

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.025

催化策略主导的 Vitrimer 性能调控与应用研究进展

牛凯¹, 傅陈超¹, 薛平¹, 田静², 张润¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 宁夏大学机械工程学院, 银川 750021)

摘要: 热固性聚合物因其永久交联网络而展现出优异的力学性能和稳定性, 但难以回收与再加工。动态共价自适应网络(CANs)的提出, 特别是 Vitrimer 材料, 为解决该问题提供了新途径。本文首先综述了 Vitrimer 的基本概念、共价键缔合交换机制及其与解离型 CANs 的区别; 进而重点剖析了不同催化策略(包括外部催化、内部官能团催化和无催化体系)在调控 Vitrimer 交联动力学与网络动态拓扑行为中的关键作用。在此基础上, 分析了 Vitrimer 在不同温度区间的流动行为及其对加工工艺的影响, 最后, 基于上述特性, 展望了 Vitrimer 在绿色回收、智能自修复和形状记忆等方面的应用前景。本综述旨在为高性能、可持续 Vitrimer 材料的设计、性能调控及未来工程化应用提供理论参考。

关键词: Vitrimer; 动态共价自适应网络; 催化; 拓扑重排; 回收与自修复; 形状记忆

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0203-07

Research progress on performance regulation and application of Vitrimer based on catalytic strategies

NIU Kai¹, FU Chenchao¹, XUE Ping¹, TIAN Jing², ZHANG Run¹

(1. College School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. School of Mechanical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract : Thermosetting polymers exhibit excellent mechanical properties and stability due to their permanent cross-linked networks, but they are difficult to recycle and reprocess. The proposal of dynamic covalent adaptive networks (CANs), particularly Vitrimer materials, offers a new approach to solving this problem. This review first summarizes the basic concept of Vitrimers, the exchange mechanisms of covalent bond association and their differences from dissociative CANs. It then focuses on analyzing the key role of different catalytic strategies—including external catalysts, internal functional group catalysis, and catalyst-free systems—in regulating the cross-linking kinetics and dynamic topological behavior of Vitrimer networks. On this basis, the flow behavior of Vitrimers in different temperature ranges and its influence on processing techniques are analyzed. Finally, based on the above characteristics, the application prospects of Vitrimers in green recycling, intelligent self-healing, and shape memory are presented. This review aims to provide theoretical references for the design, performance regulation, and future engineering applications of high-performance and sustainable Vitrimer materials.

Keywords : Vitrimer ; dynamic covalent adaptive network ; catalysis ; topology rearrangement ; recycling and self-healing ; shape memory

热固性聚合物凭借其永久交联网络, 展现出优异的机械性能、耐腐蚀性及热稳定性, 在黏合剂、电缆绝缘、建筑及功能复合材料等领域占据重要地位^[1-4]。然而, 其三维网络结构的不可逆性也导致了材料难以实现再加工与回收利用, 从而引发严重的环境与资源问题^[5]。为攻克这一难题, 研究者们通过引入动态共价键构建动态共价自适应网络(CANs), 赋予材料在热、光等刺激下进行拓扑结构重排的能力, 从而

实现应力松弛、再加工及自修复等功能^[6-9]。

早期的 CANs 设计多基于解离型交换机制(如 Diels-Alder 反应^[10]), 材料在特定条件下(如升温)发生化学键断裂, 随后在其他位置生成新键^[11-14]。这种机制虽然赋予了材料热塑性流动能力, 但化学键的先断裂后生成导致交联密度随温度升高而显著降低, 甚至发生凝胶-溶胶转变, 致使材料在加工过程中的结构完整性与性能稳定性难以预测^[15]。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52303022)

通信作者: 张润, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为高分子成型技术与装备

收稿日期: 2025-12-07

引用格式: 牛凯, 傅陈超, 薛平, 等. 催化策略主导的 Vitrimer 性能调控与应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(3): 203-209.

NIU Kai, FU Chenchao, XUE Ping, et al. Research progress on performance regulation and application of Vitrimer based on catalytic strategies[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 203-209.

为了在动态交换过程中维持网络结构的完整性, Montarnal 等^[16]于2011年利用环氧-酸酐酯交换体系,开创性地提出了基于缔合型交换机制的“Vitrimers”材料。与解离型机制不同, Vitrimers 在发生键断裂的同时伴随新键的生成, 确保了交联密度在整个交换过程中保持恒定^[17]。这一特性使得 Vitrimers 的黏度变化遵循 Arrhenius 关系: 在拓扑冻结温度 (T_v) 以下, 键交换极其缓慢, 材料表现如传统热固性聚合物般稳定; 当温度超过 T_v , 键交换速率急剧增加, 材料呈现出黏弹性流体行为, 实现宏观流动与再加工^[18-19]。

尽管解离型与缔合型 CANs 在机理上存在本质区别(即交联密度是否恒定), 但两者在再加工性能上的界限并非绝对。研究表明, 解离型 CANs 在特定的温度区间内, 其解离与缔合反应可达到动态平衡, 表现出类 Arrhenius 的流变行为, 从而具备良好的再加工性^[20-23]。然而, 从加工窗口的宽度和耐溶剂性来看, 基于缔合型机制的 Vitrimers 通常优于解离型材料(Vitrimers-like), 能够在更宽的温度范围内实现动态交换而不发生解交联^[24]。

Vitrimers 的宏观流变特性(如 T_v 、应力松弛时间)与再加工能力, 本质上取决于微观动态共价键的交换反应动力学。催化剂作为调控这一动力学过程的核心要素, 起着至关重要的作用: 一方面, 催化剂是性能平衡的杠杆。催化剂的种类与含量直接决定了反应活化能(E_a)与特征弛豫时间(τ_0)。通过调节催化体系, 可以在不改变聚合物网络结构的前提下, 精确平衡材料高温下的加工流动性与使用温度下的尺寸稳定性(抗蠕变性能)。另一方面, 催化策略决定了应用场景。不同的催化方式(外部添加、内部官能团催化或无催化设计)直接影响材料的化学稳定性、相容性及耐老化性。例如, 解决外部催化剂的析出问题, 或利用内部催化提高网络均匀性, 是实现 Vitrimers 从实验室走向工业应用的关键。因此, 深入探究催化作用对 Vitrimers 性能的影响, 对于设计高性能、易加工的动态高分子材料具有重要的指导意义。

因此, 本文将重点聚焦于催化作用对 Vitrimers 性能的影响, 深入分析不同催化策略下的流变行为与加工特性, 旨在阐明催化剂-微观动力学-宏观加工性能之间的构效关系, 为设计高性能、易加工的 Vitrimers 材料提供理论参考与实践指导。

1 催化方式对 Vitrimers 的影响

通过对催化剂的改变一方面可以显著地控制 Vitrimers 材料的黏弹性行为, 另一方面还体现在合成过程中对交联反应影响。并且对于聚合物的加工而言, 催化剂可以在材料体系最小扰动下对 Vitrimers 性能进行调控进而满足实际加工和应用需求。本部分主要讨论外部催化、内部催化与无催化体系对 Vitrimers 材料的影响。

1.1 外部催化

早期 Vitrimers 材料的合成多采用直接向材料体系中添加催化剂的方式, 以加速反应进程和改变交换反应动力学。Capelot 等^[25]通过在酯交换反应体系中加入不同含量的乙酸

锌, 明确了催化剂对于黏弹性的影响: 在固定催化剂种类时, 增加其含量能加速应力松弛, 但不会改变反应活化能(E_a)。由于温度与黏度的 Arrhenius 关系, 可以利用 Maxwell 模型建立起黏度与弛豫时间(τ^*)的关系, 利用应力松弛实验表征黏度对温度的依赖性, 进而得到式(1)。

$$\ln \tau^* = \frac{E_a}{RT} + \ln \tau_0 \quad (1)$$

式中: τ_0 为无限温度下的特征弛豫时间; R 为理想气体常数; T 为开尔文温度。

由公式(1)可知, 单一催化剂负载量的改变由于不会影响 E_a , 故只会对 τ_0 产生影响。在 E_a 不变的前提下更短的 τ_0 对应更快的应力松弛行为, 故催化剂含量的增加将显著提高材料的高温加工性。同时, 更少的催化剂含量对应着更高的 T_v , 因此催化剂含量的减少会使材料的抗蠕变性能提高^[26]。

除了通过调节单一催化剂含量来调控 Vitrimers 材料的黏弹性行为外, 不同催化剂的机理差异也会导致 E_a 的差别^[25]。Denissen 等^[27]在乙烯基氨基甲酸酯体系中分别加入对甲苯磺酸(pTsOH)、二丁基二月桂酸锡(DBTL)和三氮杂双环烯(TBD)验证催化剂种类和含量对材料性能的影响, 结果表明酸类催化剂(如 pTsOH、DBTL)显著降低了应力松弛时间, 使材料在高温下更利于加工, 而碱类催化剂(如 TBD)抑制了交换反应, 增加了应力松弛时间与 E_a , 使材料在高温下表现出更好的尺寸稳定性与抗蠕变性能。Self 等^[28]利用不同酸度的酸作为催化剂研究其在酯交换反应体系下的影响, 结果表明相较于弱酸, 强酸催化有更高的 E_a 和更低的 τ_0 。Zhou 等^[29]在聚对苯二甲酸丁二醇酯动态交联网络体系下改变催化剂乙酰丙酮锌的含量来探究其对材料的影响, 结果表明催化剂含量的增加虽增强了应力松弛行为, 但降低了材料的刚性。这些研究共同表明, 合理选择催化剂的种类与含量, 是精确调控 Vitrimers 黏弹性行为的强有力工具。

此外, 在 Vitrimers 的交联网络构建阶段也扮演着关键角色。Fang 等^[30]在环氧基 Vitrimers 材料中加入不同含量的催化剂研究交联反应动力学与应力松弛行为, 结果显示催化剂含量的增加降低了交联反应活化能并减少了反应时间, 但交联密度却随着催化剂含量的增加先增后减。Brondi 等^[31]利用乙酰丙酮锌作为催化剂研究环氧基 Vitrimers, 结果表明在低温(<130 °C)进行反应形成了羟基丰富的交联网络, 材料的可塑性增强; 而高温(>130 °C)反应显著提高了交联效率, 但高度交联的网络结构使材料再加工能力变差。由此可见, 合理的选用催化剂和反应温度可以显著的优化催化效率与材料性能, 实现 Vitrimers 材料可塑性与耐久性之间的平衡。

催化剂种类直接影响与基体的相容性, 相容性差的催化剂易形成局部缺陷, 损害材料性能; 相容性好的催化剂则有助于形成均匀、稳定的交联网络, 是保证材料结构完整与性能可靠的关键。卢晴雯^[32]研究发现催化剂 TBD 在 Vitrimers 体系中不仅作为酯交换反应的催化剂, 还作为反应物参与化学反应, 形成 TBD-羧酸中间体, 导致网络缺陷增多、交联密

度下降及结构不均匀性增加。微观结构分析表明,高浓度 TBD 使协同重排区域尺寸增大,网络均匀性降低。刘贺晨等^[33]研究对比了乙酰丙酮锌、醋酸锌和异辛酸亚锡等多种催化剂对 Vitrimer 环氧树脂性能的影响,发现乙酰丙酮锌与树脂相容性好、催化效率高,而醋酸锌因相容性差易引入缺陷,异辛酸亚锡催化效果弱。冯世成等^[34]开发了一种由甲基丙烯酸锌(ZADM)与苄基三乙基氯化铵(TEBAC)构成的高效组合型酯键动态交换催化剂,其通过主-助协同机制(ZADM 提供锌离子催化中心,TEBAC 作为相转移催化剂促进离子迁移与接触),成功解决了传统催化剂在含固化促进剂的工业环氧/酸酐体系中易失活、催化效率低的问题。Niu 等^[35]通过设计合成一种含 Zn^{2+} 的聚合物催化剂,替代传统小分子催化剂,有效解决了其在环氧树脂中分散性差、接触效率低的问题。该催化剂在树脂基体中均匀分散,通过聚合物链上的多位点协同作用,显著提升了与酯基、羟基的接触效率,从而在极低用量下实现更快的酯交换反应速率和更低的活化能,同时增强了材料的机械性能与自修复能力。

总而言之,外部催化能同时对 Vitrimer 网络的构建及其最终动态性能施加影响,尤其适用于功能材料的定制。理想情况下,Vitrimer 材料应同时具备较高的 E_a 和更低的 τ_0 ,即保证再加工温度下的高交换速率和使用温度下低缔合反应速率。然而,外部催化存在高温失活、多次加工后老化流失等风险。因此,开发高效、稳定且耐久的催化剂是目前需要探究的方向之一。

1.2 内部官能团催化

外部催化剂的引入往往具有较低的相容性和化学稳定性,是限制催化剂催化效果的关键因素之一。于是,将具有催化效果的官能团引入聚合物网络解决了这一难题。

Altuna 等^[36]将环氧树脂与胺类化合物键合形成叔胺作为催化剂,显著提高了酯交换反应速率,应力松弛结果显示其催化效率达到了外部引入催化剂相同的效果。Delahaye 等^[37]利用邻苯二甲酸单酯中羧基的酸性增强了酯基的反应活性,促进了酯交换反应。但羧基带来的副反应(酯化反应)会形成双酯而失活,破坏交联网络结构。于是 Zhang 等^[38]将磺酸基团引入酯交换反应体系,研究结果表明与羧基团和外部催化(乙酰丙酮锌)相比,磺酸基团催化下交联网络具有更快的松弛速率和更好的耐久性。Liu 等^[39]通过引入甘油作为内催化的固化剂,成功构建了一种无外加催化剂的环氧 Vitrimer。其核心机制在于:甘油的羟基首先与酸酐反应,打开酸酐环并释放高活性羧酸,从而引发环氧固化;固化后网络中保留的大量羟基,在升温后既可参与动态酯交换反应,又自身充当反应催化剂。马慧茹等^[40]以生物基樟脑酸和蒎烷二胺制备了一种具有内催化、自修复、形状记忆及可降解特性的环氧 Vitrimer,并成功将其用于可回收碳纤维增强复合材料,实现了碳纤维的无损回收。Sangaletti 等^[41]设计了一种生物基硼酸酯 Vitrimer,通过具有内催化作用的交联剂二硼酸酯二硫醇与环氧亚麻籽油实现硫醇-环氧点击反应构

建动态网络,并成功用于碳纤维复合材料,可在温和条件下通过水解实现树脂与碳纤维的完整回收。

此外,内部催化在 Vitrimer 材料中应用广泛。Wang 等^[42]将回收的聚乙烯(PE)接枝马来酸酐官能团并与脂肪族二元醇丁二醇进行反应制备 Vitrimer,该方法通过内部催化实现酸酐单酯酯交换反应,并在双螺杆挤出机进行了生产。Hernández 等^[43]利用市售的聚(苯乙烯-共-马来酸酐)和二醇交联剂设计了一类基于聚(苯乙烯-共-马来酸单酯)的 Vitrimer 材料,通过调整马来酸酐与交联剂含量实现了交联度和性能的控制,并以溶剂辅助回收的方式实现了循环利用,回收效率高达 90%。其他类型的内部催化 Vitrimer 材料也在聚丙烯(PP)^[44]、聚氨酯(PU)^[45]和聚对苯二甲酸乙二醇酯^[46]等体系中得到应用。

内部催化虽从设计层面规避了外部催化剂的固有缺陷,但其催化活性与拓扑重排速率在网络形成后即被固定,很难像外部催化那样通过简单改变催化剂来灵活地调节性能。此外催化官能团的引入也可能改变聚合物链刚度和结晶行为。故对于外部催化还是内部催化的选择,本质上还需要根据材料适用性进行取舍,面对需要长期稳定与均一性的材料,如电子封装、生物医学器件等,内部催化更优。

1.3 无催化 Vitrimer 与催化方式的转变

无催化 Vitrimer 体系避免了引入外部组分或内部官能团对聚合物本征性能(如链刚性、结晶度)的潜在影响,使材料性能更具可预测性。Denissen 等^[47]合成了一种基于乙烯基氨基甲酸酯体系的无催化剂 Vitrimer 材料,在高温下显示出优异的应力松弛特性,且多次研磨与重塑后并没有机械性能的损失。

然而,这并不代表无催化 Vitrimer 体系无法实现像外部引入催化一样的机械性能调控。Guerre 等^[48]在该体系下加入等量与过量的伯胺交联剂,结果表明含有摩尔分数 5% 和 10% 过量交联剂组分的交联网络中显示出双重温度响应,即从低温下低 E_a 到高温下高 E_a 。这是由于反应机理从低温下亚胺中间体的转氨基反应转换至高温下共轭加成反应生成烯胺酮^[49]。同一课题组的 Taplan 等^[50]添加不同含量的过量交联剂与催化剂 pTsOH 进行反应机制的研究,结果显示交联剂过量程度的提高使高温下活化能降低,由双重温度响应机制过渡到单一响应机制,过量氨基提供了质子化环境使亚胺型反应成为主导,催化剂 pTsOH 的添加提供了酸性环境增强了质子化作用,也使得共轭加成反应被抑制。

近年来,无催化 Vitrimer 体系取得了显著进展。Jiang 等^[51]将受阻脲素键(HUBs)引入 PU 中设计了一类无催化剂受阻热固性 PU(HTPU),分别通过热压和注塑的形式进行了多次再加工后均表现出优异的再加工性能,同时具有强大的形状记忆与自修复特性。Yang 等^[52]在聚丁二烯中加入亚胺键和 N-配位的硼氧烯,这类双重动态共价交联网络赋予材料更优韧性和高强度,并使材料在不损失机械性能的前提下可以进行多次回收。Fenimore 等^[53]利用废旧的低密度 PE 和高

密度PE制备了一种基于二烷基氨基二硫键的 Vitrimer 材料,实验表明多次再加工后仍可维持稳定的交联密度和机械性能,且没有宏观和微观的分相分离现象。

无催化 Vitrimer 代表了该领域一种新兴的合成策略,其通过对动态共价化学网络的合理设计,实现自发的键交换行为。然而,针对无催化剂条件下各类键交换反应的内在机制仍有待深入探究;与此同时,通过引入外部催化剂以调控键交换行为,进而定向设计具有特定动态性能的 Vitrimer 材料,也是该领域未来研发的重要方向。

2 Vitrimer 的流变行为及其对加工的影响

Vitrimer 的再加工性能,源于其受温度调控的动态流变行为。不同于热塑性聚合物仅依赖链段运动,Vitrimer 的流动性还取决于动态交联网络的交换速率。由于键交换反应遵循 Arrhenius 动力学规律,催化剂的效率直接决定了材料的流变响应特征与加工窗口。本章将从催化动力学角度,探讨拓扑冻结温度(T_v)与玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)之间的协同竞争关系及其对加工的影响。

2.1 T_v 的本质与催化调控

T_v 定义为材料黏度达到 $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时的临界温度,是 Vitrimer 理论上的使用温度上限和再加工温度下限^[54]。值得注意的是,与取决于高分子链段结构的物理参数 T_g 不同, T_v 是一

个化学动力学参数,高度依赖于催化体系。

根据 Arrhenius 关系,催化剂通过改变反应活化能(E_a)和特征弛豫时间(τ_0),可以直接改变 T_v 的位置。高效催化剂可降低 E_a 或 τ_0 ,使材料在较低温度下即可达到快速交换,从而降低 T_v ,拓宽加工窗口。抑制型催化剂或无催化体系则可能导致较高的 T_v ,增强材料在高温下的抗蠕变性。因此,理解 T_v 与 T_g 的相对位置,本质上是理解化学交换速率(受催化控制)与物理链段运动之间的竞争。

2.2 $T_v > T_g$: 催化控制的黏弹性流体行为

当催化效率适中,使得特征温度 $T_v > T_g$ 时,材料表现出清晰的“玻璃态-高弹态-黏流态”转变:Vitrimer 在低于 T_g 时会如常规聚合物一般表现为玻璃态,此时链段被固定,网络局部拓扑动力学被冻结,见表1;随着温度升高,Vitrimer 在高于 T_g 但低于 T_v 时,由于网络拓扑结构仍然处于冻结状态,材料表现为弹性体,形变可逆;在高于 T_v 时,键交换反应足够快,材料表现出宏观流动性,黏度与温度遵 Arrhenius 关系。进一步,若 $T_m > T_v$,Vitrimer 在高于 T_v 但未达到 T_m 时仍表现为弹性体特征,这是由于此时材料未发生完全熔融,材料不会完全转化为熔体状态,不具有流动性;若 $T_m < T_v$,Vitrimer 在达到 T_v 之前已完全熔融,此时 T_v 代表了材料的再加工温度下限。

表1 材料特征温度 $T_v > T_g$ 时随温度升高 Vitrimer 的状态及特性

Temperature range	Material status	Key characteristics
$<T_g$	Glassy state	Rigidity, segmental motion frozen
Near T_g	Glassy-rubber transition	Sharp modulus decline, onset of segmental motion
$T_g > T > T_v$	Elastomer (rubber state)	High elasticity, reversible deformation
Near T_v	Liquid-rubber transition	Topological freezing (network fixed)
$>T_v$	Viscoelastic fluid	Stress relaxation, flow

Notes: T_g is glass transition temperature; T_v is topology freezing temperature.

在此模式下,催化剂的选择决定了 Vitrimer 的流变特性。高活化能的催化体系会导致黏度对温度变化极其敏感,利于在窄温度范围内实现从固体到流体的快速转变,适合注塑等快速成型工艺。而低活化能体系可通过改变催化剂含量降低 τ_0 ,实现低温再加工。

2.3 $T_v < T_g$: 链段运动受限的特殊流变态

当使用高效催化剂或基体 T_g 较高时,可能出现 $T_v < T_g$ 的情况,见表2。Vitrimer 在 T_v 以下时交联网络被冻结,拓扑结构固定;当温度高于 T_v 但低于 T_g 时,键交换反应虽能达到拓扑结构重排的最低速率,但材料处于玻璃态,链段移动受阻,

键交换反应从动力学上被抑制;当温度高于 T_g 时,随温度升高 Vitrimer 的流变行为会首先遵循 Williams-Landel-Ferry 模型(链段运动主导),随后遵循 Arrhenius 关系(交换反应主导)。此类体系的设计通常旨在利用高效催化实现低温下的快速修复,但需注意 T_g 对加工的影响。

2.4 基于流变调控的材料设计策略

基于上述机制,研究者通过分子设计与催化调节相结合,定制 Vitrimer 的加工性能。Krishnan 等^[55]基于酯交换反应,通过优化催化效率与基体结构,设计了 T_v 极低(39 °C和 29 °C)的材料,实现了低温下的快速回收,减少了多次热加

表2 材料特征温度 $T_v < T_g$ 时随温度升高 Vitrimer 的状态及特性

Temperature range	Material status	Key characteristics
$<T_v$	Glassy state (topologically frozen)	Crosslinked network is permanently fixed
Near T_v	Topological freezing transition	Onset of bond exchange
$T_g > T > T_v$	Glassy state (potentially exchangeable)	Bond exchange is thermodynamically feasible but kinetically inhibited; macroscopically no flow
Near T_g	Liquid-glass transition	Segmental motion freezes (conventional glass transition)
$>T_g$	Viscoelastic fluid	Follow the WLF model (prior to adhering to the Arrhenius relation)

工对性能的损耗。Shi 等^[56]利用动态苯胺-尿素键设计了 $T_g > 170\text{ }^\circ\text{C}$ 的材料,这种高 T_g 设计(意味着较高的 E_a 或较低的催化活性)保证了材料在常规使用温度下的稳定性,仅在极端高温下开启表面功能化修饰。Porath 等^[57]利用极低 T_g (约 $-125\text{ }^\circ\text{C}$) 的聚二甲基硅氧烷为基体,使得 T_g 即使较低也处于 T_g 之上,研究发现在高加工温度下材料表现出典型的 Arrhenius 行为,而在较低再加工温度下因局部链运动主导的应力松弛行为而表现出较低的活化能,揭示了动态交联与链段运动的竞争与转变机制。

综上所述,通过合理选择催化剂以调控 E_a 和 T_g ,配合基体 T_g 的设计,可以精准定义 Vitrimer 的流变行为,从而满足从低温自修复到高温快速成型的多样化加工需求。

3 Vitrimer 的应用领域

Vitrimer 材料结合了热固性聚合物的优异力学性能与热塑性材料的可加工性,其核心在于动态共价键的交换反应。这种交换反应的动力学速率本质上由催化体系(外部催化、内部催化或无催化动力学)所决定进而直接调控着材料的宏观流变行为。因此,通过对催化活性的精准设计,可以针对性地调节材料的拓扑重排速率,从而满足回收再利用、自修复及形状记忆等不同领域的特定需求。

3.1 回收再利用领域

废旧高分子材料的回收依赖于材料在加工温度下具备足够的流动性以及在多次加工后的性能保持率,这与催化体系的稳定性及交换速率密切相关。理想的回收策略需要催化反应在挤出加工的短时间内迅速发生,以匹配工业化生产的剪切速率,同时避免催化剂在多次循环中的失活或析出。

Röttger 等^[58]开发了一种基于二氧硼烷复分解反应的无催化 Vitrimer 体系,该反应具备极快的交换动力学,使得交联的聚苯乙烯和 PE 能够像传统热塑性塑料一样在挤出机中快速加工。由于避免了外部催化剂的使用,该体系在经过三次循环回收后仍能保持原始的机械强度,有效解决了传统酯交换体系中因催化剂流失而导致材料性能的下降。

在处理废旧塑料升级回收时,催化动力学的调控同样关键。Dey 等^[59]针对废旧 PP 的回收,设计了一种定制化的动态交联剂。通过控制接枝反应与动态交换的动力学匹配,不仅实现了 PP 废料的 Vitrimer 化,还通过改善交联网络分布显著提升了再生材料的力学性能。此外,面对混合废料回收中的相容性难题,Chen 等^[60]利用超分子动态交联策略,在不添加相容剂的情况下,通过在不同聚合物界面构建动态键,依靠加工过程中的动态交换促进界面融合。这种界面基于原位催化的黏合效应,成功实现了 PE 与 PP 混合废料的高性能回收,避免了因相分离导致的性能劣化。

3.2 自修复领域

高分子材料在使用过程受紫外线照射、应力承载等影响易产生开裂等问题^[61-62],因此,具有自修复性能的聚合物可以延长其使用寿命并节约资源。White 等^[63]首先开发了外部

自修复材料,在聚合物基体中加入含有微胶囊的愈合剂实现自修复,但微胶囊本身稳定性较差,且会降低材料的力学性能,因此至今未能实现商业化推广。于是具有动态共价键的内部自修复概念在聚合物中得到广泛应用。

自修复性能的实现依赖于聚合物链段在损伤界面的扩散与重新缠结,这要求材料在修复温度下具有较低的黏度(即较快的键交换速率)。然而,过快的交换速率往往会导致材料在工作温度下抗蠕变性能下降^[64]。因此,如何通过催化设计平衡快速修复与力学稳定性是该领域的关键。

为了解决这一矛盾,引入多重动态作用或相分离结构成为有效的调控手段^[65]。Ma 等^[66]在聚二甲基硅氧烷中引入酰胺基团,构建了包含动态氢键与可逆共价键的双重网络。其中,氢键起到内部催化剂的作用,加速了低温下的网络重排,赋予材料在温和条件下的快速修复能力;而共价交联网络则保证了材料的高强度,避免了单纯物理修复材料模量低的问题。

利用相变材料与动态键的协同作用也是提升修复效率的重要策略。Wei 等^[67]将脂肪醇相变材料物理封装于含有动态二硫键的 PU 网络中。相变材料的结晶与熔融行为可以调控基体的链段运动能力,进而影响动态二硫键的交换动力学。研究表明,在修复过程中,相变诱导的体积膨胀有助于裂纹闭合,配合二硫键的动态交换,材料在多次损伤-修复循环后仍能保持 99% 的修复效率。这种设计巧妙利用了物理相变辅助化学交换的策略,在不牺牲机械强度的前提下实现了高效修复。

3.3 形状记忆领域

Vitrimer 的形状记忆行为通常涉及永久形状的重构与临时形状的固定^[68]。与传统形状记忆聚合物不同,Vitrimer 可以在高于 T_g 时通过键交换反应消除内应力,从而定义新的永久形状。这一过程的快慢直接受催化反应活化能的控制:高活化能意味着形状重构需要更高的温度或更长的时间,而低活化能则赋予材料快速的形状适应性。

对于半结晶型 Vitrimers,晶区的 T_m 与动态键的 T_g 之间的相对位置决定了记忆行为的模式。Ciardi 等^[69]研究了一种基于乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯的半结晶 Vitrimer。该材料利用晶区固定临时形状,而利用高温下的动态酯交换反应重塑永久形状。研究发现,通过调控交联密度与交换动力学,可以清晰地区分形状固定区间($T < T_m$)与形状重构区间($T > T_g$),实现了在不破坏网络完整性的前提下对复杂形状的永久记忆与擦除。

此外,通过引入具有特殊松弛行为的动态键,可以实现更为精细的形状控制。Xu 等^[70]在聚烯烃弹性体中引入硼酸酯键,构建了具有分级松弛特性的动态网络。由于硼酸酯键的交换反应对温度高度敏感(高活化能),材料表现出明显的温度依赖性松弛行为:在低温下,网络主要表现为弹性,用于固定形状;而在高温下,受热激发的快速键交换使得网络发

生拓扑重排,实现永久形状的重新编程。这种基于动力学分级的设计,使得 Vitrimer 能够在单一材料中实现稳健的形状记忆与灵活的塑性加工的统一。

4 总结与展望

本文系统探讨了催化作用在 Vitrimer 材料设计与应用中的核心地位。作为连接微观动态共价键交换与宏观流变行为的桥梁,催化体系的选择与设计直接决定了材料的拓扑结构重排速率、特征弛豫时间(τ_0)及活化能(E_a),进而主导了材料的再加工窗口与使用稳定性。

从催化方式来看,外部催化策略虽然能灵活调控黏弹性,但面临着相容性差及加工过程中催化剂老化、析出等问题,限制了材料的长期使用性能。内部官能团催化通过化学键合解决了相容性与稳定性难题,更适用于对均一性要求较高的电子封装与生物医用领域,但其催化活性在合成后难以动态调节。而新兴的无催化 Vitrimer 体系(如受阻尿素键、硼酸酯键等)避免了额外组分的引入,展现出优异的可预测性与循环稳定性,代表了绿色化学的重要发展方向。

尽管 Vitrimer 的研究已取得显著进展,但要实现其从实验室走向大规模工业化应用,未来仍需在以下几个方面进行探索。

(1) 高效、智能催化体系的开发:目前的催化剂多侧重于单一的加速交换功能。未来的研究应致力于开发具有温感的智能催化体系,即在加工温度下表现出极高的催化活性以降低黏度,而在使用温度下降低催化活性以确保优异的抗蠕变性能。此外,针对外部催化剂易析出的问题,开发与基体具有更高热力学相容性甚至能够参与网络协同增强的催化剂(如纳米填料催化剂),是解决材料结构缺陷的关键。

(2) 宏观流变行为的精准调控:理想的 Vitrimer 材料需要同时满足低温下的尺寸稳定性(高 T_g 或高蠕变抗性)与高温下的快速流动性(低黏度)。这要求材料具备较高的 E_a ,使黏度对温度变化高度敏感。未来的设计策略应更深入地利用动力学参数(E_a , τ_0)与热力学参数(T_g , T_m)之间的协同竞争关系,通过构建双重动态网络或多相结构,实现力学性能与加工性能的独立调控,以适应注塑、3D 打印等不同工业加工场景的需求。

(3) 面向高性能复合材料的功能化集成:目前的 Vitrimer 研究多集中于纯树脂基体。在实际应用中,如何利用动态键的交换特性解决复合材料(如碳纤维/玻纤增强复合材料)的界面结合与回收难题是重要方向。通过在纤维表面引入催化位点或动态基团,实现界面的动态愈合与按需重构,将为航空航天、汽车工业等领域提供新一代可循环的高性能结构材料。

综上所述,通过深入理解催化剂-微观动力学-宏观加工性能之间的构效关系,并结合高分子物理与化学的前沿设计, Vitrimer 材料有望在解决热固性塑料环境污染问题的同时,为智能材料与先进制造领域带来革命性的突破。

参考文献

- [1] CENCER M, et al. *Biomacromolecules*, 2015, 16(1):404–410.
- [2] ZHAO Y B, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(35):13 126–13 135.
- [3] MUGUDA S, et al. *Building Research & Information*, 2022, 50(5): 502–514.
- [4] REZAEI Z, et al. *Chemical Science*, 2025, 16(33):14 839–14 864.
- [5] 傅陈超,等. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2022, 49(5):1–12.
FU Chenchao, et al. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2022, 49(5):1–12.
- [6] BOWMAN C N, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(18):4 272–4 274.
- [7] FORTMAN D J, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(45). DOI:10.1002/app.44984.
- [8] PURWANTO N S, et al. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35 (43). DOI:10.1002/adfm.202507313.
- [9] ZHENG N, et al. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3):1 716–1 745.
- [10] 刘丽英,等. *高分子通报*, 2021, 34(6):114–121.
LIU Liying, et al. *Chinese Polymer Bulletin*, 2021, 34(6):114–121.
- [11] HE Z K, et al. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(35):4 789–4 800.
- [12] ZHANG X F, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411. DOI:10.1016/j.cej.2021.128467.
- [13] LI T Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9): 9 470–9 477.
- [14] SU K Z, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147646.
- [15] KLOXIN C J, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(6):2 643–2 653.
- [16] MONTARNAL D, et al. *Science*, 334(6058):965–968.
- [17] DENISSEN W, et al. *Chemical Science*, 2016, 7(1):30–38.
- [18] VAN ZEE N J, et al. *Progress in Polymer Science*, 2020, 104. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2020.101233.
- [19] AHMADI M, et al. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(23):10 249–10 271.
- [20] HU W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(30):4 827–4 836.
- [21] XU X W, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43 (13). DOI:10.1002/marc.202100777.
- [22] OBADIA M M, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(18):6 078–6 083.
- [23] JOURDAIN A, et al. *Macromolecules*, 2020, 53(6):1 884–1 900.
- [24] WINNE J M, et al. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(45):6 091–6 108.
- [25] CAPELOT M, et al. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(7):789–792.
- [26] HUBBARD A M, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4 (6):4 254–4 263.
- [27] DENISSEN W, et al. *Nature Communications*, 2017, 8. DOI: 10.1038/ncomms14857.
- [28] SELF J, et al. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(7):817–821.
- [29] ZHOU Y W, et al. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(1):136–144.

- [30] FANG M, et al. *Polymer*, 2023, 278. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126010.
- [31] BRONDI C, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2023, 224(22). DOI:10.1002/macp.202300273.
- [32] 卢晴雯. 催化剂 TBD 对环氧树脂 Vitrimers 微观结构与动力学的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2024.
LU Qingwen. The influence of catalyst TBD, on the microstructure and dynamics of epoxy vitrimer[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2024.
- [33] 刘贺晨,等. *电工技术学报*, 2023, 38(15):4 019–4 029.
LIU Hechen, et al. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2023, 38(15):4 019–4 029.
- [34] 冯世成,等. *东华大学学报(自然科学版)*, 2025, 51(3):102–110.
FENG Shicheng, et al. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2025, 51(3):102–110.
- [35] NIU X L, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(14):5 698–5 706.
- [36] ALTUNA F I, et al. *European Polymer Journal*, 2019, 113: 297–304.
- [37] DELAHAYE M, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38):15 277–15 287.
- [38] ZHANG H Y, et al. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(2):272–277.
- [39] LIU T, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40 (7). DOI:10.1002/marc.201800889.
- [40] 马慧茹,等. *林产化学与工业*, 2024, 44(6):64–72.
MA Huiru, et al. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2024, 44(6):64–72.
- [41] SANGALETTI D, et al. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 198. DOI:10.1016/j.resconrec.2023.107205.
- [42] WANG S, et al. *Green Chemistry*, 2021, 23(8):2 931–2 937.
- [43] HERNÁNDEZ A, et al. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(15): 7 487–7 503.
- [44] GAO Y C, et al. *Polymer Chemistry*, 2024, 15(9):884–895.
- [45] HUANG H F, et al. *PNAS*, 2024, 121(34). DOI: 10.1073/pnas.2404726121.
- [46] LI P Z, et al. *Green Chemistry*, 2022, 24(14):5 490–5 501.
- [47] DENISSEN W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25 (16):2 451–2 457.
- [48] GUERRE M, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(41):13 272–13 284.
- [49] SCHEUTZ G M, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(41):16 181–16 196.
- [50] TAPLAN C, et al. *Materials Horizons*, 2020, 7(1):104–110.
- [51] JIANG L, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(12): 3 261–3 268.
- [52] YANG Y X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (29):33 305–33 314.
- [53] FENIMORE L M, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(46):24 726–24 745.
- [54] YANG Y, et al. *Nature Communications*, 2019, 10. DOI:10.1038/s41467-019-11144-6.
- [55] KRISHNAN B P, et al. *Polymers*, 2022, 14(12). DOI: 10.3390/polym14122456.
- [56] SHI J X, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(1): 371–378.
- [57] PORATH L E, et al. *Macromolecules*, 2021, 54(10):4 782–4 791.
- [58] RÖTTGER M, et al. *Science*, 2017, 356(6333):62–65.
- [59] DEY I, et al. *ACS Sustainable Resource Management*, 2024, 1 (10):2 241–2 254.
- [60] CHEN J W, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(28):24 747–24 758.
- [61] KUKA E, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 229. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110967.
- [62] ROWE R K, et al. *Waste Management*, 2019, 100:18–27.
- [63] WHITE S R, et al. *Nature*, 2001, 409(6822):794–797.
- [64] DEBSHARMA T, et al. *Chemical Science*, 2025, 16(21): 9 337–9 347.
- [65] CHEN Y L, et al. *Nature Chemistry*, 2012, 4(6):467–472.
- [66] MA W B, et al. *Polymer*, 2023, 282. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126164.
- [67] WEI Z K, et al. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(7). DOI: 10.1002/adfm.202312019.
- [68] HU J W, et al. *Macromolecules*, 2024; acs. macromol. 4c01147. DOI:10.1021/acs.macromol.4c01147.
- [69] CIARDI D, et al. *Polymer*, 2024, 297. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126864.
- [70] XU Z, et al. *Nanoscale*, 2023, 15(11):5 458–5 468.