

· 综述 ·

生物基本征型自修复聚合物：构建策略与应用研究进展

李艳梅¹ 欧阳欣² 韩昊霖¹ 沈经杰¹ 莫伟杰³ 张泽平^{3*}

(¹西南林业大学材料与化学工程学院 云南省木竹生物质材料重点实验室 国际生物质联合研究中心 昆明 650224)

(²曲靖市麒麟区第一中学 曲靖 655000)

(³中山大学化学学院 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 广州 510275)

摘要 生物基自修复聚合物结合了可再生资源的可持续性与智能自修复功能，在推动绿色材料发展方面展现出独特优势。近年来，随着动态化学的迅速发展，基于生物质原料构建自修复材料已成为高分子领域的重要研究方向，不仅拓展了传统聚合物的功能边界，也为材料循环利用和寿命延长提供了新路径。本文系统总结了生物基自修复聚合物的构建策略，重点阐述了动态共价键(亚胺键、二硫键、硼酸酯键等)、动态非共价键(如氢键、金属配位、静电作用)以及多重动态键协同作用的设计原理与修复机制。在此基础上，进一步综述了以多糖(纤维素、淀粉、壳聚糖等)、木质素、植物油、蛋白质、天然橡胶与杜仲胶以及其他特色生物质(如脱氧核糖核酸、茶多酚、衣康酸、硫辛酸等)为原料开发的自修复聚合物体系，分析了它们在不同触发条件下(热、光、湿度、pH等)的修复行为与性能特点，最后，探讨了该新兴领域的挑战和发展趋势。

关键词 生物基材料；自修复聚合物；动态键；可持续；应用

引用: 李艳梅, 欧阳欣, 韩昊霖, 沈经杰, 莫伟杰, 张泽平. 生物基本征型自修复聚合物: 构建策略与应用研究进展. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26027.

Citation: Li, Y. M.; Ou, Y. X.; Hang, H. L.; Shen, J. J.; Mo, W. J.; Zhang, Z. P. Advances in biomass-based intrinsic self-healing polymers: construction strategies and applications. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26027.

高分子因其低成本、良好的可塑性和可加工性、轻量化等独有优势，已发展成为现代社会生产和生活不可替代的材料。然而，高分子的生产和加工通常依赖于大量不可再生的化石能源，而且在制造和使用过程中不可避免地产生微裂纹损伤，以及产生难以降解、不可回收的废弃物，由此带来巨大的经济损失和环境污染问题。据报道，每年约有价值 1000 亿美元的塑料制品被废弃^[1,2]，却只有极少量(约 5%)被回收利用。如果按照目前的趋势发展，预计到 2050 年，将会有近 120 亿吨的塑料废弃物堆积在垃圾填埋场或自然

环境中^[2]，对水域、陆地生态系统和野生动植物，甚至人类生存造成严重危害。因此，我们亟需寻找发展环境友好型高分子材料。

仿生自修复聚合物材料，可以修复其在加工或者使用过程中产生的微裂纹或者局部损伤，减少应力集中点，规避使用过程中的安全隐患和性能失效，极大地延长了服役期限，从而减少了高分子材料的损耗问题^[3-5]。区别于埋植微胶囊和微脉管修复剂的外植型自修复，本征型自修复聚合物主要基于大分子自身的物理/化学相互作用实现修复(图 1(a))：首先通过熵能或界面能驱动裂

2026-01-31 收稿，2026-03-25 录用，网络出版。

基金项目：国家自然科学基金(基金号 32501581, 52373095)。

* 通信联系人，E-mail: zhangzp8@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26027; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7588

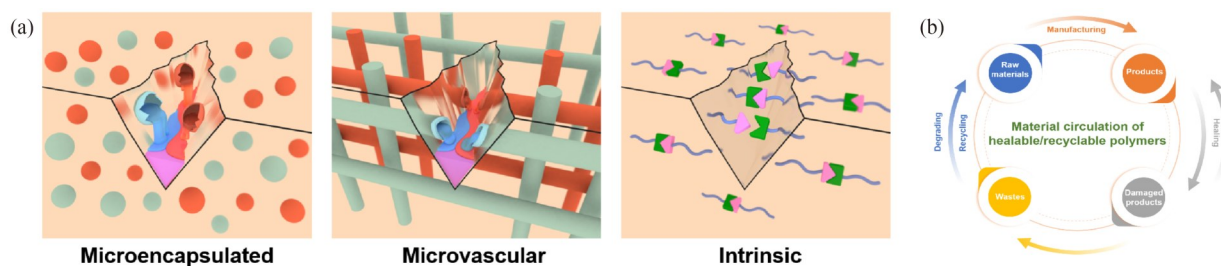


Fig. 1 (a) Schematic diagrams of extrinsic self-healing mechanisms based on microcapsules or microvessels, and intrinsic self-healing mechanism; (b) Circular model of self-healing/recyclable polymeric materials.

纹闭合, 继而借助可逆相互作用实现界面修复^[6,7]. 该类材料不仅具备损伤自修复能力, 还可通过其内置的动态可逆键, 实现固态或溶液辅助下的聚合物回收^[8~11]. 这种多用途的循环再造新方式(图1(b))可以节约非可再生化石资源, 降低能源损耗和减少废弃物排放, 是一种推动高分子材料循环经济的有效手段.

根据修复机制, 本征型自修复可分为非共价键型和共价键型^[8]. 其中, 非共价键自修复聚合物主要利用分子间的氢键^[12]、范德华力^[13]、主客体相互作用^[14,15]、配位作用^[16]、 π - π 堆积作用^[17]等实现裂纹的愈合或者回收利用. 其中, 大部分修复/回收的条件较为温和, 在室温或者中低温条件下即可实现较高的修复/回收效率.

基于可逆共价键的本征自修复聚合物, 又被称为共价自适应网络(covalent adaptable networks, CANs)^[18]. 到目前为止, 研究人员已经发展出的可逆共价键类型有热激发的硅氧烷键^[19]、Diels-Alder (DA) 键^[20]、双硫键^[21,22]、亚胺键^[23]、酯键^[24]、硼酸酯键^[25]、烷氧基胺^[26]、脲键/氨基甲酸酯键^[27,28]、硫代氨基甲酸酯键^[29,30]、硫脲键^[31,32]、脲基氨基甲酸酯键^[33]、芳香片呐醇碳碳键^[34]等, 以及光触发的三硫代碳酸酯键^[35]、秋兰姆基团^[36]、双硫/硒/碲键^[37~39]、二硫代氨基甲酸酯键^[40,41]、香豆素[2+2]环加成反应^[42]等(表1). 在一定的外界刺激下(比如光、热或者pH等), 聚合物链上的动态可逆键通过可逆断裂-结合或者交换反应, 再辅以充分的链段运动, 引起网络的拓

Table 1 Common types of reversible covalent bonds.

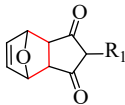
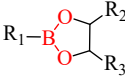
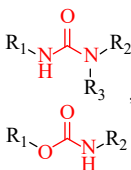
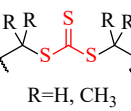
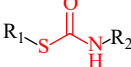
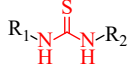
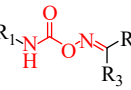
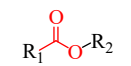
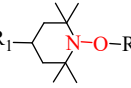
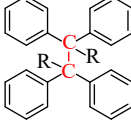
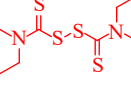
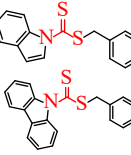
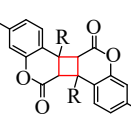
Reversible bond type	Chemical structure	Advantages and disadvantages	Applicable scope
Siloxane bond ^[19]	$R_1-O-Si-O-R_2$	High stability; requires catalyst, high exchange temperature.	High-temperature resistant self-healing, recyclable silicone elastomers, sealants, <i>etc.</i>
Diels-Alder (DA) bond ^[20]		Catalyst-free, good thermal reversibility; requires two-step repair, network dissociation at high temperatures may lead to material softening.	Self-healing, recyclable polymer materials serving at low to medium temperatures (<120 °C).
Disulfide/diselenide/ditelluride bonds ^[21,22]	$-S-S-$ $-Se-Se-$ $-Te-Te-$	Multiple responses to light/heat/redox reactions, catalyst-free; low bond energy of diselenide and ditelluride bonds may lead to poor creep resistance.	Light-healable polymers, biomedical polymers, <i>etc.</i>
Imine bond ^[21,22]	$R_1-N=C-R_2$ R_3	Mild reversible conditions, catalyst-free, multiple responses to heat/water/pH; unstable in water/high humidity/acidic conditions; aliphatic imine bonds require high temperatures for fast exchange.	Self-healing/recyclable thermosets, fiber composites, adhesives, <i>etc.</i>
Boronic ester bond ^[25]		Exhibits both thermal and pH responsiveness, highly tunable kinetics; poor hydrolysis stability, requires improvement <i>via</i> chemical structure design (<i>e.g.</i> , B-N coordination).	Self-healing hydrogels, injectable hydrogels, <i>etc.</i>

Table 1 Continued.

Reversible bond type	Chemical structure	Advantages and disadvantages	Applicable scope
Dynamic urea/ carbamate bonds ^[27,28]		Urea bond dynamicity is highly tunable; both exhibit poor hydrolysis stability, carbamate bond exchange requires high temperature and catalyst.	Self-healing, recyclable thermoset polyurethanes/polyureas, <i>etc.</i>
Trithiocarbonate (TTC) bond ^[35]		Responsive to both heat and UV light; thermal reversibility requires catalyst, repair process needs inert atmosphere to avoid radical quenching by oxygen.	Thermal/light-responsive self-healing polymers, organogels, <i>etc.</i>
Thiocarbamate bond ^[30,43]		Lower bond energy compared to traditional urethane bonds; polymerization requires catalyst, thiols have poor stability.	Self-healing, recyclable polythiourethanes, flexible electronic skins, <i>etc.</i>
Thiourea bond ^[31,32]		No complex organic synthesis required, highly tunable dynamicity; high temperatures may lead to structural oxidation.	Self-healing, recyclable polythiourea plastics/elastomers/fibers
Oxime urethane bond ^[33]		Moderate triggering temperature (<i>ca.</i> 100 °C), easy synergy with metal coordination bonds and hydrogen bonds; relatively low thermal stability.	Self-healing, recyclable polyurethane coatings, elastomers, <i>etc.</i>
Ester bond ^[24]		Commercially available raw materials, inherent bonds in epoxy-acid/anhydride systems, no complex synthesis required; high exchange temperature, requires substantial catalyst, may affect long-term stability	Self-healing, recyclable epoxy resins, fiber composites, <i>etc.</i>
Alkoxyamine bond ^[26]		Simultaneous fast bond breaking/reformation, tunable kinetics (<i>via</i> electronic/steric effects), can bear external load at reversible temperature; complex synthesis, radicals may undergo irreversible side reactions	Structural materials that need to bear external loads at the repair temperature
Aromatic pinacol C—C bond ^[34]		Responsive to both heat and UV light, capable of initiating activity; requires relatively high temperature to trigger repair, radical reactions need control over side reactions.	Self-healing, recyclable polymers, structurally expandable living polymers, <i>etc.</i>
Thiuram unit ^[36]		Triggered by visible light, mild conditions, oxygen-tolerant; low bond energy may lead to material creep.	Visible-light-responsive self-healing polymers, vulcanized rubber, <i>etc.</i>
Dithiocarbamate bond ^[40,41]		Sunlight-responsive, unique radical transfer mechanism that overcomes the penetration depth limitation of UV light, enabling internal crack repair; anti-photoaging functionality; relatively complex synthesis, side reactions may occur during reversibility.	Self-healing polymer materials for outdoor service, coatings, <i>etc.</i>
Coumarin [2+2] cycloaddition ^[42]		Triggered by UV/sunlight, catalyst-free; requires two different wavelengths (254 nm for dissociation/365 nm for crosslinking), reversibility decreases after multiple cycles.	Outdoor self-healing coatings (<i>e.g.</i> , for solar cell coatings), automotive topcoats, <i>etc.</i>

扑结构重排, 最终实现裂纹修复^[5]. 基于同样的机理, CANs 还能实现固态回收或者溶剂辅助回收, 以及热塑性聚合物的加工方式(塑性加工、界面焊接、固态牵伸和3D打印等), 打破了传统热塑性和热固性聚合物的严格界限^[34].

另一方面, 与石油基聚合物相比, 生物基聚合物因其原料源自可再生资源, 能有效减少对化石能源的依赖. 比如, 来源于木材的纤维素、木质素、丹宁酸, 谷物中的淀粉、蔗糖, 甲壳类动物中的甲壳素、壳聚糖, 植物油类的蓖麻油、大豆油、亚麻油, 动物体内的胶原蛋白、脱氧核糖核酸(DNA), 以及各种生物衍生生物等. 近年来, 兼具原料可再生和本征自修复能力的生物基自修复聚合物得到了快速的发展^[44], 有望从根本上解决材料生命周期的绿色化与可持续性. 同时, 生物质组分(如木质素、衣康酸等)的分子结构中富含羟基、羧基等活性基团, 为构建动态可逆化学

键(如酯键、氢键、配位键)提供了天然优势, 这是实现高效自修复的分子结构基础. 尤为关键的是, 通过分子设计, 还可以实现生物基聚合物在特定环境(如土壤、水体)中的可控生物降解, 提供了更具环境相容性的循环末端解决方案.

鉴于此, 本综述围绕生物基自修复聚合物的构建策略、原料体系及应用前景展开(图2), 首先, 在阐明生物基自修复聚合物研究背景与意义的基础上, 系统总结其构建所依赖的动态共价键、动态非共价键及多重动态协同作用的修复机制. 进而, 分类综述以多糖、木质素、植物油、蛋白质等典型生物质为原料开发的自修复材料体系, 剖析其在热、光、湿度、pH等不同触发条件下的修复行为与性能特征. 最后, 探讨该类材料在柔性电子、生物医学等领域的应用潜力, 并展望该领域面临的挑战与未来发展方向, 旨在为生物基自修复材料的设计与应用提供系统参考.

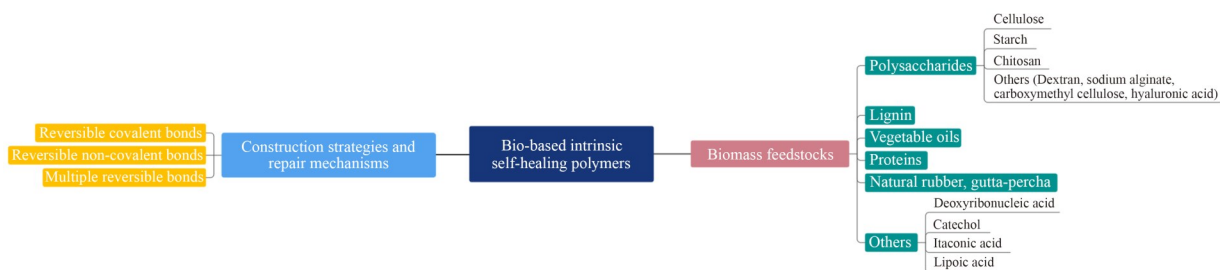


Fig. 2 Framework of the review.

1 生物基自修复聚合物的修复机制与设计策略

1.1 可逆共价键

可逆共价键是生物基自修复聚合物实现高效修复的核心机制之一. 这类化学键在保持共价键稳定性的同时, 能够在特定刺激条件下发生可逆断裂与重组, 为材料赋予自修复能力和结构可重构性. 基于生物质资源的分子结构特性, 酯键、亚胺键、二硫键和脲键等动态共价键已被广泛应用于相应自修复聚合物的设计^[45-48].

生物质及其衍生物普遍含有丰富的羟基、羧基基团, 这为动态酯键的形成提供了化学结构基础. 例如, Altuna 等^[49]以环氧大豆油与柠檬酸交联制得含 β -羟基酯键的生物基环氧树脂, 可在 160 °C 下实现自修复, 但存在力学强度(约 0.6 MPa)与修复效率较低的不足. 该类基于酯交换反应的

修复体系热稳定性好, 但动态反应的激发温度高, 而且常需催化剂(如乙酸锌、乙酰丙酮锌、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD))辅助.

亚胺键($-C=N-$)由醛基与氨基缩合形成, 具有热/pH 双重响应特性, 在生物基自修复聚合物设计中展现出显著优势. Ma 等^[50]利用香兰素制得三醛功能单体, 再与 1,6-己二胺等胺类缩合形成聚亚胺, 热压实验表明回收样的力学性能保持良好. 此外, 亚胺键的 pH 响应性还赋予相应高分子优异的降解回收能力^[51].

二硫键($-S-S-$)具有独特的光、热和氧化还原响应性和适中的键能^[52,53], 也常被引入生物基聚合物实现自修复和回收再生. Lu 等^[54]通过环氧化天然橡胶与含羧基或氨基的芳香二硫进行环氧开环聚合反应, 制得具有良好力学强度(9.3 MPa)的自修复天然橡胶, 断面在 120 °C 下 24 h 内可以基本完全修复.

氨基甲酸酯键和受阻脲键均为常见的动态键，前者可以在催化剂(如有机锡)^[55]或活性羟基^[27]存在的情况下，进行氨基甲酸酯键交换反应或转胺甲酰化反应，而后者由于相邻大位阻取代基的引入，可在不含催化剂的条件下呈现良好的动态可逆性^[28]。多种含活性羟基的生物物质组分(如纤维素、蓖麻油等)可以通过与异氰酸酯的聚加成反应，引入聚氨酯/脲体系中^[48,56]。Zhang等^[57]利用植物多酚没食子酸与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚四氢呋喃二醇等为原料，构建了一类具有优异力学强度(约36.0 MPa)的自修复水性聚氨酯。通过内部动态苯酚-氨基甲酸酯键交换反应与氢键作用的协同，该材料在60 °C下修复24 h

后，力学强度的修复效率高达94.4%。Lu等^[56]通过自由基聚合和加成聚合开发了一种含受阻脲键的纤维素基热固性塑料(CMTs，拉伸强度约为9 MPa，断裂伸长率约为40%，图3(a))，材料可以通过热压回收或者溶剂辅助回收，恢复90%以上的力学性能；将CMTs作为基底进一步与导电银浆复合后，可以获得一种自修复柔性电容式传感器。

1.2 可逆非共价键

与可逆共价键相辅相成，可逆非共价键以其高动态性和自动修复能力在生物基自修复聚合物设计中占据重要地位。这类超分子相互作用通常可在室温条件下自发重组，无需外部能量输入。

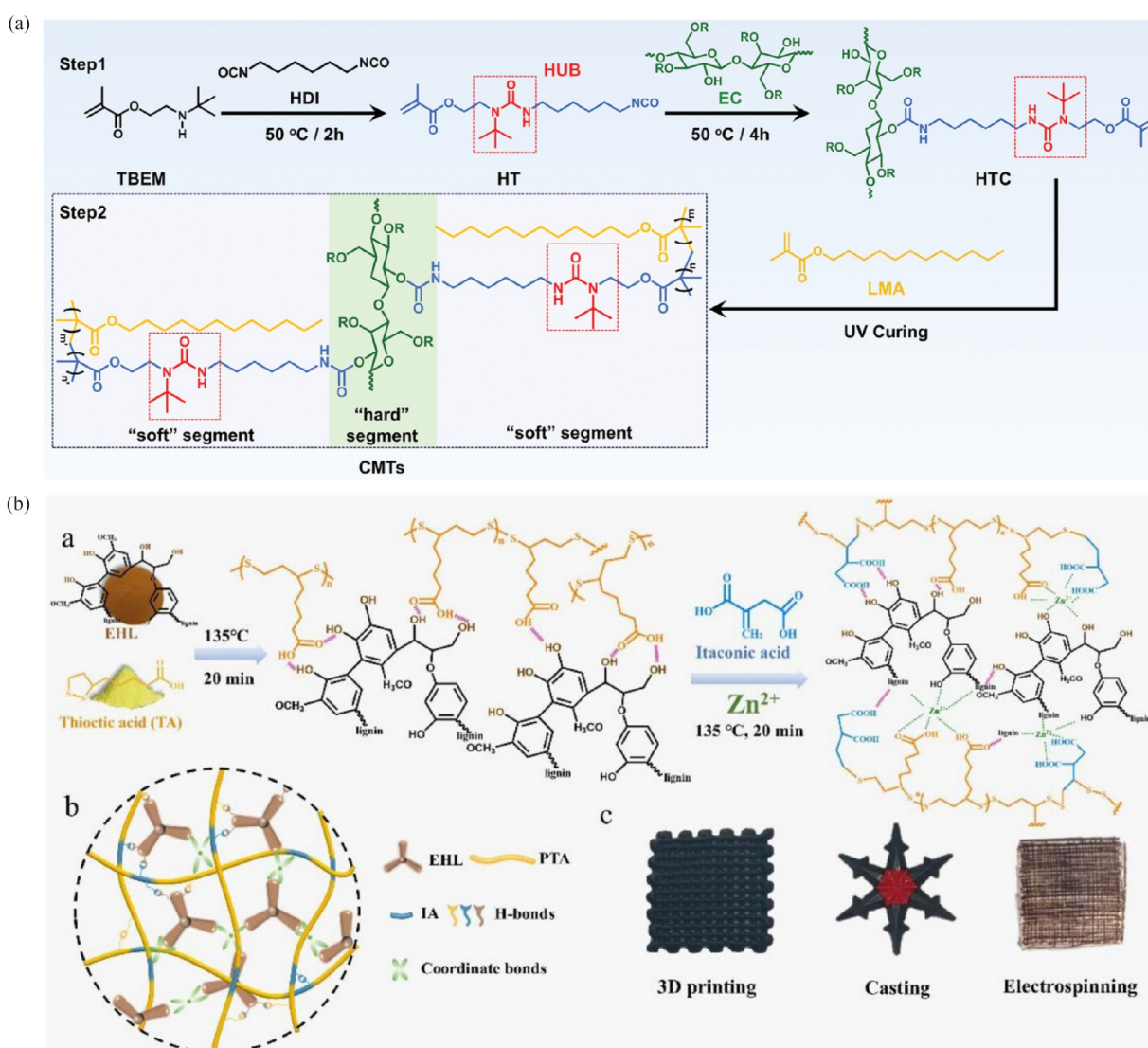


Fig. 3 (a) Synthesis route to cellulose-based thermosets containing bulky hindered urea bonds (Reproduced with permission from Ref. [56]; Copyright (2023) Wiley); (b) Construction strategy and self-healing mechanism of enzymatic hydrolysis lignin-based polyester elastomer (Reproduced with permission from Ref. [62]; Copyright (2025) Wiley).

其中, 氢键、金属配位键与离子键因其形成基团的多样性和高度可调性, 被广泛用于构筑可逆非共价键型的生物基自修复高分子。

氢键作为一种方向性强、动态性高的非共价相互作用, 是实现室温和中低温下修复的核心机制^[58]。Jia等^[58]以大豆油为原料, 通过调控烯丙基硫脲(AT)与大豆油甲基丙烯酸酯的比例, 构建氢键密度可调的交联网络。当AT含量为20%时, 材料拉伸强度为391.7 kPa, 虽然表面划痕能在80 °C下5 min内完全修复, 但力学性能稍显不足。研究表明, 基于多重氢键的策略可有效提升机械性能, 构建高性能的自修复生物基聚合物^[58]。例如, Fu等^[59]采用生物基2,5-呋喃二甲酰肼作为扩链剂, 在聚氨酯硬嵌段中引入密集的多重氢键网络, 赋予聚氨酯卓越的修复能力与力学性能, 断裂强度和韧性可达76.5 MPa和589.8 MJ·m⁻³。同时, 切断的样品在100 °C处理36 h基本可以完全修复力学性能。

金属配位键结合了方向性和强度可调性的特点, 可以通过金属离子和配体的交叉组合提供一系列具有不同动态性的金属配位键。生物质组分中丰富的含氧官能团(如酚羟基、羧基)可以为金属配位提供天然位点, 例如木质素、单宁酸等。四川大学张星星等^[60]利用单宁酸和Fe³⁺配位形成的多酚纳米球与可聚合低共熔溶剂(PDES)复合, 开发出具有低温修复能力的聚合物。该材料通过动态金属配位键、氢键网络和次级松弛的协同作用, 在-20 °C下实现85.7%的修复效率, 同时具备高拉伸强度(30.6 MPa)和优异的应变传感功能, 为极端环境下服役的电子皮肤提供了解决方案。此外, Al³⁺-羧基配位键^[61]、Zn²⁺-羧基/酚羟基配位键^[62]、Zn²⁺-咪唑配位键^[63]等也被证实可以实现生物基聚合物的自修复。

阴阳离子通过静电相互作用形成的离子键的断裂和重组过程主要取决于离子的扩散和静电吸引, 通常能垒较低, 具备快速响应的特点, 不仅能赋予材料自修复能力, 还具有一定的离子导电性, 有助于开发自修复柔性电子器件^[64,65]。Chen等^[65]开发了基于聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/木质素磺酸盐与阳离子瓜尔胶的离子凝胶, 其电导率高达16.5 mS·cm⁻¹。得益于内部的静电相互作用和氢键, 损伤材料可以实现快速自愈, 30 s内即可完成力学性能的修复, 而电导率修复仅需0.6 s,

并具备显著抗冻性、可注射性及在可穿戴传感器中的应用潜力。

1.3 多重可逆键协同策略

多重可逆键的协同设计, 可突破单一类型可逆键的性能局限, 比如自修复性能和强度难以兼顾、刺激响应单一、修复能力有限等。生物质组分的结构多样性恰恰为多重动态键的设计提供了天然优势, 例如木质素、纤维素等生物大分子中含有丰富的官能团, 可作为多种动态键的构建位点。

通过多重动态键的协同作用, 有望解决力学强度与自修复效率之间的固有矛盾, 开发性能卓越的生物基自修复材料。其中, 可逆共价键可为材料提供更稳固的结构, 而可逆非共价键则赋予材料优异的动态性和温和条件下的自发修复特性。Qiu等^[62]通过无溶剂一锅法, 以酶解木质素、硫辛酸、衣康酸和ZnCl₂制备出含可逆共价和非共价相互作用的全生物基弹性体(图3(b))。该材料的双网络结构集成了配位键、氢键与二硫键, 这些动态键在木质素的光热效应下, 可以通过协同机制(氢键引导、配位键重组、共价键稳固)实现裂纹(宽度=3.5 mm)的高效修复, 修复效率达91.6%。

2 典型生物基本征自修复聚合物体系

以下根据所用生物质原料的核心类型, 对近年来发展的自修复聚合物体系进行归类综述。

2.1 多糖类

多糖是自然界中最丰富的生物高分子, 如纤维素、淀粉、壳聚糖、海藻酸等, 具有优异的生物相容性、可降解性和易于化学改性的特点。其分子链上大量的羟基、羧基等官能团为构建动态共价键(如亚胺键、硼酸酯键)和非共价键(如氢键)提供了化学基础。

2.1.1 纤维素及其衍生物

纤维素是植物细胞壁的主要组成部分, 由大量 β -D-葡萄糖分子通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线型聚合物。其中, 每个葡萄糖单元上有3个活泼的羟基, 这使得纤维素分子链之间能形成强烈的氢键, 结晶度高, 不溶于水 and 一般有机溶剂。利用纤维素分子链间或与其他组分之间形成的氢键^[66,67]、静电作用^[66]、氨基甲酸酯键^[68]、亚胺

键^[69]等，研究人员已发展出一系列具备修复功能的纤维素基聚合物。

Chen等^[66]以纤维素纳米晶和植酸为主要原料，引入聚吡咯、聚乙烯醇(PVA)及聚二烯丙基二甲基氯化铵，借助氢键与静电作用构建了自修复纳米复合水凝胶。当植酸的含量为40.0 wt%时，即使在-15 °C低温条件下，修复效率仍可达92.9%。此外，植酸通过与水分子形成强氢键，显著提升了水凝胶的抗冻性。

Chen等^[68]以纤维素纸为基体，浸渍上环状碳酸酯与聚乙烯亚胺的混合液，在微波辐射的引发下制备了高性能纸塑材料(力学强度超过80 MPa)。其自修复机制主要依赖于动态氨基甲酸酯键的可逆断裂与重组，使材料在粉碎/热压后(140 °C, 5 MPa, 8 h)实现网络重构，且无需催化剂。纤维素纸与非异氰酸酯基动态聚氨酯的结合，在增强力学强度和耐水性的同时，保持了其生物降解性与可回收性。但是，氨基甲酸酯键在长期湿热环境下的化学稳定性还有待考察。

此外，Su等^[69]以醛化纤维素为原料，通过席夫碱反应在分子链间引入动态亚胺键，成功制备了兼具自修复与重塑能力的纤维素基聚亚胺。材料的回收过程首先需要对剪碎的聚亚胺进行吸水预处理，从而提高其塑性，随后在70 °C、15 MPa条件下进行热压，促使动态亚胺键发生可逆交换实现回收。该方法虽需借助水分辅助，但避免了有机溶剂的使用，是一种环境友好型的回收策略。

纤维素作为自修复聚合物的原料，其固有的溶解与加工性能较差。目前，主流策略是通过开发新型绿色溶剂体系(如离子液体、低共熔溶剂(DES))，并辅以纤维素化学改性(如羧甲基纤维素、双醛纤维素)来改善其加工性。然而，这些策略通常涉及复杂的化学改性过程，在技术实现和成本控制方面仍面临一定的挑战。

2.1.2 淀粉及其衍生物

淀粉是植物体内能量储存的主要形式，广泛分布于种子、块茎及根茎等部位。其分子结构主要由 α -葡萄糖通过 α -1,4-糖苷键连接形成，相较于纤维素，淀粉更容易溶解和加工，被广泛用于构建环境友好型自修复材料^[70-73]。Wang等^[70]以双醛淀粉(DAS)和植物油衍生的长链二胺(Priamine 1074)为原料，成功制备出高性能淀粉基塑料。该材料在70 °C热压条件下可通过亚胺交换实现从

微观划痕到宏观断裂的高效修复，力学性能恢复率达88%以上(拉伸强度约5 MPa)。该团队还探索了以小分子二胺(如1,8-二氨基辛烷)与DAS反应，直接形成聚亚胺网络^[71]。与Priamine 1074相比，短链二胺形成的聚亚胺具有更高的交联密度和更刚性的结构，从而呈现更优异的拉伸强度(29.6~40.6 MPa, 表2)，但所需修复温度也会更高(>90 °C)。

除亚胺键外，动态二硫键也被用于淀粉基自修复材料的设计。Yan等^[72]以环氧支链淀粉为基体，与二烯丙基二硫化物和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)交联，构建了一种可回收的淀粉基环氧。在热刺激下，环氧通过二硫键和残余硫醇的动态交换实现网络拓扑重构，从而具备自修复与再加工能力。有趣的是，经历多次热压回收后，机械诱导均质化作用使得富含羟基的淀粉链被进一步整合到交联网络中，产生了更均匀的网络结构和更高的交联密度，拉伸强度从1.87 MPa提升到18.47 MPa，展现出显著的自增强效应。但是，硫醇的稳定性差，在空气中易氧化，可能会对重复回收性能产生影响。

在非共价自修复体系方面，Zheng等^[73]将支链淀粉、3-[二甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]氮杂铵基]丙烷-1-磺酸酯的两性离子聚合物与MXene纳米片复合，开发出具有超高拉伸特性(拉伸强度=0.26 MPa, 断裂伸长率=1520%)的自修复淀粉基凝胶。借助MXene与大分子链之间的动态氢键与静电相互作用，凝胶可在室温下快速地修复损伤和回收，在高灵敏度应变与湿度传感中具有潜在应用前景。该凝胶在放置1个月之后，由于凝胶网络内的相互作用逐渐增强，虽然伸长率可以提高到2700%，但是修复效果显著降低(<50%)。

淀粉基聚合物因其分子链上富含大量羟基，在潮湿环境中极易吸湿，从而导致强度骤降、体积溶胀乃至结构解体。通过必要的化学改性，并利用动态共价键(或多重动态键)进行交联，可在确保材料在使用过程中性能稳定的同时，实现在特定化学刺激或环境下的快速降解。然而，如何平衡其可控降解性与耐久性，并进一步提升其功能性(如阻隔性、透明性等)，仍有待解决。

2.1.3 壳聚糖及其衍生物

壳聚糖是一种由甲壳素(来源于虾蟹壳等)经

化学脱乙酰化加工制得的天然阳离子多糖, 以刚性的 β -1,4-糖苷键为骨架, 并拥有大量的游离氨基和羟基, 具有良好的生物相容性、可降解性与生物活性. 通过动态共价或非共价交联构建的壳聚糖水凝胶, 在生物医学与柔性电子等领域展现出广阔前景^[74,75]. Zhang等^[76]以壳聚糖为主网络,

与丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)通过一锅法自由基聚合, 制备了含多重氢键与静电作用的自修复水凝胶(图4(a)). 该水凝胶无需外部刺激即可实现快速自修复, 并兼具高含水量、高拉伸性(625%)以及在稀酸中的可溶解性, 有望应用在响应性药物载体、三维细胞培养等生物医用领域.

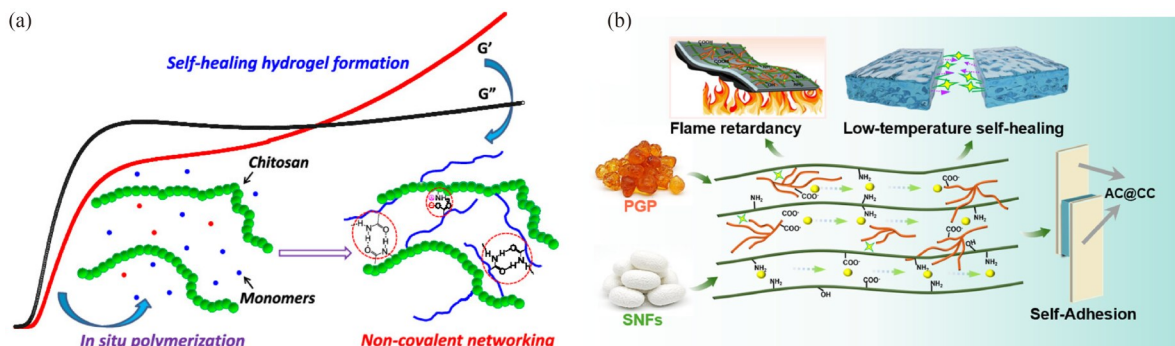


Fig. 4 (a) Automatic self-healing chitosan-based hydrogel formed *via* hydrogen bonding (Reproduced with permission from Ref. [76]; Copyright (2019) American Chemical Society); (b) Low-temperature self-healing hydrogel electrolyte comprising peach gum polysaccharide and silk nanofibers based on dynamic boronate bonds and hydrogen bonds (Reproduced with permission from Ref. [79]; Copyright (2024) American Chemical Society).

与物理交联体系相比, 动态共价键交联可赋予材料更稳定的网络结构与可控的修复性能. Xia等^[53]利用羧甲基壳聚糖与纤维素二醛通过动态席夫碱反应构筑了双网络水凝胶, 并引入聚丙烯酰胺(PAM)网络进行增强. 动态席夫碱键在保证网络自修复与能量耗散能力的同时, 赋予了材料更为稳定的交联结构, 从而具备良好的力学性能(断裂伸长率 $>1400\%$ 、拉伸强度 >400 kPa、韧性 >2.9 MJ \cdot m $^{-3}$, 表2), 以及对多种基材的稳定黏附. 修复实验证明, 该水凝胶被切断后, 在室温下放置24 h, 可以自主实现修复.

在向可持续材料发展的趋势下, 全生物基自修复体系受到更多关注^[77]. Wang等^[77]以壳聚糖与木质素衍生的香草醛为原料, 通过席夫碱反应构建出全生物基的聚亚胺, 可以通过动态亚胺键的热可逆交换反应实现高效自修复与重复加工, 恢复90%以上的力学性能. 同时, 该材料还具备高强度(38.7 MPa)、高透明度(68.78%)以及在酸性(体积分数2%的CH₃COOH, 3 h)与自然环境中(土壤中埋藏100 d)快速降解的能力, 为绿色塑料的替代提供了新路径.

2.1.4 其他多糖及其衍生物

除纤维素、淀粉与壳聚糖外, 其他天然多糖(如葡聚糖、海藻酸钠、羧甲基纤维素和透明质

酸等)也已被用于构建具有环境响应性与循环特性的自修复材料. Chen等^[78]利用高碘酸钠氧化多糖(如葡聚糖)生成醛基, 进而与DNA碱基上的氨基通过动态亚胺键交联形成水凝胶, 可进一步干燥脱水制成生物塑料. 该材料通过水分触发的亚胺键可逆断裂与重组, 可以实现水触发自愈合, 模量恢复率超过98%. 同时, 该生物塑料也可通过亚胺键水解实现化学回收、以及酶/土壤环境下的生物降解.

此外, Wan等^[79]以桃胶多糖(PGP)和蚕丝纳米纤维(SNFs)为生物质原料, 在水/甘油二元溶剂中通过硼砂动态交联并渗透ZnSO₄盐溶液, 发展了一种多功能的水凝胶电解质(图4(b)). 其中, SNFs为水凝胶电解质提供了可靠的结构支撑和阻燃性, PGP则提供强界面黏附(60.7 kPa), 而动态键网络则确保了宽温域条件下的快速修复能力. 得益于动态硼酸酯键与氢键的共同作用, 即使在 -20 °C的低温下, 凝胶电解质也能在10 s内实现高效自修复.

Zhang等^[80]将聚硫辛酸、聚氨酯纳米纤维网络嵌入到透明质酸增稠水凝胶, 构建了一种可修复的无溶剂离子皮肤. 在动态二硫键与氢键的共同作用下, 室温下24 h内可实现84%的自修复效率. 同时, 其仿生纤维结构兼具应变硬化与裂

纹钝化能力(断裂能=11.67 kJ·mol⁻¹), 并表现出强黏附性与高传感灵敏度(应变系数=2.69), 为可穿戴设备在复杂环境中稳定工作提供了一种新型的生物基离子皮肤.

天然多糖富含羟基、氨基等活性官能团, 不仅赋予了材料优异的生物相容性与可再生性, 还提供了多反应位点以通过化学修饰引入动态共价键, 或直接利用分子链间的氢键、静电作用构筑非共价网络. 此外, 多糖固有的亲水性与可调的溶胀行为, 使其在水凝胶等体系中能有效模拟软组织微环境, 从而在生物医学及柔性电子领域展现出独特的应用潜力. 然而, 该领域目前仍面临以下挑战: 首先, 多数共价自修复体系(如基于亚胺键、二硫键)严重依赖热、湿度等外部刺激, 限制了其在常温或生理环境下的自主修复与应用; 其次, 材料的长期使用稳定性、机械耐受性与循环耐久性普遍缺乏系统评估.

2.2 木质素及其衍生物

木质素是一种天然芳香族聚合物, 其结构富含酚羟基等活性位点, 且具备刚性骨架与可修饰性, 易于通过醚化、酯化反应引入其他功能基团. Bernaerts 等^[81]利用双醛改性木质素与生物基二胺(Priamine 1075)通过席夫碱反应制备了木质素基聚亚胺. 与前述的聚亚胺体系类似, 该木质素基聚亚胺可实现热激发的划痕修复和重复加

工, 以及在弱酸条件下的化学降解回收. 后续, 研究者又将木质素进一步拓展至基于 DA 键^[82]、脲-氨基甲酸酯键^[83]和金属配位键^[84]的自修复聚氨酯体系.

除了温度响应体系, 木质素作为天然芳香族聚合物, 其独特的化学结构赋予其优异的光热转换能力. 基于此构建的光触发自修复材料, 能够通过远程光照实现对损伤部位的非接触、精准修复, 并展现出快速响应与高效修复的优势. Liu 等^[85]以生物基呋喃二甲酸低聚酯(PPeF)与低分子量木质素(AOH)为原料, 经二异氰酸酯反应构建了具有相分离结构的高强度聚酯弹性体(LFPEe, 图5, 拉伸强度=58.9 MPa, 断裂伸长率=610%). 该材料在 808 nm 近红外光(0.9 W·cm⁻²)照射下, 木质素的光热转化效应使得温度升高到约 170 °C, 促进链段运动与氨基甲酸酯键的交换重组, 实现了快速自修复. 同时, 借助木质素的光热效应还能实现光控形状记忆.

此外, Chen 等^[84]通过将金属离子(Zn²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、V³⁺ 和 Ti⁴⁺)修饰的木质素簇单体(含乙烯端基)与乙烯共聚, 开发出光响应型聚烯烃复合材料. 得益于木质素的光热转化作用和动态金属配位键, 聚烯烃在近红外光照射下 30 s 内可实现自修复, 并在多种苛刻环境中(水下、海水、-60 °C 低温、有机溶剂、酸碱溶剂等)保持高修

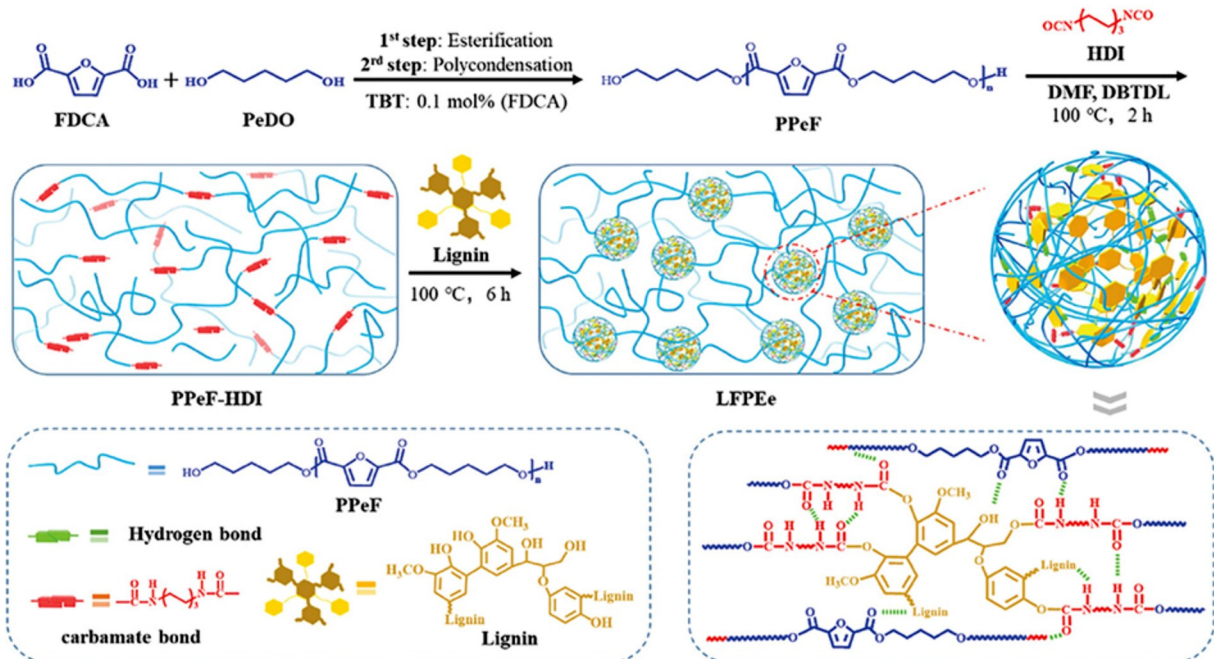


Fig. 5 Preparation of lignin derivative-based self-healing polyester elastomer carrying dynamic urethane bonds and hydrogen bonds (Reproduced with permission from Ref. [85]; Copyright (2024) Wiley).

复效率.

除了木质素,木质素衍生物也已被用于自修复聚合物的设计合成.例如,Saito等^[86]以木质素氧化衍生物香兰素和丁香醛,以及生物基甘油为主要原料,合成含肉桂酸酯基的三臂或四臂光活性单体,并进一步在365 nm紫外光照射下通过肉桂酸酯的光可逆[2+2]环加成反应制备了交联聚合物薄膜.当薄膜受损时,采用254 nm紫外光照射损伤区域,环丁烷结构发生裂解,交联网络部分解离为单体或低聚物并自动填充裂纹区域;再次使用365 nm紫外光照射,使双键重新交联,可以修复80%的裂纹深度.这种两步光可逆的修复机制,存在修复过程中整体或局部丧失力学强度的问题,但在功能性涂层和非承力结构材料上仍具有较大的应用潜力.

区别于线型结构的多糖(如纤维素、壳聚糖),木质素的三维芳香网络结构,在生物基自修复材料的设计中展现出独特优势.其刚性结构赋予了材料卓越的力学性能,以及更多的动态键组合方式(如 π - π 堆叠相互作用).尤为突出的是,其芳香结构带来的光热效应使得远程、精准的光诱导修复成为可能.然而,该领域当前面临的主要瓶颈在于木质素结构复杂、加工性较差,其刚性网络带来的溶解性与熔融加工困难限制了材料的成型与规模化制备,并且关于其光热转化效率与自修复性能之间的构效关系尚缺乏系统研究.

2.3 植物油及其衍生物

植物油作为全球第三大生物质资源,具有来源广泛、种类多样、易于规模化加工的优势.其化学结构以混甘油三脂为核心(图6(a)),所含脂肪酸链主要包括棕榈酸、油酸、亚油酸、桐油酸、亚麻酸、蓖麻油酸等.植物油的脂肪酸链上普遍存在碳碳双键、酯基,甚至羟基等活性位点.

为了开发可再加工、可自修复的热固性植物油基材料,一方面可直接利用含活性羟基的蓖麻油等构建动态网络,另一方面也可通过环氧化^[87,88]、马来酰化^[89]、丙烯酸化^[87]、咪唑化^[90]或酯交换^[91~95]等化学方法对植物油进行改性,再进一步形成Diels-Alder键、酯键、亚胺键、氨基甲酸酯键等可逆键,从而实现传统热固性材料的性能重塑与功能拓展.

Shen等^[96]以蓖麻油、姜黄素衍生二肟和

IPDI为原料,合成了含动态肟-氨基甲酸酯键和氢键的生物基聚氨酯涂料.力学性能定量分析表明,切断的试样在90 °C下热处理8 min,修复效率可达92.4%.随着肟单体含量的增加,聚氨酯的拉伸强度逐渐提升,最高可达17.2 MPa,断裂伸长率为295%;但由于玻璃化转变温度(T_g)升高,分子链运动能力受限,因此修复时间需要相应延长.随后,Wang等^[97]利用橡胶籽油酯交换衍生的长链脂肪酸二醇、多巴胺改性丁香酚、4,4'-二羟基二苯基二硫以及二异氰酸酯单体,开发了一种基于二硫键的室温自修复无氟生物基聚氨酯防水涂料(图6(b)),具有良好的损伤自修复能力和粘接强度(铝/铜基板 $>1800 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$),在轮船防腐方面具有潜在应用.

除了自修复涂层,植物油也被用于制备自修复形状记忆聚合物.Liu等^[48]以蓖麻油、*N,N'*-二叔丁基乙二胺和IPDI为原料,制备了含位阻脲键的形状记忆生物基聚氨酯,其拉伸强度和断裂伸长率最高可达20.7 MPa和248.7%.在100 °C加热条件下,位阻脲键以及氢键的可逆交换反应可实现划痕修复(10 min修复效率高达88.9%~100%)和断面修复,力学恢复率超过80%.此外,该材料具有良好的双重形状记忆特性,在循环4个周期后仍保持88.4%的形状固定率和81.3%的形状恢复率.

Jia等^[98]以环氧大豆油和桐油基顺丁烯二酸酐为原料,设计了一种全植物油基的动态交联环氧,可通过乙酰丙酮锌催化 β -羟基酯交换反应在200 °C下实现交联网络的自修复.进一步引入石墨烯填料构成的复合材料还可通过电热和光热效应触发修复,拓展了材料的响应维度与应用场景.这种多功能集成的复合体系在防火建筑材料、智能传感器和设备、电子皮肤和软机器人等领域具有潜在应用.与常规环氧树脂($>40 \text{ MPa}$)相比,该动态交联环氧的力学性能差距较大(3.7 MPa),而且需要添加大量催化剂(10 wt%),对体系的长期稳定性影响有待评估.

植物油作为构建生物基自修复材料的原料,其核心优势如下:首先,植物油来源广泛,涵盖食用与工业化品种,且其化学结构以甘油三酯为主,组成相对明确,有利于通过可控的合成路径进行改性,缩小产品性能差异.同时,其生产已具备规模化基础,能够为材料开发提供稳定充足

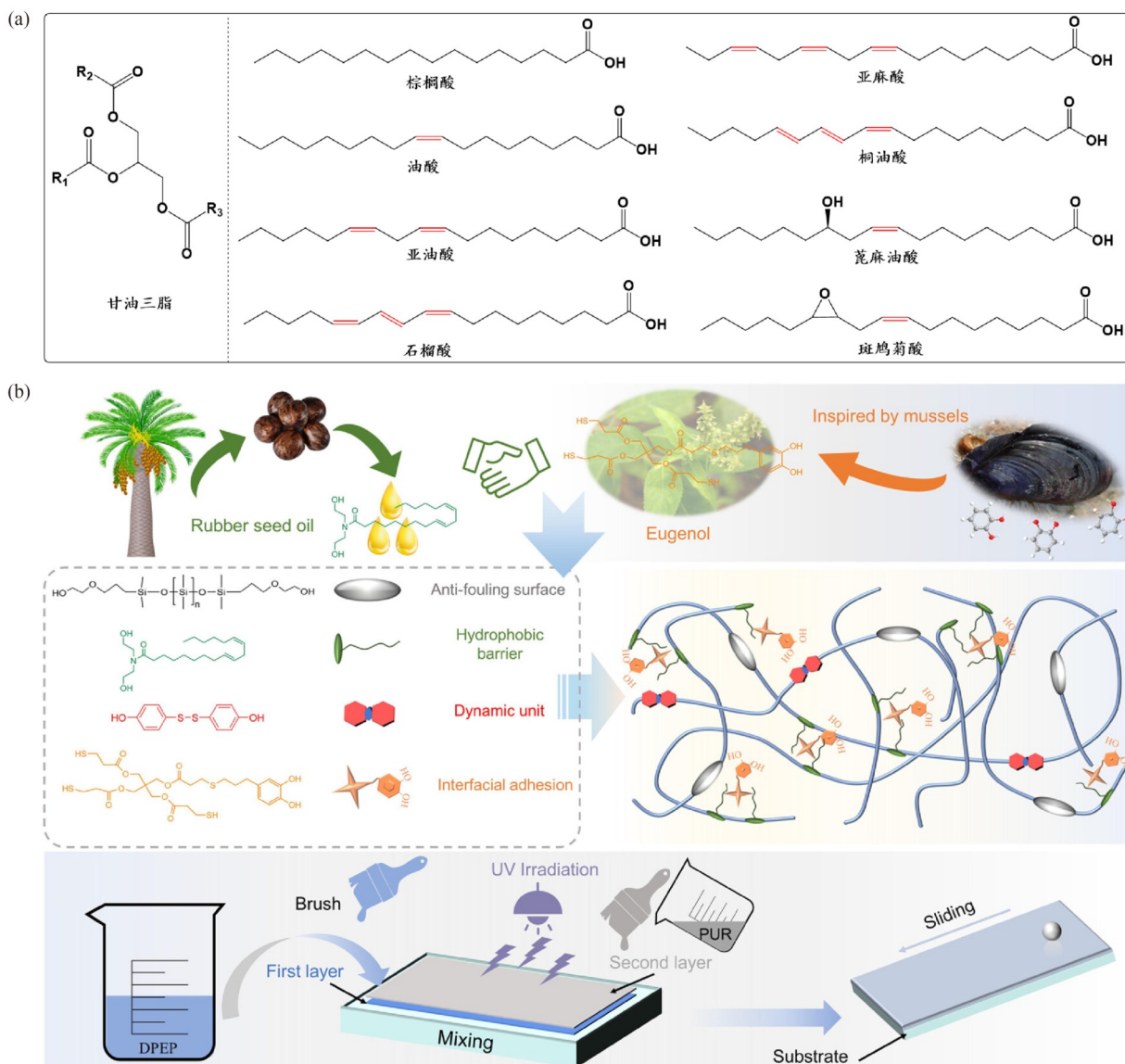


Fig. 6 (a) Chemical structures of triglycerides and common fatty acids (*i. e.*, R_1 , R_2 , R_3); (b) Design strategies for plant oil-based elastomer coatings with dynamic disulfide bonds (Reproduced with permission from Ref. [96]; Copyright (2024) American Chemical Society).

的原料供给. 其次, 植物油分子固有的疏水特性赋予材料良好的耐水性, 使其在潮湿环境或涂层等对防潮性能有要求的领域中具备应用潜力. 尤为重要的是, 基于甘油三酯结构的植物油基聚合物在特定条件下可表现出生物降解性, 有助于实现材料废弃后的环境降解, 契合绿色可持续发展的需求. 然而, 植物油脂的可逆改性仍存在以下问题: 基于双键的改性方法受限于固有的不饱和度, 改性效果有限, 影响引入可逆键的数量和修复效果; 而基于酯基的转化虽能形成更多的功能基, 但可能会破坏甘油骨架, 牺牲其生物降解性^[99]. 因此, 如何在保留甘油三酯核心结构的前

提下, 实现其高活性、多位点改性, 是制备自修复和可降解的植物油基聚合物的核心挑战.

2.4 蛋白质及其衍生物

蛋白质类原料(如丝素蛋白、蚕丝纳米纤维等)具有多级结构, 而且分子链中富含氨基、羧基和巯基等反应位点, 可通过氢键、离子配位与可逆共价键等方式参与构建动态交联网络^[100,101].

Li 等^[100]以天然丝素蛋白(SF)和单宁酸(TA)为原料, 并通过 $AgNO_3$ 的原位还原生成银纳米颗粒(AgNPs), 制备了一种具有湿组织黏附性和抗菌性能的可修复水凝胶黏合剂. 在 SF 与 TA 间的氢键、AgNPs 与 TA 邻苯二酚基团间的金属-

配位键的协同作用下, 损伤水凝胶的模量可完全恢复. 与传统的硬质粘合剂或胶水相比, 该自修复水凝胶在受到机械应力(如肌肉收缩、心跳、关节弯曲)产生损伤时, 能够即时、自主地修复, 恢复结构完整性, 从而提供持久且可靠的密封和粘合效果.

Tezcan 等^[101]将铁蛋白表面的一个特定赖氨酸残基改造为半胱氨酸, 然后与钙离子配位自组装形成有序蛋白质晶体, 并在其空腔中原位聚合丙烯酸钠、丙烯酰胺与 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺, 引入柔性水凝胶网络, 合成了晶体-凝胶杂化材料. 铁蛋白与聚合物链间丰富的静电与氢键作用赋予杂化材料良好的自修复特性, 克服了传统晶体易碎的缺点. 杂化材料在快速的膨胀或收缩过程中, 由于水凝胶网络中的应力分布不均或溶剂扩散速率差异, 晶体内部会产生宏观的裂纹, 这些裂纹会在几分钟内自发地逐渐闭合. 尽管经历了膨胀-收缩过程中的反复开裂和愈合, 蛋白质晶体在收缩后依然能产生高质量、高分辨率的 X 射线衍射图案, 表明自愈合过程成功地重建了原子级别的周期性有序结构.

明胶作为胶原蛋白的部分水解产物, 也被广泛用于设计自修复体系^[102-104]. Zhao 等^[102]基于明胶与 DNA 通过离子型氢键交联合成了本征光致发光辐射制冷的全生物气凝胶. DNA 的磷酸根与明胶羟基/氨基间形成的离子氢键网络, 可在水的触发下 10 min 内恢复 90% 的模量(表 2). 同时, 该材料还能通过水辅助焊接工艺实现规模化制造, 并具备水溶解回收与自然降解能力. 近期, Zhao 等^[104]通过引入 PVA、*N*-(2-氨基-2-氧乙基)-2-丙烯酰胺(NAGA)、硼砂和氯化钠, 采用硼酸酯化与紫外光交联的两步聚合法制备了高拉伸、自修复导电水凝胶(图 7). 内置的动态硼酸酯键与弱氢键的协同作用赋予水凝胶良好的室温修复效率. 此外, 该水凝胶兼具良好导电性($0.6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)和高拉伸性(约 160%). 然而, 与多数水凝胶类似, 其拉伸强度仅为 130 kPa, 且需要解决长期使用时的水分挥发问题.

蛋白质及其衍生物在构建自修复凝胶网络方面具有明显的优势, 特别是在生物相容性和可降解性方面表现突出. 在自修复机制设计上, 蛋白质丰富的官能团与固有的二级结构(如 α -螺旋、 β -折叠)使其能够通过氢键、静电作用、疏水相

互作用等非共价键, 或引入亚胺键等动态共价键, 构建兼具可逆性与力学稳定性的交联网络. 然而, 现有体系仍存在若干局限, 例如多数水凝胶机械强度偏低, 难以满足高强度应用场景; 部分体系(如含 AgNPs、离子液体)的长期生物安全性仍需系统验证. 此外, 蛋白质结构复杂性导致加工性能受限, 规模化制备与批次稳定性控制存在挑战; 且在生理环境中, 酶解速率与降解行为的精准调控仍是难点.

2.5 天然橡胶、杜仲胶及其衍生物

天然橡胶(NR)和杜仲胶(EUG)是两种代表性的天然聚烯烃高分子. 天然橡胶是顺式-1,4-聚异戊二烯, 分子链卷曲且不易结晶, 因而室温下较柔软; 杜仲胶是反式-1,4-聚异戊二烯, 分子链规整且易结晶, 室温下坚硬呈塑料状. 虽然两者化学组成相同, 但立体构型的差异直接导致了物理性质的巨大区别.

通过 NR/EUG 大分子链上双键的环氧化、羟甲基等化学修饰或与动态交联剂复合, 可赋予其自修复能力^[63,105-107]. Xu 等^[105]采用环氧化的天然橡胶为基体, 通过环氧基与芳香族酸酐的开环反应合成含动态酯键的交联网络. 该动态环氧可在高温下通过双(三苯基正磷亚基)氯化铵和 TBD 催化下的酯交换反应实现自修复和重复回收. 同时, 呈现出与传统石油基塑料相媲美的强度(62.3 MPa)和模量(1.3 GPa).

Li 等^[63]以组氨酸(His)修饰天然橡胶乳胶获得含有咪唑基团的基体, 同时引入 His 修饰纤维素纳米晶(His@CNC)和聚罗丹宁功能化氮化硼(PBN)作为填料, 并加入乙酸锌与咪唑基团配位合成了含金属-配位键与氢键的多重交联网络(图 8(a)). 该材料在室温下即可实现损伤修复, 并且可以重塑再加工和溶解回收. 此外, 复合材料具有良好的热导率($1.217 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、高拉伸性(>1200%)、绝缘性与循环稳定性, 适用于高性能的热管理材料. 然而, 3 次回收之后的材料导热性显著下降($0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 这可能是由于热压过程中, PBN 依靠聚合物的流动被挤压到一起, 这个过程无法精确地将填料的断裂面重新对齐或连接, 而且粉碎/热压过程中会引入更多的填料-填料接触界面, 导致界面热阻增加.

Yue 等^[106]采用 H_2O_2 和 HCOOH 制备环氧化杜仲胶, 然后进一步通过 ZrCl_4 催化水解制得羟

Table 2 Mechanical properties and applications of typical bio-based intrinsic self-healing polymers.

Feedstock category	Representative material	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Healing mechanism	Healing efficiency (%)	Typical application	Ref.
Starch-based	Dialdehyde starch/1,8-diaminooctane polyimine	29.6–40.6	3.5–7.3	Imine bond exchange	93	Green packaging materials	[71]
Cellulose-based	Starch-based epoxy	1.87	123	Disulfide bond	Far above 100 ^a	Recyclable thermosets	[72]
	Cellulose-based polyimide	46.3	2.2–3.9	Imine bond + hydrogen bond + water plasticization	85	High-strength degradable plastics	[69]
Chitosan-based	Phytic acid/cellulose nanocrystal composite hydrogel	0.16	852	Hydrogen bond + electrostatic interaction	92.9–97.3	Flexible sensors	[66]
	Chitosan/vanillin polyimine	38.7	2.35	Imine bond + hydrogen bond	89.3	Plastic substitute materials	[77]
	Chitosan/polyacrylic acid composite hydrogel	0.033	625	Multiple hydrogen bonds + electrostatic interaction	88	Drug carriers	[76]
	Chitosan/cellulose double-network hydrogel	0.40	1432	Dynamic imine bond + hydrogen bond	-	Wound dressings	[53]
Lignin-based	Lignin-functionalized polyolefin	0.6–11.3	280–1180	Photothermal effect + metal coordination bond	45–95	Self-healing in extreme environments	[84]
Plant oil-based	Lignin/furandicarboxylic acid polyester elastomer	58.9	610	Photothermal effect + carbamate exchange	-	Light-controlled shape memory	[85]
	Castor oil-based DA crosslinked elastomer	0.5–3.45	80–500	DA bond + hydrogen bond	100	Soft robotics	[90]
	Castor oil-based polyurethane coating	17.2	295	Oxime-urethane bond + hydrogen bond	92.4	Bio-based coatings	[96]
Protein-based	Silk fibroin/tannic acid hydrogel	-	High extensibility	Hydrogen bond + metal-catechol coordination bond	100 ^b	Antibacterial adhesive	[100]
	Gelatin/DNA aerogel	-	-	Water-induced hydrogen bond reconstruction	90 ^c	Radiative cooling material	[102]
Natural rubber/Eucommia rubber-based	Aromatic anhydride-crosslinked epoxidized natural rubber	62.3	50–100	Transesterification	>44	Engineering plastics	[105]
	Boronic ester-crosslinked hydroxylated eucommia rubber	27	600	Boronic ester bond + shape memory	100	Shape memory materials	[106]
Thioctic acid-based	Thioctic acid/polyurethane composite ionic skin	4.17	834	Disulfide bond + hydrogen bond	84	Wearable sensors	[80]
	Thioctic acid/acrylate supramolecular elastomer	1.86	500	Sulfur bond + hydrogen bond + metal coordination	93.6	Ionic skin	[61]

Note: ^a Strength increased to 18.5 MPa after five recycling cycles; ^b Recovery efficiency of shear storage modulus; ^c Recovery efficiency of compressive modulus.

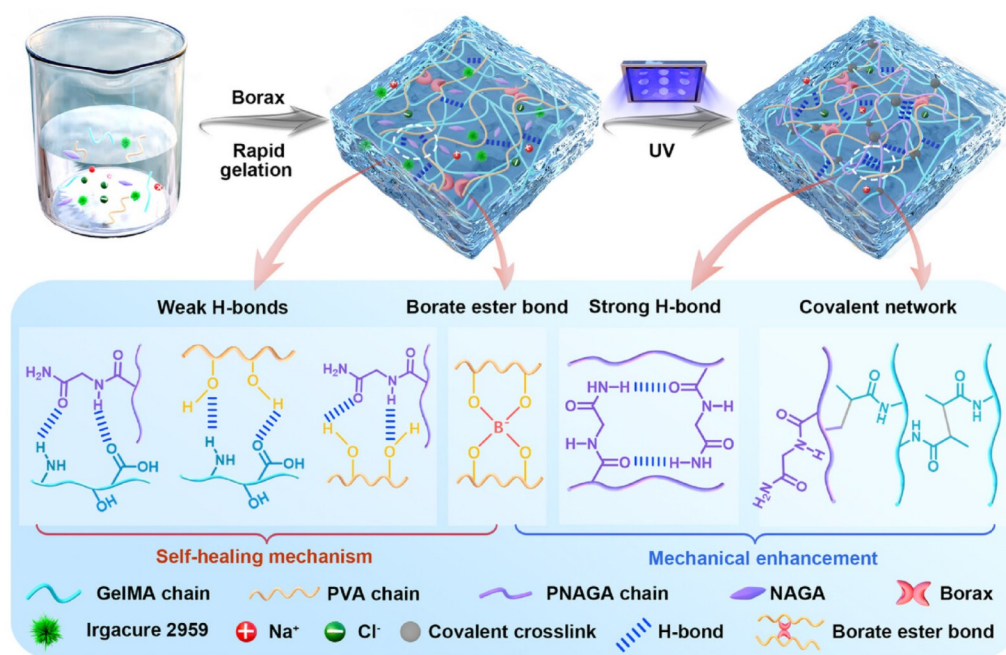


Fig. 7 Synthesis process of the gelatin methacryloyl-based self-healing conductive hydrogel with dynamic borate ester bonds and hydrogen bonds (Reproduced with permission from Ref. [104]; Copyright (2025) Wiley).

基化杜仲胶. 在此基础上, 与1,4-对苯二硼酸(BDBA)反应, 构建了动态硼酸酯键交联网络(EUG-OH-BDBA, 图8(b)), 拉伸强度和韧性可达27 MPa和83.1 MJ·m⁻³(表2). 该材料可在80 °C下借助硼酸酯键的动态交换实现接近100%的修复效率, 并表现出单向与双向热致形状记忆行为. 通过引入多壁碳纳米管, 进一步实现了近红外光激发自修复和形状记忆. 鉴于硼酸酯键在潮湿环境中易于水解, 从而影响材料的长期稳定性, 已有不少研究致力于提升其耐水解性能, 例如通过引入硼-氮配位结构来降低硼原子的亲电性, 从而削弱其与水反应的热力学驱动力和动力学速率.

天然橡胶具有高弹性和应变诱导结晶自补强特性, 而我国特有的杜仲胶则因反式分子结构具备橡塑二重性, 兼具刚性与韧性. 在此基础上, 通过环氧化、羟基化等化学修饰引入动态键以及填料, 可进一步构建兼具高力学性能与自修复能力的功能网络. 当前主要挑战在于多次修复或回收循环后功能衰减明显(如导热率下降), 且对材料的生物降解性缺乏系统探索, 未来发展应聚焦于动态键的耐环境性优化、填料-基体界面工程和生物降解性研究, 从而推动其在柔性电子、智能执行器及高端热管理等领域的应用.

2.6 其他生物质原料

除上述生物质外, 一些结构独特、功能基团丰富的天然成分, 例如DNA^[102]、儿茶酚类化合物^[108,109]、衣康酸^[110]、没食子酸^[111]、富马海松酸^[112]与硫辛酸^[113]等, 也在功能型自修复材料的设计中受到广泛关注. 这些天然化合物通常具备特殊的化学活性与生物功能, 可为材料引入刺激响应、抗菌、导电等多重性能.

Zheng等^[114]以生物质衍生的羟乙基丙烯酸酯、乙烯基膦酸(VPA)以及多巴胺甲基丙烯酸酯(DAMA)为共聚单体, 制备了具有室温自修复能力的仿生阻燃涂层. 其中, DAMA的邻苯二酚基团除了参与形成修复所需的氢键作用, 还赋予涂层良好的木材附着力(3.52 MPa), 而VPA的膦酸基则为涂层提供高效的阻燃性能(极限氧指数为40.5%). 其修复过程需要在高湿度条件下(80% RH), 通过水分子破坏聚合物链间原有的氢键, 增强链段流动性, 从而促进损伤界面重新结合, 室温下48 h划痕和穿孔完全愈合. 这也意味着涂层对环境湿度相对敏感, 会影响涂层在潮湿环境下的稳定性, 而在相对干燥的环境下修复性能又会受到一定的限制.

开发自修复生物基聚氨酯是实现其绿色可持续发展的重要途径, 但力学性能欠佳与自修复能力有限, 仍是制约其实际应用的主要瓶颈^[115].

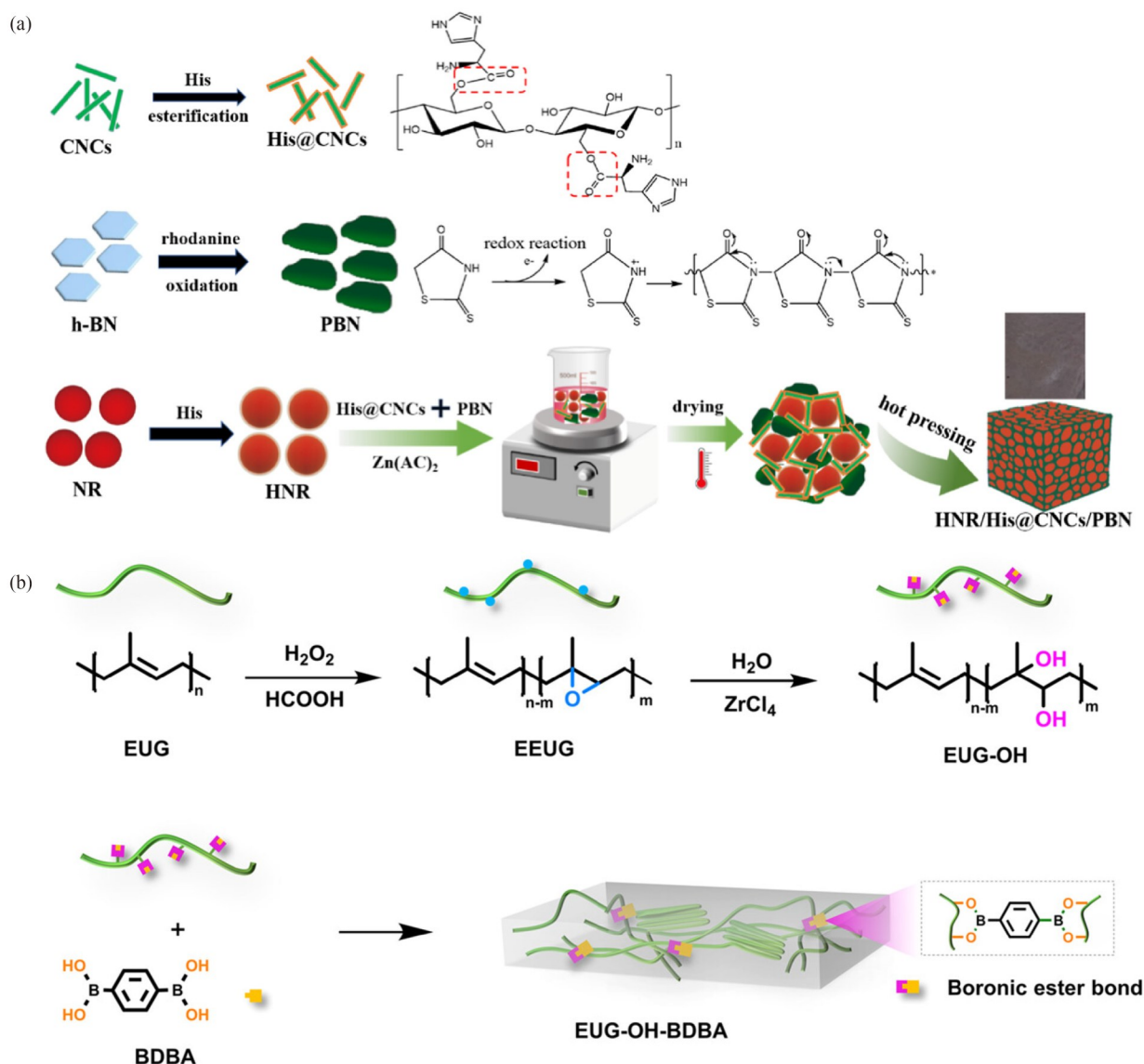


Fig. 8 (a) Schematic illustration of the preparation process for HNR/His@CNCs/PBN nanocomposite (Reproduced with permission from Ref. [63]; Copyright (2025) American Chemical Society); (b) Diagram of the dynamic boronic ester bond-crosslinked eucommia ulmoides gum network (EUG-OH-BDBA) (Reproduced with permission from Ref. [106]; Copyright (2023) American Chemical Society).

Zhang 等^[116]通过 *L*-酪氨酸和香草醛的缩合反应合成了含有亚胺键和酚羟基的 Schiff 碱扩链剂，并进一步制备了生物基聚氨酯弹性体。通过亚胺键复分解与酚羟基封端异氰酸酯的热可逆解封/再封闭双重机制，聚氨酯可在 120 °C 下 2 h 内修复 95% 以上的强度，且经历 5 次热压回收后性能保持稳定。由于修复过程中涉及氨基甲酸酯的脱封端反应，可能会释放出游离的有毒异氰酸酯，存在一定的安全风险。

Xu 等^[117]以 1,8-薄荷烷二胺、环氧氯丙烷与 CO₂ 合成了具有超支化结构的生物基环碳酸酯，再与 Priamine 1074 二胺反应，制备了非异氰酸

酯交联聚氨酯。在热处理(160 °C)和叔胺结构的自催化作用下，氨基甲酸酯键与游离羟基间可以通过动态交换反应实现网络拓扑结构的重排，恢复 91% 的拉伸强度(31.9 MPa)。同时，固态热压回收和乙醇降解回收再生的样品也可以达到原始强度的 85% 和 90%。该聚氨酯的核心原料均为生物基，合成过程不涉及有毒异氰酸酯单体，修复过程也无需外加有毒催化剂^[118]，极大提升了材料的可持续性。

低共熔凝胶是一类以 DES 为分散介质的新型软材料，它成功解决了传统水凝胶环境稳定性差的问题，同时兼具导电性、可调的力学性

能和多功能性,是柔性电子、绿色能源和智能材料领域极具发展前景的研究方向.目前,生物质衍生的自修复低共熔凝胶亦受到广泛关注^[110,119,102,108,109,117].Li等^[110]利用衣康酸/氯化胆碱与乳酸/氯化胆碱两种DES,以及交联剂聚乙二醇二丙烯酸酯,经紫外光固化制备了生物质的导电低共熔凝胶.网络间的多重氢键作用赋予凝胶室温自修复的能力,12 h内可恢复88.7%的断裂韧性和近100%的电导率(约1.52 mS·cm⁻¹).由于DES的不挥发性和抗冻性,低共熔凝胶具备极宽的工作温度范围(-20~100 °C),克服了传统水凝胶易失水或结冰的致命缺陷.然而,凝胶的拉伸强度(约1 MPa)稍显不足,而且氯化胆碱具有很强的吸湿性,这会影响凝胶的稳定性.

此外,天然来源的1,2-二硫戊环化合物(如硫辛酸)因其易得性和二硫键的存在,为构建可持续生物动态聚合物提供了新途径^[113].此类材料的自修复能力主要源于二硫键在热、光、催化剂催化下的动态交换反应,实现高效网络重构^[113,120,121].例如,Zhang等^[61]将天然硫辛酸、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和AlCl₃混合均匀,经硫辛酸的热开环聚合形成线型聚合物与可见光引发的固相扩链反应,制备了高分子量共聚物,Al³⁺可与分子链上的悬垂羧基配位形成交联结构(图9).内置的二硫键、氢键与Al³⁺-羧基配位键的

多重可逆相互作用,有助于实现高效自修复与回收,并表现出良好韧性、透明性和介电性能,可用于全生物基离子皮肤等绿色电子器件.Qu等^[122]以硫辛酸为结构基础,通过分子设计移除了其侧链烷基,构建了氨基酸修饰的五元环二硫单体,解决了 α -硫辛酸难以立体规整聚合的难题.进一步地,作者通过阴离子开环聚合,成功制备出在非极性溶剂中可折叠为 α -螺旋构象的聚二硫高分子,不仅实现了从单体到螺旋聚合物的可控构筑,还可通过热力学调控实现高效解聚回收.近期,该团队还以硫辛酰胺单体为核心^[123],利用其晶体中酰胺基团的氢键网络隔离二硫键聚合路径,在无溶剂条件下制备出杨氏模量达3.9 GPa的高性能聚合物.该材料可在120 °C下无溶剂、无催化剂定量解聚,回收纯度90%以上的原始单体,且再生材料性能保持不变.该研究通过氢键调控与动态共价键协同,实现了单体与聚合物之间的固态可逆循环,为高强度、易回收的绿色高分子材料提供了新策略.需要注意的是,由于内置二硫键的动态特性,硫辛酸衍生的聚合物容易发生逆向闭环解聚,在约60 °C以上会软化或熔融^[113],限制了其在高温环境下的应用.因此,如何平衡材料的可回收性与长期稳定性,是实现其应用所需解决的关键问题之一.

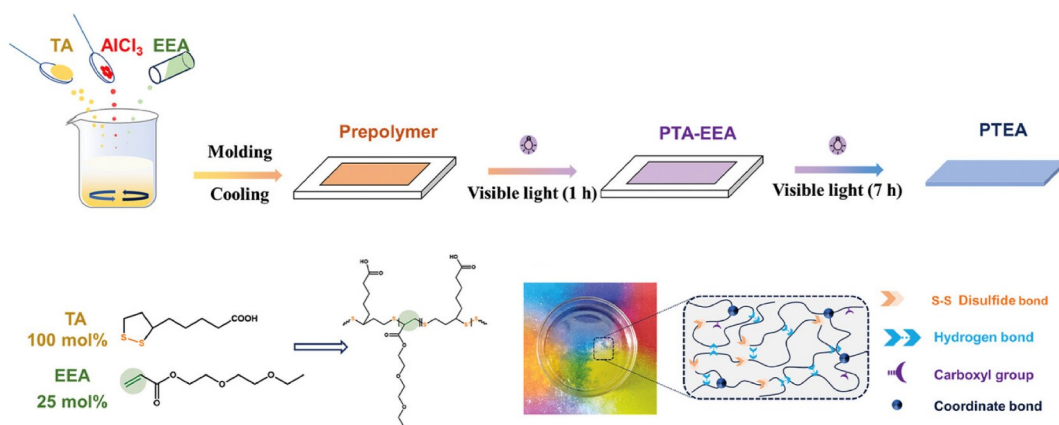


Fig. 9 Transparent polymeric film incorporating dynamic disulfide bonds prepared via lipoic acid ring-opening polymerization (Reproduced with permission from Ref. [61]; Copyright (2024) Wiley).

3 总结与展望

综上所述,基于不同来源的生物质原料,研究者们通过巧妙的分子设计构建了多种类型的动态键合网络,实现了从常温到光热、电热、光化

学触发的多模式自修复功能.这些材料不仅体现了良好的可持续性和环境相容性,还在柔性电子、涂层、传感、生物医疗等领域展现出广阔的应用前景.

然而,面对日益复杂的应用需求,该领域仍

存在诸多挑战亟待突破。从上述的发展中，我们发现生物基自修复聚合物依然存在3个主要的共性问题：

(1) 在动态键的化学框架下实现服役稳定与环境降解的权衡。自修复功能依赖于材料内部引入的动态键，但这同时带来了材料在整个生命周期中“动态”与“稳定”之间的固有矛盾。一方面，在实际服役条件下，材料需要耐受湿度、温度波动、紫外辐照以及化学介质等多种环境因素的长期作用。许多动态键(如亚胺键易水解、硼酸酯键对酸碱敏感)在此类环境中稳定性不足，可能导致材料在预期寿命到达前就发生性能衰减。如何在保持动态键修复合活性的前提下提升其对复杂服役环境的耐受性，是材料能否实现长期可靠应用的前提。另一方面，尽管采用了生物质来源的结构单元，但许多体系为实现性能目标引入了非生物质组分，或降解条件过于苛刻(如需要高温或强酸碱辅助)，导致其在自然环境下究竟能否彻底降解并不明确，未能真正解决废弃后的环境负荷问题。因此，如何精确调控动态键的刺激响应，使其在服役条件下保持稳定，而在特定的废弃环境(如酶、堆肥条件)中能够可控、彻底地降解，从而实现材料“服役稳定”与“末端降解”的协同统一，成为该领域亟待解决的关键科学问题。

(2) 规模化制备中的结构可控性受限于生物质原料本身的变异性。生物质的可再生性和来源多样性是其优势，但也给规模化生产带来了原料一致性的根本挑战。天然高分子(如木质素、纤维素)的分子量、官能团分布和纯度随植物来源、产地、提取工艺等因素波动显著，这直接导致以

其为原料合成的聚合物性能批次间差异较大，难以满足工业化生产对产品质量稳定性的严格要求。此外，为构建有效的自修复网络，往往需要对生物质原料进行复杂的化学修饰或采用高能耗的制备工艺(如多步改性、高温高压)，这不仅推高了成本，也增加了工艺放大的难度。未来的研究重点需要从单纯的“材料性能突破”转向“面向生产的全链条可控性”，包括发展高效的生物质原料纯化与标准化预处理技术，开发温和、高效、选择性高的化学修饰方法以简化工艺流程，并建立原料结构-制备工艺-性能之间的构效关系模型，从而实现对材料微观结构与宏观性能的精准调控，为大规模产业化奠定基础。

(3) 自主修复能力的实现要求材料从单一功能修复向智能响应系统演进。目前大多数生物基自修复材料的研究仍集中在由外部刺激触发的修复机制，而实际应用场景对智能化水平提出了更高要求，即“自主性”，材料应能像生物体一样自主感知损伤，无需人工干预即可启动修复程序。实现这一目标面临双重挑战：一是需要发展无需外加刺激的本征自主修复能力，例如利用服役环境下的热、光或机械力等条件触发修复；二是面对复杂应用场景(如电子皮肤)，材料往往需要集成多种功能，如传感、导电、抗菌等。如何在干扰自修复机制的前提下，将多种功能高效集成，并阐明其协同作用机理，是开发下一代高端智能材料的核心。未来研究的关键在于探索并模拟生物体的自愈合机制，利用仿生学原理与系统集成策略，构建能够“感知-响应-修复-恢复”的闭环智能材料系统，从而真正拓展其在柔性电子、生物医学、人工智能等前沿领域的应用边界。



作者简介：张泽平，男，1988年生。2010年本科毕业于中山大学应用化学专业，2012年和2015年获中山大学高分子化学与物理专业理学硕士和理学博士学位(导师：章明秋教授)。2015年7月~2017年7月在中山大学化学与化学工程学院从事博士后研究，2017年8月~2023年7月在中山大学化学学院任特聘副研究员，2023年8月起任中山大学化学学院副教授。主要从事基于可逆共价化学的自修复型高分子及其复合材料的设计、构筑和应用基础研究。担任中国高分子三刊青年编委、Wiley Polymer Journals青年编委等职。主持国家自然科学基金3项、广东省和广州市项目各2项。在*Nature Communications*、*Advanced Materials*、*Progress in Polymer Science*、*Advanced Functional Materials*等国内外学术期刊发表SCI论文40余篇，申请中国发明专利15件。

REFERENCES

- 1 Hong, M.; Chen, E. Y. Future directions for sustainable polymers. *Trends Chem.*, **2019**, 1(2), 148–151.

- 2 Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, **2017**, 3(7), e1700782.
- 3 Zhang, M. Q.; Rong, M. Z. Intrinsic self-healing of covalent polymers through bond reconnection towards strength restoration. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(18), 4878–4884.
- 4 Zhang, M. Q.; Rong, M. Z. *Extrinsic and Intrinsic Approaches to Self-Healing Polymers and Polymer Composites*. Hoboken: John Wiley & Sons, **2022**.
- 5 Yang, Y.; Urban, M. W. Self-healing polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(17), 7446–7467.
- 6 Montano, V.; Urban, M. W.; van der Zwaag, S.; Garcia, S. J. Local strain-induced energy storage as driving force for autogenous scratch closure. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(13), 7073–7081.
- 7 Xie, J. Y.; Yang, M. C.; Liang, J. J.; Hu, J.; Li, Q.; He, J. L. Self-healing of internal damage in mechanically robust polymers utilizing a reversibly convertible molecular network. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(29), 15975–15984.
- 8 Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Polymer engineering based on reversible covalent chemistry: a promising innovative pathway towards new materials and new functionalities. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 80, 39–93.
- 9 Samanta, S.; Kim, S.; Saito, T.; Sokolov, A. P. Polymers with dynamic bonds: adaptive functional materials for a sustainable future. *J. Phys. Chem. B*, **2021**, 125(33), 9389–9401.
- 10 Zhang, H. C.; Cui, J. J.; Hu, G.; Zhang, B. Recycling strategies for vitrimers. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2022**, 13(3), 367–390.
- 11 Schenk, V.; Labastie, K.; Destarac, M.; Olivier, P.; Guerre, M. Vitriimer composites: current status and future challenges. *Mater. Adv.*, **2022**, 3(22), 8012–8029.
- 12 Song, Y.; Liu, Y.; Qi, T.; Li, G. L. Towards dynamic but supertough healable polymers through biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(42), 13838–13842.
- 13 Urban, M. W.; Davydovich, D.; Yang, Y.; Demir, T.; Zhang, Y. Z.; Casabianca, L. Key-and-lock commodity self-healing copolymers. *Science*, **2018**, 362(6411), 220–225.
- 14 Zhang, Z. M.; Cheng, L.; Zhao, J.; Wang, L.; Liu, K.; Yu, W.; Yan, X. Z. Synergistic covalent and supramolecular polymers for mechanically robust but dynamic materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(29), 12139–12146.
- 15 Liu, J.; Tan, C. S. Y.; Yu, Z. Y.; Lan, Y.; Abell, C.; Scherman, O. A. Biomimetic supramolecular polymer networks exhibiting both toughness and self-recovery. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(10), 1604951.
- 16 Lai, J. C.; Jia, X. Y.; Wang, D. P.; Deng, Y. B.; Zheng, P.; Li, C. H.; Zuo, J. L.; Bao, Z. N. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 1164.
- 17 Burattini, S.; Greenland, B. W.; Merino, D. H.; Weng, W. G.; Seppala, J.; Colquhoun, H. M.; Hayes, W.; MacKay, M. E.; Hamley, I. W.; Rowan, S. J. A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π - π stacking and hydrogen-bonding interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(34), 12051–12058.
- 18 Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules*, **2010**, 43(6), 2643–2653.
- 19 Zheng, P. W.; McCarthy, T. J. A surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(4), 2024–2027.
- 20 Chen, X. X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H. B.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science*, **2002**, 295(5560), 1698–1702.
- 21 Yoon, J. A.; Kamada, J.; Koynov, K.; Mohin, J.; Nicolaÿ, R.; Zhang, Y. Z.; Balazs, A. C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Self-healing polymer films based on thiol-disulfide exchange reactions and self-healing kinetics measured using atomic force microscopy. *Macromolecules*, **2012**, 45(1), 142–149.
- 22 Xu, W. M.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Sunlight driven self-healing, reshaping and recycling of a robust, transparent and yellowing-resistant polymer. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(27), 10683–10690.
- 23 Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y. H.; Qi, H. J.; Zhang, W. Heat- or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(23), 3938–3942.
- 24 Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, **2011**, 334(6058), 965–968.
- 25 Zhang, X. T.; Wang, S. J.; Jiang, Z. K.; Li, Y.; Jing, X. L. Boronic ester based vitrimers with enhanced stability via internal boron-nitrogen coordination. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(52), 21852–21860.
- 26 Yuan, Chan'e, Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Zhang, Z. P.; Yuan, Y. C. Self-healing of polymers via synchronous covalent bond fission/radical recombination. *Chem. Mater.*, **2011**, 23(22), 5076–5081.

- 27 Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(44), 14019–14022.
- 28 Ying, H. Z.; Zhang, Y. F.; Cheng, J. J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 3218.
- 29 Cui, C. H.; Chen, X. X.; Ma, L.; Zhong, Q. Y.; Li, Z.; Mariappan, A.; Zhang, Q.; Cheng, Y. L.; He, G.; Chen, X. M.; Dong, Z.; An, L.; Zhang, Y. F. Polythiourethane covalent adaptable networks for strong and reworkable adhesives and fully recyclable carbon fiber-reinforced composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(42), 47975–47983.
- 30 Fan, C. J.; Wen, Z. B.; Xu, Z. Y.; Xiao, Y.; Wu, D.; Yang, K. K.; Wang, Y. Z. Adaptable strategy to fabricate self-healable and reprocessable poly(thiourethane-urethane) elastomers *via* reversible thiol-isocyanate click chemistry. *Macromolecules*, **2020**, 53(11), 4284–4293.
- 31 Li, Y. M.; Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Tailored modular assembly derived self-healing polythioureas with largely tunable properties covering plastics, elastomers and fibers. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 2633.
- 32 Feng, H. J.; Zheng, N.; Peng, W. J.; Ni, C. J.; Song, H. J.; Zhao, Q.; Xie, T. Upcycling of dynamic thiourea thermoset polymers by intrinsic chemical strengthening. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 397.
- 33 Liu, W. X.; Zhang, C.; Zhang, H.; Zhao, N.; Yu, Z. X.; Xu, J. Oxime-based and catalyst-free dynamic covalent polyurethanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(25), 8678–8684.
- 34 Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Mechanically robust, self-healable, and highly stretchable “living” crosslinked polyurethane based on a reversible C-C bond. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(11), 1706050.
- 35 Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. Repeatable photoinduced self-healing of covalently cross-linked polymers through reshuffling of trithiocarbonate units. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(7), 1660–1663.
- 36 Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light. *Adv. Mater.*, **2012**, 24(29), 3975–3980.
- 37 Fan, W. H.; Jin, Y.; Shi, L. J.; Du, W. N.; Zhou, R.; Lai, S. Q.; Shen, Y. C.; Li, Y. P. Achieving fast self-healing and reprocessing of supertough water-dispersed “living” supramolecular polymers containing dynamic ditelluride bonds under visible light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(5), 6383–6395.
- 38 Ji, S. B.; Cao, W.; Yu, Y.; Xu, H. P. Visible-light-induced self-healing diselenide-containing polyurethane elastomer. *Adv. Mater.*, **2015**, 27(47), 7740–7745.
- 39 Michal, B. T.; Jaye, C. A.; Spencer, E. J.; Rowan, S. J. Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(8), 694–699.
- 40 Li, Y. M.; Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Sunlight stimulated photochemical self-healing polymers capable of re-bonding damages up to a centimeter below the surface even out of the reach of the illumination. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(14), 2211009.
- 41 Li, Y. M.; Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Breaking barriers: sunlight-activated self-healing polymers with unprecedented photoaging resistance. *SusMat*, **2024**, 4(6), e227.
- 42 Ling, J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(45), 18373–18380.
- 43 Li, L. Q.; Chen, X.; Torkelson, J. M. Reprocessable polymer networks *via* thiourethane dynamic chemistry: recovery of cross-link density after recycling and proof-of-principle solvolysis leading to monomer recovery. *Macromolecules*, **2019**, 52(21), 8207–8216.
- 44 Bei, Y.; Ma, Y. F.; Song, F.; Kou, Z. M.; Hu, L. H.; Bo, C. Y.; Jia, P. Y.; Zhou, Y. H. Recent progress of biomass based self-healing polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(16), 51977.
- 45 Yang, X. X.; Guo, L. Z.; Xu, X.; Shang, S. B.; Liu, H. A fully bio-based epoxy vitrimer: self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange. *Mater. Des.*, **2020**, 186, 108248.
- 46 Dhers, S.; Vantomme, G.; Avérous, L. A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose. *Green Chem.*, **2019**, 21(7), 1596–1601.
- 47 Liu, Y. Y.; He, J.; Li, Y. D.; Zhao, X. L.; Zeng, J. B. Biobased, reprocessable and weldable epoxy vitrimers from epoxidized soybean oil. *Ind. Crops Prod.*, **2020**, 153, 112576.
- 48 Zhang, J. S.; Zhang, C. Q.; Song, F.; Shang, Q. Q.; Hu, Y.; Jia, P. Y.; Liu, C. G.; Hu, L. H.; Zhu, G. Q.; Huang, J.; Zhou, Y. H. Castor-oil-based, robust, self-healing, shape memory, and reprocessable polymers enabled by dynamic hindered urea bonds and hydrogen bonds. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 429, 131848.

- 49 Altuna, F. I.; Pettarin, V.; Williams, R. J. J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. *Green Chem.*, **2013**, 15(12), 3360–3366.
- 50 Wang, S.; Ma, S. Q.; Li, Q.; Yuan, W. C.; Wang, B. B.; Zhu, J. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable bioresources. *Macromolecules*, **2018**, 51(20), 8001–8012.
- 51 Sims, M. B.; Patel, K. Y.; Bhatta, M.; Mukherjee, S.; Sumerlin, B. S. Harnessing imine diversity to tune hyperbranched polymer degradation. *Macromolecules*, **2018**, 51(2), 356–363.
- 52 Lei, Z. Q.; Xiang, H. P.; Yuan, Y. J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(6), 2038–2046.
- 53 Dai, L. L.; Geng, Y.; Ding, X. F.; Zhang, Z. K.; Lai, C. H.; Zhang, D. H.; Xia, C. L.; Lai, Y. X. Highly stretchable, self-adhesive, and biocompatible cellulose/chitosan based double network hydrogel for wound dressing. *Carbohydr. Polym.*, **2025**, 366, 123869.
- 54 Cheng, B.; Lu, X.; Zhou, J. H.; Qin, R.; Yang, Y. L. Dual cross-linked self-healing and recyclable epoxidized natural rubber based on multiple reversible effects. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(4), 4443–4455.
- 55 Zheng, N.; Fang, Z. Z.; Zou, W. K.; Zhao, Q.; Xie, T. Thermoset shape-memory polyurethane with intrinsic plasticity enabled by transcarbamoylation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(38), 11421–11425.
- 56 Shen, Y.; Jia, Q. Q.; Xu, S. J.; Yu, J.; Huang, C. X.; Wang, C. P.; Lu, C. W.; Yong, Q.; Wang, J. F.; Chu, F. X. Fast-photocurable, mechanically robust, and malleable cellulosic bio-thermosets based on hindered urea bond for multifunctional electronics. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(7), 2310599.
- 57 王筠婷, 王媛, 张萍波, 俞在希. 基于动态苯酚-氨基甲酸酯键的自愈水性聚氨酯. 功能材料, **2025**, 56(7), 7163–7169.
- 58 Ma, Y. F.; Hu, Y.; Kou, Z. M.; Zhang, M.; Hu, L. H.; Li, S. H.; Huang, Q.; Jia, P. Y.; Zhou, Y. H.; Chu, F. X. Soybean oil-based random copolymers based on hydrogen bond crosslinked networks as reprocessible, recyclable and multifunctional adhesive materials. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, 209, 118048.
- 59 Chu, Y. T.; Zhang, W. Y.; Liu, D. G.; Chen, P.; Huang, L.; You, Y. Z.; Luan, S. F.; Li, C.; Fu, Y. Ligament inspired ultra-strong and tough bio-based polyurethane elastomers via dynamic hydrogen bonding induced confinement effect. *Adv. Funct. Mater.*, **2026**, 36(3), e10461.
- 60 Wang, N.; Yang, X.; Zhang, X. X. Ultrarobust subzero healable materials enabled by polyphenol nano-assemblies. *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 814.
- 61 Wu, Z. L.; Wang, X. F.; Zhang, L. Q. Biomass and transparent supramolecular elastomers for green electronics enabled by the controlled growth and self-assembly of dynamic polymer networks. *Small*, **2024**, 20(45), 2404484.
- 62 Jiang, J. X.; Jia, X. Y.; Zhu, D. Y.; Qiu, X. Q.; Lan, M. H.; Li, C.; Chen, S. S.; Liu, W. F.; Chen, L. H.; Liu, Q. Y. Regulation of lignin microstructures to construct fully biomass-based elastomers for large crack self-healing artificial muscles. *Small*, **2025**, 21(22), 2412557.
- 63 Li, C. J.; Ma, S. C.; Han, X.; Sun, Y.; Li, C. L.; Zheng, K.; Xin, Y. M.; Li, R. G. Malleable, self-healing, and highly thermally conductive interface material enabled by interfacial networks for thermal management. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, 17(30), 43655–43668.
- 64 Daemi, H.; Rajabi-Zeleti, S.; Sardon, H.; Barikani, M.; Khademhosseini, A.; Baharvand, H. A robust super-tough biodegradable elastomer engineered by supramolecular ionic interactions. *Biomaterials*, **2016**, 84, 54–63.
- 65 Li, N.; Qiu, L. Y.; Li, B.; Feng, L. X.; Qu, S. G.; Ji, X. X.; Chen, W. Highly conductive, rapid self-healing, and anti-freezing poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/lignosulfonate-cationic guar gum ionogels for multifunctional sensors. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 274, 133159.
- 66 Yue, D. Q.; Shi, S. N.; Chen, H.; Bai, L. J.; Wang, W. X.; Yang, H. W.; Yang, L. X.; Wei, D. L. Fabrication of anti-freezing and self-healing nanocomposite hydrogels based on phytic acid and cellulose nanocrystals for high strain sensing applications. *J. Mater. Chem. B*, **2024**, 12(3), 762–771.
- 67 Cui, Q. K.; Huang, X.; Dong, X. Y.; Zhao, H. Y.; Liu, X. H.; Zhang, X. X. Self-healing bimodal sensors based on bioderived polymerizable deep eutectic solvent ionic elastomers. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(23), 10778–10788.
- 68 Yang, X. X.; Yu, L.; Zhang, B. W.; Wang, Y. H.; Jia, X. Z.; Lizundia, E.; Chen, C.; Dong, F. H.; Qi, L. H.; Chen, L.; Gao, E. L.; Xu, X.; Liu, H.; Chen, C. J. Rapidly making biodegradable and recyclable paper plastic based on microwave radiation driven dynamic carbamate chemistry. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 6523.
- 69 Su, Z. P.; Cui, L.; Zhang, H. H.; Xiao, L.; Chi, B.; Xu, H.; Ning, L. P.; Jia, S. S.; Wang, X. H. Robust, waterproof, and degradable cellulose-based polyimine vitrimer for plastic replacement. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 471, 144501.

- 70 Zhang, X. Q.; Zhang, H. S.; Zhou, G. W.; Su, Z. P.; Wang, X. H. Flexible, thermal processable, self-healing, and fully bio-based starch plastics by constructing dynamic imine network. *Green Energy Environ.*, **2024**, 9(10), 1610–1618.
- 71 Zhang, H. S.; Su, Z. P.; Wang, X. H. Starch-based rehealable and degradable bioplastic enabled by dynamic imine chemistry. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(26), 8650–8657.
- 72 Tratnik, N.; Tanguy, N. R.; Yan, N. Recyclable, self-strengthening starch-based epoxy vitrimer facilitated by exchangeable disulfide bonds. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138610.
- 73 Hu, R. F.; Yang, X. X.; Cui, W. X.; Leng, L. F.; Zhao, X. Y.; Ji, G. C.; Zhao, J.; Zhu, Q. Z.; Zheng, J. P. An ultrahighly stretchable and recyclable starch-based gel with multiple functions. *Adv. Mater.*, **2023**, 35(42), 2303632.
- 74 Cui, H. H.; Cui, B. B.; Chen, H. Y.; Geng, X. W.; Geng, X. C.; Li, Z. R.; Cao, S. K.; Shen, J. L.; Li, J. G. A chitosan-based self-healing hydrogel for accelerating infected wound healing. *Biomater. Sci.*, **2023**, 11(12), 4226–4237.
- 75 Liang, Y. Z.; Shen, Y. X.; Sun, X. Y.; Liang, H. Y. Preparation of stretchable and self-healable dual ionically cross-linked hydrogel based on chitosan/polyacrylic acid with anti-freezing property for multi-model flexible sensing and detection. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 193, 629–637.
- 76 Zhang, Z. X.; Liow, S. S.; Xue, K.; Zhang, X. K.; Li, Z. B.; Loh, X. J. Autonomous chitosan-based self-healing hydrogel formed through noncovalent interactions. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(7), 1769–1777.
- 77 Zhang, X. Q.; Lin, L. Y.; Zhou, H. N.; Zhou, G. W.; Wang, X. H. All-natural chitosan-based polyimine vitrimer with multiple advantages: a novel strategy to solve nondegradable plastic waste pollution. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 465, 133030.
- 78 Ke, Y. J.; Lan, K.; Wong, J. Y.; Lu, H. F.; Gao, S. J.; Ryu, K.; Chen, F.; Loh, W. W.; Dong, Z. L.; Lim, J. Y. C.; Dong, Z. G.; Chen, X.; Willner, I.; Hu, Y. W. Sustainable DNA-polysaccharide hydrogels as recyclable bioplastics. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 7467.
- 79 Zhu, N.; Teng, Q.; Xing, Y.; Wang, X.; Zhang, Z.; Wan, X. Biomass hydrogel electrolytes toward green and durable supercapacitors: enhancing flame retardancy, low-temperature self-healing, self-adhesion, and long-term cycling stability. *Nano Lett.*, **2024**, 24(40), 12442–12451.
- 80 Pan, Y.; Liu, B. W.; Zhang, G. R.; Wang, G. J.; Guo, H.; Wang, R. W.; He, J. X.; Zhang, H. N.; Li, X.; Soutis, C. Biomass-based ionic skin with solvent-free, self-healing, and fiber network biomimetic structure. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 519, 164625.
- 81 Liu, J.; Bernaerts, K. V. Preparation of lignin-based imine vitrimers and their potential application as repairable, self-cleaning, removable and degradable coatings. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(5), 2959–2973.
- 82 Du, J. H.; Wang, H.; Huang, Z. Y.; Liu, X. C.; Yin, X. S.; Wu, J. X.; Lin, W. J.; Lin, X. F.; Yi, G. B. Construction and mechanism study of lignin-based polyurethane with high strength and high self-healing properties. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 248, 125925.
- 83 Huang, Z. Y.; Wang, H.; Zhang, Y. Y.; Liu, Z. L.; Yin, X. S.; Liu, X. C.; Lin, W. J.; Lin, X. F.; Xu, Z. Y.; Sun, Y. J.; Yi, G. B. ‘Rigid-flexible’ strategy for high-strength, near-room-temperature self-healing, photo-thermally functionalised lignin-reinforced polyurethane elastomers. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 280, 136127.
- 84 Chen, J. W.; Chen, A.; Zou, C.; Chen, C. L. Synthesis of photoresponsive fast self-healing polyolefin composites by nickel-catalyzed copolymerization of ethylene and lignin cluster monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(32), e202404603.
- 85 Sun, D. T.; Mo, J. B.; Liu, W. F.; Yan, N.; Qiu, X. Q. Ultra-strong and tough bio-based polyester elastomer with excellent photothermal shape memory effect and degradation performance. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(39), 2403333.
- 86 Sinha Roy, P.; Mention, M. M.; Turner, M. A. P.; Brunissen, F.; Stavros, V. G.; Garnier, G.; Allais, F.; Saito, K. Bio-based photo-reversible self-healing polymer designed from lignin. *Green Chem.*, **2021**, 23(24), 10050–10061.
- 87 Stavila, E.; Yuliati, F.; Adharies, A.; Laksmono, J. A.; Iqbal, M. Recent advances in synthesis of polymers based on palm oil and its fatty acids. *RSC Adv.*, **2023**, 13(22), 14747–14775.
- 88 Wool, R.; Sun, X. S. *Bio-based Polymers and Composites*. Leiden: Elsevier, **2011**.
- 89 Wang, H. J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.; Hu, J.; Chen, H. W.; Czigány, T. Biodegradable foam plastics based on castor oil. *Biomacromolecules*, **2008**, 9(2), 615–623.
- 90 Costa Cornellà, A.; Tabrizian, S. K.; Ferrentino, P.; Roels, E.; Terry, S.; Vanderborght, B.; Van Assche, G.; Brancart, J. Self-healing, recyclable, and degradable castor oil-based elastomers for sustainable soft robotics. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(8), 3437–3450.

- 91 Zeng, Y.; Sha, D.; Zhang, L. Y.; Chen, Y. Z.; Qiu, R. H.; Liu, W. D. Photo-curing 3D printing of highly deformable palm oil-based thermosets with soft fatty acid chain entanglement. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(9), 3780–3788.
- 92 Wu, Y. C.; Fei, M. G.; Chen, T. T.; Qiu, R. H.; Liu, W. D. Biocomposites from bamboo fibers and palm oil-based thermosets: effects of natural phenolic cross-linkers. *Compos. Commun.*, **2020**, 22, 100489.
- 93 Wu, Y. C.; Fei, M. G.; Chen, T. T.; Qiu, R. H.; Liu, W. D. Fabrication of degradable and high glass-transition temperature thermosets from palm oil and isosorbide for fiber-reinforced composites. *Ind. Crops Prod.*, **2021**, 170, 113744.
- 94 Yuan, L.; Wang, Z. K.; Trenor, N. M.; Tang, C. B. Amidation of triglycerides by amino alcohols and their impact on plant oil-derived polymers. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(16), 2790–2798.
- 95 Wang, Z. K.; Yuan, L.; Tang, C. B. Sustainable elastomers from renewable biomass. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50(7), 1762–1773.
- 96 Song, Z. W.; Gao, F.; Zhang, W. X.; Zhong, J.; Wu, Y.; Liu, Y. F.; Gao, X. L.; Shen, L. Biobased polyurethane coatings with fast self-healing and tunable mechanical properties derived from curcumin and castor oil. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 183, 107816.
- 97 Wu, X. K.; Li, M.; Chen, X. L.; Xiong, P. F.; Gao, H. H.; Li, H. N.; Zhao, S. J.; Wang, Z. K.; Wang, Z. Fluorine-free liquid repellent coatings with fully self-healing and robust adhesion abilities. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, 12(38), 14319–14330.
- 98 Hu, Y.; Jia, P. Y.; Lamm, M. E.; Sha, Y.; Kurnaz, L. B.; Ma, Y. F.; Zhou, Y. H. Plant oil-derived vitrimers-graphene composites with self-healing ability triggered by multiple stimuli. *Compos. Part B Eng.*, **2023**, 259, 110704.
- 99 Wei, X. M.; Cheng, L. L.; Han, H. L.; Qiu, C. L.; Du, G. B.; Yang, L.; Li, Y. M. Research on the high-value transformation of plant oils: toward high-performance recycled and degradable thermosetting polymers. *Macromolecules*, **2026**, 59(6), 3765–3776.
- 100 Ke, X.; Dong, Z. Y.; Tang, S. X.; Chu, W. L.; Zheng, X. R.; Zhen, L.; Chen, X. Y.; Ding, C. M.; Luo, J.; Li, J. S. A natural polymer based bioadhesive with self-healing behavior and improved antibacterial properties. *Biomater. Sci.*, **2020**, 8(15), 4346–4357.
- 101 Zhang, L.; Bailey, J. B.; Subramanian, R. H.; Groisman, A.; Tezcan, F. A. Hyperexpandable, self-healing macromolecular crystals with integrated polymer networks. *Nature*, **2018**, 557(7703), 86–91.
- 102 Ma, J. W.; Zeng, F. R.; Lin, X. C.; Wang, Y. Q.; Ma, Y. H.; Jia, X. X.; Zhang, J. C.; Liu, B. W.; Wang, Y. Z.; Zhao, H. B. A photoluminescent hydrogen-bonded biomass aerogel for sustainable radiative cooling. *Science*, **2024**, 385(6704), 68–74.
- 103 Ghosh, S. K.; Pal, S.; Roy, K.; Yue, W.; Gao, Y.; Xia, F.; He, P. S.; Sarkar, S.; Teng, M. G.; Park, J.; Tsao, P.; Li, X. S.; Tofail, S. A. M.; Messersmith, P. B.; Lin, L. W. Highly responsive self-healing and degradable piezoelectric soft machines. *Adv. Mater.*, **2025**, 37(39), 2507859.
- 104 Li, Z. K.; Wang, B.; Lu, J. J.; Xue, Y. M.; Wang, J. X.; Jia, B. Q.; Han, G. Y.; Zhao, Y. H.; Qureshi, M. A. K.; Yu, L.; Zhao, K.; Li, M.; Yang, P.; Lu, D. J.; Zhao, L. B. Highly stretchable, self-healable, and conductive gelatin methacryloyl hydrogel for long-lasting wearable tactile sensors. *Adv. Sci.*, **2025**, 12(30), e02678.
- 105 Xu, F.; Zou, Y.; Yao, Y. F.; Li, S. Q.; Wang, X.; Yang, Y.; Xu, Y. X. Bioplastics with high mechanical strength, transparency, chemical stability, and recyclability by introducing dynamic ester bonds and rigid benzene rings into natural rubber. *Polymer*, **2025**, 337, 128956.
- 106 Qi, X.; Pan, C. L.; Zhang, L. Q.; Yue, D. M. Bio-based, self-healing, recyclable, reconfigurable multifunctional polymers with both one-way and two-way shape memory properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(2), 3497–3506.
- 107 陈博, 袁天赐, 熊文涛, 张小平, 余喜红, 徐祗正, 刘娅莉. 羟基化杜仲胶的制备及其改性UV固化聚氨酯自修复涂层的研究. *涂料工业*, **2024**, 54(9), 30–37.
- 108 Zuo, C. L.; Zhang, Y. L.; Tan, W.; Zhao, J. Y.; Jiang, L. N.; Ren, Y. L.; Liu, X. H. Design of a novel bio-based inherent flame-retardant epoxy resin with anti-dripping, self-healing and reprocessability and its recycling in durable multifunctional Lyocell fabric. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 506, 160196.
- 109 Li, C.; Jike, C.; Song, Y.; Li, G. L.; Jia, Y.; Li, J. B. Self-healing polymer material with cascade-responsive properties. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(38), 2507220.
- 110 Li, Z. H.; Lu, Y.; Xiao, D.; Sun, Y. Q.; Xu, Y. Y.; Han, J.; Xu, J. T.; Xu, B. G.; Li, C. J. Stretchable, self-healing, temperature-tolerant, multiple dynamic interaction-enabled conductive biomass eutectogels for energy harvesting and self-powered sensing. *Nano Energy*, **2025**, 135, 110630.
- 111 Yunting, W.; Yuan, W.; Pingbo, Z.; Zaixi, Y. Self-healing waterborne polyurethane based on dynamic phenol-carbamate bonds. *Journal of Functional Materials/Gongneng Cailiao*, **2025**, 56(7), p07163.

- 112 Xu, Y. Z.; Zhang, H. B.; Dai, S. L.; Xu, S. C.; Wang, J.; Bi, L. W.; Jiang, J. X.; Chen, Y. X. Hyperbranched polyester catalyzed self-healing bio-based vitrimer for closed-loop recyclable carbon fiber-reinforced polymers. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 228, 109676.
- 113 Tan, P.; Gu, W. X.; Zou, Y. W.; Song, X.; Huang, Z. H.; Liu, J.; Lei, I. M. Harnessing dynamic covalent chemistry in sustainable biomass-based polymers: synthesis, dynamic functionalities and potential of dithiolane-containing supramolecular polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2025**, 160, 101920.
- 114 Ma, Z. W.; Feng, J. B.; Huo, S. Q.; Sun, Z. Q.; Bourbigot, S.; Wang, H.; Gao, J. F.; Tang, L. C.; Zheng, W.; Song, P. G. Mussel-inspired, self-healing, highly effective fully polymeric fire-retardant coatings enabled by group synergy. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(44), 2410453.
- 115 王俊杰, 叶安淇, 方华高, 董晓宇, 张远庆, 张勇, 刘志, 丁运生. 非对称氢键同时提升生物基聚氨酯自修复与力学性能. *高分子学报*, 56(11), 1987–1996.
- 116 Xu, B. W.; Yin, Q. C.; Han, F. L.; Cheng, J.; Zhao, J. B.; Zhang, J. Y. A bio-based healable/renewable polyurethane elastomer derived from *L*-Tyrosine/Vanillin/Dimer acid. *Chem. Eng. Sci.*, **2022**, 258, 117736.
- 117 Zhang, B. W.; Yang, X. X.; Lin, X. Y.; Shang, H. Y.; Liu, Q. G.; Wang, H. H.; Liu, S. W.; Xu, X.; Dong, F. H. High-strength, self-healing, recyclable, and catalyst-free bio-based non-isocyanate polyurethane. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(15), 6100–6113.
- 118 赵代国, 张明杰, 李震, 兰婉玲, 蒙明姜, 谭鸿. 医用聚氨酯合成所用有机催化剂及其生物毒性研究进展. *四川大学学报 (医学版)*, **2024**, 55(4), 807–812.
- 119 You, M. Q.; Zhou, J.; Zao, Y. M.; Xu, J. H.; Jin, Y. C.; Li, D. G.; Xu, Z. Y.; Chen, C. C. Green synthesis of multifunctional wood-based eutectogels *via* initiator-free solar polymerization. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 504, 158902.
- 120 Zhang, Q.; Shi, C. Y.; Qu, D. H.; Long, Y. T.; Feringa, B. L.; Tian, H. Exploring a naturally tailored small molecule for stretchable, self-healing, and adhesive supramolecular polymers. *Sci. Adv.*, **2018**, 4(7), eaat8192.
- 121 Ma, Y. N.; Zhao, Z. H.; Zheng, Z. R.; Li, J. W.; Li, M. H.; Hu, J. High-performance poly(thioctic acid)-based thermosets featuring upcycling ability for *in situ* foaming enabled by dual-dynamic networks. *Matter*, **2024**, 7(11), 4046–4058.
- 122 Zhang, Q.; Nicu, V. P.; Buma, W. J.; Tian, H.; Qu, D. H.; Feringa, B. L. Dual dynamic helical poly(disulfide)s with conformational adaptivity and configurational recyclability. *Nat. Chem.*, **2025**, 17(10), 1462–1468.
- 123 Deng, Y. X.; Liu, L.; Luo, H. X.; Tian, H.; Qu, D. H.; Feringa, B. L.; Zhang, Q. Supramolecular chemical recycling of dynamic polymers. *Nat. Nanotechnol.*, **2025**, 20(12), 1805–1812.

Review

Advances in Biomass-based Intrinsic Self-healing Polymers: Construction Strategies and Applications

Yan-mei Li¹, Yang-xin Ou², Hao-lin Hang¹, Jing-jie Shen¹, Wei-jie Mo³, Ze-ping Zhang^{3*}

(¹Yunnan Provincial Key Laboratory of Wood and Bamboo Biomass Materials, International Joint Research Center for Biomass Materials, College of Materials and Chemical Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224)

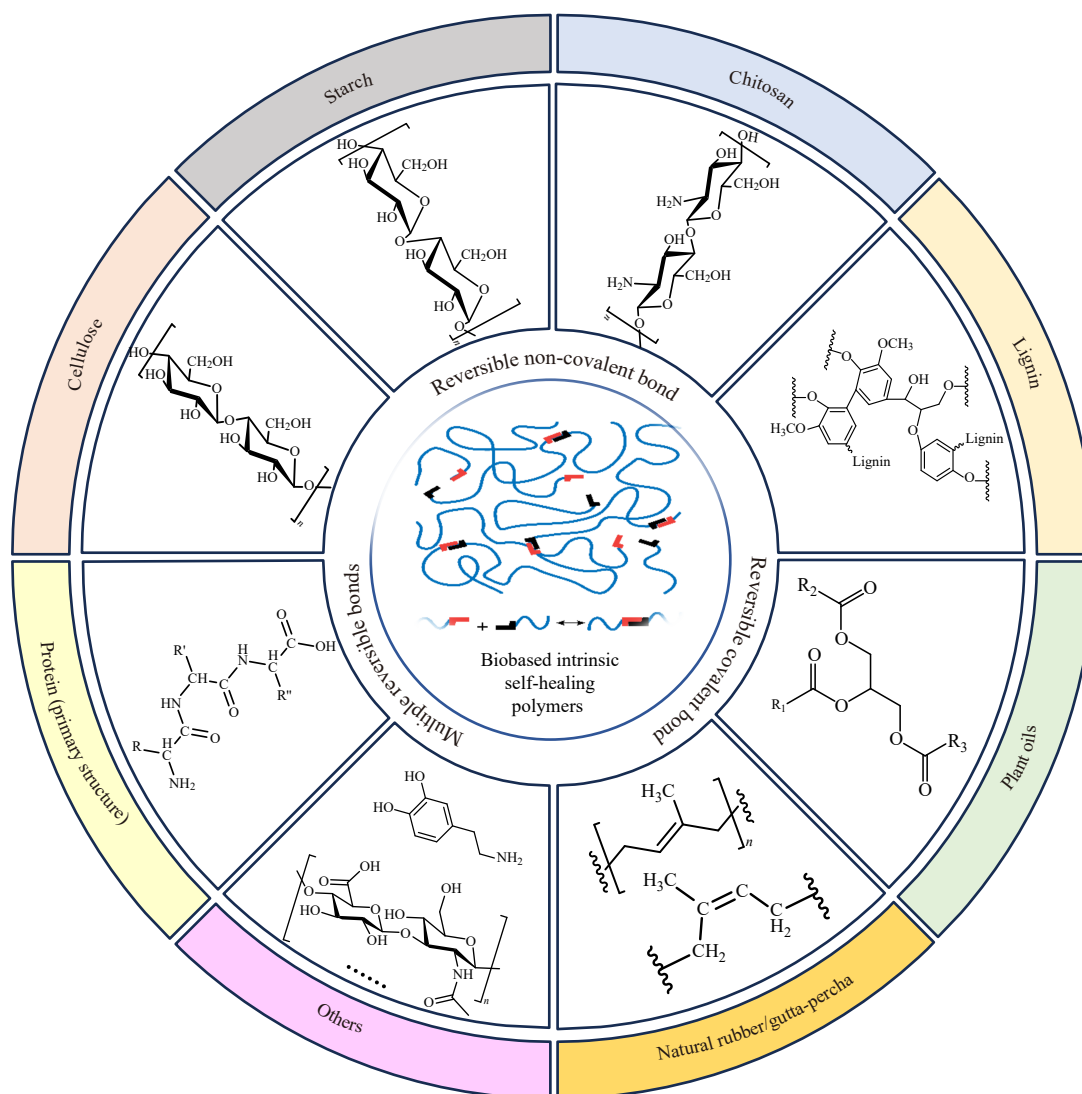
(²Qilin No.1 Middle School, Qujing 655000)

(³Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275)

Abstract Biomass-based self-healing polymers combine the sustainability of renewable resources with intelligent repair capabilities, demonstrating unique promise for advancing green materials. In recent years, with the rapid progress in dynamic chemistry, the construction of self-healing materials from biomass has become an important research direction in polymer science, which not only expands the functional boundaries of traditional polymers but also provides new pathways for material recycling and lifespan extension. This review

* Corresponding author: Ze-ping Zhang, E-mail: zhangzp8@mail.sysu.edu.cn

systematically outlines the design strategies of biomass-based self-healing polymers, focusing on the design principles and healing mechanisms of dynamic covalent bonds (e.g., imine, disulfide, and boronic ester bonds), dynamic non-covalent interactions (e.g., hydrogen bonding, metal coordination, and electrostatic interactions), and synergistic multi-dynamic bonding systems. Furthermore, self-healing polymer systems developed from various biomass sources, including polysaccharides (such as cellulose, starch, and chitosan), lignin, vegetable oils, proteins, natural rubber, *Eucommia ulmoides* gum, and other distinctive biomaterials (e.g., DNA, tea polyphenols, itaconic acid, and lipoic acid), are summarized. The healing behaviors and performance characteristics of these materials under different stimuli (e.g., heat, light, moisture, and pH) were analyzed. These materials have broad application potential in fields such as flexible electronics, biomedical devices, smart coatings, sensors, and sustainable packaging. Finally, the challenges and future development trends in this emerging field are discussed.



Keywords Biomass materials; Self-healing polymers; Dynamic bonds; Sustainable materials; Applications