

综述·专论

## 本征型自修复弹性体的研究进展

王超

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院 橡胶新型材料合成国家工程研究中心,北京 102500)

**摘要:**近年来自修复材料受到越来越多的关注,根据修复机制,自修复材料可分为外援型和本征型,本征型自修复材料具有更重要的实用价值与研究意义。本文综述近年来基于非共价键体系、可逆共价键体系和多重动态键复合体系的本征型自修复弹性体的最新研究进展,总结目前自修复弹性体研究所面临的问题,并指出自修复弹性体的研究方向,提出除了研究自修复弹性体的合成和性能表征以外,还应在分子尺度上揭示自修复弹性体破坏和修复的物理机制。

**关键词:**本征型材料;自修复材料;弹性体;非共价键;可逆共价键;多重动态键

**中图分类号:**TQ334.9

**文章编号:**1000-890X(2022)07-0552-08

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2022.07.0552

弹性体是泛指在除去外力后能恢复原状的材料,热塑性弹性体是一类重要的弹性体,其触感柔软,安全环保,且着色性、耐候性、耐疲劳性、耐温性、加工性能优越,已广泛应用于轮胎、密封件、生物医学材料、柔性电子皮肤、可穿戴设备和柔性功能传感器等领域<sup>[1-3]</sup>。然而,由于不可逆共价网络的存在,传统的弹性体难以回收利用,造成了严重的“黑色污染”和资源浪费<sup>[4]</sup>;与此同时,其耐久性和安全性也受到挑战。因此,开发具有自修复特性的可回收利用的弹性体迫在眉睫且意义重大。

自修复性能是材料从物理损坏中恢复的能力,生物系统具有强大的自修复能力<sup>[1]</sup>。近年来,受可修复损伤的天然生物有机体启发的工程自修复材料研究取得了重大进展。根据材料的修复机制,自修复材料可分为外援型和本征型。典型的外援型自修复通常是在材料中引入核-壳结构的微胶囊,微胶囊内含有修复剂,当材料受损时,微胶囊破裂释放修复剂,材料实现自修复功效<sup>[5]</sup>;本征型自修复则是通过材料本体结构设计实现材料

无外加修复剂的自修复,其网络结构一般包含双重或多重网络结构,其中动态网络耗散能量和赋予材料自修复性能,永久网络保证材料具有较好力学性能和形状记忆能力<sup>[6]</sup>。本征型自修复弹性体无需加入修复剂,从而避免了许多与修复剂相关的棘手问题,如复杂的修复剂预埋过程、修复次数的有限性、修复剂的可控和持续释放等,因此本征型自修复材料的研究具有重要的实用价值与研究意义,相关的研究也日益增多。

本征型自修复弹性体不仅具有弹性体优越的特性,而且在物理损坏时能自行修复并恢复其力学性能,是一种具有广阔发展前景的材料。本征型自修复弹性体的研究主要在于网络结构的构建,目前所报道的网络结构的构建方法主要是基于非共价键(包含氢键、金属-配体相互作用、离子键、主客体相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 作用等动态非共价作用)体系、可逆共价键[包含Diels-Alder键(DA键)、亚胺键、二硫键、硼-氧键等动态共价作用]体系和多重动态键复合体系<sup>[1-2,7-8]</sup>。

**基金项目:**国家自然科学基金面上项目(51873110)

**作者简介:**王超(1976—),男,湖南邵阳人,中国石油化工股份有限公司北京化工研究院燕山分院橡胶新型材料合成国家工程研究中心高级工程师,博士,主要从事橡胶及弹性体领域技术开发和产品加工应用研究工作。

**E-mail:**wangchao\_bjhy@sinopec.com

**引用本文:**王超.本征型自修复弹性体的研究进展[J].橡胶工业,2022,69(7):552-559.

**Citation:**WANG Chao. Research progress of intrinsic self-healing elastomers[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(7): 552-559.

本文根据自修复弹性体网络结构的构建体系类型,综述近年来基于本征型自修复弹性体的最新研究进展,并总结目前自修复弹性体研究所面临的问题以及指出自修复弹性体的研究方向。

## 1 非共价键体系

非共价相互作用所具有的加和性在相当程度上可以改变物质的凝聚态特性。通过在弹性体的分子设计中引入可形成非共价键的基团或结构单元,可得到基于非共价相互作用的自修复弹性体。

### 1.1 氢键

基于氢键的主链超分子聚合物是由带氢键供体(D)和受体(A)位点的单体聚合而成。2008年,P. CORDIER等<sup>[9]</sup>首次报道了基于氢键作用构筑的自修复弹性体,由于氢键的定向性和亲和力,材料具有显著的力学强度。目前,基于氢键构筑的自修复弹性体已成为研究最多的体系<sup>[1,8-10]</sup>。J. R. WU等<sup>[11]</sup>通过迈克尔加成和缩合聚合将丙烯酸与二元胺共聚,得到了一种高密度氢键网络与共价网络杂化的自修复弹性体。该弹性体的断裂能达 $13.5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,与天然橡胶相当;拉伸强度为 $19.5 \text{ MPa}$ ,室温下可修复至 $4 \text{ MPa}$ ,高于大多数自修复弹性体的初始强度。受骨骼肌蛋白Titin分子机制的启发,将能形成AADD模式四重氢键的结构单元2-脲基-4-嘧啶酮引入分子的结构设计,可以得到一系列具有优异力学性能和功能性的自修复弹性体<sup>[12-13]</sup>。此外,引入适当空间位阻的柔性间隔基或有序度较低的硫脲氢键阵列,可在不显著降低力学性能的基础上通过提高链段迁移率实现修复效率和延伸率的提升<sup>[14-15]</sup>。

### 1.2 金属-配体相互作用

配位键是由金属离子与其周围有机配体之间形成的强度高度可调的非共价相互作用,并且具有热力学稳定和动力学不稳定的特性,通过微调配位键的热力学和动力学性质,可以获得兼顾自修复和力学强度的弹性体。目前,常见的配位离子包括 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ 等<sup>[15-20]</sup>。自2011年基于配位键的自修复聚合物的报告首次发表以来,这一领域的研究增长迅速。其中,受贻贝足丝

表皮内动态分子键的启发,基于 $\text{Fe}^{3+}$ 配位作用的自修复聚合物已得到广泛的研究。E. FILIPPIDI等<sup>[21]</sup>将多巴胺与 $\text{Fe}^{3+}$ 的配位作用引入到环氧聚合物网络中,得到兼具优异刚性(模量为 $184 \text{ MPa}$ )和韧性(拉断伸长率为150%)的自修复弹性体。X. H. ZHANG等<sup>[22]</sup>在共价交联的溶聚丁苯橡胶(SSBR)中引入 $\text{Fe}^{3+}$ 与—OH配位,与纯SSBR相比, $\text{Fe}^{3+}$ 加入量为橡胶质量分数4.2%的SSBR胶料拉伸强度提高了6倍(约为 $20.9 \text{ MPa}$ ),模量提高了8倍(约为 $12.7 \text{ MPa}$ ),其力学性能优于高填充工程橡胶材料。S. B. XU等<sup>[23]</sup>以三唑配体端基三臂支化聚氨酯混合物与 $\text{Fe}^{3+}$ 配位,得到力学性能优异(模量为 $10 \text{ MPa}$ ,拉断伸长率约为1000%)和可热诱导修复的聚合物。

### 1.3 离子键

离子相互作用的动态可逆性赋予了离聚物破坏之后自主修复的特性,而多重离子对(可逆聚集体)的设计可实现多重时间尺度上的重建与修复。此外,高度迁移的离子使高聚物特别适合作具有导电或介电性能的自修复材料<sup>[24-25]</sup>。D. BASU等<sup>[26]</sup>在商业化溴化丁基橡胶中引入咪唑,制备了离子化弹性体,首次研究了基于离聚物的弹性体的自修复特性。F. POTIER等<sup>[27]</sup>通过在交联聚丙烯酸丁酯中引入极少量的锡氧簇合物得到新型离子键交联聚丙烯酸正丁酯自修复弹性体。Y. PENG等<sup>[28]</sup>通过自由基共聚商用单体,得到一种基于梯度离子相互作用的高性能自修复弹性体。其中丙烯酸酯单体能够形成具有高迁移率的聚合物链,而丙烯酸单体与叔胺单体通过动态离子键形成离子聚集体,高链段运动能力和微相分离结构的引入以及弱相互作用和强相互作用的协同,赋予了弹性体高强度(拉伸强度为 $30 \text{ MPa}$ )、高韧性(断裂能为 $32 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )、高弹性(拉断伸长率大于250%)和优异的自修复能力,在机器人、可穿戴电子设备和功能传感器以及替代传统弹性体、延长使用寿命的阻尼器和密封件方面具有巨大的应用潜力。利用原子转移自由基聚合,H. XIONG等<sup>[29]</sup>设计了侧链末端为溴原子的刷形弹性体。基于溴与4-二甲基氨基吡啶形成的动态离子网络,该弹性体在室温下具有较高的自修复能力(修复

效率高于98%),同时具有可调的柔软性和应变敏感性。此外,分子的松散堆积和高自由体积赋予其较好的透气性,在人工皮肤、智能软机器人和可穿戴设备等方面具有较大的应用潜力。Y. PENG等<sup>[30]</sup>在离子基团上引入大位阻结构,赋予聚电解质材料在常温下动力学稳定,再结合这类材料的热力学不稳定性,实现其超量恢复行为。该材料受到破坏并常温修复后,其性能比原始样品更好,修复效率能达到143%。选择阴离子单体、具有大位阻基团的阳离子单体以及中性单体,通过简单的自由基共聚制备出力学性能可调的超量恢复材料。这在于阴阳离子间的相互作用形成离子键,离子键进一步形成离子聚集体,而由于位阻效应,材料中一开始只是形成小而少的聚集体,但是一旦在力或热的刺激下,分子链运动性提高,未配对的离子就会形成更多离子键,进而重组形成更大的聚集体,从而实现超量恢复。

#### 1.4 主客体相互作用

主客体相互作用是一种具有分子识别能力的分子间相互作用,本质上是一种在一定条件下具有可逆特性的非共价键,常见的主体包括环糊精(CD)、冠醚、轮烷、葫芦脲、冠醚和杯芳烃等。自A. HARADA等<sup>[31]</sup>发现并报道CD能够通过主客体作用自组装形成(准)聚轮烷复合物以来,关于(准)聚轮烷超分子体系的研究就得到了密切关注。基于金刚烷(AD)和 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)的主-客体作用,X. H. LI等<sup>[32]</sup>和Y. R. JEONG等<sup>[33]</sup>得到具有良好力学性能、导电性、自修复性能和耐电解质的弹性体,在柔性和可拉伸电子领域具有广泛的应用前景。S. NOMIMURA等<sup>[34]</sup>通过全甲基和乙酰基化CD使其可溶于各种疏水性丙烯酸酯单体中,进一步自由基共聚得到具有良好力学性能(拉伸伸长率大于800%,断裂能大于 $50 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )和自修复性能(80 °C下4 h修复效率为99%)的超分子弹性体,并探究了主体空腔尺寸、客体以及分子主链对超分子弹性体力学性能的影响。Z. M. ZHANG等<sup>[35]</sup>将超分子聚合物(SP)与共价聚合物(CP)相结合,形成有利于二者的协同作用的三维网络结构的聚合物CSPs。CSPs的力学性能好,同时继承了SP和CP的固有特性,如SP良好的自修复性、刺

激响应性和再加工特性。通过控制CSPs中的主-客体络合可以实现其力学性能可控,其中CSP-3在刚度(弹性模量为92 MPa)、强度(拉伸强度为11 MPa)、可拉伸性(拉伸伸长率为723%)、韧性( $47 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ )、弹性(恢复时间为20 min)等方面表现优异,得到协同叠加的结果。

## 2 可逆共价键体系

尽管非共价键由于其较弱的键能能较容易地发生断裂/重组,从而赋予材料室温自修复能力,但较差的结构稳定性和力学性能导致其实际应用受限。目前,基于动态共价键自修复体系的研究受到关注,涉及的动态共价键主要包括如DA键、二硫键、动态亚胺键(酰胺、酰肼、亚胺键)、硼-氧键、烷氧基胺键等。

### 2.1 Diels-Alder反应

Diels-Alder反应的精确立体化学是共轭富电子二烯烃和取代烯烃(通常称为缺电子双烯烃)的[4+2]环加成反应,DA键裂变的逆Diels-Alder反应在高温下发生,而在较低温度下DA键可以重组。基于DA键热诱导的可逆性和较高的键能,可以选择多种起始反应物和反应条件来构建具有良好力学性能的自修复聚合物。自2002年M. BRETTREICH等<sup>[36]</sup>报道了基于热可逆DA键的自修复环氧体系的成果以来,基于DA键的自修复高分子材料的研究越来越受到重视。其中H. T. WEI等<sup>[37]</sup>通过在均苯三甲酰胺(BTA)三臂结构的臂端引入六面体倍半硅氧烷(POSS)和马来酰亚胺基团,以其为核与含咪喃的聚氨酯链通过DA键形成动态网络,得到具有优异力学性能、自修复性能、耐湿性、气体阻隔性和透明性的弹性体。

大多数自修复是通过热诱导进行损伤修复的,这可能导致材料力学性能因温度过高而退化。因此,开发室温自修复或利用高强度聚焦超声、光热效应、电热效应等刺激方式诱导逆Diels-Alder反应具有较大的研究价值。

### 2.2 键交换反应

基于键交换反应的自修复材料,由于键断裂与重组同时发生,交联密度在动态过程中没有变化,这类材料也被定义为玻璃化物Vitrimers。基

于键交换反应的弹性体的优点在于外界刺激去除后,材料性能会迅速恢复到原来的状态。

### 2.2.1 动态亚胺键

亚胺键( $\text{—C=N—}$ )是一种可逆的动态化学键,通常将酰肼键和酰肼键也归于亚胺键,制备含亚胺键化合物通常是醛或酮与伯胺缩合<sup>[38-39]</sup>。受生物体内软硬结构周期性分布的启发,Y. ZHU等<sup>[40]</sup>以硫化天然橡胶为软连续相基体,戊二醛交联壳聚糖为刚性牺牲骨架,制得了超强、超韧和抗缺陷的自修复弹性体,通过骨架和基体之间的刚度变化赋予其偏转裂纹和阻止裂纹扩展的能力。基于壳聚糖氨基与戊二醛基所形成的动态亚胺键,其弹性体90 °C热诱导10 h可实现完全修复。此外,由于壳聚糖骨架的亲水性,该弹性体具有显著的湿敏性,在湿度控制的智能材料领域具有潜在应用。由于聚酰亚胺链之间的强分子内和/或分子间电荷转移络合相互作用(CTC),传统的聚酰亚胺(PI)与大多数聚合物不相容且具有较低的光学透明性。制备无色透明PI薄膜,就要从分子水平上减少CTC的形成,可采用以下方法:(1)采用间位取代的二胺单体<sup>[41]</sup>;(2)采用带有侧基或具有不对称结构的单体<sup>[42]</sup>;(3)在PI分子结构中引入含氟取代基<sup>[43]</sup>;(4)减小PI分子结构中芳香结构的含量,如采用脂环结构二酐或二胺单体<sup>[44]</sup>。

### 2.2.2 二硫键

早在19世纪30年代,研究者就已经发现硫化橡胶在无氧的条件下可以实现一定程度的自修复。2004年,T. OKU等<sup>[45]</sup>首次将二硫键引入聚合物网络,通过硫醇催化的二硫键可逆裂解的热力学控制,实现了动态共价网络可逆的破坏和重构,实践了可回收交联聚合物的新概念。二硫键中硫原子间的共价键易发生断裂,断裂后通过易位交换反应形成新的硫共价键,实现弹性体的自修复。2007年,K. SARMA<sup>[46]</sup>发现芳香族二硫键比脂肪族硫键更容易达到易位交换平衡,将芳香族二硫键引入弹性体基体中获得了较好拉伸性能的自修复弹性体,该研究结果为之后自修复聚合物的设计与合成提供了理论基础。然而,将芳香族二硫化物引入分子设计通常会致材料外观发黄,透明度降低<sup>[47]</sup>。针对该问题,Y. LAI等<sup>[48]</sup>从分子

设计的角度出发,提出了“硬锁相”策略,以平衡自修复弹性体的力学性能稳定性、修复效率和透明度。微相分离结构是提高力学性能的关键因素,动态二硫键所在硬段的微尺度聚集处可以作为物理交联点,锁定的二硫键可以很容易地被激活,在玻璃化温度以上产生动态交换反应。C. M. YAN等<sup>[49]</sup>和S. M. KIM等<sup>[50]</sup>也基于“硬锁相”的结构设计,制备了兼具优异力学性能、透明性和自修复性能的弹性体,在光学镜片、柔性显示屏、穿戴设备、电子行业、汽车或飞机照明灯具等方面具有应用前景。

### 2.2.3 硼酸酯键

硼酸酯键因具有高热力学稳定性和动力学可调性而备受关注。聚硼硅氧烷(PBS)是一种基于硼-氧配位键的本征型室温自修复超分子材料,PBS中 $\text{Si—O—B}$ 部分的硼原子可与相邻PBS链上的氧原子形成动态硼-氧键,可通过温度、路易斯碱或水进行调控<sup>[51-53]</sup>。Q. WU等<sup>[54]</sup>利用PBS与聚二甲基硅氧烷(PDMS)网络互穿得到固-液弹性体(SLEs),由于硼-氧键形成的动态交联网络具有对时间依赖性的解离/缔合和较强的能量耗散特性,使SLEs具有高度的应变率响应能力,加入碳纳米管后可形成模拟皮肤接触敏感的传感器。J. C. LAI等<sup>[55]</sup>报道了一种基于环硼氧烷/硼酸可逆交联网络的自修复PDMS弹性体,兼具高强度、刚性以及水辅助自修复等特性。

## 3 多重动态键复合体系

材料的自修复性能与力学性能在本质上是互斥的,如何通过分子设计获得兼具优良力学性能与自修复性能的高性能弹性体已成为自修复弹性体领域的主要课题。2003年,J. P. GONG等<sup>[56]</sup>报道了一种双网络的半互穿网络结水凝胶材料,其第一网络由刚性的、具有较高交联度的聚丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸组成,第二网络是由柔性、具有较低交联度的聚丙烯酰胺(PAAm)组成,这种双网络结水凝胶材料在90%的高含水率下仍保持较好的力学性能。受此启发,通过构建多重网络结构引入层级相互作用已成为目前克服弹性体力学性能与自修复性能之间矛盾的主要方法。

### 3.1 共价基双重网络

在动态共价交联网络中引入非共价交联结构是改善自修复弹性体力学性能的有效途径,同时可以提高其修复效率。利用亚胺键与分级氢键的协同作用,Z. SHI等<sup>[57]</sup>得到具有高强度(拉伸强度为41.2 MPa)、大伸长(拉断伸长率为823%)、优异韧性(127.2 MJ·m<sup>-3</sup>)的室温自修复弹性体(室温水诱导自修复效率为92.2%)。此外,其有效阻尼温度范围(12~75 °C)下的损耗因数大于0.3,在保护、承载、阻尼等实际应用中具有巨大的潜力。盛叶明等<sup>[58]</sup>在聚氨酯主链上引入可逆二硫键,同时以硼酸酯键作为可逆交联点,得到一种兼具高强度(拉伸强度为23.3 MPa)、大伸长(拉断伸长率为1177%)、优异韧性及高修复效率(60 °C×24 h的修复效率为99%)的自修复聚氨酯弹性体。基于离子相互作用和DA键交联的双可逆网络,彭燕等<sup>[59]</sup>设计了一种可室温自修复的双网络弹性体,该弹性体具有较好力学性能(拉伸强度为13 MPa,拉断伸长率为480%)和自修复性能(自修复效率大于80%)。其中离子单体通过静电作用分离成不同粒径和强度的聚集体,强牺牲键赋予材料较好的力学性能和室温下的自修复性能;而DA键的引入则优化了材料弹性和形状记忆能力,同时有助于高温下的自修复。

### 3.2 分子间多重相互作用

分子间多重相互作用是指存在于分子间的两种或两种以上的非共价键相互作用。与通过单一非共价相互作用交联聚合物相比,多重动态相互作用交联聚合物配合物,为精细调整可修复弹性体的力学性能和结构提供了一种更简便、直接的方法。其中,最常见的非共价相互作用是氢键,将其与其他相互作用结合,可设计出具有不同性能的自修复弹性体<sup>[60]</sup>,这些弹性体在介电材料<sup>[61]</sup>、电容器<sup>[62]</sup>、有机发光二极管<sup>[63]</sup>以及人造皮肤<sup>[64]</sup>等领域具有应用价值。H. Y. GUO等<sup>[65]</sup>以支化聚乙烯亚胺(bPEI)、聚丙烯酸(PAA)和聚环氧乙烷(PEO)为原料,得到具有较高拉伸强度(27.4 MPa)和拉断伸长率(770%)、较好韧性(110.0 MJ·m<sup>-3</sup>)和可调力学性能的弹性体,其在室温/90%相对湿度环境下的自修复效率为96%。R. C. DU等<sup>[66]</sup>和

J. B. HOU等<sup>[67]</sup>受动物肌肉的启发,同时引入氢键和主客体相互作用,得到具有较好力学性能和自修复性能的双网络弹性体。X. P. WANG等<sup>[68]</sup>制备了一种离子键与氢键协同作用的自修复弹性体,其室温修复4 h的弹性模量达13.5 MPa(修复效率为100%),拉伸强度和拉断伸长率的修复效率分别为85%和96%。

## 4 结语

有机化学和高分子化学的迅速发展促使越来越多的自修复元素可以通过分子设计引入聚合物网络以构建基于不同动态相互作用的自修复弹性体。然而,大部分自修复弹性体由于可逆键的键能较低导致其力学性能较差而不适合用作结构材料。针对上述问题,众多研究者从化学角度探讨影响自修复弹性体性能的因素,在开发力学性能与修复性能兼顾的自修复弹性体方面取得较大的进展。然而,开发有效的自修复体系仍是现阶段研究的热点,未来关于自修复弹性体的研究可以集中在以下5个方面:(1)克服自修复效率与力学性能之间的矛盾,以开发多功能性的自修复弹性体;(2)自修复驱动力的组合优选;(3)探究动态键在聚合物网络中的位置、浓度和序列结构对弹性体结构和性能的影响;(4)原位监测自修复过程中的分子事件;(5)自修复弹性体从实验室研究到商业化应用的转化和赋予商业聚合物材料的自修复性能。

另外,自修复弹性体现有的研究多集中在弹性体的合成和性能表征上,还没有深入到其在破坏和修复过程中微观结构的演变以及松弛转变行为和分子运动变化上,缺乏在分子尺度上揭示破坏和修复的物理机制。因此,在物理层面探究弹性体的自修复机理是高性能和高效自修复弹性体设计与制备的基础和前沿课题。

## 参考文献:

- [1] WANG S Y, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5: 562-583.
- [2] KANG J, TOK J B-H, BAO Z N. Self-healing soft electronics[J]. *Nature Electronics*, 2019, 2: 144-150.
- [3] HAO M M, LI L H, WANG S Q, et al. Stretchable, self-healing,

- transient macromolecular elastomeric gel for wearable electronics[J]. *Microsystems & Nanoengineering*, 2019, 5:9.
- [4] FAN W H, JIN Y, SHI L J, et al. Transparent, eco-friendly, super-tough “living” supramolecular polymers with fast room-temperature self-healability and reprocessability under visible light[J]. *Polymer*, 2020, 190: 122199.
- [5] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409:794–797.
- [6] LI W T, DONG B Q, YANG Z X, et al. Recent advances in intrinsic self-healing cementitious materials[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705679.
- [7] NAKAHATA M, MORI S, TAKASHIMA Y, et al. Self-healing materials formed by cross-linked polyrotaxanes with reversible bonds[J]. *Chemistry*, 2016, 1(5): 766–775.
- [8] HUANG W C, ALI F, ZHAO J S, et al. Ultrasound-mediated self-healing hydrogels based on tunable metal-organic bonding[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(4): 1162–1171.
- [9] CORDIER P, TOURNILHAC F, SOULIÉ-ZIAKOVIC C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. *Nature*, 2008, 451:977–980.
- [10] KIM C, NAKAGAWA S, SESHIMO M, et al. Tough supramolecular elastomer via entropy-driven hydrogen bonds between vicinal diols[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(10): 4121–4125.
- [11] WU J R, CAI L H, WEITZ D A, et al. Tough Self-healing elastomers by molecular enforced integration of covalent and reversible networks[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(38): 1702616.
- [12] SONG Y, LIU Y, QI T, et al. Towards dynamic but supertough healable polymers through biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(42): 13838–13842.
- [13] YAN J, LI M F, WANG Z W, et al. Highly tough, multi-stimuli-responsive, and fast self-healing supramolecular networks toward strain sensor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 389(1): 123468.
- [14] YANAGISAWA Y, NAN Y L, OKURO K, et al. Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking[J]. *Science*, 359(6371): 72–76.
- [15] XU J H, CHEN P, WU J W, et al. Notch-insensitive, ultrastretchable, efficient self-healing supramolecular polymers constructed from multiphase active hydrogen bonds for electronic applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(19): 7951–7961.
- [16] SUN W X, XUE B, FAN Q Y, et al. Molecular engineering of metal coordination interactions for strong, tough, and fast-recovery hydrogels[J]. *Science Advances*, 2020, 6(16). DOI: 10.1126/sciadv.aaz9531.
- [17] LI P P, XIA Y G, HAO J C, et al. Transient healability of metallosupramolecular polymer networks mediated by kinetic control of competing chemical reactions[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(8): 2856–2863.
- [18] LIU L L, LIANG S, HUANG Y W, et al. A stretchable polysiloxane elastomer with self-healing capacity at room temperature and solvatochromic properties[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(89): 12088–12091.
- [19] PENG B W, LI H, LI Y T, et al. A photoresponsive azopyridine-based supramolecular elastomer for self-healing strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125079.
- [20] QIN H L, ZHANG T, LI N, et al. Anisotropic and self-healing hydrogels with multi-responsive actuating capability[J]. *Nature Communications*, 2019, 10:2202.
- [21] FILIPPIDI E, CRISTIANI T R, EISENBACH C D, et al. Toughening elastomers using mussel-inspired iron-catechol complexes[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 502–505.
- [22] ZHANG X H, HUANG J, TANG Z H, et al. Iron ion cluster-OH coordination as high-efficiency sacrificial bond for reinforcement of elastomer[J]. *Polymer*, 2019, 186: 122059.
- [23] XU S B, SHENG D K, ZHOU Y, et al. A robust and healable polyurethane based on coordination bonds[J]. *Polymer International*, 2020, 69(9): 876–882.
- [24] LIU Y, LI Z L, LIU R J, et al. Design of self-healing rubber by introducing ionic interaction to construct a network composed of ionic and covalent cross-linking[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(32): 14848–14858.
- [25] YANG X, LIU J Z, FAN D Y, et al. Scalable manufacturing of real-time self-healing strain sensors based on brominated natural rubber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124448.
- [26] BASU D, DAS A, STÖCKELHUBER K W, et al. Evidence for an in situ developed polymer phase in ionic elastomers[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(10): 3436–3450.
- [27] POTIER F, GUINAULT A, DELALANDE S, et al. Nano-building block based-hybrid organic-inorganic copolymers with self-healing properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(15): 4474–4479.
- [28] PENG Y, ZHAO L J, YANG C Y, et al. Super tough and strong self-healing elastomers based on polyampholytes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 19066.
- [29] XIONG H, ZHANG L J, WU Q, et al. A strain-adaptive, self-healing, breathable and perceptive bottle-brush material inspired by skin[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(46): 24645.
- [30] PENG Y, HOU Y J, WU Q, et al. Thermal and mechanical activation of dynamically stable ionic interaction toward self-healing strengthening elastomers[J]. *Materials Horizons*, 2020, 10. DOI: 10.21203/rs.3.rs-90772/v1.
- [31] HARADA A, TAKASHIMA Y, NAKAHATA M. Supramolecular polymeric materials via cyclodextrin-guest interactions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(7): 2128.

- [32] LI X H, ZHANG H Z, ZHANG P, et al. A sunlight-degradable autonomous self-healing supramolecular elastomer for flexible electronic devices[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30 (11) : 3752-3758.
- [33] JEONG Y R, OH S Y, KIM J W, et al. A highly conductive and electromechanically self-healable gold nanosheet electrode for stretchable electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123336.
- [34] NOMIMURA S, OSAKI M, PARK J, et al. Self-healing alkyl acrylate-based supramolecular elastomers cross-linked via host-guest interactions[J]. *Macromolecules*, 2019, 52 (7) : 2659-2668.
- [35] ZHANG Z M, CHENG L, ZHAO J, et al. Synergistic covalent and supramolecular polymers for mechanically robust but dynamic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (29) : 12139-12146.
- [36] BRETTEICH M, BENDIKOV M, CHAFFINS S, et al. Synthesis, X-ray structure, and properties of a tetrabenzannelated 1, 2, 4, 5-cyclophane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41 (19) : 3688-3691.
- [37] WEI H T, YANG Y, HUANG X, et al. Transparent, robust, water-resistant and high-barrier self-healing elastomers reinforced with dynamic supramolecular nanosheets with switchable interfacial connections[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (18) : 9013.
- [38] GAO S S, CHENG Z H, ZHOU X, et al. Fabrication of lignin based renewable dynamic networks and its applications as self-healing, antifungal and conductive adhesives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124896.
- [39] ZHU M S Q, JIN H L, SHAO T, et al. Polysaccharide-based fast self-healing ion gel based on acylhydrazone and metal coordination bonds[J]. *Materials & Design*, 2020, 192: 108723.
- [40] ZHU Y, SHEN Q Q, WEI L Y, et al. Ultra-tough, strong, and defect-tolerant elastomers with self-healing and intelligent-responsive abilities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (32) : 29373.
- [41] SUN J M, PU X, LIU M M, et al. Self-healable, stretchable, transparent triboelectric nanogenerators as soft power sources[J]. *ACS Nano*, 2018, 12 (6) : 6147-6155.
- [42] LEI X Y, HUANG Y W, LIANG S, et al. Preparation of highly transparent, room-temperature self-healing and recyclable silicon elastomers based on dynamic imine bond and their ion responsive properties[J]. *Materials Letters*, 2020, 268: 127598.
- [43] LEE S Y, HONG P H, KIM J S, et al. Highly self-healable polymeric blend synthesized using polymeric glue with outstanding mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (6) : 2279-2286.
- [44] HU J, MO R B, SHENG X X, et al. A self-healing polyurethane elastomer with excellent mechanical properties based on phase-locked dynamic imine bonds[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11 (14) : 2585-2594.
- [45] OKU T, FURUSHO Y, TAKATA T, et al. A concept for recyclable cross-linked polymers: Topologically networked polyrotaxane capable of undergoing reversible assembly and disassembly[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43 (8) : 966.
- [46] SARMA K. Tetra-N-propylammonium perruthenate (TPAP) [J]. *Synlett*, 2007 (5) : 824-825.
- [47] XIANG H P, YIN J F, LIN G H, et al. Photo-crosslinkable, self-healable and reprocessable rubbers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 358: 878-890.
- [48] LAI Y, KUANG X, ZHU P, et al. Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers via a phase-locked dynamic bonds design[J]. *Advanced Materials*, 2018, 38 (30) : 1802556.
- [49] YAN C M, FAN Y, WU M J, et al. Phase-locked dynamic and mechanoresponsive bonds design toward robust and mechanoluminescent self-healing polyurethanes: A microscopic view of self-healing behaviors[J]. *Macromolecules*, 2019, 52 (23) : 9376-9382.
- [50] KIM S M, JEON H, SHIN S H, et al. Self-healing materials: Superior toughness and fast self-healing at room temperature engineered by transparent elastomers[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (1) : 1705145.
- [51] WEI D L, WANG H N, ZHU J Q, et al. Highly stretchable, fast self-healing, responsive conductive hydrogels for supercapacitor electrode and motion sensor[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305 (5) : 2000018.
- [52] TIAN R, XU S M, XU Q, et al. Large-scale preparation for efficient polymer-based room-temperature phosphorescence via click chemistry[J]. *Science Advances*, 2020, 6 (21) : eaaz6107.
- [53] AN H, BO Y Y, CHEN D Y, et al. Cellulose-based self-healing hydrogel through boronic ester bonds with excellent biocompatibility and conductivity[J]. *RSC Advances*, 2020, 10 (19) : 11300-11310.
- [54] WU Q, XIONG H, PENG Y, et al. Highly stretchable and self-healing "solid-liquid" elastomer with strain-rate sensing capability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (21) : 19534.
- [55] LAI J C, MEI J F, JIA X Y, et al. A stiff and healable polymer based on dynamic-covalent boroxine bonds[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28 (37) : 8277-8282.
- [56] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15 (14) : 1155-1158.
- [57] SHI Z, KANG J, ZHANG L, et al. Water-enabled room-temperature self-healing and recyclable polyurea materials with super-strong strength, toughness, and large stretchability[J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2020, 12 (20) : 23484–23493.
- [58] 盛叶明,程波,卢珣. 基于多重可逆作用的自修复聚氨酯弹性体的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41 (3) : 572–581.
- SHENG Y M, CHENG B, LU X. Research on self-healing polypolyurethane elastomer based on multiple reversible action[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41 (3) : 572–581.
- [59] 彭燕,侯雨佳,申巧巧,等. 基于氢键和Diels-Alder键双重网络自修复弹性体的合成与性能[J]. 高分子学报, 2020, 51 (2) : 158–165.
- PENG Y, HOU Y J, SHEN Q Q, et al. Synthesis and performance of a double network self-healing elastomer based on hydrogen bonds and Diels-Alder crosslinks[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51 (2) : 158–165.
- [60] QIN Z H, DONG D Y, YAO M M, et al. Freezing-tolerant supramolecular organohydrogel with high toughness, thermoplasticity, and healable and adhesive properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (23) : 21184–21193.
- [61] SUN H B, LIU X Y, LIU S T, et al. Silicone dielectric elastomer with improved actuated strain at low electric field and high self-healing efficiency by constructing supramolecular network[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384 : 123242.
- [62] ZHANG Q H, NIU S M, WANG L, et al. An elastic autonomous self-healing capacitive sensor based on a dynamic dual crosslinked chemical system[J]. Advanced Materials, 2018, 30 (33) : 1801435.
- [63] YANG J, ZHANG Z H, YAN Y Q, et al. Highly stretchable and fast self-healing luminescent materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (11) : 13239–13247.
- [64] WU X Z, WANG J Q, HUANG J X, et al. Robust, stretchable, and self-healable supramolecular elastomers synergistically cross-linked by hydrogen bonds and coordination bonds[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (7) : 7387–7396.
- [65] GUO H Y, FANG X, ZHANG L, et al. Facile fabrication of room-temperature self-healing, mechanically robust, highly stretchable, and tough polymers using dual dynamic cross-linked polymer complexes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (36) : 33356–33363.
- [66] DU R C, XU Z C, ZHU C, et al. A highly stretchable and self-healing supramolecular elastomer based on sliding crosslinks and hydrogen bonds[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30 (7) : 1907139.
- [67] HOU J B, ZHANG X Q, WU D, et al. Tough self-healing elastomers based on host-guest interaction of poly-cyclodextrin[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11 (12) : 12105–12113.
- [68] WANG X P, LIANG D, CHENG B K. Preparation and research of intrinsic self-healing elastomers based on hydrogen and ionic bond[J]. Composites Science and Technology, 2020, 193 (16) : 108127.

收稿日期: 2022-02-06

## Research Progress of Intrinsic Self-healing Elastomers

WANG Chao

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Yanshan Branch, National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Beijing 102500, China)

**Abstract:** In recent years, self-healing materials attracted more and more attention. According to the repair mechanism, self-healing materials could be divided into foreign aid type and intrinsic type. Intrinsic self-healing materials had more important practical value and research significance. In this paper, the latest research progress of intrinsic self-healing elastomers based on non-covalent bond system, reversible covalent bond system and multiple dynamic bond composite system in recent years were reviewed, the problems faced by the research of self-healing elastomers were summarized, and the research direction of self-healing elastomers were pointed out. An opinion was put forward that in addition to the research on the synthesis and performance characterization of self-healing elastomers, the physical mechanism of self repairing elastomer damage and repair should also be revealed at the molecular scale.

**Key words:** intrinsic material; self-healing material; elastomer; non-covalent bond; reversible covalent bond; multiple dynamic bond