第 49 卷 第 1 期：279-293 高电压技术 Vol.49, No.1: 279-293
2023 年 1 月 31 日 High Voltage Engineering January 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20220117

自修复聚硅氧烷研究进展

查俊伟[1,2]，高婧涵[1]，万宝全[1]，郑明胜[1]
（1. 北京科技大学化学与生物工程学院，北京 100083;
2. 北京科技大学北京材料基因工程高精尖创新中心，北京 100083）

摘　要：聚硅氧烷材料因其具有耐老化、电绝缘及疏水等优异性能而被广泛应用于航空、汽车、柔性电子器件、电气等领域。但是，聚硅氧烷材料在使用过程中不可避免地受到力、热、电等破坏，这些损伤可能导致材料性能的降低甚至完全丧失，缩短材料的使用寿命，安全性也面临重大考验。自修复就是材料在其内部裂纹形成时具有阻止裂纹继续扩展并使其愈合的能力，能够在发生损坏后恢复其基本性能，包括机械强度、导电性、断裂韧性和耐腐蚀性等，以防止材料破坏、延长使用寿命、拓展材料的使用范围。因此，研发自修复聚硅氧烷材料具有重要意义。然而自修复聚硅氧烷材料在发展过程中面临诸多问题，例如修复条件的便捷性、自修复与力学性能的矛盾、电损伤的修复等，均成为限制自修复聚硅氧烷材料发展的瓶颈。为此从外援型、本征型自修复的机理出发，综述了基于不同修复策略的自修复聚硅氧烷其结构设计与合成等方面的研究进展，深入探讨了自修复聚硅氧烷分子结构与自修复特性、机械性能等的关联，揭示了自修复发展过程中需要克服的关键问题，分析问题的成因，针对这些问题提出了可能的解决方案，最后对自修复聚硅氧烷在电工领域的应用进行了展望。
关键词：自修复；聚硅氧烷；机械损伤；动态可逆键；电损伤

Research Progress in Self-healing Polysiloxane

ZHA Junwei[1,2], GAO Jinghan[1],WAN Baoquan[1], ZHENG Mingsheng[1]
(1. School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract：Polysiloxane materials have excellent properties of aging resistance, electrical insulation, and hydrophobicity. They are widely used in aviation, automotive, flexible electronic devices, electrical and other fields. However, polysiloxane materials are inevitably damaged by force, heat and electricity in the process of use. These damages may lead to the reduction or even complete loss of material properties, shorten the service life of materials, and face significant challenges in safety. Self-healing is the ability of a material to prevent the crack from expanding and to heal when the internal crack is formed. It can restore basic properties of materials after damage, including mechanical strength, electrical conductivity, fracture toughness and corrosion resistance, prevent material damage, extend service life and expand the range of use. Therefore, it is of great significance to develop self-healing polysiloxane materials. With the development of self-healing polysiloxane materials, many problems have arisen, such as the convenience of repair conditions, the contradiction between self-healing and mechanical properties and the repair of electrical damage. These problems have become the bottlenecks of the development of self-healing polysiloxane. In this paper, starting from the mechanism of extrinsic and intrinsic self-healing, we reviewed the research progress of the structure design and synthesis of self-healing polysiloxane based on different repair strategies, and deeply discussed the relationship between the molecular structure of self-healing polysiloxane and self-healing properties and mechanical properties. In addition, we revealed the key problems that need to be overcome in the development of self-healing, analyzed the causes of the problems, and proposed possible solutions to these problems. Finally, the application of self-healing polysiloxanes in the electrical field was prospected.
Key words：self-healing; polysiloxane; mechanical damage; dynamic reversible bond; electrical damage

基金资助项目：国家自然科学基金(51977114)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China(51977114).

0 引言

聚硅氧烷是指主链以 Si—O 单元为主、侧链为单价有机基团的一类聚合物。硅氧烷分子主链含有硅氧(Si—O)链节的特殊结构，因而赋予其耐高低温、耐老化、电绝缘及疏水等优异性能。Si—O 键具有较大的键角和较大的键长，更容易发生内旋转，因此聚合物柔性大、可设计性强[1]。基于上述优点，聚硅氧烷被广泛应用于航空、汽车、柔性电子器件、电气[2]等领域，在医疗卫生、日常生活中也有诸多应用，如图 1 所示。但材料在使用过程中存在不可避免的损坏现象，在常温下拉伸强度、撕裂强度较差，在使用过程中易被破坏，造成局部或整体的机械损伤[3]。聚硅氧烷材料具有优异的耐热性，可在 200 ℃左右的温度下长期使用，因此被广泛用作高温场合的弹性材料；但在高温下存在明显的热破坏特征，面临材料的热分解热老化[4]。聚硅氧烷材料在电工领域也有着广泛的应用，在长期承受强电场和高电位的作用下，时常伴随电老化电击穿现象的发生[5]。以上这些问题都有可能导致材料性能的降低甚至完全丧失，缩短材料的使用寿命，安全性也面临重大考验。

出于对材料安全性、环保性、可持续发展的考虑，自修复材料应运而生。如图 1 所示，自修复材料一般分为外援型自修复材料和本征型自修复材料[6-9]。外援型是通过释放分散在聚合物中的功能性物质愈合裂纹；而本征型是不添加任何修复剂，通过设计材料的分子结构，利用可逆化学键或动态相互作用实现自修复。当材料受到温度、电、外力、时间等因素而造成损伤时，可能会导致材料的失效。自修复就是材料在其内部裂纹形成时具有阻止裂纹继续扩展并使其愈合的能力，能够在发生损坏后恢复其基本性能，包括机械强度、导电性、断裂韧性和耐腐蚀性等，以防止材料破坏、延长使用寿命、拓展材料的使用范围、推动智能材料的可持续发展。因此，制备具有自修复性能的聚硅氧烷材料是至关重要的。聚硅氧烷由于其柔性的长链结构，绝大多数为柔软的弹性体，玻璃化转变温度(t_g)较低，一般<0 ℃。因此聚硅氧烷分子链流动性强，为发挥动态键的自修复作用提供了保障。另外，聚硅氧烷材料可设计性强，在侧链、端基均可引入功能性官能团进行改性构建自修复结构。例如常见的有羟基、氨基等基团封端以及侧链上含有氨基等基团的聚硅氧烷。研究者们通过将不同的自修复机制融入到聚硅氧烷当中，例如氢键、二硫键、D−A 反应等，来达到自修复的目的。随着研究的不断深入，自修复的研究从动态可逆键的探索逐步转向实际应用方面，更加注重自修复条件的温和性和便捷性，例如室温下的自修复，甚至在极端条件下的自修复。还包括自修复效果与材料自修复后的性能保持[10]，以及自修复与其他功能特性的结合，例如形状记忆、高介电等。

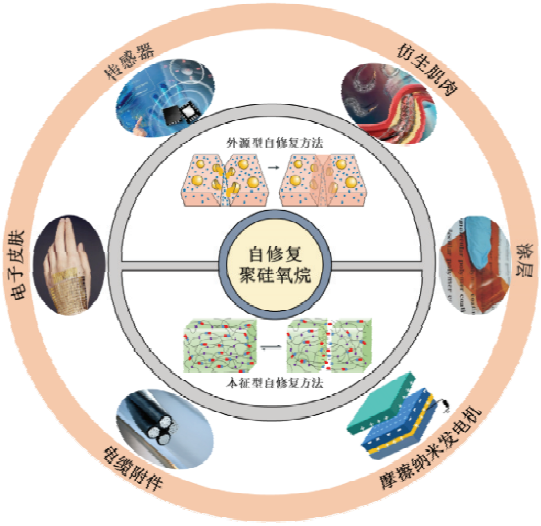


图 1 自修复聚硅氧烷的分类及应用[6-9]

Fig.1 Classification and application of self-healing polysiloxane[6-9]

此外，力学性能是此类材料很重要的评价标准，而聚硅氧烷材料的抗撕裂性能较差。自愈能力主要受可逆相互作用、化学键和链运动的控制。然而，强交联和链自由运动之间的矛盾导致材料很难做到自修复和机械性能的同步优化。氢键、金属−配体、离子相互作用包括π—π堆积在内的超分子相互作用和通过在不同外界刺激下的可逆相互作用或动态交换，实现可重复的结构自愈，通常在聚合物链之间生成相对较弱的交联。共价键实现强的交联，机械强度得到提高但聚合物链的运动受到限制，难以兼顾聚合物高效的自修复能力。因此，单一的修复机制已经不足以满足对自修复材料力学性能和自修复能力的双重要求，结合多个键以实现可逆相互作用和强交联之间的互补是实现强且自愈的有效方案，目前的自修复聚硅氧烷多采用这种多种动态可逆化学作用协同的方式。能量耗散和微相分离的策略也常被应用在聚硅氧烷当中来平衡自修复和力学性能的关系。将动态可逆键引入到聚合物网络中，

这些键键能较弱，当材料承受应力时首先发生断裂，所以被称为牺牲键。当牺牲键断裂时可以耗散一部分能量，由于键的动态可逆性断裂之后又可以重新生成，通过这样循环往复的断裂和重组来耗散应变能，可以显著地增强材料的延展性和韧性，并且这种可逆键也是实现自修复的关键所在[11]，为自修复和优良机械性能的同时实现提供了保障。而微相分离是将软段和硬段结合到同一共聚物中会导致热力学不相容引起的相分离形态。微相分离结构能够很好地结合刚度和自愈能力，硬链段不仅作为物理交联保证橡胶弹性，而且有助于提高材料的模量和刚度，而软链段又为自愈提供了良好的分子流动性。坚韧的聚合物与促进流动性的动态和灵活的大分子组件相结合，可以很好地实现材料刚度和自修复能力的平衡[12]。

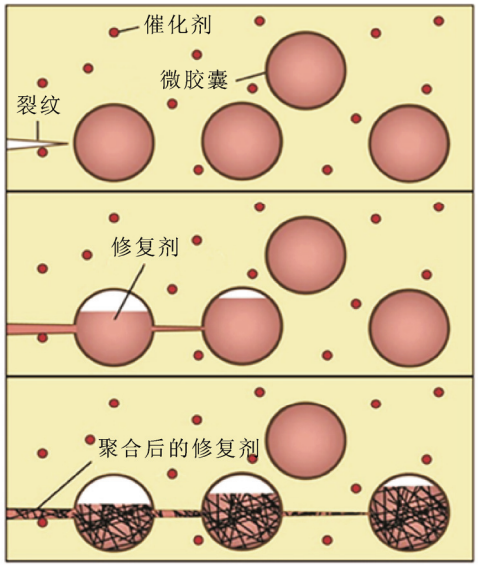
另外，聚硅氧烷弹性体经常应用于承受高电场或支撑高电位的场景当中，因此除了机械损伤之外，电损伤也是威胁材料安全性和使用寿命的主要因素之一。至今报道的聚硅氧烷的自修复绝大多数针对于机械损伤，关于修复电损伤的研究少之又少。与分子缠结的物理分离和链的断裂不同，机械损伤的损伤部位化学性质基本不变，而局部放电伴随分子链的化学降解和物理破坏，导致损伤区域发生化学变化，还会释放大量低分子量副产物，在损伤区域引入缺陷[13]，这无疑将增加材料电损伤修复的难度。

单一的机械损伤自修复已不能满足快速增长的电力电子设备需求，为了进一步提高聚硅氧烷材料的可靠性、延长材料使用寿命、持续配合环保可持续发展的要求，开发同时具有机械损伤和电损伤修复能力的聚硅氧烷是未来发展的方向。本文从不同修复策略的思路出发，综述了聚硅氧烷弹性体的设计、合成与自修复特性等方面的研究进展，建立了材料设计与自修复特性的关联，揭示了自修复的内在机理，深入探讨了自修复与力学性能的关系，阐明了目前聚合物实现自修复的方法和发展方向，最后对聚硅氧烷弹性体电损伤的修复做出了展望。

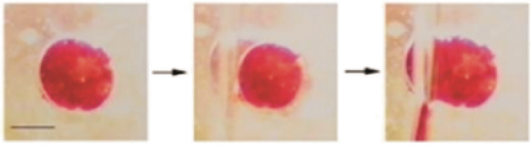
1 外援型自修复聚硅氧烷

外援型自修复材料的是将含有修复剂的微胶囊或微脉管填埋于自修复材料中。当材料被破坏产生微裂纹时，微胶囊或微脉管会与基体材料一起破裂，包埋的修复剂流出并通过虹吸作用填充裂纹，而基体材料中添加的催化剂催化修复剂发生聚合反应来达到粘合修复的效果。美国 White 等人最早提出胶囊型自修复材料，通过原位聚合法制备了包裹双环戊二烯单体的聚脲醛树脂胶囊，将 Grubbs 催化剂嵌入在环氧基体中[14]。如图 2(a)所示，当材料受到破坏时，微胶囊发生破裂，环戊二烯单体流出填补裂纹，在催化剂的作用下发生开环易位聚合反应，形成一种交联的高分子，从而实现裂纹的修复。图 2(b)中，还添加了红色染料对微胶囊的破裂和愈合剂的释放进行了可视化处理，能更直观地展示微胶囊的作用过程。这种自修复材料具有巨大的潜力，可以解决聚合物材料中微裂纹和隐藏损伤的问题，但在裂纹愈合动力学和催化剂对环境条件的稳定性方面有一些实际的局限性。

外援型自修复材料的设计及制备主要考虑几个方面，例如催化剂不能与基体发生反应，微胶囊或微脉管的加入不对材料产生负面影响等。为了保证自修复体系的化学兼容性和稳定性，与此前的制备方式不同，Cho 等人将二月桂酸二丁基锡催化剂包裹在聚脲醛树脂微胶囊中，而硅氧烷混合物直接和乙烯基酯预聚物共混，以相分离液滴的形式分布在基体当中[15]。当基体产生裂纹时，微胶囊会破裂，释放出催化剂，催化剂和修复剂接触发生反应从而对裂纹进行修复。该研究团队又从这种硅氧烷自修



(a) 自修复过程示意图



(b) 微胶囊作用过程示意图

图 2 外援型自修复聚硅氧烷体系[14]

Fig.2 Extrinsic self-healing polysiloxane system[14]

复材料体系开始探索了一种方法，将催化剂和硅氧烷修复剂分别封装在 2 种微胶囊中并分散在涂层基体中[16]，称为双胶囊法。在自修复体系中，采用这种双胶囊方法可以有效避免在受到损伤之前基体和修复剂之间的反应，具有一定的优势，并且可以使微胶囊及催化剂比较均匀地分散在高分子基体中，从而获得更加良好的自修复效果，为对化学兼容性和稳定性有严格要求的自修复涂层提供了有效的方法。Cho 等人还将双微胶囊自修复系统与单微胶囊自修复系统进行了比较[17]，尽管双微胶囊自愈合系统的愈合性能比单微胶囊自愈合系统的愈合性能稍低，但双微胶囊系统广泛适用于一般基质。具有最佳粘度的聚二甲基硅氧烷(PDMS)修复剂和含四(乙酰氧基二丁基锡氧基)硅烷催化剂的微胶囊自修复系统在室温下自愈非常有效。

微胶囊的加入不仅使材料具有高效的自愈合功能，还可以提高材料的抗拉伸性能，使材料更加坚固耐用。Keller 等人利用双胶囊系统，将 PDMS 树脂和引发剂分别放入 2 种不同类型的胶囊中，制备得到了低模量、高应变屈服的自修复 PDMS 弹性体[18]。这种自愈材料体系的独特之处在于：裂纹面愈合的聚合物与基体相同，有良好的界面相容性。嵌入的微胶囊坚固耐用，可承受高达 50%体积拉伸的基体变形而无明显损伤。微胶囊不仅使材料具有高效的自愈合功能，还提高了材料的抗撕裂性。撕裂测试证明该自修复弹性体能够恢复至少 70%的原始撕裂性能，该材料最高能够达到 100%自修复效率。外援型聚合物材料本身的结构要求不高，有很强的适用性，但存在制备过程比较复杂等缺陷，需要外加修复剂来实现材料的自修复，因此修复次数有限，不能进行多次修复。现在应对聚硅氧烷机械损伤的修复主要从本征方面进行探索，而外援型修复方法对电损伤的修复有很大潜力，已经有报道利用微胶囊来实现环氧树脂的电树自愈。例如 Yang 等人利用电老化过程伴随的电致发光现象和具有光屏蔽外壳的微胶囊，实现了热固性绝缘介质电树枝损伤的自发重复修复和绝缘性能恢复[19]。老化实验结果表明，该自修复方法能够有效提高环氧树脂的耐电树能力和绝缘寿命，这为聚硅氧烷电损伤的自修复提供了新的思路。

2 本征型自修复聚硅氧烷

本征型自修复材料弥补了外援型自修复材料的缺陷，即从分子结构上进行设计，在高分子链中引入一种或多种动态可逆键，依靠分子的运动扩散实现自修复。如图 3 所示，当材料受到外力等作用遭到破坏时会产生裂纹，动态键的键能比体系中其他键弱，在材料发生断裂时先行断开，当受到光、热、酸碱等外界条件的刺激时可逆键发生化学反应，断裂的化学键重新结合，从而达到自修复的目的。机械性能是聚硅氧烷的关键性能之一，机械能力和自修复能力之间的平衡一直是自修复材料人们关注的热点。当动态化学键键能较强时，交联强度大，化学键不易断裂，材料的机械性能好，但聚合物链的自由运动受到限制，自愈能力相对较弱；相反，弱交联自愈能力强，但机械性能下降。根据不同的应用场景对材料性能的要求，可以在聚合物中构建多种键的协同作用，赋予聚合物网络强而动态的交联，或者调节化学键的数量、比例来达到对 2 种性能的平衡。这类修复材料不需要加修复剂，不存在修复剂与基体相容性等问题，修复效果好并且由于键的动态可逆性可以对材料进行重复多次修复，但对基体的要求较高，通常只能修复高于玻璃化转变温度(t_g)的损坏。本征型自修复聚硅氧烷依据可逆键的类型可分为可逆共价键型和可逆非共价键型。

2.1 分子间扩散

分子的链间扩散对聚合物的本征型自修复起着至关重要的作用。聚合物裂纹愈合的早期可分为 5 个阶段：节段表面重排、表面接近、润湿、扩散和随机化[20]。当断裂的 2 个聚合物表面处在 t_g 以上温度时，相互接触形成一个界面，触发表面重排和表面接近。表面在发生扩散之前相互湿润，自修复聚合物中的各种化学键又补充了扩散阶段[13]。在上述几个阶段中，润湿、扩散和随机化阶段非常重要。与本体内部的大分子相比，表面的大分子表现出更高的迁移率，体现在玻璃化转变温度上。研究表明，新切口表面的 t_g 低于未损伤内部的 t_g，因此切口表面的分子自由度更高，促进了扩散[21]。

聚硅氧烷的 t_g 相对较低，一般条件下的损伤都处在 t_g 之上，分子链流动性强，界面处存在高度活

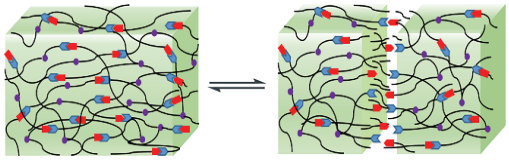


图 3 本征自修复过程示意图

Fig.3 Schematic of intrinsic self-repair process

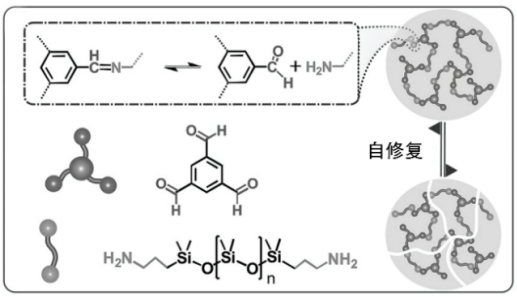
跃的链段布朗运动，大量聚合物分子链会穿过界面，在裂纹损伤部分进行运动扩散，有利于伤口裂纹的修复过程[13]。所以对于发生断裂和产生裂纹的材料而言，表面的接触显得尤为重要，使随后的分子级物理和/或化学自愈成为可能。

2.2 可逆共价键

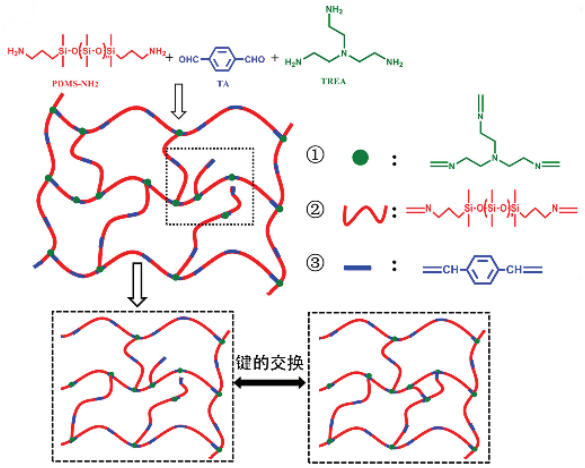
可逆共价键自修复聚硅氧烷是主要依靠可逆共价键构筑实现自修复，例如 Diels-Alder 反应、席夫碱反应、二硫键、硼酸酯键等。可逆共价键的键能较强，材料具有更高的机械强度，更加稳定。

2.2.1 亚胺键

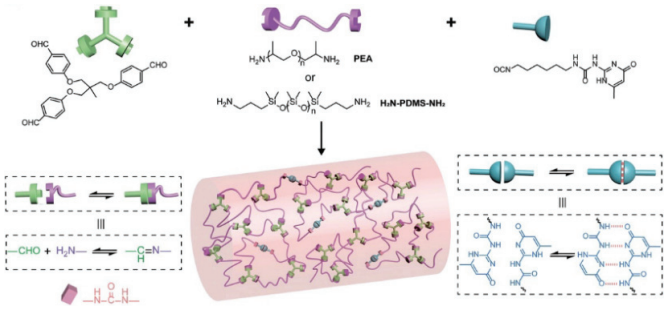
亚胺键含有由碳原子和氮原子通过双键连接形成的亚胺基结构(>C═N—)。氨基改性的聚硅氧烷与醛基反应是在聚硅氧烷中引入亚胺键的常用方法之一。Zhang 等人利用均苯三甲醛作为交联剂与氨基丙基聚二甲基硅氧烷反应生成亚胺键，制备了弹性体 PDMS-TFB[22]，结构如图 4(a)所示。由于亚胺键的动态可逆性 PDMS-TFB 在室温下具有优异的自主愈合能力，而且亚胺键对水并不敏感，因此这种聚硅氧烷通常可以在高湿度的环境下进行修复。此外，含有亚胺键的材料对 pH 值表现出高敏性，PDMS-TFB 弹性体可以通过改变 pH 值来重塑不同的形状。这种材料在电子、海洋环境、人体等领域具有良好的防腐防污应用前景。Yang 等人设计并合成了一种高延展性、透明性和室温自愈的 PDMS 弹性体弯曲传感器[23]。亚胺键与氢键的协同作用赋予弹性体良好的拉伸性，并且在室温下即可自愈。PDMS–IPDI$_{0.8}$–TA$_{0.2}$ 在水中和人造汗液中的愈合效率分别可达到 89%和 78%，证明了即使在水中和汗液中也可以实现修复，可以适应检测人体运动的传感器所处的复杂工作环境。基于亚胺键的自修复聚硅氧烷在水下的自修复中具有突出的优势。除了能够自修复之外，由于亚胺键动态交换的特性，这种聚合物在可回收领域也备受关注。Feng 等人利用 NH$_2$–PDMS–NH$_2$、对苯二甲醛和三(2—氨基乙基)胺设计并合成了类似玻璃体的 PDMS 网络[24](见图 4(b))。归因于亚胺键的交换反应，这种玻璃状的 PDMS 可以在环境温度下的水中完成回收和再成型，有望实现弹性体的绿色加工。除此之外，这种聚合物网络具有较高交联度，赋予了聚合物良好的机械性能，但分子链的运动也因此受到了限制，在加热到 100 ℃的条件下才能够达到较高修复效率。



(a) PDMS-TFB 弹性体修复过程示意图



(b) 动态交联 PDMS 网络的合成过程与机制



(c)自愈性高分子材料(IU-PAM 和 IU-PDMS)设计示意图

图 4 基于亚胺键的自修复聚硅氧烷体系[22-25]

Fig.4 Self-repairing polysiloxane system based on imine bond[22-25]

自修复材料有时需要一定的外界条件才能够实现理想的修复效果，比如加热、加压。这是因为升高温度和施加压力能够加快分子链的自由运动和可逆键交换的速度，而分子链的自由运动和可逆键的交换速度正是提高自修复效率的关键所在。Dai 等人开发了一种可以通过人体皮肤的红外热辐射有效促进自愈的摩擦电纳米发电机(TENG)[25]，TENG 由 3 层夹心状构成。如图 4(c)所示，作为绝缘层的 PDMS，由于亚胺键和四重氢键的协同作用重新构建网络，使损伤得以及时恢复。

2.2.2 Diels–Alder 反应

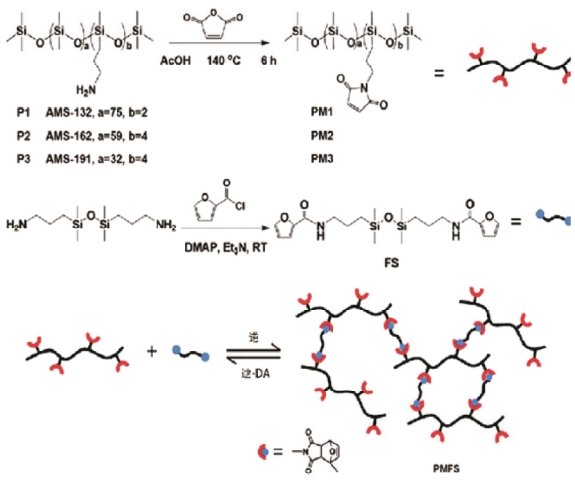
Diels–Alder 反应也是聚合物当中常见的修复

机制之一，是共轭双烯与亲双烯体反应生成取代环己烯的环加成反应，在加热条件下可逆。当聚合物的链上含有 D–A 键时，利用其热可逆性，在高温下将高分子聚合物转化成反应前的状态，然后在较低温度下经过链的自由移动重新排列，分解后的亲双烯体可以再次发生 D–A 反应重新结合使高分子材料达到自修复的目的。这样可以延长材料使用寿命，使材料具有可重复加工性，并且能够实现多次回收利用，减少资源的浪费[26]。

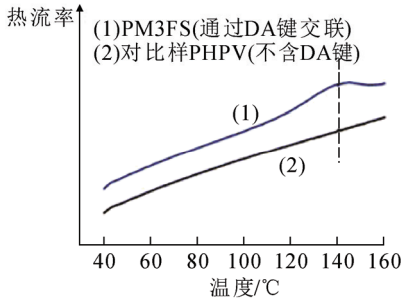
在聚合物当中可以通过在高分子的侧链或者端基引入呋喃和马来酰亚胺基团构建基于 D–A 反应的自修复体系。例如 Zhao 等人报道了一种简单的基于 D–A 反应的热愈合聚硅氧烷弹性体路线[27]，如图 5(a)所示。其前提是要合成 D–A 键的前驱体，对氨基功能化的 PDMS 进行修饰，制备了带有呋喃基团的硅氧烷和马来酰亚胺基团的 PDMS 作为前驱体。然后通过 D–A 反应，将带有马来酰亚胺侧链的 PDMS(PM)与呋喃末端官能化硅氧烷(FS)进行交联。呋喃马来酰亚胺的 D–A 加合物可以在 100 ℃以上发生逆 D–A 反应，在图 5(b)的差示扫描量热法(DSC)图像中可以得到证实。样品 PM3FS 在约 140 ℃处观察到 1 个宽阔的吸热峰，而样品 PHPV 则没有观察到吸热峰，证明了逆 D–A 反应的发生。材料能够达到 95%的自修复效率。Zhao 等人又通过预聚合方法制备了一种聚硅氧烷–聚氨酯弹性体[28]，其 D–A 键位于交联点之间的聚合物链上。弹性体通过 D–A 和逆 D–A 反应表现出良好的自愈和再加工行为，由软硬段链构成的微相分离结构和交联网络使聚合物具有良好的拉伸强度和弹性。微相分离结构能够很好地结合刚度和自愈能力，硬域不仅作为物理交联以确保橡胶弹性，而且有助于材料的高模量和刚度，而软链段又为自愈提供了良好的分子流动性。聚己内酯(polycaprolactone)的掺入不仅可以改善弹性体的机械性能，而且可以为弹性体提供形状记忆功能(见图 5(c))。

2.2.3 二硫键

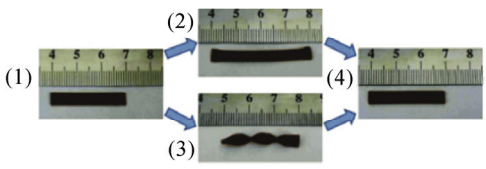
二硫键是一种基于氧化还原的可逆共价键，在设计分子结构时也常被用来引入高分子链中构建自修复体系。硫硫原子间共价键容易断裂，断裂后的二硫键与其他断裂的二硫键又重新结合，二硫键不需要外界条件就可以实现易位交换作用，所以利用双硫键制备的聚合物可以在无需加热、压力等外界因素的作用下就可以实现材料的自修复行为，而且可以进行多次修复。利用这种修复机理制备的聚合物材料可以实现模量、强度等物理机械性能的完全修复。此外，由于二硫键的重组、可交换的特性使其在可回收领域备受关注。Xiang 等人使用羟基封端的 PDMS 作为基体、含脂肪族二硫键的硅烷作为交联剂来制备一种交联的硅氧烷弹性体(SR-SH)[29]，分子结构如图 6(a)所示。通过利用二硫键在阳光下的易位交换作用，交联的弹性体可以在没有任何催化剂的情况下实现自愈并多次循环使



(a) 含DA键聚硅氧烷弹性体PMFS的制备



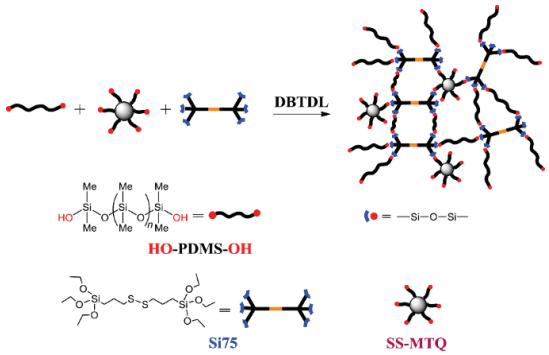
(b) 具有D A键的PM3FS和不含D A键的PIIPV的DSC谱图



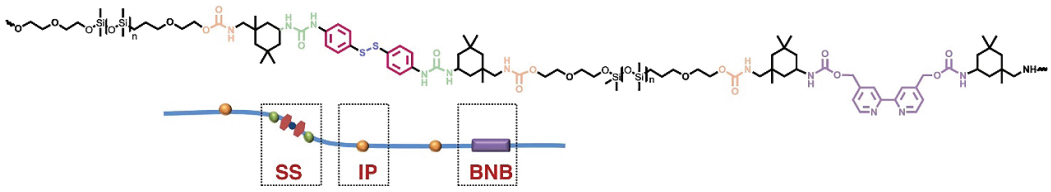
(c) 样品PDMS/PCL-PU-10的形状记忆特性

图 5 基于 Diels-Alder 反应的自修复聚硅氧烷体系[27-28]

Fig.5 Self-healing polysiloxane system based on Diels-Alder reaction[27-28]



(a) 交联聚硅氧烷弹性体的合成



(b) PDMS-SS-BNB 的化学结构

图 6 基于二硫键的聚硅氧烷自修复体系[29,31]

Fig.6 Self-healing system of polysiloxane based on disulfide bond[29,31]

用。材料由于能够通过二硫键的可逆复分解在断裂的表面之间重新建立结合，可以在氙气灯的照射下进行固态回收。该方法简单、环保，有助于提高聚硅氧烷材料的可靠性和耐久性，减少资源浪费。Wu 等人报道了一种含有二硫键的基于 PDMS 的聚氨酯自修复聚合物(PDMS-PU)[30]，作者比较了不同比例的 PDMS 和二硫键含量以及它们在不同温度下的愈合效率，发现自愈效率随着温度的升高和二硫键含量的增加而逐渐提升。并且不含二硫键的 PDMS-PU-0 愈合效率非常低无法修复，验证了二硫键在聚合物的自修复当中起到的关键作用，而氢键进一步协助实现理想的修复效果。Guo 等人制备了一种具有高拉伸性的自修复弹性体 PDMS-SS-IP-BNB[31]，以含有二硫键的芳香族二胺为扩链剂，结合强弱氢键自发形成动态超分子聚合物网络(见图 6(b))。H 键相互作用和二硫键易位对材料的自愈性能至关重要，其动态性质使它们可以断裂和重整，从而具有出色的拉伸性和自我修复性能，弹性体的拉伸率达到 1 400%，这种材料在室温下 10 min 即可实现自愈。另外，该弹性体在在各种苛刻条件下，例如水中、超低温、过冷盐水，甚至在强酸/碱性环境下也具有快速的自我修复能力。该低温自修复环境是目前已经报道能够实现自修复的最低温度。原因之一是这种弹性体的 t_g(<–50 ℃)低，聚合物链在损伤表面有足够的扩散能力，有利于自我修复。此外，当聚合物链在受损表面重新缠结时，有足够多的动态键可协同提供更多重新配置的机会。更重要的是，二硫键易位的低键能进一步确保在低温条件下键的重新连接。

2.2.4 硼酸酯键

硼酸酯基的动态可逆特性早已引起科学家的注意，硼氧基/硼酸平衡可以很容易地通过温度或添加/去除路易斯碱或水来改变[32]。一些硼酸酯基构建的自修复聚硅氧烷通过提高交联度，能够在机械强度上实现很大提升。例如，Lai 等人合成了一种含动态硼氧六环的 PDMS 聚合物[33]，该 PDMS 聚合物同时具有高强度、突出的刚性以及自修复能力。将样品切割后的膜用水润湿然后重新接触，在室温下几秒钟后观察到伤口愈合。如图 7(a)所示，这是由于水的作用使表面暴露的硼氧化物的平衡向离解状态转移，从而产生大量的游离硼酸，每个表面上产生的游离硼酸可以通过在裂缝上形成硼氧键而轻易地形成桥。硼化合物表面在润湿时会有发粘的独特特性，也可能用作具有自修复特性的可重复使用的粘合剂。Zuo 等人以动态共价硼酸酯为交联剂[34]，利用巯基–烯点击化学反应首次合成了利用光引发的聚硅氧烷弹性体，如图 7(b)所示。该方案在没有外力作用下利用硼酸酯的交换来实现材料的自修复，并且通过建立双向的交联体系实现了在维持修复效率的前提下提高材料的力学性能。

Yu 等人也合成了一种利用动态硼氧六环交联的 PDMS(BE-PDMS-UPy)[35]，硼辛烷作为交联剂，通过硼酸酯反应交联氨基丙基封端的 PDMS。动态的硼酸酯键作为交联点不仅提高了材料的力学性能，还有助于实现材料的自修复。随着硼辛烷含量的增加，材料拉伸强度不断提高，断裂伸长率和自修复效率不断降低。这里硼酸酯键倾向于更高的拉伸强度，而氢键倾向于提供更好的拉伸和自愈能力。因此调节硼辛烷和 UPy 的比例就显得十分重要，平衡机械性能和自修复能力，找到综合性能最佳的配比。

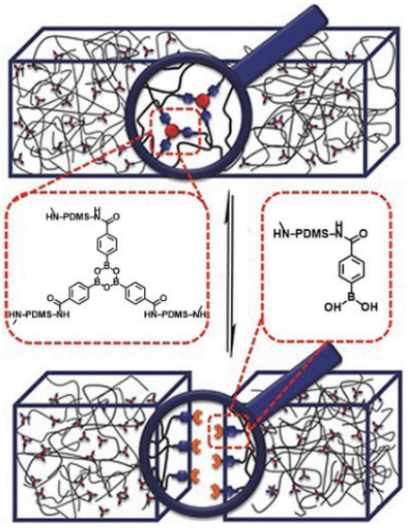
2.3 可逆非共价键

依靠动态共价键的修复总是需要输入外部能量，例如加热、光照射或添加催化剂、还原或氧化物质。动态范德华力(例如氢键、金属配体相互作用和π—π堆积相互作用等)可以确保自我修复，因为在施加应变后这些相互作用很容易解离，并在室温下很容易重新结合。重要的是，动态非共价键的键能通常较弱，在聚合物拉伸过程中首先断裂，耗散一部分能量对力学性能的提升有一定帮助。

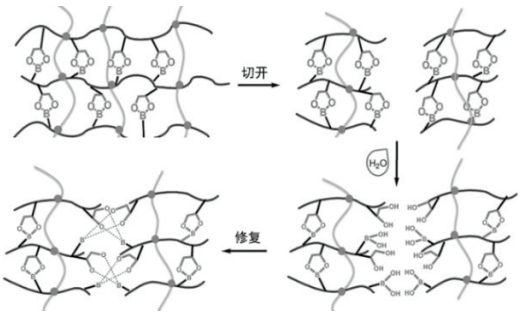
2.3.1 氢键

氢键是一种特殊的分子间非共价相互作用，具有非常独特的性能。氢键的键能较小，具有一种弱相互作用，单个氢键不足以使材料具有良好的稳定性和自愈性。受到 DNA 中碱基对间通过双重及三重氢键排列储存生命信息的启发[36]，很多学者将多重氢键的相互作用引入高分子聚合物网络，这样不仅能够实现材料的自愈，还可以赋予材料出色的机械性能，通过调节氢键的密度获得不同机械强度的聚合物。合成聚脲，在分子链中引入酰基，引入 UPy 基团构成四重氢键都是常见的在聚硅氧烷中形成氢键的方法。

强交联键能够赋予材料强度和弹性，而弱键能够通过有效的可逆键断裂和重组来耗散应变能。Kang 等制备了一种可自修复的弹性材料 PDMS-MPUx-IU1-x[37]，如图 8(a)所示，通过氨基封端的 PDMS 和二异氰酸酯生成聚脲，通过自发形成强和弱交联氢键的混合同时使材料具有良好的力学韧性、拉伸性能和自修复能力，在人工流汗的情况下也能自动修复。这里涉及前面提到的基于牺牲键的能量耗散机制，将非共价牺牲键引入到共价聚合物网络中，能够通过有效的可逆键断裂和重组来耗散应变来观察到显著增强的延展性和韧性，并且这种可逆牺牲键在自修复中也起到关键作用。但由于



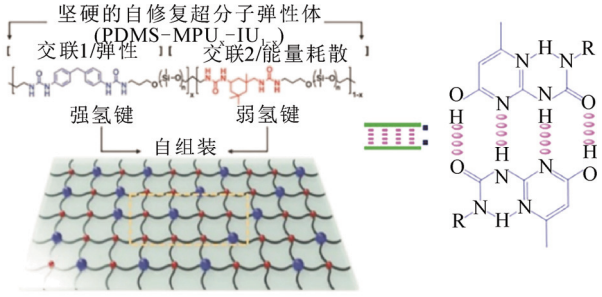
(a) 硼氧六环 PDMS 的结构和动力学过程



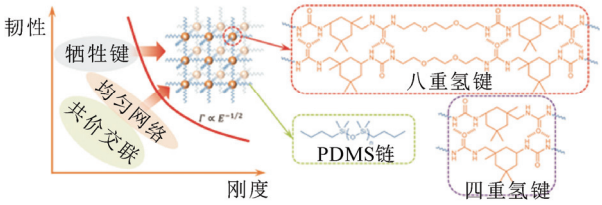
(b) 自修复过程的机理示意图

图 7 基于动态硼酸酯键的聚硅氧烷自修复体系[33-34]

Fig.7 Self-repairing polysiloxane system based on dynamic borate ester bond[33-34]



(a) 超分子弹性体的设计与机理 (b) UPy分子示意图



(c) 八重氢键弹性体的设计策略示意图

图 8 基于氢键作用的聚硅氧烷自修复体系[35,37-38]

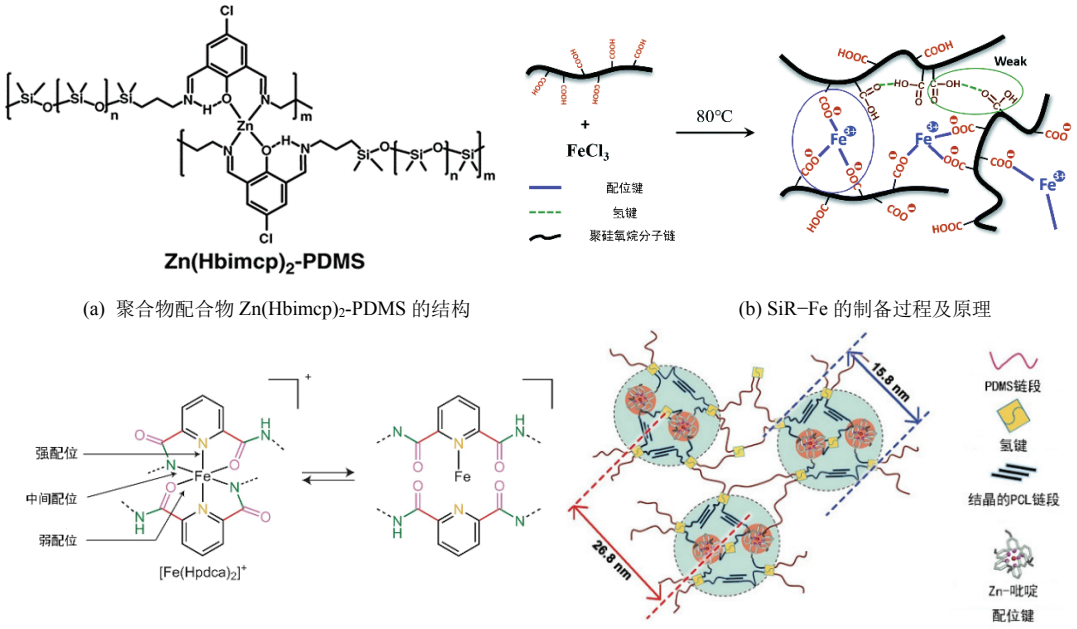
Fig.8 Self-repairing polysiloxane system based on hydrogen bonding[35,37-38]

动态牺牲键的相互作用相对较弱，所获得的弹性体的刚性依然有待提高，为了同时提高韧性与刚性，Zhuo 等人通过扩链反应构筑了含有八重氢键的弹性体[38]，见图 8(c)。同时通过柔性链的控制构筑均匀高分子网络，赋予弹性体很高的断裂韧性和杨氏模量。UPy 二聚体之间形成的四重氢键结构如图 8(b)所示，具有较强的键能和自愈合能力，因此受到了研究者的广泛青睐。Dai 等人合成了 UPy 协同辅助修复的 PDMS，聚合物结合了出色的自修复和力学性能[25]。随着 UPy 含量的增加，聚合物的机械性能显着增强，这可以归因于 UPy 链段的刚性结构和 UPy 二聚体导致聚合物链之间的物理交联。作为非共价牺牲键，UPy 二聚体可以通过拉伸过程中的可逆键断裂来耗散能量。同时，亚胺键的交联能够保持网络完整性。然而，在一定程度上大量的 UPy 会导致聚合物的柔韧性降低。这种 PDMS 在破坏后可在人体红外热辐射的作用下实现自愈，这可以成为自愈和自供电软设备集成设计的基础，以实现可靠性、安全性和环境可持续性。Yu 等人利用长支链的 NH_2—PDMS—NH_2 为单体，2—脲基—4[1H]—嘧啶酮(UPy-NCO)和 BE 作为交联剂，通过改变单体和交联剂的含量，控制 B—O 键和氢键的交联比例，从而达到兼顾力学强度和结构自修复的目标[35]。当 BE 与 UPy 的摩尔比为 1:3 时，BE-$PDMS_{1:3}$-UPy 兼具高强度和快速自愈合性能，材料的拉伸强度可高达 7.33 MPa，修复效率最高可达 97.69%。

2.3.2 金属配位键

金属配位作用主要是由含有孤对电子的配体和可以接受电子对的金属离子形成，所得到的配合物具有特殊的结构和性质，独特的光学和物理性质使其具有众多优势。相比于共价键，由配位键结合的聚合物所需的能量更低，M-L 配合物的热力学和动力学参数可在大范围内调节，因此 M-L 相互作用作为动态愈合机制具有很大的应用潜力，可能产生具有高度可调节力学性能的自愈合材料。此外，还可以向聚合物分子链中引入含有可以提供电子的配体与金属离子配位来赋予材料特殊的功能，如电介质、发光、磁性、催化、刺激响应性和形状记忆行为[39]，获得功能化的自修复聚合物[40]。

席夫碱是配位化学中的常见配体，能和大多数过渡金属配位，不仅形成稳定的配位键，根据不同的金属离子中心还可赋予材料发光和催化功能。Lai 等人报道了一种具有热力学稳定而动力学不稳定的配位复合体聚合物的设计与合成[41]，分子结构如图 9(a)所示。所制备的 $Zn(Hbimcp)_2$–PDMS 具有高可拉伸性(高达 2 400%应变)和 29.3 MJ/m^3 的高韧性，并且可以在室温下自我修复。羧酸盐也是一种常见的配体，金属–羧酸盐键在自修复聚合物当中的应用也非常广泛。Sun 等人设计了一种超分子硅介电弹性体[42](SiR–Fe)。如图 9(b)所示，将羧基通过硫基



(a) 聚合物配合物 $Zn(Hbimcp)_2$-PDMS 的结构　(b) SiR−Fe 的制备过程及原理

(c) $[Fe(Hpdca)_2]^+$配位结构示意图　(d) PU-BPY0.5 Zn 弹性体结构示意图

图 9　基于金属–配位键的聚硅氧烷自修复体系[41-44]

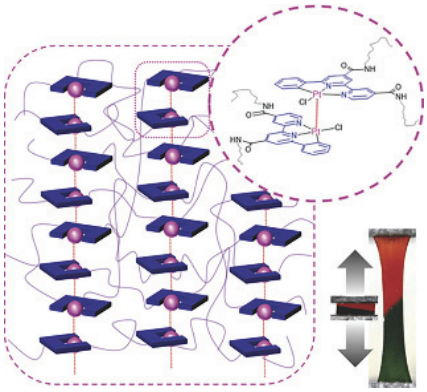
Fig.9　Self-repairing polysiloxane system based on metal-ligand interactions[41-44]

–烯点击反应接枝到聚甲基乙烯基硅氧烷(PMVS)的侧链上以增强偶极极化，羧基之间的氢键对自修复也起到辅助作用。加入的 $FeCl_3$ 与聚硅氧烷侧链的 COO^-进行配位，构成聚硅氧烷的交联网络并且可以提高界面极化，使弹性体兼具优异的自修复效率和较高的介电常数。

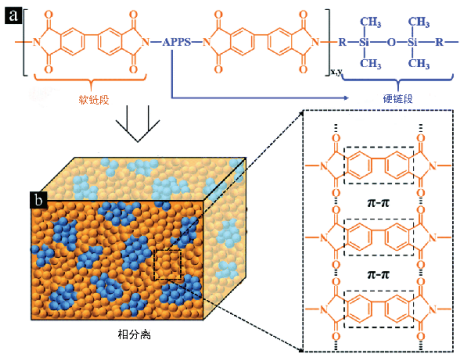
除上述几种配体之外，吡啶基配体也是研究中使用最广泛的中性配体之一。Li 等人报道了一种基于金属–配体的配位反应，并制备了一种高拉伸性能、高介电强度、自修复和机械驱动的 PDMS 弹性体材料[43]，结构见图 9(c)。交联体系是由 2，6—吡啶二甲酰胺和 Fe^{3+}通过 3 种不同的相互作用组成的配位复合物：1 个强的吡啶–Fe、2 种较弱的羧酰氨基–Fe。金属–配体键的动态性质使其在拉伸过程中断裂并重新形成，这导致聚合物链的展开和滑动，从而使材料具有很高的拉伸性。该材料在室温下修复效率可达 90%。前面提到，热力学不相容导致的微相分离将促进材料的弹性性能，氢键在不同相之间产生微相分离方面起着重要作用。此外，具有较高的 M–L 结合常数的体系也容易发生相分离，M–L 配合物固定在坚硬的玻璃或结晶域，从而有助于力学性能的增强。Wang 等人制备了一种高强度的自修复与可循环利用聚氨酯弹性体[44]。线型聚氨酯通过 1，6—己二异氰酸酯与羟基封端的 PDMS、PCL 和二联吡啶等化合物缩聚而成，然后通过线型聚氨酯中的二联吡啶基团进一步与锌离子配位，获得聚氨酯弹性体材料。作者提出了“动态的多层级硬相”的概念，即将聚合物链段间的氢键和配位键两种超分子作用力锁定在 PCL 结晶体之间形成特殊的微相分离结构(见图 9(d))。因此，聚合物具有出色的力学性能，拉伸强度约为 52.4 MPa，韧性约为 363.8 MJ/m^3，并且断裂能约为 192.9 kJ/m^2。损伤的材料在 90 ℃下加热 3 h，即可完全修复机械损伤。报废的材料通过溶剂重铸，可实现对材料多次的循环利用，循环利用后的材料具有和原始材料相同的性能。弹性体的这些特性都归功于金属与配体之间的动态相互作用。

2.3.3 π—π堆积

π—π堆积作用起源于芳香体系之间不同的符号电子云之间的吸引，利用π—π堆叠效应，可以改进双组分共混聚合物的相容性，为制备具有自修复性能的聚合物材料提供了很好的方法。Burattini 等人首次报道了利用π—π堆积作用生成自愈合的超分子高分子材料[45]，他们设计合成了两种低分子量的聚合物——缺电子的聚二酰亚胺和富含π电子的芘端基的线型低分子量聚硅氧烷，在环境温度下构成了一种非共价交联网络聚合物。聚硅氧烷组分的低 t_g 值和较弱的π—π堆积相互作用的性质使得在大约 100 ℃的温度下能够发生有效的愈合。Mei 等人将环金属化铂配合物引入到 PDMS 主链当中[46]，PDMS 链间通过环金属化铂(II)配合物之间的分子相互作用(Pt-Pt 和π—π相互作用的组合)进行交联，如图 10(a)所示。该材料(PDMS PtL)的断裂伸长率可至自身的 20 倍，聚合物在室温下 12 h 可达到理想自修复效果，并且升高温度有助于提高愈合速度。通过优化交联相互作用的强度，可以同时获得可拉伸性和自愈性能，而不会发生任何冲突。该材料有望用于保护涂层、密封剂、电子皮肤和人造肌肉等领域。近期 Fan 等人以 PDMS 为软链段、酰亚胺为硬链段构建了一种微相分离结构的聚合物[47](见图 10(b))。这种聚合物具有形状记忆功能，依靠硬链段之间的偶极相互作用和π—π堆积作用，形成了一种连续的硬相，在热辅助下有一定自修复能力，并且具有很高的拉伸强度，可应用于如植入物、血管支



(a)PDMS-PtL 样品的照片和分子结构



(b)聚硅氧烷基聚合物的分子设计和化学结构

图 10 基于 π—π 相互作用的聚硅氧烷自修复体系[46-47]

Fig.10 Self-healing polysiloxane system based on π—π interactions[46-47]

架和其他医疗设备。

2.3.4 离子相互作用

离子之间的静电作用也是一种动态的相互作用，受外力作用时离子之间的作用力可以发生变化。聚合物中的离子相互作用主要表现为离聚物的形成，“离聚体”是通过离子键交联的聚合物。由于离聚体的存在以及离聚体受热时可动态地解离和重构，使其在高温下能够实现可重复加工，通过在聚合物主链上引入离子基团，经离子键相互作用构建动态交联网络。Madsen 等人制备了一种自修复硅氧烷介电弹性体[48]，该弹性体具有较高的介电常数，是由硅弹性体和通过胺和酸之间的质子交换交联的离子硅物种组成的互穿聚合物网络。值得关注的是，这种离子交联的硅氧烷弹性体不仅在受外界机械损伤后能够进行自修复，而且在电击穿后也能进行修复，可以清楚地看到样品中的明显损坏和明显的针孔，图 11 已用黑色圆圈标记，热处理后样品的损坏已经变平并且针孔已经闭合，如图 11 所示。对于小的击穿针孔，在使用介电弹性体换能器本身期间产生的热量(即由于损耗)可能足以自愈击穿并允许换能器继续运行，实现真正的自我–无需外部刺激的愈合能力。

2.4 聚硅氧烷复合材料的自修复

上述方法都是在聚合物分子链上进行设计修饰，构建自修复体系，而在许多研究当中经常将无机填料加入高分子聚合物当中合成复合材料来提高材料机械性能、导电性、导热性等，但无机填料的加入常常面临与基体相容性差、团聚等问题。动态键的相互作用不仅可以发生在高分子链之间，还可以对无机填料进行改性修饰实现无机填料与基体之间的动态相互作用。最近，Zhang 等人设计并制备了一种聚硅氧烷导电复合材料[49]。以百合科植物 d–天冬酰胺为原料，用羧基和羟基对 MXenes 进行酯化改性。同时通过希夫碱反应，将林草科植物中的 3，4—二羟基苯甲醛接枝到带有氨基的 PDMS 大分子上。改性后的 MXenes 分散均匀，复合材料具有良好的导电性。如图 12(a)所示，复合体系中多个氢键和亚胺键的可逆性使其在无需外界刺激的条件下具有理想的拉伸性能和高效的自修复能力。为了探索具有不同改性 A-MXene 含量的样品的愈合效果，发现随着 A-MXene 含量的增加，修复效率也随之

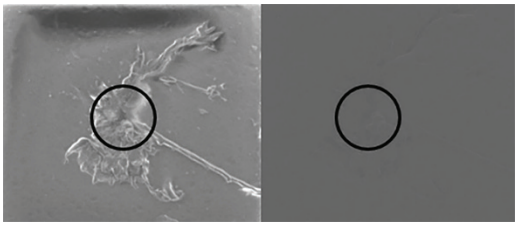
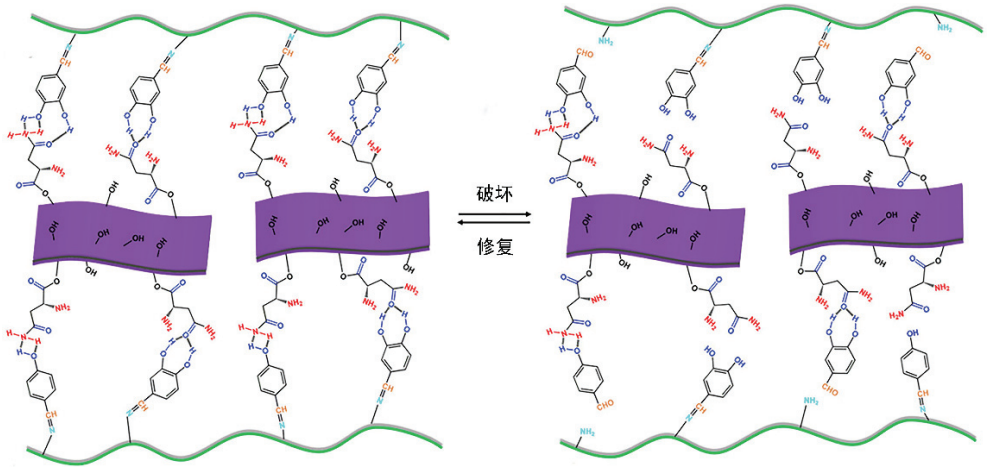
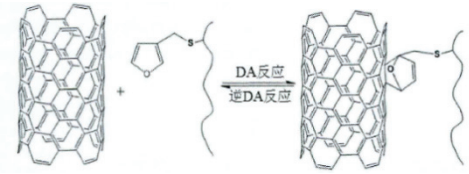


图 11 样品(Si–A_IN10)的 SEM 图像[48]

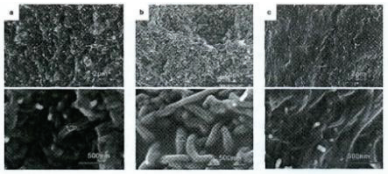
Fig.11 SEM images of a sample (Si–A_IN10)[48]



(a) A-MXenes 和 D-PDMS 之间的相互作用



(b) 聚硅氧烷与碳纳米管的 Diels-Alder 反应



(c) 可逆 Diels-Alder 交联硅橡胶的 SEM 图像

图 12 复合聚硅氧烷材料自修复体系[49-50]

Fig.12 Self-healing system of composite polysiloxane[49-50]

提高。导电复合材料的断裂伸长率为 81%，机械强度可达 1.81 MPa。修复后，拉伸性能和电导率可分别恢复到 98.4%和 97.6%。这种基于生物小分子修饰的自修复 MXene/PDMS 弹性体作为可穿戴应变传感器具有很大的潜力。王怡首先对聚甲基乙烯基硅氧烷通过巯基—烯点击化学反应进行改性，使分子链接枝呋喃官能团[50]。如图 12(b)所示，碳纳米管中含有许多不饱和键，可以作为 D−A 反应中的亲二烯体，与呋喃官能团的改性聚硅氧烷二烯体发生 D−A 反应制备热可逆交联的导电硅弹性体。从复合材料的 SEM 图(图 12(c))可以看到，随着碳纳米管添加量的增大，D−A 反应程度先增大再减小，并且由于 D−A 反应的作用，导致聚合物与碳纳米管之间的相容性也得到改善。Wu 等人由羟基封端的 PDMS 和硼酸在合成了本征自修复聚硼硅氧烷(PBS)的基础上加入多壁碳纳米管(MWCNT)，又制备了增强的纳米复合材料[51]。PBS 中 Si—O—B 部分中的硼原子可能与相邻 PBS 链中的氧原子形成硼/氧键，从而形成交联网络。PBS 具有出色的自修复性能，尽管随着 MWCNT 含量的增加自愈性能有所降低，但可以通过延长修复时间的方式实现愈合效率的提高。Yu 等人还制备了 3DUPy 改性的石墨烯气凝胶(GAU)[35]，将 GAU 加入到 BE-PDMS$_{1:3}$-UPy 中，进一步增强材料机械性能和导热性。石墨烯与聚合物之间形成的氢键交联，使无机填料和基体之间的相容性和界面强度得到提高。

另外，SiO_2 是一种常用的无机填料，将其添加到硅橡胶中可以提高其力学及电学性能。这是由于 SiO_2 的表面具有羟基，与硅橡胶分子链当中的氧相互作用可以形成大量氢键。前面提到氢键存在一种动态相互作用，让人不难联想到这种硅橡胶是否可以实现自愈。先前已经有报道过硅橡胶电树破坏后存在一定的自愈现象[52]。近期，Yan 等人对硅橡胶绝缘材料中的电树自愈现象，即本征自愈现象进行了更系统的论证和研究[53]。首先对硅橡胶进行电树破坏，监测其不同温度下的电树自愈情况。图 13 可以观察到处于不同温度下的电树枝均有明显的自愈现象。内在的自愈过程与树通道中的气体运动和硅橡胶的回缩力密切相关。利用分形维数对 SiR 电树的自愈进行定量表征，得到随时间的衰减曲线和衰减率曲线。根据曲线将本征自愈过程可分为 3 个阶段。第 1 阶段(0~72 h)，自愈率随温度降低是由于高温下气体的膨胀；在第 2 阶段(72~432 h)，由于

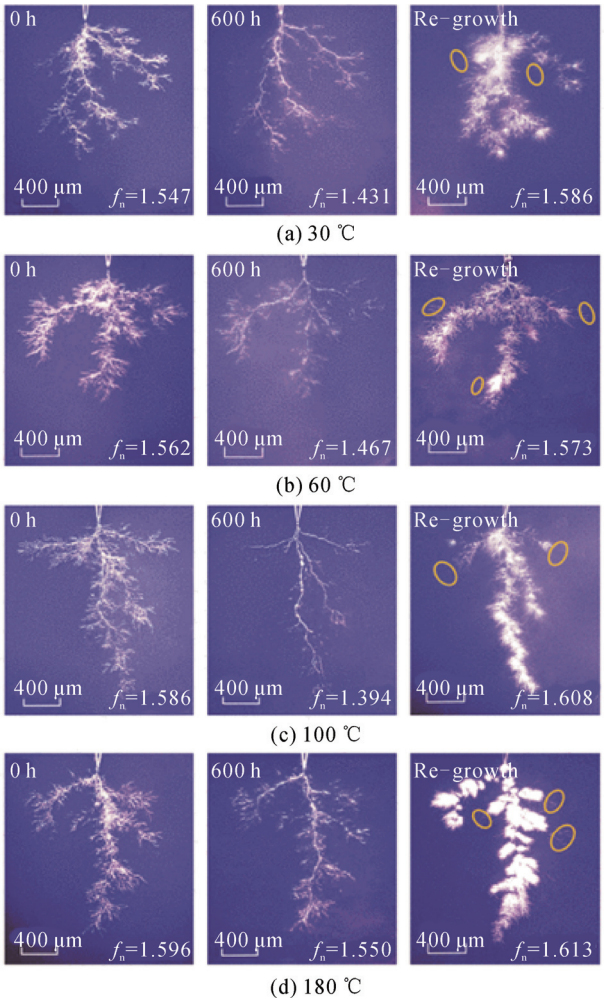


图 13 不同温度下 SiR 电树内在自愈现象和再生长特性[53]

Fig.13 Intrinsic self-healing and regrowth characteristics of SiR electric trees at different temperatures [53]

温度升高导致较高的气体逸出率和较大的硅橡胶的回缩力，因此自愈率随温度升高而增加；最后阶段(432~600 h) 自愈过程基本停止，温度对自愈率无明显影响。对自愈后的电树枝再次施加高压破坏，图 13 可以看到电树树长没有增加，但主通道侧壁长出许多细小的树枝。此外，在电树重新生长后，在一些自愈区域没有观察到电树，这与电荷屏蔽作用以及纳米二氧化硅与硅橡胶分子链之间的一些氢键的重建密切相关。

基于此可以发现，对于电损伤的本征型自愈来说，动态键只起到辅助作用，自愈现象主要还是依靠气体的溢出、材料回弹、分子链流动导致的树通道的收缩，并且自修复效果不尽人意。主通道的强烈放电导致分子链严重降解，进一步削弱了主通道周围硅橡胶的弹性。并且主干部分裂纹尺寸大，导致损坏界面接触困难，释放的电降解产物也对损坏

区域造成污染，难以实现分子的扩散。因此电树主干部分的本征自修复微乎其微，只能在电树分支的末端可以观察到有限的自愈。因此电损伤的本征型自修复聚硅氧烷材料还有待进一步研究和发展。

总而言之，自修复聚硅氧烷根据修复方式的不同可以分为两大类——外源型和本征型。其中，本征型自修复聚硅氧烷是依靠分子链运动缠结和动态可逆键达到自修复的目的。本征型自修复由于其修复效果好，具有可以重复多次修复等优势，因此成为现阶段研究的热点。本征型自修复聚硅氧烷根据可逆键类型又可以分为可逆共价键型自修复聚硅氧烷和可逆非共价键型自修复聚硅氧烷。各种类型的修复方法取长补短、相辅相成，将不同特点的修复机制相结合，可以获得具有目标特性的自修复材料。表 1 中归纳了文中基于不同自修复机制的本征型自修复聚硅氧烷的特点以及展望，用于特定的使用需求和应用场景。

3 结论与展望

自修复从提出到发展至今实现了从单一修复方法到多种修复方法的多元化发展。自修复的效率不断提高，范围逐渐扩大，与其他功能的结合也越来越密切，正在成为材料在众多领域可持续发展必不可少一部分。聚硅氧烷被广泛应用于电场当中，而电子器件和电气设备的故障常常发生在承受电场或高电位导体的介电和绝缘元件中。放电产生的带电粒子破坏材料的交联结构，导致分子链发生氧化降解。因此，除了机械损伤之外，电损伤也是威胁材料可靠性和使用寿命的主要因素之一。尽管近年来报道了不少有关自修复聚硅氧烷的研究进展，但大都只能应对机械损伤，而针对电损伤修复的研究鲜有报道，相关研究的难点归纳如下。

1）外援型修复所添加的修复剂可能会对材料的性能产生不利影响。

表 1 本征型自修复聚硅氧烷的总结与展望

Table 1 Induction and prospect of intrinsic self-healing polysiloxane

动态键类型	修复机制	修复条件	难易程度	优点	缺点	应用
动态共价键	亚胺键	室温、加热或调节酸碱度	较温和	修复条件温和，对水不敏感	有时需要外加酸碱，对材料性能可能会有影响	基于亚胺键的自修复聚硅氧烷可在高湿度甚至水下环境下进行修复[21-22]
	D−A 键	加热	较难	修复效果好	条件较为苛刻，修复温度高	D−A 键可适用于高温自修复[25-27]
	硼酸酯键	室温、加热或调节酸碱度	较温和	修复条件温和，可以通过提高交联度来提升材料的机械强度，调节自修复与机械性能的关系	有时需要外加酸碱，对材料性能可能会有影响	硼酸酯键可以调节材料的机械强度，平衡自修复与机械性能的关系[32-34]
	二硫键	室温或加热	较温和	无需外界条件即可反应，修复条件温和，修复效果好		二硫键在自修复和可回收领域都得到广泛应用[28-30]
动态非共价键	氢键	室温或加热	温和	可设计性强，可构建多重氢键		氢键不仅能够实现材料的自愈，还可以赋予材料出色的机械性能，通过调节氢键的密度获得不同机械强度的自修复聚合物[24,36-37]
	金属配位键	室温或加热	温和	M-L 配合物的热力学和动力学参数可调节范围大，还可赋予材料特殊功能	金属离子毒性大	金属配位键可能产生具有高度可调节力学性能的自愈合材料，还可以获得功能化的自修复聚合物，如电介质、发光、磁性、催化、刺激响应性和形状记忆行为[38-43]
	π—π 共轭	室温或加热	温和	修复条件温和	相互作用弱，修复效果较差	π—π 堆积效应不仅有助于自修复还可以改进双组分共混聚合物的相容性，在共混自修复聚合物中有很大应用潜力[44-46]
	离子键	室温或加热	温和	修复条件温和，具有导电性		离子键在电损伤修复方面有潜在应用价值，还可以提高材料的介电常数，拓展自修复聚硅氧烷的应用范围[47]

2）基于动态键的本征型修复方法能够显著改善损伤初期的微米级破坏，对尺度较大的裂纹修复效果并不显著。

3）放电过程发生的复杂化学反应导致动态结构的破坏，与聚合物分子物理分离和链断裂引起的机械损伤有明显不同。

4）释放的大量电降解产物，也造成损坏区域的污染，增加了依靠动态键修复的难度。

5）对于聚硅氧烷材料来说，其 t_g 较低，在一般条件下分子链链的流动性强，为修复提供了有利条件。但热塑性聚合物的机械性能通常在 t_g 附近发生变化，这对在运行当中或有高机械性能要求的材料的自修复是非常不利的。

快速增长的电力电子设备的需求和可持续发展的要求，都促使着电介质聚合物的可靠性和使用寿命的提高。然而在实际应用的高电场环境中，聚硅氧烷材料同时面临着机械损坏和电破坏。因此开发具有机械性能和电学性能同时修复的聚硅氧烷，将极大推动自修复材料从修复机械断裂到电损伤的转变，拓宽材料的应用范围，进一步应对可持续发展的环保要求，为自修复聚硅氧烷的发展带来巨大突破。

参考文献 References

[1] VAN OOIJ W J, ZHU D, STACY M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes-an overview[J]. Tsinghua Science & Technology, 2005, 10(6): 639-664.

[2] 周远翔，陈 明，张云霄，等. 直流场下温度对硅橡胶电树枝起始特性的影响[J]. 高电压技术，2018，44(12)：3784-3790.
ZHOU Yuanxiang, CHEN Ming, ZHANG Yunxiao, et al. Influence of temperature on DC electrical tree initiation in silicone rubber[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(12): 3784-3790.

[3] 刘 昌，惠宝军，傅明利，等. 机械应力对硅橡胶高压电缆附件运行可靠性的影响[J]. 高电压技术，2018，44(2)：518-526.
LIU Chang, HUI Baojun, FU Mingli, et al. Influence of mechanical stress on the operation reliability of silicone rubber high voltage cable accessories[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(2): 518-526.

[4] 王若丞，贺云逸，康洪玮，等. 电缆接头绝缘用硅橡胶热老化及超声特性[J]. 高电压技术，2021，47(9)：3181-3188.
WANG Ruocheng, HE Yunyi, KANG Hongwei, et al. Thermal aging and ultrasonic characteristics of silicone rubber for cable joint insulation[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3181-3188.

[5] 顼佳宇，崔 翔，李学宝，等. 工频电压下有机硅凝胶的电树枝发展规律及其局部放电特性[J]. 高电压技术，2021，47(5)：1796-1804.
XU Jiayu, CUI Xiang, LI Xuebao, et al. Propagation of electrical tree and characteristic of partial discharge in silicone gel used for the encapsulation in power module[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(5): 1796-1804.

[6] 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 Xiaodan, JIANG Guoxia. Research progress of self-healing polymer materials in recent five years[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(8): 39-47.

[7] 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.

[8] CRETON C. 50th anniversary perspective: networks and gels: soft but dynamic and tough[J]. Macromolecules, 2017, 50(21): 8297-8316.

[9] YANG Y, DANG Z M, LI Q, et al. Self-healing of electrical damage in polymers[J]. Advanced Science, 2020, 7(21): 2002131.

[10] ZHANG Y F, CHOU J B, LI J Y, et al. Broadband transparent optical phase change materials for high-performance nonvolatile photonics[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4279.

[11] WANG X H, LI Y X, QIAN Y H, et al. Mechanically robust atomic oxygen-resistant coatings capable of autonomously healing damage in low earth orbit space environment[J]. Advanced Materials, 2018, 30(36): 1803854.

[12] PARIDA K, THANFGAVEL G, CAI G, ZHOU X, PARK S, XIONG J, LEE P S. Extremely stretchable and self-healing conductor based on thermoplastic elastomer for all-three-dimensional printed triboelectric nanogenerator[J]. Nature Communications, 2019, 10(1), 1-9.

[13] WANG S Y, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. Nature Reviews Materials, 2020, 5(8): 562-583.

[14] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6822): 794-797.

[15] CHO S H, ANDERSSON H M, WHITE S R, et al. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials[J]. Advanced Materials, 2006, 18(8): 997-1000.

[16] CHO S H, WHITE S R, BRAUN P V. Self-healing polymer coatings[J]. Advanced Materials, 2009, 21(6): 645-649.

[17] CHO S H, WHITE S R, BRAUN P V. Room-temperature polydimethylsiloxane-based self-healing polymers[J]. Chemistry of Materials, 2012, 24(21): 4209-4214.

[18] KELLER M W, WHITE S R, SOTTOS N R. A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(14): 2399-2404.

[19] YANG Y, GAO L, XIE J Y, et al. Defect-targeted self-healing of multiscale damage in polymers[J]. Nanoscale, 2020, 12(6): 3605-3613.

[20] WOOL R P, O'CONNOR K M. A theory crack healing in polymers[J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(10): 5953-5963.

[21] GHOSH B, CHELLAPPAN K V, URBAN M W. Self-healing inside a scratch of oxetane-substituted chitosan-polyurethane (OXE-CHI-PUR) networks[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(38): 14473-14486.

[22] 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.

[23] YANG Z P, LI H Q, ZHANG L, et al. Highly stretchable, transparent and room-temperature self-healable polydimethylsiloxane elastomer for bending sensor[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 570: 1-10.

[24] FENG Z B, YU B, HU J, et al. Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(3): 1212-1221.

[25] DAI X Y, HUANG L B, DU Y Z, et al. Self-healing, flexible, and tailorable triboelectric nanogenerators for self-powered sensors based on thermal effect of infrared radiation[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(16): 1910723.

[26] 袁俊国. 自修复有机硅弹性体的制备及性能研究[D]. 青岛：青岛科技大学，2020.
YUAN Junguo. Preparation and properties of self-healing silicone elastomer[D]. Qingdao, China: Qingdao University of Science and Technology, 2020.

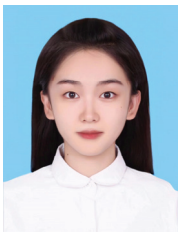
[27] ZHAO J, XU R, LUO G X, et al. A self-healing, re-moldable and

biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(5): 982-989.
[28] ZHAO J, XU R, LUO G X, et al. Self-healing poly(siloxane-urethane) elastomers with remoldability, shape memory and biocompatibility[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(47): 7278-7286.
[29] 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.
[30] WU X X, LI J H, LI G, et al. Heat-triggered poly(siloxane-urethane)s based on disulfide bonds for self-healing application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(31): 46532.
[31] GUO H S, HAN Y, ZHAO W Q, et al. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2037.
[32] CASH J J, KUBO T, BAPAT A P, et al. Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters[J]. Macromolecules, 2015, 48(7): 2098-2106.
[33] 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.
[34] ZUO Y J, GOU Z M, ZHANG C Q, et al. Polysiloxane-based autonomic self-healing elastomers obtained through dynamic boronic ester bonds prepared by thiol–ene “click” chemistry[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(13): 1052-1059.
[35] YU H T, FENG Y Y, GAO L, et al. Self-healing high strength and thermal conductivity of 3D graphene/PDMS composites by the optimization of multiple molecular interactions[J]. Macromolecules, 2020, 53(16): 7161-7170.
[36] VAN DER MEE M A J. Thermoreversible cross-linking of elastomers: a comparative study between ionic interactions, hydrogen bonding and covalent cross-links[D]. Eindhoven, The Netherlands: Technische Universiteit Eindhoven, 2007.
[37] KANG J, SON D, WANG G J N, et al. Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin[J]. Advanced Materials, 2018, 30(13): 1706846.
[38] ZHUO Y Z, XIA Z J, QI Y, et al. Simultaneously toughening and stiffening elastomers with octuple hydrogen bonding[J]. Advanced Materials, 2021, 33(23): 2008523.
[39] 游效曾. 分子材料：光电功能化合物[M]. 上海：上海科学技术出版社，2001.
YOU Xiaozeng. Molecular-based materials-opto-electronic functional compounds[M]. Shanghai, China: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2001.
[40] LI C H, ZUO J L. Self-healing polymers based on coordination bonds[J]. Advanced Materials, 2020, 32(27): 1903762.
[41] LAI J C, JIA X Y, WANG D P, et al. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1164.
[42] SUN H B, LIU X Y, LIU S T, et al. A supramolecular silicone dielectric elastomer with a high dielectric constant and fast and highly efficient self-healing under mild conditions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(44): 23330-23343.
[43] LI C H, WANG C, KEPLINGER C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(6): 618-624.
[44] WANG X H, ZHAN S N, LU Z Y, et al. Healable, recyclable, and mechanically tough polyurethane elastomers with exceptional damage tolerance[J]. Advanced Materials, 2020, 32(50): 2005759.
[45] BURATTINI S, COLQUHOUN H M, GREENLAND B W, et al. A novel self-healing supramolecular polymer system[J]. Faraday Discussions, 2009, 143: 251-264.
[46] 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 π—π interactions[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(20): 1667-1675.
[47] FAN J F, HUANG J R, YAN M W, et al. Thermoplastic multifunctional polysiloxane-based materials from broad gradient-transition multiphase separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(32): 16376-16384.
[48] MADSEN F B, YU L Y, SKOV A L. Self-healing, high-permittivity silicone dielectric elastomer[J]. ACS Macro Letters, 2016, 5(11): 1196-1200.
[49] ZHANG K M, SUN J W, SONG J Y, et al. Self-healing Ti_3C_2 MXene/PDMS supramolecular elastomers based on small biomolecules modification for wearable sensors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(40): 45306-45314.
[50] 王 怡. 基于 Diels-Alder 反应的高导电热可逆硅弹性体的设计、制备及性能研究[D]. 北京：北京化工大学，2018.
WANG Yi. Design, preparation and properties of highly conductive thermo-reversible silicone elastomer based on diels-alder reaction[D]. Beijing, China: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
[51] WU T F, CHEN B Q. Synthesis of multiwalled carbon nanotube-reinforced polyborosiloxane nanocomposites with mechanically adaptive and self-healing capabilities for flexible conductors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(36): 24071-24078.
[52] RUDI K, ANDREW D H, MANAGAM R, et al. The self-healing property of silicone rubber after degraded by treeing[C]//2012 IEEE International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis. Bali, Indonesia: IEEE, 2012: 254-257.
[53] YAN Z M, LONG Y W, YANG K, et al. Intrinsic self-healing characteristics of electrical tree in silicone rubber[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(3): 880-887.



查俊伟(通信作者)
1982—，男，博士，教授，博导
主要从事储能电介质材料、绝缘材料、先进热管理材料、智能柔性电工材料等研究工作
E-mail: zhajw@ustb.edu.cn

ZHA Junwei
Ph.D., Professor
Corresponding author



高婧涵
1998—，女，硕士生
主要研究方向为柔性材料的自修复、力学、电学等性能
E-mail: gaojh1998@126.com

GAO Jinghan

收稿日期 2022-01-24 在线出版日期 2022-10-21 编辑 曾文君