

---

# 利用协同电解重构树脂回收寡聚体

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/35646.html>

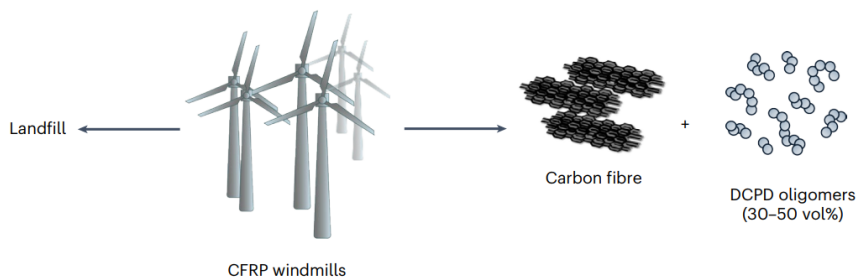
**本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！**

利用协同电解重构树脂回收寡聚体。碳纤维复合材料（CFRP）因轻质高强被广泛应用于风电、汽车与基础设施等领域，但纤维回收的同时会产生体积分数高达30–50%的低分子量寡聚体，常因官能度低而被降级利用，这成为实现热固性材料闭环循环的关键瓶颈。2025年9月18日，美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校（UIUC）Jeffrey S.

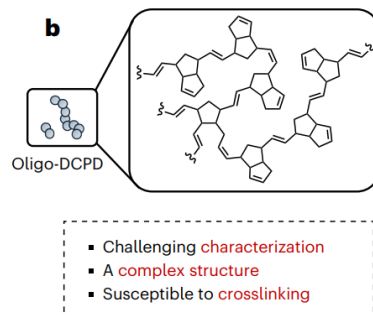
Moore团队提出一种以电为驱动的解决方案：通过协同电解（cooperative electrolysis）在聚烯烃主链上一步同时安装两类动态共价键前体，使降解得到的pDCPD寡聚体可自发交联为可适应共价网络（CANs），既具备热机械稳定性，又可被小分子胺选择性解聚回收。相关研究以Dual C–H functionalization of polyolefins for covalent adaptable network formation via cooperative electrolysis为题发表于Nature Synthesis期刊，周雨婷博士、徐振创博士为共同一作，Jeffrey S. Moore教授与周雨婷博士为共同通讯作者。

该工作面向即将迅速增长的聚烯烃基CFRP市场需求（工业预测2030年规模将达约500万吨），瞄准回收末端的寡聚体上循环难题。作者指出，基于烯烃复分解聚合（如DCPD的FROMP）制备的可触发解构的热固树脂虽能高质量回收碳纤维，但仍不可避免地产生复杂、支化且易于副反应交联的寡聚体混合物，从而给后续精细化改性与表征带来挑战。为此，团队选择介导电解策略：以N-羟基邻苯二甲酰亚胺（NHPI）在温和电位下原位生成PINO自由基，实现对寡聚体骨架烯丙位C–H的选择性活化。与需高温并仅能引入少量极性基团的传统热化学方法不同，此处阳极/阴极过程配对协同进行：在一个反应器里既形成，-不饱和酮（C–O），又引入邻苯二甲酰亚胺片段（C–N）。经Ing–Manske去保护释放胺后，寡聚体在溶液中即可通过亚胺/脲等动态键交联，构筑CANs。方法对链端结构与寡聚体分子量不敏感，功能化程度可由电解时间精细调控，体现了以电子为试剂的可编程加工优势（图1）。

**a** Large volume of oligomers produced from CFRP fibre recovery



**b**



**c** Direct backbone dual functionalization via electrolysis

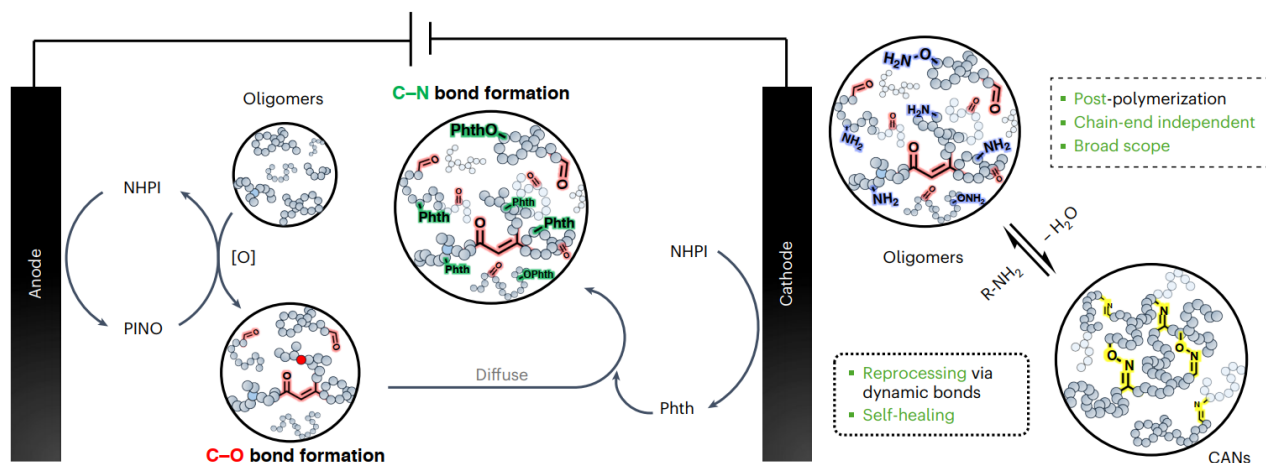


图1：协同电解在一个反应器内同步完成C-O与C-N的主链双功能化，解构寡聚体经动态键自组装。（图片来源：Nature Synthesis）

作者通过一系列模型与竞争实验研究了位点选择性：尽管降解的寡聚体同时含有次（2°）与叔（3°）烯丙位C-H，真正主导最终共聚结构的却是主链上的3°烯丙位位点。为排除复杂谱学干扰，团队合成了从单体到四聚体的离散寡聚体并构建只含单一活化位点的替代底物，结果显示无论选用NHPI、Cl<sub>4</sub>NHPI或NHS作为红氧化介质，3°位点的氢原子转移速率都优于2°位点。此外，分隔电解池实验揭示：邻苯二甲酰亚胺片段的嵌入与阴极反应直接相关，进一步印证了协同电解的成因机制。这一策略展现了高分子编辑与小分子合成的根本差异：在大分子转化中难以分离竞争途径的产物，不同反应路径的转化会同时累积并影响材料结构与性质（图2，3）。

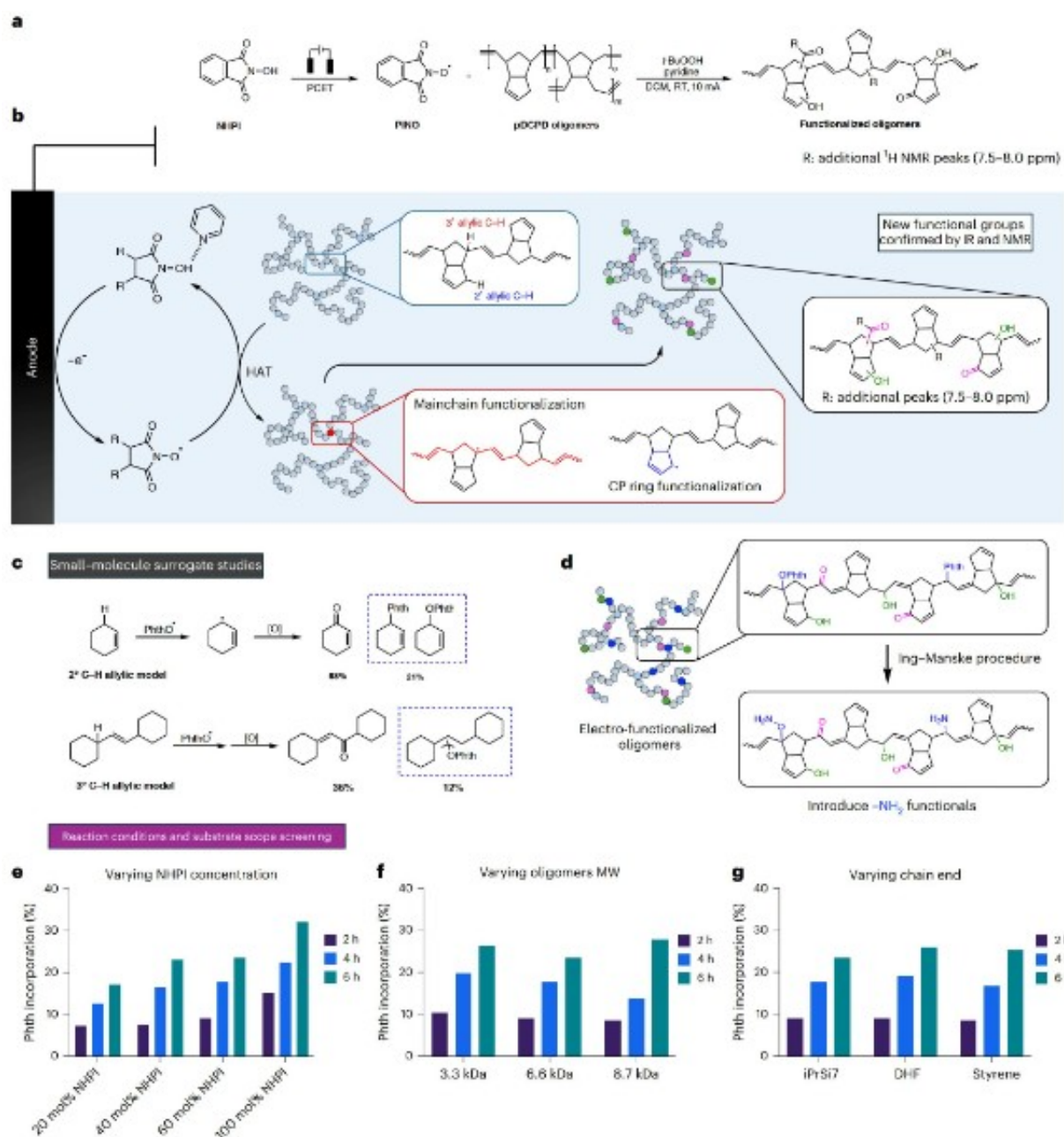


图2：协同电解同时引入多种官能团。（图片来源：Nature Synthesis）

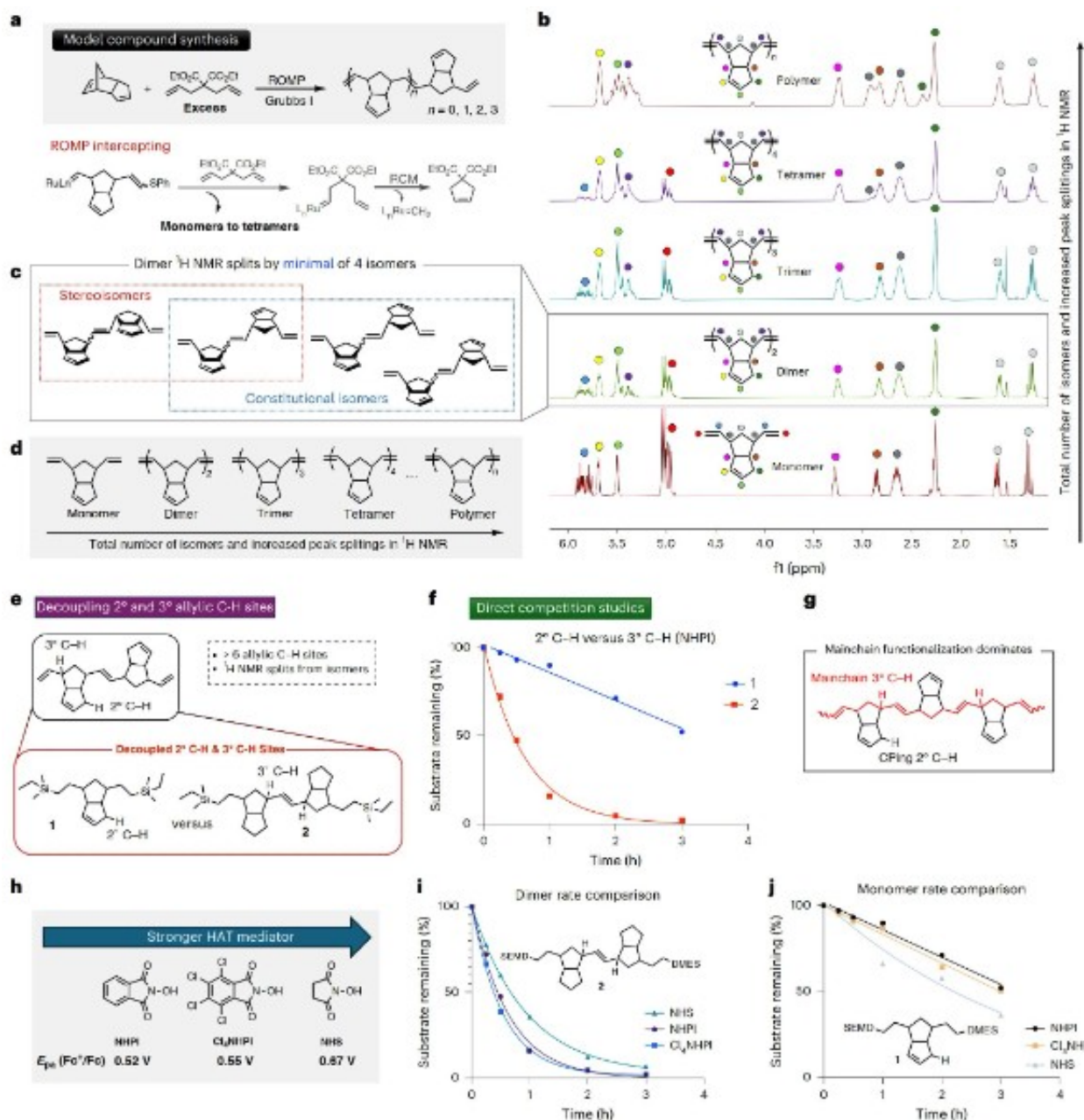


图3：离散寡聚物与位点竞争实验表明主链3°烯丙位C-H更易被活化，决定了最终共聚体结构。（图片来源：Nature Synthesis）

在材料表现上，电化学双功能化的寡聚体通过溶液铸膜即可得到自支撑薄膜，并展现出优越的热机械性能与可逆解构能力。动态力学分析（DMA）显示，功能化样品的玻璃化温度  $T_g = 134 \pm 4^\circ\text{C}$ ，显著高于未改性样品的  $117 \pm 5^\circ\text{C}$ ；在  $>150^\circ\text{C}$  仍保持橡胶态储能模量。溶胀/溶解对比尤为直观：未改性膜在二氯甲烷中30min即解体，而功能化膜5天仍完整；加入少量丙胺后，功能化膜于24h内完全溶解，实现化学触发的可逆解聚。这些结果验证了沿主链引入的不饱和酮与去保护后的胺可通过动态共价键将低分子量寡聚体粘回去，形成既可重构又可解聚的网络（图4）。

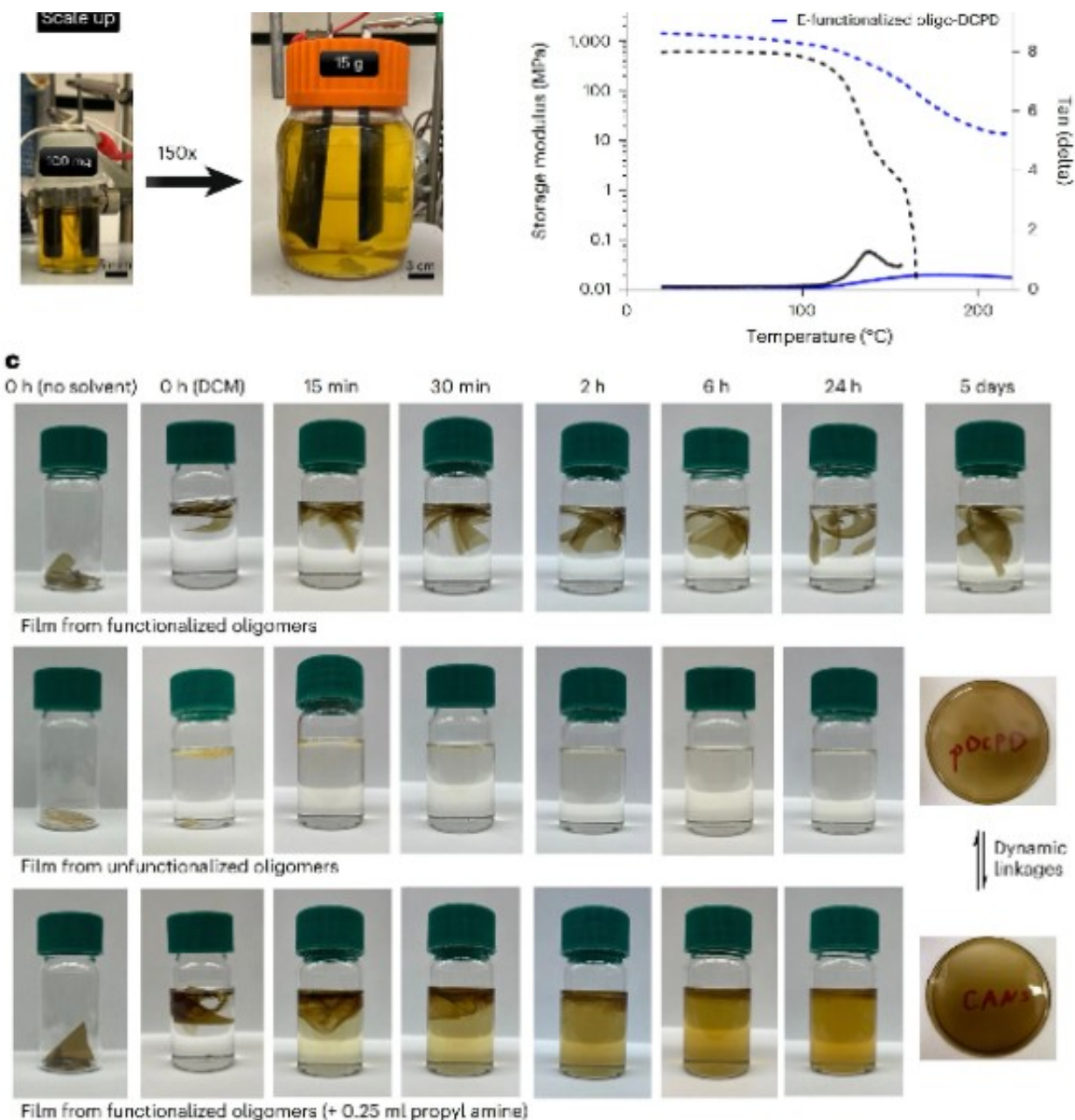


图4：放大150倍的电解装置、DMA曲线与溶胀/解聚对比，展示材料的强韧与可逆性。（图片来源：Nature Synthesis）

该流程还展现出良好的规模放大性与可拓展性：作者在实验室条件下完成了150倍放大，获得十克级（~15 g）功能化寡聚体；并在仅含3°烯丙位的线性pH2DCPD寡聚体以及商用聚丁二烯上验证了方法通用性，显示其有望拓展至更广泛的ROMP派生聚烯烃体系。从可持续制造视角看，这一策略把N-烷氧基酰亚胺的介导电解从小分子化学扩展至数千道尔顿级复杂、支化的高分子骨架，开辟了热固性材料升级循环利用的新路径：在CFRP回收场景中，不仅纤维得以高质量再用，寡聚体本身也被电重塑为高性能、可回收的结构单元，推动面向净零废弃的闭环体系建设。

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s44160-025-00876-7>

作者：周雨婷等 来源：《自然-合成》

---

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发