http://pmse.scu.edu.cn

Vitrimer 动态交联网络调控因素和定量分析概述

吴 鑫[1,2], 唐鋆磊[1], 赵秀丽[2], 陈 茂[2]

(1. 西南石油大学 化学化工学院,四川 成都 610500; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621900)

摘要:文中深入分析了 Vitrimer 材料的动态交联网络及其调控机制,从定性和定量角度深入剖析了其性能。Vitrimer 材料以其可逆共价键的特性,实现了超越传统热固性材料的自我修复和再加工能力,为材料科学领域带来了创新。进一步系统地探讨了影响材料性能的关键因素,涵盖了动态共价键的多样性、催化剂的作用、分子间相互作用、网络的完整性及分子链的长度等方面。通过引入 Maxwell 模型、Arrhenius 模型和先进的计算方法如 DFT,MD 和 MC 模拟,旨在精确预测 Vitrimer 材料的行为。特别地,进一步强调了机器学习在加速材料设计和性能优化中的潜力。最后,提出了未来研究方向,包括深化定量分析、整合机器学习技术、多功能集成和推动标准化生产,以期推动 Vitrimer 材料的科学认知和应用发展。

关键词:Vitrimer 材料;定量分析;模型分析;机器学习

中图分类号:TB34 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0171-09

热固性材料在固化后通常无法再次加工利用,这导致了资源的浪费和处理上的挑战。然而,Leibler 研究小组[1]引入的 Vitrimer 材料为这一问题提供了创新性的解决方案。与在第 1 次次加工过程中就会形成不可逆化学交联的传统热固性材料不同,Vitrimer 材料含有可逆共价键。在适当的外部刺激下,这些材料能够在不破坏交联网络结构的前提下,实现网络拓扑结构的动态重排,从而赋予了材料类似热塑性材料的可修复性和可再加工性[2]。Vitrimer 材料的这一特性与传统的解离型共价适应性网络(Dynamic covalent adaptive networks, DCANs)有所区别[3]。在 Vitrimer 材料中,动态共价键的断裂和重新形成是并行发生的,这一过程不依赖于外部刺激,即使在没有外部干预的情况下,材料也能维持其交联网络的稳定。这种内在的动态性使得 Vitrimer 材料在保持热固性材料力学和化学稳定性的同时,具备了热塑性材料的加工灵活性,为材料科学领域带来了突破性的进展。

近年来,科学界通过探索酯交换、二硫交换、乙烯基聚氨酯的转氨化等可交换动态共价键,成功合成了多种 Vitrimer 材料。这些材料以其独特的结构和性能优势著称,能够在一定条件下实现结构的自愈合和重塑,拓宽了其在材料科学领域的应用范围。Vitrimer 材料的黏弹性通常涉及 2 个关键的转变温度:玻璃化转变温度(T_g)和拓扑冻结转变温度(T_v)。T_g 是材料从玻璃态转变为橡胶态的临界温度,而 T_v 以上,材料的共价键交换速率变得足够快,拓扑网络可以发生重排,表现出类似液体的流动性[4]。

研究 Vitrimer 材料的动态性能对理解其自愈合能力和再加工性至关重要,直接影响材料的实际应用。深入理解这些动态过程,可以为设计具有特定性能的新型 Vitrimer 材料提供理论基础,并推动其在工业和生物医学等领域的应用。通过精确控制动态共价键的类型和反应条件,可以调节材料的黏弹

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0185
收稿日期: 2024-10-03
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52273097); NSAF 重点项目(U2330207); 中物院院长基金自超项目(YZJJZC2022002)
通讯联系人: 赵秀丽, 主要从事有机硅、聚氨酯、环氧等功能高分子材料设计与合成研究及其工程化研究, E-mail: zhaoxiuli@caep.cn;
陈茂, 主要从事新型动态交联高分子及其复合组件研究, E-mail: nkchenmao@caep.cn

性行为和转变温度。这些研究成果不仅丰富了对高分子物理化学的理解,也为开发具有特定性能的先进材料提供了可能性[5]。

本文详尽地分析了 Vitrimer 材料的动态交联网络及其性能调控的关键要素,涵盖了从动态共价键的类型和含量到催化剂种类、分子链长度等多维度因素。文章不仅阐释了 Maxwell 和 Arrhenius 等经典模型在描述 Vitrimer 性能中的应用,还介绍了先进的计算模拟技术,如密度泛函理论(DFT)、分子动力学(MD)和混合 MD-蒙特卡罗模拟(MC),机器学习(ML)这些技术对于深入揭示材料的动态特性至关重要。展望未来,文章强调了量化研究的深化、机器学习技术的融合、多功能集成的实现以及标准化生产的推进,旨在推动 Vitrimer 材料的科学认知和实际应用向更深层次发展。

1 Vitrimer 材料动态性能的影响因素分析

1.1 定性影响因素分析

1.1.1 *动态共价键的种类*:Vitrimer 材料在学术界引起广泛关注后,为适应多样化的实际应用需求,越来越多基于不同动态键的 Vitrimer 材料被研发出来:①经典的酯交换反应的环氧 Vitrimer,因其在高温环境(120~200 ℃)的加工和应用能力而受到关注。②碳酸酯交换反应的 Vitrimer 材料,更高的温度范围内(200 ℃以上)展现出卓越的耐久性。③亚胺交换反应的 Vitrimer 材料,在温和条件下(如 80 ℃)具有自我修复能力,适用于柔性电子和软体机器人。④氨基甲酸酯交换反应的 Vitrimer 材料,在 100~150 ℃性能良好,常用于涂料和黏合剂。⑤二硫键交换反应的 Vitrimer 材料,以自修复能力著称,提高材料耐用性。⑥烷基交换反应的 Vitrimer 材料,具有高弹性和低温修复能力,适合需要快速修复的应用。基于不同动态键的 Vitrimer 材料,因其特定的化学反应机制和操作温度范围,表现出多样的动态性能和应力松弛行为。通过精心设计动态化学键,可以定制 Vitrimer 材料的动态性能、温度耐受性、自修复能力和可回收性,推动材料科学的进步与创新[6~11]。

1.1.2 *动态共价键的含量*:动态键的含量是决定 Vitrimer 材料动态性能的关键因素之一。精确调控动态键的含量,可以有效地管理和预测材料的键交换行为及应力松弛特性。Taketo 等[12]通过系统改变网络中酯键(动态共价键)的比例,同时维持交联密度、羟基(OH)基团比例和催化剂浓度恒定,对材料的松弛行为进行了深入分析。该研究设计了一系列具有不同酯键比例的 Vitrimer 材料网络,通过调整含酯键的硫醇单体与不含酯键的硫醇单体之间的摩尔比来实现。利用应力松弛实验,探究了酯键比例与 Vitrimer 材料的键交换动力学之间的关系。实验数据揭示了 1 个关键的发现:酯键比例与松弛时间(τ)之间存在反比关系。这意味着,随着动态共价键含量的增加,Vitrimer 材料展现出更优的动态性能,这为通过化学设计动态共价键含量优化材料的动态特性提供了科学依据。

1.1.3 *化学计量比*:研究人员在合成 PBT Vitrimers 时研究了化学计量比对 Vitrimer 网络的影响,具体来说,甘油交联剂的含量直接影响了材料的交联密度和橡胶态模量。增加甘油含量,在催化剂浓度恒定的情况下,可调节材料从固态到液态的转变。同时,甘油与 Zn(II)催化剂的摩尔比($r=X_{Zn}/X_{gly}$)是调控网络动态响应的关键,其中 X_{Zn} 和 X_{gly} 分别代表 Zn(II)催化剂和甘油的摩尔分数。r 值的增加意味着更高的催化剂浓度,这会减少网络的应力松弛时间,加快动态交换反应,从而提升材料的自愈合和加工性能。通过精细调控比率,可以实现对 PBT Vitrimers 网络结构的定制,以及通过优化化学计量比来增强材料的稳定性和耐久性[13]。

1.1.4 *催化剂的种类及含量*:通过精细调控催化剂的种类和含量,可显著改变 Vitrimer 材料的动态性能,从而拓展其应用范围及基础研究的深度。Capelot 等[4]在 2012 年的研究表明,通过调整催化剂的种类和浓度,可以定制化 Vitrimer 材料的键交换特性。研究中考察了三苯基膦(PPh3)、三氮杂双环癸烯(TBD)和锌醋酸盐($Zn(OAc)_2$)这 3 种催化剂对酯交换反应速率的影响。结果表明,不同催化机制的有机和无机催化剂导致了不同的流变特性和松弛时间。此外,通过合成具有不同催化剂摩尔浓度(1%,5%和 10%)的网络,研究者发现,随着催化剂含量的增加,材料的松弛时间缩短,动态性能提升,且拓扑冻结转变温度向较低温度方向移动。这揭示了通过催化剂调控交换反应速率的潜力,进而实现

了 Vitrimer 材料在特定温度范围内自愈合和再加工性能的设计,极大地增强了材料的实用性和科学研究的价值。

1.1.5 邻位基团效应:在化学反应的背景下,动态性能的精确调控可以通过分子内邻位基团效应的利用来实现。以基于酯交换反应的 Vitrimer 材料体系为例,Russell 等[14]在 2019 年报道了一种新型的 Vitrimer 材料合成方法。该方法采用光引发剂触发的硫醇–烯点击化学,通过引入肟酯键来替代传统的酯键,构建了 Vitrimer 材料网络。肟基的氮原子与邻近的酯基羰基氧原子相互作用,增强了肟羟基的质子离去能力,从而在较低温度促进了酯键的交换反应,无需额外的催化剂。这种设计显著降低了键交换反应的活化能,并加速了 Vitrimer 材料网络的拓扑重排。2023 年,Zoriana 等[15]通过调整硼酸酯键的邻位取代基团,成功地调节了 Vitrimer 材料的力学性能和可回收性。当使用吸电子基团如氟(—F)或氯(—Cl)作为取代基时,苯硼上的电荷传输促进了偶极子的形成,降低了硼酸酯键的结合强度。相反,当使用供电子基团如甲氧基(—OCH_3)时,电子向硼原子的迁移增强,导致形成了较为不稳定的硼酸酯键。这种分子设计策略为 Vitrimer 材料的功能性和可调性提供了新的途径。

1.1.6 网络缺陷度的影响:网络缺陷度,即网络结构的不完整性,对 Vitrimer 材料的应力松弛和蠕变性能具有显著影响。以往研究多集中于无缺陷 Vitrimer 材料的设计,导致对网络缺陷如何影响 Vitrimer 材料动态性能的认识相对有限。Inaba 等[16]在维持键交换单元(如酯键和羟基)总量不变的条件下,通过设计具有不同网络缺陷比例的 Vitrimer 材料,探究了网络缺陷对材料高温应力松弛和蠕变行为的影响。这些性能对于材料的加工性和长期稳定性极为关键。研究发现,随着网络缺陷度的增加,拓扑冻结转化温度降低,表明网络缺陷降低了键交换反应的激活温度。应力松弛测试结果表明,具有较高缺陷度的样品展现出更快的松弛速率,与蠕变测试结果相一致。这些发现说明,通过调节 Vitrimer 材料的网络缺陷度,可以有效地调整其动态性能,为材料设计和实际应用提供了新的视角。

1.1.7 分子链长:分子链长度是聚合物的基本特性之一,对其网络结构及综合物理化学性能具有显著影响,决定了其在实际应用中的适应性。聚合物的网状结构主要通过链上或末端基团的交联来实现。在保持交联点数量不变的情况下,增加分子链长度会导致交联单元之间的空间距离增大。随着分子链长度的增加,其在空间中的运动范围扩大,增加了与其他分子链相遇和缠绕的概率。Fetters 等[17]通过模型和实验数据确立了分子链尺寸与聚合物黏弹性参数之间的定量关系。Zhang 等[18]进一步探讨了分子链长度对动态互穿网络(IPN)的影响,发现分子链长度的增加能提高有效交联点的数量,增强材料的强度和弹性模量,从而提升抗形变能力。在动态力学热分析(DMA)中,较长链的聚合物在高温条件下表现出较高的储能模量和较低的损耗模量,与材料的黏弹性密切相关。此外,较短的分子链有利于 IPN 材料链段的快速运动和动态键的交换,能提高聚合物网络的自愈合能力。

1.1.8 共聚物的相对分子质量:基于二氧杂硼烷交换反应的 Vitrimer 材料为塑料回收提供了一种创新途径[19]。该方法通过引入二氧杂硼环添加剂,能够将具有 C—C 骨架的商用聚合物转化为 Vitrimer 材料。研究者通过自由基共聚合成技术,合成了带有二氧杂硼烷侧基的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚苯乙烯(PS)共聚物。通过不同相对分子质量的 PMMA 单体和 PS 前体来制备 Vitrimer 材料并进行测试。研究发现,相对分子质量较低的共聚物在加热时黏度降低,测量不同时间的蠕变恢复行为确定松弛时间缩短。Raymond 等[20]合成了聚硫醚基 Vitrimer 材料,研究表明,减少二胺的相对分子质量,可以增加材料的交联密度,从而提高其玻璃化转变温度,延长松弛时间。这表明,通过对网络的物理性质进行调节,可以有效控制玻璃体的弛豫特性。

1.2 定量影响因素分析

1.2.1 永久交联点的比例:Vitrimer 材料在持续应力或高温条件下,分子链的滑移和重排导致蠕变现象,这限制了其在弹性体中的广泛应用。针对此问题,Li 等[21]通过精确调控永久交联点的摩尔比例,成功在不损害材料再加工性的前提下,显著增强了

Vitrimer 材料的抗蠕变性能。定量计算部分基于 Flory-Stockmayer(F-S)凝胶化理论,用以预测永久交联的网络点。需要强调的是,永久网络形成的概率 α_p 需小于动态网络概率 α_c(式(1)),才能保证网络完全重加工,进一步得到完全转化和化学计量平衡的简化表达式(式(2)),用以预测永久交联点的临界分数。根据 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)拉伸指数衰减模型,评估不同交联点比例下应力松弛的关系(式(3))。

$$\alpha_p=\frac{rp^2\rho S_B^2(k+1)/k}{1-rp^2(1-\rho)S_B^2(k+1)/k}<\alpha_c=\frac{1}{f-1} \tag{1}$$

$$\frac{\rho\dfrac{k}{k+1}}{1-(1-\rho)\dfrac{k}{k+1}}<\frac{1}{f-1} \tag{2}$$

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}=\frac{\sigma_{perm}}{\sigma_0}+\left(1-\frac{\sigma_{perm}}{\sigma_0}\right)\exp\{-(t/t^*)^\beta\} \tag{3}$$

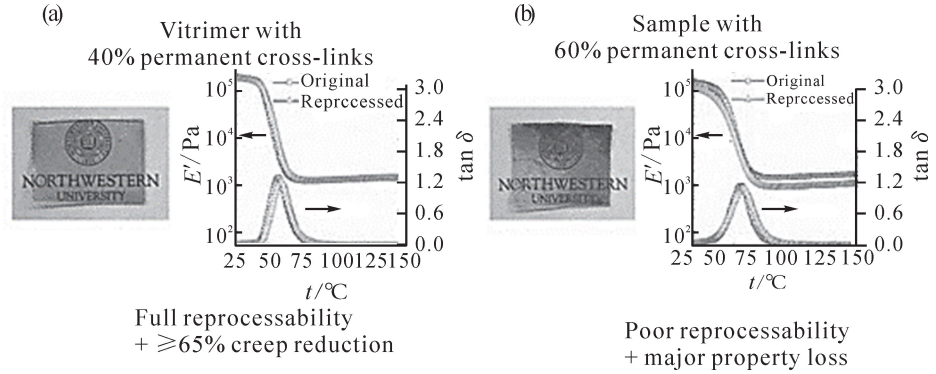


Fig. 1 Comparison of samples with different permanent cross-linking points[21]

1.2.2 交联点的分支数:交联点的分支数(f)是影响 Vitrimer 材料热性能和力学性能的关键参数。通过调节 f,可以对 Vitrimer 材料的动态性能进行精确调控。Taketo 等[22]在 2022 年的研究中,通过硫醇-环氧点击反应合成了基于酯交换机制的 Vitrimer 材料,展示了如何通过改变硫醇分子的官能度(三、四、六官能团的硫醇分子,分别编码为 3-SH,4-SH 和 6-SH)来制备不同分支数的 Vitrimer 材料网络。该研究利用温度梯度蠕变和应力松弛测试,深入探讨了分支数对 Vitrimer 材料键交换属性的影响,并基于实验数据,结合 Arrhenius 方程和 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)函数,建立了 f 与活化能(E_a)和平均松弛时间之间的经验关系(式(4)和(5))。这些关系通过方程形式表达,涉及拟合参数 m, A, n, B,为理解和预测材料的力学行为提供了理论基础,对 Vitrimer 材料的设计和应用具有重要的指导意义。

$$E_a=-m\times\frac{1}{f}+A \tag{4}$$

$$\ln\langle\tau\rangle=-n\times\frac{1}{f}+B \tag{5}$$

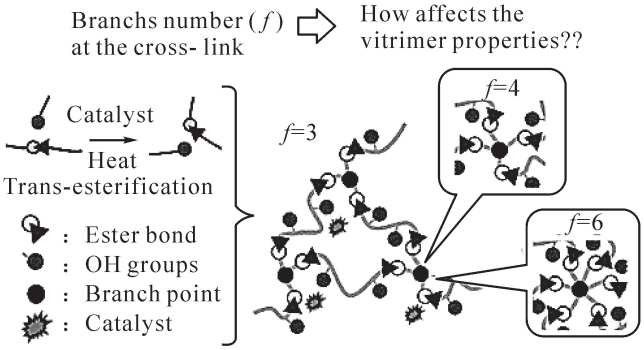


Fig. 2 Schematic representation of the number of branches (f) of a controllable crosslinking point[22]

1.2.3 可交换动态键密度:聚酯基材料是 Vitrimer 材料领域中的经典示例,常被用于研究 Vitrimer 材料动态性能的影响因素。2021 年,Chen 等[23]合成了一系列不同酯键密度(υ)的 Vitrimer 材料,发现随着酯键密度的增加,材料的应力松弛速率加快,表明其动态性能得到改善。进一步的分析表明,活化能和阿伦尼乌斯前因子(τ_0)这 2 个关键参数与酯键密度之间存在线性关系。研究者建立了 2 个线性模型(分别表示为式(6)和式(7)),并结合阿伦尼乌斯方

程,推导出了松弛时间与动态键密度之间的定量关系(式(8))。这一研究结果揭示了通过调节聚酯基 Vitrimer 材料动态键密度来控制其动态性能的可能性,为开发满足特定应用需求的高性能新型材料提供了理论基础。此外,该模型不仅加深了对材料动态性能的理解,还可用于计算机模拟,辅助研究优化材料设计和加工工艺。这些发现对于材料科学领域具有重要的科学意义和应用价值。

$$E_a = a_1 + b_1 \upsilon \tag{6}$$

$$\ln(\tau_0) = a_2 + b_2 \upsilon \tag{7}$$

$$\ln(\tau) = k_1 + k_2 \upsilon \tag{8}$$

2　Vitrimer 材料黏弹性的经典模型与理论分析

描述 Vitrimer 动态性能通常用应力松弛行为来解释,Vitrimer 材料通过键交换反应和网络重排的动态过程,释放加载在材料上的变形应力,从而实现应力松弛。为了更好地理解 Vitrimer 材料的应力松弛行为,可以借助一些经典的模型进行分析。

2.1　Maxwell 模型

Maxwell 模型是一种经典的线性黏弹性模型,由胡克弹簧(代表弹性元件)和牛顿阻力器(代表黏性元件)串联组成。这个模型能够模拟材料在施加小振幅振荡形变时的应力松弛行为,从而帮助研究人员更准确地描述和预测材料在不同松弛时间的黏弹性特征。在式(9)中,σ 表示当前应力,σ_0 表示初始应力,t 表示时间,τ 表示特征松弛时间。特征松弛时间是评判材料应力松弛运动快慢的重要参数,它指的是将材料的应力降低到初始应力的 1/e(约 36.8%)所消耗的时间。通过 Maxwell 模型,可以模拟 Vitrimers 材料在小变形下的黏弹性响应,这对于理解材料的动态力学行为至关重要。在实际应用中,Maxwell 模型的参数,如松弛时间和弹性模量,可以通过松弛实验或动态力学热分析(DMA)实验来确定[24]。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{9}$$

2.2　Arrhenius 模型

需要关注的是,Vitrimer 材料的松弛弛豫时间与剪切流变试验温度的关系符合 Arrhenius(式(10)),其中 τ_0 是无限高的温度下的理论松弛时间,E_a 是活化能,R 是气体常数,T 是绝对温度[25]。具体而言,Vitrimer 材料的动态键断裂和重组速率随着温度的升高而加快,这是因为温度升高增加了分子的热运动,从而促进了动态拓扑网络的重排。这种重排的加快导致材料释放变形应力的时间缩短,松弛时间相应变短[26]。Arrhenius 方程说明松弛时间依赖于温度,并且可以用来预测在不同温度时 Vitrimer 材料的黏弹性行为。通过控制温度和特征时间的关系,Arrhenius 模型有助于优化自修复系统和形状记忆材料的性能,使其适应不同的应用需求[27]。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{10}$$

3　Vitrimer 材料的常用计算模拟方法概述

3.1　密度泛函理论(DFT)

DFT(Density functional theory)是一种用于模拟材料和分子体系中电子结构的计算方法。近年来,DFT 在 Vitrimer 材料的开发中得到了广泛应用,用于分析和设计材料的构效关系,从而优化实验条件并预测材料的行为。DFT 通过电子密度而非波函数来确定量子系统的基态特性。2021 年,Shusil 等[28]采用 DFT 模拟了酯交换反应体系,并计算了不同催化剂的催化效率,这为理解酯交换反应的机制提供了重要的理论基础。2024 年,Islam 等[29]结合 DFT 和实验研究,深入探究了硅氧烷体系的催化机制。DFT 不仅可以提供材料电子密度的深入理解,解释共价键的断裂和形成过程,还可以预测热力学和动力学性质。例如,DFT 能够分析化学反应的过渡态,从而揭示反应机制和化学转化的能量学。尽管 DFT 计算在模拟材料在不同工作条件下的动力学特性方面存在局限性,但它仍然是一个在原子层面上识别基本过程和反应途径、优化化学反应条件的重要工具。

3.2　分子动力学(MD)

MD(Molecular dynamics simulation)模拟是一种基于原子和分子水平的计算化学方法,用于深入理解复杂系统的动态行为和性质,广泛应用于经典多体系动力学研究[30]。它依赖经典力学原理,通过牛顿运动方程的数值解追踪分子体系中原子和分子的

运动轨迹。在研究 Vitrimer 材料时,MD 模拟可以揭示材料在原子尺度上的动态行为,如流变行为和自愈合性质。在 MD 计算中,势能的获取至关重要,因为它决定了原子相互作用的计算方式。虽然从头算分子动力学(AIMD)能够准确描述电子结构和能量特性,但它无法处理大规模的 Vitrimer 材料聚合物系统。经典分子动力学(CMD)由于其较为简单的数学函数,能够以较低的计算成本处理更大的系统,并且与粗粒度模型相结合时,可以将一组原子视为一个粒子,进一步扩大可模拟的系统规模[31, 32]。尽管存在众多经典力场适用于聚合物体系,其普适性和准确性难以兼顾。随着研究的进展,机器学习分子动力学(MLMD)在计算成本和准确性之间提供了平衡,能够准确描述原子间的相互作用[33]。

3.3 混合分子动力学(MD)-蒙特卡罗模拟(MC)

蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)方法是一种基于随机抽样的概率统计技术,类似于赌博游戏中的随机性,通过对不确定结果进行概率估计来模拟复杂系统或过程的运动,尤其适用于存在多个变量和大量不确定性的情况[34]。MC 方法的准确性高度依赖于随机数生成器的质量,其中样本量的不足会导致结果的不准确性。MC 模拟主要关注系统在热力学平衡状态下的统计特性,但不涉及系统随时间变化的动态过程。这一方面的缺陷是分子动力学(MD)方法可以弥补的,因为 MD 模拟提供了关于系统动态轨迹的信息,这是 MC 无法提供的[35]。混合 MD-MC 算法将 MD 的精确动力学信息与 MC 的高效随机性相结合,充分利用了 2 种方法的优点,从而提升了模拟的效率和准确性[36]。混合方法在研究 Vitrimer 材料的物理化学性质时表现尤为出色,能够有效地模拟和分析如玻璃化转变和网络拓扑结构变化等复杂现象。然而,这种混合模拟方法也有其局限性,因为它将 2 种计算模拟技术结合在一起,必然需要消耗更多的计算资源和时间,这使得其实施过程相对复杂。

4 机器学习在 Vitrimer 材料研究中的应用

4.1 机器学习的优势及应用

在材料科学领域,传统的构效关系研究方法涉及对 1 组聚合物的实验合成和模拟分析,以揭示其性质。这种方法不仅耗时,而且需要大量的化学试剂,同时材料性能的优化过程也是缓慢和低效的。此外,分子动力学(MD)和其他计算辅助手段虽然能够提供辅助,但其成本高昂,且搜索空间受限于 $10^3 \sim 10^5$ 的组合顺序[37]。相比之下,机器学习(ML)技术以其高效的数据处理能力,显著减少了实验时间和成本。ML 模型能够迅速分析大规模数据集,加速新材料的发现过程。通过虚拟筛选,ML 模型能够预测大量候选材料的性能,并为实验设计提供指导。更重要的是,ML 模型能够整合从原子到宏观级别的多尺度数据,为材料性能提供全面的理解和预测。一旦建立,ML 模型不仅具有高度的泛化能力,能够对新材料进行准确的性能预测,而且能够辅助实验人员做出更加科学的决策。结合自动化实验平台,ML 模型能够实现从材料设计到实验执行的全自动化流程,进一步提高研究的效率和精确度。

4.2 机器学习在聚合物领域的构建方法

聚合物的 ML 辅助设计是一个系统化的工作流程,包括以下关键步骤。首先,构建高质量的数据库,通过文献、公共数据库、理论计算和计算机模拟等途径收集聚合物的结构-属性数据;其次,使用数字化方法如 SMILES 字符串、分子指纹和分子图谱等方式表示聚合物结构;接着,从主要表示中提取有意义的特征,如相对分子质量、电荷分布等描述符,以用于训练 ML 预测模型;然后,建立高分子材料性能预测模型,选择合适的算法并优化模型,包括高斯过程回归(GPR)、神经网络、决策树等;处理稀疏和低质量数据时,应用迁移学习、多任务学习等高级算法,提高模型的泛化能力;生成虚拟聚合物候选物,并通过 ML 模型进行高通量筛选;随后,通过计算机模拟和实验验证 ML 模型的预测准确性;最后,应用贝叶斯优化(BO)进行多目标优化,实现材料性能的最佳平衡,并利用反向设计算法发现满足多目标性能的新型聚合物材料。

4.3 机器学习驱动的 Vitrimer 材料设计与优化

在 Vitrimer 材料的研究中,机器学习(ML)技术在材料设计与优化方面具有重要的指导意义。研究人员能够通过逆向设计方法,旨在实现特定的理想玻璃化转变温度[38]。通常,Vitrimer 材料展现出拓扑冻结温度高于玻璃化转变温度的特性,因此,研究

人员针对 T_g 设计了 Vitrimer 材料,并建立了第 1 个包含玻璃化数据集的在线数据库 ZINC153。通过高通量分子动力学(MD)模拟,研究人员对数据库中的 8424 个化合物的 T_g 进行了计算分析。此外,与以往使用字符串、分子指纹或图形来表示 ML 模型中的分子和单体的方法不同,研究采用了图变分自动编码器(Graph variational autoencoder, GVAE)技术。这种技术允许研究者对多组分 Vitrimer 材料进行单独的图表示,并在连续的潜在空间中进行操作,从而为材料的多维特性分析和优化提供了新的视角。研究人员首次应用机器学习(ML)技术,包括监督学习和无监督学习方法,设计了新型的热稳定形状记忆玻璃体(Thermally Robust shape memory vitrimer 材料,简称 TRSMVs)。这一设计旨在解决材料在高温下保持稳定性(即高玻璃化转变温度)与实现形状记忆效应(即高修复效率)之间的矛盾。高 T_g 玻璃体因其优越的强度和耐极端环境(如外太空)而被广泛关注,这类性能优异的材料被定义为 TRSMVs[39]。

在缺乏开放数据的 Vitrimer 材料和形状记忆聚合物(SMP)数据库的情况下,研究人员通过参考文献手动收集了数据,并创建了 3 个不同的数据库。为了实现对 TRSMVs 材料的精准筛选,开发了一套新的虚拟筛选标准,采用了多种机器学习模型来预测玻璃化转变温度、修复效率和橡胶模量,并通过实验验证了这些预测结果。基于性能最佳的 ML 模型,研究团队筛选出 4 种新型 TRSMVs 材料,这些材料均展现了高 T_g、高修复效率和卓越的形状记忆效应。其中一种 TRSMV 表现出 233.5 ℃的 T_g、84.1% 的修复效率和 33 MPa 的恢复应力,验证了机器学习在智能聚合物设计中的变革性潜力。通过这些方法,研究人员可以更高效地探索材料的性能空间,加速新型高性能 Vitrimer 材料的开发。

4.4　机器学习在 Vitrimer 材料中的挑战

机器学习在材料设计与发现领域的应用日益凸显,同时也面临诸多挑战。首先,数据质量与数量是关键,尤其是在新型聚合物研究中,数据匮乏会制约模型训练与预测精度。其次,有效表示材料的结构与性质是一大难题,尤其是聚合物这类具有多尺度结构特性的材料。此外,机器学习模型的可解释性不足,尤其深度学习模型,而这在材料科学中对理解物理化学原理至关重要。计算成本高也是一个问题,可能导致资源有限环境下模型应用受限。机器学习型需具备良好泛化能力,但过度依赖训练数据可能降低新数据预测准确性。模型的选择、优化及实验数据的有效整合也是挑战。同时,为应对新材料科学问题,需要发展新的机器学习算法,并配套易用的软件工具。最后,伦理与安全问题不容忽视,必须确保技术发展对社会与环境的影响可控。克服这些挑战需要跨学科协作、算法创新、提升计算资源及深化对机器学习原理的理解[40]。

5　结语与展望

本文论述了 Vitrimer 动态交联网络性能调控的关键因素,揭示了该材料独特的可逆共价键特性,以及在适当外部条件下表现出的热塑性材料般的可修复性和可再加工性。分析了定性与定量 2 种调控方式,其中包括动态共价键种类、反应条件、催化剂、分子链长度等多种变量,以及永久交联点比例、动态键密度等定量参数。文章还介绍了用于描述 Vitrimer 性能的经典模型,如 Maxwel 模型、Arrhenius 模型等,以及计算模拟方法,包括密度泛函理论、分子动力学、混合 MD-蒙特卡罗模拟等,这些方法有助于深入理解材料的动态行为和性质。最后,文章强调了机器学习在 Vitrimer 材料研究中的应用,尤其是在材料设计与优化方面。

对 Vitrimer 材料的量化研究还处在初级阶段,当前机器学习的应用主要集中于探究结构组成与该材料的基本性能之间的构效关联性。然而,在动态性能方面,Vitrimer 材料的不同组分与其动态性能参数,如关键参数活化能和阿伦尼乌兹预因子之间的联系,仍然缺少深度的数据预测及分析工作。因此,期望未来的 Vitrimer 材料研究能够更加积极地采用包括机器学习在内的先进科技手段,以提高计算效率、发展新型动态共价键、革新加工工艺以顺应材料特性并探寻实现多功能集成的可能性以及标准化与大规模生产的路径,进而推动 Vitrimer 材料的广泛实际应用。

参考文献:

[1] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al*. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science,

2011, 334: 965-968.

[2] Self J, Dolinski N, Zayas M, *et al*. Brønsted-acid-catalyzed exchange in polyester dynamic covalent networks[J]. ACS Macro Letters, 2018, 7: 817-821.

[3] Mei B, Evans C, Schweizer K. Self-consistent theory for structural relaxation, dynamic bond exchange times, and the glass transition in polymeric vitrimers[J]. Macromolecules, 2024, 57: 3242-3257.

[4] Capelot M, Unterlass M, Tournilhac F, *et al*. Catalytic control of the vitrimer glass transition[J]. ACS Macro Letters, 2012, 1: 789-792.

[5] Hajj R, Duval A, Dhers S, *et al*. Network design to control polyimine vitrimer properties: physical versus chemical approach [J]. Macromolecules, 2020, 53: 3796-3805.

[6] Brondi C, Marotta A, Filippone G, *et al*. Curing behavior of reprocessable epoxy vitrimers: thermal analysis and kinetics modeling[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, 224: 2300273-2300280.

[7] Ma J, Porath L, Haque M, *et al*. Ultra-thin self-healing vitrimer coatings for durable hydrophobicity[J]. Nature communications, 2021, 12: 5210-5214.

[8] Wang X, Zhang L, He S, *et al*. Dynamic imine exchange reactions for facile synthesis of imine-linked covalent organic frameworks[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35: 10070-10077.

[9] Liu J, Jin J, Conka R, *et al*. The dynamic interplay of cross-linking and exchange reaction probabilities during vitrimer synthesis: a monte carlo approach[J]. Macromolecules, 2024, 57: 6927-6940.

[10] Zheng J, Png Z, Ng S, *et al*. Vitrimers: current research trends and their emerging applications[J]. Materials Today, England), 2021, 51: 586-625.

[11] Denissen W, Winne J, Du P F. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity[J]. Chemical Science, 2016, 7: 30-38.

[12] Isogai T, Hayashi M. A simple design of a vitrimer network with various fractions of bond exchangeable units for revisiting the Arrhenius dependence of relaxation properties[J]. Polymer chemistry, 2024, 15: 269-275.

[13] Zhou Y, Groote R, Goossens J, *et al*. Tuning PBT vitrimer properties by controlling the dynamics of the adaptable network [J]. Polymer Chemistry, 2019, 10: 136-144.

[14] He C, Shi S, Wang D, *et al*. Poly(oxime-ester) vitrimers with catalyst-free bond exchange[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141: 13753-13757.

[15] Demchuk Z, Zhao X, Shen Z, *et al*. Tuning the mechanical and dynamic properties of elastic vitrimers by tailoring the substituents of boronic ester[J]. ACS Materials Au, 2024, 4: 185-194.

[16] Inaba T, Hayashi M. A design of transesterification vitrimers with variable fractions of network defects and the creep characteristics[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2024, 225: 2400037-2400041.

[17] Fetters L, Lohse D, Richter D, *et al*. Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties[J]. Macromolecules, 1994, 27: 4639-4647.

[18] Zhang B, Ke J, Vakil J, *et al*. Dual-dynamic interpenetrated networks tuned through macromolecular architecture[J]. Polymer Chemistry, 2019, 1: 629-634.

[19] Rottger M, Domenech T, Van D W R, *et al*. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis[J]. Science, 2017, 356: 62-65.

[20] Hajj R, Duval A, Dhers S, *et al*. Network design to control polyimine vitrimer properties: physical versus chemical approach [J]. Macromolecules, 2020, 53: 3796-3805.

[21] Li L, Chen X, Jin K, *et al*. Vitrimers designed both to strongly suppress creep and to recover original cross-link density after reprocessing: quantitative theory and experiments[J]. Macromolecules, 2018, 51: 5537-5546.

[22] Isogai T, Hayashi M. Critical effects of branch numbers at the cross-link point on the relaxation behaviors of transesterification vitrimers[J]. Macromolecules, 2022, 55: 6661-6670.

[23] Chen M, Si H, Zhang H, *et al*. The crucial role in controlling the dynamic properties of polyester-based epoxy vitrimers: the density of exchangeable ester bonds (υ)[J]. Macromolecules, 2021, 54: 10110-10117.

[24] Jalocha D, Constantinescu A, Neviere R. Revisiting the identification of generalized Maxwell models from experimental results[J]. International Journal of Solids and Structures, 2015, 67: 169-181.

[25] Yu K, Taynton P, Zhang W, *et al*. Influence of stoichiometry on the glass transition and bond exchange reactions in epoxy thermoset polymers[J]. RSC Advances, 2014, 4: 48682-48690.

[26] Krishnan B, Saalwaechter K, Adjedje V, *et al*. Design, synthesis and characterization of vitrimers with low topology freezing transition temperature[J]. Polymers, 2022, 14: 2456-2459.

[27] Meng F, Saed M, Terentjev E. Rheology of vitrimers[J]. Nature Communications, 2022, 13: 5753-5757.

[28] Bhusal S, Oh C, Kang Y, *et al*. Transesterification in vitrimer polymers using bifunctional catalysts: modeled with solution-phase experimental rates and theoretical analysis of efficiency and mechanisms[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2021, 125: 2411-2424.

[29] Islam M, Kedziora G, Lee J, *et al*. Efficiency and mechanism of

catalytic siloxane exchange in vitrimer polymers: modeling and density functional theory investigations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2024, 128: 5627-5636.

[30] Tuckerman M, Martyna G. Understanding modern molecular dynamics: techniques and applications[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104: 159-178.

[31] Gartner T, Jayaraman A. Modeling and simulations of polymers: a roadmap[J]. Macromolecules, 2019, 52: 755-786.

[32] Smallenburg F, Leibler L, Sciortino F. Patchy particle model for vitrimers[J]. Physical Review Letters, 2013, 111: 188002-188007.

[33] Yoo P, Sakano M, Desai S, *et al*. Neural network reactive force field for C, H, N, and O systems[J]. NPJ Computational Materials, 2021, 7: 1-10.

[34] Toropova A, Toropov A. Application of the Monte Carlo method for the prediction of behavior of peptides[J]. Current Protein & Peptide Science, 2019, 20: 1151-1157.

[35] Suh D, Radak B, Chipot C, *et al*. Enhanced configurational sampling with hybrid non-equilibrium molecular dynamics-Monte Carlo propagator[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 148: 14101-14107.

[36] Wu J, Li S, Liu H, *et al*. Dynamics and reaction kinetics of coarse-grained bulk vitrimers: a molecular dynamics study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21: 13258-13267.

[37] Kranenburg J, Tweedie C, Van V K, *et al*. Challenges and progress in high-throughput screening of polymer mechanical properties by indentation[J]. Advanced Materials, 2009, 21: 3551-3561.

[38] Zheng Y, Thakolkaran P, Biswal A, *et al*. AI-guided inverse design and discovery of recyclable vitrimeric polymers[J]. Advanced Science, 2025, 12: 2411385-2411389.

[39] Yan C, Feng X, Konlan J, *et al*. Overcoming the barrier: designing novel thermally robust shape memory vitrimers by establishing a new machine learning framework[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25: 30049-30065.

[40] Choudhary K, Decost B, Chen C, *et al*. Recent advances and applications of deep learning methods in materials science[J]. Computational Materials, 2022, 8: 59-64.

Overview of Dynamic Crosslinking Network Regulation and Quantitative Analysis in Vitrimers

Xin Wu[1,2], Yunlei Tang[1], Xiuli Zhao[2], Mao Chen[2]

(*1. School of Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;*
2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: This article provided an in-depth analysis of the dynamic crosslinking network of vitrimer materials and their regulatory mechanisms, dissecting their properties from both qualitative and quantitative perspectives. Vitrimer materials, characterized by their reversible covalent bonds, achieve self-healing and reprocessing capabilities beyond those of traditional thermosetting materials, bringing innovation to the field of materials science. This study systematically discussed the key factors affecting material properties, including the diversity of dynamic covalent bonds, the role of catalysts, intermolecular interactions, network integrity, and the length of molecular chains. By introducing Maxwell, Arrhenius models, and advanced computational methods such as density functional theory (DFT), molecular dynamics simulation (MD), and Monte Carlo simulations (MC), this research aimed to accurately predict the behavior of vitrimer materials. This article particularly emphasized the potential of machine learning in accelerating material design and performance optimization. Finally, future research directions were proposed, including deepening quantitative analysis, integrating machine learning techniques, multifunction integration, and promoting standardized production, in order to advance the scientific understanding and application development of vitrimer materials.

Keywords: vitrimer; quantitative research; model analysis; machine learning