http://pmse.scu.edu.cn

高分子材料中的牺牲键研究进展

张 坤, 陈 洁, 聂小安, 黄立新, 王义刚

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所 江苏省生物质能源与材料重点实验室 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心, 江苏 南京 210042)

摘要:传统高分子材料普遍面临刚性与韧性的内在矛盾以及功能单一的局限。受生物材料启发,牺牲键策略通过引入可逆断裂的动态键作为能量耗散单元,成为突破该瓶颈、构筑先进高分子材料的关键方法。文中系统综述了共价键、氢键、配位键和离子键等牺牲键在高分子材料中的构筑方式与增韧机理,探讨了其在水凝胶、弹性体、环氧树脂及复合材料等体系中的应用研究进展,深入分析了该策略在实现材料多功能集成(如阻燃、抗菌、导热及智能响应)方面的巨大潜力。最后,总结了当前牺牲键研究存在的问题和挑战,并对未来发展方向进行了展望。

关键词:牺牲键;高分子材料;增韧机理;多功能化

中图分类号:O641.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)07-0168-11

高分子材料因质轻、易加工、性能可调等特性,广泛应用于日用品、航空航天、生物医学等诸多领域[1-2]。应用需求的不断拓展对高分子材料综合力学性能与多功能集成方面的要求日益提高,传统高分子已难以满足此类先进应用的需求[3]。因此,如何有效突破传统高分子材料的性能瓶颈,尤其是打破传统增韧策略中强度-韧性负相关的限制,在实现力学性能提升的同时集成自修复、刺激响应等多功能,成为材料科学领域的重要研究方向[4-5]。当前研究焦点正由传统增韧转向本征且高效的能量耗散机制。

通过对自然界中蜘蛛丝、骨骼、贻贝足丝等天然高强高韧生物材料的研究,发现牺牲键(Sacrificial bonds)是产生这种现象的主要原因[6-7]。其核心机理在于,在外力作用下,体系中能量较低的次级键(如氢键、离子键或配位键等)优先发生可逆断裂,从而有效耗散能量并缓解主链应力集中,进而有效阻止主链或主价键的灾难性断裂[8-9]。该过程不仅实现了材料的强韧化,更凭借牺牲键的动态可逆性赋予了材料自修复、形状记忆和刺激响应等智能功能,为多功能高分子材料的设计开辟了新途径[10]。

受上述启发,将牺牲键引入高分子材料体系进行改性设计,近年来已成为实现材料高性能化与功能化的前沿方向(Fig.1)。通过分子结构设计、超分子组装及多组分复合等方法,在高分子基体中构筑了多种牺牲键网络[11-12]。研究重点已从单一牺牲键的引入,发展为多重牺牲键/动态共价键的协同设计与优化,以期实现更高效、可控地能量耗散与性能提升[13]。同时,牺牲键在智能响应特性方面的潜力也正被持续挖掘[14]。本文系统介绍了牺牲键的基本类型与作用机理,总结了其在水凝胶、弹性体、工程塑料和复合材料等不同体系中的设计策略、构建方法与改性效果,梳理了其在多功能化方面的研究进展。最后,总结了当前牺牲键在改性高分子材料方面面临的主要挑战,展望了未来发展趋势,以期为高性能多功能高分子材料的设计提供理论参考与思路

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0123
收稿日期: 2025-08-14
基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB420590504)
通讯联系人: 王义刚, 主要从事热固性高分子改性研究, E-mail: wyg15063838536@126.com

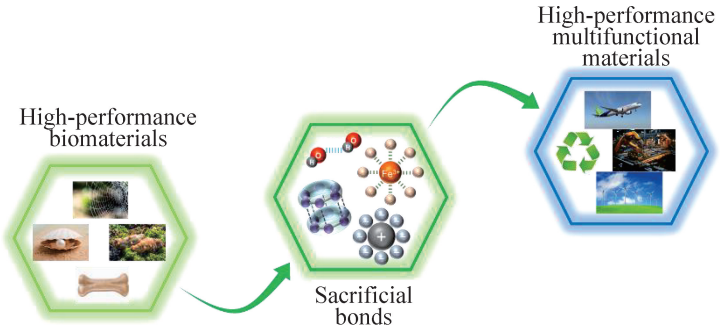


Fig. 1　Sacrificial bonds in polymer materials:mechanisms and applications

借鉴。

1　共价牺牲键

共价牺牲键机制是先进材料设计领域的重要突破,其基本原理为在主体共价网络体系中构建具有能量耗散功能的预断裂网络,通过优先断裂的牺牲单元实现材料力学性能的显著提升。该理论最初由 Gong 等[15]在 2003 年提出,并通过开发聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)/聚丙烯酰胺(PAMPS/PAM)双网络(Double network,DN)水凝胶验证。研究发现,共价牺牲键的作用机制包括 2 个主要步骤:首先,脆性的第一网络在较低的应力作用下断裂,实现机械能向断裂能的转化,从而耗散大量能量;其次,第二网络具有良好的柔韧性,起到“隐藏链长”的作用,当第一网络断裂后,第二网络开始承担外力,并在外力作用下逐渐伸展,最终实现材料力学性能的显著提升。

DN 增韧机制自报道以来引起了科研人员的广泛关注,推动了共价牺牲键的深入发展。Wang 等[16]提出了一种力驱动化学反应的共价键增韧机制。通过在 DN 水凝胶中引入力敏感基团——双环[6.2.0]癸烷(BCD),成功制备了力驱动化学键断裂-链延伸 DN 水凝胶(Fig.2)。其主要机理为,外力作用下聚合物链段中的 BCD 基团达到应力极限并触发耦合反应,使敏感基团开环,释放隐藏链长,从而提升水凝胶韧性,与对照组相比,含有 BCD 的水凝胶链段表现出 40% 的延展性提升。Bao 等[17]提出了“光偶联反应”交联策略,在光固化过程中自发相分离并形成牢固的界面键,透明质酸作为高模量分散相发挥第一网络作用,聚乙二醇为低模量连续相构成第二网络。该界面键能有效促进载荷的传递和转移,显著提升材料的性能。结果显示,所得水凝胶拉伸强度为 15.3 MPa,断裂韧性为 138.0 MJ/m^3,兼具

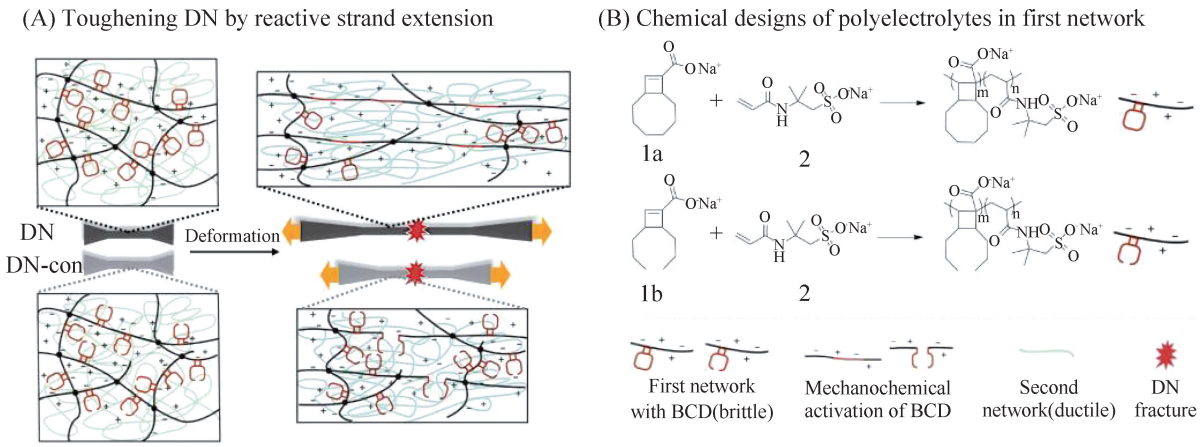


Fig. 2　Reactive strand extension (RSE) concept in DN hydrogels

Strand scission events are not shown. (A) Schematic of DNs with RSE and analogous controls; (B) chemical structures of the first network copolymer strands used in this work[16]

弹性体级的结构稳定性及超 10 万次拉伸循环耐疲劳性。

此外,共价键键能差异较大,将低键能共价键作为牺牲键引入聚合物网络在近年来也得到广泛关注。Jiang 等[18]以细菌纤维素为原料,成功制备了通过硼砂交联的聚丙烯酰胺水凝胶。研究表明,在外力作用下,该水凝胶中的硼酸酯键由于其相对较低的键能而优先断裂,进而耗散能量,显著提升了水凝胶的综合力学性能。

传统 DN 网络中的第一网络比第二网络“弱”才可以实现材料力学性能的提升,常依赖拉伸过程,但该过程在高分子量基体中难以实施,不适用于通用弹性体(如天然橡胶、聚异戊二烯橡胶)领域。为解决该问题,Huang 等[19]基于天然橡胶中内源性小分子间的物理相互作用,诱导构筑了密集交联域和稀疏交联域结构。在应力作用下,密集交联域作为第一网络,在低应变时可发生共价键及物理相互作用的破坏,起到牺牲键的作用耗散能量,这为高性能弹性体的设计提供了新思路。

利用共价牺牲键构筑 DN 结构是提升聚合物(尤其是水凝胶和橡胶)韧性的有效方法。然而,该技术面临合成复杂、成本高、应用领域窄的挑战,且牺牲键断裂后难以修复,会导致材料永久损伤和长期耐久性不足。

2 非共价牺牲键

非共价牺牲键是一类基于分子间相互作用力构建的动态键。相较于共价牺牲键体系,非共价牺牲键的键能小,且普遍具备动态可逆性,在外力作用下可经历断裂-重建的循环过程实现能量耗散,从而避免材料发生灾难性破坏[20]。值得注意的是,受力变形过程中非共价键的定向断裂可诱导高分子链段沿应力方向择优取向,形成熵减有序结构,这一机制能显著提升材料的力学强度和模量[21]。基于其键合动态性,非共价牺牲键得到自修复材料领域的广泛关注,特别是在当前以非共价键-共价键协同作用为主导的第 4 代自修复的蓬勃发展时期,非共价牺牲键在自修复领域得到进一步发展[22]。现阶段关于非共价牺牲键的研究主要集中在氢键、配位键、离子键等(Fig.3)。

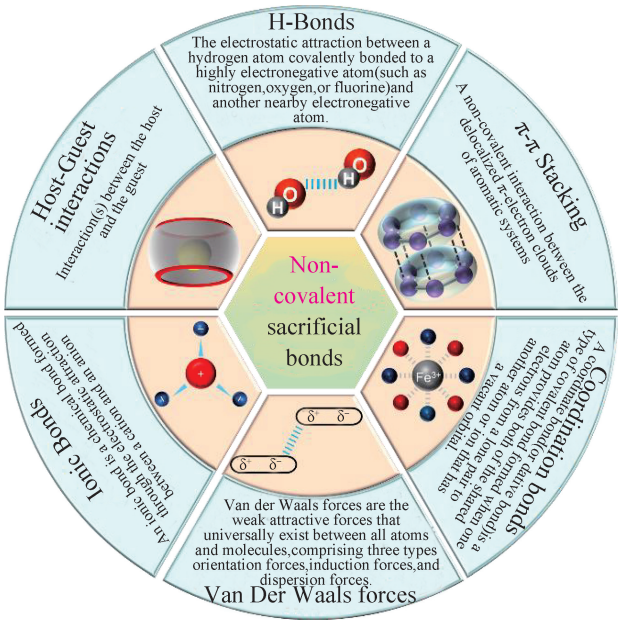


Fig. 3 Representative non-covalent sacrificial bonds

2.1 氢键

氢键作为方向性明确且动态可逆性优异的非共价相互作用,在天然生物材料中分布广泛,如植物细胞壁纤维素通过三维氢键网络构建刚性抗压结构,蚕丝的优异强度和韧性源自其结构中致密氢键排列形成的超分子晶体域[23]。这些材料在受到外力作用

时,氢键由于其键能远低于主链共价键,会优先断裂,起到能量耗散的作用,且当 1 个氢键断裂后,其承担的应力会迅速转移到邻近的氢键或者主链上,避免局部应力集中,从而钝化尖端裂纹起到增韧作用[24]。此外,体系中高密度氢键会减少体系的自由体积,从而使材料的强度得到提升[25]。因此,氢键可以赋予材料优异的力学性能。

受上述启发,Zhang 等[26]采用将聚氨酯引入环氧树脂的方式增加体系中氢键含量,从而制备了高强高韧的改性环氧树脂。结果显示,当聚氨酯质量分数为 20% 时,环氧树脂的延展性和抗冲击性得到大幅提升,且不会对其原有的力学强度造成不利影响。He 等[27]创新设计了一种环氧树脂,以酰胺基作为氢键供体。使用二乙基甲苯二胺作为固化剂时,材料的弯曲模量可达 5113 MPa,超越所有常见商用环氧树脂,采用间苯二胺固化时,其弯曲模量更是达到史上最高值 6568 MPa。通过分析测试及分子模拟,发现氢键在热固性树脂网络形成初期阶段促进了链段的紧密堆叠,这是环氧树脂模量提升的关键原因。Wang 等[28]通过将单宁酸(TA)和壳聚糖(CT)之间形成的高密度氢键引入环氧树脂,制备了一种具有高生物质碳含量的环氧树脂。结果表明,由于体系中大量氢键的存在,该环氧树脂在室温表现出超过 100% 的自愈合率。这一研究表明,在环氧树脂体系中构筑大量氢键是实现其自修复特性的一种有效方法。

氢键的快速可逆性,使其不仅能通过能量耗散增强材料的力学性能,还能赋予材料优异的自修复能力,因此,在高性能自修复材料领域备受关注。Li 等[6]通过精心设计氢键链段,开发了一种可自修复和可回收的超分子聚氨酯弹性体(IPDI-SPU2000),其真实拉伸强度达到 1.21 GPa,断裂能高达 215.2 kJ/m^2。不仅如此,高密度氢键网络使得 IPDI-SPU2000 即便在 1200% 的形变量下仍能恢复,并在 70 ℃表现出 100% 自修复率。

氢键种类的多样性造就了结构形式的多样性,从单氢键、双氢键到多氢键,结合能范围广泛。相较于单氢键,多氢键具有更高的结合能,能更有效地耗散能量。Yang 等[29]应用聚氨酯化学将四重氢键单元 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮(UPy)二聚体引入聚二甲基硅氧烷中,构筑了一种超分子弹性体电子皮肤(e-skin)。研究显示,氢键的存在和空间位阻有效提升了材料的超低温耐性,而四重氢键显著增强了材料在超低温(−78 ℃)时的拉伸性能(~3257%)和自愈合能力(Fig.4)。此外,研究还发现,UPy 单元位于侧链较主链更有利于提升弹性体的拉伸性能。基于该弹性体的 e-skin 机械手能对复杂形状和符号进行灵敏探测,此项研究工作对利用极地机器人代替人类在极寒和海底环境具有重要意义。Zhang 等[30]创新性地将纤维素纳米纤维(CNF)和动态二硫键引入聚氨酯体系,构建了具有脲基、氨基甲酸酯、CNF、二硫键间的多种动态键协同作用的自修复超分子材料。研究显示,CNF 中丰富的羟基与 PU 基体间形成了多类型氢键网络,通过界面间的相互作用和氢键的分级断裂有效提升了材料的力学性能。更关键的是,体系中高密度的氢键显著增强了二硫键的动态交换效率,从而使得材料在更温和条件下拥有更高的自修复效率。此外,体系中存在的大量非共价相互作用引发了材料独特的荧光特性,成功实现了防伪、可视化损伤检测等的多功能性。

氢键已成为高性能高分子材料构筑领域中的核心元素。当前研究已从简单引入氢键供体/受体发展到构筑具有超高结合能的多重氢键网络、氢键与动态共价键协同的分级动态网络,这些研究成功突破了强度与韧性的固有矛盾,实现了力学性能与多功能性的统一。未来,研究重心将从“引入”转向性能的“按需定制”,并致力于解决长期稳定性与成本等实际问题,以推动材料在柔性电子、智能机器人等领域的实用化进程。

2.2　配位键

自然界中的骨骼、贻贝足丝等天然生物材料之所以具有卓越力学性能,关键在于其内部广泛存在的配位键网络[31]。作为一类特殊共价键,配位键的键能通常介于传统共价键和氢键之间[32]。这样的键能特征使配位键能够像氢键一样作为牺牲键,在外力作用下通过可逆断裂耗散机械能,从而显著提升材料的性能。此外,配位键具备方向性和饱和性,有助于金属配位网络形成有序拓扑结构,并通过能量耗散机制与网络结构有序排列的协同作用,实现材料韧性、弹性模量和拉伸强度的同步提升[33]。同时,

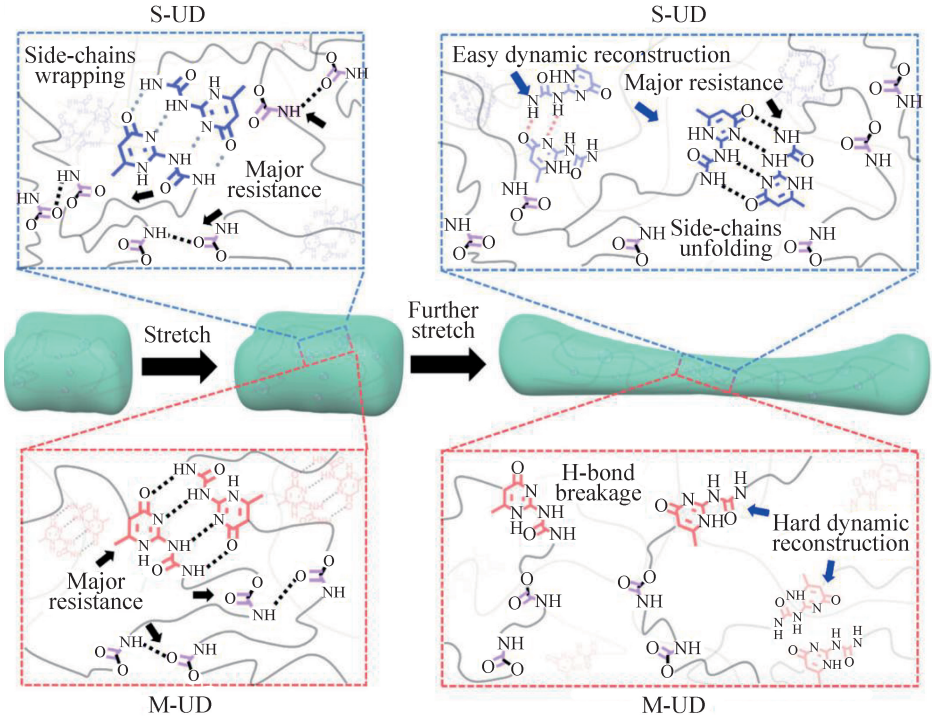


Fig. 4 Intermolecular interaction mechanism of elastomers in stretching process[29]

配位键在机械应力或外部刺激(如 pH、温度)作用下表现出的动态可逆性,为构建具有自修复、形状记忆及环境响应等智能特性的新型高分子材料提供了分子设计基础[34]。当前,通过精准调控金属配位中心的类型、配位数目及空间构型,在高分子材料体系中构建动态配位键结构已成为提升材料性能和拓展功能特性的重要研究方向。

在配位键体系中,酚羟基-Fe^{3+}配位键由于键能较高,常用于提升高分子材料的力学性能。Filippidi 等[11]通过在环氧树脂分子链间构筑儿茶酚-Fe^{3+}配位键,使环氧树脂的拉伸强度、弹性模量和韧性分别提升了 58 倍、770 倍及 92 倍。Shen 等[35]制备了一种端邻苯二酚结构化合物,并通过硫醇-环氧的点击化学将其引入聚合物网络,再添加铁离子,制备了双交联的环氧网络。结果显示,酚羟基-Fe^{3+}之间的配位键使得材料的断裂伸长率得到数量级的提升,而对强度未产生较大的影响。此外,牺牲键优异的重建能力和电荷转移特性赋予材料良好的形状记忆性和光热转换能力,在智能设备中表现出一定的应用潜力。

上述提及的酚类化合物多是石化产品,植物中的木质素也是一种常见的多酚化合物,因此,以木质素为原料引入配位牺牲键也是材料改性的常用手段。Tu 等[21]以木质素作为聚(乙烯-丙烯-二烯单体)(EPDM)弹性体的绿色增强剂,随后引入锌离子形成配位键,构建了高性能人造肌(Fig.5)。研究表明,通过配位键的断裂与重建,不仅可以耗散能量,还可帮助形成更明确的链构型,从而提升人造肌肉的性能。Zhang 等[36]以桐油为原料,制备了桐油基咪唑啉(TOIM)。将 TOIM 引入环氧树脂体系并添加 Zn^{2+}后,构筑了 N-Zn 配位牺牲键,不仅显著提升了环氧树脂的韧性,还保持了其良好的力学强度和热力学性能。

配体和中心原子的多样性导致不同配位牺牲键的键能存在差异,进而对材料性能带来差异化影响。为探究配位键的强度对材料性能的影响,Liu 等[37]研究了咪唑结构与 Zn^{2+},Ni^{2+}和 Co^{2+}3 种离子形成的配位键对环氧树脂性能的影响。单轴拉伸实验和模拟计算表明,键能强的配位键能更有效地提升环氧树脂的强度和韧性。为了更深入地探明配位键的作用机制,Chen 等[38]将三联吡啶(TPY)作为侧链引入聚酯中,与 Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+}和 Zn^{2+}5 种离子形成

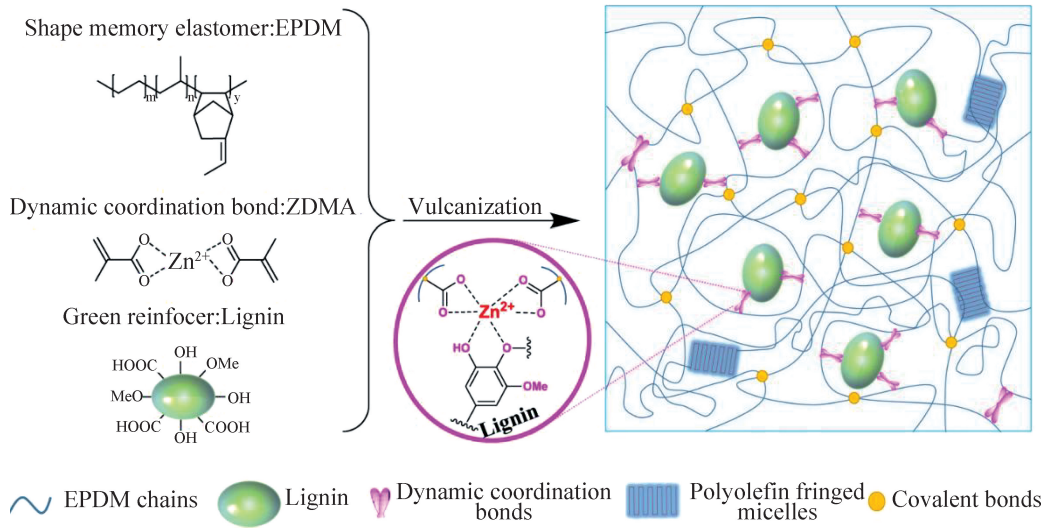


Fig. 5　Schematic illustration for the interfacial coordination bonds in the EPDM composite[21]

不同强度配位键。研究结果显示,高强度的配位键可以赋予弹性体更高的弹性模量,但过强的配位键会削弱其牺牲性,降低对整体性能的提升幅度(Fig.6)。此外,应力松弛实验表明,含较弱配位键的体系具有更快的松弛速率,更能在外力作用下保护物理交联网络。

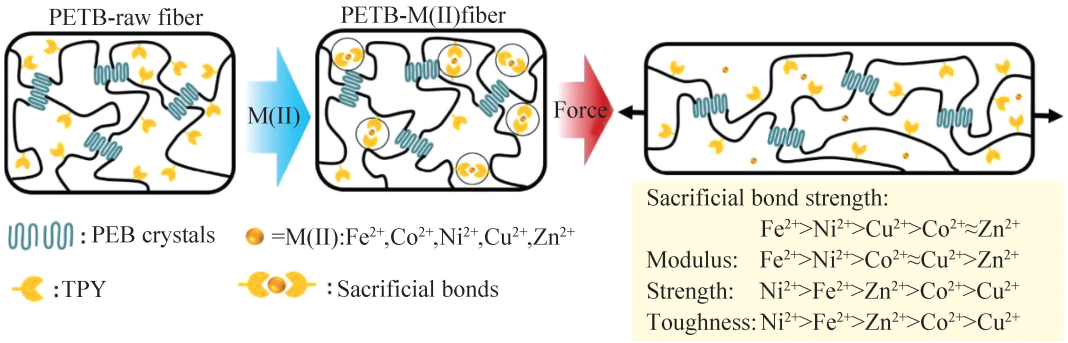


Fig. 6　Schematic illustration of toughened fibers by the introduction of sacrificial bonds[38]

配位键已成为构筑先进高分子的强大工具。通过构建动态配位网络,不仅实现了材料的强韧化,解决了复合材料界面问题,还赋予了其自修复、智能响应等功能。未来的研究焦点将从“引入”深化至“精细调控”,核心挑战在于量化配位键与材料宏观性能的构效关系。为特定应用寻找力学增强与动态功能之间的“最优平衡点”,是推动高性能材料走向实际应用的关键。

2.3　离子键

离子键是原子或化学基团失去或获得电子形成离子后,通过静电作用形成的化学键[39]。在高分子材料中引入离子键可形成物理交联网络,这个网络由大量的、相对较弱的“离子簇(Ionic clusters)”构成。当材料受到外力时,这些离子键会先于主链的共价键断裂,通过断裂-重组的循环过程吸收和耗散大量的能量,从而阻止裂纹的扩展,宏观上表现为材料韧性的显著提升[40]。外力卸除后,由于静电力依然存在,因此,被拉开的正负电荷基团会自发地重新相互吸引,再次形成离子键,从而赋予材料自修复等性能[41]。在高分子材料中构建离子交联网络以改善其性能是当前研究的热点之一。Wang 等[42]设计并制备了一种具有 Janus 结构的复合膜(TBCF),并通过 Ca^{2+} 浸渍和冷压技术获得了离子键增强的 TBCF(ITBCF)。研究表明,经 Ca^{2+} 浸渍后,TBCF 的力学

性能显著增强。ITBCF 的拉伸强度和弹性模量分别达 73.5 MPa 和 15.6 GPa，较 TBCF 分别提升了 75.9% 和 46.2%。此外，ITBCF 还展现出优异的电磁屏蔽能力以及卓越的光热和光电转换能力。

Yang 等[43]采用离子键替代部分共价键的策略，制备了一种 3D 打印木质素基水凝胶。研究表明，通过离子键替换部分共价键，降低单体间的共价交联位点，可以显著提升木质素水凝胶的拉伸性和压缩性。结果显示，该水凝胶的拉伸应变达到 350%，压缩应变达到 95%，并且由于离子键的优异断裂重建能力，水凝胶具备出色的耐疲劳性。

传统离子键化合物以金属阳离子体系为主。基于非金属离子的特殊离子体系因独特的分子间相互作用机制逐渐成为研究热点，其中，具有代表性的一类是离子液体，一种由有机阳离子与无机/有机阴离子通过静电力作用形成的低温熔融盐体系[44]。受离子液体分子间相互作用机制启发，Shi 等[45]以 1-甲基咪唑（Mim）和磷酸三丁酯（TBP）为原料合成了含磷离子液体［Mim］TBP，并将其用于改性环氧树脂（DGEBA）（Fig.7）。结果表明，［Mim］TBP 在环氧体系中呈现盘曲折叠的状态，受力时先被拉直，随后发生滑移/解离与离子键可逆断裂-重组，实现能量耗散与应力重分配，从而显著增强力学性能。添加 10 phr ［Mim］TBP 后，改性 DGEBA 的拉伸强度、拉伸韧性、弯曲强度和冲击强度分别提升了 100.2%，419.7%，58.3% 和 71.7%。此外，由于磷元素的引入，改性后的环氧树脂达到 UL-94 V-0 的阻燃等级，并且没有熔体滴落现象。

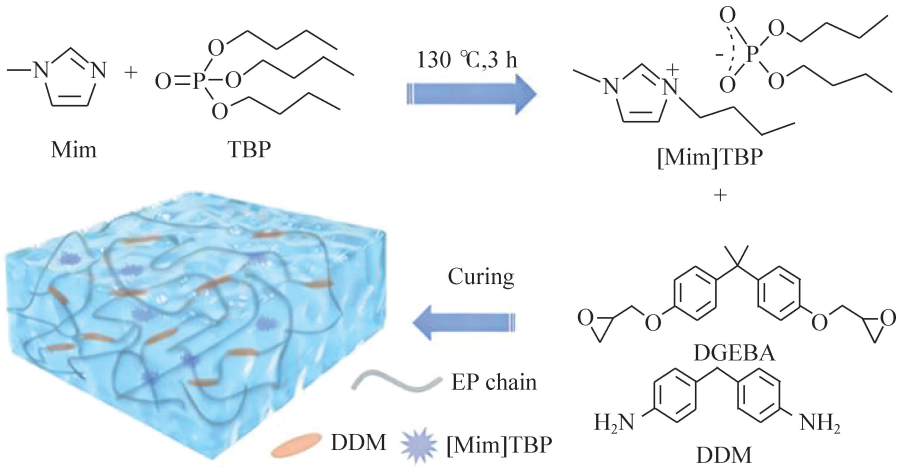


Fig. 7 Preparation of ［Mim］TBP and EP/［Mim］TBP thermosets[45]

离子键作为可逆动态交联，通过“离子簇”优先断裂耗能，显著提升了高分子韧性和耐疲劳性，并赋予自修复性。研究已由金属离子拓展至离子液体/有机离子对，实现力学增强与多功能一体化。未来将精准设计复杂离子体系，协同优化强度、自修复速率与响应性，用于智能传感与生物医用敷料等高性能先进材料。

2.4 其他类型非共价牺牲键

除上述提到的几种牺牲键外，还有其他类型的牺牲键也引起了研究人员的关注。Xue 等[46]采用苯磷酰氯、香草醛为原料制备了一种含有亚胺键的聚氨酯弹性体，通过亚胺键和苯环间的 π-π 堆积作用，成功改善了阻燃弹性体力学性能较差的问题。Vakili 等[47]基于聚环糊精和氨基偶氮苯改性明胶之间的主客体相互作用制备了拥有高保持酶活性、可循环使用、优异抗菌性的双网络交联水凝胶。Xue 等[48]制备了一种金刚烷-壳聚糖竹胶黏剂，并将改性环糊精接枝到竹子表面，实现了粘接剂和竹基材之间的主客体相互作用，大幅提升了材料在干燥、加热及沸水条件下的粘接强度。范德华力同样可以作为一种牺牲键来提升聚合物的性能。MXene 作为添加剂增强聚合物性能的一个重要原因就是其与基体间的范德华力提升了界面强度[49]。

除传统牺牲键体系外，研究焦点已拓展至新型

动态能量耗散机制的设计。Wang 等[50]创新性地提出“牺牲构象”能量耗散机制,将环糊精作为牺牲构象嵌入共价网络中制备了新形式共价网络(CCN)。在受到外力时,β-环糊精发生构象变换,从而提升材料性能(Fig.8)。与传统线性单体组成的共价网络相比,含构象转变牺牲结构的 CCN 的弹性模量和韧性分别提升了 100 倍和 60 倍,克服了单一共价网络难以兼备高韧性、高强度与快速变形恢复能力的局限。

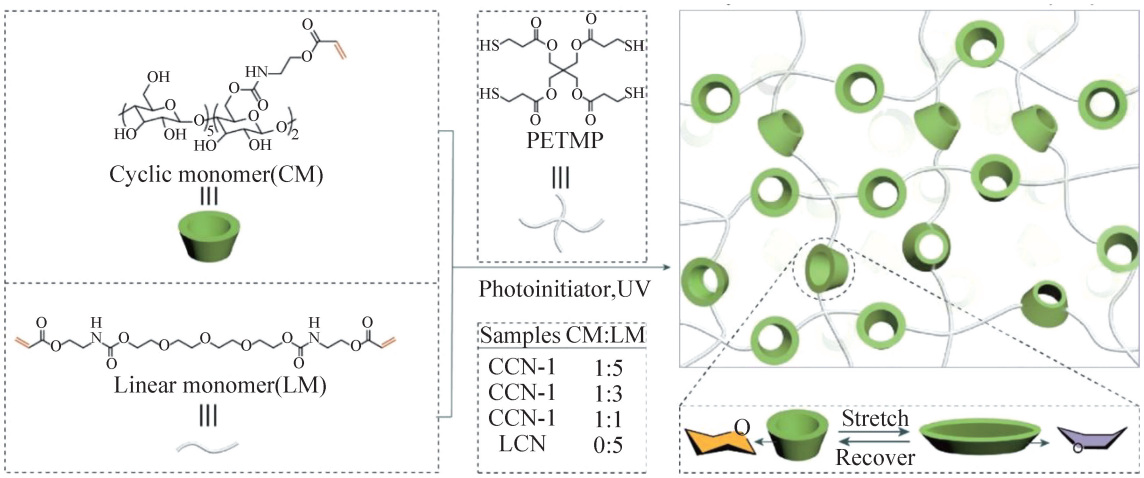


Fig. 8　Mechanism of “sacrificial conformation” as a sacrificial bond for energy dissipation[50]

3　结语

牺牲键策略已成为突破传统高分子材料“刚-韧权衡”困境与多功能集成的关键方法。从 DN 结构的共价牺牲键水凝胶开始,到多重非共价键结合赋予各类高分子材料高性能、多功能,牺牲键已成为传统高分子材料改性领域核心元素。当前研究的前沿趋势是构筑包含多重牺牲键和牺牲键-动态共价键间的协同,通过分级式的能量耗散,实现性能的精细化调控。未来,牺牲键的研究将从“现象探索”迈向“精准设计与系统集成”。首先,探索传统键断裂类型外的新型能量耗散机制的牺牲键,为材料开发、改性提供新维度;其次,应用机器学习与分子模拟等工具,系统性地将传感、导电、光热转换等功能与力学性能进行深度耦合,实现材料性能、功能的按需定制;此外,深入理解真实应用环境中的长期稳定性和疲劳行为,解决规模化制备的成本效益问题,从而实现材料的实用化。通过基础研究与应用开发的螺旋式推进,将有力推动该领域的持续发展与实际应用。

参考文献:

[1] Mohammadi Jorjafki M, Babazadeh Mamaqani M, Khalilzadeh R, *et al*. Multimode anticounterfeiting materials based on polymers and supramolecular chemistry[J]. Progress in Polymer Science, 2025, 166: 101986.

[2] Xu C, Chen Y, Zhao S, *et al*. Mechanical regulation of polymer gels[J]. Chemical Reviews, 2024, 124: 10435-10508.

[3] Li X, Gong J P. Design principles for strong and tough hydrogels[J]. Nature Reviews Materials, 2024, 9: 380-398.

[4] Lu Z, Lou Y, Xiao L, *et al*. Grain-slip derived network topology to remarkable strength-toughness combination of perovskite film for flexible solar cells[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12: 2202298.

[5] Cui M, Liu S, Xie X, *et al*. Self-assembly reinforced alginate fibers for enhanced strength, toughness, and bone regeneration[J]. Biomacromolecules, 2024, 25: 3475-3485.

[6] Li Z, Zhu Y, Niu W, *et al*. Healable and recyclable elastomers with record-high mechanical robustness, unprecedented crack tolerance, and superhigh elastic restorability[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2101498.

[7] Rising A, Harrington M J. Biological materials processing: time-tested tricks for sustainable fiber fabrication[J]. Chemical Reviews, 2023, 123: 2155-2199.

[8] 赵雪琦, 刘潇, 周战荣, 等. 具有微相分离结构水凝胶的增强增韧策略及制备方法的研究现状[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 146-154.
Zhao X Q, Liu X, Zhou Z R, *et al*. Strengthening and toughening strategy, and preparation method for hydrogel with microphase separation structure[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 146-154.

[9] 陈昱恺, 呼博渊, 薛雄飙, 等. 耐低温强韧型环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(3): 181-190.
Chen Y K, Hu B Y, Xue X B, *et al*. Progress in research of toughening of epoxy resins at cryogenic temperature[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(3): 181-190.

[10] Zhao J, Zhang Z, Cheng L, *et al*. Mechanically interlocked vitrimers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144: 872-882.

[11] Filippidi E, Cristiani T R, Eisenbach C D, *et al*. Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes[J]. Science, 2017, 358: 502-505.

[12] Wang Z J, Li W, Li X, *et al*. Rapid self-strengthening in double-network hydrogels triggered by bond scission[J]. Nature Materials, 2025, 24: 607-614.

[13] Zeng G, Dong Y, Luo J, *et al*. Desirable strong and tough adhesive inspired by dragonfly wings and plant cell walls[J]. ACS Nano, 2024, 18: 9451-9469.

[14] Wei M, Wu N, Li B, *et al*. From MXene to multimodal-responsive smart, durable electromagnetic interference shielding textiles[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35: 2424312.

[15] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al*. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 1155-1158.

[16] Wang Z, Zheng X, Ouchi T, *et al*. Toughening hydrogels through force-triggered chemical reactions that lengthen polymer strands[J]. Science, 2021, 374: 193-196.

[17] Bao B, Zeng Q, Li K, *et al*. Rapid fabrication of physically robust hydrogels[J]. Nature Materials, 2023, 22: 1253-1260.

[18] Jiang C, Zhou C, Tang W, *et al*. Crosslinking of bacterial cellulose toward fabricating ultrastretchable hydrogels for multiple sensing with high sensitivity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 11548-11558.

[19] Huang Y T, Zhou Y, Yu W W, *et al*. Nonprestretching double-network enabled by physical interaction-induced aggregation[J]. Polymer, 2022, 256: 125245.

[20] Mazzotta M G, Putnam A A, North M A, *et al*. Weak bonds in a biomimetic adhesive enhance toughness and performance[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 4762-4768.

[21] Tu Z, Liu W, Wang J, *et al*. Biomimetic high performance artificial muscle built on sacrificial coordination network and mechanical training process[J]. Nature Communications, 2021, 12: 2916.

[22] Utrera Barrios S, Verdejo R, López Manchado M A, *et al*. Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: a review[J]. Materials Horizons, 2020, 7: 2882-2902.

[23] Moon R J, Martini A, Nairn J, *et al*. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 3941.

[24] Zhang J, Jiang C, Deng G, *et al*. Closed-loop recycling of tough epoxy supramolecular thermosets constructed with hyperbranched topological structure[J]. Nature Communications, 2024, 15: 4869.

[25] Li W, Ma J, Wu S, *et al*. The effect of hydrogen bond on the thermal and mechanical properties of furan epoxy resins: molecular dynamics simulation study[J]. Polymer Testing, 2021, 101: 107275.

[26] Zhang K, Wang Y, Chen Y, *et al*. Construction of multiple sacrificial bonds between epoxy resin and tung oil-based modifier towards mechanical performance enhancement[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 210: 118091.

[27] He J, Li L, Zhou J, *et al*. Ultra-high modulus epoxy resin reinforced by intensive hydrogen bond network: from design, synthesis, mechanism to applications[J]. Composites Science and Technology, 2023, 231: 109815.

[28] Wang N, Feng X, Pei J, *et al*. Biobased reversible cross-linking enables self-healing and reprocessing of epoxy resins[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 3604-3613.

[29] Yang K, Li Q, Tian S, *et al*. Highly stretchable, self-healing, and sensitive e-skins at −78 ℃ for polar exploration[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146: 10699-10707.

[30] Zhang X, Dong F, Yu M, *et al*. Multifunctional waterborne polyurethane-cellulose nanofiber composite: realizing ultrarobust, photoluminescence and swift self-healing via multi-dynamic bonding[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 507: 160302.

[31] Harrington M J, Masic A, Holten Andersen N, *et al*. Iron-clad fibers: a metal-based biological strategy for hard flexible coatings[J]. Science, 2010, 328: 216-220.

[32] Senami M, Ito K. Identification of hydrogen bonds using quantum electrodynamics[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2020, 120: e26237.

[33] Lin Z, Liu H, Richardson J J, *et al*. Metal-phenolic network composites: from fundamentals to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53: 10800-10826.

[34] Yang X, Su G, Huang X, *et al*. Noncovalent assembly enabled strong yet tough materials with room-temperature malleability and healability[J]. ACS Nano, 2022, 16(8): 13002-13013.

[35] Shen Y, Wang B, Li D, *et al*. Catechol-modified epoxy backbones for multifunctional and ultra-tough thermoset[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140889.

[36] Zhang K, Chen J, Chang Q, *et al*. Tung oil-based ligand-metal complexes as sacrificial bonds: toughening epoxy resins without compromising properties[J]. ACS Applied Polymer Materials,

2025, 7: 8311-8321.

[37] Liu Y, Lu F, Yang L, *et al*. Recyclable, tough, bioinspired metal-coordination epoxy thermoset capable of intelligent temperature detection[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144746.

[38] Chen J, Wang S, Huan J, *et al*. Effect of coordination sacrificial bond strength on toughening properties of polyesters[J]. Macromolecules, 2024, 57: 4054-4061.

[39] Zibafar M, Eslami Farsani R. Reversible ionic bond mechanism in self-healing of natural rubber: a review[J]. Polymer Reviews, 2025, 65: 453-482.

[40] Miwa Y, Kurachi J, Kohbara Y, *et al*. Dynamic ionic crosslinks enable high strength and ultrastretchability in a single elastomer[J]. Communications Chemistry, 2018, 1: 5.

[41] Kim Y M, Kwon J H, Kim S, *et al*. Ion-cluster-mediated ultrafast self-healable ionoconductors for reconfigurable electronics[J]. Nature Communications, 2022, 13: 3769.

[42] Wang L, Lang L, Hu X, *et al*. Multifunctional ionic bonding-strengthened ($Ti_3C_2T_x$ MXene/CNF)-(BNNS/CNF) composite films with Janus structure for outstanding electromagnetic interference shielding and thermal management[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 224: 46-55.

[43] Yang J, Yang K, An X, *et al*. Highly flexible, stretchable, and compressible lignin-based hydrogel sensors with frost resistance for advanced bionic hand control[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35: 2416916.

[44] De Jesus S S, Maciel Filho R. Are ionic liquids eco-friendly?[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 157: 112039.

[45] Shi G, Li T, Zhou J, *et al*. Excellent flame retardant and tough epoxy thermosets with imidazolium tributyl phosphate ionic liquid[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 501: 157613.

[46] Xue Y, Lin J, Wan T, *et al*. Stretchable, ultratough, and intrinsically self-extinguishing elastomers with desirable recyclability[J]. Advanced Science, 2023, 10: 2207268.

[47] Vakili S, Azadfar H, Ahmadi E, *et al*. Designing self-healing hydrogels with antibacterial property based on host-guest interactions between aminoazobenzene-modified gelatin and polycyclodextrin for prolonging the shelf life of tyrosinase enzyme[J]. Biomacromolecules, 2025, 26: 4364-4379.

[48] Xue W, Zhao R, Liu T, *et al*. Innovative bio-based bamboo adhesive: performance breakthrough through the host-guest interaction of cyclodextrin and adamantane[J]. Industrial Crops and Products, 2025, 716: 136765.

[49] He L, Li C, Lv K, *et al*. Understanding significantly reinforced polymethyl methacrylate composites induced by two-dimensional $Ti_{n+1}C_n$ from an atomistic perspective[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 44: 9101-9113.

[50] Wang H, Wei Z, Liu Z, *et al*. Energy dissipation and toughening of covalent networks via a sacrificial conformation approach[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64: e202416790.

Progress in Research of Sacrificial Bonds in Polymer Materials

Kun Zhang, Jie Chen, Xiaoan Nie, Lixin Huang, Yigang Wang

(*Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry (CAF), Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Key Laboratory of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration, National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass, Nanjing 210042, China*)

ABSTRACT: Conventional polymer materials commonly encounter an intrinsic trade-off between rigidity and toughness, along with the limitation of functional simplicity. Inspired by natural biomaterials, the sacrificial bond strategy—introducing dynamic bonds capable of reversible rupture as energy dissipation units—has emerged as a pivotal approach to overcome this challenge and enable the development of advanced polymer materials. This review systematically examined the construction strategies and toughening mechanisms of various sacrificial bonds in polymers, including covalent bonds, hydrogen bonds, coordination bonds, and ionic bonds. It also summarized recent advances in their applications within hydrogels, elastomers, epoxy resins, and composite materials. Furthermore, the article explored the significant potential of sacrificial bonds in integrating multifunctional properties, such as flame retardancy, antibacterial activity, thermal conductivity, and intelligent responsiveness. Finally, current challenges and limitations in the field were discussed, and future research directions were proposed.

Keywords: sacrificial bonds; polymer materials; toughening mechanism; multifunctionalization