



基于动态共价交联化学的可回收生物基高分子研究进展

张顺文¹, 朱云卿^{1*}, 杜建忠^{1,2*}

1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237

2. 同济大学材料科学与工程学院高分子材料系, 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804

*通讯作者, E-mail: zhuyq@ecust.edu.cn; jzdu@tongji.edu.cn

收稿日期: 2025-09-28; 接受日期: 2025-12-11; 网络版发表日期: 2026-02-27

国家自然科学基金(编号: 22335005, 22575176, 22175131)和上海市教育委员会科研创新计划(编号: 2023ZKZD28)资助项目

摘要 本文系统总结了基于动态共价化学的可回收生物基高分子材料的研究进展。首先介绍了类玻璃高分子(vitrimer)的基本概念及其在热塑性与热固性材料之间的桥梁作用, 阐述了动态共价键在实现材料自修复、可再加工、形状记忆和闭环回收等功能中的关键机制。随后, 归纳了各类动态共价键在生物基高分子中的设计理念与应用领域, 包括其结构特性、响应机制及性能优势, 并详细讨论了双动态网络策略在提升材料综合性能方面的前沿进展。进一步地, 总结了该类材料在形状记忆聚合物、高性能塑料、聚合物膜、3D打印、黏合剂及生物医用材料等领域的实际应用案例。最后, 对当前研究面临的挑战进行了分析, 并展望了未来发展方向。

关键词 类玻璃高分子, 生物基, 动态共价键, 可回收

1 引言

高分子材料广泛应用于众多领域, 已经深刻地改变了我们的生活方式。根据其结构与性能, 可分为热塑性和热固性两类。热塑性材料因其在加热时可熔融、冷却后可固化的特性, 具有加工简便、成本低和可回收的优点, 但力学强度和热稳定性较差, 限制了其在高性能工程中的应用。热固性材料通过交联形成三维网络结构, 表现出优异的热稳定性、机械强度和耐化学腐蚀性, 因此在高端制造及苛刻环境中具有广泛的应用潜力。然而, 传统交联结构的不可逆性也导致其难以回收利用^[1]。

为了弥合热塑性与热固性材料性能之间的矛盾, 近年来, 一种新型高分子材料体系, 即类玻璃高分子(vitrimers)应运而生^[2]。该概念由Leibler等^[3]在2011年提出, 它是一类通过动态共价键构建的可重构网络材料, 在高温下可通过键交换实现网络重构, 表现出可重塑、可修复和可回收等类似热塑性的行为, 而在常温下动态键保持稳定的特性, 使其具备类似热固性材料的高力学强度和热稳定性, 从而成功结合了热塑性和热固性材料的优点。因此, 类玻璃高分子可被视为一种兼具热塑性与热固性优点的新型高分子材料^[4]。

最近, 以可再生资源为基础的生物基高分子材料逐渐成为高分子科学发展的重要方向之一^[5]。生物基

引用格式: Zhang S, Zhu Y, Du J. Progress in recyclable bio-based polymers based on dynamic covalent cross-linking chemistry. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 813–829, doi: 10.1360/SSC-2025-0245

高分子是以植物、微生物等可再生资源(如植物油、木质素、纤维素、聚乳酸等)为原料^[6], 通过化学或生物技术合成的聚合物。这类材料来源广泛、成本较低, 并具有良好的生物可降解性与生物相容性, 符合绿色可持续发展理念。

在此基础上, 人们将动态共价化学与生物基聚合物相结合, 开发出了一系列生物基类玻璃高分子材料, 该方向迅速成为高分子材料领域的研究热点。通过在生物质来源的聚合物链或交联点中引入具有动态特性的化学键, 如酯键、酰亚胺键、硼酸酯键、二硫键等, 可构建具有可逆交联网络的聚合物结构^[7]。该策略不仅赋予了材料可回收、可重塑和自修复等智能响应功能, 还有效提高了生物基高分子的力学性能和加工性能。

本文系统梳理了当前生物基vitrimers的分子设计策略(如动态键种类选择、双动态网络协同设计)、结构调控手段(如交联密度与网络构型)、材料构建方式(如熔融挤出、原位聚合、3D打印)及其在膜材料、结构塑料、自修复涂层、智能医疗材料等方面的典型应用。

2 生物基动态共价键

2.1 动态共价键

动态共价键通过键交换反应实现可逆重构, 主要包括两种机制: (1) 解离机制中键先断裂后重组, 交联度暂时下降, 材料出现流动性; (2) 关联机制中键的断裂与形成同步发生, 交联密度恒定, 材料如玻璃般发生黏性流动, 是类玻璃高分子的核心特征。动态共价键因其可逆性和可控性, 引起了人们的广泛关注^[8]。将动态共价键引入聚合物体系, 可赋予材料诸如自修复、可重构、形状记忆、应力松弛与响应性等功能^[9]。

动态共价聚合物网络因其在化学回收与自修复等可持续功能方面的潜力而备受关注。该类网络通常通过含动态基团的单体与交联剂之间的可逆反应构建三维结构, 在分子链间引入可逆交联点, 从而实现了材料在宏观尺度上的稳定性与微观尺度上动态性的统一。网络的动态交换性赋予材料在仿生结构、柔性器件和微制造等领域出色的结构适应性和功能集成能力^[10]。

在可持续发展背景下, 将动态共价键与可再生生

物质资源相结合, 构建环境友好且性能优异的生物基动态网络材料已成为绿色高分子设计的重要方向。下文将围绕常见的动态共价键类型(图1), 系统介绍其在生物基高分子材料中的应用实例及研究进展。

2.2 基于不同动态共价键的生物基材料

2.2.1 亚胺键(schiff base)

动态亚胺键是一类基于亚胺($C=N$)结构的可逆共价键, 可在温和条件下可逆断裂与重组, 兼具化学稳定性和响应适应性^[11]。因其同时具备离解和缔合路径, 在可塑性材料、自修复系统、可再加工聚合物及闭环回收材料的构建中应用广泛^[12]。

以香草醛等生物基原料构建动态亚胺网络是制备可持续高性能材料的重要策略^[13]。杜建忠与朱云卿团队^[14]通过香草醛与生物基二胺的席夫碱反应制备全生物基热固性材料(图2)。其储能模量达0.80~3.07 GPa, 拉伸强度为32.1~58.0 MPa, 性能媲美传统热固性材料, 且动态亚胺键赋予其优异的再加工性和闭环回收能力。

在此基础上, 刘向东与杨宇明团队^[15]将香草醛与蓖麻油等结合, 合成生物基类玻璃聚氨基酯。该材料断裂强度显著提高, 热稳定性和溶剂稳定性良好, 且可经历三次加工循环并保持86%的原始断裂强度。由于亚胺键的引入, 材料可以在温和条件下快速化学降解。进一步地, 曾劲松团队^[16]利用双醛纤维素纳米纤维与植物油基二胺构建动态交联网络, 制备出全生物基动态亚胺聚合物。在动态亚胺键和氢键的共同作用下, 材料表现出优异力学性能(拉伸强度83.74 MPa、杨氏模量3.90 GPa), 并具备良好的阻水性、耐溶剂性和可生物降解性, 展示了纳米结构与动态化学协同增强的潜力。

除纯生物基体系外, 魏毅团队^[17]还对比了生物基与石油基原料的影响。他们以香草醛和对羟基苯甲醛分别合成含亚胺固化剂。结果表明, 两种环氧树脂均表现出优异的综合性能: 玻璃化转变温度(T_g)分别为121和127 °C, 拉伸强度大于60 MPa, 杨氏模量大于2.50 GPa。动态性能分析显示, 二者在150 °C下1~2 min内即可实现快速应力松弛, 亚胺键交换的活化能分别为66和88 kJ mol⁻¹。材料还展现出良好的再加工性(三次循环后强度保持率大于70%)和闭环回收能力。

在高性能生物基环氧树脂的研究上, 朱锦团队^[18]

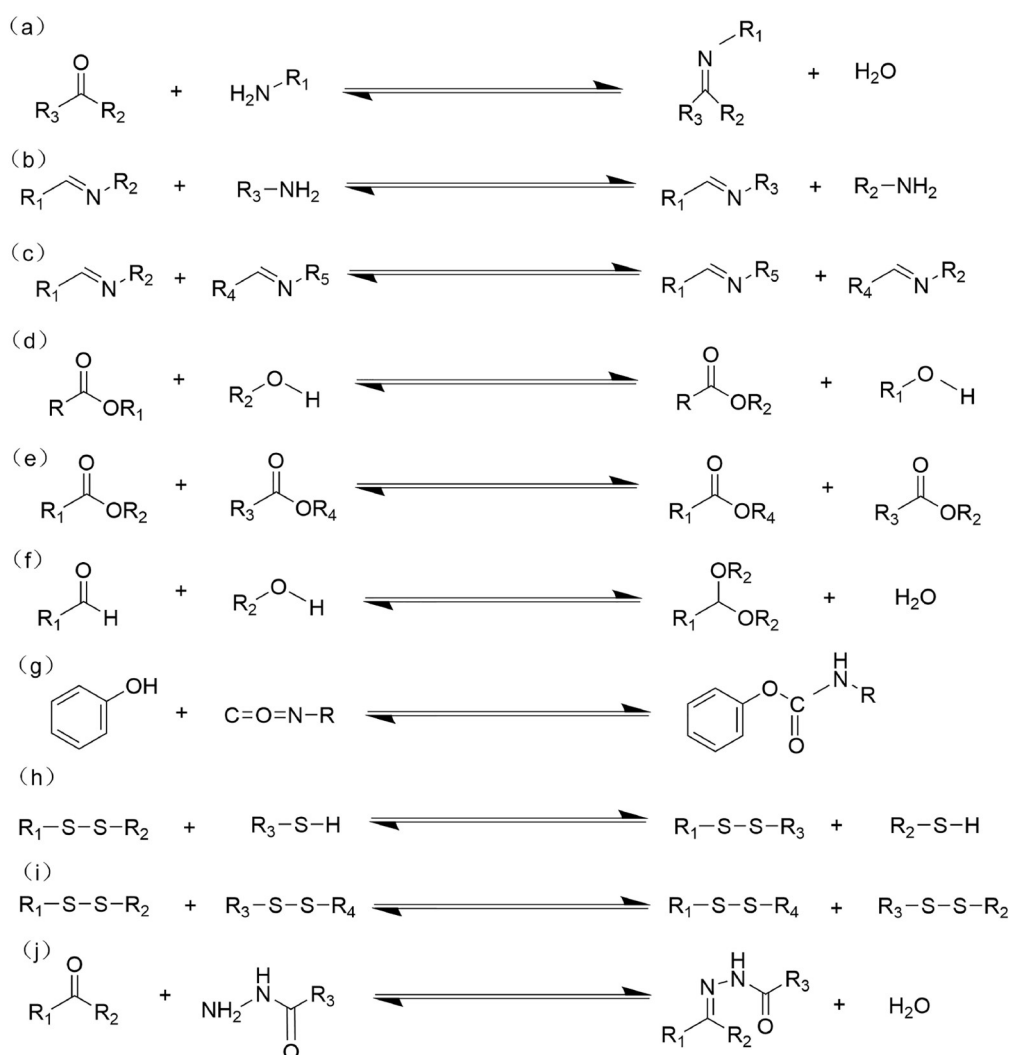


图 1 常见的动态共价结构: (a~c) 亚胺键; (d, e) 酯键; (f) 缩醛结构; (g) 酚-氨基甲酸酯键; (h, i) 二硫键; (j) 酰肼键

Figure 1 Common dynamic covalent structures: (a~c) schiff bases; (d, e) ester bonds; (f) acetal structure; (g) phenolic carbamate bond; (h, i) disulfide bonds; (j) acylhydrazone bonds.

以香草醛为原料, 合成了一种含甲酰基的环氧单体, 并与4,4'-亚甲基双环己胺通过原位形成动态亚胺键进行交联, 制备了高性能环氧类玻璃高分子. 该热固性材料展现出优异的综合性能: 其玻璃化转变温度高达172 °C, 拉伸强度和模量分别达到81和2112 MPa, 热稳定性优于传统双酚A环氧树脂. 得益于动态亚胺键的可逆特性, 该材料表现出良好的拓扑结构重排能力, 可实现热压再加工. 在温和酸性条件下, 该环氧网络能够完全水解, 从而实现了碳纤维增强复合材料的非破坏性回收, 且回收后的碳纤维在形貌、化学结构和力学性能上均得到完好保持, 为开发基于可再生资源的

高性能可循环热固性树脂及其复合材料提供了有效的策略.

2.2.2 动态酯键(ester bonds)

动态酯键可在催化或热条件下发生可逆酯交换反应, 兼具可控性与稳定性. 其键能适中、条件温和, 广泛应用于自修复材料、可回收聚合物及智能响应系统, 尤其在整合热塑性与热固性功能方面潜力显著.

周永红团队^[19]以腰果酚为原料, 通过点击化学与环氧反应合成环氧腰果酚缩水甘油醚, 再与柠檬酸在无催化剂条件下制备出生物基玻璃化聚合物. 该材

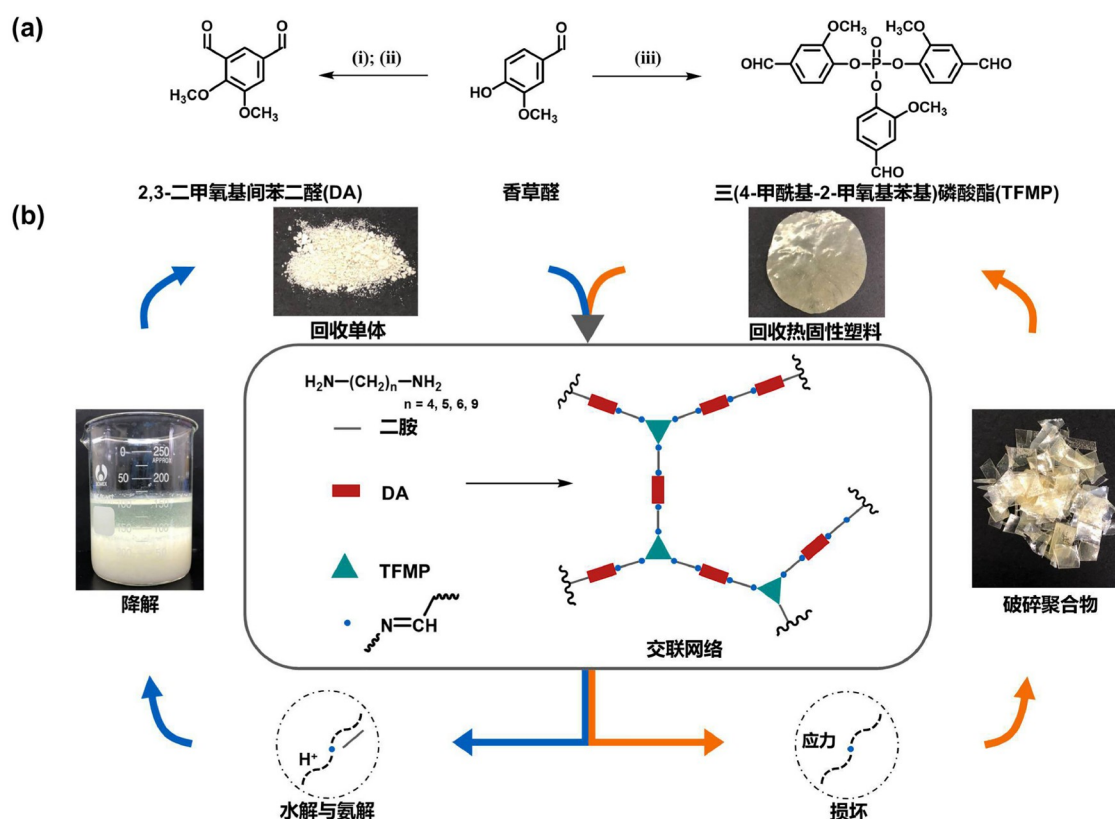


图2 (网络版彩图) (a) 由香草醛合成2,3-二甲氧基间苯二醛(DA)和三(4-甲酰基-2-甲氧基苯基)磷酸酯(TFMP)的路线; (b) 全生物基玻璃聚合物的合成及后处理^[14]

Figure 2 (Color online) (a) Synthetic route of 2,3-dimethoxyisophthalaldehyde (DA) and tris(4-formyl-2-methoxyphenyl) phosphate (TFMP) from vanillin; (b) synthesis and reprocessing of the fully bio-based vitrimers. Adapted with permission from Ref. [14], copyright by American Chemical Society (2022).

料拉伸强度为1.97 MPa, 断裂伸长率达124%, 玻璃化转变温度随羧基/环氧基比例升高而从8.5增至31.2 °C. 应力松弛实验表明, 在140 °C下其松弛时间随柠檬酸含量增加从586缩短至125 s, 表明动态酯交换反应显著增强, 活化能为34.03 kJ mol⁻¹. 此外, 该材料在180 °C加热120 min后裂纹愈合率高达89.63%, 并展现出形状记忆与可重复加工性能.

类似地, 具本植团队^[20]将乙酰化淀粉琥珀酸单酯与环氧大豆油交联增塑, 制备了无催化剂的全生物基羟基酯玻璃化聚合物. 该聚合物具有如下特点: 与传统淀粉相比具有较低的玻璃化转变温度、较好的耐溶剂性和后加工性能; 由于动态酯键的作用, 避免了增塑剂的迁移和渗出; 由于增塑效应, 最大应变达到了230%, 可以防止淀粉基材料的老化. 此外, 经过三次后处理循环后, 机械性能保持不变.

转酯化反应的普适性为不同生物基原料构建动态

网络提供了有力工具. 基于此, Bernaerts团队^[21]通过邻苯二甲酸单酯转酯化反应构建木质素基共价自适应网络. 该材料以未改性木质素为刚性交联剂, 生物基二聚二醇为柔性链段, 实现了优异的力学性能(拉伸强度最高为41.4 MPa)与可调控的玻璃化转变温度(17~51 °C). 在木质素基共价自适应网络中, 酯键在高温下(活化能169.2 kJ mol⁻¹)表现出动态可逆性, 使材料具备热压回收能力, 并可在碱性条件或乙二醇中降解. 朱锦团队^[22]则报道了一种通过动态酯键构建全生物基vitri-mer的方法. 他们通过将木质素与缩水甘油醇及马来酸酐反应, 制得溶解性及反应活性显著提升的多羧基木质素. 将其与柠檬酸和环氧大豆油在乙醇中热固化, 成功构建了环氧热固性网络. 材料的拉伸强度达33.2 MPa, 断裂伸长率为46.4%, 玻璃化转变温度为67.6 °C, 交联密度为1391 mol m⁻³. 此外, 该材料在1 M NaOH水溶液中可在310 min内完全降解, 展现了

优异的可控降解性。

除了以木质素等生物基刚性组分构建网络, 将动态共价化学进一步拓展至生物基橡胶领域, 对于开发可持续高性能弹性体具有更为深远的意义。Naskar团队^[23]开发了一种基于生物基三元乙丙橡胶和回收聚丙烯的热塑性硫化胶vitrimers材料。通过环氧化三元乙丙橡胶与马来酸酐接枝回收聚丙烯在动态硫化过程中形成 β -羟基酯键动态共价网络, 并引入乙酸锌催化剂促进酯交换反应。该材料不仅表现出优于传统热塑性弹性体和热塑性硫化胶的力学性能(拉伸强度10 MPa、断裂伸长率380%), 还具备形状记忆(形状恢复率约88%)和可回收性(五次循环后力学性能保持率超过70%)。

2.2.3 缩醛结构(acetal structure)

相较于酯键, 缩醛结构具有更强的pH响应性和可控重构能力^[24], 可在酸性或生理条件下可逆断裂与重组^[25]。该类动态键不仅赋予材料自修复、环境适应和动态稳定性^[26], 还能在保持力学性能的同时实现再加工与降解, 尤其适用于生物医学、自修复涂层和可回收树脂等领域^[27]。

具本植团队^[28]通过双醛交联剂与羟丙基纤维素的醛化和羟基化反应, 制备了基于半缩醛和缩醛结构的纤维素vitrimers。通过调控交联密度与化学结构, 可实现热性能与机械性能的调节, 其玻璃化转变温度可在一定范围内调控, 拉伸强度最高达32 MPa, 初始分解温度最高为321 °C。动态性能研究表明, 该材料在150~180 °C下表现出显著的应力松弛行为, 特征松弛时间随温度升高而缩短, 符合Arrhenius关系, 计算得到其缩醛结构交换活化能为86 kJ mol⁻¹。动态缩醛结构还使材料具备优异的再加工性、降解性及纤维素原料回收能力。

此外, 该团队^[29]还以高碘酸钠为氧化剂, 在温和条件下制备了氧化淀粉, 将氧化淀粉用作高性能混凝土的交联剂, 通过醛与羟基缩合制备了全生物质基缩醛树脂。动态缩醛结构赋予材料优异耐溶剂性, 且其交联网络可在高温下通过可逆交换重排, 在150 °C下热压30 min即可实现粉末至致密薄膜的回收, 两次循环后拉伸强度与断裂伸长率恢复率均超过90%, 实现了热塑性树脂般的后加工性能, 为新型生物质基塑料开发提供了新思路。

基于类似的动态缩醛化学策略, 该团队^[30]进一步将聚乙烯醇与纤维素构建缩醛基共价自适应网络。动态缩醛结构在高温下表现出显著的可交换性, 应力松弛测试显示其弛豫时间随温度升高明显缩短, 符合Arrhenius关系, 活化能约为106 kJ mol⁻¹, 处于典型动态键交换反应范围内。在160 °C下热压90 min后, 材料可实现高效重塑, 其拉伸强度恢复率最高可达107.5%, 且傅里叶变换红外光谱(FT-IR)光谱显示化学结构在多次循环后仍保持稳定。其力学性能(最大拉伸强度达17.9 MPa)与亲水性能可通过交联剂和促进剂的用量调节, 并兼具良好化学稳定性和生物降解性。

在基于香草醛的动态共价交联网络的研究上, 朱锦团队^[31]以生物基香草醛和赤藓糖醇为原料, 合成了一种新型全生物基双环二缩醛结构环氧单体。该单体经4,4'-二氨基二苯砜固化后形成热固性网络, 在酸性条件下可快速降解, 而在中性或碱性条件下保持稳定。得益于双环二缩醛的刚性结构, 固化树脂表现出高玻璃化转变温度(184 °C)、高模量(4.7 GPa)及硬度, 性能优于传统双酚A环氧树脂且具备优异的耐湿热老化性, 为高性能可降解环氧材料提供了新途径。

为了进一步实现交联聚合物的高效再加工与物理循环, 该团队^[32]设计了一种基于儿茶酚的缩醛共价自适应网络, 通过邻基参与效应显著加速缩醛交换反应, 将缩醛交换反应的活化能从68.5显著降低至43.7 kJ mol⁻¹, 实现了高性能动态共价网络的快速再加工。以生物基表没食子儿茶素没食子酸酯和三甘醇二乙烯基醚为原料, 通过无催化剂一步法合成了性能可调的动态共价网络。该材料表现出优异的综合性能: 玻璃化转变温度最高达104 °C、拉伸强度为53.7 MPa、交联密度高达1243 mol m⁻³; 同时, 其在180 °C下的特征松弛时间最短仅20 s, 并能实现挤出再加工, 且回收后力学性能几乎完全保留。

在成功开发出基于儿茶酚缩醛的高性能vitrimers后, 该团队进一步将动态缩醛化学拓展至应用广泛的聚氨酯体系。他们^[33]以糠醛和1,6-己二醇为原料, 在催化剂对甲苯磺酸存在下, 通过缩醛化反应合成了基于生物质呋喃甲醛的缩醛二醇, 并通过与官能度异氰酸酯交联, 制备了兼具优异再加工性、可控降解性和出众抗高温蠕变性能的生物基聚氨酯vitrimers。该材料通过呋喃环与双马来酰亚胺的Diels-Alder反应进一步实现从软到硬的性能调控。模型反应与密度泛函理论

(DFT)计算证实, 呋喃取代缩醛通过碳正离子机理发生解离交换, 其应力松弛活化能为 $118.4\sim 126.3\text{ kJ mol}^{-1}$. 该聚氨酯vitrimer在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可实现热压再加工, 且在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下表现出优异的抗蠕变性能.

2.2.4 氨基甲酸酯键(urethane bonds)

动态氨基甲酸酯键兼具聚氨酯优异力学性能与动态可逆性, 可在加热或催化下发生可逆断裂与重组, 赋予材料自修复、可再加工及闭环回收功能, 且不影响其高强度与耐久性. 该键响应机制灵活, 可通过温度、光照、催化剂等多种刺激调控, 且在常温常压下化学稳定, 保证了实际应用中的可靠性.

文志斌团队^[34]研制了一种无需催化剂制备的可再生聚苯并噁嗪-聚氨酯vitrimer. 该材料在固化过程中

通过苯并噁嗪开环反应生成丰富的游离酚羟基, 促进了动态氨基甲酸酯键的交换反应, 从而赋予其优异的可回收性能. 动态力学热分析显示, 材料在玻璃化转变温度(约 $51\text{ }^{\circ}\text{C}$)以上仍保持稳定的橡胶态平台, 并在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近出现储能模量下降, 这归因于氨基甲酸酯键的动态解离. 应力松弛实验表明, 材料在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仅需 10 min 即可实现完全应力松弛, 其动态交换反应的活化能为 92 kJ mol^{-1} , 表明在温和条件下即可实现高效的键交换. 此外, 回收后材料的拉伸强度保持率超过 90% , 断裂伸长率恢复约 80% , 证实了该体系在无需催化剂条件下具备良好的再加工性与结构可逆性.

进一步地, 杜建忠与朱云卿团队^[35]拓展了氨基甲酸酯键在高性能生物基材料中的应用潜力. 如图3所示, 他们提出了一种双功能二碘化钐(SmI_2)介导的一

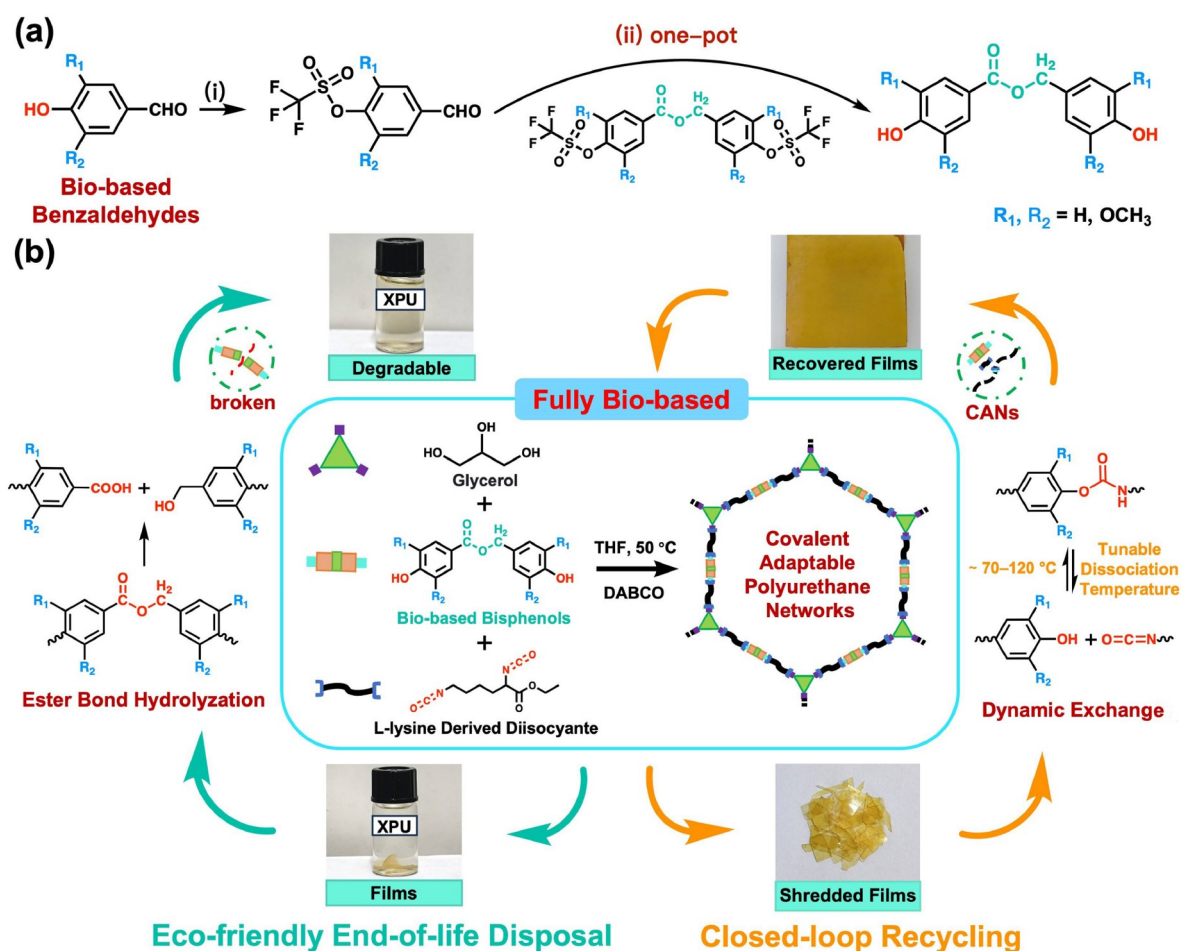


图3 (网络版彩图) (a) 生物基双酚的合成路线; (b) 生物基聚氨酯网络的合成、闭环回收和废弃处理路线^[35]

Figure 3 (Color online) (a) Synthetic route of bio-based bisphenols; (b) synthesis, closed-loop recyclability and end-of-life disposal routes of bio-based polyurethane networks. Adapted with permission from Ref. [35], copyright by Wiley (2025).

步合成策略, 实现了生物基双酚单体100%原子利用率的绿色构建. 该聚氨酯材料引入了动态苯酚-氨基甲酸酯键, 实现了力学性能与动态可重构性的协同优化. 其拉伸强度达33 MPa, 断裂伸长率超400%, 韧性达到 30 MJ m^{-3} , 性能优于多数可持续聚氨酯. 该研究构建了一个可扩展、可降解、可闭环回收的全生物基聚氨酯vitrimer平台.

2.2.5 二硫键(disulfide bonds)

相比热触发型氨基甲酸酯键, 二硫键则更多依赖氧化还原反应或机械应力引发键交换, 具有更强的环境响应性. 其适中的键能赋予了聚合物良好的自修复、形状记忆与应力松弛能力, 且交换反应可在无外源催化剂条件下进行, 适用于构建仿生材料、智能弹性体和环境响应型可回收聚合物.

Thakur等^[36]开发了一种基于二硫键交联的生物基非异氰酸酯聚氨酯vitrimer (图4). 该体系以 CO_2 、香草醇和肼胺为原料, 通过绿色化学路径构建了具有闭环回收与优良再加工性能的聚合物网络. 该材料在应力松弛实验中表现出优异的动力学性能, 其活化能范围为 $31.37\sim 72.17 \text{ kJ mol}^{-1}$, 显著低于传统聚氨酯体系, 表明其在较低温度下即可实现快速的拓扑重排. 在130~

150 °C温度区间内, 材料应力可在数分钟内完全松弛. 自愈合测试显示, 含肼胺的样品在80 °C处理3 h后愈合效率超过90%, 而未含二硫键的样品仅为43.8%. 机械再加工性能方面, 经热压处理后, 材料的拉伸性能恢复率高达99.5%, 且三次循环后仍保持88.5%的再加工效率. 此外, 该材料在含二硫苏糖醇的溶液中可于60 °C条件下30 min内实现完全化学解聚, 拉曼光谱证实二硫键断裂, 实现了闭环回收.

进一步地, Guerre等^[37]以生物基肼胺为原料合成香草醛基玻璃化二聚体, 该体系在170 °C下的应力松弛时间仅为22 s, 较石油基同类产品体系(约23 min)降低一个数量级, 表现出更为优异的动力学交换能力. 进一步研究发现, 仅需在体系中引入20 mol%的肼胺, 即可在保持较高玻璃化转变温度(83 °C)的同时, 使材料在170 °C下的弛豫时间缩短至18 s, 接近纯肼胺体系的动态性能. 该材料在150 °C热压条件下可实现高效再加工, 三次循环后仍保持结构完整与性能稳定, 并通过二硫键交换在温和条件下实现化学闭环回收.

2.2.6 酰肼键(acylhydrazone bonds)

与二硫键主要响应氧化还原或机械力不同, 酰肼键是一种pH响应型动态共价键, 可在弱酸环境中断

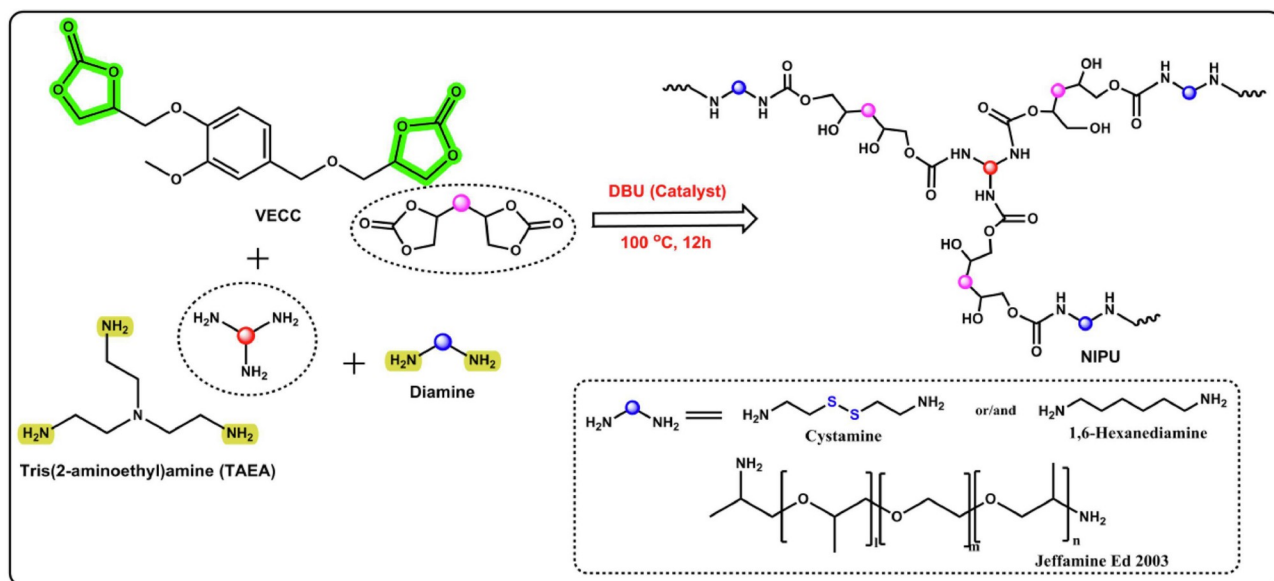


图4 (网络版彩图)用基于香草醇的环碳酸酯(VECC)和各种二胺化合物合成生物基非异氰酸酯聚氨酯(NIPU)类玻璃高分子的示意图^[36]

Figure 4 (Color online) Schematic illustration of the synthesis of bio-based non-isocyanate polyurethane (NIPU) vitrimer with vanillyl alcohol-based epoxy cyclic carbonate (VECC) and various diamine compounds. Adapted with permission from Ref. [36], copyright by Elsevier (2024).

裂、中碱性条件下再结合, 兼具生物相容性与选择性. 其反应活性可通过温度、金属离子或光照进行调控, 从而满足从柔性水凝胶到高强度弹性体的广泛力学需求. 虽存在生理环境水解稳定性不足的限制, 但通过疏水改性或与其他动态键协同可显著提升性能.

赵艳娜团队^[38]以香草醛和己二酸二酞肼为原料, 一步法制备含酞肼键的二元醇, 并进一步合成高性能 vitrimer 膜. 该薄膜具有如下特点: (1) 机械强度高, 最大拉伸强度达 27.10 MPa; (2) 自修复性能好, 一次自愈合 12 h 后的拉伸强度为 26.26 MPa, 二次自愈合 12 h 后的拉伸强度为 5.24 MPa; (3) 具有快速形状记忆性能, 恢复时间仅约 2 min; (4) 耐酸碱性能好, 24 h 内不溶解; (5) 热稳定性好, 在 160 °C 以下不发生分解.

与氨基甲酸酯和二硫键体系相比, 酞肼键材料体现出更明确的 pH 驱动响应机制和更高的形状可编程性, 为开发可生物降解、可注射、自修复的新型聚合物提供了高度集成的交联策略.

2.2.7 双动态网络

将多种动态机制集成于单一材料体系可克服力学性能与动态功能间的传统矛盾. 双动态网络主要分为动态共价键-氢键复合与双动态共价键协同两类, 二者都通过协同效应显著提升材料结构稳定性、刺激响应性与功能集成能力, 是当前智能高分子设计的前沿方向.

(1) 动态共价键-氢键协同网络

动态共价键-氢键双网络体系通过可逆共价交联与动态氢键有机结合, 共价键提供结构支撑, 氢键实现能量耗散与快速愈合, 使材料兼具高强度、高恢复率和多重响应性.

在该设计理念的引导下, Dankers 等^[39]开发了由动态亚胺键与超分子氢键脲基嘧啶酮单元构成的双动态材料. 通过调节交联剂比例和类型可调控其热性能与物理性能. 研究显示, 引入 20 mol% 超分子脲基嘧啶酮单元可使材料储能模量在 30 °C 时提升约 80 倍 (从约 116 增至约 9.4 MPa). 该材料还能通过与功能性肽段结合实现生物相容性及细胞相互作用调控, 适用于生物医用领域.

为进一步提升氢键贡献的能量耗散能力, 熊玉竹团队^[40]受蜘蛛丝启发, 构建了含八重氢键的环氧聚氨酯橡胶, 并融入环氧化天然橡胶中, 形成生物基

vitrimer. 可逆八重氢键与动态 β -羟基酯键协同作用, 赋予材料优异机械性能 (拉伸强度 8.92 MPa、模量 2.71 MPa、韧性 17.45 MJ m⁻³)、自愈性 (效率 92.1%) 和可加工性 (强度恢复率 97.6%). 该设计为开发自修复、可再加工生物基材料提供了新范式.

同样立足于开发生物基天然橡胶的高价值应用, Santana 团队^[41]以乙酰丙酸衍生物甘油三乙酰丙酸酯和己二胺为交联剂, 与环氧化天然橡胶构建了全生物基动态共价自适应网络. 该网络结合可逆亚胺键与氢键, 实现了材料的优异再加工性. 溶胀测试表明, 交联密度在回收后可有效恢复. 此外, 链段弛豫时间随甘油三乙酰丙酸酯含量增加而延长, 证实了动态交换行为. 力学测试表明, 该材料回收后拉伸强度从 1.78 显著提升至 2.56 MPa, 且断裂伸长率保持稳定 (约 340%), 凸显了动态键在重构网络与提升性能中的关键作用. Singha 团队^[42]则通过呋喃-马来酰亚胺间的 Diels-Alder 可逆点击化学, 将含有儿茶酚基团的交联剂动态交联到呋喃功能化的环氧化天然橡胶中. 该材料结合了 Diels-Alder 共价键的热可逆性与儿茶酚基团的强氢键/金属配位作用, 展现出优异的综合性能——拉伸强度提升至 5.0 MPa, 对铝基材的搭接剪切强度达 1.27 MPa, 并具备高效的自修复能力 (修复效率约 90%) 与热可逆黏附性能.

(2) 双动态共价键网络

与氢键复合结构不同, 双动态共价键网络通过引入两类响应机制不同的动态共价键构建互补型交联结构. 该设计使材料能够在热、pH、氧化还原等多种刺激下实现重构与性能调控, 显著提升了其在多功能聚合物中的适用性.

基于这一策略, 吴锦荣团队^[43]利用亚胺键与二硫键构建双动态网络, 通过由香草醛衍生的刚性环氧单体引入双亚胺键, 柔性固化剂脲胺引入二硫键, 合成环氧类玻璃高分子. 刚柔结合与高密度动态键赋予其优异机械与动态性能. 其应力松弛活化能低至 42.23 kJ mol⁻¹, 在 140 °C 下的特征松弛时间仅为 4.84 s, 平均松弛时间为 5.47 s. 拓扑冻结转变温度低至 -53.83 °C, 进一步表明其在低温下仍具备网络重构能力. 此外, 该 vitrimer 在多次热压成型及连续挤出过程中均表现出良好的再加工性, 三次压缩模塑后断裂强度恢复效率仍高于 93%. 该研究实现了高力学性能 (拉伸强度 85.35 MPa、杨氏模量 2.01 GPa) 与动态性能的

协同提升. 而赵京波团队^[44]则以香草醛二醇和碳酸二甲酯为原料, 通过环碳酸化及氨解反应合成生物基香草醛-PHU聚合物. 其最大拉伸强度达79 MPa, 断裂伸长率达296%. 羟基氨基甲酸酯与亚胺双动态键赋予材料良好的可再加工性、自修复性及低活化能(81.81~101.78 kJ mol⁻¹), 且亚胺键使材料可在酸性条件下室温降解.

上述研究展示了香草醛衍生高分子优异的综合性能. 为了进一步提升材料的可持续性并探索不同的动态化学键组合, 研究者也将目光投向了来源更广、成本更低的木质素. 在这方面, 刘伟峰团队^[45]开发了一种一步法无溶剂策略, 制备了具有纳米微相分离结构和动态双交联网络(酚氨酯键与氢键)的木质素聚氨酯弹性体. 通过酚化改性木质素引入高含量酚羟基, 显著提升了材料力学性能, 其拉伸强度达44.6 MPa, 断裂伸长率为714.6%, 韧性为148.0 MJ m⁻³. 该材料表现出优异的再加工性, 两次热压后力学性能保持率超过98%, 并具备近红外光控自修复与形状记忆功能.

双动态网络的应用不仅限于热固性弹性体体系, 也逐步延伸至水凝胶与环氧树脂等多种材料平台. 在水凝胶领域, 李桂英团队^[46]以壳聚糖、海藻酸钠和2-甲酰基苯基硼酸为原料, 在温和条件下制备了亚胺硼酸酯键与硼酸酯键共交联的动态水凝胶. 该水凝胶具有良好的可注射性和自修复性能, 材料可在高应变(250%)破坏后迅速恢复结构, 损伤-修复过程可重复6次以上, 且模量仅有轻微下降. 在低pH或高H₂O₂浓度下可快速降解并释放药物, 展现出pH与氧化双重响应特性. 在热固性环氧树脂方面, 何少剑团队^[47]基于Schiff碱反应合成新型固化剂, 并以此制备了含二硫键与亚胺键双动态网络的环氧树脂. 该材料在保持高力学性能的同时, 展现出优异的动态特性与可回收性. 其拉伸强度达71.5 MPa, 与单一二硫键体系相当; 而由于双动态键的协同作用, 其应力松弛活化能显著降低至128.9 kJ mol⁻¹, 远低于单一二硫键体系的165.6 kJ mol⁻¹, 特征松弛时间也大幅缩短. 拓扑冻结转变温度为85.7 °C, 表明其在较低温度下即可实现网络重排. 在170 °C热压回收后, 材料首次循环的拉伸强度恢复率高达95.8%, 经历三次循环后仍能保持89.8%的恢复率, 展现出良好的多次再加工能力. 此外, 该材料可通过特定溶剂降解, 实现了材料的环境可持续性. 类似地, 贾普友团队^[48]将动态酯键与二硫键同时引入

环氧树脂网络, 构建了腰果酚基生物基环氧vitrimers. 该材料在180 °C下的应力松弛时间仅为5.6 min, 活化能低至36.58 kJ mol⁻¹, 显著优于单一动态键体系. 此外, 其在150 °C加热60 min后自修复效率达89.1%, 并可在温和条件下实现化学降解. 类似地, 赵成吉团队^[49]以香草醛合成生物基环氧单体, 通过与二元胺固化并调控化学计量比, 制备出含亚胺键和二硫键的环氧树脂固化物, 体系交联密度最高可达2205.8 mol m⁻³, 储能模量达7175 MPa. 该材料在200 °C下应力松弛时间仅为6 s, 活化能为74.41 kJ mol⁻¹, 表现出优异的动态响应能力. 此外, 其在140 °C、5 MPa下可多次热压再加工, 并可在含β-巯基乙醇或稀盐酸的混合溶剂中实现完全降解, 为从碳纤维复合材料中回收高价值碳纤维提供了新思路.

2.3 动态共价键的反应动力学与力学性能的关联

动态共价键的反应动力学直接决定了材料的宏观力学行为与功能表现. 理解其内在关联, 对于理性设计具有特定响应性和可重构性的生物基高分子材料至关重要.

2.3.1 从活化能到弛豫时间

在微观尺度上, 动态共价键的交换反应由其反应活化能(E_a)决定, 它表征了键交换反应发生所需克服的能量势垒. 根据阿伦尼乌斯公式(式(1)), 键交换速率常数(k)与活化能和绝对温度(T)密切相关:

$$k \propto \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

其中 R 为气体常数. 该公式说明, 较高的活化能意味着在相同温度下键交换速率较慢.

在宏观尺度上, 动态共价聚合物网络的应力松弛行为通常采用Maxwell模型进行描述. 材料的特征弛豫时间(τ^*)是衡量其网络拓扑结构重排速率的关键参数, 直接决定了材料的应力松弛、自愈合以及再加工等行为的快慢. 当温度低于拓扑冻结转变温度(T_v)时, 动态交换反应极其缓慢, 材料表现出类似传统热固性树脂的刚性行为; 当温度高于 T_v 时, 键交换反应被显著激活, 网络拓扑结构得以重排, 材料表现出类似玻璃的黏性流动行为, 从而具备再加工和自修复能力.

特征弛豫时间是微观动力学到宏观弛豫行为的桥

梁, 其与键交换速率直接相关. 这一核心关联在动态共价网络的研究中已被多次验证. 例如, 在酯交换 vitrimer 的研究中, Leibler 等^[50]将环氧-酸网络在应力松弛实验中的弛豫时间与转酯化反应的活化能联系起来, 揭示了特征弛豫时间随温度的变化符合阿伦尼乌斯关系, 从而确立了通过宏观流变学测量来量化微观交换动力学的方法. 进一步地, Du Prez 等^[51]在对乙烯基氨基甲酸酯 vitrimer 的研究中, 通过系统的变温流变学分析, 不仅得到了弛豫时间, 还将其与通过核磁共振交换实验测得的微观速率常数进行了直接关联, 为微观交换速率决定宏观弛豫速率提供了强有力的实验证据.

由此可见, 特征弛豫时间是关联微观动力学和宏观性能的关键. 微观层面的高反应活化能, 直接表现为缓慢的键交换与长的弛豫时间, 这最终决定了材料需要更高的温度或更长的周期才能实现再加工或自愈合.

2.3.2 不同动态体系的性能差异解析

不同动态共价键体系因其独特的化学结构和反应路径, 展现出迥异的动力学特征, 这些微观差异直接决定了材料宏观性能的表现.

高活化能体系通常表现出缓慢的动力学行为. 以动态酯键(“2.2.2 动态酯键(ester bonds)”部分)为例, 其较高的能垒导致键交换速率较慢, 使得材料需要较高温度才能实现有效的再加工.

低活化能/可催化体系则展现出截然不同的动力学行为. 动态二硫键(“2.2.5 二硫键(disulfide bonds)”部分)具有相对较低的活化能, 其交换反应还可被特定催化剂加速. Thakur 等^[36]开发的二硫键 vitrimer 在热刺激下表现出良好的自愈合能力; Guerre 等^[37]的研究进一步证明, 引入动态二硫键可使材料的弛豫时间降低一个数量级, 这为开发中低温条件下快速响应的智能材料提供了可能.

刺激响应性体系的动力学行为受特定环境因素调控. 酰肼键(“2.2.6 酰肼键(acylhydrazone bonds)”和缩醛结构(“2.2.3 缩醛结构(acetal structure)”))的交换反应分别对 pH 值和酸性环境敏感. 赵艳娜团队^[38]的酰肼键薄膜和朱锦团队^[31]的缩醛基环氧树脂都展示了这种精准的刺激响应特性, 其内在机制在于特定刺激能够显著降低反应的有效能垒, 从而实现特定环境下弛豫

时间的急剧缩短.

综上所述, “动力学-力学”关联机制是理解和设计动态共价交联材料的基础框架. 不同动态化学体系的本质区别源于其固有的动力学特性, 这些特性通过 τ^* 这一关键参数, 最终体现为材料在自修复速率、再加工条件和形状记忆响应速度等宏观性能上的差异.

展望未来, 深入研究动力学与性能的定量关系将是该领域的重要方向. 通过精密的分子设计策略——包括引入邻基参与效应、开发高效催化剂、构建双动态协同网络等手段, 实现对动态键活化能和材料弛豫时间的精准调控, 将为开发性能可定制的下一代智能可持续高分子材料奠定基础.

3 基于动态共价化学的可回收生物基高分子的应用

基于动态共价化学构建的可回收生物基高分子材料, 凭借其可持续性、功能集成与结构可逆性优势, 广泛应用于高价值领域. 动态键的引入显著提升了智能响应材料(如形状记忆聚合物)与高性能工程塑料的功能可控性、可回收性及服役寿命. 本节将分别从形状记忆材料与高性能塑料两个代表性领域, 探讨典型研究成果及其设计逻辑.

3.1 形状记忆高分子

形状记忆高分子是一类能在热、光、电等外界刺激下从“暂态形状”恢复至“初始形状”的智能材料, 其机制基于可逆相变或动态键的断裂与重构. 基于动态共价键网络的生物基形状记忆高分子兼具高变形能力、精确形状恢复、可修复与再加工性, 在航空航天、4D 打印、柔性电子和生物医学等领域具有重要应用价值.

在此背景下, 刘鹤团队^[52]以环氧化大豆油和松香衍生物 FPA 为原料, 通过酯交换动态网络构建了全生物基环氧 vitrimer (图5). 该材料玻璃化转变温度达 65 °C, 拉伸强度 16 MPa, 在 200 °C 下的应力松弛时间为 1349 s, 活化能为 87.88 kJ mol⁻¹. 该 vitrimer 表现出三重形状记忆行为: 在玻璃化转变温度以上可实现临时形状的固定与恢复——形状固定率接近 98%, 形状恢复率约 89%; 在拓扑冻结转变温度以上更可实现永久形状的重新编程, 实现形状可重构; 此外, 材料在

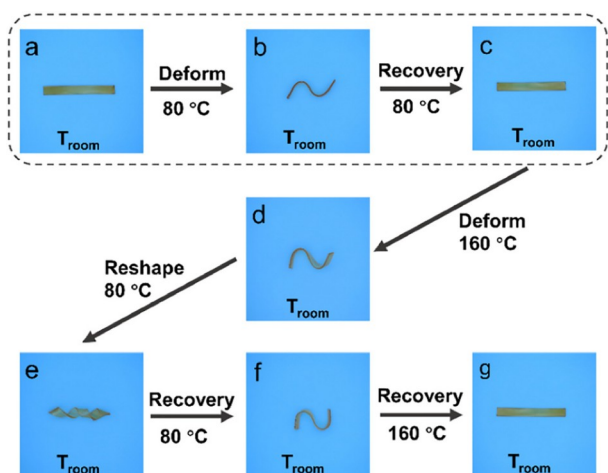


图 5 (网络版彩图) ESO-FPA1.0的形状记忆数码照片。(a~c)使用 T_g 固定为“N”形的玻璃化聚合物的双重形状记忆以及它们在加热时的恢复; (d~g)使用 T_g 固定为“N”形、使用 T_g 固定为螺旋形的玻璃化聚合物的三重形状记忆以及它们在加热时的顺序恢复^[52]

Figure 5 (Color online) Digital photograph of shape-memory ESO-FPA1.0. (a~c) Double shape memory of the vitrimer using the glass transition temperature (T_g) to fix in an ‘N’-shape, and their recovery upon heating; (d~g) triple-shape memory of the vitrimer using the topology freezing transition temperature (T_v) to fix the ‘N’-shape, and the T_g to fix the spiral shape, and their sequential recovery upon heating. Adapted with permission from Ref. [52], copyright by Elsevier (2020).

180 °C下具备自修复能力, 并可在乙醇中降解后回收再利用, 展现出良好的可重构性与循环性能。环氧化大豆油的商业可得性与可再生特性显著提升了该体系的可持续性。

为进一步提升材料性能并拓展动态键类型, 李守海团队^[53]通过糠醛衍生物和香草醛制备了含动态Diels-Alder键、亚胺键和氢键的可循环生物聚合物。该材料拉伸强度达36.44 MPa, 断裂伸长率为184.75%, 在120 °C下5 min内可实现表面划痕的高效自修复。形状记忆测试表明, 该材料具有形状可重构特性: 在100 °C下可重塑为“S”形永久形状, 在60 °C下可固定为“O”形临时形状, 并在120 °C加热后迅速恢复至“S”形, 展现出优异的热致形状记忆与可逆形变能力。此外, 材料在120 °C热压5 min后, 拉伸强度与断裂伸长率分别恢复至原始值的80%和101%, 显示出良好的回收性与结构稳定性。

为进一步拓展动态键的功能, 陈景团队^[54]以生物基衣康酸和香草醛为原料合成了含双动态共价键的热固性聚氨酯。该材料展现出优异的形状记忆性能, 属于

形状可重构类型。其在90 °C下可固定为临时形状(如“9”形), 冷却后形状固定率稳定; 再次加热至90 °C时, 材料在5 min内迅速恢复至原始形状, 显示出高形状恢复率。进一步在150 °C (高于拓扑冻结转变温度)下施加外力, 可将其重塑为“W”形, 冷却后形成新的永久形状, 展现出可重构记忆行为。经三次热重塑后拉伸强度恢复率超70%, 表明其具有良好的结构可逆性与循环稳定性, 为发展形状记忆高分子提供了范例。

从废弃物高值化利用的角度, 邱学青团队^[55]利用桉树木质素和纤维素这类农林废弃物, 通过绿色解构与动态共价键重组, 成功制备出高性能桉树基塑料。该材料展现出光/热双控形状记忆行为, 具有单向形状记忆能力。其可在90 °C下可被固定为临时形状, 冷却后形状固定率高达97.6%; 随后在100 °C加热或在808 nm近红外光照射下, 材料能在90 s内迅速恢复至原始形状, 形状恢复率达到98.9%。此外, 材料具备优异的光热转换效率(51.3%)和紫外老化稳定性(7天内力学性能波动小于2.7%), 拉伸强度最高达36.0 MPa, 为全生物基形状记忆高分子的开发提供了新策略。

3.2 高性能塑料

高性能塑料是一类能够在极端环境中保持优良性能的工程材料, 通常要求具备高机械强度、耐热性、耐化学腐蚀性与可定制功能性。随着传统石油基塑料面临回收困难与环境压力, 开发基于可再生资源与动态共价网络的生物基高性能塑料已成为重要研究方向。

近年来, 通过引入动态共价键, 研究人员成功构建了兼具优异力学性能、可重塑性、自修复能力和可化学降解的生物基高性能塑料。

在生物质填充与动态网络复合方面, 贾闪闪团队^[56]将竹粉与聚亚胺动态网络通过热压复合成型, 所得薄膜不仅具备45.2 MPa的拉伸强度和良好弯曲强度, 还表现出显著耐溶剂性、可降解性与闭环回收能力。该策略为竹材、秸秆等生物质的高值化利用提供了可行路径。

在植物油基自适应网络的构建中, 李守海团队^[57]利用桐油聚合马来酸酐与糠醇等反应, 构建含Diels-Alder键和动态酯键的双交联网络, 通过调节组分比例可实现刚柔性可控的涂层材料。该聚合物涂层表现出优异的力学性能与热稳定性, 其中刚性体系拉伸强度

最高达28.18 MPa, 断裂伸长率可达12.70%; 柔性体系断裂伸长率高达57.45%。涂层附着力达1级, 光泽度超过90, 并在多种溶剂中表现出良好的耐腐蚀性。此外, 该材料具备显著的形状记忆效应与再加工性能, 为开发高性能可再生涂层提供了新策略。

针对生物基聚氨酯材料机械性能和可再加工性不足的问题, 王小慧团队^[58]在蓖麻油基水性聚氨酯中引入动态酰胺键, 成功制备出具有高力学强度的透明涂层材料。其拉伸强度达33.9 MPa, 断裂伸长率为220%, 透光率超过90%。作为纸基功能涂层, 其水接触角提升至74.34°, 水蒸气透过率低至 $2.21 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, 并展现出良好的生物相容性与可降解性, 为绿色软质包材提供了一种新选择。

3.3 聚合物膜材料

聚合物膜材料作为关键性分离介质, 广泛应用于水处理、气体分离、药物释放、能源转化等领域。其轻质、柔韧、耐腐蚀和选择性渗透等特性使其在现代材料工程中占据重要地位。然而, 传统膜材料多依赖石油基聚合物, 存在环境污染与资源不可持续的问题。近年来, 基于动态共价键与生物基聚合物耦合构建的膜材料, 为膜技术的绿色转型提供了有效解决方案。

杨鸣波团队^[59]通过在聚乳酸中引入马来酸酐并利用环氧化大豆油作为动态交联剂, 在 Zn^{2+} 催化下开发了一种共价自适应网络膜。该材料在环氧/酸酐摩尔比为0.8时, 凝胶分数达50.5%, 并表现出显著的应变硬化行为, 熔体强度显著提升, 可实现吹膜加工, 吹胀比高达3.71。所得薄膜在纵向和横向的断裂伸长率分别达到132.1%和111.0%, 远优于未改性聚乳酸薄膜(纵向: 61.7%; 横向: 21.3%)。热重分析显示, Zn^{2+} 与酸酐间的离子偶极作用有效缓解了其对于聚乳酸(PLA)酯键的络合降解, 使材料在190 °C下30 min内质量损失低于2%。环境评估也显示其在 CO_2 排放和资源消耗方面优于传统石油基膜材料。

3.4 3D打印

3D打印(增材制造)作为数字化制造的前沿技术, 通过逐层堆叠材料实现复杂结构的快速成型。在该过程中, 材料体系的可加工性、固化稳定性与后处理能力直接影响打印质量与产品功能。引入动态共价键后, 3D打印材料具备了可逆交联、可重构与自愈合等智

能特性, 显著扩展了其结构设计自由度与功能空间。

基于动态共价键的光固化树脂在数字光处理等3D打印技术中表现出良好的应用潜力。Syamakumari等^[60]通过两步法合成了甲基丙烯酸交联剂半胱氨酸甲基丙烯酸酯香草醛(图6)。这种衍生自胱胺和香草醛的双动态共价聚合物网络含二硫键和亚胺键。该材料可用于数字光处理3D打印, 具有显著的自组装特性, 在室温下8天或90 °C下2 h可实现切割样品的完全自愈。愈合后杨氏模量损失低于10%, 拉伸强度基本不变。在此基础之上, 周永红团队^[61]通过受阻脲键(一种解离的动态共价键)开发了可回收和可再打印的蓖麻油基光聚合物。在没有任何催化剂或溶剂的情况下, 印刷物体可以在90 °C下4 h或100 °C下2 h内实现回收。回收的树脂具有与原始树脂相似的理化性质、聚合动力学和印刷分辨率。

3.5 黏合剂

黏合剂作为连接不同材料的界面功能介质, 其性能直接决定了结构件的完整性与耐久性。传统热固性黏合剂存在不可回收和环境污染问题。通过引入动态共价键与生物质资源, 可构建具备可逆黏附、自修复与刺激响应能力的绿色黏合剂, 是提升产品循环寿命与实现材料可持续化的关键手段。

以生物质物质为基础, 通过引入动态二硫键、酰胺键等可逆交联结构, 可显著提高黏合剂的环境适应性与功能多样性。这类黏合剂不仅在干湿状态下表现出较高的剪切强度, 还具有良好的热稳定性、防霉性和可重复使用性。

例如, 李建章团队^[62]采用生物源交联剂糠醇与2, 5-二氨基-1, 4-苯二硫醇盐酸盐协同交联, 再与大豆蛋白复合, 制得全生物基人造板胶黏剂。其干态和湿态剪切强度分别达到2.38和1.43 MPa, 较未改性体系大幅提升, 并具备良好的降解性与贮存稳定性。李光锋团队^[63]则利用生物基硫辛酸开环聚合形成动态二硫键主链, 配合稳定酰胺键构建协同网络, 成功制备了兼具超强黏接性能与闭环可回收性的生态友好型黏合剂。该黏合剂在保持高黏合强度的同时, 兼具耐有机溶剂和防冻性能, 实现了力学性能与可持续性的平衡。当硫辛酸与三(2-氨基乙基)胺的摩尔比为0.6时, 该黏合剂对铁片的搭接剪切强度高达16.1 MPa, 且在-196 °C的极端低温下仍保持11.6 MPa的强度。材料表现出优异

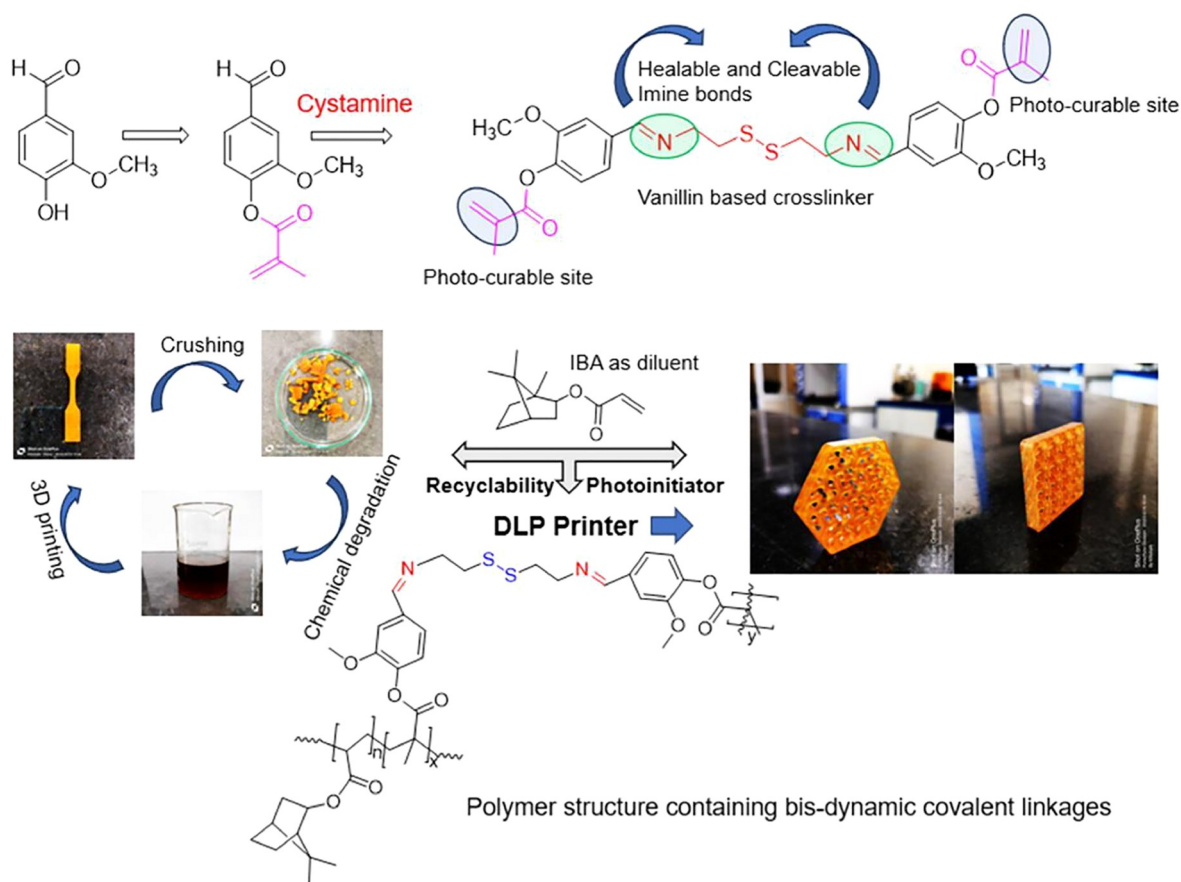


图 6 (网络版彩图)基于香草醛和胱胺的光敏交联剂的合成示意图总结^[60]

Figure 6 (Color online) Schematic representation summarizing the synthesis of vanillin and cystamine-based photosensitive cross-linkers. Adapted with permission from Ref. [60], copyright by American Chemical Society (2025).

的耐溶剂性和可重复使用性(10次循环后强度仍达 12.1 MPa)。

相较于上述通过引入复杂交联剂或特殊单体来优化性能的策略, 马松琪团队^[64]以葡萄糖和环氧大豆油为原料, 通过无催化剂、无溶剂的动态 β -羟基酯键工程, 开发出一种高性能可回收环氧黏合剂。该黏合剂具有优异的储存稳定性(>34天)和快速固化能力(140~170 °C), 在玻璃基材上黏接强度超过30.8 MPa, 优于多数商业黏合剂。其动态酯键结构可在温和条件下降解并实现材料回收再利用, 具备良好的水下黏接性能和热可逆脱黏特性, 为可持续环氧胶黏剂的设计提供了新策略。

3.6 生物材料

生物材料是用于与生命系统相互作用或构建医疗

器材的功能性物质, 涵盖金属、陶瓷、高分子及复合材料等。此类材料往往具有良好的生物相容性, 可应用于人工器官、组织工程、药物递送及创伤修复等领域。当前, 基于动态共价键和生物基原料制备的生物材料已成为研究前沿, 其兼具环保与生物相容性优势。

通过将动态硼酸酯键、二硫键等可逆交联机制引入天然高分子体系, 可构建兼具结构功能与生物功能的新型材料。例如, 金永灿团队^[65]利用季铵化壳聚糖中的硼酸与儿茶酚基团形成动态共价水凝胶, 并封装茶多酚衍生物表没食子儿茶素没食子酸酯以增强其生物活性。体外释放实验表明, 在pH 5.0条件下, 48 h内表没食子儿茶素没食子酸酯累积释放率达44%, 高于pH 7.4时的24%。抗菌实验显示其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的杀菌率均超过96%。在大鼠全层皮肤缺损模型中, 使用该水凝胶处理14天后伤口面积仅剩余1.5%,

显著优于未处理组(18.5%)和商用敷料组(3.7%), 组织学分析进一步证实其促进胶原沉积与上皮再生的能力。王东团队^[66]则通过功能化羧甲基壳聚糖增强环氧化天然橡胶, 利用动态交联构建了全生物基vitramer。该材料在羧甲基壳聚糖含量为7.5 wt%时表现出最优力学性能, 其拉伸强度达5.4 MPa, 断裂伸长率为293%, 较未增强环氧化天然橡胶分别提升55%与16%。动态交联网络赋予材料优异的再加工能力, 经三次热压回收后, 拉伸强度与断裂伸长率恢复率分别达83%和90%。该材料在保持良好力学性能和热稳定性的同时, 细胞毒性实验显示其对入肺腺上皮细胞具有良好生物相容性, 为其在生物医学领域的应用提供了依据。

3.7 自修复涂层

自修复涂层能够自发修复物理损伤, 对于延长材料使用寿命、提升其可靠性和耐久性具有重要意义。传统涂层一旦产生微裂纹或划痕, 其防护性能便会不可逆地衰退。近年来, 基于动态共价化学的生物基涂层为解决这一问题提供了新途径。此类涂层在受到损伤时, 其内部的可逆共价键(如动态酯键、二硫键、亚胺键等)能够在热、光等外部刺激下发生重排与交换, 驱动裂纹界面愈合, 从而实现宏观损伤的自主修复, 同时兼顾了环境友好性与智能响应特性。

近年来, 基于动态共价化学的自修复涂层因其可调的机械性能与刺激响应特性而备受关注。例如, Turkenburg团队^[67]以生物基衣康酸二乙酯和呋喃甲基丙烯酸酯共聚, 并加入双马来酰亚胺作为交联剂, 构建了动态共价网络。该涂层在室温下呈现类热固性行为, 具有优异的机械性能和耐溶剂性; 而在升温时发生逆Diels-Alder反应、网络解交联, 赋予材料热塑性和自修复能力。该涂层在160 °C热处理后可有效修复磨损损伤, 且其硬度与耐磨损性随交联密度增加而提升。韩帅元团队^[68]则通过曼尼希反应合成香草醛基芳香席夫碱, 并将其作为链扩展剂引入水性聚氨酯骨架, 构建了具有动态可逆共价键和超分子相互作用协同作用的自修复涂层。该材料在光热协同刺激下表现出优异的自修复性能(30 min内修复效率达92.43%), 同时具备高机械强度(拉伸应力10.59 MPa)和形状记忆功能。研究进一步验证了其在木材涂层中的应用, 实现了5 μm 划痕在3 min内完全修复, 为智能自修复涂层设计

提供了新策略。类似地, Bera等^[69]以丙烯酸酯化蓖麻油为原料, 引入动态二硫键, 开发出可热修复、催化降解且可实现溶液再生的疏水薄膜, 该材料在120 °C下可实现高效热修复, 特征松弛时间在160 °C时仅为65 s, 应力松弛活化能为106.15 kJ mol⁻¹。拉伸强度为0.142 MPa, 断裂伸长率达15.24%, 并具备优异的循环稳定性, 经10次热压重塑后力学性能与化学结构基本保持不变。此外, 材料在碱性条件下可完全降解。其表面疏水角高达102.4°, 展现出优异的防腐蚀性能, 腐蚀速率低至每年 3.02×10^{-6} mm, 阻抗模量达 $2.3 \times 10^7 \Omega$, 在绿色防护涂层领域具有广阔应用前景。

此外, 利用动态化学实现多功能集成是另一重要研究方向。黄小彬团队^[70]开发了一种全生物基光热超疏水涂层。该涂层通过在环氧化大豆油基vitramer表面植根多壁碳纳米管构建而成, 其动态亚胺键网络赋予材料自修复与闭环回收能力。涂层表现出优异的光热效应(近红外照射30 s内可除冰除霜)、超疏水性(接触角152.1°)及防覆冰性能(结冰延迟时间达622 s、冰黏附强度仅11.2 kPa)。得益于多壁碳纳米管的光热转化与基体动态化学的协同作用, 涂层可在近红外光触发下实现损伤的精准自修复。

4 总结与展望

生物基vitramer材料结合了可再生原料与动态共价键的可逆特性, 已成为可持续高分子领域的重要研究方向。该类材料通过引入如亚胺键、酯键或二硫键等动态共价交联, 能够在热、光、pH或化学刺激下发生键交换反应, 从而实现自修复、重塑、回收和形状记忆等功能, 既克服了传统热固性材料不可回收的局限, 也拓展了高分子材料的应用范围。

以植物油、香草醛、木质素、壳聚糖等天然资源为原料制备生物基单体, 显著降低了对石化资源的依赖, 提升了环境友好性。然而, 尽管研究进展显著, 生物基vitramer从实验室走向产业化仍面临以下多重挑战: (1) 生物基单体存在结构复杂、批次差异大等问题, 其获取与纯化成本高、合成路径复杂, 制约了材料的规模化生产与性能重现性; (2) 现有动态共价键的化学稳定性往往不足, 易水解或光解, 且其响应多依赖高温或强化学刺激, 难以满足柔性电子、生物医疗等领域对温和条件应用的需求; (3) 材料的长期性

能,如力学稳定性与循环自修复效率,尚未得到系统验证;(4) 全生命周期评价研究严重不足,在碳足迹、环境毒性及综合能耗等方面缺乏翔实数据支撑。

为推动生物基vitrimer迈向实用化与产业化,未来的研究可致力于通过动态键的理性设计、分子结构的精准调控以及聚集态结构的优化,从根本上实现材料动态性与稳定性的有效平衡,可聚焦于以下几个方向协同推进:(1) 开发绿色、高效的单体制备路径(如酶

催化、一步法精制);(2) 设计兼具高响应性与稳定性的多功能动态键合体系,以优化其力学性能与环境适应性;(3) 引入光、电、磁等外场调控机制实现精准响应;(4) 加强全生命周期绿色评估与产业链协同,构建循环经济闭环;(5) 推动跨学科合作,面向智能制造、柔性电子、医疗设备等应用需求,发展性能可控、环境适应性强的新一代生物基vitrimer材料,最终实现从实验室研发到产业化应用的跨越。

参考文献

- Zhao XL, Tian PX, Li YD, Zeng JB. *Green Chem*, 2022, 24: 4363–4387
- Tran HTT, Nisha SS, Radjef R, Nikzad M, Bjekovic R, Fox B. *Polymers*, 2024, 16: 1025
- Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. *Science*, 2011, 334: 965–968
- Tong SY, Hu Y, Yu JN, Jia PY, Huang Q, Zhou YH. *Biomass Chem Eng*, 2023, 57: 37–46 (in Chinese) [童善缘, 胡云, 于金尼, 贾普友, 黄钦, 周永红. 生物质化学工程, 2023, 57: 37–46]
- Qiang H, Wang J, Liu H, Zhu Y. *Polym Chem*, 2023, 14: 4255–4274
- Zhang W, Wang B, Xu X, Feng H, Hu K, Su Y, Zhou S, Zhu J, Weng G, Ma S. *Green Chem*, 2022, 24: 9659–9667
- Bei Y, Ma Y, Song F, Kou Z, Hu L, Bo C, Jia P, Zhou Y. *J Appl Polym Sci*, 2022, 139: 51977
- Chakma P, Konkolewicz D. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 9682–9695
- Li L, Peng X, Zhu D, Zhang J, Xiao P. *Macro Chem Phys*, 2023, 224: 2300224
- Zheng N, Xu Y, Zhao Q, Xie T. *Chem Rev*, 2021, 121: 1716–1745
- Xu X, Ma S, Wu J, Yang J, Wang B, Wang S, Li Q, Feng J, You S, Zhu J. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 15420–15431
- Liguori A, Hakkarainen M. *Macromol Rapid Commun*, 2022, 43: 2100816
- Xu X, Ma S, Wang S, Wu J, Li Q, Lu N, Liu Y, Yang J, Feng J, Zhu J. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 11261–11274
- Hong K, Sun Q, Zhang X, Fan L, Wu T, Du J, Zhu Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 1036–1046
- Sun Y, Sheng D, Wu H, Tian X, Xie H, Shi B, Liu X, Yang Y. *Polymer*, 2021, 233: 124208
- Zhang X, Li P, Zeng J, Li J, Wang B, Gao W, Xu J, Chen K. *Chem Eng J*, 2023, 465: 143017
- Memon H, Liu H, Rashid MA, Chen L, Jiang Q, Zhang L, Wei Y, Liu W, Qiu Y. *Macromolecules*, 2020, 53: 621–630
- Wang S, Ma S, Li Q, Xu X, Wang B, Yuan W, Zhou S, You S, Zhu J. *Green Chem*, 2019, 21: 1484–1497
- Liu HH, Ma Y, Zhou YH, Feng GD. *ACS Omega*, 2024, 9: 36497–36508
- Li C, Ju B, Zhang S. *Carbohydr Polym*, 2023, 302: 120442
- Liu J, Bernaerts KV. *Chem Eng J*, 2023, 477: 147299
- Zhou S, Huang K, Xu X, Wang B, Zhang W, Su Y, Hu K, Zhang C, Zhu J, Weng G, Ma S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 3466–3473
- Aziz B, Maji P, Parathodika AR, Das R, van den Tempel P, Santori L, Picchioni F, Naskar K. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 14374–14387
- Ma S, Wei J, Jia Z, Yu T, Yuan W, Li Q, Wang S, You S, Liu R, Zhu J. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 1233–1243
- Wang B, Ma S, Xu X, Li Q, Yu T, Wang S, Yan S, Liu Y, Zhu J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 11162–11170
- Wang B, Ma S, Li Q, Zhang H, Liu J, Wang R, Chen Z, Xu X, Wang S, Lu N, Liu Y, Yan S, Zhu J. *Green Chem*, 2020, 22: 1275–1290
- Li P, Ma S, Wang B, Xu X, Feng H, Yu Z, Yu T, Liu Y, Zhu J. *Compos Sci Tech*, 2022, 219: 109243
- Han T, Ju B, Zhang S. *Polym Degrad Stab*, 2024, 227: 110834
- Han T, Huang Y, Zhang S, Ju B. *Reactive Funct Polym*, 2025, 214: 106281
- Han T, Ju B, Zhang S. *Compos Sci Tech*, 2024, 247: 110421
- Yuan W, Ma S, Wang S, Li Q, Wang B, Xu X, Huang K, Chen J, You S, Zhu J. *Eur Polym J*, 2019, 117: 200–207
- Li Q, Ma S, Li P, Wang B, Yu Z, Feng H, Liu Y, Zhu J. *Macromolecules*, 2021, 54: 8423–8434

- 33 Li Q, Ma S, Li P, Wang B, Feng H, Lu N, Wang S, Liu Y, Xu X, Zhu J. *Macromolecules*, 2021, 54: 1742–1753
- 34 Wen Z, Bonnaud L, Dubois P, Raquez JM. *J Appl Polym Sci*, 2022, 139: 52120
- 35 Wang J, Qiang H, Huang R, Zhao D, Tong Z, Fan Z, Du J, Zhu Y. *Adv Sci*, 2025, 12: 2503152
- 36 Thakur S, Verdejo R, Angel Lopez Manchado M. *Eur Polym J*, 2024, 217: 113296
- 37 Guggari S, Magliozzi F, Malburet S, Graillot A, Destarac M, Guerre M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 6021–6031
- 38 Zhao Y, Huang Y, Hou W, Zhang T, Zhang Y, Wang Y, Bai X. *J Polym Sci*, 2023, 61: 3266–3275
- 39 Aarts JGM, Rovers MM, Rutten MGTA, Dankers PYW. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 18674–18684
- 40 Cui L, Qiao J, Zeng G, Xiong Y, Huang G, Li D. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7: 6403–6414
- 41 Lenzi L, Chicharro JC, Degli Esposti M, Morselli D, Hernández Santana M, Fabbri P. *ACS Polym Au*, 2025, 5: 656–668
- 42 Pal TS, Parameswaran B, Koley S, Singha NK. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 10339–10353
- 43 Wang C, Xu H, Xie Z, Zheng J, Wu J. *Polymer*, 2023, 289: 126487
- 44 Fan M, Wang Y, Zhao J. *J Cleaner Production*, 2025, 513: 145732
- 45 Peng J, Wang H, Chen S, Liu W, Qiu X. *Macromolecules*, 2025, 58: 836–854
- 46 Sun F, Yao Q, Wang Y, Lou J, Li Q, Tao Q, Li G. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140: e54304
- 47 Luo C, Wang W, Yang W, Liu X, Lin J, Zhang L, He S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 14591–14600
- 48 Hu Y, Tong S, Hu L, Zhang M, Huang Q, Sha Y, Jia P, Zhou Y. *Chem Eng J*, 2023, 477: 147284
- 49 Dong K, Tang S, Zhao D, Pang Y, Zhao C. *Polym Degrad Stab*, 2024, 230: 111077
- 50 Capelot M, Unterlass MM, Tournilhac F, Leibler L. *ACS Macro Lett*, 2012, 1: 789–792
- 51 Denissen W, Rivero G, Nicolaÿ R, Leibler L, Winne JM, Du Prez FE. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2451–2457
- 52 Yang X, Guo L, Xu X, Shang S, Liu H. *Mater Des*, 2020, 186: 108248
- 53 Nie Y, Li M, Li S, Lin M, Yao N, Deng T, Feng X, Yang X, Ding H, Xu L. *New J Chem*, 2023, 47: 18039–18048
- 54 Sha G, Kong F, Cui M, Quan M, Wang Y, Li F, Zhu J, Chen J. *Eur Polym J*, 2025, 224: 113709
- 55 Li C, Dai Q, Jiang J, Wu W, Zhu DY, Qiu X. *Chem Eng J*, 2024, 499: 156566
- 56 Cui L, Pan M, Zhou Y, Xu H, Ning L, Jia S, Wang X, Su Z. *Chem Eng J*, 2023, 477: 146952
- 57 Feng X, Li M, Li S, Lin M, Nie Y, Yao N, Deng T, Yang X, Ding H, Xu L. *Prog Org Coatings*, 2024, 192: 108521
- 58 Zhou G, Zhou Y, Zhang X, Lei Z, Wang X. *Green Chem*, 2025, 27: 2220–2229
- 59 Liu YB, Xu Z, Zhang ZM, Bao RY, Yang MB, Yang W. *Green Chem*, 2023, 25: 5182–5194
- 60 Kamble GN, Syamakumari A. *ACS Appl Polym Mater*, 2025, 7: 1401–1410
- 61 Zhu G, Zhang J, Huang J, Qiu Y, Liu M, Yu J, Liu C, Shang Q, Hu Y, Hu L, Zhou Y. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139401
- 62 Aladejana JT, Zeng G, Zhang F, Li K, Li X, Dong Y, Li J. *Industrial Crops Products*, 2023, 198: 116759
- 63 Yang Z, Ji X, Sha X, Ding J, Cheng L, Li G. *Polym Chem*, 2025, 16: 954–962
- 64 Yang S, Chu D, Dai S, Wang X, Du S, Zhang F, Ma S. *Macromolecules*, 2025, 58: 9226–9237
- 65 Zhong Y, Seidi F, Wang Y, Zheng L, Jin Y, Xiao H. *Carbohydr Polym*, 2022, 298: 120103
- 66 Zhao S, Yang H, Dong G, Wang D, Russell TP. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3: 6446–6454
- 67 Turkenburg DH, Durant Y, Fischer HR. *Prog Org Coatings*, 2017, 111: 38–46
- 68 Chen K, Zhu H, Zhang Z, Shao Y, Yu Q, Cao X, Pan S, Mu X, Gao Z, Wang D, Wei S, Han S. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145811
- 69 Kashyap SS, Borah K, Shivam Shailesh Kumar J, Sarmah S, Bera MK, Basak P, Narayan R. *ACS Appl Polym Mater*, 2024, 6: 3894–3908
- 70 Wang X, Huang X, Ji Z, Sheng H, Liu H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 7147–7157

Progress in recyclable bio-based polymers based on dynamic covalent cross-linking chemistry

Shunwen Zhang¹, Yunqing Zhu^{1*}, Jianzhong Du^{1,2*}

¹ School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

² Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

*Corresponding authors (email: zhuyq@ecust.edu.cn; jzdu@tongji.edu.cn)

Abstract: Presented in this review is the progress in the field of recyclable bio-based polymer materials based on dynamic covalent chemistry. It begins by introducing the fundamental concept of vitrimers and their role as a bridge between thermoplastic and thermosetting materials, elucidating the key mechanisms by which dynamic covalent bonds enable functionalities such as self-healing, reprocessability, shape memory, and closed-loop recycling. Subsequently, the design principles and application fields of various dynamic covalent bonds in bio-based polymers are summarized, including their structural characteristics, response mechanisms, and performance advantages, with a detailed discussion on cutting-edge developments in dual dynamic network strategies for enhancing comprehensive material properties. Furthermore, practical application cases of such materials in areas including shape memory polymers, high-performance plastics, polymer membranes, three-dimensional (3D) printing, adhesives, and biomedical materials are reviewed. Finally, the current research challenges are analyzed, and future development directions are outlooked.

Keywords: vitrimer, bio-based, dynamic covalent bonds, recyclable

doi: [10.1360/SSC-2025-0245](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0245)