

自修复高分子材料近五年的研究进展

陈晓丹^{1,2*}, 蒋国霞^{3,4}

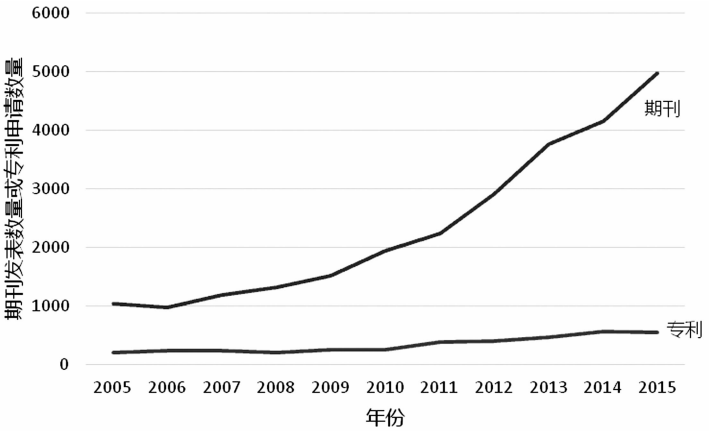
(1. 中国科学院大学化学学院, 北京 100049; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510641;
3. 中国科学院大学资环学院, 北京 100049; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 自修复材料的概念源于对生物体自愈合现象的仿生研究, 该类材料在受到损伤时可进行自修复并恢复一定程度的力学等性能。对高分子材料而言, 其受机械力损伤后一般发生大分子链均裂或异裂而使材料产生微裂纹, 此类微裂纹很难探测, 而微裂纹的产生往往会引起高分子材料失效, 因此快速修复微裂纹对诸多工程领域的高分子材料来讲尤为重要。本文从外源型及本征型自修复高分子材料两个方面, 综述了近五年自修复高分子材料的研究进展, 并对其今后发展进行了展望。

关键词: 自修复; 高分子材料; 外援型; 本征型

引言

受生物体自愈合现象的启发, 自修复材料应运而生。其中, 高分子材料受机械力损伤后一般发生大分子链均裂或异裂而使材料产生难以探测的微裂纹, 进而使材料很快失效, 因此, 快速修复微裂纹对诸多应用于重要领域的高分子材料十分重要。近十几年, 各种自修复高分子材料(下称“自修复材料”)的相关研究文献如雨后春笋, 我们简单调研了近十年的相关文献发表及专利申请情况, 发现近五年的数据较前五年有大幅度的增长(见图 1), 因此, 本文将近五年来的自修复高分子材料的研究进展列为调研重点并作综述。根据修复过程是否植入修复剂, 可将自修复材料分为外援型(extrinsic self-healing materials)和本征型(intrinsic self-healing materials)两类^[1]。与前些年的研究相比, 近几年的自修复的研究从化学反应上的探索逐渐向应用方面转变, 更注重修复效果与材料自修复后的性能保持方面, 也更注重自修复条件的便捷性和温和性, 比如室温下的自修复。



注: 专利数据统计: Inography; 期刊数据统计: 谷歌学术; 统计时间截止至 2015 年 12 月 30 日。

图 1 近十年的自修复高分子材料领域相关期刊发表和专利申请趋势

Figure 1 The trends of research publication and patent application related to the field of self-healing polymer in the recent ten years

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.08.005

收稿: 2016-10-30; 修回: 2017-03-22;

* 通讯联系人, E-mail: chenxd@gic.ac.cn.

1 外援型自修复高分子材料

外援型主要有微胶囊型和微脉管网络型两种,其中,微胶囊型自修复材料从上世纪 90 年代末开始受到越来越多的关注。White 课题组^[2]首次将双环戊二烯作为修复剂包埋在微胶囊中,并将处理好的微囊化修复剂与 Grubbs 催化剂一起分散在环氧树脂基体中。当基体受机械损伤时,微胶囊破裂并释放修复剂。修复剂在毛细裂纹面流动,接触催化剂后引发聚合,在裂纹处形成新的聚合物从而修复裂纹。关于外援型自修复材料的研究主要包括化学愈合机制、微胶囊/微脉管网络的设计及制备技术以及修复剂的微裂纹响应动力学。其中,对于修复剂的化学愈合机制方面的研究相对丰富,从文献的调研结果看,外援型所采用的化学愈合机制与本征型的有许多类似之处。Prez 和 Hillewaere^[3]近期对其做了详细的综述,并且章明秋等^[4]也在近期的文章中对化学修复机制做了总结。通过文献的调研,我们将近五年微胶囊型和微脉管型的较具代表性的文献进行了归纳(如表 1 所示)。

外援型自修复材料的设计及制备主要考虑载有修复剂的微胶囊和微脉管是否影响基材的正常使用,并且在基材出现损伤时能否快速响应并使修复剂流出。微胶囊/微脉管网络的制备应从芯材与基材的选择和工艺条件的控制等方面考虑。现有的微胶囊制备方法有水包油乳液体系中原位聚合^[5,6]、界面聚合^[7,8]、皮克林乳液模版法^[9,10]、细乳液聚合^[11]、溶胶-凝胶法^[12]等。微脉管网络自修复体系(包括一维中空纤维体系和二维或三维微脉管网络体系)的制备方法主要是同轴电纺^[13,14]。与微胶囊相比,微脉管网络有利于材料的多次自修复,但其制备工艺复杂,而且催化剂在基材中的浓度和活性的控制问题会严重影响多次修复的效果。

此外,还有少数学者研究了修复剂的微裂纹响应动力学,这对未来微胶囊型自修复材料的实际应用有指导价值。White 等用力学模型研究了触发微胶囊的破裂和愈合过程的必要条件^[15],并研究了裂纹体积和微胶囊尺寸对修复过程的影响^[16]。东南大学的陈惠苏研究组用几何概型的方法构建了计算微胶囊用量的模型^[17,18]。Zemskov 等^[19]也用类似的方法评估了损伤发生时微胶囊破裂的概率。

外援型自修复的应用场景丰富,可应用于涂料、增韧增强复合材料、泡沫材料、陶瓷及金属等材料领域,是最具有工业化潜力的自修复类型。但受限于修复剂的补给,不能实现多次修复,对于修复剂微裂纹响应的有效性和稳定性还缺乏更多的研究支撑,且外援型自修复修复剂与基材往往是不同体系的材料,对于修复剂与基材的相容性和修复后性能的持久性研究还鲜有涉及。

2 本征型自修复高分子材料

由于修复剂补给受限,大部分外援型自修复材料不能实现多次自修复,而本征型自修复材料则可利用材料本身的化学结构特性,通过可逆共价键和非共价键的化学作用实现多次自修复。一般来说,具有动态特性且反应过程快速的化学反应都可作为本征型自修复的潜在资源库。

2.1 基于可逆共价化学作用的本征型自修复材料

从修复化学机理考虑,基于动态共价化学作用的反应主要有环加成反应($[4+2]$ Diels-Alder 环加成反应、 $[2+2]$ 环加成反应)、交换反应(烯烃复分解反应、酯基交换反应)、可逆 $C=N$ 键、巯基-二硫键转换反应、自由基转换。此外,可逆肟键、可逆硼酸酯化、硅氧烷平衡反应等也有相应的报道。

其中,基于可逆环加成反应的自修复材料中较为经典的是利用 $[4+2]$ Diels-Alder 可逆环加成反应的自修复材料^[20],该类材料利用二烯和亲二烯体的 DA/rDA 可逆环加成反应,在材料主链或侧链中引入 DA 加成物。DA 键的键能比体系中其它键弱,在材料发生断裂时先行断开,为自修复提供有利条件。由于热修复过程与材料的玻璃化转变温度相关,高 T_g 材料的自修复需要加热到较高温度实现,但若修复温度高于 T_g ,则会使材料在修复过程中软化坍塌,因此,需要控制自修复过程的温度低于 T_g 。中山大学的容敏智和章明秋课题组^[21]报道了一种新型环氧树脂单体,在环氧树脂单体中引入呋喃基团,使之能与双

马来酰亚胺单体反应从而得到可逆 DA 键,而单体中的环氧基团不会受咪唑基团的影响,仍能正常固化,其自修复过程所需温度低于材料玻璃化转变温度,因此材料在热处理自修复过程中仍可保持原始形状。Oehlenschlaeger 和 Barner-Kowollik 等^[22]利用氰基双硫酯和环戊二烯,在无需催化剂的条件下,通过 DA 反应制得在 120℃ 可快速自修复的材料,作者使用温度依赖在线粘度指数测试验证了修复过程中 DA/Rda 反应的动力学过程,并证实自修复过程快速有效。与 DA 反应的热可逆修复不同,基于 $[2+2]$ ^[23]、 $[4+4]$ 环加成的自修复材料修复过程一般都是通过光刺激响应。Froimowicz^[24]使用超支化聚乙二醇作为支架,二聚萘作为树突外围交联点,制备了基于 $[4+4]$ 光可逆环加成的自修复薄膜材料。该材料由于具有功能性基团(自由羟基),溶解性好,粘度低,具纳米尺度的球状形状等特征,在涂料^[25]、医用材料^[26]、微电子等领域具有应用价值。

基于交换反应的自修复依赖于可逆键的动态转换,较为典型的有烯烃复分解反应。该类本征型自修复材料的修复机理主要基于强 $C=C$ 键的动态转移作用,相较于其它可动态交换的杂原子如硅氧烷平衡反应和可逆 $C=N$ 键等, $C=C$ 键更为稳定,因此可被用于设计强自修复材料。Guan 等^[27]开发了一种利用 Grubbs 催化剂催化烯烃复分解反应的方法,制备了可通过动态 $C=C$ 键实现自修复的聚丁二烯橡胶,发现直接在创面处外加催化剂也一样可获得很好自修复性能(见图 2)。此种处理方法还适用于含复分解双键的其它聚合物,如聚异戊二烯、丁基橡胶以及降冰片烯等。Leibler 报道了一种叫 Vitrimers 的可修复新型塑料^[28],该材料结构上与热固性树脂很象,但可在热激发条件下通过酯交换等交换反应改变拓扑结构,且保持交联度不变,因此在高温条件下表现为粘弹性流体,而在低温下由于酯交换反应被冻结,因而具有热固性树脂的特征。该塑料同时具有热塑性和热固性的优点,因此可循环修复和回收。他们近期还报道了一种类似于 Vitrimers 的环氧改性天然橡胶^[29](如图 3 所示),使永久交联的天然橡胶变得拓扑结构可调,从而具备自修复性。可逆亚胺键($C=N$),即通过醛基和伯胺反应而得到的 Schiff 碱键,也能用于本征型自修复。通常情况下, Schiff 碱键稳定(芳香型稳定性更高),而通过调节酸碱可使其发生动态可逆变化。陈永明等^[30]首次利用苯甲酰肼端基化的遥爪聚乙二醇和壳聚糖制备了含可逆酰肼键的动态水凝胶网络(见图 4),室温下调节 pH 值可使其发生动态溶胶-凝胶转换,为材料自修复提供了条件。作者将制好的凝胶切成两片并用颜色加以识别后,将胶片放在一起,在无其它外界刺激的情况下室温放置 7h 后,胶片重新粘合在一起,有效地完成了材料自修复过程。

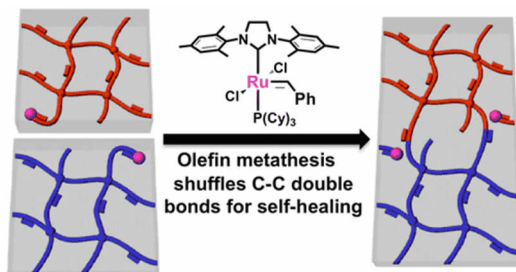
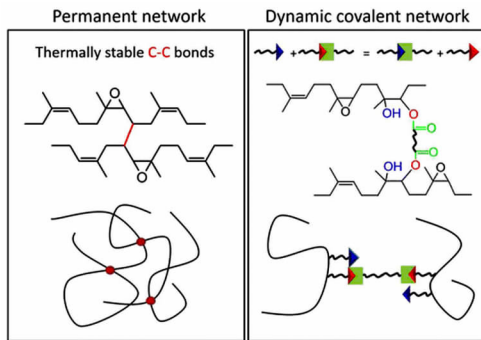
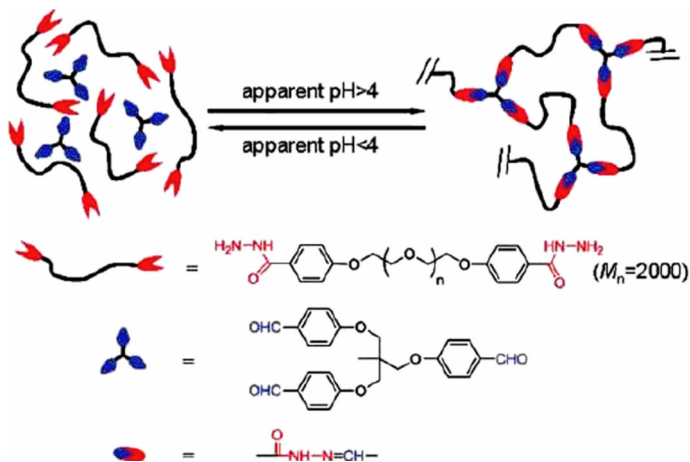


图 2 基于烯烃复分解反应的自修复机理^[28]

Figure 2 Self healing mechanism based of olefin metathesis reaction^[28]

自由基转换反应亦可应用于高分子自修复材料。聚合物的损伤通常伴随着共价键裂解产生自由基的过程,而两个受损面的自由基若能重新结合成共价键也可完成自修复过程。但自由基的寿命一般很短,也极其不稳定,氧化过程通常会使其失活,终止自修复过程,因此,需要有稳定自由基的生成才能保证自修复过程的进行。Takahara 和 Otsuka 等^[33]利用聚乙二醇和异氰酸酯合成线性聚氨酯,再通过与芳香基苯并咪唑酮二聚体(DABBF)交联制备室温下可自修复的交联聚合物凝胶。其中,DABBF 具有可动态转换的自由基,室温条件下可解交联生成稳定自由基,而在稍高于室温、有合适溶剂的条件下,可重新结合成 $C-C$ 键。类似的自由基转换反应还有 $C-ON$ ^[34]、三硫代碳酸盐的动态重组^[35]、二硫键均裂和

图 3 自修复环氧改性天然橡胶^[31]Figure 3 Self healing epoxy modified natural rubber^[31]图 4 自修复动态水凝胶网络^[32]Figure 4 Self-repair dynamic hydrogel network^[32]

重组^[36]。

此外,还有许多动态反应可应用于本征型自修复材料,例如,可逆脲键反应^[37]、硅烷平衡反应^[38]、巯基-二硫键转换反应等^[39]。

2.2 基于动态非共价化学作用的本征型自修复材料

基于动态非共价化学作用的自修复材料一般以超分子聚合物形式存在,通过氢键、 π - π 堆积、离子键、金属配位键、主客体作用等可逆非共价键结合。

氢键用于材料自修复的前提是应保证足够多的氢键,并且高分子链应有充分的活动性,因此要求材料的玻璃化转变温度比较低,而对一些同时要求高模量和自修复的材料来讲,一般会将材料设计成微观相分离的嵌段共聚物,并将自修复性能的实施场所放置在软段。动态氢键的本征型自修复材料在过去研究得比较多,如水凝胶^[40]和热塑性弹性体^[41~43]。Guan 等^[44]制备了高模量和韧性的 PS-*b*-PBA-UPy 的嵌段共聚物(见图 5),其中 UPy 是 2 脲基-4-嘧啶,接在 PBA(聚丙烯酸丁酯)软段的末端。不同聚合物链间的 UPy 经氢键作用结合成为超分子聚合物网络。发生机械损伤时,氢键作用优先解除,用稍高的温度(45℃)处理 18h 之后,材料可恢复到近乎原始的杨氏模量。 π - π 堆积,即缺电子芳环与富电子芳环间的交互作用也能用于自修复材料^[45,46,47],其修复过程一般需要加热完成。 π - π 堆积作用与氢键等的协同作用则可获得具有更好修复性能的材料^[48]。动态离子键也可用于自修复^[49],但单纯使用离子键交联的材料不稳固,本身能承受的应力很有限,材料本身的应用范围较窄。

主客体作用的材料因其动态响应特性和生物医学潜在应用价值而受到广泛关注,相应的自修复材料

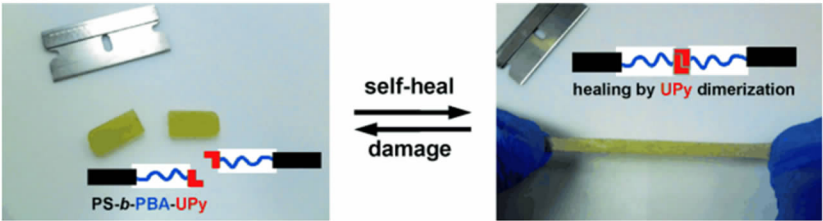


图 5 基于动态氢键作用的自修复嵌段共聚物^[44]

Figure 5 Self-repairing block copolymer based on dynamic hydrogen bonding^[44]

研究也较为热门^[50~52]。一般使用冠醚^[53]、环糊精等制成可自修复的凝胶。金属-配体(M-L)配合物由于其热力学和动力学参数可调范围较宽,将其引入自修复体系,有可能制备机械性能可调的材料,因此,M-L 配合物在近几年受到较多的关注。最常用的 M-L 系统是多齿氮基芳族配体,如三联吡啶^[54,55]。Guan 等^[56]选择了低配合常数的二价锌-咪唑作为配合物,设计了具有微相分离的低玻璃化转变温度的两相共聚物刷,硬段为聚苯乙烯长链骨架,软段为二价锌-咪唑丙烯酸酯单体聚合物刷,其 M-L 配合物能够在损伤断开之后重新络合。由该方法制得的共聚物具有很好的自修复性能,沿厚度方向切开 70%~90%厚度的切口,在室温和空气的氛围下于 1min 之内就可自愈合,且放置 3h 之后,韧性可以恢复到接近 100%。Bao 等^[57]将 2,6-吡啶二甲酰氯(H₂paca)和 3-氨丙基封端的聚二甲基硅氧烷缩合成 PDMS 低聚物,再与 FeCl₃ 络成交联聚合物,制备了一种自修复弹性体(见图 6)。有趣的是,该方法制得的弹性体含有三种不同强度的配位键,且分子链间可经配位作用形成三维网状结构并使得分子链折叠。当受到一定程度的拉伸时,较弱的配位键会优先断开,而强配位键仍保留并为弱键提供重新配合的位点,外力撤去时,室温下经过一定时间,弱键可重新络合,因此,该材料具有高倍拉伸和室温自修复的性能。此外,作者还发现该材料具有高介电常数和高介电强度,且在低应变下可快速拉伸而迟滞效应很小,因此有望应用于制造人工肌肉。

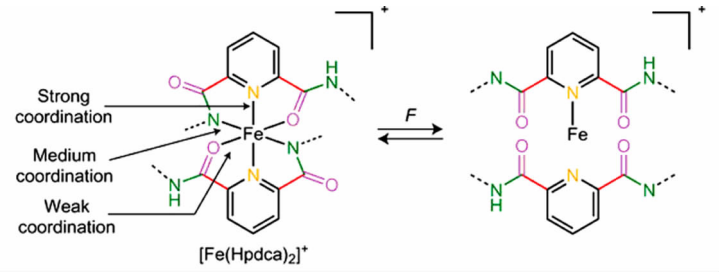


图 6 基于动态金属配位键的自修复机理^[57]

Figure 6 Self healing mechanism based of dynamic metal coordination^[57]

2.3 多重动态化学作用

随着自修复材料研究的不断深入,单一的修复机制已不足以满足对自修复材料性能保持和自修复能力的双重要求。因此,具有多重动态可逆化学作用的自修复材料成为研究的热点之一。对高分子材料而言,尤其是热固性树脂或弹性体,力学性能是很重要的评价标准,而以往的自修复材料很难做到自修复和机械性能的同步优化。多种动态可逆化学作用的协同有望解决这一问题^[58]。例如,Guan^[59]课题组报道的基于动态“牺牲”氢键和共价作用的自修复高分子材料。他们研究了一种在含环辛烯和烯烃的聚合物骨架侧链上引入酰胺基团,由分子链间的酰胺键组成“牺牲”氢键,当材料出现损伤时,氢键由于键能较弱优先断开,从而耗散了材料的一部分能量,保证共价交联仍然得以保留,防止材料的永久变形,这是材料机械性能没有过多损失的关键。而由于共价交联仍旧存在,在热处理的条件下,切口表面的烯烃经复分解反应使断裂处重新成键,氢键也得以重新形成。此材料在 50℃下于空气中处理 3h,可自愈合并恢复

90%的强度。吉林大学孙俊奇研究组近期报道了一种基于动态氢键和静电作用的可防雾抗霜的自修复涂料(见图 7)^[60],通过 PEI(聚乙烯亚胺)和 HA-PAA(透明质酸-聚丙烯酸)间的静电作用和氢键作用在基底上层层自组装制成透明涂层。该材料能与水分子很好地浸润,因此具有抗霜抗雾性能,能在-20℃的冰箱中放置 1h 后转移到室温和 65%湿度的环境中,涂层仍具有很好的透光性。此外,该材料的亮点是能自修复划痕损伤,对于 50μm 的涂层,可在室温和 65%的环境下经 6h 后完全愈合并恢复抗霜抗雾性能,而将其浸泡在水中,则只需 20min 便可完成同等修复。这是因为,材料吸水后,水会与氨基、羧基和羟基进行相互作用,从而解除层层自组装材料中部分的静电作用和氢键作用,游离的基团迁移至损伤区域,重新形成聚电解质,修复损伤。在水的作用下,涂层变得柔软,吸水后具有流动性,更有利于聚电解质的迁移。



图 7 防雾抗霜的可修复涂料^[60]

Figure 7 Antifogging and frost resisting coatings capable of self healing^[60]

2.4 其它新型本征型自修复材料

在文献的调研过程中,我们还发现一些有别于利用动态化学作用构造自修复材料的新颖自修复方法。孙俊奇研究组模拟荷叶等植物通过再生表层蜡质修复表面划伤的发自行,报道了一种以硅片为基板层层自组装的 PAH-SPEEK/PAA(聚丙烯胺盐酸盐-磺化聚醚醚酮/聚丙烯酸)纳米刚性挠性结构共存的超疏水自修复涂料的制备,并阐述了其自修复机理(见图 8)^[61]。其中,PAA 带负电,PAH 摩尔过量的 PAH-SPEEK 混合物带正电,二者通过静电作用进行层层自组装得到聚电解质。后续将全氟辛基三乙氧基硅烷(POTS,具有超疏水的氟硅烷基团)通过气相沉积的方法接到聚电解质外表面构筑超疏水表层。该材料微观上有纳米级的分层结构,兼具刚性挠性,表层超疏水,内部结构多孔,并可隐藏一定量的 POTS 作为修复剂。经过 O₂ 等离子体处理,涂层表面超疏水的 POTS 表层被刻蚀掉,材料从超疏水变成超亲水,并可吸附环境中的水分,水分软化涂层并驱动隐藏在内部的疏水 POTS 向材料外表面迁移,形成新的超疏水表层,从而实现自修复。该修复过程与外援型自修复有相似之处。Tu^[62]和 Wong 等^[63]也做了类似的尝试,并完成了相应的热力学和动力学上的机理阐述。

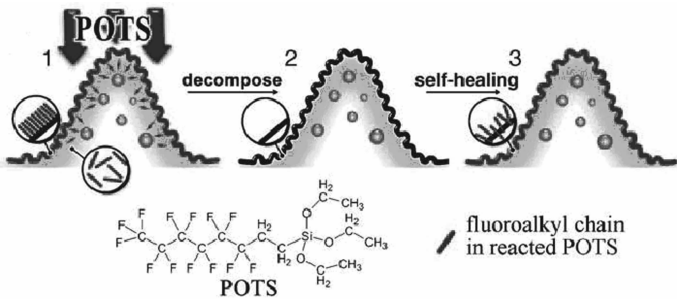


图 8 自修复超疏水涂层^[61]

Figure 8 Self healing superhydrophobic coatings^[61]

3 结语与展望

本文总结了近五年来自修复高分子材料的研究进展,简要分析了各种自修复材料的优缺点。自修复材料目前的发展方向主要以材料性能和功能为导向,性能方面主要关注材料是否能同时具备优异力学性能与自修复功能。例如,微胶囊型的裂纹响应效率提升,本征型自修复材料的修复速度的提高,如何在自修复的过程中保持一定的材料性能也是研究的重点。而在功能方面,则主要结合实际应用需求为材料寻求新的发展,比如上述的人工肌肉等生物医用材料、耐磨透光防雾涂料等。总的来看,自修复材料如何往商业化和实际应用靠拢应该是科研人员未来考虑和研究的方向。

参考文献:

- [1] Yuan Y C, Yin T, Rong M Z, Zhang M Q. *Polym Lett*, 2008, 2(4): 238~250.
- [2] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M, Sriram S R, Brown E N, Viswanathan S. *Nature*, 2001, 409(6822): 794~797.
- [3] Hillewaere X, Filip D P. *Prog Polym Sci*, 2015, 49~50: 121~153.
- [4] Zhu D Y, Rong M Z, Zhang M Q. *Prog Polym Sci*, 2015, 49: 175~220.
- [5] Brown E N, Kessler M R, Sottos N R, White S R. *J Microencapsulation*, 2003, 20(6): 719~730.
- [6] Yuan L, Gu A, Nutt S, Wu J, Lin C, Chen, F, Liang G. *Polym Adv Technol*, 2013, 24(1): 81~89.
- [7] Yang J, Keller M W, Moore J S, White S R, Sottos N R. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9650~9655.
- [8] atiya P D, Hedaoo R K, Mahulikar P P, Gite V V. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(4): 1562~1570.
- [9] Li J, Hitchcock A P, Sto? 傑 ver H D H. *Langmuir*, 2010, 26(23): 17926~17935.
- [10] Yang Y, Wei Z, Wang C, Tong Z. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(7): 2495~2502.
- [11] Fickert J, Makowski M, Kappl M, Landfester K, Crespy D. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6324~6332.
- [12] Yang Z, Hollar J, He X, Shi X. *Cem Concr Compos*, 2011, 33(4): 506~512.
- [13] Park J H, Braun P V. *Adv Mater*, 2010, 22(4): 496~499.
- [14] Wu X F, Yarin A L. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130(4): 2225~2237.
- [15] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R, Sriram S R, Brown E N, Viswanathan S. *Nature*, 2001, 409(6822): 794~797.
- [16] Rule J D, Sottos N R, White S R. *Polym*, 2007, 48(12): 3520~3529.
- [17] Lü Z, Chen H. *Comput Mater Sci*, 2013, 68: 81~89.
- [18] Lü Z, Chen H, Yuan H. *Mater Struct*, 2011, 44(5): 987~995.
- [19] Zemskov S V, Jonkers H M, Vermolen F J. *Comput Mater Sci*, 2011, 50(12): 3323~3333.
- [20] 杨哲,魏宏亮,楚晖娟,朱靖,李志成. *高分子通报*, 2010, 1: 41~50.
- [21] Tian Q, Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1289~1296.
- [22] Oehlenschlaeger K K, Mueller J O, Brandt J, Hilf S, Lederer A, Wilhelm M, Graf R, Coote M L, Schmidt F G, Barner-Kowollik C A. *Adv Mater*, 2014, 26(21): 356~3566.
- [23] Ling J, Rong M Z, Zhang M Q. *Polym*, 2012, 53(13): 2691~2698.
- [24] Froimowicz P, Frey H, Landfester K. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(5): 468~473.
- [25] Kötteritzsch J, Stumpf S, Hoepfener S, Vitz J, Hager M D, Schubert U S. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214(14): 1636~1649.
- [26] 余凤. 基于 Diels-Alder 反应的多功能水凝胶的设计及其在软骨组织工程中的应用. 华南理工大学博士论文, 2015.
- [27] Liu Y L, Hsieh C Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 905~913.
- [28] Lu Y X, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(34): 14226~14231.
- [29] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. *Science*, 2011, 334(6058): 965~968.
- [30] Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, Leibler L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(18): 7664~7667.
- [31] Imbernon L, Norvez S, Leibler L. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 2172~2178.
- [32] Deng G, Tang C, Li F, Jiang H, Chen Y. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1191~1194.
- [33] Imato K, Ohishi T, Nishihara M, Takahara A, Otsuka H. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(33): 11839~11845.
- [34] Yuan C, Rong M Z, Zhang M Q, Zhang Z P, Yuan Y C. *Chem Mater*, 2011, 23(22): 5076~5081.

- [35] Amamoto Y, Kamada J, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Angew Chem*, 2011, 123(7): 1698~1701.
- [36] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Adv Mater*, 2012, 24(29): 3975~3980.
- [37] Ying H, Zhang Y, Cheng J. *Nat Commun*, 2014, 5.
- [38] Zheng P, McCarthy T J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(4): 2024~2027.
- [39] Yoon J A, Kamada J, Koynov K, Mohin J, Nicolaÿ R, Zhang Y, Balazs A C, Kowalewski T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2011, 45(1): 142~149.
- [40] Cui J, del Campo A. *Chem Commun*, 2012, 48(74): 9302~9304.
- [41] Yang J X, Long Y Y, Pan L, Men Y F, Li Y S. *ACS Appli Mater Interface*, 2016.
- [42] Sordo F, Mougner S J, Loureiro N, Tournilhac F, Michaud V. *Macromolecules*, 2015, 48(13): 4394~4402.
- [43] Chen Y, Kushner A M, Williams G A, Guan Z et al. *Nat Chem*, 2012, 4(6): 467~472.
- [44] Hentschel J, Kushner A M, Ziller J, Guan Z. *Angew Chem*, 2012, 124(42): 10713~10717.
- [45] Burattini S, Colquhoun H M, Fox J D, Friedmann D, Greenland B W, Harris P J, Hayes W, Mackay M E, Rowan S J. *Chem Commun*, 2009 (44): 6717~6719.
- [46] Wang Q, Bai Y, Chen Y, Ju J, Zheng F, Wang T. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 352~359.
- [47] Prentice G M, Pascu S I, Filip S V, West K R, Pantos G D. *Chem Commun*, 2015, 51(39): 8265~8268.
- [48] Burattini S, Greenland B W, Merino D H, Weng W, Seppala J, Colquhoun H M, Hayes W, Mackay M E, Hamley I W, Rowan S J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(34): 12051~12058.
- [49] Reisch A, Roger E, Phoeung T, Antheaume C, Orthlieb C, Boulmedais F, Lavallo P, Schlenoff J B, Frisch B, Schaaf P. *Adv Mater*, 2014, 26(16): 2547~2551.
- [50] Kakuta T, Takashima Y, Nakahata M, Otsubo M, Yamaguchi H, Harada A. *Adv Mater*, 2013, 25(20): 2849~2853.
- [51] Nakahata M, Takashima Y, Harada A. *Macromol Rapid Commun*, 2016, 37(1): 86~92.
- [52] Cao J, Meng L, Zheng S, Li Z, Jiang J, Lü X. *Int J Polym Mater Polym Biomater*, 2016, 65(10): 537~542.
- [53] Zhang M, Xu D, Yan X, Chen J, Dong S, Zheng B, Huang F. *Angew Chem*, 2012, 124(28): 7117~7121.
- [54] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J R, Duncan A J, Beyer F L, Fiore G L, Rowan S J, Weder C. *Nature*, 2011, 472(7343): 334~337.
- [55] Bode S, Zedler L, Schacher F H, Dietzek B, Schmitt M, Popp J, Hager M D, Schubert U S. *Adv Mater*, 2013, 25(11): 1634~1638.
- [56] Mozdehi D, Ayala S, Cromwell O R, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(46): 16128~16131.
- [57] Li C H, Wang C, Keplinger C, Zuo J L, Jin L, Sun Y, Zheng P, Cao Y, Lissel F, Linder C, You X Z, Bao Z. *Nat Chem*, 2016.
- [58] Sun T L, Kurokawa T, Kuroda S, Ihsan A B, Akasaki T, Sato K, Haque M A, Nakajima T, Gong J P. *Nat Mater*, 2013, 12(10): 932~937.
- [59] Neal J A, Mozdehi D, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(14): 4846~4850.
- [60] Wang Y, Li T, Li S, Sun J. *Chem Mater*, 2015, 27(23): 8058~8065.
- [61] Li Y, Li L, Sun J. *Angew Chem*, 2010, 122(35): 6265~6269.
- [62] Tu K, Wang X, Kong L, Chang H, Liu J. *RSC Adv*, 2016, 6(1): 701~707.
- [63] Wang J, Kato K, Blois A P, Wong T S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(12): 8265~8271.

Research Progress of Self-healing Polymer Materials in Recent Five Years

CHEN Xiao-dan^{1,2,*}, JIANG Guo-xia^{3,4}

(1. *School of Chemistry And Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510641, China;*

3. *College of Resources And Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

4. *Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Science, Beijing 100085, China)*

Abstract: The study of self-healing materials was inspired by the self-cured biological systems, which can repair themselves and maintain their mechanical properties at certain degree after being wounded. For the polymeric materials, homolytic or heterolytic bond cleavage happen in macromolecular chains when damages occurred, leading to microcracks which is hard to detect. The appearance of microcracks will generally result in the failure of the polymeric materials. Thus, quickly healing the microcracks are important for the application of polymeric materials in various engineering fields. In this review, we summarized the progresses of extrinsic and the intrinsic self-healing polymeric materials in recent 5 years, and the future development is prospected.

Key words: Self healing; Polymer materials; Extrinsic; Intrinsic