of special engineering plastics: Semi-aromatic polyamide [J]. China Plast, 2020, 34(5): 115-122. [张美林, 岳文斌, 郎绪志, 等. 半芳香族聚酰胺特种工程塑料的发展与应用现状[J]. 中国塑料, 2020, 34(5): 115-122.]
- [11] Endo T, Higashihara T. Direct synthesis of thermally stable semiaromatic polyamides by bulk polymerization using aromatic diamines and aliphatic dicarboxylic acids [J]. ACS Omega, 2022, 7(10): 8753-8758.
- [12] Woroch C P, Cox I W, Kanan M W. A semicrystalline furanic polyamide made from renewable feedstocks [J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(1): 697-705.
- [13] Feng J, Yan D, Rong C, *et al.* Efficient synthesis of high molecular weight semi-aromatic polyamides with biobased furans over metal-free ionic liquids [J]. Green Chem, 2025, 27(12): 3335-3345.
- [14] Liu B, Ma L, Yang C, *et al.* Synthesis and characterization of semi-aromatic polyamides derived from bio-based 1,5-diaminopentane [J]. Polymer, 2026, 343: 129371.
- [15] Shi C, Quinn E C, Diment W T, *et al.* Recyclable and (bio) degradable polyesters in a circular plastics

- economy [J]. Chem Rev, 2024, 124(7): 4393-4478.
- [16] Li Z, Shen Y, Li Z. Ring-opening polymerization of lactones to prepare closed-loop recyclable polyesters [J]. Macromolecules, 2024, 57(5): 1919-1940.
- [17] Wang M Y, Tu Y M, Zeng Q Q, *et al.* High-performance recyclable polymers enabled by stereo- and sequence-controlled polymerization [J]. Nat Chem, 2025, 17(7): 1119-1128.
- [18] Cao Q, Fan H Z, Xie M, *et al.* Solubility-equilibrium-assisted kinetic resolution polymerization toward isotactic polyesters containing axial chirality [J]. J Am Chem Soc, 2025, 147(1): 1147-1154.
- [19] Huang H Y, Xiong W, Huang Y T, *et al.* Spiro-salen catalysts enable the chemical synthesis of stereoregular polyhydroxyalkanoates [J]. Nat Catal, 2023, 6(8): 720-728.
- [20] Zhang W, Dai J, Wu Y C, *et al.* Highly reactive cyclic carbonates with a fused ring toward functionalizable and recyclable polycarbonates [J]. ACS Macro Lett, 2022, 11(2): 173-178.
- [21] Tian J, Hadjichristidis N, Wang X, *et al.* A general and mild two-step strategy using bioderived diols and CO₂ for chemically recyclable polycarbonates and closed-loop CO₂ fixation [J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(19): e202423162.
- [22] Shan S Y, Zhang W, Cao Q, *et al.* Cis-fused cyclohexane promoted the chemical recycling of polycarbonate to monomer [J]. Polym Chem, 2024, 15(11): 1070-1076.
- [23] Wu Y C, Fan H Z, Zhang W, *et al.* Biobased bifunctional monomers toward functionalizable polycarbonates and poly(cyclic olefin)s with tunable properties [J]. Macromolecules, 2022, 55(20): 9232-9241.
- [24] Takebayashi S, Iron M A, Feller M, *et al.* Iron-catalysed ring-opening metathesis polymerization of olefins and mechanistic studies [J]. Nat Catal, 2022, 5(6): 494-502.
- [25] Zhao Y, Rettner E M, Harry K L, *et al.* Chemically recyclable polyolefin-like multiblock polymers [J]. Science, 2023, 382(6668): 310-314.
- [26] Su Y L, Yue L, Tran H, *et al.* Chemically recyclable polymer system based on nucleophilic aromatic ring-opening polymerization [J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(25): 13950-13956.
- [27] Li K, Yang Y, Xie M, *et al.* Dynamic kinetic resolution polymerization: Synthesis of chiral polythioesters from racemic monomers [J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(51): e20707.
- [28] Li K, Cheng J L, Wang M Y, *et al.* Kinetic resolution polymerization enabled chemical synthesis of perfectly isotactic polythioesters [J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(29): e202405382.
- [29] Fan H Z, Zhou J A Q, Tu Y M, *et al.* Diverse polymers with chemical recyclability via regioirregular polymerization of a single monomer [J]. Nat Mater, 2026, 25: 840-847.
- [30] Cywar R M, Rorrer N A, Mayes H B, *et al.* Redesign hybrid nylons with optical clarity and chemical recyclability [J]. J Am Chem Soc, 2022, 144(12): 5366-5376.
- [31] Chen J H, Tu Y M, Yao J R, *et al.* Accessing chemically recyclable polyamides via geminal dimethyl substitution [J]. Polymer, 2024, 298: 126898.
- [32] Lv W, Li M, Tao Y. Bridged bicyclic lactam enables chemically recyclable nylon [J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(19): e202402541.
- [33] Deng S, Jung H J, Shen Y, *et al.* Ortho-aromatic polyamides by ring-opening polymerization of *N*-carboxyanhydrides [J]. Chem, 2025, 11(5): 102386-102400.
- [34] Kleybolte M M, Zainer L, Liu J Y, *et al.* (+)-Limonene-lactam: Synthesis of a sustainable monomer for ring-opening polymerization to novel, bio-based polyamides [J]. Macromol Rapid Commun, 2022, 43(17): 2270049.
- [35] Varghese M, Grinstaff M W. Beyond nylon 6: Polyamides via ring opening polymerization of designer lactam monomers for biomedical applications [J]. Chem Soc Rev, 2022, 51(19): 8258-8275.
- [36] Yan Y, Chen J, Zhang Q L, *et al.* Quaternized nylon-6 polymers via ring-opening polymerization of cyclic lysine derivatives: a versatile antibacterial platform [J]. Biomacromolecules, 2025, 26(11): 8114-8123.
- [37] Tang X T, Zhou J A Q, Tu Y M, *et al.* Ring-opening polymerization enables access to high-performance aliphatic-aromatic polyamides with chemical recyclability [J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(25): e202505310.
- [38] Majhi J, Matsuo B, Oh H, *et al.* Photochemical deoxygenative hydroalkylation of unactivated alkenes promoted by a nucleophilic organocatalyst [J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(6): e202317190.

(责任编辑: 于白茹)