

文章编号 1672-6634(2024)05-0084-18

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2024040020

自修复硅橡胶的设计与修复机理

向鹏程¹, 查俊伟^{1,2}

(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 硅橡胶具有优异的耐温性、耐腐蚀和耐辐射性等性能, 广泛应用于电子、航空航天和汽车工业等诸多领域。在长期使用过程中硅橡胶会受到各种因素的破坏, 导致材料性能降低, 严重影响材料的可靠性和使用寿命。本征型自修复硅橡胶能够通过分子之间的可逆键来修复损伤。由于键的动态可逆性使其可以反复断裂和重组, 因此本征型自修复硅橡胶无需添加任何修复剂可以实现多次修复。从本征型自修复硅橡胶的制备条件和修复条件两个方面进行展开, 深入探讨了不同交联网络的硅橡胶的结构设计、修复条件、修复机理和优缺点, 并对其今后的发展进行了展望。

关键词 硅橡胶; 交联方式; 自修复; 交联网络; 修复条件

中图分类号 TM21

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Design and Healing Mechanism of Self-Healing Silicone Rubber

XIANG Pengcheng¹, ZHA Junwei^{1,2}

(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 Silicone rubber has excellent properties such as temperature resistance, corrosion resistance, and radiation resistance, and is widely used in electronics, aerospace, automotive industry and many other fields. In the process of long-term use, silicone rubber will be damaged by various factors, resulting in material properties degradation, seriously affecting the reliability and service life of the material. Intrinsic self-healing silicone rubber can be healed through reversible bonds between molecules. Because of the dynamic reversibility of the bonds, it can be repeatedly broken and reassembled, so the intrinsic self-healing silicone rubber does not need to add any repair agent and can achieve multiple repairs. This article briefly introduces the research progress of intrinsic self-healing silicone rubber from two aspects: preparation conditions and healing conditions. It deeply explores the structural design, repair conditions, repair mechanisms, advantages and disadvantages of silicone rubber with different crosslinking networks, and prospects its future development.

收稿日期: 2024-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(52277022)资助

通信作者: 查俊伟, 男, 汉族, 博士, 教授, 博士生导师, 国家优秀青年科学基金获得者, 研究方向: 先进电工绝缘材料, E-mail: zhajw@ustb.edu.cn.

Key words silicone rubber; crosslinking method; self-healing; crosslinking network; healing conditions

0 引言

硅橡胶作为一种无毒无害的高分子弹性体材料,以其独特的 Si—O 键结构而闻名,具有卓越的耐温性能和出色的耐腐蚀性能以及长久的耐辐射能力^[1]。由于其独特的性能,硅橡胶在电子、航空航天以及汽车工业等多个高要求领域得到了广泛应用^[2]。然而,硅橡胶在长时间服役过程中,不可避免地会遭受高温^[3]、严寒^[4]、辐射^[5]、机械应力^[6]、电流^[7]和化学作用^[8]等考验,这些因素可能导致硅橡胶内部的交联网络结构发生破坏,从而引发材料性能的降低,甚至失效。

天然生物材料具有自修复能力^[9],受此启发科研人员开发出自修复硅橡胶以增强其耐用性和可靠性并延长使用寿命。根据修复机理的不同,自修复硅橡胶可分为外援型^[10]和本征型^[11]两种。外援型自修复硅橡胶使用中空纤维、纳米颗粒和微胶囊来储存修复剂^[12],当裂纹形成时,修复剂可以与材料基质发生反应并修复损伤。但受修复剂量的限制,外援型自修复硅橡胶在修复几次后就会失效。本征型自修复硅橡胶是指不依赖于外部添加剂或微胶囊等容器结构,而是通过材料本身固有的化学结构和反应实现自我修复的硅橡胶。本征自修复硅橡胶在受到损伤时,能够通过内部的动态化学键或分子识别机制,自动触发并完成从检测损伤到修复损伤的全过程。由于化学键的动态可逆性,本征型自修复硅橡胶能够具有多周期自修复能力。因此,关于本征型自修复硅橡胶的研究越来越受到关注。

本征型自修复硅橡胶的制备过程和动态键生成反应的反应类型密切相关,根据反应所需的外界条件,可以分为室温交联硅橡胶、热交联硅橡胶和光交联硅橡胶。需要注意的是,自修复硅橡胶交联网络中动态键的可逆化学反应强烈依赖于外部条件,所以其自修复过程一般需要在外部刺激下进行(例如光、热和酸碱刺激)^[13]。影响硅橡胶修复的两个最重要的因素如下:动态交联结构和自修复条件(其他额外能量输入)。本文从本征型自修复硅橡胶制备方法和修复条件(图 1)出发,详细介绍了基于不同交联网络的硅橡胶的结构设计、修复条件、修复机理和优缺点,并对其今后的发展应用进行了展望。

1 本征型自修复硅橡胶制备方法

1.1 室温交联

大多数硅橡胶的交联反应都可以在室温下进行,聚硅氧烷在适当的交联剂和催化剂作用下发生反应形成交联网络而成为弹性体。交联反应的速率跟聚硅氧烷分子链的活性和反应类型密切相关,一些交联反应可以在无催化剂的情况下发生。

Ye 等人^[14]将 Zn^{2+} 引入双(3 氨基丙基)封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)中制备了一种基于配位交联网络的室温自修复硅橡胶弹性体 Zn-Bpy-PDMS,见图 2(a)。首先使用 2,2'-联吡啶和 5,5'-二羧酰胺对 PDMS 进行改性以引入配位带,得到前驱体 Bpy-PDMS。然后将 Zn^{2+} 加入前驱体溶液中形成金属-配体配位。氮(联吡啶基团)和 Zn^{2+} 之间的动态配位键可在线性 Bpy-PDMS 聚合物链之间形成动态交联,不仅赋予 Zn-Bpy-PDMS 弹性体自修复能力,还有助于增强其拉伸性能。断裂的 Zn-Bpy-PDMS 弹性体在室温下修复 24 h 后,断裂伸长率和抗拉强度分别恢复到 570%和 0.9 MPa,几乎达到原始水平(595%和 1.0 MPa)。Wu 等人^[15]以羟基封端的 PDMS 和硼酸为原料,在环境温度(20 °C)下合成了本征自修复聚硼硅氧烷弹性体

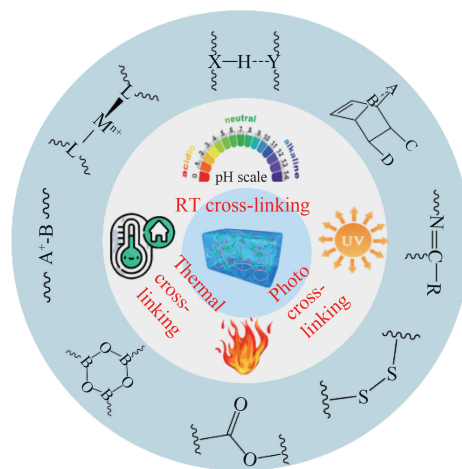


图 1 本征型自修复硅橡胶的制备和修复条件

Fig. 1 Preparation and healing conditions of intrinsic self-healing silicone rubber

[PBS, 图 2(b)]。将 PDMS 与硼酸甲醇溶液混合, 硼酸与 PDMS 链的硅醇末端发生缩合反应, 将 PDMS 转化为 PBS, 并避免了过量和游离硼酸形成 B—O—B 部分。PBS 的 Si—O—B 部分中的硼原子可以与相邻 PBS 链中的氧原子形成硼/氧键, 从而产生交联网络。室温下, PBS 的韧性可以在 10 min 后完全恢复(99.6%)。通过将受损样品放置在富含水或甲醇蒸气的环境中, 可以提高自修复性能, 因为蒸气会通过破坏 PBS 中的交联来软化基质, 并提高 PBS 链的流动性。

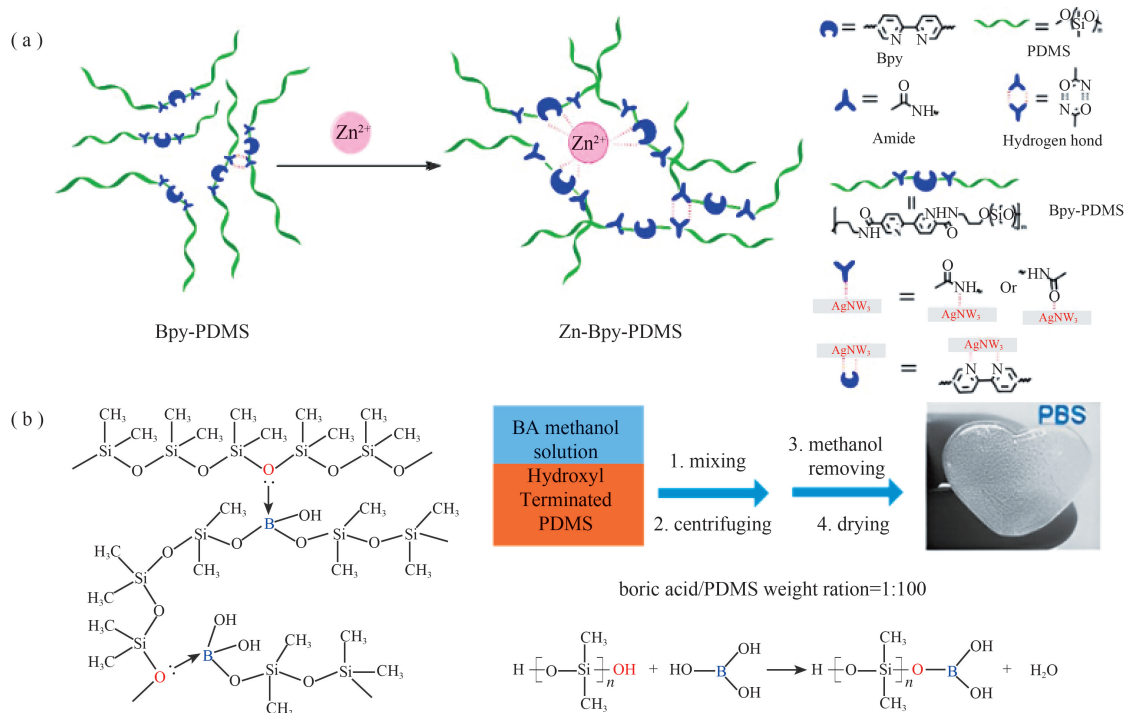


图 2 (a) 自修复 Zn-Bpy-PDMS 聚合物的结构示意图^[14]; (b) 通过硼/氧二元键交联的 PBS 网络结构和制备示意图^[15]

Fig. 2 (a) Schematic structure of the self-healing Zn-Bpy-PDMS polymer^[14]; (b) schematic of PBS network and preparation cross-linked by boron/oxygen dative bonds^[15]

1.2 热交联

热交联反应是一种十分重要的化学反应, 其原理是通过热刺激使交联剂与硅橡胶基胶发生反应, 从而在分子链之间形成三维交联网络使硅橡胶的理化性质发生改变, 使弹性体具有更加优异的性能。

Nahar Jannatun 等人^[16]使用硼酸对二氧化硅纳米颗粒和聚乙烯醇进行交联, 然后通过简单的浸涂技术对 PDMS 进行改性, 从而制造了一种自修复超疏水硅橡胶涂层[SiO₂-H₃BO₃-PVA/PDMS, 图 3(a)]。硼酸与聚乙烯醇和二氧化硅纳米颗粒在高温下会产生独特的交联结构, 形成稳定连续的纳米多孔结构。SiO₂-H₃BO₃-PVA/PDMS 涂层表面的微/纳米多孔结构使其具有超疏水性能, 在遭受 SC-800 砂纸磨损后, 超疏水性能可以在 90 min 内完全修复。随着温度的升高, 超疏水性能完全修复所需的时间减少。Ma 等人^[17]将酰基氨基脲(ASC)基团引入 PDMS 中, 制备了一种超高强度 PDMS 弹性体[图 3(b)]。将甲醇(羟基)封端 PDMS 和 1,3-双(2-异氰酸根合-2-丙基)苯加入交联剂六亚甲基二异氰酸酯三聚体中, 在 80 °C 高温下形成预聚物。然后将己二酸二酰肼加入预聚物中, 己二酸二酰肼的酰基肼与异氰酸酯反应可形成 ASC 基团, 异氰酸酯具有多重氢键受体和供体可以形成分子间多重氢键。弹性体可以通过氢键相互作用形成活化中心, 在高温下可加速 ASC 基团的解离。因此, ASC 基团的引入不仅使弹性体具有 17.2 MPa 的高力学强度, 还使其具有较高的自修复性能(140 °C 下修复 3 h 韧性可恢复 80%)。

1.3 光交联

光交联是光化学反应中应用最为广泛的一种反应, 根据诱导光源的类型可分为可见光交联、紫外光交联和红外光交联。其中, 紫外光由于能量较高可以很轻易地引发化学反应而被广泛应用。紫外线诱导的硫醇烯光聚合反应是一种制备硅橡胶弹性常用方法, 其具有条件温和、操作简单、固化速度快、对氧/水不敏感和

体[PDMS-Pua,图 5(a)],然后添加表面附着全氟烷基的纳米金刚石对其进行改性得到了一种室温自修复有机硅防污涂层。由于尿素基团之间形成了强氢键,改性 PDMS-Pua 涂层在室温下表现出优异的自修复性能。Sun 等人^[21]通过双(3-氨基丙基)封端的 PDMS 与 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MPI)和六亚甲基二异氰酸酯(HDI)之间的一锅缩聚反应合成了一种多重超分子氢键交联的自修复有机硅弹性体[PDMS-MPI-HDI,图 5(b)]。MPI 和 HDI 单元的不规则排列破坏了弹性体的线性阵列,从而形成具有无定形结构的高动态硬段,这使 PDMS-MPI-HDI 弹性体在室温下具有较高的自修复能力,25 °C 下修复 48 h 拉伸强度恢复 85%。Yao 等人^[22]通过聚丙烯酸(PAA)和羟基封端 PDMS 的交联反应制备了一种新型透明、自修复和自粘弹性体 PAA-PDMS,见图 5(c)。PAA-PDMS 弹性体在全可见光区域具有约 100% 的透光率,且具有较高的力学性能和自粘性。在 PAA-PDMS 弹性体在遭到破坏时,动态氢键发生断裂。随后,将两个分离的片段相接触,PAA 上羧基之间的氢键重新生成并诱导了自修复过程。室温修复约 100 s 后,两个断裂的碎片可以得到修复,自修复效率为 98%。随着 PAA 含量的增加,由于动态氢键含量的增加,PAA-PDMS 弹性体显示出更高的修复效率,这有助于促进自修复过程。

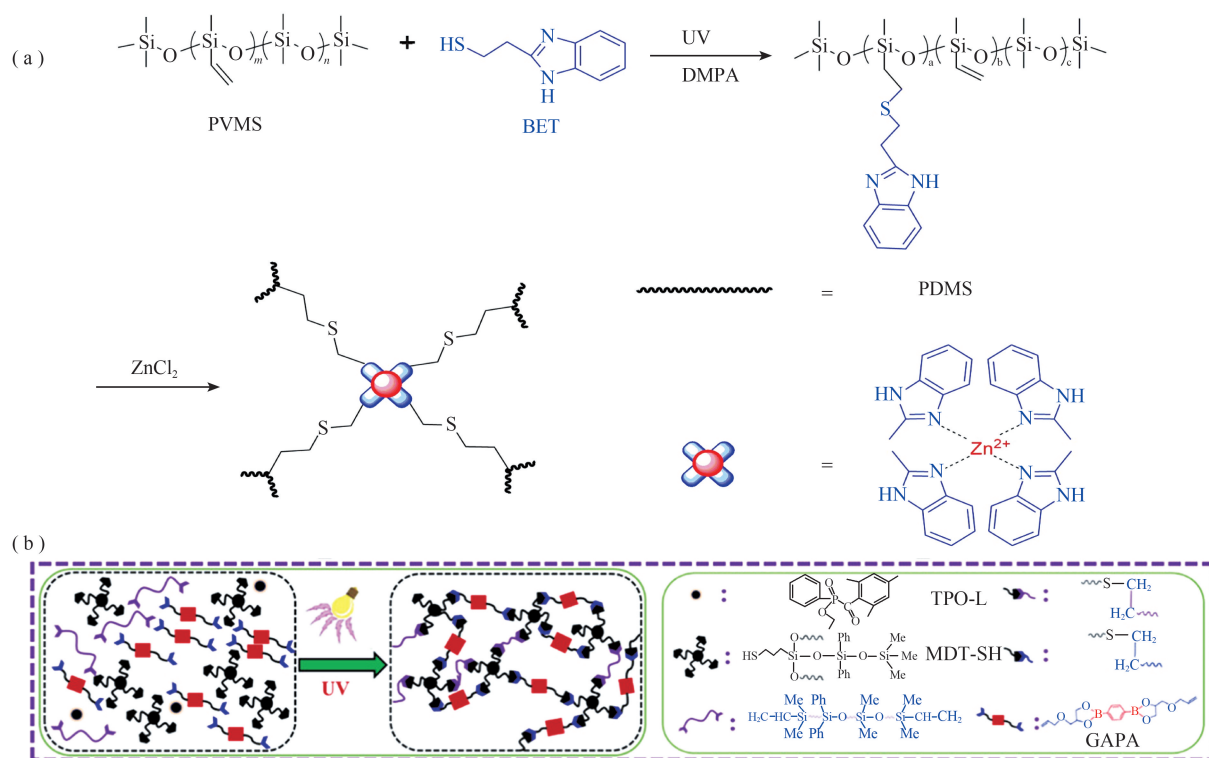


图 4 (a) PVMS-BET-Zn 共聚物的合成^[18]; (b) B-DCSE 弹性体的光交联工艺^[19]

Fig. 4 (a) Synthesis of PVMS-BET-Zn copolymer^[18]; (b) the photo-crosslinking process of B-DCSE elastomer^[19]

配位键的强度介于共价键和范德华相互作用之间。与其他动态相互作用相比,金属-配体配位相互作用可以通过改变金属离子、反离子和配体来调整键强度,从而赋予硅橡胶弹性体理想的特性。一方面,硅弹性体提供了具有高链流动性的支架,从而促进了室温下配位键的重组。另一方面,配位键起到了动态键合的作用,在温和条件下具有高度的动态可逆性,从而使材料在室温下实现自修复。此外,配位结构本身具有响应特性,可以赋予硅橡胶广泛的功能,如能量存储和转换、气体/离子传感、光学和(光)催化。钴(II)可以与 1,2,4-三唑或三唑衍生物配位,形成八面体和四面体两种钴(II)配位多面体。这两种配位多面体可以在外部刺激(如冷却或添加溶剂)下可逆转换,因此可以应用于自修复弹硅橡胶中。

Ye 等人^[23]通过原位生长和溶液浸泡工艺成功制备了一种基于 Co²⁺ 配位键的硅橡胶薄膜[Co-PDMS@ZIF-8,图 6(a)]。该膜具有自我修复性,使其能够在恶劣条件下工作,具有良好的耐用性和可回收性。Co-PDMS@ZIF-8 膜被破坏后,聚合物之间的配位键在物理作用下断裂,膜的润湿性丧失。一段时间后,聚合物之间的配位键发生重组,从而恢复薄膜的润湿性。与其他类型的自修复膜相比,该膜具有更高的适应性,自

修复过程可以在室温下快速进行。Jia 等人^[24]将钴(II)三唑配合物引入 PDMS 中制备了一种基于 Co^{2+} 配位键的硅橡胶弹性体(Co-TIA-PDMS):首先通过双(3-氨基丙基)封端的 PDMS 和 5-(4H-1,2,4-三唑-4-基)间苯二甲酰二氯交联制备了含三唑的 PDMS 聚合物[TIA-PDMS,图 6(b)],然后通过 TIA-PDMS 聚合物和氯化钴之间的取代反应形成钴(II)配位网络。当浸入水或甲醇中时, $\text{Co}(\text{II})$ 的配位数从 4 变为 6,弹性体的颜色从蓝色变为浅粉色。在断裂面浸入甲醇溶剂进行处理,由于在溶剂诱导变色过程中 Co^{2+} -N 配位键的重新配置,所以受损弹性体可以在室温下实现自修复。Liu 等人^[25]首先通过硅氧烷共聚和席夫碱反应合成了一种吡啶侧基的 PDMS,然后引入 Co^{2+} 的制备了一种硅弹性体[Py-PDMS-Co,图 6(c)]。与传统的主链配体杂化 PDMS 相比,吡啶侧基配体杂化的 PDMS 具有高链迁移率且配体数量可调。得益于动态配位作用,Py-PDMS-Co 弹性体在室温下修复 24 h,修复效率达到 91%。随着 Co^{2+} 含量的增加,配位键的强度增强,弹性体链的运动性下降,造成了修复效率的降低,但 Py-PDMS-Co 弹性体仍能在室温下修复。

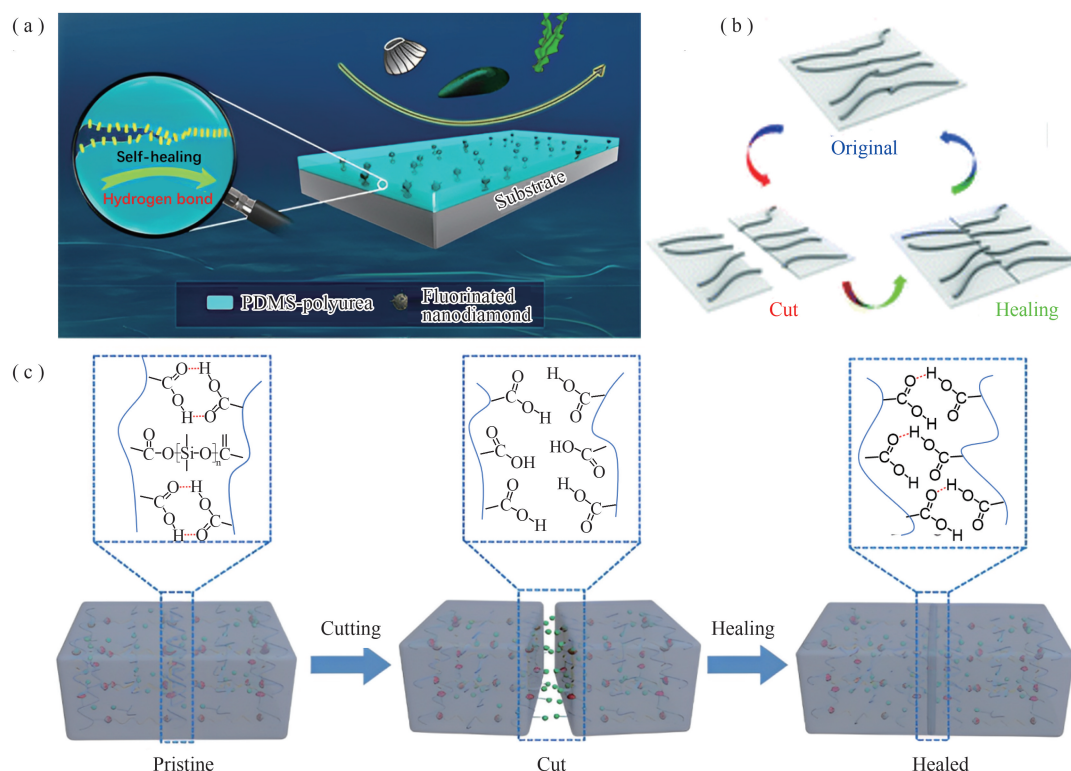


图 5 (a) PDMS-Pua^[20]; (b) PDMS-MPI-HDI^[21]; (c) PAA-PDMS^[22]弹性体的自修复过程示意图

Fig. 5 Schematic illustrations of the self-healing process of (a) PDMS-Pua^[20]; (b) PDMS-MPI-HDI^[21] and (c) PAA-PDMS^[22] elastomers

由于金属-配体相互作用太强,以此为基础的硅橡胶弹性体的延展性和自修复性能略差,将强配位键和弱氢键相结合可以同时提高硅橡胶的力学强度和自修复能力。

Wu 等人^[26]首先通过双(3-氨基丙基)封端的 PDMS 和 2,4'-甲苯二异氰酸酯之间的一锅缩聚反应合成了一种前驱体,然后与无色的 $\text{Al}(\text{III})$ 离子配位,从而制备了一种透明的自修复硅橡胶[PDMS-TDI-Al,图 7(a)]。聚合物网络中较强的三重铝配位键和较弱的四重氢键可以调节弹性体的机械性能和自修复性能。四重氢键不仅能够在断裂后快速重新生成,而且能够作为弱动态键耗散应变能,赋予弹性体优异的自修复能力和高拉伸性;而三重铝配位键作为强动态键有利于形成坚韧的分子网络,使 PDMS-TDI-Al 弹性体的鲁棒性和弹性显著提高。在两种动态键的协同作用下,PDMS-TDI-Al 弹性体具有 2.6 MPa 的高拉伸强度、14.7 MJ/m³ 的优异韧性、1 700% 的高拉伸性和 90% 的高自修复性能(修复 36 h)。Wang 等人^[27]将不同的金属离子(M^{n+} ,如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等)引入羧酸(COOH)官能化的 PDMS 和含脲 PDMS 中构建了基于配位键和氢键相互作用的双交联网络自修复硅橡胶[PDMS-U/PDMS-C_x/Mⁿ⁺,图 7(b)]。PDMS-U/PDMS-C_{0.3}/Zn²⁺ 弹性体的综合性能最好,其拉伸强度、断裂应变和韧性分别高达 4.0 MPa、776% 和

16.0 MJ/m^3 , 在室温下修复 8 h 自修复效率可达 98%。这是因为尿素/ Zn^{2+} 和 $\text{COO}^-/\text{Zn}^{2+}$ 配位相互作用和氢键构建了较强的交联网络, 使弹性体具有高机械强度; 当弹性体断裂时, 这些相互作用都是可逆的, 因此损伤可以快速修复以恢复应变, 这使得弹性体具有优异的韧性和自修复能力。

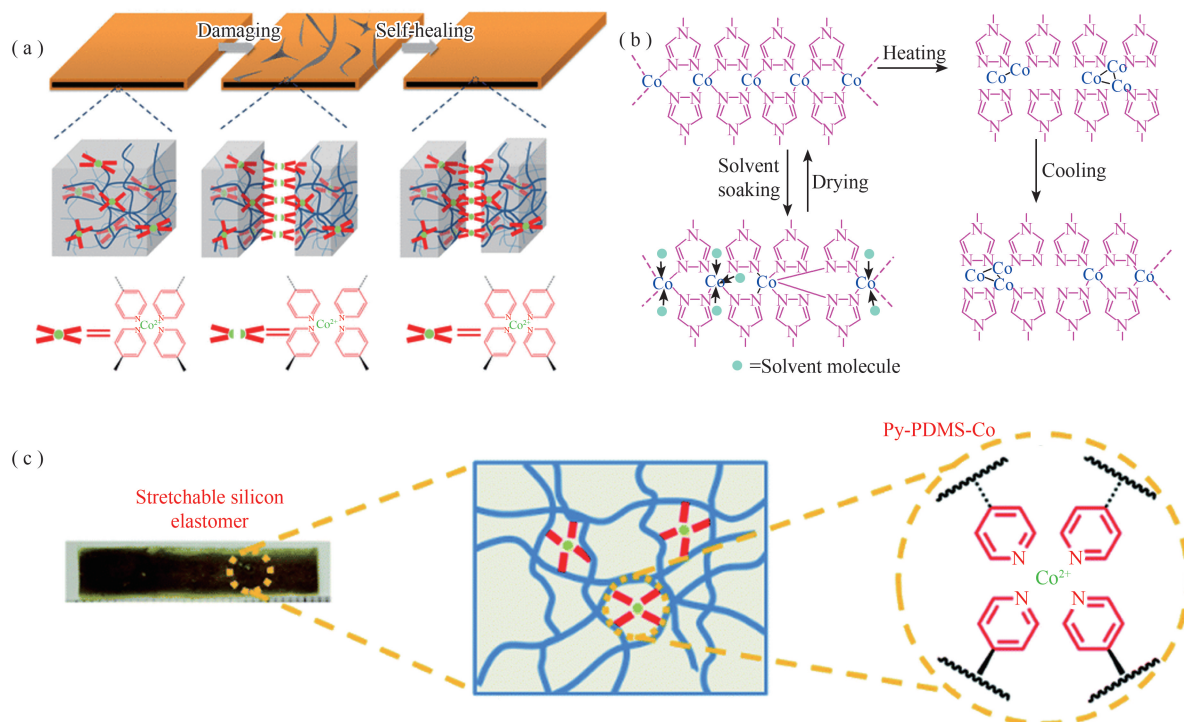


图 6 (a) Co-PDMS@ZIF-8 弹性体^[23] 和 (b) Co-TIA-PDMS 弹性体^[24] 的合成; (c) Py-PDMS-Co-Si 弹性体的结构^[25]

Fig. 6 Self-healing mechanism of (a) Co-PDMS@ZIF-8 elastomer^[23] and (b) Co-TIA-PDMS elastomer^[24];

(c) Structure of Py-PDMS-Co silicon elastomer^[25]

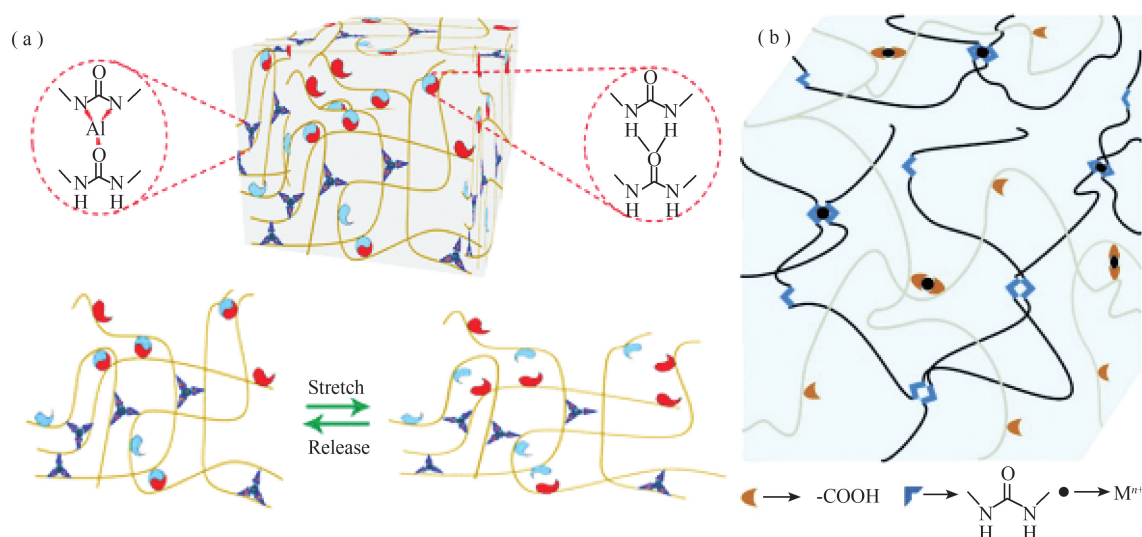


图 7 (a) PDMS-TDI-Al 弹性体中的配位键和氢键^[26]; (b) PDMS-U/PDMS-C_x/Mⁿ⁺ 的结构^[27]

Fig. 7 (a) The coordination bonds and the hydrogen bonds of PDMS-TDI-Al elastomer^[26];

(b) structure of PDMS-U/PDMS-C_x/Mⁿ⁺^[27]

2.1.2 动态共价网络。相比非共价键, 共价键键能更高、结合更稳定, 所以一般情况下共价交联网络在室温下较难发生可逆断裂和重组。但亚胺键稳定性相对较差, 键离解能 147 kcal/mol , 可在温和条件下由氨基和醛基反应制备, 并且在无外部刺激下具有自修复和再加工动态特性。因此, 基于可逆亚胺键的自修复硅橡胶

越来越受到关注。

Chang 等人^[28]以氨基封端 PDMS 和 1,3,5-三甲酰基苯(TFB)为原料制备了一种基于亚胺键的室温自修复硅橡胶[SSH-PDMS,图 8(a)]。SSH-PDMS 弹性体在整个可见光区域具有超过 90%的高透光率。在动态亚胺键的作用下,断裂的 SSH-PDMS 在室温下自修复 2 h 裂纹后消失。修复后的 SSH-PDMS 弹性体可以拉伸至 2 500%,具有很高的自修复效率(96%)。Chen 等人^[29]采用可逆亚胺键作为自修复点,多壁碳纳米管(MWCNT)作为增强材料,制备了一种自修复 PDMS/MWCNT 弹性体[图 8(b)]。PDMS 的氨基和氨基修饰的 MWCNT 与 TFB 的醛反应形成具有自修复能力的动态共价亚胺键。同时,TFB 作为交联剂固化 PDMS 聚合物。氨基改性的 MWCNT 增加了共价键合网络的交联度,并作为有效的增强材料,提高弹性体的机械性能。PDMS/MWCNT 弹性体受损后,PDMS 或氨基修饰的 MWCNT 中的氨基与 TFB 中的醛发生交换反应,迅速形成新的亚胺键,使弹性体在室温下具有优异的自修复能力(1 h 内修复效率 94.3%)。Wang 等人^[30]通过氨基改性的 PDMS 和 1,4-二甲酰基苯之间的席夫碱反应成功制备了基于亚胺基团的透明可修复硅橡胶弹性体[HPDMS,图 8(c)]。HPDMS 弹性体在整个可见光区域具有较理想的透光率(超过 80%)。当断裂的弹性体接触在一起时,游离的氨基和醛基再次通过席夫碱反应结合生成可逆亚胺键,从而修复 HPDMS 弹性体。当 HPDMS 弹性体在室温下修复 5 min 时,强度和伸长率分别可恢复 42.6%和 47%;修复 1 h 时,伸长率达到 67.33%,拉伸强度达到 38.68 kPa,几乎达到原始水平。

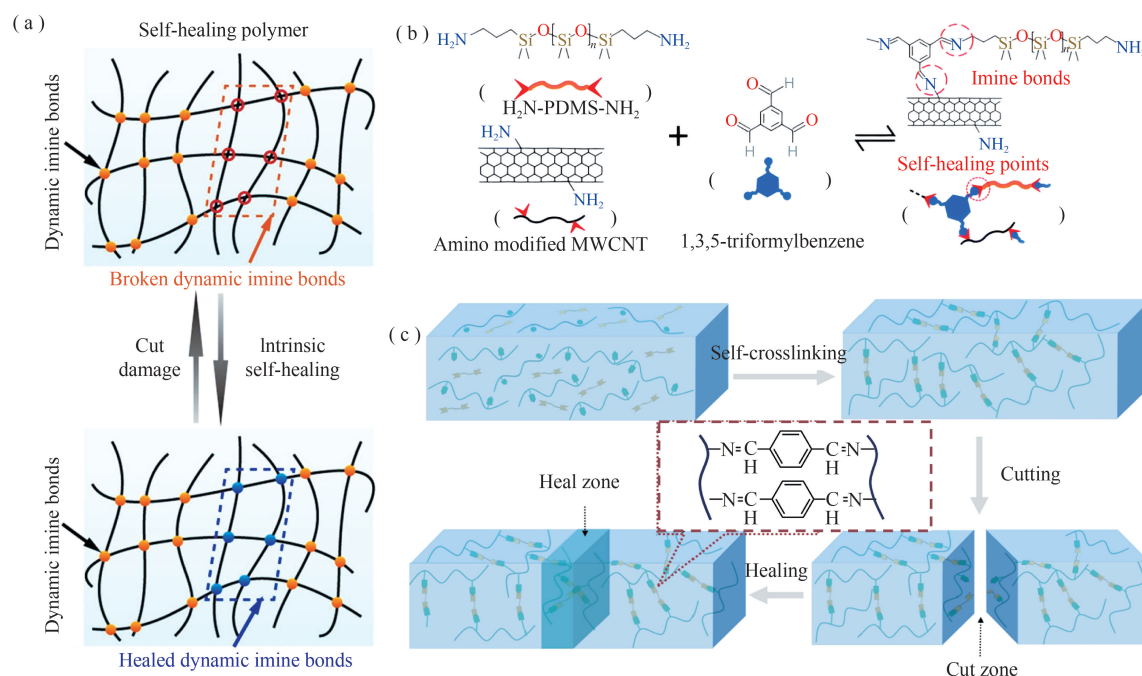


图 8 (a) SSH-PDMS 弹性体通过亚胺键自修复示意图^[28]; (b) PDMS/MWCNT 弹性体的结构^[29];
(c) HPDMS 合成和自修复过程的示意图^[30]

Fig. 8 (a) Self-healing via dynamic imine bonds in the SSH-PDMS^[28]; (b) structure of PDMS/MWCNT elastomer^[29];
(c) schematic illustration of the HPDMS synthesis and the self-healing process^[30]

2.1.3 动态共价-非共价杂化网络。动态共价键和动态非共价键具有不同的强度和动态特性,在弹性体网络中可以形成软硬段区域。通过结合不同类型的动态键构建动态共价-非共价杂化交联网络可以使硅橡胶网络具有多种动态特性,有利于提高其在室温下的自修复能力。

Wang 等人^[31]将具有邻苯二酚结构的原儿茶酸(DHBA)、具有二硫键的 3,3'-二硫代二丙酸(DTPA)和锌离子引入氨基改性的 PDMS 制备了一种超分子网络硅橡胶[SS-PDMS-DH,图 9(a)]。DTPA 为弹性体引入动态二硫键,锌离子则与 DHBA 形成配位键。DHBA 的苯环赋予了网络一定的刚性可以作为硬段;而 DTPA 可以作为软段,有效地耗散了外力带来的能量。通过改变软段和硬段的比例,可以很容易地调控 SS-PDMS-DH 弹性体的机械性能。动态二硫键和多重可逆金属配位键的协同修复机制使 SS-PDMS-DH 弹性

体在室温下修复 24 h 具有 91.1% 的高效自修复性能。Lin 等人^[32]采用弱二硫键和强配位键相结合的双交联策略设计了一种透明和坚韧的室温自修复硅橡胶[Al-ss, 图 9(b)]。首先,通过氨基和羧基之间的一锅缩合合成了 DH-ss 聚合物。其次,DH-ss 聚合物与 Al^{3+} 交联获得透明的 Al-ss 弹性体。Al-ss 弹性体具有较高的拉伸应力(1.4 MPa)、拉伸性(2 006%)、韧性(14.7 MJ/m³),断裂的弹性体在室温下修复 48 h 后,修复效率达到 97%。Al-ss 弹性体优异的性能归功于配位键和二硫键的协同作用。在双交联网络中,二硫键作为软段,可提高拉伸性和自修复能力; Al^{3+} -邻苯二酚配位键作为硬段,可以赋予弹性体高强度和弹性。当断裂的 Al-ss 弹性体相互接触时,动态配位和二硫键可以促使分子网络有效重建。二硫键复分解的键能相对较低,确保了 Al-ss 弹性体在室温下可以修复,在自修复过程中起主导作用。二硫键和配位键的比例会影响自修复效率,二硫键的增加有利于链段的运动,可以加快键交换速度;而配位键会增强分子网络的刚性,阻碍了受损分子链的迁移和重组。

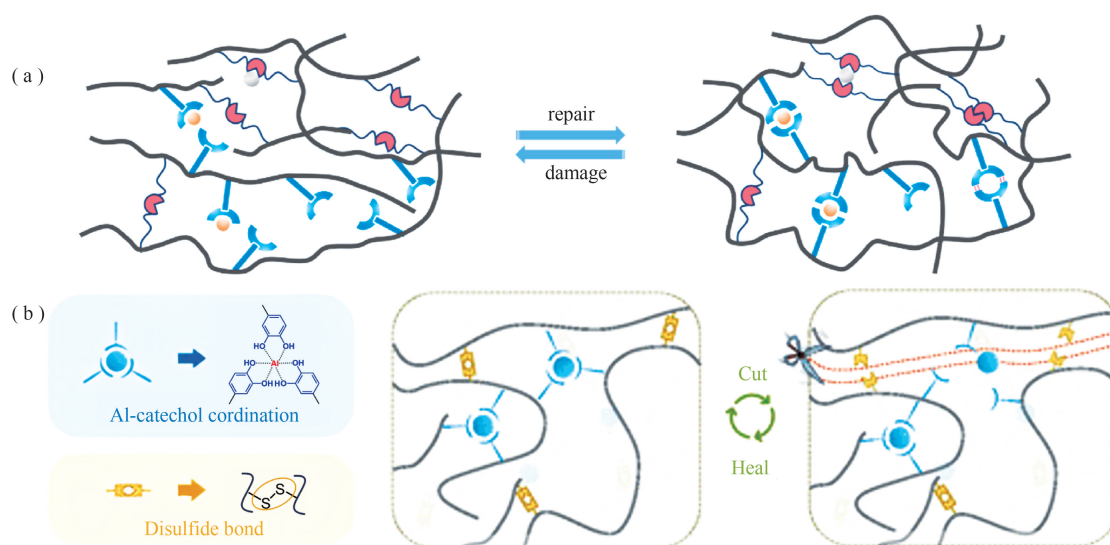


图 9 (a) SS-PDMS-DH 弹性体^[31]和(b) Al-ss 弹性体^[32]的自修复机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of self-healing mechanism of (a) SS-PDMS-DH elastomer^[31] and (b) Al-ss elastomer^[32]

2.2 热响应自修复

加热是向体系输入能量的最常见的方法之一,一些动态交联体系在断裂或解离后。热响应自修复硅橡胶的自修复过程较快和修复效率较高;通过调整加热温度和时间,可以在一定程度上控制自修复过程的速度和效率;由于只需要外部热源即可触发自修复,这种硅橡胶可以在多种不同的环境和温度条件下使用。但由于需要热刺激,热响应自修复硅橡胶的应用领域相对较窄,且加热可能会破坏弹性体的结构,使其性能发生变化。

2.2.1 动态非共价网络。在热刺激下氢键的动态可逆特性会得到提高。大多数基于氢键的自修复硅橡胶都可以通过升温来提高修复效率。一般来说,单氢键网络可以在室温下进行修复,而多重氢键交联网络则需要提高加热来实现动态解离和重组。但基于单氢键交联网络的硅橡胶的力学强度通常较低,所以通过构建多重氢键交联网络可以使硅橡胶在热刺激下具有更高的力学强度和自修复性能。

Wu 等人^[33]以羟基封端的 PDMS 作为软链段、IPDI 和己二酸二酰肼作为硬链段以及三乙醇胺(TEA)作为交联剂制备了一系列具有高拉伸性能的热固性自修复有机硅弹性体[PDMS₁-AD_x, 图 10(a)]。弹性体的平均断裂伸长率为 1 145%,最大应变为 4.1 MPa。由于 Si-O 链的高柔性以及生成的动态 ASC 基团提供的丰富氢键供体和受体,PDMS₁-AD_x 弹性体具有良好的自修复能力。高温可以加速有机硅链段的流动性并使氢键重新生成,进而实现交联网络的修复,8 h 后,修复效率达到 90% 以上。此外,弹性体可以在 ASC 基团的协同动力学效应下通过溶剂和热压回收,并且即使在 10 次溶解回收后,弹性体还可以达到 91% 的初始机械强度和近 100% 的断裂伸长率;通过三次热压回收,仍能保持 86% 的力学性能。Yu 等人^[34]设计并制备了一种基于四重氢键的有机硅基自修复弹性体[MVSR-UPY, 图 10(b)]。首先通过烯烃复分解将 2-异氰

酸乙酯接枝到甲基乙烯基硅橡胶上,然后通过引入 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮(UPY)构建了四重氢键网络。MVSR-UPY 弹性体具有优异的力学性能,可拉伸至 2 000%。在四重氢键的作用下,MVSR-UPY 弹性体在 70 °C 下修复 12 h 后修复效率可达 92.5%以上。Zhao 等人^[35]以双(3-氨基丙基)封端的 PDMS 和 2,4-甲苯二异氰酸酯为原料制备了自修复硅橡胶防冰涂层[PDMSPU,图 10(c)]。同时还引入了交联剂 1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯来增强自修复防冰涂层的机械强度和耐久性。当 PDMSPU 涂层受损时,由于 PDMS 的链运动能力和尿素基团之间的氢键交联网络的动态可逆性,在 60 °C 下处理 10 h 后,受损区域可以重新结合并形成物理交联网络,修复效率约为 60%。

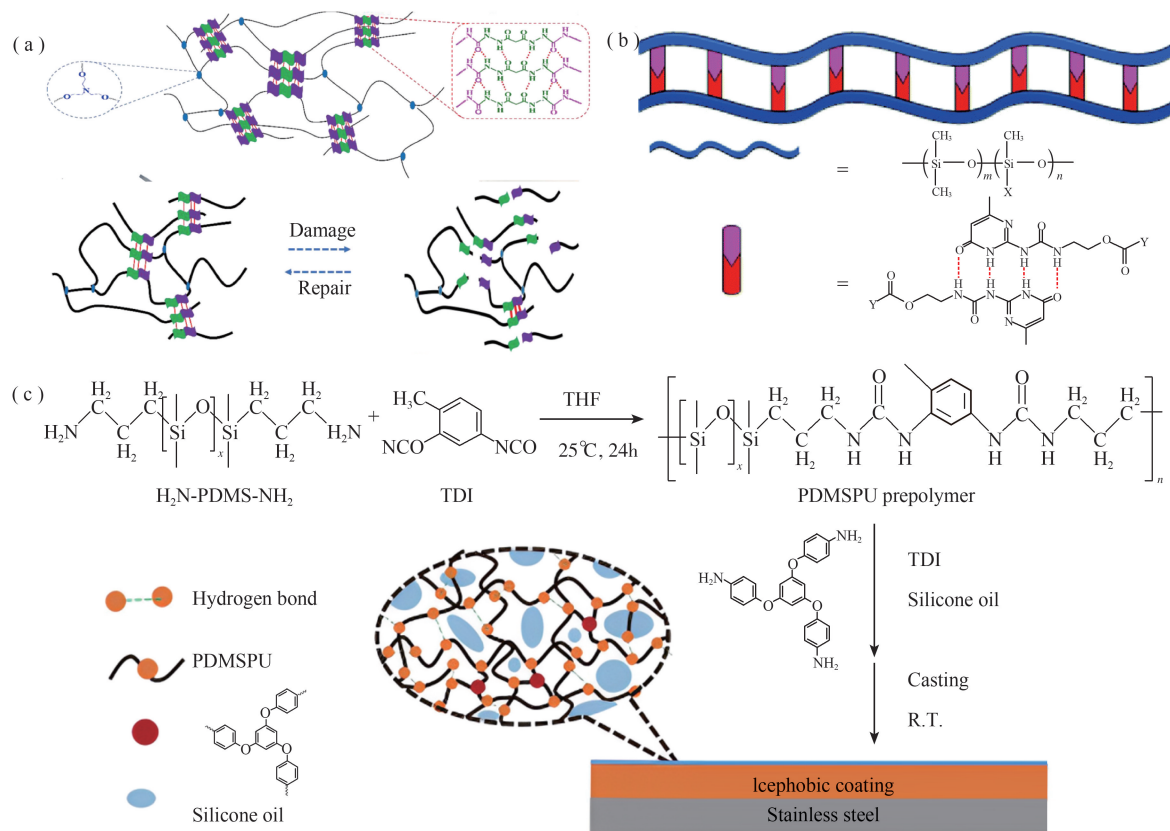


图 10 (a) PDMS₁-AD_x 弹性体中氢键的损伤和修复过程^[33]; (b) MVSR-UPY 弹性体的氢键交联结构^[34]; (c) PDMSPU 弹性体的制备过程和结构^[35]

Fig. 10 Self-healing mechanism of (a) damage and repair process involving the hydrogen bond in PDMS₁-AD_x elastomer^[33]; (b) hydrogen bonds crosslinking structure of MVSR-UPY elastomer^[34]; (c) preparation process and structure of PDMSPU elastomer^[35]

通过结合动态氢键和离子键可以进一步提高热响应自修复硅橡胶的修复效率。Huang 等人^[36]通过可逆非共价键交联端羧基聚硅氧烷和含氰基聚硅氧烷制备了自修复有机硅介电弹性体[SiR-X,图 11(a)]。PDMS-COOH 的末端羧基和 PAPMS 的侧链氨基可以形成离子键和氢键,作为两种聚硅氧烷的交联点并形成 SiR-X 网络。通过调节 PDMS 中的羧基/氨基比和氰基含量,离子键和氢键交联网络可以得到调控,这使 SiR-X 弹性体具有超高的介电常数和高效的自修复能力。高温可以促进离子键和氢键交联点的再生,这使弹性体网络具有高效的自修复性能。SiR-X 弹性体的拉伸强度、断裂伸长率和杨氏模量的自修复效率均高于 90%(100 °C 修复 3 h)。Sun 等人^[37]以羧基改性的聚甲基乙烯基硅氧烷(PMS-g-COOH)和氨基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS-NH₂)为原料制备了一种基于氢键和离子键超分子网络的自修复硅橡胶弹性体[SiR-SN,图 11(b)]。在 80 °C 时,PMS-g-COOH 多聚体中的氢键不能解离。热处理后,PDMS-NH₂ 的聚合物链在受损区域扩散并重新排列。冷却后,PMS-g-COOH 多聚体表面的 PDMS-NH₂ 和 COOH 基团之间的物理键可以重新形成,从而实现自修复。这个过程中界面处 COOH 的局部浓度未发生改变,因此氢键不会向

离子键的转化。在 80 °C 下自修复 5 h 后,拉伸强度的自修复效率达到 115%。然在 100 °C 下,PMS-g-COOH 多聚体中的氢键会发生解离,PMS-g-COOH 和 PDMS-NH₂ 的链迁移率都大大增加。在热处理时,PMS-g-COOH 和 PDMS-NH₂ 的聚合物链都可以在受损区域扩散和重新排列,导致接触面积增加。这个过程导致界面处 NH₂ 周围的 COOH 局部浓度大幅增加,从而导致离子键数量增加,从宏观角度来看,氢键转化为离子键。100 °C 下自修复后 SiR-SN 弹性体具有更高的击穿强度,可以反复承受应力并延长使用寿命。

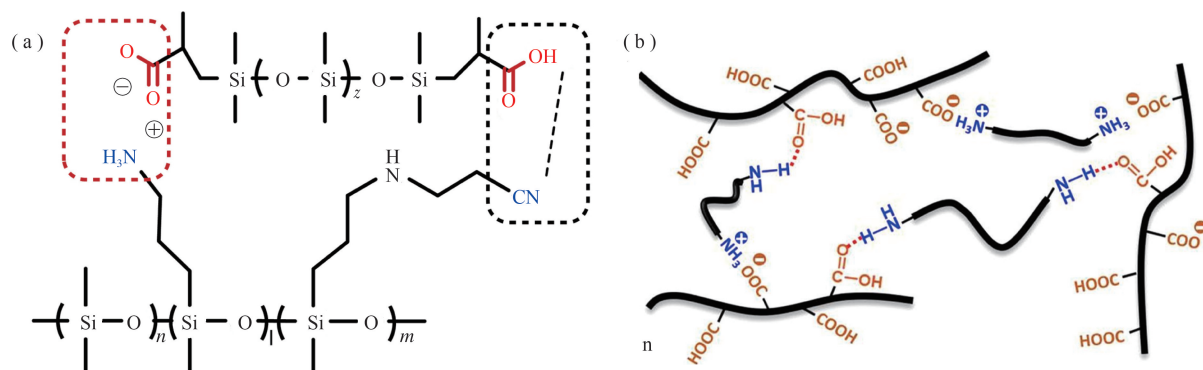


图 11 (a) SiR-X 弹性体^[36]和(b) SiR-SN 弹性体^[37]的交联网络结构

Fig. 11 Crosslinking network structure of (a) SiR-X^[36] and (b) SiR-SN^[36] elastomers

2.2.2 动态共价网络。Diels-Alder(DA)键、二硫键和酯键都是热可逆动态共价键且具有较高的强度,基于这三种动态构建共价交联网络可以提高硅橡胶的力学性能,并且能够在热刺激下实现修复。

DA 反应是热可逆反应:当 DA 加合物加热到适当温度时,发生逆 DA 反应,一旦冷却到较低温度,DA 反应发生,DA 共价键再次形成。Zhou 等人^[38]以 PDMS 为原料,基于 DA 反应制备了热可逆自修复硅橡胶弹性体(DA-PDMS,图 12(a))。弹性体的自修复功能缘于 DA 反应的可逆性。当温度达到 110 °C 时,发生逆 DA 反应,DA 键断裂,弹性体的交联度降低。两个相邻裂纹表面之间的链段开始迁移。当温度降至室温时,由于呋喃基团和马来酰亚胺基团之间的反应,再次形成新的 DA 键。第 1 个修复周期后,DA-PDMS 的应力修复效率和应变修复效率分别为 84%和 88%。即使经过三个修复周期之后,应力和应变的修复效率也分别高达 76%和 78%。Nguyen 等人^[39]基于呋喃基团和马来酰亚胺基团之间的 DA 反应,开发了一种新型热响应自修复热固性硅弹性体(DA-PDMS-PU,图 12(b))。DA-PDMS-PU 弹性体表现出玻璃温度诱导的形状记忆效应,裂纹面紧密接触时位于裂纹表面的 DA 桥能够重整。除了 DA 桥外,网络中掺入的 PDMS 片段和过量的马来酰亚胺官能团促进了动态基团的迁移和修复反应,从而提高了材料在热刺激下修复损伤的能力。在 60 °C 的中等温度下加热 4 h,DA-PDMS-PU 弹性体上的划痕修复,抗拉强度可以恢复到原来的 85%以上。

在热刺激下,二硫键的可逆性质很容易被触发,因此广泛用于构建自修复弹性体。脂肪族二硫键具有较低的离解能,尽管其通常需要外部刺激才能实现修复,但修复效率较高。Wu 等人^[40]通过二异氰酸酯和氨基封端 PDMS 形成预聚物,然后加入脂肪族二硫化物作为扩链剂,合成了二硫键功能化的自修复弹性体(PDMS-PU,图 12(c))。弹性体具有优异的热稳定性、可拉伸性和自修复能力。PDMS-PU 弹性体的修复缘于二硫键的自由基介导机制:一个二硫键的断裂将导致以硫为中心的自由基的形成,并攻击其他二硫键,所以在加热的情况下,二硫键会同时断裂和形成。二硫化物复分解随着自修复温度的升高而加速。在 120 °C 时修复 3 h,弹性体的机械强度达到 97%的最高修复效率。

酯交换反应是一个动态过程,可以应用于弹性体的自修复中,其修复效率较高,但反应需要高温激活。Ye 等人^[41]以二丙烯酸酯 PDMS、2,3-二羟丙基甲基丙烯酸酯和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)为原料,在三氮杂双环癸烯(TBD)的催化剂的作用通过硫醇-迈克尔反应合成了一种基于酯修复的自修复硅弹性体(VP-DMS,图 12(d))。酯键不仅具有自修复性和可再加工性,而且还提高了 VP-DMS 弹性体的耐久性和稳健性。加热时,TBD 会激活 β -羟基酯基团的酯交换反应,使网络发生拓扑重排进而实现自修复。在 150 °C 下加热较短的时间(15 min)VPDMS 弹性体的修复效率达到 84%。

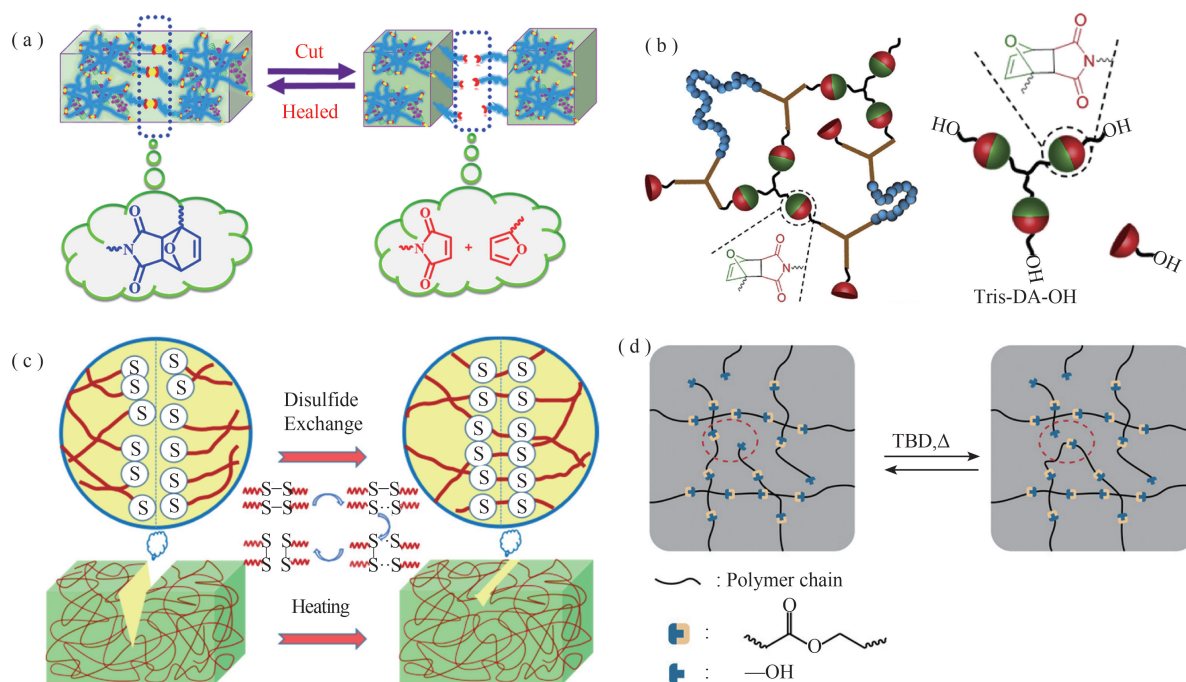


图 12 (a) DA-PDMS 弹性体的自修复机理^[38]; (b) DA-PDMS-PU 弹性体的交联网络结构^[39]; (c) PDMS-PU 弹性体的自修复机理^[40]; (d) VPDS 弹性体中基于酯交换的动态键缔合交换反应^[41]

Fig. 12 (a) Self-healing mechanism of the DA-PDMS elastomer^[38]; (b) the crosslinking network structure of DA-PDMS-PU elastomer^[39]; (c) self-healing mechanism of the PDMS-PU elastomer^[40]; (d) transesterification-based dynamic bonds' associative exchange reactions in VPDS elastomer^[41]

2.2.3 动态共价-非共价杂化网络。相较于其他热刺激自修复硅橡胶,基于多种动态可逆键协同作用的自修复硅橡胶修复时需要的温度较低和时间较短。在多重动态键合网络中相对较强的键作为“永久”键,维持网络的完整性;相对较弱的键作为“牺牲”键,在断裂和拉伸过程中的重排可以耗散能量,使材料具有自修复性能。

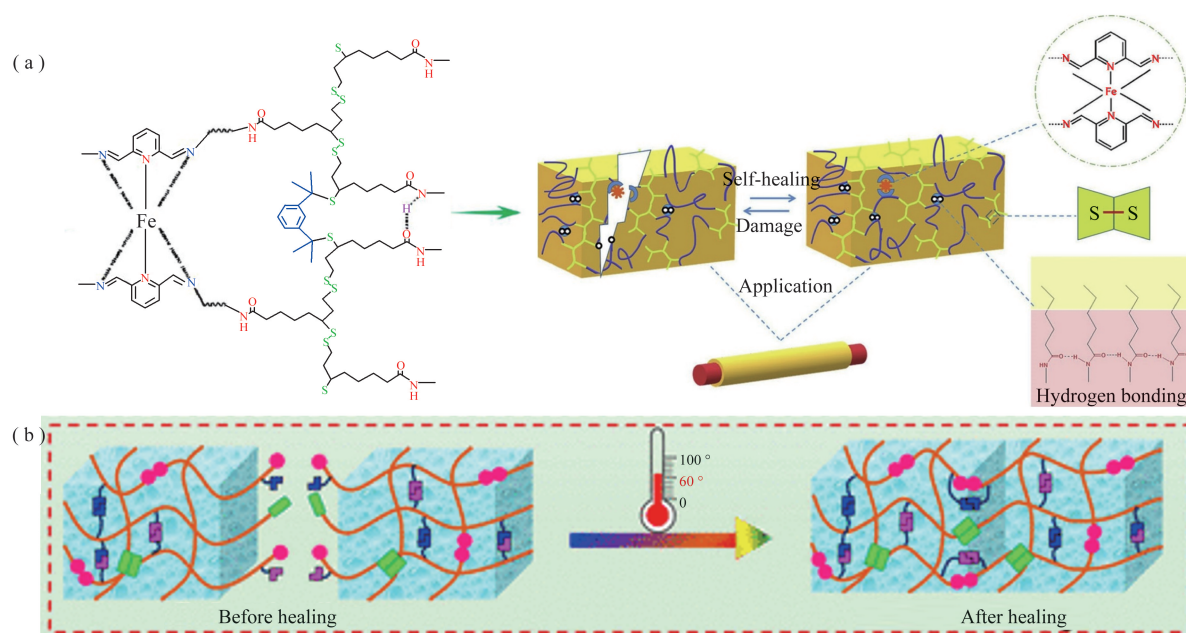


图 13 (a) TA-PDMS-Py-Fe 弹性体^[42]和(b) PDMS-IP-SS-UPy 弹性体^[43]的自修复示意图

Fig. 13 Schematic diagram of self-healing of (a) TA-PDMS-Py-Fe^[42] and (b) PDMS-IP-SS-UPy^[43] elastomers

Liu 等人^[42]将硫辛酸、2,6-吡啶二醛和氯化铁引入氨基封端的 PDMS 中制备了基于二硫键、氢键和金属-配体键三种不同化学相互作用的有机硅弹性体[TA-PDMS-Py-Fe,图 13(a)]。弹性体具有良好的拉伸性、防腐性、粘附性、热稳定性和自主自修复性。硫辛酸为可逆网络提供动态二硫键并赋予自修复特性,2,6-吡啶二醛在网络中可以作为金属配体结合位点。断裂面在受到热刺激后,氢键通过非共价相互作用形成新的弱界面。二硫键和金属-配体键加速了界面的形成并形成了强界面。在 120 °C 下修复 12 h,TA-PDMS-Py-Fe 弹性体的自修复效率可以达到 91%。但在低温下缺乏能量驱动氢键形成和二硫交换,且受损部位可用的反应位点较少,所以修复效率较低。Li 等人^[43]将 IPDI、双(2-羟乙基)二硫化物和 UPy 引入氨基封端的 PDMS 中,制备基于多重氢键和二硫键的自修复硅橡胶[PDMS-IP-SS-UPy,图 13(b)]。氢键和二硫键双效交联网络使 PDMS-IP-SS-UPy 弹性体具有高达 3 MPa 的拉伸应力和 1 100% 的断裂伸长率。在热刺激下氢键的动态解离和重建以及二硫键交换反应使聚合物网络发生重排,从而使 PDMS-IP-SS-UPy 弹性体具有优异的自修复能力,在 60 °C 下修复 4 h 自修复效率高达 92%。

2.3 光响应自修复

利用光响应可以对弹性体的受损区域进行修复,并提供在水环境和低温等恶劣条件下修复的可能性。具体来说,通过调整光的波长可以实现对具有特定基团的聚合物的修复。光响应自修复机制主要包括光交联反应,复分解反应和光热效应,其具有远程触发和精确定位等优点^[44]。但光响应自修复过程一般需要在较严格的条件下进行的,例如惰性气体或溶剂环境中,且光响应过程中产生的副产物会影响弹性体的应用。此外,如果修复过程中同时需要热和紫外光,弹性体的修复效率则较低。

偶氮及其衍生物具有出色的光响应特性,当受到紫外线刺激时,偶氮基团可以通过反式-顺式异构化将光能转化为机械响应。偶氮吡啶具有偶氮的常见特征,也具有光致异构性能。此外,吡啶基团可以与自修复聚合物中的过渡金属离子和镧离子(如铁、锌和铈)配位。因此,具有偶氮吡啶基团的弹性体可以形成金属-配体体系并在光刺激下实现自修复。Peng 等人^[45]通过缩聚反应将偶氮吡啶结构引入 PDMS 中制备了一种光响应超分子弹性体[Zn(abpy)₂-PDMS,图 14(a)]。Zn(abpy)₂-PDMS 弹性体具有高度可拉伸性(高达 735%)和高韧性(16.33 MJ/m³)。由于功能性偶氮基团和吡啶基团都可以与金属离子形成配位交联网络,所以 Zn(abpy)₂-PDMS 弹性体可以在温和温度(40 °C)和各种恶劣条件(水环境和低温)下实现三次断裂/修复循环,修复 24 h 后光修复效率约为 90%。

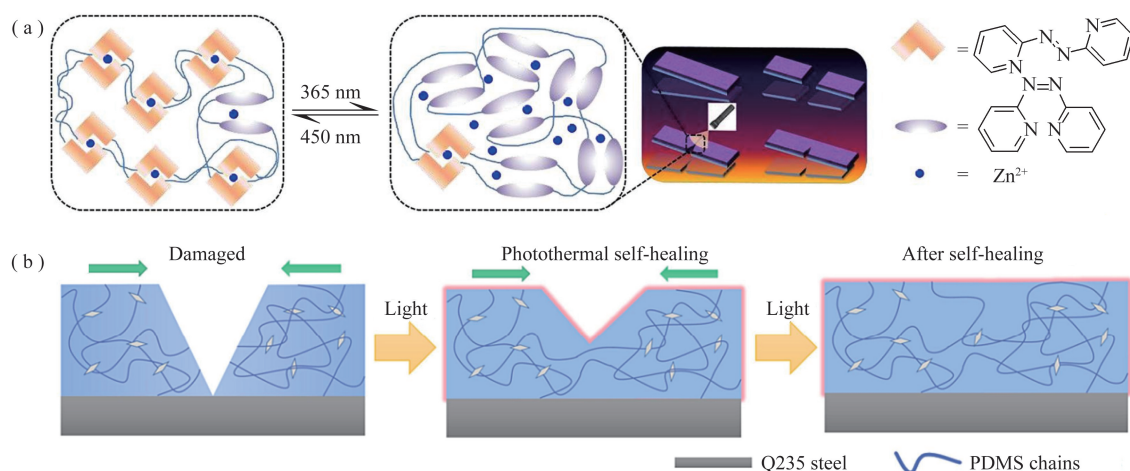


图 14 (a) Zn(abpy)₂-PDMS 弹性体光修复过程示意图^[45]; (b) TA-CN/PDMS 涂层自修复机理示意图^[46]

Fig. 14 (a) Schematic diagram of light-healing process of Zn(abpy)₂-PDMS elastomer^[45]; (b) schematic diagram of self-healing mechanism of TA-CN/PDMS coating^[46]

利用光热效应同样可以实现硅橡胶的自修复。将硅橡胶与光热材料复合,光热材料吸收光子能量后会激发电子从基态跃迁到激发态。激发态的电子具有较高的能量,会通过非辐射跃迁的方式将能量传递给硅氧键。硅氧键吸收足够的能量后,会发生断裂,形成活泼自由基。活泼自由基会迅速与附近的未饱和键或其

他自由基发生反应并重新形成交联结构,从而使硅橡胶得到修复。光热修复利用外部光源提供的能量,无需额外的化学试剂或热能,因此能源利用效率高,对环境友好。但这个过程可能需要特定波长的光源,这限制了其在某些环境中的应用。长时间的光照也可能会导致材料性能的降低。单宁酸(TA)是一种多酚,其可与Q235 碳钢等基材中存在的金属离子螯合形成稳定的 Fe-TA 有机金属络合物,从而增强光热效应。Zhang 等人^[46]利用 TA 改性的石墨氮化碳纳米片/PDMS 制备了一种光热响应自修复复合涂层[TA-CN/PDMS, 图 14(b)]。TA-CN/PDMS 复合涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 28 天后仍保持良好的耐腐蚀性,且在 300 W 氙灯的照射下可在 180 min 内实现自修复。优异的性能可归因于以下原因:(1) TA 改性的 CN 纳米片的引入可以有效增强涂层的阻隔功能,延长腐蚀性离子到达 Q235 碳钢表面的路径,增强涂层的耐腐蚀性;(2) TA-CN/PDMS 复合涂层在光热效应作用下能实现 PDMS 链的运动,实现涂层的宏观自修复。

2.4 酸碱响应自修复

酸碱变化是一种重要的刺激信号,一些官能团容易受周围介质酸碱变化而引起电离作用,从而导致材料的理化性质发生变化^[47]。利用这一效应可以构建一种在酸碱刺激下可逆解离和重建的交联网络,进而实现硅橡胶的自修复。酸碱响应自修复硅橡胶对特定酸碱值的响应使其能够应用于一些极端工作环境,但其自修复效率通常低于其他类型的自修复硅橡胶,且制备过程可能需要特殊的原料和复杂的合成工艺、生产成本较高。

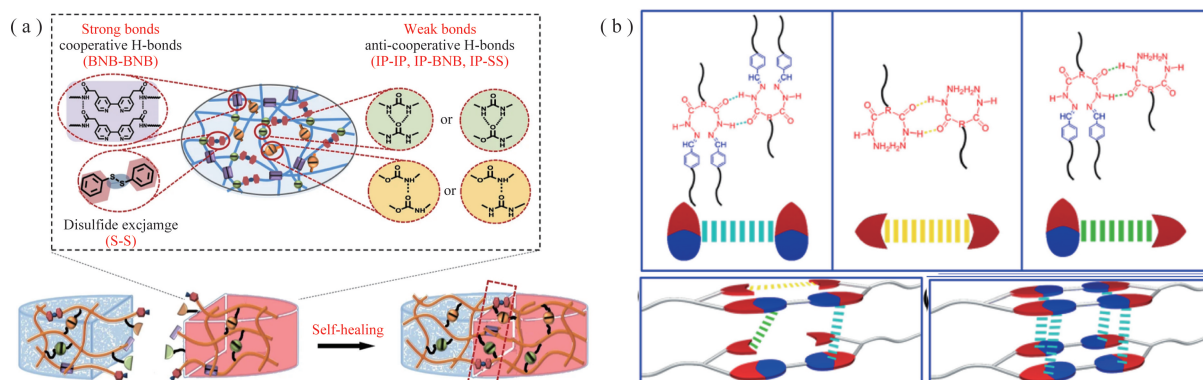


图 15 (a) PDMS-SS-IP-BNB 弹性体的动态键及自修复过程^[48]; (b) A₄-B₂ 弹性体中的三种氢键相互作用及链间氢键^[49]

Fig. 15 (a) Dynamic bonds and self-healing process in PDMS-SS-IP-BNB elastomer^[48]; (b) three kinds of hydrogen bonding interactions and interchain hydrogen bonds in A₄-B₂ elastomer^[49]

Guo 等人^[48]将 IPDI、4,4'-二硫代二苯胺(SS)和 4,4'-双羟甲基-2,2'将-联吡啶(BNB)引入羟基封端的 PDMS 中制备了基于强弱氢键和二硫键的硅橡胶弹性体[PDMS-SS-IP-BNB, 图 15(a)]。SS 为体系提供了动态二硫键, BNB 之间以协同方式形成强氢键(四重氢键),而 IPDI 则会在异佛尔酮基团的空间位阻影响下与其他 IPDI、SS 或 BNB 单元形成弱氢键(双氢键)。PDMS-SS-IP-BNB 弹性体网络中三种动态键的协同作用既形成了强交联相互作用并有效耗散能量,又提供了多种键断裂、交换和重整模式,有利于自修复的发生。PDMS-SS-IP-BNB 弹性体在强酸和强碱环境(pH = 0 或 14)修复 24 h 分别具有 88% 和 84% 的修复效率。

酰肼在温和条件下具有动态可逆性,并且这个过程会受到酸催化作用的影响。酰肼中的 C=O 和 N-H 之间很容易形成氢键,酸催化剂和加热都可以促进线性聚酰肼的交换反应,因此,基于酰肼的弹性体具有酸响应和热响应自修复能力。Zhang 等人^[49]以四酰肼封端的 PDMS(A₄)和对苯二甲醛(B₂)为原料,通过溶液浇铸法成功制备了一种基于酰肼基团的自修复硅橡胶弹性体[A₄-B₂, 图 15(b)]。得益于酰肼基团形成的三种氢键,弹性体在 25 °C 下用乙酸催化处理 24 h 后性能可得到较好地修复。修复 24 h 后样品的断裂强度恢复了 60%。当修复时间延长到 48 h,修复效率增加到 85%。

2.5 多响应自修复

通过结合多种动态键构建交联网络可以使硅橡胶对多种外界刺激产生响应,使其能在不同环境中实现自修复,扩大材料的应用场景,减少资源浪费。但实现多响应自修复通常需要较昂贵的原料和复杂的工艺,

且如何确保动态交联网络在长期使用过程中的稳定性以及实现不同响应机制之间的兼容也是需要解决的关键技术难题。

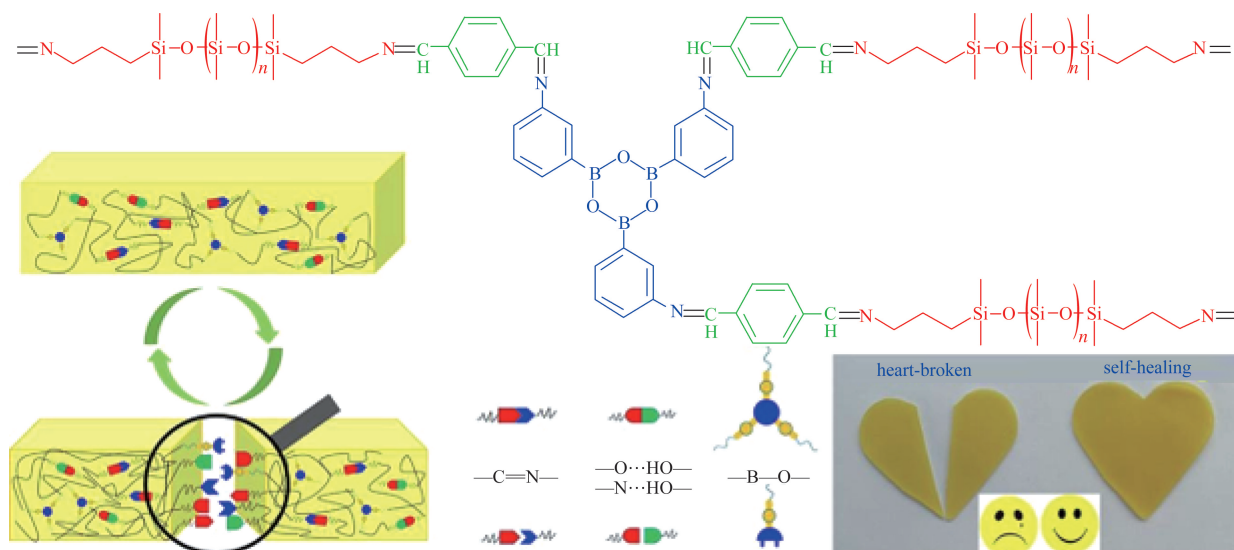
Zhang 等人^[50]以氨丙基封端 PDMS、对苯二甲醛和 3-氨基苯硼酸为原料,通过希夫碱反应和脱水反应制备了一种基于氢键、亚胺键和硼氧键三维交联网络的自修复硅橡胶(PDMS-X,图 16)。弹性体具有较好的力学性能,抗拉强度为 2.54 MPa,平均断裂伸长率为 275.3%。由于亚胺键的协同作用是硼氧键和氢键,因此 PDMS-X 弹性体可以在室温、高温或水中自修复。通过动态亚胺键,PDMS-X 弹性体可以在高温下快速自修复。在水中,硼氧键可以通过与水的相互作用实现重组。未反应的硼羟基和胺可以相互作用形成可逆氢键,室温下,亚胺键和硼氧键可以协同氢键完成自修复。PDMS-4 弹性体在 60 °C 的水中修复 6 h 的修复效率为 85.5%;在室温空气环境中修复 12 h 的修复效率为 91.6%;在 100 °C 的空气中修复 15 min 的修复效率为 95.1%。即使循环修复 10 次后,PDMS-4 弹性体的修复效率仍有 78.8%。

不同修复条件下自修复硅橡胶的修复时间和效率见表 1。

表 1 不同修复条件下硅橡胶的自修复时间和效率

Table 1 Self-healing time and efficiency of silicone rubber under different heal conditions

Self-healing conditions	Dynamic bonds	Matrix	Self-healing time	Self-healing efficiency (%)
Room temperature self-healing	Hydrogen bonds	PDMS-P _{ua}	100 s	98
		PDMS-MPI-HDI	48 h	85
	Coordinate bonds	Co-PDMS@ZIF-8	—	99.9
		Py-PDMS-Co	24 h	91
	Hydrogen and coordinate bonds	PDMS-TDI-Al	36 h	90
		PDMS-U/PDMS-C _{0.3} /Zn ²⁺	8 h	98
	Imine bonds	SSH-PDMS	2 h	96
		PDMS/MWCNT	1 h	94.3
	Disulfide and coordinate bonds	HPDMS	1 h	67.33
		SS-PDMS-DH	24 h	91.1
		Al-ss	48 h	97
Thermal responsive self-healing	Hydrogen bonds	PDMS ₁ -AD _x	8 h	90
		MVSR-UPY	12 h	92.5
	Hydrogen and ionic bonds	PDMSPU	10 h	60
		SiR-X	3 h	90
	DA bonds	PMS-g-COOH	5 h	115
		DA-PDMS	—	88
	Disulfide bonds	DA-PDMS-PU	4 h	85
		PDMS-PU	3 h	97
	Transesterification	VPDMS	15 min	84
		TA-PDMS-Py-Fe	12 h	91
	Disulfide, hydrogen and	PDMS-IP-SS-UPy	4 h	92
	Photo-responsive self-healing	Coordinate bonds	Zn(abpy) ₂ -PDMS	24 h
TA-CN/PDMS			3 h	-
Acid and alkali responsive self-healing	Hydrogen and disulfide bonds	PDMS-SS-IP-BNB	pH = 0 heal for 24 h	88
			pH = 14 heal for 24 h	84
	Hydrogen bonds	A ₄ -B ₂	48 h	85
Multi-responsive self-healing	Hydrogen, imine and boron oxygen bonds	PDMS-X	6 h in water	85.5
			12 h in air at RT	91.6
			15 min in air at 100 °C	95.1

图 16 PDMS-X 弹性体的结构及自修复示意图^[50]Fig. 16 Schematic diagram of the structure and self-healing of PDMS-X elastomers^[50]

3 结论与展望

与传统硅橡胶相比,自修复硅橡胶可以在材料受到损伤后对材料进行修复,显著延长其使用寿命,因此具有很高的使用价值和经济效益。根据自修复硅橡胶修复时所需的不同条件,可将其分为室温自修复硅橡胶、热响应自修复硅橡胶、光响应自修复硅橡胶和酸碱响应自修复硅橡胶。

(1) 室温自修复硅橡胶修复过程具有简单方便、条件温和和经济环保等优点,但其机械强度相对较低。通过氢键和其他动态可逆键构建多重交联网络可以在保证修复效率的前提下大大提高硅橡胶的机械强度。大部分室温自修复硅橡胶都可以通过升温来提高修复效率。室温自修复硅橡胶可以用于涂料和防水材料等领域,减少材料维护的频率和成本,延长使用寿命。其次,它还可以用于制造汽车和轮船的门窗密封条和其他关键部件,保持门窗的气密性和水密性。

(2) 热响应自修复硅橡胶修复效率高,但加热过程中会使材料的结构遭到破坏,可能会使材料的性能发生变化。与基于二硫键、DA 键和氢键等单一动态可逆键的硅橡胶相比,基于多种动态可逆键协同作用的自修复硅橡胶修复时所需温度更低和时间更短。热响应自修复硅橡胶可以用于制造航空航天仪器和设备的密封和绝缘材料。这些仪器和设备在工作过程中会产生强烈的震动和温度变化,有利于自修复的进行。同时,它还可以防止水分和灰尘等杂质侵入仪器和设备内部,进一步提高仪器和设备的可靠性和使用寿命。

(3) 光响应自修复可以远程触发并实现定点修复,但光刺激自修复过程也会受到光敏分子异构化转变与相互作用的限制。偶氮及其衍生物是最常见的光响应基团之一,部分配位键在光刺激下也具有较高的活性,将这些动态键引入硅橡胶网络中可以使其具有光响应自修复能力。通过控制光的波长、强度和光照时间可以在一定程度上提高光响应自修复硅橡胶的修复效率。航天器在工作环境中会受到大量的辐照而导致设备损坏,硅橡胶由于其优异的耐辐射性能可以作为其防护涂层,将光响应动态网络引入硅橡胶涂层,可以使涂层破损处在光刺激下主动,降低基材损耗和维护成本,提高使用寿命。光响应自修复硅橡胶还可以用于制造太阳能电池板的封装材料。太阳能电池板需要具备良好的透光性和防水性,同时还要能够抵抗恶劣的环境。光响应自修复硅橡胶可以提供必要的保护,同时保持良好的透光性,提高太阳能电池板的发电效率。

(4) 酸碱响应自修复对化学键要求严格,目前只有少量动态可逆键可以实现酸碱响应自修复,并且修复速度相对较慢。酸碱响应自修复硅橡胶在化学工业、电子行业和海洋工程等领域具有广阔的应用前景。存储酸、碱等腐蚀性液体的储罐和输送腐蚀性化学品的管道和阀门可以采用这种硅橡胶作为内衬材料,以减缓腐蚀,显著提高设备的耐用性和可靠性。在电池的封装材料中,酸碱响应自修复硅橡胶可以防止电池酸液的泄漏,提高电池的安全性。酸碱响应自修复硅橡胶还可以用于海洋设施的建设和维护中,抵抗海水的腐蚀,

保护结构的完整性。

(5) 通过结合多种不同的动态可逆键可以使硅橡胶在多种响应下实现自修复,既能提高硅橡胶的自修复效率,又可以扩大其应用场景。多响应自修复硅橡胶在发动机部件、变速箱、刹车系统、车辆内饰、电子设备和电路板的封装材料以及人工器官和组织工程的支架材料等领域有十分显著的应用潜力。

虽然目前关于自修复硅橡胶的研究已经取得相当大的进展,但还有许多问题亟需解决。首先,自修复硅橡胶只能在一些特定的条件(光、热、酸碱刺激等)刺激下才能完成自修复,且一些自修复硅橡胶需要较高的外界能量输入才能实现修复,因此其适用性较小,不能满足硅橡胶在多种条件下的使用需求。其次,一些自修复硅橡胶修复效率较低;而修复效率高的自修复硅橡胶在修复后,材料性能与原始性能相比还有一些差距,在使用一段时间后,终会因为修复效率的限制导致材料性能不可避免地下降。此外,目前的自修复硅橡胶在修复时需要断裂面较平整且紧密接触,但在实际应用中,硅橡胶往往是不规则断裂的,因此修复过程较难;且在实际使用中,硅橡胶所处环境中的外界刺激条件(如光、热等)并不是均匀分布的,因此无法实现硅橡胶在分子层面的均匀修复。

参 考 文 献

- [1] LI B, CHEN S, ZHANG J. Synthesis and characterization of vinyl-terminated copolysiloxanes containing 3,3,3-trifluoropropyl groups[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(9): 2366-2376.
- [2] MARQUES E, MAGALHAES D, SILVA L. Experimental study of silicone-epoxy dual adhesive joints for high temperature aerospace applications[J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2011, 42(5): 471-477.
- [3] REY T, CHAGNON G, CAM J, et al. Influence of the temperature on the mechanical behaviour of filled and unfilled silicone rubbers[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(3): 492-501.
- [4] WANG S, HOU M, Ma K, et al. Research on the influence of extremely cold environment on the performance of silicone rubber and fluorinated silicone rubber[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1898.
- [5] ZHANG L, GENG H, YANG S, et al. Study on damage effects of methyl silicone rubber induced by proton radiation[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 2004, 41(3): 381-383.
- [6] HU H, JIA Z, WANG X. Aging mechanism of silicone rubber under thermal-tensile coupling effect[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2022, 29(1): 185-192.
- [7] BI M, DENG R, JIANG T, et al. Study on corona aging characteristics of silicone rubber material under different environmental conditions[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2022, 29(2): 534-542.
- [8] HUANG H, LIANG T, LI B, et al. Effect of acidic-fog on performances of HTV silicone rubber with AC energized[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 132: 105880.
- [9] 张文会. 紫外线 B(UV-B)辐射增强对水稻影响的研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2010, 23(4): 86-90.
- [10] KIM D, CHO Y, CHOI J, et al. Low-temperature self-healing of a microcapsule-type protective coating[J]. *Materials*, 2017, 10(9): 1079.
- [11] CHEN G, WEN S, YUE Z. Design of robust self-healing silicone elastomers based on multiple H-bonding and dynamic covalent bond[J]. *Langmuir*, 2022, 38(3): 1194-1203.
- [12] 徐杰, 李英兰, 张怀珍, 等. 刺激响应型纳米载体的设计和研究进展[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(1): 102-110.
- [13] HUGHES T, SIMON G P, SAITO K. Light-healable epoxy polymer networks via anthracene dimer scission of diamine crosslinker[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(21): 19429-19443.
- [14] YE G, SONG Z, YU T, et al. Dynamic Ag-N bond enhanced stretchable conductor for transparent and self-healing electronic skin[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(1): 1486-1494.
- [15] WU T, CHEN B. 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.
- [16] JANNATUN N, TARAQI-A-KAMAL A, REHMAN R, et al. A facile cross-linking approach to fabricate durable and self-healing superhydrophobic coatings of SiO₂-PVA@PDMS on cotton textile[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 134: 109836.
- [17] MA W, YANG X, HE Y, et al. A self-healing polydimethylsiloxane elastomer with high strength and high modulus[J]. *Polymer*, 2023, 282: 126164.
- [18] HU P, XIE Q, MA C, et al. Fouling resistant silicone coating with self-healing induced by metal coordination[J]. *Chemical Engineering*

- Journal, 2021, 406: 126870.
- [19] LIU Z, XIAO D, LIU G, et al. Self-healing and reprocessing of transparent UV-cured polysiloxane elastomer[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106450.
- [20] XIE Q, LIU C, LIN X, et al. Nanodiamond reinforced poly(dimethylsiloxane)-based polyurea with self-healing ability for fouling release coating[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(8): 3181-3188.
- [21] SUN F, XU J, LIU T, et al. An autonomously ultrafast self-healing, highly colourless, tear-resistant and compliant elastomer tailored for transparent electromagnetic interference shielding films integrated in flexible and optical electronics[J]. Materials Horizons, 2021, 8(12): 3356-3367.
- [22] YAO Y, TAI H, WANG D, et al. One-pot preparation and applications of self-healing, self-adhesive PAA-PDMS elastomers[J]. Journal of Semiconductors, 2019, 40(11): 106-114.
- [23] YE H, CHEN D, LI N, et al. Durable and robust self-healing superhydrophobic co-PDMS@ZIF-8-coated MWCNT films for extremely efficient emulsion separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(41): 38313-38320.
- [24] JIA X Y, MEI J F, LAI J C, et al. A self-healing PDMS polymer with solvatochromic properties[J]. Chemical Communications, 2015, 51(43): 8928-8930.
- [25] LIU L, LIANG S, HUANG Y, et al. A stretchable polysiloxane elastomer with self-healing capacity at room temperature and solvatochromic properties[J]. Chemical Communications, 2017, 53(89): 12088-12091.
- [26] WU X, WANG J, HUANG J, 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.
- [27] WANG W, WANG W, WANG F, et al. Tough and body-temperature self-healing polysiloxane elastomers through building a double physical crosslinking network via competing non-covalent interactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(43): 23375-23383.
- [28] CHANG Y, SUN J, DONG L, et al. Self-powered multi-color display based on stretchable self-healing alternating current electroluminescent devices[J]. Nano Energy, 2022, 95: 107061.
- [29] CHEN X, SUN P, TIAN H, et al. Self-healing and stretchable conductor based on embedded liquid metal patterns within imprintable dynamic covalent elastomer[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(3): 1039-1047.
- [30] WANG P, YANG L, DAI B, et al. A self-healing transparent polydimethylsiloxane elastomer based on imine bonds[J]. European Polymer Journal, 2020, 123: 109382.
- [31] WANG Z, LIU Y, ZHANG D, et al. Mussel-inspired self-healing PDMS/AgNPs conductive elastomer with tunable mechanical properties and efficient antibacterial performances for wearable sensor[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224: 109213.
- [32] LIN C, LIANG C, LI J, et al. Transparent, tough, and self-healable elastomer based on dynamic dual cross-linking of coordination and disulfide bonds[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(8): 4516-4524.
- [33] WU Y, JIAO Y, RONG Z, et al. Reprocessable thermoset organosilicon elastomer with good self-healable and high stretchable properties for flexible electronic devices[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 204: 110110.
- [34] YU T, SHAN Y, LI Z, et al. Application of a super-stretched self-healing elastomer based on methyl vinyl silicone rubber for wearable electronic sensors[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(42): 6145-6153.
- [35] ZHAO X, PENG J, GAO S, et al. Self-healing anti-icing coatings prepared from PDMS polyurea[J]. Science China Technological Sciences, 2021, 64(7): 1535-1543.
- [36] HUANG B, YU Y, ZHAO Y, et al. Efficient self-repairing high permittivity cyanosilicone dielectric elastomers[J]. Polymer, 2023, 280: 126047.
- [37] SUN H, LIU X, LIU S, 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.
- [38] ZHOU M, YAN Q, FU Q, et al. Self-healable ZnO@multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/DA-PDMS nanocomposite via Diels-Alder chemistry as microwave absorber: a novel multifunctional material[J]. Carbon, 2020, 169: 235-247.
- [39] NGUYEN L T, PHAM H Q, THI PHUNG D T, et al. Macromolecular design of a reversibly crosslinked shape-memory material with thermo-healability[J]. Polymer, 2020, 188: 122144.
- [40] WU X, LI J, 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.
- [41] YE C, LI W, VOET V S D, et al. Flexible vitrimers for self-healable triboelectric nanogenerators[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(8): 1.

- Chemistry Communications, 2021, 133: 108870.
- [16] WANG F, SHU Y-B, BU X, et al. Zeolitic boron imidazolate frameworks with 4-connected octahedral metal centers[J]. Chemistry A European Journal, 2012, 18(38): 11876-11879.
- [17] LIU J, MUKHERJEE S, WANG F, et al. Homochiral metal-organic frameworks for enantioseparation[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(9): 5706-5745.
- [18] WANG M, WANG X, CHEN M, et al. A water-stable tetranuclear Cd(II) bicyclic complex used for the picric acid detection[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2021, 40(11): 1461-1468.
- [19] GUO F. Synthesis, crystal structure and catalytic properties of a novel Ni(II) MOF with a rare $[3+3+3]$ nine fold interpenetrated network[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2020, 39(8): 1489-1495.
- [20] YAGHI O M. Reticular chemistry in all dimensions[J]. ACS Central Science, 2019, 5(8): 1295-1300.
- [21] RUBIO-MARTINEZ M, AVCI-CAMUR C, THORNTON A W, et al. New synthetic routes towards MOF production at scale[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3453-3480.
- [22] LI Y, YU J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(12): 1156-1174.
- [23] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL[J]. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 2015, 71: 3-8.
- [24] DOLOMANOV O V, BOURHIS L J, GILDEA R J, et al. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program[J]. Journal of Applied Crystallography, 2009, 42(2): 339-341.
- [25] LI W J, LIU J, SUN Z H, et al. Integration of metal-organic frameworks into an electrochemical dielectric thin film for electronic applications[J]. Nature Communications, 2016, 7: 11830.
- [26] ZHANG L, YANG W, WU X, et al. A microporous cobalt-organic framework constructed from mixed tripodal ligands for high CO₂ adsorption capacity[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2016, 68: 60-2.
- [27] WANG F, TAN Y X, YANG H, et al. A new approach towards tetrahedral imidazolate frameworks for high and selective CO₂ uptake [J]. Chemical Communications, 2011, 47(20): 5828-5830.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 101 页)

- [42] LIU Y, YUAN J, ZHANG K, et al. A novel type of self-healing silicone elastomers with reversible cross-linked network based on the disulfide, hydrogen and metal-ligand bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 144: 105661.
- [43] LI J, NIU H, YU Y, et al. Supramolecular polydimethylsiloxane elastomer with enhanced mechanical properties and self-healing ability engineered by synergetic dynamic bonds[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3(7): 3373-3382.
- [44] Yang Q, Wang P, et al. Light-switchable self-healing hydrogel based on host-guest macro-crosslinking[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(6): 1600741.
- [45] PENG B, LI H, LI Y, et al. A photoresponsive azopyridine-based supramolecular elastomer for self-healing strain sensors[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125079.
- [46] ZHANG S, SHEN Y, LU J, et al. Tannic acid-modified g-C₃N₄ nanosheets/polydimethylsiloxane as a photothermal-responsive self-healing composite coating for smart corrosion protection[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 483: 149232.
- [47] ZHANG Y, HU Q, YANG S, et al. Unique self-reinforcing and rapid self-healing polyampholyte hydrogels with a pH-induced shape memory effect[J]. Macromolecules, 2021, 54(11): 5218-5228.
- [48] GUO H, HAN Y, ZHAO W, et al. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2037.
- [49] 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.
- [50] ZHANG K, LIU Y, WANG Z, et al. A type of self-healable, dissoluble and stretchable organosilicon elastomer for flexible electronic devices[J]. European Polymer Journal, 2020, 134: 109857.

(责任编辑:蒲锡鹏)