

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.02.001

热可逆自修复聚合物研究进展*

管晓霞 周伟良 徐 熠 宋崎立 宋育芳 肖乐勤
南京理工大学化工学院(江苏南京, 210094)

[摘 要] 自修复聚合物是一类可利用自身结构内部的可逆反应或者大分子扩散来完成对微裂纹自修复的物质。在众多的自修复方式中,热刺激是最快捷和应用最多、最广的方式。针对目前火药的加工条件,结合近年来自修复聚合物的研究状况,对 60 ℃ 以下通过热刺激响应实现自修复,且具有一定力学强度的聚合物黏结剂材料进行综述。自修复聚合物主要分为动态共价键自修复和基于非共价键的超分子自修复,分别对其自修复机理、制备方法和目前的研究进展进行了阐述,为其在含能材料中的应用提供参考。

[关键词] 热可逆自修复;聚合物;动态共价键;超分子

[分类号] TQ316

Research Progress of Thermo-reversible Self-healing Polymers

JIAN Xiaoxia, ZHOU Weiliang, XU Yi, SONG Qili, SONG Yufang, XIAO Leqin
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Self-healing polymer can repair their inflicted damage and maintain their mechanical properties by reversible reaction inside its own structure or macromolecule diffusion. Thermal stimulation is the quickest and most widely used manner among the many self-healing ways. In present paper, self-healing polymer in response to thermal stimuli below 60 ℃ and with a certain mechanical strength was summarized, which is aimed to the processing conditions of gunpowder, and combined with the research of self-repairing polymers in recent years. It was divided into dynamic covalent bond, such as metathesis reaction and free radical recombination reaction, and supermolecule based on non-covalent bonds. Self-healing mechanism and preparation methods were described respectively, which is expected to provide a reference for its application in energetic materials.

[KEYWORDS] thermo-reversible self-healing; polymer; dynamic covalent bonds; supermolecule

引言

火药是武器战斗部中的重要部件。在火药的生产、运输和储存等过程中,必然要经历压缩、拉伸、剪切、摩擦等各种应力状态,会使其产生孔洞和微裂纹等损伤,进而导致力学性能恶化,严重时可能导致结构发生破坏。通过在其基体黏结剂中引入自修复官能团,实现自身在一定条件下的自修复,不但可以延长黏结剂的储存寿命,而且可以通过自修复来减少火药内微裂纹导致的力学性能下降,具有一定的实际意义。

本征型自修复材料就是利用其自身分子结构的可逆反应或者大分子扩散来完成对微裂纹的自修

复。但是,大多数聚合物的自修复需要一定的外界条件,实现自修复的方式包括光、热、电磁、湿度、pH 值、压力或氧气等^[1-6]。其中,热可逆自修复由于操作简单,易实现,是目前研究最多和最成熟的。热可逆自修复主要包括动态共价键和超分子两类。

动态共价键的键能相对于普通共价键较弱,而且具有丰富的刺激响应性,包括 Diels-Alder 反应、双硫键、酰胺键、氮氧自由基、亚胺键、三硫代酯键等^[7-11];超分子自修复主要利用体系内的氢键、 $\pi-\pi$ 键、离子基团和主客体交互作用等^[12-15]。动态共价键的形成和断裂涉及到分子内电子的重新排布,通过向体系中加入少量的催化剂、改变 pH 值或者温度等,都可获得所需的动态共价键结构^[16];基于动态共价键的自修复又可分为:交换反应和自由基

* 收稿日期:2018-09-13
第一作者:管晓霞(1980 -),女,讲师,博士,主要研究方向为高分子材料和含能材料。E-mail: jxx259@163.com

重组反应。而自修复超分子由于其内部的非共价键较弱,作用速度较动态共价键快,一般采用多个相互作用来增加自修复效果和材料的强度。

热可逆自修复聚合物种类繁多,其实现修复的温度从 -20 ℃ 到 190 ℃ 不等,应用的范围包括电子材料、光学材料、黏合剂等领域;由于含能材料对温度的敏感特性,不是上述所有官能团都能实现的。因此,重点对满足火药加工工艺、60 ℃ 以下可自修复且具有一定力学强度的聚合物材料进行综述。

1 交换反应

交换反应针对的是一种具有可逆性质的动态共价键,即在一定条件下,共价键通过可逆的生成和断裂,最终达到某种动态平衡,也就是可发生某种刺激响应的行为。利用交换反应来实现自修复的可逆共价键种类较多,但是对有一定力学强度而且自修复温度较低的聚合物,主要介绍以下 4 种。

1.1 酰肼键自修复

酰肼键是由酰肼和醛基经过缩合反应制备而成。酰肼键在酸性条件下是可逆的,而在碱性和中

性条件下是不可逆的^[17-18]。据此,制备出具有自修复性能的聚合物材料,酰肼键与酰肼键之间通过交换反应来实现自修复。

对于酰肼键自修复报道较多的为凝胶体系,或者在药物释放体系中,利用其在酸性条件下的可逆反应,实现药物释放。酰肼键聚二甲基硅氧烷凝胶,采用四酰肼封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)与对苯二甲醛反应,可以在加热或酸性条件下自修复^[19]。其中,酸性条件 25 ℃ 下 24 h,自修复效率较高,而且该材料可以在 120 ℃、一定压力下再加工成型,其结构式如图 1 所示。

魏燕彦等^[20]将含酰肼键的两羟基化合物溶于二甲亚砜中,与六亚甲基二异氰酸酯三聚体反应得到含酰肼键的聚氨酯凝胶,其拉伸强度可达 9.88 MPa,在酸或苯胺条件下通过加热可实现修复,且在酸性条件下的自修复效率远大于在苯胺条件下的自修复效率;凝胶在酸性条件下,80 ℃ 加热 6 h 后,自修复效率可达到 89.5%,其结构式如图 2 所示。

1.2 双硫键自修复

双硫键是种弱共价键,所以生成双硫键需要的能量较低,修复的温度也比较低,温度一般低于 60

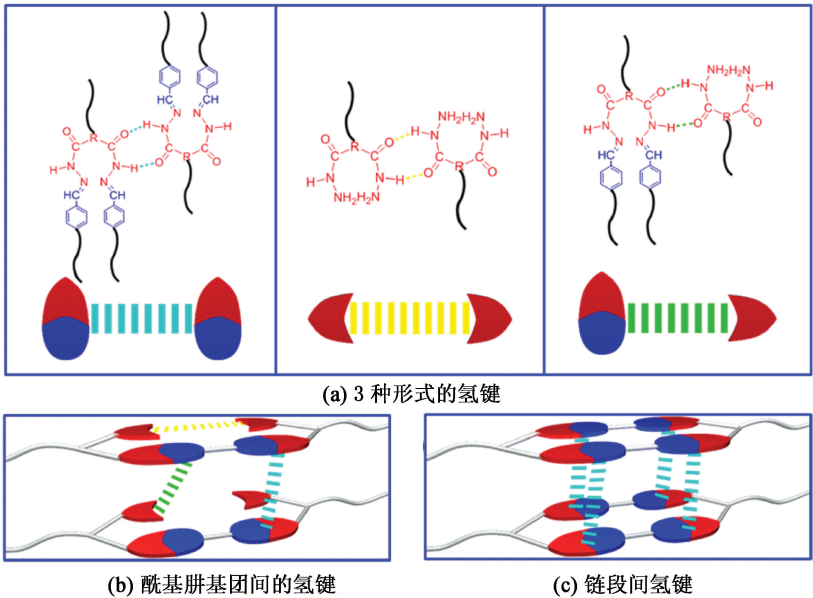


图 1 四酰基肼封端的 PDMS 的结构示意图

Fig. 1 Structure of tetra-acylhydrazine-terminated PDMS

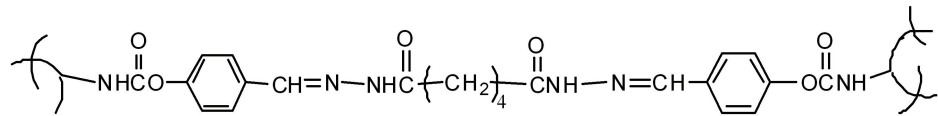


图 2 酰肼封端的聚氨酯凝胶结构式

Fig. 2 Structural formula of polyurethane gel with acylhydrazones

℃,这种低温修复性使其具有其他材料无法比拟的优势,最早应用于生物材料^[21-23],但由于自修复性与力学性能间的矛盾,对有一定力学强度且能自修复的材料也进行了不断探索和努力,主要为采用双硫扩链剂制备聚氨酯,如图3所示。

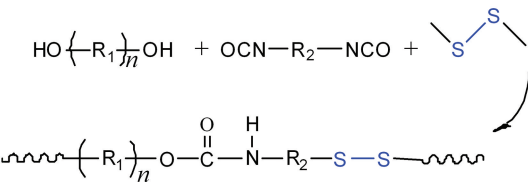


图3 双硫置换聚氨酯制备流程图

Fig. 3 Diagram of disulfide extended polyurethane

Rekondo等^[24]利用含有苯环的4,4'-二氨基二苯二硫醚作为扩链剂,以聚醚多元醇为主链合成了具有一定自修复性的热固性聚氨酯,在常温下,双硫交换反应和氢键共同实现自修复,如图4所示。

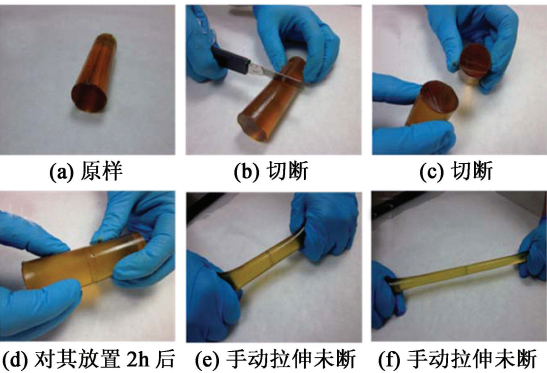


图4 圆柱样自修复照片

Fig. 4 Photographic sequence of a pristine cylindrical sample

An等^[25]报道合成了一种室温下、在30~800 s内即可自修复的二元硫-双硫交联网络,不需额外的自修复试剂,且在任何环境条件下也不发生变化。王巍巍^[26]利用含双硫键的AFD作为扩链剂,制备了聚酯型聚氨酯自修复弹性体,其首次自修复效率高达95.0%,二次自修复效率为62.7%。Jian等^[27]曾制备了以聚四氢呋喃作软段、羟乙基二硫化物为扩链剂的自修复聚氨酯,如图5所示;其拉伸强度达5 MPa,断裂伸长率为700%,该体系利用氢键和双硫的协同作用,在60℃下,6 h可实现完全的自修复。

Yang等^[28]采用芳香族双硫胺与HDI三聚体反应,得到聚(脲-氨酯),材料的拉伸强度为7.7 MPa,60℃下24 h自修复效率达到97.4%,力学性能和自修复效率间取得较好的平衡,且能够多重修复。

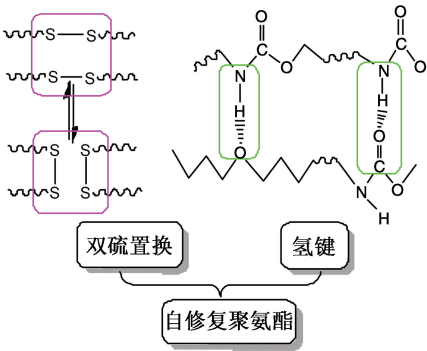


图5 基于双硫和氢键的自修复体系
Fig. 5 Self-healing system based on disulfide bonds and H-bonding

1.3 脲键自修复

通过聚酯或聚醚、二异氰酸酯与胺反应,可得到聚脲,并通过降低脲键中C—N的解离能,调节温度,可以实现聚脲聚合物的自修复^[29-30]。但是,可逆脲键具有动态共价键普遍的特性,即对温度敏感,因此对低于60℃自修复的报道有限。

Ying等^[31]报道了一种能够在低温(37℃)、无催化劑下自修复的聚脲和聚(氨酯-脲),其拉伸强度最大为0.93 MPa,延伸率302%,12 h后自修复效率达到87%,扩大了该材料的使用范围,其自修复机理如图6。

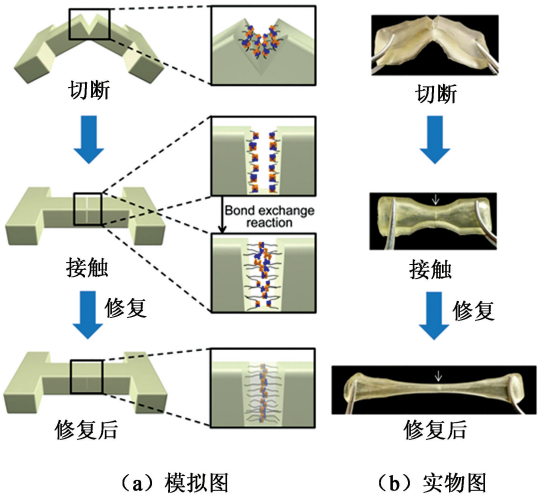


图6 聚(氨基甲酸酯-脲)的自修复示意图
Fig. 6 Illustration of self-healing process of poly(urethane-urea)

1.4 硅氧烷自修复

硅氧烷自修复材料种类很多,但是都是利用加入特征反应基团实现的,单纯利用硅氧烷自身交换反应实现自修复的报道有限。Zheng等^[32]报道了一种由阳离子开环聚合、在大气中能稳定存在的硅氧烷聚合物,可以实现从室温至90℃的完全自修复,

所使用的材料均为硅氧烷聚合物,并通过改变硅氧烷比例调节交联密度。结构如图 7 所示。

2 自由基重组反应

由于键的断裂而生成的自由基,可在一定条件下通过重组反应实现自修复。但是,大多数自由基的稳定性较差,极易失活。包含该类型自修复的自由基主要包括亚胺键和氮氧自由基。

2.1 亚胺键自修复

亚胺键(—C=N—)与酰肼键、二硫键、三硫代酯键等属于一种可逆共价键,又称为席夫碱反应,其实现自修复的方式如图 8 所示。

Zhang 等^[10]报道了一种含亚胺键的 PDMS-TFB

弹性体,该弹性体采用氨基硅氧烷与均苯三甲醛反应,其强度可达 30 kPa,在室温、甚至 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温或者水中可自修复的材料,在不同 pH 值下可重加工,可用于抗腐蚀涂料、黏结层、开关或者化学传感器的加工。Li 等^[33]制备了席夫碱基环境友好的自修复聚合物,结构如图 9,其可以在不同条件下从室温到 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 实现自修复,强度从 4.3 MPa 提高到 165.6 MPa,延伸率从 174.7% 变化到 88.5%,而且该交联聚合物材料可以再加工。

杨广杰等^[34]制备了具有温度和 pH 值两种方式自修复的热固性环氧树脂,该树脂的拉伸强度可达 51 MPa,以全氟辛酸为催化剂, $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 1 h 后自修复效率达 90%,而且该树脂在升温 and 加压下可再成型,对解决由于热固性树脂废弃给环境带来的污



(a)哑铃型 (b)切成碎片 (c)加工成小狗形状

图 7 聚硅氧烷样品再加工

Fig. 7 Equation of polysiloxane synthesis

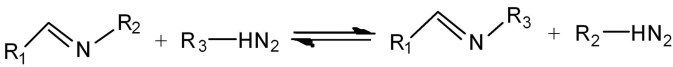


图 8 亚胺键自修复示意图

Fig. 8 Schematic diagram of imine self-healing

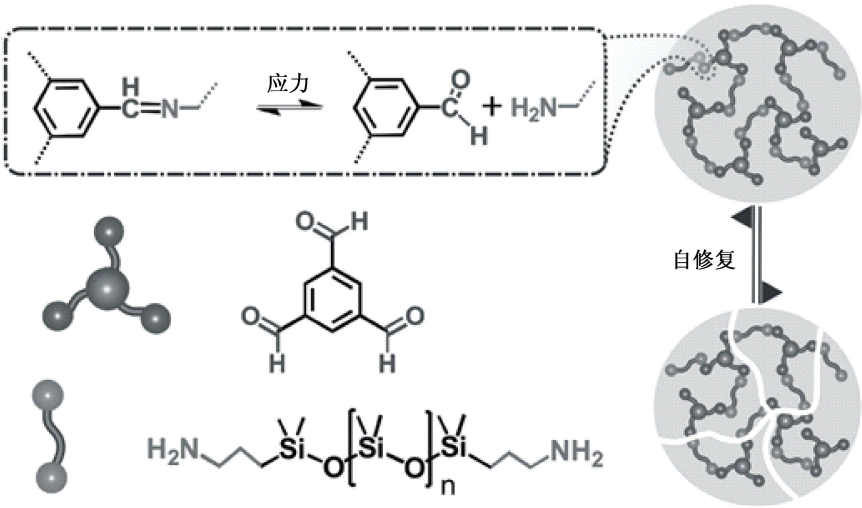


图 9 PDMS-TFB 弹性体的结构式

Fig. 9 Schematic illustration of the PDMS-TFB elastomer

染具有指导意义。

2.2 氮氧自由基自修复

氮氧自由基(C—ON)又称烷氧胺基,也属于一种热可逆的共价键,其断裂-修复过程为快速动态平衡过程,在低温下可通过捕获活泼自由基而形成稳定的共价键,在高温时会重新分解生成能够引发聚合的活泼自由基。而且含有这种可逆键的材料,不会由于自修复而使得化学键完全断裂,进而失去力学性能。

Solomon 等^[35]在 20 世纪 80 年代首先提出了氮氧自由基的可逆特性,并将氮氧自由基(C—ON)单元引入到聚合物材料中;目前的研究包括环氧树脂、聚氨酯和聚丙烯酸酯等,但是众多氮氧自由基自修复材料中,其自修复温度一般在 80 ~ 130 ℃ 之间,而且 C—ON 键对空气敏感,容易发生氧化,导致修复效率降低。

中山大学科研团队^[23,36-37]长期以来致力于该领域的研究,制备了系列氮氧自由基的聚合物,包括聚苯乙烯、聚氨酯和环氧树脂等。其中,硬质聚氨酯可以实现室温自修复,在 15 ℃ 和 25 ℃ 下,材料平均修复效率可达到 92.0% 和 92.3%。其中,含有氮氧自由基结构的环氧烷氧基胺衍生物,与硫醇固化剂反应生成自修复环氧树脂,其氮氧自由基在室温至 60 ℃ 之间便可发生热可逆反应,而且对空气不敏感,可以在较宽温度范围内自修复,并证实了含有 C—ON 键的环氧树脂具有自修复再加工的性能,示意图如图 10 所示。

3 超分子自修复

非共价键自修复利用高分子链的柔顺性和可移动性,在断裂界面处形成非共价键而重新连接实现自修复,可逆的非共价键在外界的刺激因素包括 pH 值、光线、氢键、主客体等,宏观上表现为刺激响应特性^[38-41]。

3.1 氢键自修复

对玻璃化温度较低的材料,可以利用体系内的氢键作用在温和条件下实现自修复^[42]。Hentschel 等^[43]以 2-脲基-4-嘧啶(UPy) 封端的聚苯乙烯-聚丙烯酸正丁酯嵌段共聚物,通过软、硬段的比例来调节材料的硬度和柔性,利用 UPy 间的氢键实现自修复,该材料 45 ℃ 下 18 h 后的强度仍能达到 2 MPa 左右,但延伸率下降较多。如图 11 所示。

Chen 等^[44]合成一种聚苯乙烯和聚丙烯酸酰胺酯嵌段共聚物,其中侧链酰胺键之间的氢键相互作用可实现自修复,制备的热塑性弹性体拉伸强度达到 1.9 MPa,将被切后的样品切口部分接触,25 ℃ 下 24 h 后其拉伸强度达到 1.75 MPa,自修复效率达到 90% 以上,如图 12 所示。

Yang 等^[45]合成了多种嵌段共聚物,利用高玻璃化温度链段提供硬度,而低玻璃化温度酰胺基官能团可以提供自修复性,并在力学性能和自修复性能间取得平衡,其最大拉伸强度达到 6.7 MPa,而且在室温下可以实现 100% 应力恢复。Cordier 等^[46]

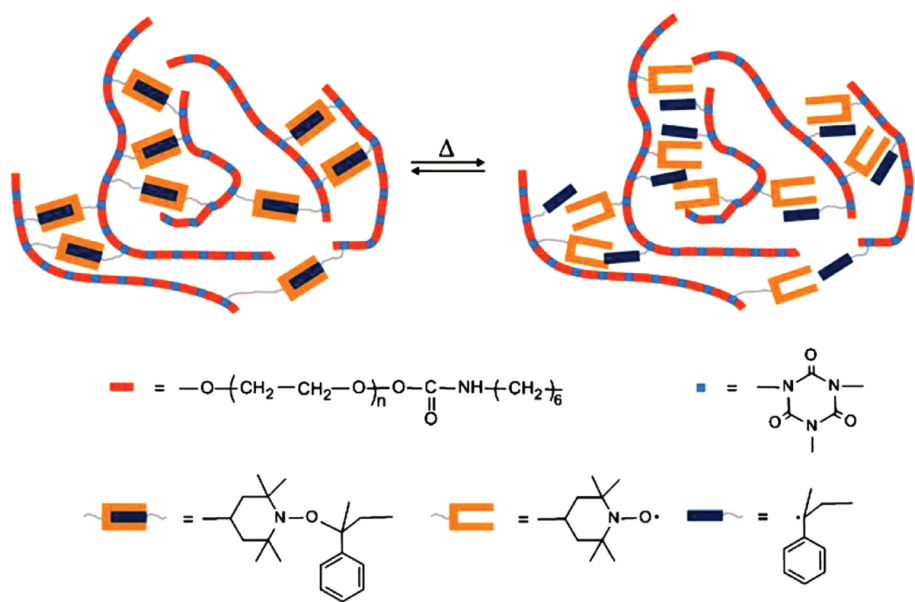


图 10 烷氧基聚氨酯的自修复机理

Fig. 10 Healing mechanism of polyurethane crosslinked by alkoxyamines

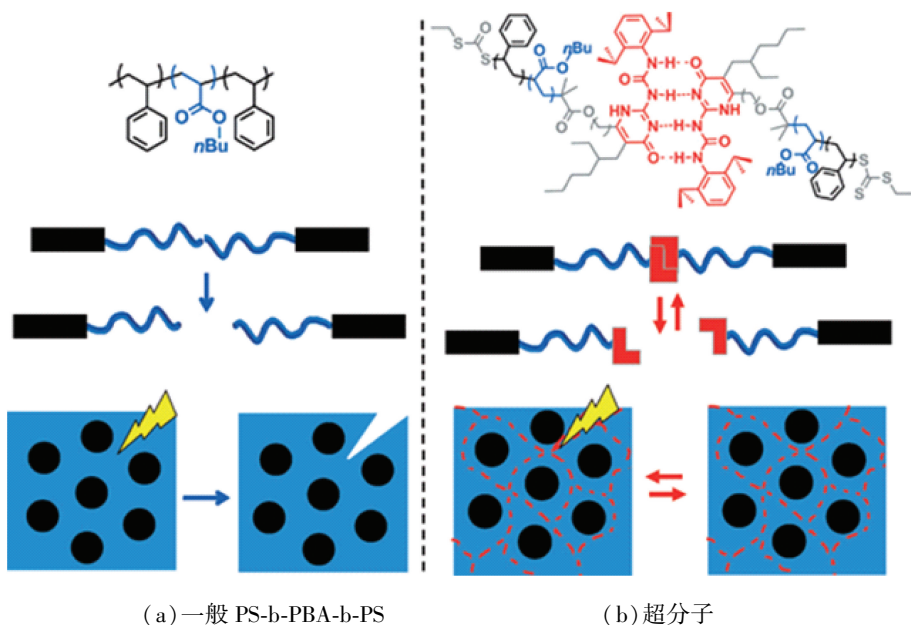


图 11 三嵌段共聚物

Fig. 11 Triblock copolymers

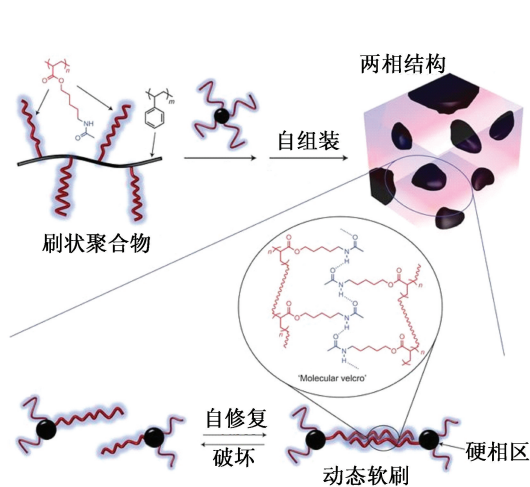


图 12 多相自修复刷状聚合物的设计

Fig. 12 Design concept for the multiphase self-healing brush polymer system

合成了一种超分子网络的热塑性弹性体聚合物,在 40 ℃ 修复 180 min 后,拉伸强度仍可达到 3 MPa,自修复速度很快,自修复效率也较高,而且该材料可以很容易地加工、再利用和回收。

3.2 π — π 堆叠效应

Burattini 等^[47] 利用 π — π 堆叠原理制备了一种超分子硅氧烷聚合物,该硅氧烷具有富含 π 电子的茈基端基。其互补的富 π 电子和受体在溶液中表现出快速和可逆的络合行为,并且在固态下可响应温度的可愈合特性,样品在修复损伤后,模量的修复率为 95%。图 13 为 Mei 等^[48] 制备的 PDMS 链交联

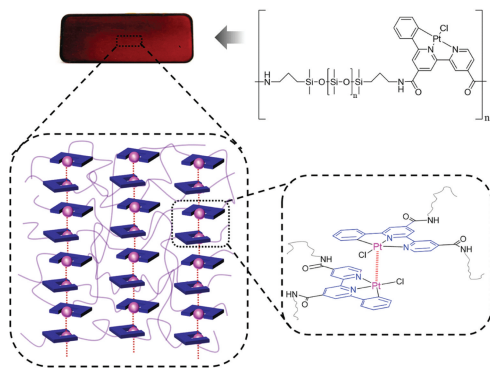


图 13 基于 Pt...Pt 和 π — π 键的自修复聚合物

Fig. 13 Self-healing polymer based on combination of Pt...Pt and π — π interactions

的 Pt...Pt 和 π — π 堆叠铂(II)配合物结构式。其在室温下 12 h 可实现自修复,且该材料的延伸率可拉伸至自身的 20 倍,可望用于保护涂层、密封剂、电子皮肤和人造肌肉等领域。

3.3 主客体自修复

基于可逆主客体作用的自修复材料包括环糊精和疏水客体体系、冠醚和阳离子体系^[49-51] 等。但是,大都是基于主客体作用的自修复水凝胶,对产物力学性能要求不高,而且该体系在氧化还原反应、pH 值、温度等影响下都可实现自修复,目前在生物传感、智能响应材料等领域具有潜在应用。对有一定强度的主客体自修复材料报道较少。

Liu 等^[52] 通过丙烯酰胺和与葫芦[8]脲(CB[8])分子动态复合的功能单体,通过原位聚合构建

了超分子聚合物网络。高分子量的、充足链缠结的与少量动态 CB [8]-中间体通过非共价键交联,得到既能收缩又有一定硬度的超分子聚合物,在室温下也能完全自愈,如图 14。这些超分子聚合物网络可以拉伸超过原来的 100 倍,能承受自重 2 000 倍的物体。除了优异的力学性能外,还有导电性,可望用于衣服和可自修复的电子设备、传感器和结构生物材料。

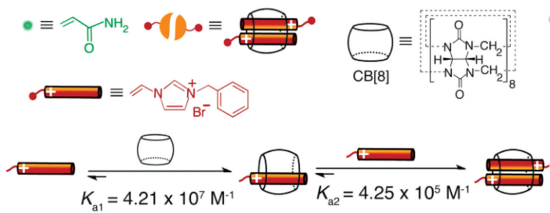


图 14 原位聚合构建超分子聚合物网络
Fig. 14 In-situ polymerization to construct supramolecular polymer networks

4 结束语

1)随着自修复技术飞速发展,自修复材料的种类越来越多,应用领域也越来越广。针对火药对温度的敏感特性,对 60 ℃ 以下通过热刺激响应实现自修复且具有一定力学强度的聚合物黏结剂材料进行综述,为其在含能材料中的使用提供参考。

2)由于可通过温度变化进行可逆动态共价键、非共价键或者两种及以上方式的复配来完成自修复,热可逆自修复聚合物不但具有较高的自修复效率,而且在自修复的同时,能使材料保持一定的力学性能。并且,该类材料在完成自修复的同时,还具有可回收和可再加工特性,是对传统热固性材料性能的一次突跃,可以通过溶解或熔融而再成型,减少由于废弃而造成的环境污染。

参 考 文 献

[1] XIANG H P, RONG M Z, ZHANG M Q. A facile method for imparting sunlight driven catalyst-free self-healability and recyclability to commercial silicone elastomer [J]. *Polymer*, 2017, 108: 339-347.

[2] JO Y Y, LEE A S, BAEK K Y, et al. Multi-crosslinkable self-healing polysilsesquioxanes for the smart recovery of anti-scratch properties [J]. *Polymer*, 2017, 124: 78-87.

[3] 高菲, 曹建诚, 刘敬成, 等. 光触发自修复聚合物研究进展 [J]. *影像科学与光化学*, 2017, 35(1): 34-45.

GAO F, CAO J C, LIU J C, et al. Research progress of the light-triggered self-healing polymers [J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2017, 35(1): 34-45.

[4] XU Y R, CHEN D J. Self-healing polyurethane/attapul-gite nanocomposites based on disulfide bonds and shape memory effect [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 195: 40-48.

[5] XU Y R, CHEN D J. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217: 1191-1196.

[6] GRZELAK A W, BOINARD P, LIGGAT J J. The influence of diol chain extender on morphology and properties of thermally-triggered UV-stable self-healing polyurethane coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 122: 1-9.

[7] KUHL N, BODE S, HAGER M D, et al. Self-healing polymers based on reversible covalent bonds [J]. *Advances in Polymer Science*, 2016, 273: 1-58.

[8] JO Y Y, LEE A S, BAEK K Y, et al. Thermally reversible self-healing polysilsesquioxane structure-property relationships based on Diels-Alder chemistry [J]. *Polymer*, 2017, 108: 58-65.

[9] 郭亚昆, 仲敬荣, 赵鹏翔, 等. 基于可逆共价键的自修复聚合物材料研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(12): 151-155.

GUO Y K, ZHONG J R, ZHAO P X, et al. Self-healing polymers based on reversible covalent bond [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2016, 32(12): 151-155.

[10] ZHANG B L, ZHANG P, ZHANG H Z, et al. A transparent, highly stretchable, autonomous self-healing poly (dimethyl siloxane) elastomer [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38(15): 1700110.

[11] ZHANG D D, RUAN Y B, ZHANG B Q, et al. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds [J]. *Polymer*, 2017, 120: 189-196.

[12] 陈晓丹, 蒋国霞. 自修复高分子材料近五年的研究进展 [J]. *高分子通报*, 2017(8): 39-47.

CHEN X D, JIANG G X. Research progress of self-healing polymer materials in recent five years [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2017(8): 39-47.

[13] BURATTINI S, GREENLAND B W, HAYES W, et al. A supramolecular polymer based on tweezer-type $\pi-\pi$ stacking interactions: molecular design for healability and enhanced toughness [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(1): 6-8.

[14] VARLEY R J, SHEN S, VAN DER ZWAAG S. The effect of cluster plasticisation on the self healing beha-

- viour of ionomers[J]. *Polymer*, 2010, 51(3): 679-686.
- [15] KAKUTA T, TAKASHIMA Y, SANO T, et al. Adhesion between semihard polymer materials containing cyclodextrin and adamantane based on host-guest interactions[J]. *Macromolecules*, 2016, 48(3): 732-738.
- [16] 辛龔. 含有亚胺键的支化分子合成及性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- XIN Y. Synthesis and characterization of branched polymers containing imine bond[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [17] CASUSO P, ODRIOZOLA I, PÉREZ-SAN V A, et al. Injectable and self-healing dynamic hydrogels based on metal (I)-thiolate/disulfide exchange as biomaterials with tunable mechanical properties[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(11): 3552-3561.
- [18] BINAULD S, SCARANO W, STENZEL M H. PH-triggered release of platinum drugs conjugated to micelles via an acid-cleavable linker[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(17): 6989-6999.
- [19] ZHANG D D, RUAN Y B, ZHANG B Q, et al. A self-healing PDMS elastomer based on acylhydrazone groups and the role of hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2017, 120: 189-196.
- [20] 魏燕彦, 白亚朋. 酰肼键聚氨酯凝胶的合成及自修复性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(11): 40-45, 52.
- WEI Y Y, BAI Y P. Synthesis and self-healing properties of polyurethane gel based on acylhydrazone bonds[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(11): 40-45, 52.
- [21] LAFONT U, VAN ZEIJL H, VAN DER ZWAAG S. Influence of cross-linkers on the cohesive and adhesive self-healing ability of polysulfide-based thermosets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6280-6288.
- [22] 徐兴旺, 沈伟, 刘佳莉, 等. 基于双硫键自修复高分子材料研究进展[J]. *广东化工*, 2017, 44(11): 124-126.
- XU X W, SHEN W, LIU J L, et al. Research progress of self-healing polymer materials with thiol-disulfide exchange[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(11): 124-126.
- [23] 章明秋, 容敏智. 结构用自修复型高分子材料的制备[J]. *高分子学报*, 2012(11): 1183-1199.
- ZHANG M Q, RONG M Z. Self-healing polymeric materials towards strength recovery for structural applications[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(11): 1183-1199.
- [24] REKONDO A, MARTIN R, RUIZDELUZURIAGA A, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis[J]. *Materials Horizons*, 2013, 1: 237-240.
- [25] AN S Y, NOH S M, NAM J H, et al. Dual sulfide-disulfide crosslinked networks with rapid and room temperature self-healability[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(13): 1255-1260.
- [26] 王巍巍. 热可逆自修复弹性体的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- WANG W W. Studies on preparation, structure and properties of thermally reversible self-healing elastomers[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [27] JIAN X X, HU Y W, ZHOU W L, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 3218: 1-7.
- [28] YANG Y L, LU X, WANG W W. A tough polyurethane elastomer with self-healing ability[J]. *Materials and Design*, 2017, 127: 30-36.
- [29] ZECHEL S, GEITNER R, ABEND M, et al. Intrinsic self-healing polymers with a high *E*-modulus based on dynamic reversible urea bonds[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9: e420.
- [30] ZHANG Y F, YING H Z, HART K R, et al. Malleable and recyclable poly(urea-urethane) thermosets bearing hindered urea bonds[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(35): 7646-7651.
- [31] YING H Z, ZHANG Y F, CHENG J J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3218.
- [32] ZHENG P W, MCCARTHY T J. A surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(4): 2024-2027.
- [33] LI H, BAI J, SHI Z X, et al. Environmental friendly polymers based on schiff-base reaction with self-healing, remolding and degradable ability[J]. *Polymer*, 2016, 85: 106-113.
- [34] 杨广杰, 潘李李, 李晓娟, 等. 基于可逆动态共价化学的新型可修复、可回收、可加工环氧树脂[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2): 215-220.
- YANG G J, PAN L L, LI X J, et al. New healable, recyclable and malleable epoxy resin based on dynamic imine bonding[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(2): 215-220.
- [35] SOLOMON D H, RIZZARDO E, CACIOLI P. Polymerization process and polymers produced thereby: US 4581429 A[P]. 1986-04-08.
- [36] ZHANG Z P, RONG M Z, ZHANG M Q. Room tempera-

ture self-healable epoxy elastomer with reversible alkoxyamines as crosslinkages [J]. Polymer, 2014, 55 (16) : 3936-3943.

[37] YUAN C, RONG M Z, ZHANG M Q. Self-healing polyurethane elastomer with thermally reversible alkoxyamines as crosslinkages [J]. Polymer, 2014, 55 (7) : 1782-1791.

[38] 龚征宇, 张国平, 孙蓉, 等. 基于非共价键的本征型自修复聚合物材料及其应用 [J]. 高分子通报, 2015 (4) : 1-11.

GONG Z Y, ZHANG G P, SUN R, et al. Intrinsic self-healing polymer materials based on non-covalent bond and their applications [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2015 (4) : 1-11.

[39] 于溪, 刘联, 卢玲, 等. 自修复聚合物的制备与应用研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33 (4) : 174-182.

YU X, LIU L, LU L, et al. Preparation and application of self-repairing polymers [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33 (4) : 174-182.

[40] 曹珊, 李梅, 李守海, 等. 本征型自修复热固性聚合物的研究进展 [J]. 热固性树脂, 2017, 32 (4) : 40-46.

CAO S, LI M, LI S H, et al. Research progress of intrinsic self-healing thermosetting polymer [J]. Thermosetting Resin, 2017, 32 (4) : 40-46.

[41] AMAMOTO Y, OTSUKA H, TAKAHARA A, et al. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light [J]. Advanced Materials, 2012, 24 (29) : 3975-3980.

[42] VOORHAAR L, DIAZ M M, LEROUX F, et al. Supramolecular thermoplastics and thermoplastic elastomer materials with self-healing ability based on oligomeric charged triblock copolymers [J]. NPG Asia Materials, 2017, 9 : e385.

[43] HENTSCHEL J, KUSHNER A M, ZILLER J, et al. Self-healing supramolecular block copolymers [J]. Angewandte Chemie; International Edition, 2012, 124 (42) : 10713-10717.

[44] CHEN Y L, KUSHNER A M, WILLIAMS G A, et al. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers [J]. Nature Chemistry, 2012, 4 (6) : 467-472.

[45] YANG J X, LONG Y Y, PAN L, et al. Spontaneously healable thermoplastic elastomers achieved through one-pot living ring-opening metathesis copolymerization of well-designed bulky monomers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8 (19) : 12445.

[46] CORDIER P, TOURNILHAC F, SOULIÉ-ZIAKOVIC C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly [J]. Nature, 2008, 451 (7181) : 977-980.

[47] BURATTINI S, COLQUHOUN H M, GREENLAND B W, et al. A novel self-healing supramolecular polymer system [J]. Faraday Discuss, 2009, 143 : 251-264.

[48] MEI J F, JIA X Y, LAI J C, et al. A highly stretchable and autonomous self-healing polymer based on combination of Pt...Pt and $\pi-\pi$ interactions [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37 (20) : 1667-1675.

[49] XIAO T X, WANG L Y. Recent advances of functional gels controlled by pillar[*n*]arene-based host-guest interactions [J]. Tetrahedron Letters, 2018, 59 (13) : 1172-1182.

[50] TAKASHIMA Y, HARADA A. Stimuli-responsive polymeric materials functioning via host-guest interactions [J]. Journal of Inclusion Phenomena & Macrocyclic Chemistry, 2017, 88 (3/4) : 85-104.

[51] JIANG Z C, XIAO Y Y, KANG Y, et al. Semi-IPNs with moisture-triggered shape memory and self-healing properties [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38 : 1700149.

[52] LIU J, TAN C S Y, YU Z Y, et al. Tough supramolecular polymer networks with extreme stretchability and fast room-temperature self-healing [J]. Advanced Materials, 2017, 29 (22) : 1605325.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部