

自修复高分子材料的性能与应用综述

樊子来

兰州交通大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2025年2月17日; 录用日期: 2025年3月12日; 发布日期: 2025年3月20日

摘 要

自修复高分子材料能够在外界刺激下自主修复损伤, 是材料研究的前沿方向。其在保持产品质量和功能并延长产品寿命的能力在减轻塑料废物对环境的负担方面发挥着至关重要的作用。自修复材料的早期研究主要集中在通过集成嵌入式修复剂实现的外援型自修复材料, 其主要致力于优化修复剂的释放和确保快速的自修复能力。近年来的研究重点逐渐转向了利用材料固有反应性和基质内相互作用的本征型自修复材料。它们能在同一受损区域实现多次自修复, 这得益于可逆的化学反应和超分子相互作用。本文全面探讨了外援型和本征型自修复方法, 阐明了它们的独特性质和特征。此外, 还系统分析了各种自修复机制, 并整合了前沿研究的最新见解。

关键词

自修复, 高分子, 外援型自修复, 本征型自修复

Review of the Performance and Applications of Self-Healing Polymer Materials

Zilai Fan

School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Feb. 17th, 2025; accepted: Mar. 12th, 2025; published: Mar. 20th, 2025

Abstract

Self-healing polymeric materials, designed to autonomously repair damage caused by external factors, are gaining prominence in sustainable materials research. These materials help preserve product quality and functionality, extending the lifespan of products and reducing the environmental impact of plastic waste. Early research in self-healing materials predominantly focused on extrinsic healing systems, which involve the incorporation of healing agents within the material. These studies emphasized optimizing the release of healing agents to enable rapid repair. More

recently, attention has shifted to intrinsic self-healing systems that capitalize on the material's own reactive properties and internal interactions. These systems offer the benefit of repeated self-repair at the same damaged site, thanks to reversible chemical reactions and supramolecular forces. This review provides an in-depth comparison of extrinsic and intrinsic self-healing strategies, highlighting their distinct properties. Additionally, it surveys various self-healing mechanisms and integrates findings from cutting-edge research to offer a comprehensive understanding of the field.

Keywords

Self-Healing, Polymers, Extrinsic, Intrinsic

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

近年来, 高分子材料的快速发展推动了相关行业的快速增长, 塑料的生产和消费量也随之大幅增加。然而, 这一趋势也导致了大量塑料废物的产生, 引发了严重的环境问题[1]。高分子材料被废弃的主要原因之一是其在使用过程中难以保持原有的外观和功能。为此, 开发能够自主修复外界刺激造成的损伤的自修复系统, 延长材料的使用寿命, 已成为减少高分子废物的有效途径[2]。

自修复材料的灵感来源于生物体的再生能力, 即生物体能够自然地从中恢复[3]。过去十年中, 材料自修复性能的研究取得了显著进展。与生物体类似, 自修复材料在受损后能够恢复其特性和性能。这类材料不仅可以保护外部层, 例如防止金属材料的脆弱核心因物理损伤而性能下降, 还因其自修复特性和优异的性能在电子设备和车辆的防护涂层中得到广泛应用, 有效延长了这些设备的使用寿命[4]。通过减轻外部损伤, 自修复材料能够保护内部电路的完整性, 防止裂纹或划痕的扩展。尽管自修复材料在电化学或热性能方面取得了令人瞩目的进展, 但大多数材料在性能和特性之间存在权衡, 这限制了其在实际应用中的广泛使用。因此, 开发新型自修复材料的分子设计势在必行, 这不仅有助于减少塑料废物, 还能显著延长材料的使用寿命[5]。

根据自修复原理, 自修复材料可分为外援型和本征型两类[6]。外援型自修复材料依赖于嵌入基质中的自修复剂, 这些修复剂通常以胶囊或血管结构的形式分散在材料中。当材料受损时, 胶囊或血管结构破裂, 释放出修复剂, 密封并修复受损区域。外援型自修复材料能够在大面积上快速实现自修复, 但其自修复次数有限。

相比之下, 本征型自修复材料利用其独特的可逆反应和键合能力, 能够在基质内进行特定的相互作用。当外界刺激导致损伤时, 可逆机制被触发, 促进修复过程, 类似于拉链的操作。本征型自修复材料的代表性机制包括二硫键、Diels-Alder 反应、氢键和离子相互作用。理论上, 本征型自修复材料具有无限次自修复循环的潜力。然而, 这类材料面临一个重大挑战: 机械强度与自修复性能之间的权衡。这种权衡源于聚合物链运动的基本差异。虽然通过增强聚合物链之间的相互作用可以提高机械强度, 但这会显著降低聚合物链的流动性, 进而削弱材料的自修复能力[7]。

本文全面探讨了外援型和本征型自修复材料的机制和特性, 并分析了传统自修复材料中机械强度与自修复性能之间的权衡问题。通过对这两类材料的比较分析, 本文旨在为当代材料科学中自修复材料的开发提供更深入的理解, 并为其未来的应用提供参考。

2. 外援型自修复材料

外援型自修复材料在材料出现损伤后,需要在损伤额外加入辅助修复的物质或条件,从而实现材料的自修复。用于修复的物质常常被封装在微胶囊中,制备成液芯纤维或者包覆在一维,二维或三维的管道网络中等。常用的修复剂包含自修复单体,引发剂等,某些情况下还包含催化剂。无论是微胶囊系统和管道网络系统,一旦发生损伤或者形成裂纹,微胶囊或管道网络将会破裂,修复剂被释放,并与基体内的材料发生一定的反应,从而实现材料的自修复。如果修复剂中含有可熔融颗粒或者热塑性物质,其修复过程则需要在加热的条件下才能完成[8]。

a) 微胶囊自修复系统

微胶囊自修复体系最早是由 White 等人[9]在 2001 年提出的,其机理如图 1 所示。他们将修复剂包裹在微胶囊中,并将微胶囊包埋在含有催化剂的环氧聚合物基体中。当材料发生损伤后,产生的微裂纹将会导致微胶囊破裂,微胶囊中的修复剂就会在毛细作用下扩散到损伤处,在聚合物基体中的催化剂作用下发生聚合反应,从而将裂纹表面粘合在一起,实现材料的自修复。所制备的材料修复后的力学强度能达到初始力学强度的 75%。

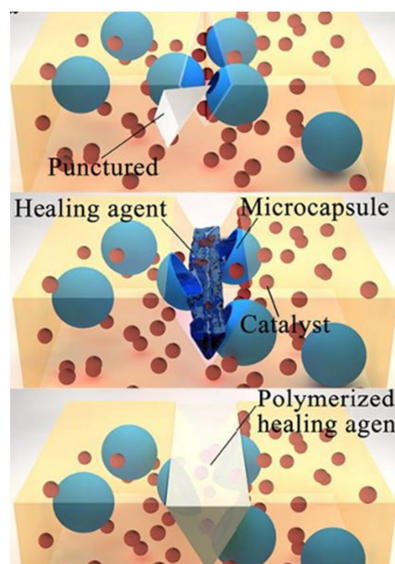


Figure 1. Microcapsule-based self-healing mechanism

图 1. 微胶囊自修复机理示意图

Cao 等人[10]设计了一种基于生物质海藻酸钠的应用于聚合物泡沫的多阶段封装自修复胶囊。这种胶囊的双层结构将环氧树脂和固化剂封装在单个藻酸钙胶囊内。当材料内部发生损伤时,胶囊内的环氧树脂和固化剂都可以被释放出来,无需提供热量和压力就能够修复受损区域内的空隙和裂纹。这种微胶囊一般情况能在 150℃下保持稳定。实验证明,泡沫中存在双层胶囊可以增强其抗压强度和刚度,而且与传统的双胶囊系统相比,双层胶囊表现出更好的多次自修复性能。其初次修复效率,也从传统微胶囊的 55% 提高到 85%。

Zhu 等人[11]为了克服交联聚乙烯(XLPE)水树老化引起的绝缘性能退化,制备了一种基于微胶囊体系的 XLPE 自修复材料。1.0 wt%含量的微胶囊/XLPE 复合材料的击穿场强接近无微胶囊的 XLPE 材料。水树枝条容易向微胶囊存在区域的方向发展,打破微胶囊需要大量的能量,因此微胶囊系统可以抑制水树的生长。微胶囊/XLPE 复合材料经过水树老化后,三层壳核微胶囊的内外胶囊壁依次断裂,修复液流

入老化区与水反应,水消耗老化区内部的水,填充老化产生的微孔。所生产的硅树脂可以修复老化区域并恢复复合材料的绝缘性能。

基于微胶囊技术的自修复材料在混凝土、有机涂层材料、电子元件等多个领域已经得到了应用[12][13]。然而,这项技术仍然面临着一些挑战。其中最大的问题是微胶囊在基体中的分散不均匀,这可能导致局部材料的自修复性能较差,甚至无法完成自修复。此外,当修复剂流出微胶囊时,微胶囊本体可能形成缺陷,从而影响材料的整体性能[14]。而且,当前的微胶囊自修复体系的修复能力多为一次性。因此,研究和开发适用于不同材料的微胶囊定向合成技术将有助于推动微胶囊技术在各个领域的广泛应用[15]。

b) 液芯纤维自修复体系

液芯纤维自修复技术是一种新型的自修复技术,它利用微通道将修复剂封装在纤维内部,其结构如图2所示。当材料开裂或受损时,封装有修复剂的纤维会破裂释放修复剂,从而填充裂缝或损伤部位,实现材料的自修复。相比传统的微胶囊自修复技术,液芯纤维自修复技术具有更高的灵活性和自修复效率[16]。这项技术的核心是将修复剂嵌入纤维的空心部分,形成液芯纤维。它在提供自修复性能的同时,不会对材料的整体性能造成明显影响[17]。

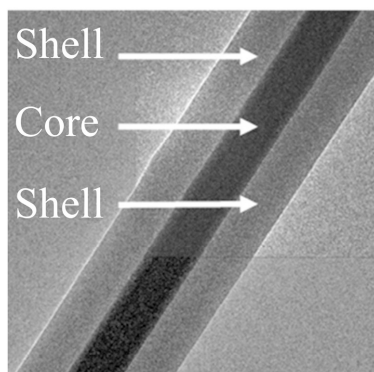


Figure 2. Schematic diagram of liquid-core fibers (repair material)
图2. 液芯纤维(修复材料)示意图

Audrey Cuvellier 等人[16]采用同轴静电纺丝技术制备了一种由普兰多糖作为外壳的液芯纤维,其中填充三乙烯四胺(TETA)/三羟甲基丙烷三缩水甘油醚复合体系作为修复剂。他们将这种液芯纤维引入层压复合板中,探究其力学性能和自修复性能。当纳米纤维的含量为9%时,环氧树脂的弯曲性能没有劣化。将该液芯纤维引入玻璃纤维增强复合材料中,层间断裂韧性增加了69%。材料的断裂韧性在自愈后得到提高,表明材料具有一定的自修复能力。

An 等人[18]研究了基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的自修复核壳纳米纤维。这些纤维以聚丙烯腈(PAN)作为外壳,通过同轴静电纺丝技术将乙烯基封端的PDMS和二甲基-甲基氢硅氧烷嵌入其中。当材料发生损伤后,树脂和固化剂从纤维中释放出来,并在划痕处发生交联反应并通过腐蚀测试评估了自修复性能。结果表明,含有自修复纤维的薄膜由于具有自修复行为而表现出耐腐蚀性。

液芯纤维自修复技术提供了一种高效、可靠的方案。然而,尽管这项技术克服了胶囊型自修复材料的一些局限性,但仍然面临一些挑战,例如修复次数较低,修复剂的选择、液芯纤维的制备工艺以及在不同环境下的稳定性等问题。因此,未来的研究应该集中在解决这些挑战上,以推动液芯纤维自修复技术的进一步发展和应用[17]。

c) 微脉管自修复体系

微脉管自修复技术是一种将修复剂填充于微小的管道或通道(称为微脉管),并将微脉管嵌入材料内

部的自修复技术。当材料受到损伤时，这些微脉管可以自动释放修复剂来填充裂缝或缺陷，实现自动修复的效果。这种技术在材料科学、工程结构和其他领域具有重要的应用前景[19]。

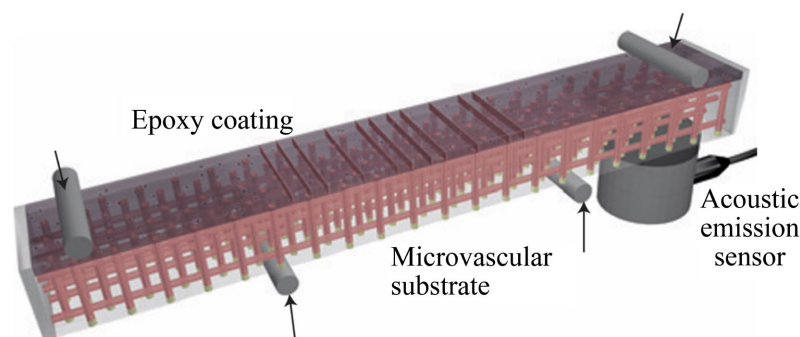


Figure 3. Schematic diagram of the structure of microvascular self-healing material
图 3. 微脉管自修复材料结构示意图

Toohey [14]等人首先通过使用单个脉管网络将微脉管自修复系统引入环氧树脂基体，其结构如图 3 所示。该材料可在同一损伤部位进行 7 次自修复，与基于中空纤维的自愈材料相比，其自愈性能显著提高。微脉管网络具有更强的可控性，愈合剂可以从微脉管含量较高的部位扩散到血管含量较低的部位，实现愈合剂的自我补充，从而增加愈合次数。

微脉管自修复技术通常能够在损伤发生后立即进行自修复，具有快速响应的特点。同时，微脉管自修复技术可以处理各种类型的损伤，如裂纹、缺陷和磨损等。此外，微脉管自修复技术可以持续进行修复，即使在材料受到连续或多次损伤的情况下，也能够保持修复效果。微脉管自修复技术的自动性、快速性、适应性和持续性使其在自修复领域具备优势，为材料的可持续发展带来了新的解决思路[20]。

3. 本征型自修复材料

本征型自修复(Intrinsic self-healing)材料与外援型自修复(Extrinsic self-healing)材料的概念相对应，是一类无需外部修复剂介入，依靠材料本身分子结构与作用力而实现自修复的功能材料[1]。本征型自愈聚合物主要包括塑料、水凝胶与弹性体。这些材料能够实现重复自愈的基础是聚合物分子链间存在可逆动态化学键。可逆动态化学键赋予材料以自修复性能，同时也会影响聚合物的力学、电学或其它性质。因此针对可逆动态化学键的研究与利用一直是发展本征型自愈聚合物的核心。目前，常用的可逆动态化学键有可逆非共价键和可逆共价键，已被广泛应用在本征型自修复材料中[21]。

(1) 可逆非共价键的自修复体系

基于物理相互作用的非共价键是实现本征自修复的重要途径。常用的可逆非共价相互作用主要有氢键相互作用、金属配位作用和离子相互作用。

① 氢键相互作用

氢键是设计本征型非动态共价键自修复材料的途径之一。受静电力作用，氢(H)原子可以被附近具有较高电负性的原子或基团吸引，例如氮(N)、氧(O)和氟(F)原子。一旦给体和受体之间发生配对，这两个原子或基团之间就会形成氢键。氢键的强度(例如 $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 约 8 kJ/mol)远低于共价键的强度。如图 4 所示，较低的键强度导致了更快的键断裂和形成，氢键的这种特性有利于制备具有快速分子重排能力的聚合物系统。因此，氢键被用于设计和制备具有极高可伸展性、优异阻尼性能和自修复能力的弹性体[22]。虽然基于氢键的自修复材料的力学性能相对较低，但它们具有自修复条件温和、和重复性好等特点。当前，基于氢键的自修复材料引起了广泛关注。这些材料在生物医学、工业材料、电子产品等领域取得了

重大突破[23]。

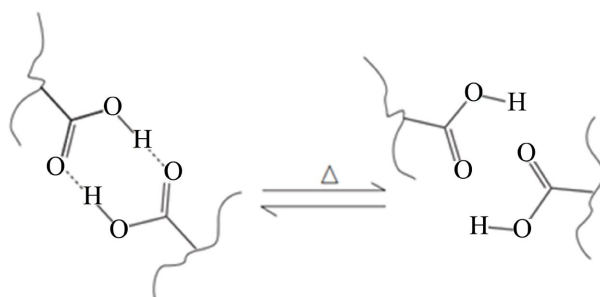


Figure 4. Schematic illustration of hydrogen bond-based self-healing process
图 4. 氢键自修复过程示意图

Cao 等人[24]报道了一种脲基官能化聚二甲基硅氧烷基弹性体(U-PDMS-Es)，其具有极高的延展性、自修复性、机械性能和可恢复的气体分离性能。通过调节聚二甲基硅氧烷的分子量或交联剂的质量比，可以获得具有可调机械性能的 U-PDMS-Es。U-PDMS-Es 在广泛的温度范围内(100℃以上)可以作为优秀的声学阻尼材料和振动阻尼材料。PDMS-Es 在受损后可在室温下 120 分钟或在 40℃下 20 min 内完全恢复机械性能，仍具有可恢复的气体分离功能和选择透过性。

② 金属配位作用

金属配位作用是一种由提供空轨道的金属原子和提供孤对电子的配体之间形成的一种相互作用。通过外界环境，可以调节缔合和解离过程之间的平衡状态，从而使金属配位键能够用于自修复材料[25]，其机理如图 5 所示。

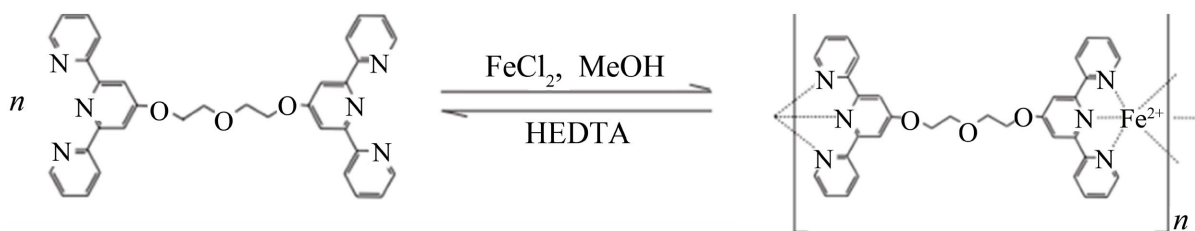


Figure 5. Schematic diagram of the metal-coordination self-healing process
图 5. 金属配位自修复过程示意图

Li 等人[26]使用 2,6-吡啶二甲酸酰胺对一种低分子量的聚二甲基硅氧烷(PDMSMn = 5000~7000 g/mol)进行功能化改性。吡啶与铁离子[Fe(III)]之间存在两种不同的相互作用：一种是较强的吡啶-Fe(III)相互作用，另外一种是较弱的羧基 - 铁相互作用。这种 Fe(III)配位键是可逆的，它可以在外部力的作用下断裂并在一定条件下重新组合，使得聚合物链可逆的展开和折叠，从而赋予聚合物极高的断裂伸长率(10000%)和优异的自修复能力。经过 48 h 的自修复，材料可以完全恢复其原始的伸长率和拉伸应力，表现出出色的自修复性能。

利用金属配位作用制备的自修复材料在自修复电子材料领域也有很大的发展潜力。它的高极化率可以提高栅极介质材料的介电常数，降低栅极介质材料的工作电压[27]。然而，其制备方法和工艺较为复杂，这一领域的研究还处于初级阶段，相关报道较少。

③ 离子相互作用

两种带电离子之间通过静电相互作用形成的化学键就是离子相互作用。这种离子键形成的可逆性也可以用于制备自修复聚合物[28]。

Guo 等人[29]制备了一种分支聚乙烯亚胺(bPEI)/聚丙烯酸(PAA)/聚乙烯醚(PEO)复合物。其中含有大量的 $-COO^-$ 和 $-NH^+$ 基团, 具有大量的氢键和离子键。该复合物具有极高的力学性能, 抗拉强度达到了 27.5 MPa, 而断裂伸长率也达到了 770%, 并且在室温下具有自修复能力。在 90% 的相对湿度下自愈 48 h 后, 该复合材料的强度和断裂伸长率能够得到完全恢复。

但是离子液体与聚合物之间存在相容性差的问题, 导致离子液体会从聚合物中泄漏出来, 从而影响材料的自修复性能和使用寿命[28]。

(2) 可逆共价键自修复体系

可逆共价键自修复体系是指材料中含有可逆共价键结构, 这种键在受到外部损伤后可以断裂, 并在适当条件下重新形成, 使材料能够自修复[30]。常见的可逆共价键自修复体系如 Diels-Alder 反应、双硫键、亚胺键等。这些键在特定条件下可以发生断裂和再生成, 从而实现材料的自修复, 使得材料恢复其原始性能。

这种自修复体系在材料科学领域得到了广泛的研究和应用。它们可以用于制备自修复涂层、自修复聚合物和自修复纤维等, 以提高材料的使用寿命和耐久性。因而在汽车、航空航天、电子设备等领域具有潜在的应用前景, 为材料科学和工程领域带来了新的发展机遇。

① 可逆 DA 键

DA (Diels-Alder)反应是一种共轭二烯与亲二烯体之间发生的[4 + 2]环加成反应, 其反应机理如图 6 所示。与其他化学反应类似, DA 反应在材料制备中具有重要应用, 尤其适用于以共轭二烯基和亲二烯基化合物为单体的材料合成。

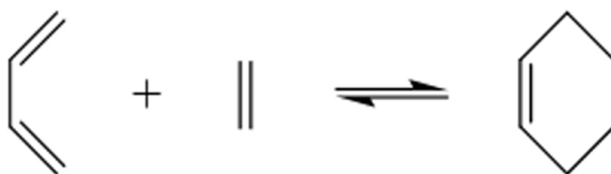


Figure 6. The mechanism of DA bonds
图 6. DA 键的反应机理示意图

Ouyang 等人[31]基于可逆的 DA 键和锌 - 配体结构(DA-ZN-PU), 开发了一种在 80℃ 下具有高自修复效率和优异力学性能的新型聚氨酯材料。利用 DA 键和锌 - 配体结构制备的 DA-ZN-PU 样品的最大抗拉强度高达 28.45 MPa, 自愈效率也达到了 90.8%。此外, 通过引入羰基铁粉(CIP)制备了一种新型含羰基铁粉的聚氨酯(DA-ZN-CIP-PU), 具有微波辅助的自愈性能, 3 分钟自愈效率可达 92.6%。

在追求多功能性的过程中, Lian 等人将 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为阻燃剂引入二烯体系中, 成功开发出一种兼具自修复和阻燃性能的双功能材料[32]。尽管该弹性体需要在较高温度(150℃)下才能实现自修复, 但其引入的磷基结构表现出优异的热响应特性, 能够在热作用下转化为多磷酸类物质。这一转化过程促进了环氧树脂材料的脱水碳化, 形成致密的碳层, 从而实现了高效的阻燃性能。这一研究为开发多功能自修复材料提供了重要突破, 进一步拓展了其潜在的应用领域。

DA 反应的特点为自修复聚合物材料的开发提供了重要的理论基础, 因此受到了众多高分子化学研究者的广泛关注。但是 DA 键一般在高温条件才能断裂, 因此, 降低修复温度、提高修复效率、拓展修复材料的基体范围是我们未来需要持续努力的方向[33]。

② 可逆二硫键

动态二硫键是一种特殊的化学键，具有断裂和重新形成的能力，是用于制备自修复材料的理想动态键[8]，其反应机理如图 7 所示

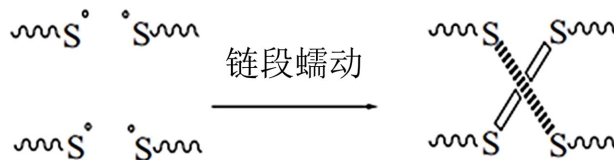


Figure 7. The mechanism of S-S bonds

图 7. 双硫键自修复原理示意图

Wen 等人[34]合成了一种含有动态二硫键的自修复聚硫脲(SPTU)材料，并制备了 SPTU-环氧复合涂层。在该研究中，作者们解决了环氧涂层由高交联密度引起的缺陷和机械损伤问题。研究表明，SPTU 含量为 3%的 SPTU-环氧涂层在 85℃下处理 2 h 后，划痕完全修复。修复后材料的抗拉性能仍然保持在 75.7%。此外，该涂层经过 19 d 的浸泡腐蚀测试后，仍然表现了出色的耐蚀性。

研究动态二硫键的形成和断裂机制对于理解生物分子的结构和功能具有重要意义。科学家们正在努力深入探究这一领域，以便更好地了解生物分子的行为，并且有望在药物设计和生物技术领域发挥重要作用[23]。

③ 可逆亚胺键

亚胺键是醛或酮与伯胺缩合形成的一种较强的共价键，在没有催化剂的情况下可以进行交换反应，且痕量伯胺可以催化亚胺交换[35]，其反应机理如图 8 所示。

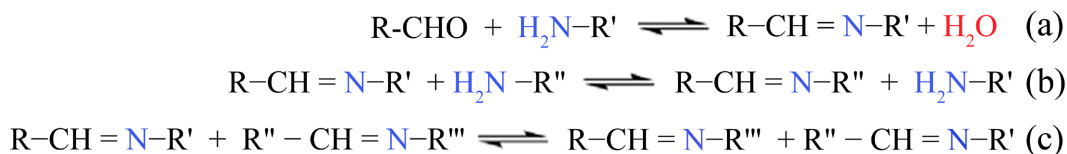


Figure 8. (a) Reaction mechanism of imine bond synthesis; (b) Intermediate reaction mechanism of primary amine-induced imine exchange; (c) Reaction mechanism of imine exchange

图 8. (a) 亚胺键合成的反应机理; (b) 伯胺诱导的亚胺交换的中间反应机理; (c) 亚胺交换的反应机理

Zhang 等人[36]通过胺基化的聚丁二烯(PB)与醛交联剂反应，制备了无催化剂的动态亚胺交联的可回收 PB 弹性聚合物，并通过加入不同量的醛来调节交联度。亚胺交换反应使交联的 PB 弹性体可以循环回收使用，在 80℃，10 MPa，30 min 的条件下多次循环回收后，其力学性能基本不变。即使在高温下，弹性体也表现出优异的耐溶剂性。

4. 自修复材料的应用

自修复材料在多个消费领域和工业应用中展现了显著的实际价值[37]。在电子设备和汽车行业中，自修复防护涂层材料的应用有效解决了表面损伤问题，提升了产品的耐用性和使用寿命。这些自修复涂层材料具备优异的自主修复能力，能够高效修复表面损伤，显著提升了智能手机和平板电脑等电子设备的耐用性与使用寿命。其不仅有效维持了设备的外观完整性，还确保了电气性能的长期稳定性。在高端汽车领域，自修复涂层材料在应对道路碎片冲击或停车刮擦等表面损伤方面表现卓越，大幅降低了维护成

本,同时保持了车辆的外观品质和转售价值[38]。

在航空航天领域,自修复材料通过修复飞行中因鸟击或磨损造成的损伤,确保了关键结构的功能完整性,不仅增强了安全性,还大幅减少了维护费用[39]。

在基础设施和建筑领域,自修复材料通过将自修复材料融入混凝土或密封剂中,结构元件能够自主修复微小裂缝和裂隙,从而提升耐久性和长期性能。这种应用在防止水分渗透引起的裂缝扩展方面尤为重要,为建筑安全提供了有力保障[40]。

在生物医学领域,自修复材料推动了医疗设备的创新。自修复水凝胶和生物相容性材料在药物递送系统、组织工程和可植入医疗设备中得到了广泛应用。这些材料能够在人体内自主修复损伤,显著提高了医疗设备的安全性和有效性[41]。

在能源领域,自修复材料的整合为锂离子电池和光伏技术带来了突破性进展。在锂离子电池中,自修复材料作为电极涂层能够抑制枝晶的形成,延长电池的使用寿命。此外,自修复特性还能有效修复电极材料中的微裂纹和损伤,从而在多次充放电循环中保持电池的高效性能。随着能源领域对可持续和弹性解决方案的需求日益增长,自修复材料的应用为提高能源存储技术的可靠性和耐久性提供了巨大潜力,为未来创新铺平了道路[42]。

5. 结论与展望

自修复材料在汽车、电子、光学和建筑等多个行业中正变得越来越不可或缺。通过延长材料的使用寿命,自修复材料为解决环境问题,尤其是塑料废物问题,提供了一种重要途径。

自修复材料的发展经历了从外援型到本征型的转变,其中本征型自修复材料通过动态共价键和超分子相互作用实现了更高效的自修复能力。外援型自修复材料虽然能够提供即时的损伤修复,但在自修复循环次数上存在局限性。相比之下,本征型自修复材料依赖于可逆化学反应和超分子相互作用,展现了更高的修复潜力。近年来,超分子相互作用因其更温和的修复条件而成为研究热点。然而,机械强度与自修复性能之间的权衡仍是当前面临的主要挑战。

在追求环保和可持续发展的背景下,自修复材料的研究与开发仍需持续投入。通过克服现有挑战,自修复材料有望在解决环境问题和提升工业应用耐久性方面发挥更加关键的作用,为未来材料科学的发展开辟新的方向。

参考文献

- [1] Blomsma, F. and Brennan, G. (2017) The Emergence of Circular Economy: A New Framing around Prolonging Resource Productivity. *Journal of Industrial Ecology*, **21**, 603-614. <https://doi.org/10.1111/jiec.12603>
- [2] Ekeocha, J., Ellingford, C., Pan, M., Wemyss, A.M., Bowen, C. and Wan, C. (2021) Challenges and Opportunities of Self-healing Polymers and Devices for Extreme and Hostile Environments. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2008052. <https://doi.org/10.1002/adma.202008052>
- [3] Diesendruck, C.E., Sottos, N.R., Moore, J.S. and White, S.R. (2015) Biomimetic Self-Healing. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 10428-10447. <https://doi.org/10.1002/anie.201500484>
- [4] Huang, Y., Huang, Y., Zhu, M., Meng, W., Pei, Z., Liu, C., *et al.* (2015) Magnetic-Assisted, Self-Healable, Yarn-Based Supercapacitor. *ACS Nano*, **9**, 6242-6251. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b01602>
- [5] Hager, M.D., Greil, P., Leyens, C., van der Zwaag, S. and Schubert, U.S. (2010) Self-Healing Materials. *Advanced Materials*, **22**, 5424-5430. <https://doi.org/10.1002/adma.201003036>
- [6] Ahner, J., Bode, S., Micheel, M., Dietzek, B. and Hager, M.D. (2015) Self-Healing Functional Polymeric Materials. In: Hager, M., van der Zwaag, S. and Schubert, U., Eds., *Self-Healing Materials*, Springer, 247-283. https://doi.org/10.1007/12_2015_333
- [7] Kang, J., Tok, J.B. and Bao, Z. (2019) Self-healing Soft Electronics. *Nature Electronics*, **2**, 144-150. <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0235-0>

- [8] Utrera-Barrios, S., Verdejo, R., López-Manchado, M.A. and Hernández Santana, M. (2020) Evolution of Self-Healing Elastomers, from Extrinsic to Combined Intrinsic Mechanisms: A Review. *Materials Horizons*, **7**, 2882-2902. <https://doi.org/10.1039/d0mh00535e>
- [9] White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M.R., Sriram, S.R., *et al.* (2001) Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature*, **409**, 794-797. <https://doi.org/10.1038/35057232>
- [10] Cao, S., Zhu, W. and Liu, T. (2020) Bio-Inspired Self-Healing Polymer Foams with Bilayered Capsule Systems. *Composites Science and Technology*, **195**, Article ID: 108189. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108189>
- [11] Zhu, B., Tao, X., Sun, H., Zhu, Y., He, S. and Han, X. (2024) Self-healing Properties of Water Tree with Microcapsule/Cross-Linked Polyethylene Composite Material Based on Three-Layer Core-Shell Structure. *Polymers*, **16**, Article 1445. <https://doi.org/10.3390/polym16111445>
- [12] Santos, A.N.B., Santos, D.J.D. and Carastan, D.J. (2021) Microencapsulation of Reactive Isocyanates for Application in Self-Healing Materials: A Review. *Journal of Microencapsulation*, **38**, 338-356. <https://doi.org/10.1080/02652048.2021.1921068>
- [13] Madelatparvar, M., Hosseini, M.S. and Zhang, C. (2023) Polyurea Micro-/nano-Capsule Applications in Construction Industry: A Review. *Nanotechnology Reviews*, **12**, Article ID: 20220516. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0516>
- [14] Toohey, K.S., Sottos, N.R., Lewis, J.A., Moore, J.S. and White, S.R. (2007) Self-healing Materials with Microvascular Networks. *Nature Materials*, **6**, 581-585. <https://doi.org/10.1038/nmat1934>
- [15] Calvino, C. and Weder, C. (2018) Microcapsule-Containing Self-Reporting Polymers. *Small*, **14**, e1802489. <https://doi.org/10.1002/sml.201802489>
- [16] Cuvellier, A., Torre-Muruzabal, A., Kizildag, N., Daelemans, L., Ba, Y., De Clerck, K., *et al.* (2018) Coaxial Electrospinning of Epoxy and Amine Monomers in a Pullulan Shell for Self-Healing Nanovascular Systems. *Polymer Testing*, **69**, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.023>
- [17] Zhu, J., Wu, Y., Huang, X., Huang, L., Cao, M., Song, G., *et al.* (2019) Self-healing Liquid Metal Nanoparticles Encapsulated in Hollow Carbon Fibers as a Free-Standing Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **62**, 883-889. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.06.023>
- [18] An, S., Liou, M., Song, K.Y., Jo, H.S., Lee, M.W., Al-Deyab, S.S., *et al.* (2015) Highly Flexible Transparent Self-Healing Composite Based on Electrospun Core-Shell Nanofibers Produced by Coaxial Electrospinning for Anti-Corrosion and Electrical Insulation. *Nanoscale*, **7**, 17778-17785. <https://doi.org/10.1039/c5nr04551g>
- [19] Cremaldi, J.C. and Bhushan, B. (2018) Bioinspired Self-Healing Materials: Lessons from Nature. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **9**, 907-935. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.85>
- [20] Willocq, B., Odent, J., Dubois, P. and Raquez, J. (2020) Advances in Intrinsic Self-Healing Polyurethanes and Related Composites. *RSC Advances*, **10**, 13766-13782. <https://doi.org/10.1039/d0ra01394c>
- [21] 王小萍, 程炳坤, 梁栋, 等. 本征型自愈聚合物材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6): 183-190.
- [22] Jing, T., Heng, X., Guifeng, X., Li, L., Li, P. and Guo, X. (2022) Rapid Self-Healing and Tough Polyurethane Based on the Synergy of Multi-Level Hydrogen and Disulfide Bonds for Healing Propellant Microcracks. *Materials Chemistry Frontiers*, **6**, 1161-1171. <https://doi.org/10.1039/d2qm00047d>
- [23] Nellepalli, P., Patel, T. and Oh, J.K. (2021) Dynamic Covalent Polyurethane Network Materials: Synthesis and Self-healability. *Macromolecular Rapid Communications*, **42**, Article ID: 2100391. <https://doi.org/10.1002/marc.202100391>
- [24] Cao, P., Li, B., Hong, T., Townsend, J., Qiang, Z., Xing, K., *et al.* (2018) Superstretchable, Self-Healing Polymeric Elastomers with Tunable Properties. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1800741. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800741>
- [25] Huo, Y., He, Z., Wang, C., Zhang, L., Xuan, Q., Wei, S., *et al.* (2021) The Recent Progress of Synergistic Supramolecular Polymers: Preparation, Properties and Applications. *Chemical Communications*, **57**, 1413-1429. <https://doi.org/10.1039/d0cc07247h>
- [26] Li, C., Wang, C., Keplinger, C., Zuo, J., Jin, L., Sun, Y., *et al.* (2016) A Highly Stretchable Autonomous Self-Healing Elastomer. *Nature Chemistry*, **8**, 618-624. <https://doi.org/10.1038/nchem.2492>
- [27] Rao, Y., Chortos, A., Pfattner, R., Lissel, F., Chiu, Y., Feig, V., *et al.* (2016) Stretchable Self-Healing Polymeric Dielectrics Cross-Linked through Metal-ligand Coordination. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 6020-6027. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02428>
- [28] Chen, J., Zhu, Y., Chang, X., Pan, D., Song, G., Guo, Z., *et al.* (2021) Recent Progress in Essential Functions of Soft Electronic Skin. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2104686. <https://doi.org/10.1002/adfm.202104686>
- [29] Guo, H., Fang, X., Zhang, L. and Sun, J. (2019) Facile Fabrication of Room-Temperature Self-Healing, Mechanically Robust, Highly Stretchable, and Tough Polymers Using Dual Dynamic Cross-Linked Polymer Complexes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 33356-33363. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11166>

- [30] Davis, D.A., Hamilton, A., Yang, J., Cremer, L.D., Van Gough, D., Potisek, S.L., *et al.* (2009) Force-Induced Activation of Covalent Bonds in Mechanoresponsive Polymeric Materials. *Nature*, **459**, 68-72. <https://doi.org/10.1038/nature07970>
- [31] Ouyang, C., Zhao, C., Li, W., Wu, X., Le, X., Chen, T., *et al.* (2020) Super-Tough, Self-Healing Polyurethane Based on Diels-Alder Bonds and Dynamic Zinc-Ligand Interactions. *Macromolecular Materials and Engineering*, **305**, Article ID: 2000089. <https://doi.org/10.1002/mame.202000089>
- [32] Lian, T., Zhang, S., Xu, Q., Wang, K., Li, B., Qin, X., *et al.* (2023) Self-Healing and Flame-Retardant Modifications of Epoxy Resins by the Diels-Alder Release-Delivery Strategy for a High-Efficiency and Green Application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62**, 6019-6031. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04255>
- [33] Liu, Y. and Chuo, T. (2013) Self-Healing Polymers Based on Thermally Reversible Diels-Alder Chemistry. *Polymer Chemistry*, **4**, 2194-2205. <https://doi.org/10.1039/c2py20957h>
- [34] Wen, M., Ou, B., Zhu, P., Niu, B., Guo, Y. and Chen, L. (2023) Preparation of Self-Healing Epoxy Resin Coatings Based on Dynamic Disulfide Bonds. *Surface Innovations*, **11**, 429-441. <https://doi.org/10.1680/jsuin.22.01065>
- [35] Chen, Y., Tang, Z., Liu, Y., Wu, S. and Guo, B. (2019) Mechanically Robust, Self-Healable, and Reprocessable Elastomers Enabled by Dynamic Dual Cross-links. *Macromolecules*, **52**, 3805-3812. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00419>
- [36] Zhang, H., Wang, D., Liu, W., Li, P., Liu, J., Liu, C., *et al.* (2017) Recyclable Polybutadiene Elastomer Based on Dynamic Imine Bond. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **55**, 2011-2018. <https://doi.org/10.1002/pola.28577>
- [37] Huang, S., Kong, X., Xiong, Y., Zhang, X., Chen, H., Jiang, W., *et al.* (2020) An Overview of Dynamic Covalent Bonds in Polymer Material and Their Applications. *European Polymer Journal*, **141**, Article ID: 110094. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110094>
- [38] Zhang, L., Wang, D., Xu, L., Zhang, X., Zhang, A. and Xu, Y. (2020) A Highly Stretchable, Transparent, Notch-Insensitive Self-Healing Elastomer for Coating. *Journal of Materials Chemistry C*, **8**, 2043-2053. <https://doi.org/10.1039/c9tc05612b>
- [39] Zhu, Y., Cao, K., Chen, M. and Wu, L. (2019) Synthesis of UV-Responsive Self-Healing Microcapsules and Their Potential Application in Aerospace Coatings. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 33314-33322. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10737>
- [40] Chen, Y., Xia, C., Shepard, Z., Smith, N., Rice, N., Peterson, A.M., *et al.* (2017) Self-Healing Coatings for Steel-Reinforced Concrete. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 3955-3962. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03142>
- [41] Qu, J., Zhao, X., Liang, Y., Zhang, T., Ma, P.X. and Guo, B. (2018) Antibacterial Adhesive Injectable Hydrogels with Rapid Self-Healing, Extensibility and Compressibility as Wound Dressing for Joints Skin Wound Healing. *Biomaterials*, **183**, 185-199. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.08.044>
- [42] Munaoka, T., Yan, X., Lopez, J., To, J.W.F., Park, J., Tok, J.B., *et al.* (2018) Ionically Conductive Self-Healing Binder for Low Cost Si Microparticles Anodes in Li-ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1703138. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703138>