·综述·

基于环状二硫单体的光响应聚合与动态重构高分子材料研究进展

路欣雅[1] 张 维[2,3] 王艳玲[1] 潘庆燕[1*]

([1]青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)
([2]山东省产品质量检验研究院 济南 250102)
([3]国家市场监督管理总局技术创新中心(绿色包装评价) 济南 250102)

摘要：光聚合技术因其高效、环保和空间可控性广泛应用于高分子材料领域，但传统光聚合材料因永久交联结构而难以修复和回收，限制了其可持续应用。二硫键作为一种具有光响应性的动态共价键，可在紫外光照射下发生可逆断裂与重组，赋予材料自修复、重塑形、可降解回收等动态功能，成为构建共价自适应网络(CANs)的理想单元。本文系统总结了基于二硫键的光聚合高分子材料的研究进展。首先阐述了二硫键的光化学反应机理，二硫单体的设计策略与合成方法。其次，概述了二硫键化合物的光聚合机制，并重点介绍了单晶态二硫键聚合物的独特光聚合特性。还总结了二硫键光聚合高分子材料在自修复、可回收、智能响应和生物医学等方面的典型应用。最后，分析了当前研究面临的挑战，并对未来发展前景进行了展望。

关键词：二硫键；光聚合；动态共价键；单晶二硫键高分子；可降解可回收

Research Progress on Photoresponsive Polymerization and Dynamic Reconstruction of Polymer Materials Based on Cyclic Disulfide Monomers

LU Xin-ya[1], ZHANG Wei[2,3], WANG Yan-ling[1], PAN Qing-yan[1*]

([1]*Department of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042*)
([2]*Shandong Product Quality Inspection Research Institute, Jinan 250102*)
([3]*Technology Innovation Center for Green Packaging Evaluation, State Administration for Market Regulation, Jinan 250102*)

Abstract: Photopolymerization is widely adopted in polymer science because of its high efficiency, environmental benefits, and spatial controllability. However, conventional photopolymerized materials, which feature permanently crosslinked networks, are inherently difficult to repair or recycle, thereby limiting their sustainable application. Disulfide bonds, as photoresponsive dynamic covalent linkages, can undergo reversible cleavage and recombination under ultraviolet irradiation, imparting functionalities such as self-healing, reshaping, and degradable recycling of materials. These attributes make them ideal building blocks for constructing covalent adaptable networks (CANs). This review systematically summarizes the recent progress in disulfide-based photopolymerized materials. The review begins with an overview of the photochemical mechanism of disulfide bonds and design strategies and synthetic methods for disulfide-containing monomers. Subsequently, the photopolymerization behavior of disulfide compounds

青岛科技大学高分子研究专辑；2026-03-03 收稿，2026-05-07 录用，2026-07-09 网络出版
基金项目：国家自然科学基金(基金号 22475116)
* 通信联系人：潘庆燕，E-mail: qingyanpan@qust.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.123

is discussed, emphasizing the unique characteristics observed in single-crystal systems. Furthermore, the typical applications of disulfide-based photopolymerized materials are summarized, particularly in the fields of self-healing, recyclability, stimuli-responsive behavior, and biomedicine. Finally, the current challenges and future perspectives in this field are presented.

Keywords: Disulfide bonds; Photopolymerization; Dynamic covalent bonds; Single-crystalline poly(disulfide); Degradation and recyclability

引用：路欣雅，张维，王艳玲，潘庆燕. 基于环状二硫单体的光响应聚合与动态重构高分子材料研究进展. 高分子通报, **2026**, 39(8), 1345–1360.

Citation: Lu, X. Y.; Zhang, W.; Wang, Y. L.; Pan, Q. Y. Research progress on photoresponsive polymerization and dynamic reconstruction of polymer materials based on cyclic disulfide monomers. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2026**, 39(8), 1345–1360.

光聚合(photopolymerization)是指在光引发剂作用下，单体或预聚体吸收紫外光或可见光后产生活性物种(如自由基或阳离子)，从而在极短时间内发生链增长与交联反应，形成三维交联高分子网络的一种高效聚合技术[1,2]。自20世纪60年代实现工业化应用以来，光聚合技术凭借快速固化、低能耗、环境友好以及优异的时空分辨能力，在涂料、油墨、胶黏剂与光刻胶等传统领域得到广泛应用，并在近年迅速扩展至3D打印等增材制造技术中[3,4]。传统光聚合材料通常形成永久性的共价交联网络，赋予材料优异的机械性能和化学稳定性[5]。然而，这种稳定性也意味着材料一旦在加工或使用过程中产生微裂纹、划痕或其他损伤，便难以修复，导致材料功能衰退甚至失效，造成资源浪费和环境污染[6]。

为解决这一矛盾，研究者们将目光投向了动态共价化学。动态共价键(dynamic covalent bonds, DCBs)是一类可在特定外界刺激(如光、热、pH值变化等)下发生可逆断裂与重组的化学键，将其引入高分子网络可赋予材料重复加工、自愈合、可重塑性和可回收等特性，从而催生了共价自适应网络(covalent adaptable networks, CANs)这一研究热点[7~10]，如图1所示[11]。在众多动态共价键中，二硫键(S－S键)因其适中的键能(约251.04 kJ/mol)、温和条件下的可逆性以及良好的生物相容性，受到广泛关注[12]。

尤为重要的是，二硫键对光辐射具有独特的响应性。在紫外光照射下，二硫键能够发生均裂产生硫自由基(thiyl radicals)，这些自由基既可以引发烯类单体的聚合反应，也可以通过可逆的偶合或交换反应实现网络重构[13,14]。这种“光响应动态性”使得二硫键成为连接光聚合技术与动态高分子材料的理想分子桥梁。近年来，基于二硫键的光聚合材料研究呈现出快速发展的态势，从最初的降低体积收缩、实现自修复，逐步拓展至图案化半导体、可循环3D打印、智能软体机器人等前沿领域[15]。

本文旨在系统梳理这一领域的研究进展。将从二硫键的光化学反应机理出发，依次讨论材料设计策略、功能实现机制、典型应用案例，并在此基础上分析当前瓶颈与未来趋势，以期为相关研究和应用开发提供参考。

1 二硫键的光化学反应基础

1.1 二硫键的结构与动态特性

二硫键是由2个硫原子之间形成的共价键，广泛存在于蛋白质等生物大分子中，对维持其三级结构起着关键作用[16]。二硫键的键能较碳—碳键和碳—氧键低，这使得它在适当条件下能够发生可逆的断裂与重组。更重要的是，二硫键对多种外界刺激具有响应性：热刺激可诱导其发生交换反应，还原剂(如谷胱甘肽、二硫苏糖醇)可将其还原为巯基，而光辐射则可直接引发其均裂[17]。同时，其反应活性高度依赖于取代基结构及环境因素(pH、极性等)，从而为材料性能调控提供了重要手段。

近年来的研究进一步表明，二硫键不仅对紫外光具有直接响应能力，还可通过光引发剂或光热转换过程对长波长光(如可见光及近红外光)产生间接响应，从而显著拓展其在复杂环境中的应用范围。

1.2 光致均裂机理与硫自由基

二硫键的光化学反应主要基于其在紫外波段的特征吸收。脂肪族二硫键的最大吸收波长通常

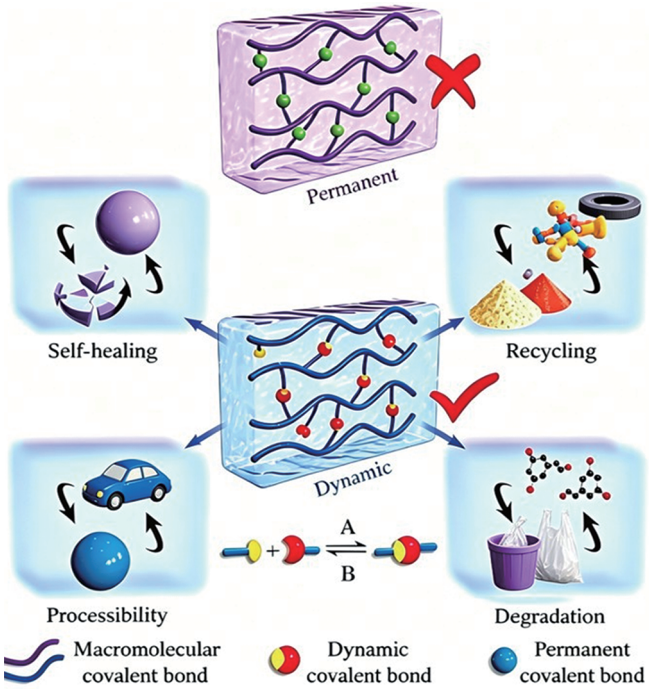


图 1　动态共价键聚合物与传统共价键聚合物的对比[11] (2019 高分子学报版权许可)

Figure 1　Comparison of dynamic covalent polymers and traditional covalent polymers (Reprinted with permission from Ref. [11]; Copyright (2019) Acta Polymerica Sinica)

在250 nm左右，而芳香族二硫键由于共轭效应的延伸，其吸收峰可红移至330~350 nm区域[18]。当受到相应波长的紫外光照射时，二硫键吸收光子能量发生均裂，生成2个硫自由基，如图2所示。

硫自由基具有较高的反应活性，其后续反应路径呈现多样性。研究表明，硫自由基主要参与3类反应：(1)可逆结合重新形成二硫键；(2)与体系中的碳碳双键发生加成反应，引发烯类单体的聚合；(3)与其他自由基发生偶合终止反应。这些反应路径的竞争关系决定了二硫键在光聚合体系中的最终功能表现[19]。

在此基础上，近年来对二硫键光响应机制的认识进一步深化，其光化学行为可概括为以下3种主要模式：(1)直接光致均裂机制：即紫外光激发下的S－S键断裂；(2)自由基介导机制：通过光引发剂或光敏剂产生自由基，间接触发二硫键断裂或交换；(3)光热耦合机制：利用光热材料将近红外光转化为热能，从而诱导二硫键断裂或交换反应。

例如：在引入多金属氧酸盐等光热组分的体系中，近红外光可通过光热转换产生局部高温，进而触发含二硫键单体(如硫辛酸)的开环与聚合反应。该过程本质上属于“光–热协同驱动”，突破了传统二硫键反应对紫外光的依赖。

1.3　二硫键的可逆断裂–恢复机制

二硫键光反应的一个显著特征在于其高度可

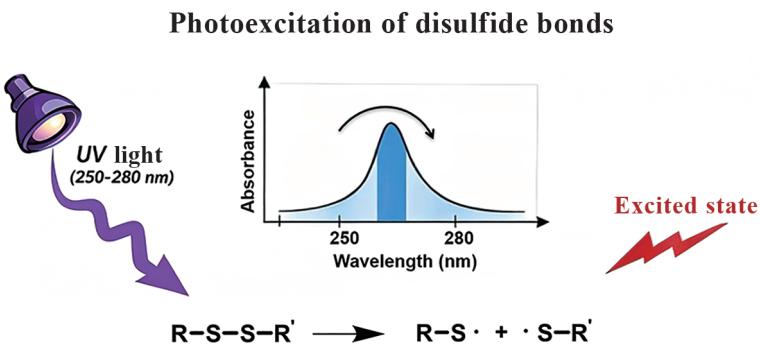


图 2　光致二硫键断裂示意图

Figure 2　Schematic illustration of photoinduced disulfide bond cleavage

逆性。在光照作用下，二硫键均裂生成的硫自由基(RS·)在无其他活性物种参与时，可通过自由基偶合迅速重组为二硫键，从而实现动态平衡[20]。

更为重要的是，在交联网络形成后，二硫键仍可在外界刺激(尤其是光)作用下持续发生动态交换反应。具体而言，光诱导生成的硫自由基可进攻邻近二硫键，发生自由基介导的二硫键交换(disulfide metathesis)，形成新的二硫键结构并释放新的自由基，实现反应的持续传递与拓扑重排。该过程构成了材料自修复、形状重构及应力松弛等功能的分子基础[18]。

此外，除自由基路径外，硫醇/硫醇盐参与的亲核取代路径同样可驱动二硫键交换，其反应速率对体系pH及极性环境高度敏感，两类机制共同构建了二硫键体系的动态可逆反应网络。

需要指出的是，二硫键的光解速率慢于传统光引发剂(如1173、184等)的裂解速率。因此，在含外加光引发剂的体系中，二硫键断裂产生的硫自由基主要经历复合或交换反应，仅有少部分参与自由基聚合引发或链终止过程。这一特征表明，二硫键在光聚合体系中的本质作用更偏向于动态结构调节单元，而非主要引发源，这对于理解其在可重构高分子网络中的功能具有重要意义[21]。

2 含二硫键单体的设计与合成

含二硫键可聚合单体的分子设计是材料性能调控的起点。根据二硫键在分子中的位置及其化学环境，现有单体主要可分为脂肪族二硫单体、芳香族二硫单体和环状二硫单体3大类[22]，见表1。

2.1 脂肪族二硫单体

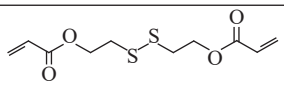
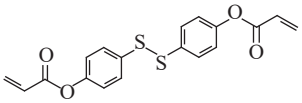
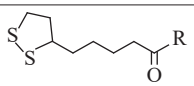
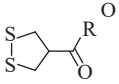
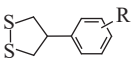
脂肪族二硫单体是最早被系统研究的一类。Zhang等[23]以β-巯基乙醇和丙烯酰氯为原料，通过氧化偶联法合成了2,2′-二硫代二乙醇二丙烯酸酯(DTDA)，这是最具代表性的脂肪族二硫单体之一。该单体的二硫键位于分子中部，两端为丙烯酸酯基团，可参与自由基聚合形成交联网络。紫外光谱显示DTDA在250 nm处有特征吸收，光照下可产生硫自由基。研究进一步发现，通过改变二硫键与丙烯酸酯基团之间的碳链长度，可以调控二硫键的光反应活性。随着碳链增长，二硫键的紫外吸收发生蓝移，光照下产生硫自由基的速率降低，而二硫键的“断裂—恢复”反应占据主导。这一结构–活性关系为单体设计提供了指导。

2.2 芳香族二硫单体

将二硫键与芳香环共轭连接，可形成芳香族二硫单体。由于芳香环的共轭效应，二硫键的电子云密度发生改变，其紫外吸收峰发生明显红移。Zhang等[24]设计合成了一种含芳香族可光聚合二硫单体二硫基双(4,1-亚苯基)二丙烯酸酯(ADSDA)的纳米压印光刻胶。研究结果表明，ADSDA不仅有着优异的引发光聚合能力，使得光刻胶不用外加光引发剂，而且能够显著降低光刻胶的体积收缩。最近，硫杂蒽酮衍生物二硫化物$[OH-TX-S-]_2$的合成进一步拓展了芳香族二硫单体的范畴[25]。该分子将光引发剂基团与二硫键整合于同一分子中，既可产生自由基引发聚

表1 含二硫键可光聚合单体及相应聚合物性能对照

Table 1 Photopolymerizable disulfide-containing monomers and the corresponding polymer properties

单体分类	代表单体	结构	力学性能	自修复性能	回收/降解性能
脂肪族	DTDA		杨氏模量：3.50~4.50 GPa 压痕硬度：0.14~0.24 GPa	—	在还原剂存在下可降解，1 h内完全溶解
芳香族	ADSDA		杨氏模量：2.90~4.20 GPa 压痕硬度：0.11~0.19 GPa	修复效率较低 (<50%，需加热)	—
二硫戊环族	硫辛酸 及其衍生物		黏附型材料：干态剥离强度 760 N/m	自修复效率 >95% (60 ℃，10 min)	闭环可回收； 回收率82%
	芦笋酸 及其衍生物		储能模量(G')：约为2180 Pa 损耗模量(G'')：约为860 Pa	高应变(800%)后 <10 s快速恢复	—
	新型芳基取代 二硫环戊烷 及其衍生物		交联树脂： 杨氏模量：约为900 MPa， 拉伸强度：约为40 MPa	—	解聚迅速； 单体回收率>80%
	4-羟基二硫环 戊烷		—	—	—

合，又能通过二硫键赋予材料动态特性，同时还具备原位还原金纳米颗粒的功能，展现出多功能集成的潜力。

2.3　环状二硫键单体

五元二硫戊环由于环张力的存在，具有较高的聚合活性，可通过多种机制开环聚合形成聚二硫化物[26]。在光引发剂存在下，多官能度二硫戊环单体可快速聚合，适用于光固化3D打印等工艺。近期研究发现，二硫戊环本身具有本征蓝光吸收能力，可在无需外加光引发剂的情况下直接引发聚合，这一特性对于微米级精度打印和保持动态交联行为具有重要意义[27]。

2.3.1　硫辛酸及其衍生物

1,2-二硫环戊烷是一类特殊的环状二硫单体，近年来备受关注。这类单体的代表是硫辛酸(TA)及其衍生物，其分子中含有1个五元环状二硫结构。由于环张力的存在(五元环的扭转张力)，二硫环戊烷可以在光照或加热条件下开环聚合，形成线型聚二硫化物[28]。硫辛酸的优势在于其天然的生物来源和已有的规模化生产工艺。其开环聚合反应机理独特：在引发条件下，环状二硫键断裂生成硫自由基，这些自由基进攻其他单体分子，实现链式开环聚合。所得聚二硫化物主链中含有大量二硫键，赋予材料优异的动态特性和刺激响应性[29,30]。环状二硫单体的另一优势是聚合–解聚的可逆性。Pal等[31]的研究表明，通过对硫辛酸羧基进行官能化修饰，可以构建具有长期稳定性和按需降解能力的黏合剂体系。这一特性为材料的化学循环回收提供了可能。

2.3.2　芦笋酸及衍生物

为突破单一二硫键单体的性能局限，研究者致力于开发多功能复合型单体，其中以环状硫辛酸(即芦笋酸)及其衍生物的设计最为典型。通过在二硫戊环骨架中引入氢键给体/受体单元(如酰胺键、氨基甲酸酯键)，可在聚合物网络中构建双重动态交联机制：二硫键提供光/氧化还原响应的动态共价交换能力，而酰胺或氨基甲酸酯基团则通过分子间氢键作用形成物理交联点，有效耗散能量并增强链段间相互作用。二者的协同效应不仅显著提升了材料的拉伸强度与韧性，还能在材料受损时引导链段重新排列，大幅提高自修复效率。此类多功能单体的设计普遍遵循模块化策略：以二硫戊环为动态共价核心，通过酯化或酰胺化反应灵活连接具有不同功能的侧基或扩链单元，从而实现对材料力学性能、响应速度及降解行为的定制化调控[12]。

尽管芦笋酸作为一种典型的天然1,2-二硫戊环化合物具有重要的研究价值，但其较高的成本及有限的商业可得性在一定程度上限制了其作为单体前体的广泛应用。因此，研究中通常选用结构类似但更易获取的衍生物，例如甲基芦笋酸。早期Barcan等[32]的代表性工作即基于甲基芦笋酸衍生单体，系统研究了其开环聚合行为及材料性能。他们通过构建一系列基于1,2-二硫戊环的动态共价网络，揭示了该体系可在温和条件下发生可逆的二硫键交换，从而赋予材料优异的自修复性和结构重构能力。同时，该类体系表现出对外界刺激(如浓度、溶剂环境等)的响应性，能够实现从线性聚合物到交联水凝胶的可控转变，为动态高分子材料的设计提供了重要模型体系和理论基础。

2.3.3　新型芳基取代1,2-二硫环戊烷

尽管硫辛酸来源广泛，但其合成路线仍较复杂，且所得聚硫化物的热力学和力学性能有限。Zhu等[33]近期报道了一类基于胡椒酚衍生物的新型4-芳基取代1,2-二硫环戊烷单体，取得了突破性进展。该研究以生物来源的胡椒酚为原料，通过1,2-芳基迁移反应设计并制备了一系列芳基取代二硫环戊烷，并优化了百克级制备工艺。

与聚硫辛酸相比，这类芳基取代聚二硫化物展现出更快的聚合动力学、更高的聚合上限温度以及更优的热稳定性。值得注意的是，其光交联树脂的力学性能显著提升，最大拉伸强度可达900 MPa，杨氏模量达40 MPa，与商用3D打印树脂性能相当。在可回收性方面，该体系同样保持了二硫键动态共价特性。研究表明，在温和条件(室温、1 mol%有机碱/硫醇催化)下，聚合物可在10~60 min内高效解聚回单体(转化率>80%)，且回收单体可再次用于聚合，实现闭环循环利用。其解聚过程遵循“链断裂+端基回咬”协同机制。该类芳基取代1,2-二硫环戊烷单体在合成可行性、聚合活性、材料性能及可回收性之间实现了良好平衡，为高性能可循环聚二硫化物材料的发展提供了新的分子设计范式。

2.3.4　4-羟基二硫戊环

二硫戊环单体还可通过其他合成路径获得。

其中，一类重要体系来源于氯代环氧丙烷的衍生转化，可构建4-羟基取代的1,2-二硫戊环单体。该类单体不仅合成路径相对简洁，而且在分子结构上引入了可进一步功能化的羟基位点，为后续材料构筑提供了更高的设计自由度。Scheutz等[34]基于此类4-羟基二硫戊环单体，开展了系统的光诱导聚合与网络构筑研究。结果表明，该体系在光照条件下能够有效触发二硫键相关的自由基过程，形成交联聚合网络，并表现出典型的动态共价特征，如可逆交联及结构重排能力。此外，由于羟基的存在，该类网络材料在后修饰及性能调控方面具有显著优势，可进一步拓展其在智能响应材料中的应用潜力。该策略为1,2-二硫戊环单体的多样化设计提供了新的思路，并拓展了其在光响应动态高分子体系中的应用范围。

总体而言，含二硫键光可聚单体的分子结构决定了其光反应活性、网络动态性与力学性能之间的协同关系。脂肪族二硫单体由于链段柔性较高，更有利于快速的光诱导断裂–重组过程，但所得材料力学性能相对有限；芳香族二硫单体通过引入共轭刚性结构，实现了吸收红移与模量提升，甚至可实现自引发聚合，但其动态交换能力往往受到一定制约。相比之下，环状二硫单体(尤其是1,2-二硫戊环体系)依托环张力驱动的开环聚合与可逆解聚行为，在实现高效聚合的同时赋予材料良好的可回收性。进一步通过引入氢键等次级相互作用或芳基取代策略，可在不牺牲可重加工性的前提下协同提升材料的强度、韧性与自修复性能。总体来看，未来二硫键光聚合材料的发展关键在于通过模块化分子设计，在链段刚性、动态交换动力学与网络稳定性之间实现精细平衡，从而兼顾高性能与可持续性需求。

3 二硫键光聚合体系的聚合机制

含二硫键单体的引入不仅为聚合物网络带来了动态特性，也深刻影响了光聚合反应本身的动力学过程和网络结构形成。深入理解这种影响对于实现材料性能的精准调控至关重要。

3.1 聚合反应动力学特征

二硫键光聚合体系的动力学行为与非动态体系存在显著差异。实时红外光谱(RTIR)研究表明，二硫单体的光聚合速率通常慢于常规丙烯酸酯单体。这一现象可以从2个角度理解：一方面，二硫键均裂产生的硫自由基引发活性低于传统光引发剂裂解产生的碳中心自由基；另一方面，硫自由基的可逆偶合反应与链增长反应形成竞争，使得有效链增长中心的浓度维持在一个相对较低的水平[35]。

最新研究表明[33]，通过单体结构设计可以显著改善上述动力学限制。以芳基取代1,2-二硫环戊烷为代表的新型单体，其开环聚合表现出明显加快的动力学行为。在以硫醇/有机碱(如BnSH/TMG)为催化体系的开环聚合中，该类单体在0 ℃条件下30 min内即可达到70%~85%转化率，表现出较高的反应效率。动力学定量分析表明，该体系符合准一级动力学模型，其表观聚合速率常数(k_p)约为10.3 h^{-1}，相比典型硫辛酸衍生物(k_p≈0.48 h^{-1})提升约21倍。这一显著提升主要归因于芳基取代结构降低了反应过程中硫负离子进攻二硫键时的位阻效应，从而加速了硫醇－二硫键交换反应。对于芳基取代1,2-二硫环戊烷体系，上述动力学特征得到明显改善。一方面，芳基取代基通过共振稳定与电子效应调节硫自由基的稳定性与反应活性；另一方面，刚性结构有助于抑制无效偶合路径，从而提高有效链增长概率。实验结果表明，该类单体表现出更快的开环聚合速率与更高的转化效率，在一定程度上弥补了传统二硫体系动力学缓慢的不足。

然而，聚合速率较慢并非劣势。在需要精细调控网络结构或降低体积收缩的应用中，适中的聚合速率反而有利于应力松弛和缺陷消除。

3.2 体积收缩抑制机制

体积收缩是自由基光聚合的固有问题，源于单体分子间范德华距离转变为共价键距离所引起的密度增加。这一问题在高精度成型领域(如微纳光刻、齿科修复、3D打印)尤为突出[36]。Chen等[37]提出并验证了利用二硫键可逆反应降低体积收缩的新策略。其机理可概括为“收缩—膨胀—收缩”的体积调节过程。在光聚合初期，二硫键均裂产生的自由基参与聚合，体系发生收缩。随后，部分硫自由基通过可逆偶合重新形成二硫键，这一过程伴随着局部自由体积的增加(膨胀)。随着聚合继续，网络结构再次调整收缩。通过这种动态的反复调节，聚合物网络的自由体积分布更加均匀，宏观体积收缩率得以显著降低。

3.3 网络结构调控与力学性能

二硫键的动态交换还影响着交联网络的拓扑

结构和力学性能。一方面，二硫键的引入通常会降低交联网络的刚性。多项研究报道，随着二硫单体含量的增加，材料的玻璃化转变温度(T_g)和拉伸强度略有下降，而断裂伸长率则有所提高。这表明动态键的引入赋予了网络更大的链段运动能力[38,39]。

另一方面，网络结构的均匀性得到改善。传统自由基光聚合中，由于凝胶效应和反应诱导相分离，往往形成不均匀的网络结构(微凝胶区与松散区并存)。而二硫键的可逆断裂—重组过程允许链段在聚合过程中进行重排，从而获得更均匀的网络结构[15,40]。这一发现对于理解动态键光聚合物的结构-性能关系具有重要意义。

3.4　单晶聚二硫化物的聚合机制

传统聚二硫化物多呈无定形结构，难以形成高度有序的晶态材料，其原因主要包括：一方面，二硫键开环聚合通常属于近平衡聚合($\Delta G_p \approx 0$)，难以实现高转化与长程有序堆积；另一方面，常规化学合成得到的聚合物具有多分散性，同时二硫键本身具有较大的构象自由度(如接近90°的二面角)，进一步抑制了链规整排列与结晶过程[27]。因此，实现二硫键聚合物的单晶构筑在长期以来被认为具有较大挑战。

拓扑化学聚合是一种在预组织的单晶态单体中，通过晶格约束实现反应的聚合策略，其核心特征在于反应过程中分子在固态晶格中的相对位置基本保持不变，从而可获得高结晶度、高立构规整性及结构高度可控的聚合物材料。该方法已在C—C、C—N等共价键体系中得到广泛研究，但在基于动态共价键(尤其是二硫键)体系中的应用长期缺乏突破。

近年来，相关研究通过分子设计与晶体工程的协同调控，首次实现了基于二硫键的光触发拓扑化学开环聚合(图3)[27]。该工作表明，通过引入氢键等非共价作用，可在单晶中实现单体的有序预组织，使二硫戊环结构在光照条件下发生定向开环，并在保持晶体完整性的前提下转化为聚二硫化物单晶(即单晶到单晶转变，SCSC)。这一过程不仅突破了动态共价键体系难以实现晶态聚合的传统认知，也为二硫键参与的固态光化学反应提供了新的研究范式。

更为重要的是，所得单晶聚二硫化物表现出显著优于无定形材料的综合性能，例如更高的热稳定性与溶剂耐受性。这主要归因于其高度有序的分子堆积及协同作用的非共价相互作用(如氢键网络)，从而在分子尺度上稳定了聚合物结构。同时，该体系仍保留了二硫键的动态可逆特性，可通过适当条件实现单体的回收与再聚合，体现出“结构有序性”与“化学可逆性”的统一。

总体来看，该类研究的意义不仅在于实现了单晶态聚二硫化物的制备，更重要的是为“晶态光聚合”与“拓扑光聚合”在动态共价体系中的拓展提供了关键思路。通过将分子预组织、固态反应与动态共价化学相结合，有望实现对聚合物结构与性能的原子级精准调控，为高性能功能材料的设计开辟新的方向。

3.5　巯基–烯/炔光点击聚合机制

巯基–烯/炔光点击反应作为典型的自由基点击反应体系，因其反应条件温和、转化率高、对氧不敏感以及空间–时间可控性强等优势，已成为构筑交联聚合物网络的重要策略之一。该类反应通常在光引发剂作用下，通过自由基机制实

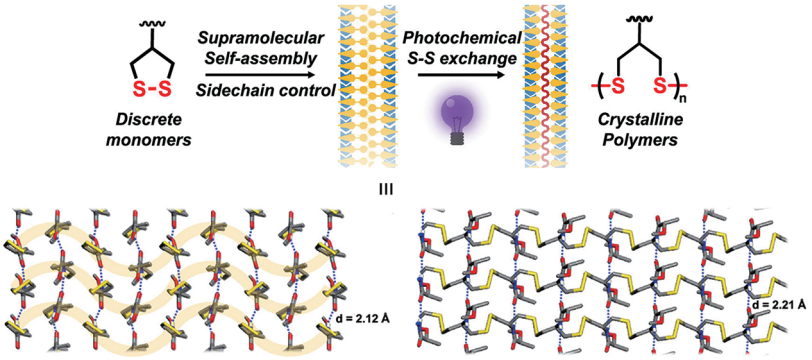


图 3　光触发拓扑化学聚合[27] (2025 American Chemical Society版权许可)

Figure 3　Photo-triggered topochemical polymerization (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright (2025) American Chemical Society)

现巯基与不饱和键之间的高效加成，其本质特征在于由链转移主导的逐步增长过程。在经典机理中，光引发产生初始自由基(R·)，随后通过氢抽取生成硫自由基(RS·)；该硫自由基加成至C＝C或C≡C键形成碳自由基，后者再通过链转移反应从巯基中夺取氢原子，重新生成硫自由基并延续反应循环。由于传播与链转移过程交替进行，体系整体动力学表现出类似逐步聚合(step-growth)的特征，从而有利于获得均一网络结构与较低内应力[41]。

在此基础上，引入含二硫键结构的功能单体(如烯丙基二硫化物或1,2-二硫环戊烷等)可进一步赋予网络独特的动态响应行为。一方面，二硫键作为结构单元被嵌入网络主链或交联节点中；另一方面，其在光或自由基条件下可发生可逆断裂与交换反应，使交联网络从静态结构转变为可动态重构体系。

具体而言，在含二硫键的巯基–烯网络中，自由基除参与常规的加成—链转移过程外，还可诱导二硫键或邻位烯丙基结构发生β-裂解(β-scission)或加成—断裂链转移(addition-fragmentation chain transfer, AFCT)反应，从而触发网络链段的交换与重排。其基本过程可概括为：自由基首先攻击二硫键或烯丙基位点生成中间自由基；随后发生β-裂解产生新的硫自由基及重排后的链段；新生成的自由基进一步参与后续加成或链转移反应，实现网络拓扑的持续重构。该机制本质上属于“键形成—键断裂”型交换过程，在维持整体交联密度的同时实现网络结构的动态调整[42]。

由此，材料在外界刺激(如光照或机械应力)作用下能够发生拓扑重排而非简单断裂，表现出光致塑性(photoplasticity)、应力松弛及形状可调等特性。例如，在光照与外力协同作用下，网络通过二硫键交换实现应力释放并产生永久形变，这一行为显著区别于传统热固性材料的纯弹性响应。

从更宏观的角度来看，该类体系可归属于近年来快速发展的共价适应网络(covalent adaptable networks, CANs)。在此类材料中，二硫键等动态共价键作为可逆交联点，在外界刺激下通过键交换反应实现网络结构的连续重排，而无需显著降低交联密度。根据动态过程机理的不同，CANs通常可分为“键断裂—再形成”型与“键形成—断裂”型2类，其中巯基–烯–二硫键体系主要属于后者，其优势在于能够在保持力学性能的同时实现结构可重构性。

需要指出的是，二硫键的引入也会对光聚合动力学产生一定影响。例如，含烯丙基二硫结构的单体通常会降低聚合速率，这可能源于自由基在二硫键邻位形成较稳定中间体，从而降低有效传播速率。然而，该动力学调控并不会显著改变最终网络结构，反而有助于引入动态交换能力并提升材料的功能响应性。

巯基–烯/炔光点击体系中引入二硫键不仅拓展了单体设计的维度，更实现了从“静态交联网络”向“动态可适应网络”的转变。这一策略将高效光点击反应与可逆共价化学相结合，为构筑兼具快速固化能力与可重构性能的先进高分子材料提供了重要路径。

总体来看，二硫键参与的光聚合体系在聚合机制上与传统自由基光聚合及典型巯基–烯/炔点击体系存在显著差异，主要体现在反应动力学、链增长方式及网络演化模式3个层面。传统丙烯酸酯自由基光聚合以碳中心自由基链增长为主，反应速率较快但易受凝胶效应影响，网络结构往往不均一且伴随明显体积收缩；相比之下，含二硫键体系中硫自由基活性较低且存在可逆偶联/解离平衡，使有效链增长被“动态抑制”，表现出较慢但更可控的聚合动力学，并有利于应力松弛与缺陷修复。在巯基–烯/炔体系中，反应则以自由基驱动的加成–链转移过程为核心，整体呈现类逐步聚合特征，可形成较均一的交联网络；当引入二硫键后，进一步叠加β-裂解与AFCT等交换过程，使网络从静态交联转变为可拓扑重构的动态共价网络。此外，在特殊的晶态预组织体系中，二硫键还可在晶格约束下发生光诱导单晶—单晶转化，实现高度有序的拓扑化学聚合，这是溶液或常规固态体系所不具备的特征。因此，二硫键光聚合体系的核心机制可以概括为：在“自由基链增长—可逆硫交换—拓扑重排”之间的耦合调控，从而实现对动力学行为与网络结构的多尺度调节。

4 二硫键光聚合体系的性能调控策略

二硫键光聚合体系兼具动态共价键与光响应

特性，使其在力学性能、自修复能力及可回收性等方面展现出独特优势。然而，该类材料普遍面临力学性能不足、转化率有限及稳定性有待提升等问题。因此，从单体结构、聚合条件及网络结构等多维度出发，建立系统的性能调控策略，对于推动其实际应用具有重要意义。

4.1　单体结构调控策略

单体结构是决定聚合物性能的根本因素。通过对二硫键周围化学环境的调控，可以显著影响聚合动力学及最终材料性能。

首先，引入芳基取代基是一种有效策略。芳基结构能够通过共轭效应稳定硫自由基中间体，从而提高聚合反应速率并改善材料的力学性能。例如，芳基取代的1,2-二硫环戊烷单体在聚合后可形成具有较高模量和强度的聚二硫化物网络，同时由于芳基的刚性结构，还可在一定程度上抑制链段过度运动，提高材料的热稳定性与尺寸稳定性[33]。此外，该类材料在化学回收过程中表现出较高的闭环效率，体现出优异的可持续性特征。

其次，通过调节环状二硫单体的环张力也可实现性能调控。相较于开链二硫化物，二硫戊环类单体具有较低的环张力，其开环聚合往往需要外界能量输入(如光或热)协同驱动。适当提高单体张力有助于提升聚合驱动力，从而提高转化率及交联密度。

此外，电子效应同样不可忽视。引入吸电子或给电子基团可改变S－S键的解离能，从而调控其光响应行为。例如，吸电子基团有助于降低二硫键的均裂能垒，提高光引发效率，而给电子基团则可能增强链段柔性，有利于动态交换过程。

4.2　聚合条件调控策略

聚合条件对二硫键光聚合体系的性能具有重要影响，尤其是光源参数与外场协同作用。

光源的波长与强度直接决定了二硫键的激发效率。短波紫外光能够有效诱导S－S键均裂生成硫自由基，从而引发聚合反应；而长波光(如可见光甚至近红外光)则需要借助光敏剂或光热转换体系实现。例如，通过引入光热转换材料，可利用近红外光实现深层固化，显著拓展了光聚合体系的应用范围[35]。

值得注意的是，光与热的协同作用在提高聚合转化率方面具有显著效果。由于部分二硫单体(如二硫戊环类)环张力较低，单纯光照往往难以实现高转化率。研究表明，在光照过程中引入适度热刺激，可促进链增长及网络重排，从而显著提高材料的固化程度与力学性能[35]。Zhu等[27]系统研究了光触发1,2-二硫环戊烷拓扑开环聚合的过程，结果表明光照可有效激发二硫键并引发聚合反应，而聚合过程中伴随的二硫键动态交换与结构重排则依赖于热激活过程，从而实现高转化率及有序聚合物结构的构筑。该研究从机理上揭示了光触发与热调控之间的协同作用，即光负责反应启动，而热促进动态共价交换与网络重排，从而共同提升材料的固化程度与结构有序性。这一策略对于实际加工过程(如涂层固化与3D打印)尤为重要。

此外，反应气氛亦会影响聚合过程。例如，氧气可能捕获自由基，抑制聚合反应；而在惰性气氛中则更有利于高效聚合。因此，根据具体应用需求优化反应环境，是实现高性能材料的重要手段。

4.3　网络结构调控策略

在宏观层面，聚合物网络结构对材料性能起决定性作用。通过调控交联密度及动态键含量，可在力学性能与动态特性之间实现平衡。

提高交联密度通常有助于增强材料的模量与强度，但过高的交联程度会限制链段运动，从而削弱自修复与重加工能力。因此，在设计过程中需在“刚性”与“动态性”之间取得平衡。一种有效策略是构建多尺度网络结构，例如引入永久交联点与动态二硫键协同作用，从而兼顾力学性能与可修复性。

动态二硫键的含量同样影响材料性能。较高的二硫键比例有助于提高自修复效率和可回收性，但可能降低材料的长期稳定性。因此，通过合理设计主链与交联点中的二硫键分布，可实现性能的精细调控。

引入多重动态键(如二硫键与氢键或金属配位键协同)也是近年来的重要发展方向。这类多重动态网络能够在不同刺激条件下表现出协同响应行为，从而显著提升材料的综合性能。

添加纳米二氧化硅、碳纳米管或金纳米颗粒可显著增强机械强度和热稳定性。Kazancioglu等[25]制备的含硫杂蒽酮二硫化物的金纳米复合材料，其杨氏模量提升约40%。

5 功能与应用研究

二硫键的动态共价特性与光聚合的时空可控性相结合，为高分子材料带来了丰富的新功能。本节聚焦自修复、可降解回收、形状记忆与生物医学四大核心功能。

5.1 自修复材料

自修复是指材料在遭受损伤后能够自主或在外界刺激下恢复其原有结构和性能的能力[43]。基于二硫键的自修复机理在于：当材料产生裂纹时，裂纹处的二硫键曝露并发生断裂，在外界刺激(光、热或溶剂)作用下，断链处的硫自由基或巯基能够与邻近的二硫键发生交换反应，或直接相互耦合，使裂纹界面重新连接[44]。

Xue等[45]在有机高分子半导体中引入侧链硫辛酸基团，利用动态二硫键实现了光图案化与自修复功能的集成(图4)。在365 nm紫外光照射下，硫辛酸基团发生开环并诱导侧链交联，形成稳定的交联网络，从而实现高分辨图案化且不显著影响电荷传输性能。在自修复方面，划伤后的薄膜经氯仿蒸汽处理促进链段迁移，并结合热退火激活二硫键动态交换，裂纹可完全愈合，载流子迁移率恢复至初始水平(约100%)。相比之下，不含二硫键的对照体系仅实现82.6%的裂痕修复和54.5%的迁移率恢复，表明动态二硫键在结构重构与性能恢复中起关键作用。

此外，紫外光亦可直接触发二硫键交换，实现光致自修复。该过程具有空间选择性，可实现对受损区域的“按需修复”，为柔性电子器件的精准维护提供了有效策略。

光学涂层对表面完整性要求极高，微小划痕即可导致功能失效。基于动态二硫键的自修复涂层为解决这一问题提供了有效途径。研究表明[35]，含二硫键的聚氨酯–脲涂层可在室温至70 ℃范围内实现多次划痕修复，且修复后光学透明度几乎完全恢复，这主要归因于二硫键在温和条件下发生可逆交换，促进聚合物链段重排与界面重构。

进一步地，类似动态二硫键体系还可引入光响应特性，在紫外光或光热协同作用下加速交换过程，实现更快速甚至空间选择性的自修复。这表明，二硫键不仅可赋予涂层优异的热触发修复能力，还为构建兼具光加工与自修复功能的一体化涂层体系提供了重要设计思路。

5.2 可降解回收材料

由环状二硫单体聚合而成的聚二硫化物，因其主链含有动态可逆的二硫键，可在特定触发条件(如还原剂、光或热)下降解并高纯度回收原始

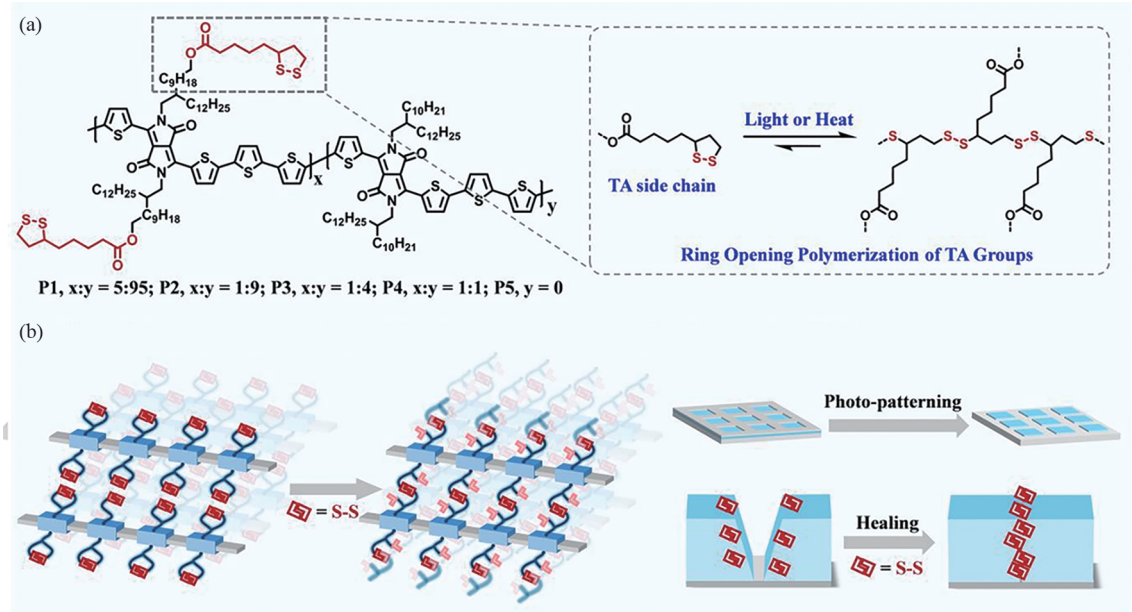


图 4 (a)聚合物侧链TA基团的开环聚合；(b)二硫键的断裂与可逆重组实现材料的交联、光刻图案化以及自修复[45] (2025 John Wiley and Sons版权许可)

Figure 4 (a) Ring-opening polymerization of the polymer side-chain TA groups; (b) Cleavage and reversible recombination of disulfide bonds enabling material crosslinking, photo-patterning, and self-healing (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright (2025) John Wiley and Sons)

单体，从而实现二硫基材料的闭环化学回收。这一“聚合物—单体—聚合物”的循环模式，为热固性高分子难以再生回收的难题提供了创新解决方案。Machado 等[46]报道了一种基于二硫环戊烷的光固化3D打印树脂，打印成型的热固性器件可在温和还原条件下选择性断键解聚，回收得到的单体无需纯化即可直接重新用于光固化打印，真正实现了材料的全生命周期循环(图5)。类似地，Zhu 等[33]证实，通过分子工程引入芳基取代结构，可显著调控聚二硫化物的解聚动力学与回收效率，其研究工作为设计兼具优异力学性能与闭环可循环性的可持续高分子材料提供了新的设计策略与发展方向。Zhu 等[27]通过光触发拓扑化学开环聚合，首次实现了单晶态聚二硫化物的制备。所得单晶聚合物具有显著高于无定形态的热稳定性和耐溶剂性，并可实现闭环化学回收。

5.3　智能响应材料

形状记忆聚合物是指能够固定临时形状并在外界刺激下恢复永久形状的一类智能材料[47]。Yang 等[48]近期提出了一种基于正交光控策略的动态交联聚合物，实现了材料变形路径的实时按需控制。该研究构建了含二硫键的聚合物网络，并用脂肪酸混合物溶胀形成高分子凝胶(图6)。体系中存在2种独立的响应机制：脂肪酸的熔融(由近红外光通过光热转换触发)驱动形状回复，而紫外光诱导的二硫键交换则可锁定中间形状。通过切换光源，研究者能够在材料变形过程中实时调整其路径，实现“按需控制”。这一策略突破了传统形状记忆聚合物只能实现始末态控制的局限，将材料对环境的自适应能力提升到新高度。研究者进一步展示了基于这一原理的自纠错电路开关，展现了其在智能器件领域的应用潜力。

传统紫外光触发的二硫键光聚合体系虽具有反应速率快、可控性强等优势，但其穿透深度有限，易引发材料老化及潜在生物损伤等问题，限制了其在厚尺寸材料、生物医用及复杂结构体系中的应用。因此，发展长波长光源(尤其是近红外光，NIR)响应的二硫键聚合体系，成为拓展智能

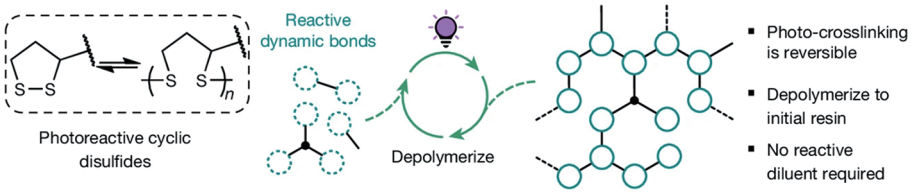


图 5　二硫键化合物的聚合—解聚闭环循环[46] (2024 Nature版权许可)

Figure 5　Reversible polymerization-depolymerization cycle of disulfide compounds (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright (2024) Nature)

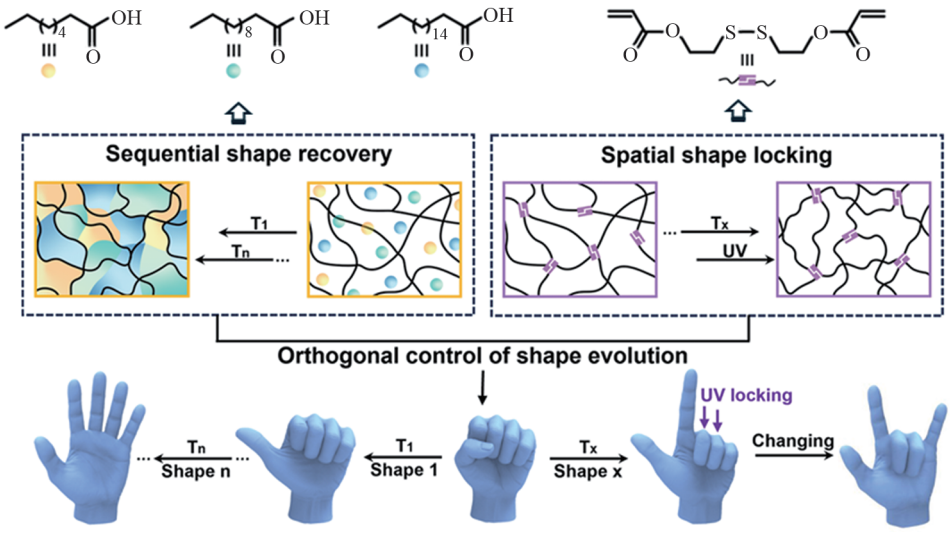


图 6　两种正交光响应动态交联聚合物[48] (2025 Elsevier版权许可)

Figure 6　Dynamic covalent polymers with orthogonal photoswitching (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright (2025) Elsevier)

响应材料的重要方向。

最新研究表明，可通过引入光热转换机制，实现二硫键体系对近红外光的间接响应。例如，Wu等[49]报道了一种基于硫辛酸的二硫键动态聚合体系，通过引入还原态多金属氧酸盐(rPOM)作为光热剂与交联节点，在近红外光(约800 nm)照射下实现高效聚合。该体系的核心机制在于：rPOM材料在600~1000 nm范围内具有强吸收能力，可通过价间电荷转移(IVCT)实现高效光热转换；在NIR照射下，光能被转化为热能，从而原位升温诱导二硫键开环自由基聚合(ROP)；生成的硫自由基进一步引发链增长，形成含有动态S－S键的聚合网络。

光热效应的近红外响应策略为二硫键光聚合提供了一种全新的实现路径，不仅丰富了光源类型(从UV扩展至NIR)，也为构建高性能、多功能智能响应材料提供了重要理论与技术支撑。

5.4 生物医学材料

二硫键的氧化还原响应性在生物医学领域引起了广泛关注。其机理在于，二硫键在细胞外液的氧化性环境中(如血浆)具有良好的热力学稳定性，一旦通过内吞作用进入细胞，便会曝露于富含谷胱甘肽(GSH，浓度为1~10 mmol/L)的还原性胞质中，发生快速的硫醇—二硫键交换反应并断裂[50]。这种在细胞内外显著的氧化还原电势差异，为药物的靶向胞内释放提供了精妙的“智能开关”，如图7所示。利用这一特性，研究者通过巯基–烯点击化学、Michael加成等高效聚合方法，将含巯基或二硫键的单体/聚合物构筑成具有明确形貌的水凝胶、胶束及囊泡等载体[51,52]。这些基于二硫键的动态载体平台，在基因、蛋白质及小分子化疗药物的可控释放领域展现出卓越性能，为开发新一代精准诊疗系统奠定了坚实的材料学基础。

二硫键由于其可逆的动态共价特性，在生物医学材料中被广泛用于构建刺激响应体系，尤其在药物递送和生物黏附等领域展现出重要应用价值。Beaupre等[18]的综述系统总结了其作用机制，其核心在于二硫键在不同氧化还原环境中的可控断裂重组，从而实现材料结构与功能的动态调节。

在药物递送体系中，二硫键常作为连接药物与载体的响应性键：在体循环环境中保持稳定，而在细胞内富含谷胱甘肽(GSH)的还原环境中发生断裂或交换反应，触发载体解体并实现药物的选择性释放，从而提高递送的靶向性与安全性。在生物黏附方面，二硫键可与黏蛋白中的巯基发生交换反应形成动态共价连接，增强材料在黏膜表面的附着能力，并通过可逆重构实现持续黏附与自适应调节。此外，将二硫键引入水凝胶等交联网络中，还可赋予材料自修复性、可注射性及可控降解等特性。

在此基础上，Lu等[53]在肝靶向递送领域取得了代表性进展。他们构建了一类基于聚二硫化物(PDS)的电中性递送体系，通过多价GalNAc与肝细胞表面的去唾液酸糖蛋白受体(ASGPR)特异性识别实现细胞膜锚定，并依赖二硫键交换实现跨膜转运，随后在细胞内高GSH环境下解聚并释放活性载荷。该体系在体内表现出快速且高效的肝脏富集能力，体现了“靶向识别—动态交换—还原释放”协同作用的优势，为二硫键在精准药物递送中的应用提供了重要范例。

总体而言，二硫键通过“还原响应—动态重构—界面耦合”的协同机制，实现了生物医学材料中结构稳定性与环境响应性的统一，是构建智

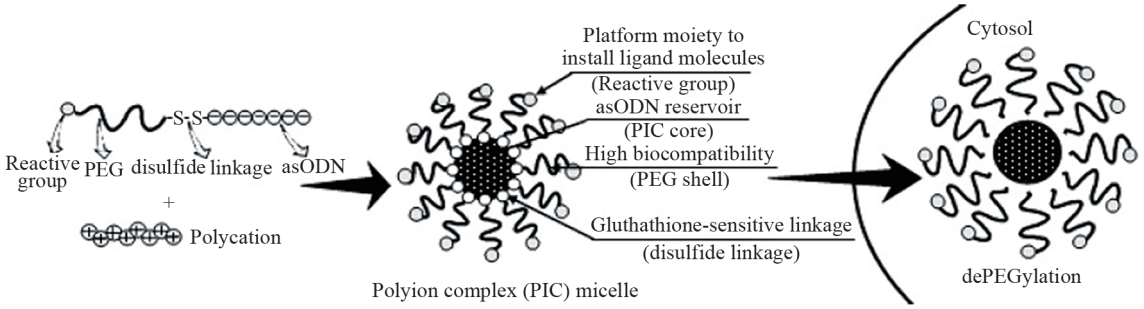


图 7 二硫键聚合物胶束载体用于药物释放示意图[52] (2009 Elsevier)

Figure 7 Shematic illustration of disulfide-containing polymer micelles for controlled drug delivery (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright (2009) Elsevier)

能化功能材料的重要化学单元。

6　二硫键光聚合材料的规模化制备与工程化挑战

尽管二硫键光聚合材料在实验室研究中取得了显著进展，但其在规模化制备与工程应用方面仍面临诸多挑战。系统分析这些问题并提出可行解决路径，对于推动该类材料从基础研究走向实际应用具有重要意义。

6.1　光固化深度与尺度限制

光聚合过程依赖于光的有效传播与吸收，因此在厚材料或高填料体系中常面临光穿透深度不足的问题。尤其是紫外光，其穿透能力有限，易导致材料内部固化不完全，从而影响整体力学性能与结构稳定性。

为解决这一问题，可采用以下策略：引入长波长光源(如可见光或近红外光)；开发高效光引发或光热转换体系；优化材料的光学性质(如降低散射与吸收损耗)。

6.2　原料成本与可获得性问题

当前环状二硫单体体系中，硫辛酸及其衍生物虽综合性能优异，但存在原料成本偏高、规模化生产工艺不成熟等问题，难以满足工业级大批量应用需求。部分高活性环状二硫单体(如芦笋酸)因合成路线复杂、纯化成本高，进一步限制了其在通用高分子领域的推广。在实验室研究中，通常采用甲基芦笋酸等结构类似、成本更低的易得单体作为替代，以平衡性能与经济性。

从产业化角度看，二硫键光聚合材料的原料供给瓶颈主要体现在三方面：一是高纯度功能化二硫单体依赖多步有机合成，难以实现低成本放大；二是生物基二硫单体的提取与改性工艺尚未标准化；三是大宗化工原料与动态共价单体的兼容性配套体系不完善。未来需重点开发来源广泛、合成简洁、成本可控的生物基或工业级二硫单体，建立稳定供应链，为材料规模化应用奠定原料基础。

6.3　加工工艺与应用适配性

在工程应用中，材料需满足特定加工工艺要求，如3D打印、涂层固化及光刻等。然而，二硫键光聚合体系在这些工艺中仍存在一定局限性，例如固化速度不稳定、形变控制困难等。

针对这些问题，可通过优化配方设计(如引入共聚单体或调节交联密度)以及开发适用于特定工艺的光响应体系，实现材料性能与加工工艺的匹配。

6.4　长期稳定性与环境适应性

由于二硫键具有动态可逆特性，其在长期使用过程中可能发生不可控的交换反应，导致材料性能衰减。此外，光、热及氧气等环境因素也可能引发材料老化。

为提高稳定性，可采取以下策略：引入稳定性更高的芳基二硫结构；构建多重交联网络以限制链段过度运动；通过添加抗氧化剂或稳定剂提高环境耐受性。

6.5　未来发展方向与工程化路径

针对上述挑战，未来研究可重点关注以下方向：(1)高转化率体系设计。发展光–热协同或多刺激响应体系，实现材料高性能与动态性的平衡；构建多尺度或多动态键网络，推进低成本单体的开发；推动生物基与可持续材料的发展。(2)与先进加工技术的融合，拓展其在3D打印、柔性电子及智能器件领域的应用。(3)动态材料的自修复效率、循环寿命等关键性能仍缺乏统一测试标准，阻碍了这类材料的工程化应用推广。建立统一的行业标准是未来研究的必要方向。

总体而言，只有在材料设计、工艺开发及应用场景之间建立有效联系，才能实现二硫键光聚合材料的真正工程化应用。

7　挑战与展望

尽管基于二硫键的光聚合高分子材料研究取得了显著进展，但仍面临如下若干挑战亟待解决：

(1)动态性能与机械性能的权衡是核心问题之一。动态键的引入有利于自修复和重加工，但往往以牺牲材料的刚性和强度为代价。如何在分子层面精确调控二硫键的密度和分布，实现动态响应与力学性能的最佳平衡，仍是材料设计的难点。近年来，研究者尝试通过构建双网络结构(永久网络与动态网络协同)、引入氢键或金属配位等多重相互作用，以及调控二硫键在主链或交联点中的分布，实现力学性能与动态特性的协同优化。

(2)多重响应机制的协同控制，如在光、热、pH、氧化还原等多种刺激的协同作用下有望实现更复杂的智能行为，但如何避免不同响应机制之间的干扰，实现真正意义上的正交控制，需要更精

巧的分子设计。通过设计具有不同激活阈值的动态键组合、构建正交响应体系及采用空间/时间分辨调控策略，有望实现多刺激条件下的精准调控。

(3)长期稳定性与循环寿命方面，动态键的多次断裂—重组可能导致材料性能衰减。研究表明，部分动态体系在多次修复循环后效率下降。深入理解二硫键交换反应的动力学和热力学，探索抑制副反应的策略，对提升材料实用性至关重要。引入芳基取代或位阻结构以提高稳定性、调控交换速率以及结合抗氧化策略，是提升材料耐久性的有效途径。

(4)规模化制备工艺方面，如何实现动态共价键在材料中的精确定位和规模化交联控制，是推动该类材料从实验室走向应用的关键。发展可见光/近红外响应体系、光–热协同固化方法及低成本单体，并结合3D打印等先进加工技术，是实现规模化制备的重要方向。

(5)器件集成与加工兼容性方面，将动态共价键引入光电功能高分子(如有机半导体、光刻胶、柔性电子材料)时，需要兼顾其对能级结构、载流子输运及微观形貌的影响。同时，如何实现与现有微纳加工技术(如光刻、3D打印)的兼容，是推动实际应用的重要前提。通过功能与结构解耦设计(如侧链引入动态键)及构建有序微观结构，可在保持功能性能的同时引入动态特性。

未来，随着可持续发展对材料循环性的要求日益提高，以及柔性电子、智能器件对材料动态功能的需求不断增长，基于二硫键的光聚合材料有望迎来更广阔的发展空间。对二硫键化学认识的深入和材料设计方法的创新，该类材料将为高分子科学和智能材料发展注入新的活力。

参考文献

1 Andrzejewska, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(4), 605–665.

2 Lai, H.; Peng, X.; Li, L.; Zhu, D.; Xiao, P. Novel monomers for photopolymer networks. *Prog. Polym. Sci.*, **2022**, 128, 101529.

3 Decker, C. Photoinitiated crosslinking polymerisation. *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, 21(4), 593–650.

4 Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to reduce oxygen inhibition in photoinduced polymerization. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(1), 557–589.

5 Bagheri, A.; Jin, J. Y. Photopolymerization in 3D printing. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(4), 593–611.

6 Casado, U. M.; Altuna, F. I.; Miccio, L. A. A review on the role of crosslinked polymers in renewable energy: complex network analysis of innovations in sustainability. *Sustainability*, **2025**, 17(10), 4736.

7 Hammer, L.; van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Dually crosslinked polymer networks incorporating dynamic covalent bonds. *Polymers*, **2021**, 13(3), 396.

8 Chakma, P.; Konkolewicz, D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(29), 9682–9695.

9 Black, S. P.; Sanders, J. K. M.; Stefankiewicz, A. R. Disulfide exchange: exposing supramolecular reactivity through dynamic covalent chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(6), 1861–1872.

10 Yan, T. W.; Balzer, A. H.; Herbert, K. M.; Epps, T. H.; Korley, L. T. J. Circularity in polymers: addressing performance and sustainability challenges using dynamic covalent chemistries. *Chem. Sci.*, **2023**, 14(20), 5243–5265.

11 陈兴幸，钟倩云，王淑娟，吴宥伸，谭继东，雷恒鑫，黄绍永，张彦峰. 动态共价键高分子材料的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(5), 469–484.

12 Zhang, Q.; Qu, D. H.; Feringa, B. L.; Tian, H. Disulfide-mediated reversible polymerization toward intrinsically dynamic smart materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(5), 2022–2033.

13 Ochmann, M.; Hussain, A.; von Ahnen, I.; Cordones, A. A.; Hong, K.; Lee, J. H.; Ma, R.; Adamczyk, K.; Kim, T. K.; Schoenlein, R. W.; Vendrell, O.; Huse, N. UV-photochemistry of the disulfide bond: evolution of early photoproducts from picosecond X-ray absorption spectroscopy at the sulfur K-edge. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(21), 6554–6561.

14 Klepel, F.; Ravoo, B. J. Dynamic covalent chemistry in aqueous solution by photoinduced radical disulfide metathesis. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15(18), 3840–3842.

15 Jin, S. B.; Oh, D. X.; Park, J. Dynamic disulfide chemistry for functional polymers: self-healing, vitrimer behavior, and biochemical/electronic applications. *ChemSusChem*, **2026**, 19(1), e202501023.

16 Sousa, S. F.; Neves, R. P. P.; Waheed, S. O.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. Structural and mechanistic aspects of S—S bonds in the thioredoxin-like family of proteins. *Biol. Chem.*, **2019**, 400(5), 575–587.

17 Zhao, X. L.; Tian, P. X.; Li, Y. D.; Zeng, J. B. Biobased covalent adaptable networks: towards better sustainability of thermosets. *Green Chem.*, **2022**, 24(11), 4363–4387.

18 Beaupre, D. M.; Weiss, R. G. Thiol- and disulfide-based stimulus-responsive soft materials and self-assembling systems. *Molecules*, **2021**, 26(11), 3332.

19 Bongiardina, N. J.; Soars, S. M.; Podgorski, M.; Bowman, C. N. Radical-disulfide exchange in thiol-ene-disulfidation polymerizations. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(27), 3991–4003.

20 Zhang, R. H.; Nie, T. Q.; Fang, Y. F.; Huang, H.; Wu, J. Poly(disulfide)s: from synthesis to drug delivery. *Biomacromolecules*, **2022**, 23(1), 1–19.

21 鞠小兵，张玉含，孙芳．芳香族二硫化物光吸收及光引发性能研究．北京化工大学学报(自然科学版), **2022**, 49(6), 14–22.

22 Pięta, M.; Purohit, V. B.; Pietrasik, J.; Plummer, C. M. Disulfide-containing monomers in chain-growth polymerization. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(1), 7–31.

23 Zhang, M. L.; Jiang, S. L.; Gao, Y. J.; Nie, J.; Sun, F. Design of a disulfide bond-containing photoresist with extremely low volume shrinkage and excellent degradation ability for UV-nanoimprinting lithography. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 390, 124625.

24 Zhang, M. L.; Jiang, S. L.; Gao, Y. J.; Nie, J.; Sun, F. UV-nanoimprinting lithography photoresists with no photoinitiator and low polymerization shrinkage. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(16), 7564–7574.

25 Kazancioglu, E. O.; Koyuncu, U.; Arsu, N. Synthesis and characterization of a thioxanthone derivative photoinitiator with a dynamic disulfide bond and *in situ* synthesis of AuNps within a polymer matrix. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 204, 109268.

26 Nelson, B. R.; Cione, J. T.; Kirkpatrick, B. E.; Kreienbrink, K. M.; Dhand, A. P.; Burdick, J. A.; Shields IV, C. W.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. Multifunctional dithiolane monomers for multi-scale, recyclable light-driven additive manufacturing. *Polym. Chem.*, **2025**, 16(18), 2108–2116.

27 Zhu, Z. B.; Li, X. M.; Liu, L.; Xu, Y. K.; Qu, D. H.; Tian, H.; Zhang, Q. Single-crystalline poly(disulfide)s enabled by photoTriggered topochemical ring-opening polymerization of 1, 2-dithiolane. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**.

28 Trujillo-Lemon, M.; Fairbanks, B. D.; Sias, A. N.; McLeod, R. R.; Bowman, C. N. 1, 2-Dithiolane/yne photopolymerizations to generate high refractive index polymers. *Polym. Chem.*, **2025**, 16(10), 1176–1187.

29 Alraddadi, M. A.; Chiaradia, V.; Stubbs, C. J.; Worch, J. C.; Dove, A. P. Renewable and recyclable covalent adaptable networks based on bio-derived lipoic acid. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(40), 5796–5802.

30 Wang, B. S.; Qu, D. H. The many ways for reversible polymerization of 1, 2-dithiolanes. *Chem. Lett.*, **2023**, 52(6), 496–502.

31 Pal, S.; Shin, J.; DeFrates, K.; Arslan, M.; Dale, K.; Chen, H.; Ramirez, D.; Messersmith, P. B. Recyclable surgical, consumer, and industrial adhesives of poly(*α*-lipoic acid). *Science*, **2024**, 385(6711), 877–883.

32 Barcan, G. A.; Zhang, X. Y.; Waymouth, R. M. Structurally dynamic hydrogels derived from 1,2-dithiolanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(17), 5650–5653.

33 Zhu, T. Y.; Lei, R. S.; Wang, B. W.; Du, T. Y.; Xia, W.; Liu, Y. Bio-sourced 4-aryl-1, 2-dithiolanes for recyclable poly(disulfide)s with high performance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(26), e202503677.

34 Scheutz, G. M.; Rowell, J. L.; Wang, F. S.; Abboud, K. A.; Peng, C. H.; Sumerlin, B. S. Synthesis of functional 1, 2-dithiolanes from 1, 3-bis-tert-butyl thioethers. *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, 18(33), 6509–6513.

35 Spessa, A.; Bongiovanni, R.; Vitale, A. A novel disulfide-containing monomer for photoinitiator-free self-healable photocured coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 187, 108098.

36 Wang, K.; Wang, Z. Z. Shrinkage stress evolution during photopolymerization: theory and experiments. *J. Mech. Phys. Solids*, **2023**, 178, 105350.

37 Chen, J. T.; Jiang, S. L.; Gao, Y. J.; Sun, F. Reducing volumetric shrinkage of photopolymerizable materials using reversible disulfide-bond reactions. *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53(23), 16169–16181.

38 Liu, H. C.; Liu, C.; Liu, Y. P.; Jiang, Y. Z.; Li, X. Y.; Bai, Y. N. Rapid repair and degradation: a study of high-performance recyclable vitrimer epoxy resin based on disulfide bonds. *Polym. Test.*, **2024**, 137, 108528.

39 You, G. D.; Li, X.; Ren, K. W.; Ai, T.; Niu, Y. H. Effect of disulfide bond density on the properties of polyurethane/epoxy interpenetrating networks. *Materials*, **2025**, 18(7), 1636.

40 Sun, M.; Felsenthal, L. M.; Kim, S.; Choi, E. Y.; Reed, L. J.; Elling, B. R.; Dichtel, W. R. Covalent adaptable networks: reprocessable cross-linked polymers. *Chem. Rev.*, **2026**, 126(3), 1829–1948.

41 Cook, W. D.; Chausson, S.; Chen, F.; Le Pluart, L.; Bowman, C. N.; Scott, T. F. Photopolymerization kinetics, photorheology and photoplasticity of thiol–ene–allylic sulfide networks. *Polym. Int.*, **2008**, 57(3), 469–478.

42 Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(17), 7161–7173.

43 Jadoun, S. Synthesis, mechanism, and applications of self-healing materials. *Biomed. Mater. Devices*, **2024**,

2(1), 225–240.

44 Caglayan, C.; Kim, G.; Yun, G. J. CNT-reinforced self-healable epoxy dynamic networks based on disulfide bond exchange. *ACS Omega*, **2022**, 7(48), 43480–43491.

45 Xue, X.; Li, C.; Yu, X. B.; Chenchai, K.; Zhang, X. Y.; Zhang, X. S.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q. Photo-patternable and healable polymer semiconductor enabled by dynamic covalent disulfide bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(16), e202425172.

46 Machado, T. O.; Stubbs, C. J.; Chiaradia, V.; Alraddadi, M. A.; Brandolese, A.; Worch, J. C.; Dove, A. P. A renewably sourced, circular photopolymer resin for additive manufacturing. *Nature*, **2024**, 629(8014), 1069–1074.

47 Lendlein, A.; Langer, R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, **2002**, 296(5573), 1673–1676.

48 Yang, C.; Wu, B. Y.; Wang, H. J.; Zhao, Q.; Chen, D. Orthogonal light triggering of dynamic polymer networks toward on-demand shape evolution control. *Matter*, **2025**, 8(11), 102292.

49 Wu, S. Y.; Wang, H. X.; Li, B.; Wu, L. X. Near-infrared photothermal polymerization of thioctic acid triggered by polyoxometalate crosslinker. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, 65(12), e23605.

50 温惠云, 彭佳佳, 薛伟明, 邹玥, 范代娣. 二硫键连接的纳米粒子用于细胞内药物递释的研究进展. 中国医药工业杂志, **2018**, 49(4), 397–408.

51 Meng, F. H.; Hennink, W. E.; Zhong, Z. Y. Reduction-sensitive polymers and bioconjugates for biomedical applications. *Biomaterials*, **2009**, 30(12), 2180–2198.

52 Oishi, M.; Hayama, T.; Akiyama, Y.; Takae, S.; Harada, A.; Yamasaki, Y.; Nagatsugi, F.; Sasaki, S.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. Supramolecular assemblies for the cytoplasmic delivery of antisense oligodeoxynucleotide: polyion complex (PIC) micelles based on poly(ethylene glycol)-SS-oligodeoxynucleotide conjugate. *Biomacromolecules*, **2005**, 6(5), 2449–2454.

53 Lu, J. H.; Dai, Y. H.; He, Y. H.; Zhang, T.; Zhang, J.; Chen, X. M.; Jiang, C. T.; Lu, H. Organ/cell-selective intracellular delivery of biologics *via N*-acetylated galactosamine-functionalized polydisulfide conjugates. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(6), 3974–3983.