

# 自修复固 - 固相变材料研究进展

孟 园, 刘 杰, 曹宇锋\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2022年8月19日; 录用日期: 2022年11月4日; 发布日期: 2022年11月14日

---

## 摘要

固 - 固相变材料以其优异的热储存能力及热循环稳定性而得到广泛应用, 但在加工和使用过程中经常受到外部刺激而造成破损, 降低使用寿命甚至产生安全隐患。结合固 - 固相变材料的研究与使用中出现的问题, 许多研究人员尝试将自修复概念引入固 - 固相变材料中, 赋予相变材料自我诊断及修复功能, 延长相变材料的使用寿命。本文回顾了固 - 固相变材料的制备方法, 介绍了自修复技术的主要机理, 整理了当前不同自修复机理构筑可自修复性固 - 固相变材料的相关研究进展, 并对可修复性固 - 固相变材料的进一步研究提出了展望。

---

## 关键词

固 - 固相变材料, 热能储存, 自修复性能

---

# Research Progress of Self-Healing Solid-Solid Phase Change Materials

Yuan Meng, Jie Liu, Yufeng Cao\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 19<sup>th</sup>, 2022; accepted: Nov. 4<sup>th</sup>, 2022; published: Nov. 14<sup>th</sup>, 2022

---

## Abstract

**Solid-Solid Phase Change Materials (SSPCMs)** have been widely applied because of their excellent heat storage capacity and thermal cycle stability. However, they are often damaged by external stimuli during processing and use, reducing service life and even causing safety hazards. In combination with the problems in the research and use of Solid-Solid Phase Change Materials, many researchers have tried to introduce the concept of self-repair into Solid-Solid Phase Change Materials, endow

\*通讯作者。

**the materials with self-diagnosis and repair functions, and extend the service life of phase change materials. In this paper, the preparation methods of Solid-Solid Phase Change Materials are reviewed, the main mechanisms of self-healing technology are introduced, and the relevant research progress of constructing self-healing retractable Solid-Solid Phase Change Materials with different self-healing mechanisms is summarized. Meanwhile, future research prospects of repairable Solid-Solid Phase Change Materials are proposed.**

## Keywords

**Solid-Solid Phase Change Materials, Thermal Energy Storage, Self-Healing Property**

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

快速的经济增长导致人们对能源的消耗与需求日益增加[1] [2]。然而，在使用化石能源过程中，也带来了严重的环境污染问题。面对能源危机带来的生态恶化，能源转化及可再生能源的开发利用迫在眉睫[3]。

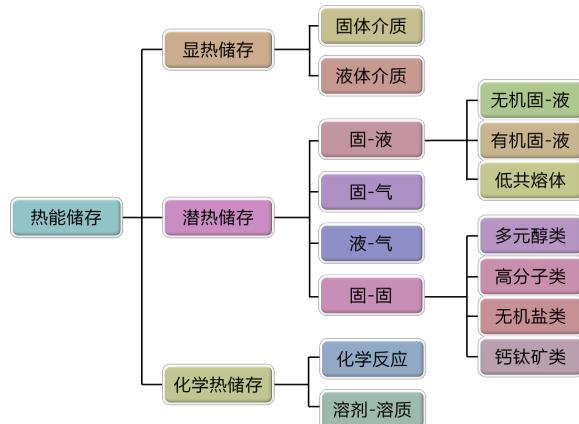
可再生能源主要有风能、太阳能、地热能和潮汐能等[4] [5] [6]。由于可再生能源在空间和时间上的不确定性，以及季节和气候变化可再生能源强度的不可预测性，导致供应与人们需求产生矛盾[7]。目前，能量储存是缓解能源危机最有效的方式之一[8] [9]，通过特定的技术方法和储存装置，在能量供应充足时，通过一定的方式储存能量；当能量短缺时，可以将已储存的能量以适当的方式与速率释放，从而缓解能源供需在时间、空间和强度上的不协调问题。在我国通过热能这个重要环节而被利用的能量占总消费能源 90% 以上[10] [11]，因此，如何提高热能的转换效率和储存密度已成为研究热点[12] [13]。具有能量储存功能的材料称为储能材料，利用储能材料储存热能的技术称为热能储存技术(Thermal Energy Storage, TES) [14]。热能储存的方式主要分为潜热储存、显热储存和化学热储存[2] [14] [15]，如图 1 所示。潜热储能(Latent Heat Storage, LHS)是利用材料在相转变过程中吸放热来储存或释放能量，具有恒定的工作温度、高热量储存密度且操作简单、成本低廉等优点，是目前应用最多且最具有发展前景的储能方式[16]。其中，潜热储能材料也被称为相变材料(Phase Change Materials, PCMs) [16]。

通常情况下，相变材料具有成本低、储能密度高、工作温度区间可调等优点，在太阳能利用、电子器件热保护以及可穿戴传感器等方面具有广阔的应用前景。然而，相变材料在使用过程中受外力撞击或发生损伤时，将很难进行回收再加工处理，且废弃的相变材料不易降解，容易造成累积和环境污染，这极大地阻碍了它的全面和可持续发展。因此，本文主要针对相变材料不可回收再加工的关键问题，概述了不同自修复机理，并讨论了近期研究中使相变材料具有自修复性能的策略，使固-固相变材料具有良好热储存能力与热稳定性的同时，可以抵御外部刺激，实现相变材料的可修复性。

## 2. 相变材料

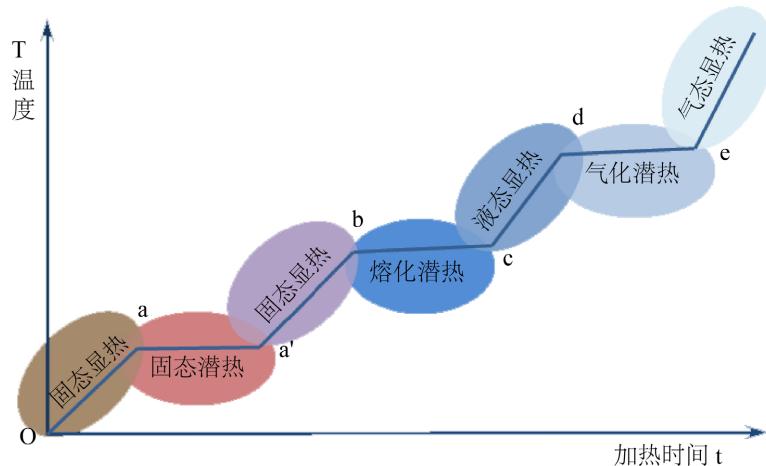
一般情况下，材料的完整加热过程是从固态到气态的转变，随着吸热量不断增加，材料温度不断升高，整个加热过程经历固态潜热储热、熔化潜热储热和气化潜热储热三种潜热储热方式，以及固态显热储热、液态显热储热和气态显热储热三种显热储热过程，如图 2。不同的相变材料具有不同的储热方式，其所能够储存的热量也不同。只要在加热过程中包含三种潜热储热方式中的一种，便可称之为储热相变

材料[17]。



**Figure 1.** Classification of thermal energy stroage

**图 1.** 热能储存的分类



**Figure 2.** Schematic diagram of phase transition process

**图 2.** 相变过程示意图

## 2.1. 相变材料的分类

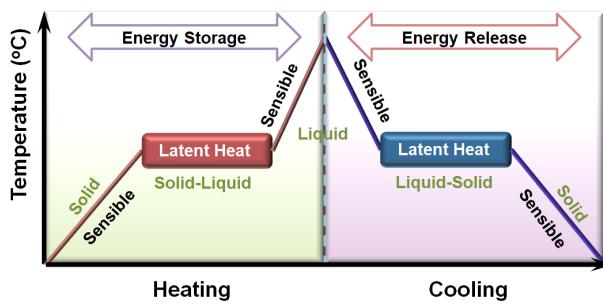
相变材料种类丰富，可根据不同特征对其进行分类。

- 1) 根据化学性质，可将相变材料分为三类：有机、无机和低共熔体相变材料。有机相变材料主要包括烷烃和其他非烷烃物质，如酯、脂肪酸和高级醇等；无机相变材料包括熔融盐、水合盐及金属；低共熔体相变材料可以是有机 - 有机相变材料、无机 - 无机相变材料和无机 - 有机相变材料的混合物。
- 2) 根据相变温度的范围，可分为低温、中温和高温三种类型[3]。低温相变材料的温度范围在-50~20℃，例如冰；中温相变材料的相变温度在20~100℃范围内，例如有机物和高分子材料等；高温相变材料温度在100~1200℃范围内，主要是一些无机盐。
- 3) 根据相变机理可分为：固 - 气相变材料、液 - 气相变材料、固 - 液相变材料及固 - 固相变材料。其中，固 - 气相变材料和液 - 气相变材料从固态到气态或者从液态到气态需要外界提供很高的能量，而且相变过程中体积变化很大，因此这两种相变材料应用较少。固 - 液相变材料的相变过程包括熔融过程

和结晶过程。熔融过程中，相变材料首先从固相转变为液相，该过程为吸热过程储存热量；在结晶过程中，相变材料由液相转变为固相，该过程为放热过程，会释放热量[18] [19]。固-固相变材料是通过固体相变过程中晶体的晶型变化来吸收或者释放热量，具有体积变化小、腐蚀性小且使用寿命长等特点[20] [21]。固-液相变材料和固-固相变材料是目前研究最多的储热相变材料。

## 2.2. 固-液相变材料

固-液相变材料(Solid-Liquid Phase Change Materials, SLPCMs)是一类通过固相和液相相互转变实现能量储存与释放的材料[18]，其工作原理如图3所示。当固体相变材料开始受热时，它们在初始阶段以显热的形式储存热能。随着相变材料储存热能的增加，温度也随之升高，直达到其熔融温度。此时，其内部分子排列由有序的晶体结构转变成无序的非晶结构，宏观表现为固态相变材料开始熔融并逐渐变成液态，同时，热能以熔融潜热的形式储存，相变材料将其温度保持在熔融温度范围内。随着时间的推移，产生的热量完全存储在相变材料中。随着温度升高，液态相变材料再次以显热的形式储存热能。同样的，当液态相变材料开始冷却到相变材料的结晶温度以下时，熔融的相变材料开始凝固并释放几乎等量的潜热(结晶焓)。纯相变材料在固-液相变过程中往往存在泄漏问题，因此，它们需要在实际应用中进行封装。与固-液相变材料相比，固-固相变材料(Solid-Solid Phase Change Materials, SSPCMs)最大的优势在于其使用过程中的前后体积变化小、无相分离、化学与热性能稳定等[22] [23]。



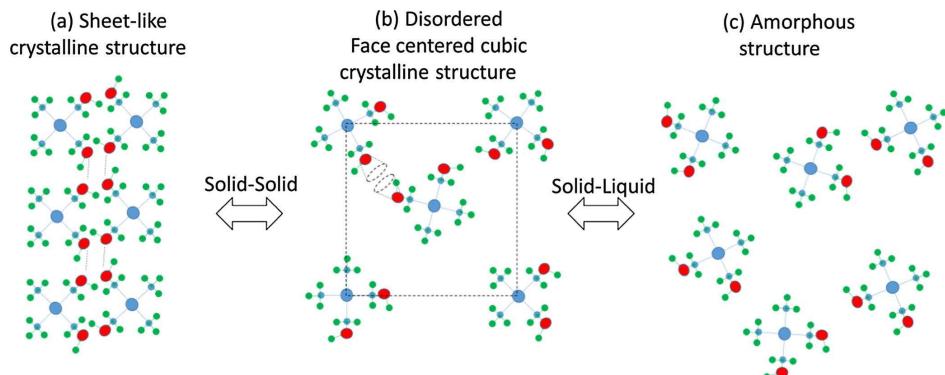
**Figure 3.** Working principle of the Solid-Liquid Phase Change Materials  
**图3.** 固-液相变材料工作原理

## 2.3. 固-固相变材料

目前，主要有两种制备固-固相变材料的途径，在第一种途径中，当相变材料在吸收或释放热量时，相对分子量较小的分子从一种晶型转变成另一种晶型，这种固-固相变材料被称为“塑料晶体”固-固相变材料[24]。这种方法主要涉及两种材料，一种是具有四面体配位的多元醇有机化合物(及其混合物)，其相变涉及从低温下的层状或链状四面体排列到高温下更无序的立方晶体排列的变化[25]。当温度持续升高时，系统内部的分子键全部断裂，直至系统变成液态，如图4所示。另外一种是无机固-固相变材料，它能够使用一种或多种能量存储机制(包括磁转变、晶体结构转变、有序-无序转变等)以固相形式存储和释放热能[26] [27] [28]。例如，铁的铁素体与奥氏体发生的固-固相变。每个单一的固-固转变机制都会产生少量的潜热。因此，可以同时发生多个固-固转变机制以获得较大的潜热。

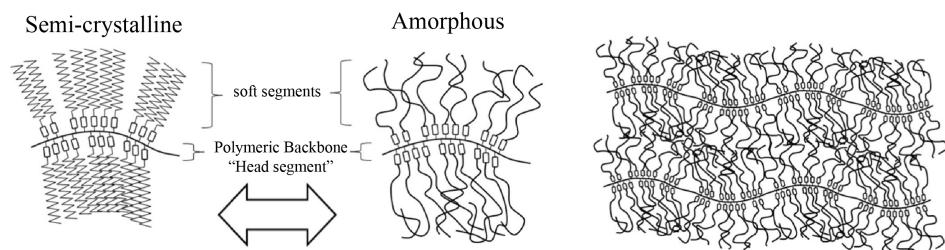
在第二种途径中，可结晶分子链通过化学键结合成二级结构，防止他们在非结晶状态下自由流动。这种方法主要包括高分子固-固相变材料[29]和钙钛矿[30]。在高分子固-固相变材料中，相变组分通过侧链接枝[31] [32] [33] [34]、嵌段聚合[34]、超支化[35]或交联共聚[36]等方式在结构上嵌入大分子主链。例如聚乙二醇(PEG)或聚环氧乙烷(PEO)作为“软段”接枝到作为“硬段”的聚合物骨架上，当温度达到

软段的熔融温度时，固 - 固相变材料通过潜热机制开始吸热并发生相变。然而，由于软段附着在聚合物主干上，其流动性受到限制，从而使整体保持固体状态。如图 5 所示，这些固 - 固相变材料的相变温度可以通过改变软链段长度或者聚合物主链的刚性来调整[37]。



**Figure 4.** Crystalline structures of polyols of SSPCMs: (a) tetrahedral sheet structure; (b) face-centered cubic structure; (c) amorphous structure [28]

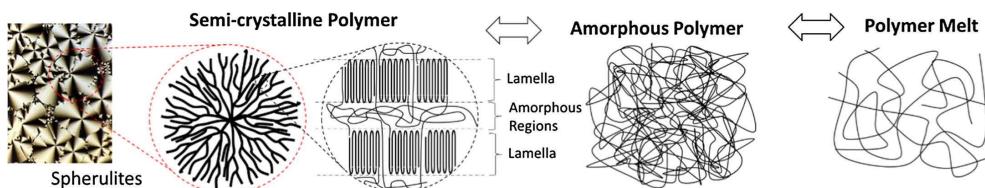
**图 4.** 多元醇类固 - 固相变材料的晶体结构:(a) 四面体片状结构;(b) 面心立方结构;(c) 无定形结构[28]



**Figure 5.** Schematic diagram of phase transition of grafted polymer SSPCMs [37]

**图 5.** 接枝聚合物 SSPCMs 相变示意图[37]

许多线性聚合物在从熔融无定形状态冷却时经历可逆的液 - 固相转变。在结晶过程中，柔性聚合物链根据冷却速度排列成结晶层片状板，然后成核为半结晶球晶，如图 6 所示[38]。其中软链段通过嵌段共聚连接到硬链段骨架上，当软段吸收热量熔化时，被嵌段共聚物的硬段连接，限制了自由流动。当温度进一步升高超过硬段的熔点时，硬段最终也会熔化。通过改变软段和硬段的相对长度和化学成分来调控固 - 固相变材料储存和释放热量的能力以及相变温度，也可以借助化学交联的手段提高固 - 固相变材料的相变温度[39]。

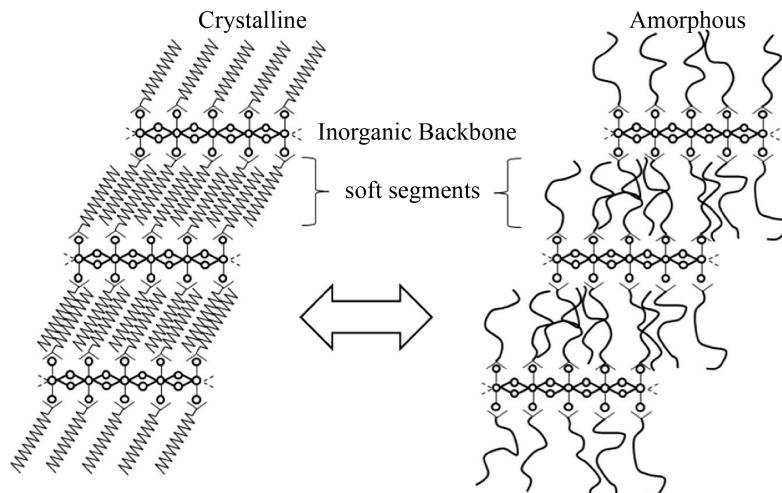


**Figure 6.** Schematic diagram of phase transition of block polymer SSPCMs [38]

**图 6.** 嵌段聚合物 SSPCMs 相变示意图[38]

层状钙本质上是一类有机金属化合物，具有与三明治结构相似的层状结晶结构，每两层有机物之间为一层无机物，如此进行交替排列。其中，无机薄层作为支架，可结晶的有机物作为软段通过非共价键

附着在支架上[12] [40]。当吸收热能时，软段熔化并储存热能，但由于附着在无机片状支架上，它们的横向运动受到限制，因此，材料整体可以维持固体形态。当从熔融状态冷却时，软段在可逆过程中结晶并释放热量，如图 7 所示。有机金属化合物的相变温度与相变焓取决于其烷基链的长度，且随着链中碳原子数的增加而增加，这也取决于有机金属化合物中的特定金属和卤素元素。由于无机化合物不会发生相变，并且保持热“惰性”，仅对有机金属化合物的质量有贡献，而与其潜热无关[41]。另外，它们的固 - 固相转变在 1000 次热循环后是完全可逆的，在转变过程中体积变化约为 5%~10%。这些有机金属化合物在中高温下也具有一定的化学稳定性，但这类材料一般为粉末状，直接利用较为困难。



**Figure 7.** Schematic diagram of a perovskite SSPCMs [40]

**图 7.** 钙钛矿 SSPCMs 示意图[40]

### 3. 高分子固 - 固相变材料的制备方法及性能

高分子固 - 固相变材料的制备方法可分为三种：1) 通过接枝、嵌段、交联和超文化等化学手段[36]，制备形状稳定的固 - 固相变材料；2) 在不发生化学反应的前提下，利用物理混合手段，向聚合物中引入相变介质，通过毛细管力或其他分子间作用力，使聚合物大分子与相变介质紧密结合，制备出所需固 - 固相变材料[42]；3) 利用微胶囊技术增加导热面积和防止相变材料泄露来增强相变材料的热性能和机械性能，其中，芯层作为相变物质，壳层作为聚合物[40]。

#### 3.1. 微胶囊技术制备高分子固 - 固相变材料

高分子相变微胶囊固 - 固相变材料是一种以性能稳定的高分子材料作为外壳，通过物理或化学方法，将相变材料包裹在外壳材料内部，使其形成壳 - 核结构的微胶囊材料[43]。图 8 为微胶囊相变材料扫描电镜图，可以看出，微胶囊相变材料外观形貌密实，其中，微胶囊充当“外衣”包裹住内部的相变材料，使其在发生固 - 液相转变时不发生漏液现象，提高了设备使用过程中的安全性能，并且一定程度上维持了热循环过程的稳定性；但这种制备方法的缺点也显而易见，选用的微胶囊一般都是高分子材料，普遍存在导热系数低、易燃等缺陷。Fang 等人[44]通过原位聚合的方法，选用正十四烷烃作为储能介质，制备了纳米微胶囊固 - 固相变材料；通过差式扫描量热仪分析，该材料具有较低的相变温度以及较高的相变潜热，可用作低温相变材料；所制得的微胶囊尺寸大小主要受搅拌速率的影响，研究发现，在转速为 1500 rpm 时，微胶囊大小比较合适；另一方面，NaCl 的添加有助于提高微胶囊相变材料的热稳定性，使

其在热能存储及强化传热方面具有潜在应用。



**Figure 8.** SEM of microcapsules [27]  
**图 8.** 微胶囊扫描电镜图[27]

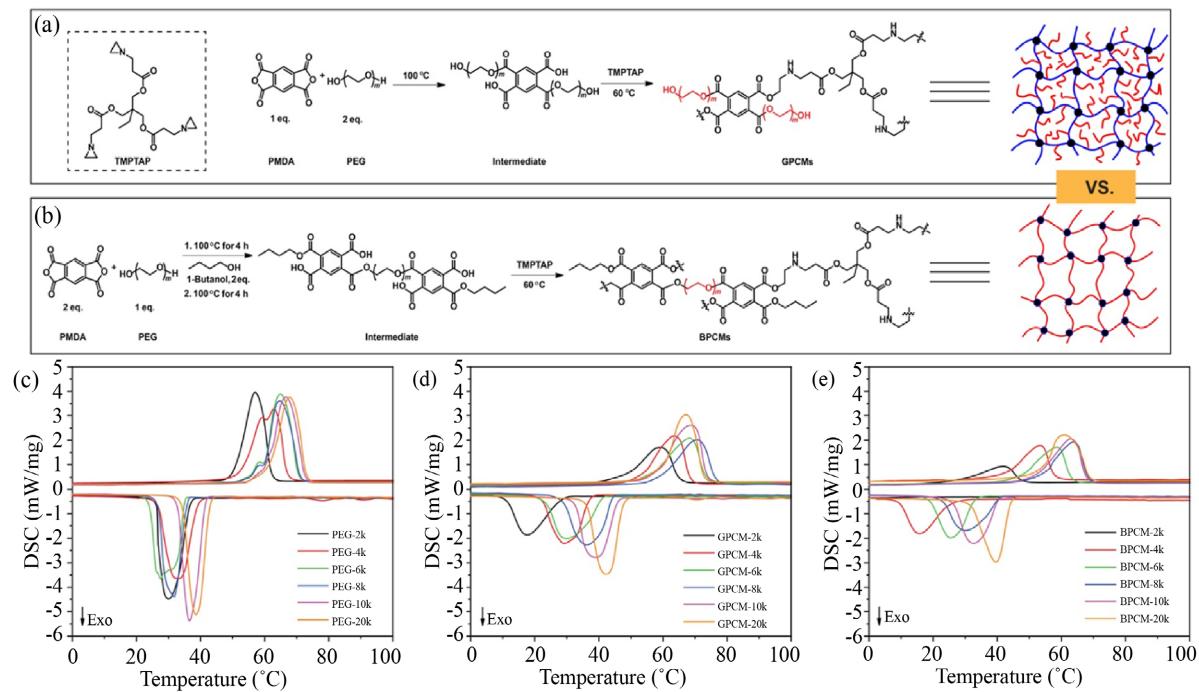
### 3.2. 物理法制备高分子固 - 固相变材料

Lian 等人[45]设计了一种新型相变材料，通过将石蜡、具有结晶侧链的环氧树脂(D18)，以及聚环氧丙烷二胺(D230)物理共混，制备了一系列固 - 固相变材料；基于石蜡与 D18、D230 之间的良好相容性，三者形成三维交联网络结构，能够在 180℃高温下表现出杰出的形状稳定性与热稳定性，且其相变潜热高达 152.6 J/g。此外，由于异相成核作用，在添加石蜡的情况下，D18 的过冷度降低了 3.1℃。该项研究由于制备方法简易、实验成本较低、可靠性强以及出色的相变特性，具有广泛的应用前景，也为制备其他新型相变材料提供了新的思路。Qian 等人[46]以“危废”油页岩灰为原料，制备了新型聚乙二醇(PEG)/SiO<sub>2</sub>复合相变材料，以 PEG 作为热能储存介质，SiO<sub>2</sub>作为载体，同时，防止 PEG 液相泄露；其中，采用煅烧 - 碱浸法制备含灰分的硅酸钠溶液，当煅烧温度、煅烧时间、氢氧化钠溶液浓度、反应时间和固液比分别为 900℃、60 min, 20 wt%，4 h 和 4 mL/g 时，SiO<sub>2</sub>提取效率可达 60.36%；然后以硅酸钠溶液为前驱体，通过温度辅助溶胶 - 凝胶法制备固 - 固相变材料。采用多种表征手段来研究所制得的相变材料的结构和性能；结果表明该固 - 固相变材料具有相当高的相变焓，且热能储存能力和热稳定性优异；此外，该材料的过冷比纯 PEG 降低了 22%。

### 3.3. 化学法制备高分子固 - 固相变材料

Tian 等人[47]提出了一种简便、新颖的制备固 - 固相变材料的策略，通过向线性聚乙二醇(PEG)中引入 π-π 叠加，形成交联点。π-π 堆积形成的强分子间作用力不仅有效避免了聚乙二醇在高温下的泄漏，而且赋予了固 - 固相变材料较高的焓值(105.9 J/g)和优异的热稳定性。此外，用简单的工艺加入碳纳米管(CNT)，以提高 SSPCMs 的光 - 热转换能力和导热系数。不仅如此，所制备的固 - 固相变材料还具有良好的柔韧性，有望成为人体热管理和可穿戴设备的热/光能存储材料。

Fu 等人[48]通过羟基与酸酐以及生成的羧基与氮丙啶环的快速高效酯化反应，合成了含接枝聚乙二醇侧链的接枝相变材料(GPCMs)网络。相对于骨架相变材料(BPCMs)网络，GPCMs 最大限度减少不具有相变功能的支撑元件含量的同时，提高 PEG 作为相变单元的流动性，使 PEG 的负载量和潜热效率协同增加，这是传统 BPCMs 没有实现的，如图 9 所示。结果表明，GPCMs 网络的 PEG 包覆率达 98.8%，潜热效率达到 98%，潜热值高达 155 J/g，且此时 GPCMs 仍然表现固 - 固相变材料的相变行为。这项研究使人们对具有更高潜热效率的相变材料的设计和优化有更深的理解。



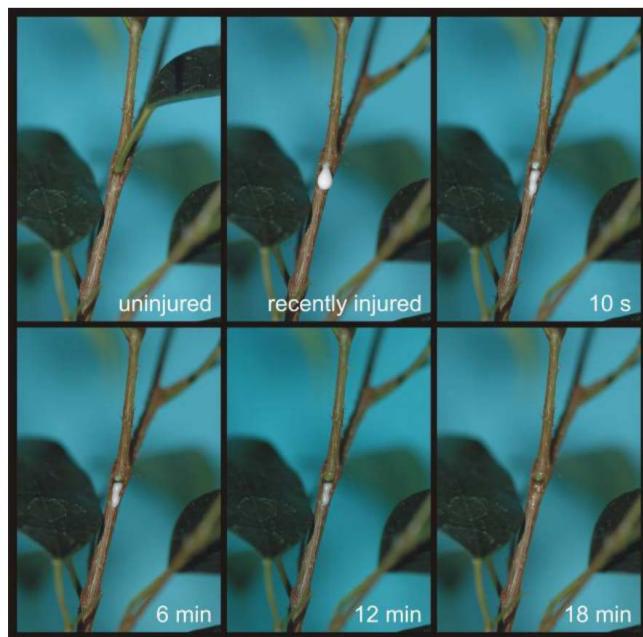
**Figure 9.** Synthesis routes of (a) GPCMs and (b) BPCMs; DSC curves of (c) pure PEG, (d) GPCMs and (e) BPCMs  
**图 9.** (a) GPCMs 和(b) BPCMs 的合成路线; (c) 纯 PEG、(d) GPCMs 和(e) BPCMs 的 DSC 曲线图

#### 4. 高分子固 - 固相变材料的自修复性能研究

通过化学法制备的高分子固 - 固相变材料具有高热能储存密度的同时，可以有效阻止分子链在高温下的运动，避免相变过程发生液体泄露，保持形状完整性。然而，由于内部的永久性交联网络，固 - 固相变材料在使用过程中受外力或恶劣环境的影响产生损伤时，导致材料无法再次加工利用，直接降低固 - 固相变材料的使用寿命。因此，具有自修复功能的固 - 固相变材料得到了广泛的关注。

自修复材料是一种能够感知外界刺激，在损伤后自我修复，恢复原本特性的智能材料。引入自修复性能有助于延长材料使用寿命，提高安全性能、节约成本、实现可持续发展[49]。无需其他外界因素的参与即可实现损伤的自动修复现象在生物体中广泛存在。如图 10 所示，榕树皮受损后，可以通过自身乳状液体的分泌和凝固快速进行自我修复[50]，当人体皮肤受到轻微损伤时，也可以通过皮肤组织自我修复实现伤口的愈合，生物界中存在大量类似的自修复现象[51] [52] [53] [54]。

由于缺乏链的移动与重组能力，普通聚合物不能表现出自我修复特性。鉴于对材料延长寿命的需求越来越高，推进具有多功能自愈合材料的设计非常重要。按照是否需要添加愈合剂将自修复材料分为两大类：自主自修复材料和非自主自修复材料。非自主自修复材料需要在材料内部添加愈合剂，主要添加方法是利用封装技术将封装愈合剂的微胶囊嵌入聚合物基质中，当材料基体在使用过程中受到外力损伤而发生破裂时，事先嵌入聚合物基质中的微胶囊也会伴随着材料的损坏而断裂，随后通过毛细管作用力将释放的愈合剂输送到需要愈合的部位，经过特定的化学反应及一定的时间作用，实现材料结构的修复行为[51]。自主自修复材料不需要外加愈合剂，可以利用自身存在的大量的动态化学键或者弱而丰富的相互作用力来实现材料的自我修复[55]；自主自修复材料系统既可以完全自主地恢复材料性能，也可以需要热或紫外线等外部刺激来启动恢复过程。按照化学键将其分为两类，一类是共价键自修复聚合物，另一类为非共价键自修复聚合物。



**Figure 10.** Self-healing phenomenon of emulsion gel after bark injury [50]

**图 10.** 树皮损伤后乳液凝胶自修复现象[50]

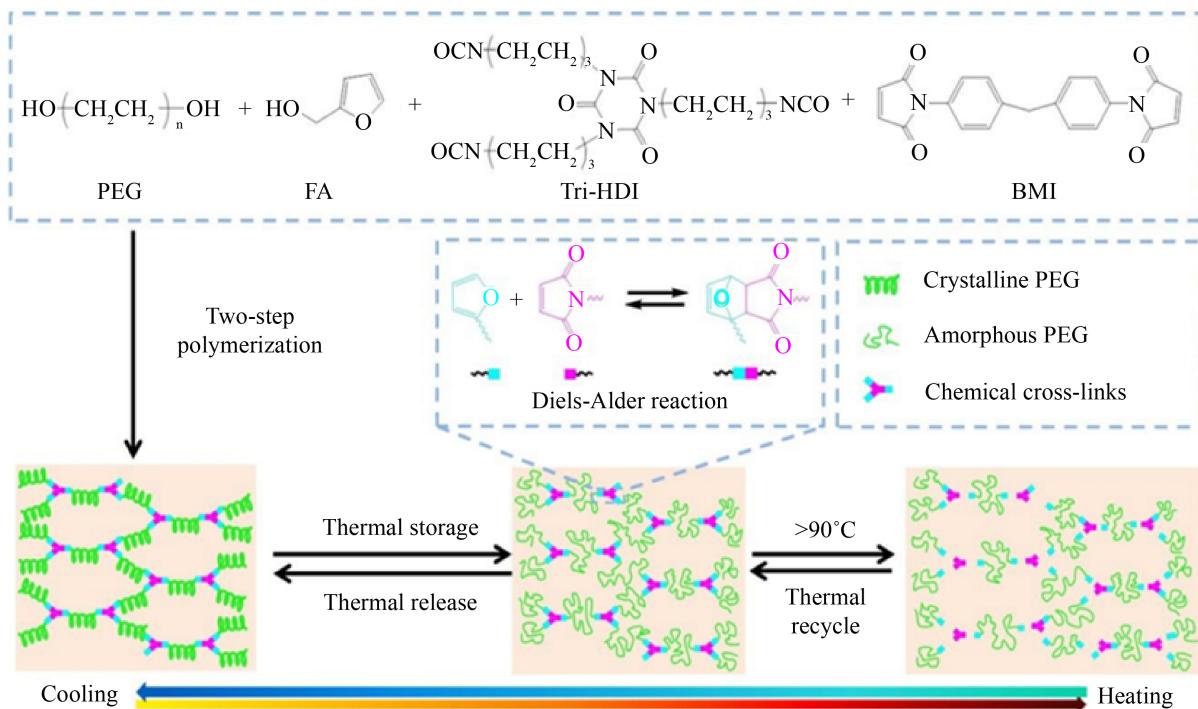
#### 4.1. 基于共价键的自修复材料

共价键自修复聚合物涉及动态键与键之间的相互作用，当这些动态键与键之间相互作用受外界影响被破坏时，随后又会重新形成新的键与键之间的相互作用，从而达到自修复目的。共价键自修复材料具有较高粘结强度，使材料的机械韧性较强，是开发自修复材料的理想选择，其中，研究较多的有 Diels-Alder 反应体系、酰胺键体系及双硫键体系[54]。

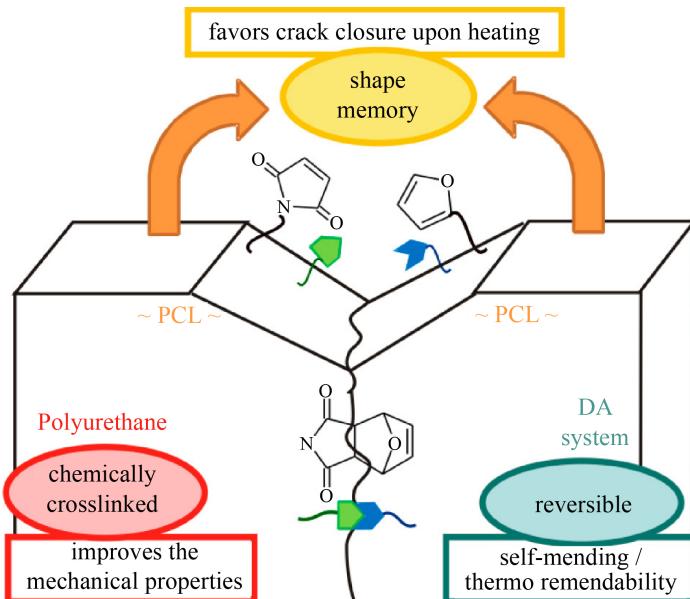
Diels-Alder (DA) 反应是由 Diels 和 Alder 于 1928 年首次提出的[56]，是一类由含有 C=C 或 C≡C 的化合物与共轭双烯发生作用，生成六元环状化合物的反应，并且该加成产物可以在高温下通过可逆 Diels-Alder 反应还原。这种热可逆的反应特征为构建动态可逆共价网络提供了新思路。Wu 等人[57]以聚乙二醇作为能量储存单元，聚合物作为形状支撑骨架，通过热可逆 Diels-Alder 反应制备出一组新型动态交联网络的 SSPCMs，如图 11 所示。该材料具有可逆能量捕获和释放能力，同时，热可逆 DA 反应使该固-固相变材料具有良好的热循环性和固态可塑性。经过多次热循环后仍然具有优异的机械性能和热能储存能力，在实际生活中具有潜在的应用价值。

环氧树脂是一类使用广泛的热固性塑料，Leibler 等人[58]旨在回收和再加工环氧树脂，通过酯交换反应，将动态特性引入聚合物网络结构中，通常需要高温作为反应条件。研究发现，环氧体系的黏度随温度变化呈阿伦尼乌斯型变化，这种行为与无机玻璃相似，因此，研究者将这种网络系统命名为玻璃体，并将相关行为描述为可塑性。环氧树脂网络在固化过程中会产生酯基，而聚酯本身含有丰富的酯类，是进一步开发网络酯交换作用的理想候选材料。Rivero 等人[59]通过使用 Diels-Alder 反应辅助聚氨酯自修复方法，以一锅法制备呋喃基热固性聚氨酯材料，并可以在温和的温度条件下完成自修复。其自修复机理为：首先通过聚己内酯链段提供的形状记忆功能，将网络结构中游离的呋喃分子、马来亚酰胺分子相结合，然后通过 DA 反应使动态可逆共价键重新键合，形成交联网络结构，从而使聚氨酯材料修复损伤，如图 12 所示；其中，聚己内酯链段影响着材料的韧性、透明度、结晶度等物理特性，而 DA 反应是影响

材料热稳定性关键因素；该体系是双系统协同作用实现材料自愈合，为构建新型自愈体系提供了新的思路。

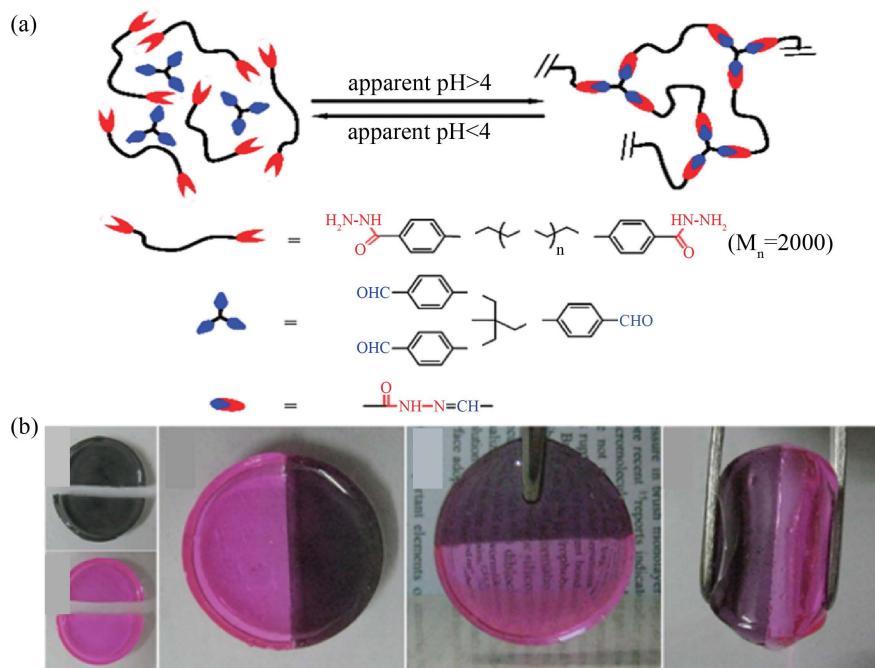


**Figure 11.** Schematic diagram of the mechanism of reversible thermal energy storage and thermal recycle [57]  
**图 11.** 可逆热能储存与热回收机制示意图[57]



**Figure 12.** Schematic diagram of self-healing process of polyurethane materials assisted by shape memory based on DA reaction [59]  
**图 12.** 基于 DA 反应的形状记忆辅助的聚氨酯材料自修复过程示意图 [59]

与酯交换过程相比，酰胺在热力学上不易分解，更适合缩合反应。对氨基转移反应的苛刻条件使得其具有杰出的热稳定性。Deng 等人<sup>[60]</sup>报道了一种基于酰腙键的新型动态可逆共价键，制备具有可修复性聚合物凝胶的策略；以聚(环氧乙烷)与三(4-甲酰基苯氧基甲基)乙烷为原料，通过缩合反应，构建了动态交联网络结构，如图 13(a)。研究发现，酰腙键的生成在温和的酸催化条件下表现出可逆性，通过简单调节系统的 pH 值，可以使其已经断裂的交联网络结构再次链接，即可实现材料的自修复。如图 13(b)，将两个断开的凝胶块分别染成黑色和红色，只需简单的让它们相互触碰，没有任何外部干预的情况下，即可修复成一个整体，并且恢复了一定的力学性能；此外，还发现该修复过程可以重复多次，并保持一定的修复率。

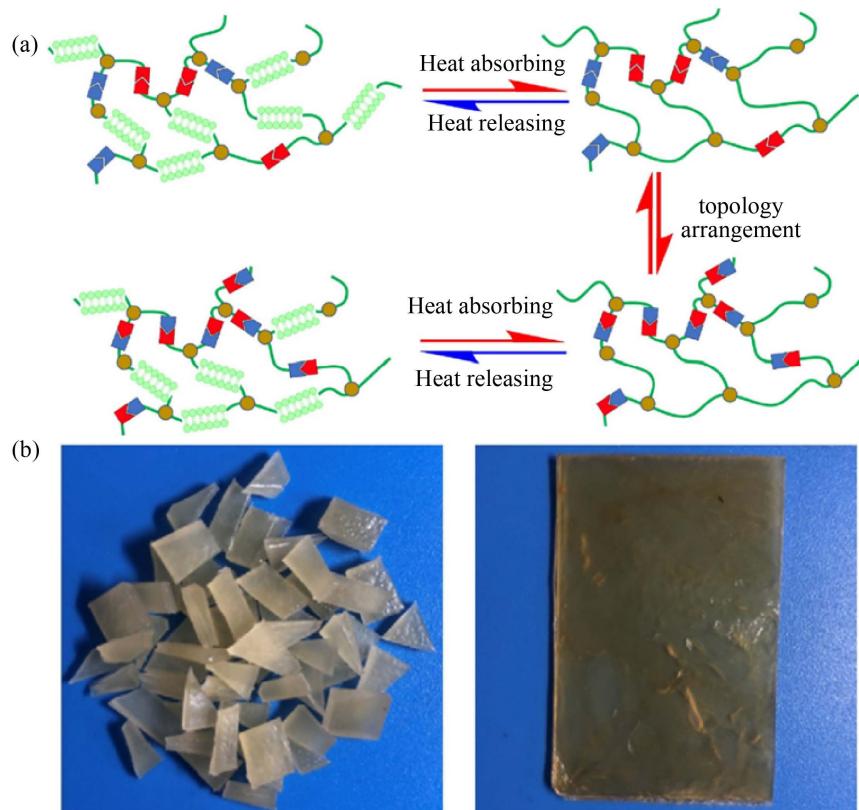


**Figure 13.** (a) Preparation principle of covalent cross-linked polymer gel based on reversible covalent acylhydrazone bond; (b) self-healing process of gel [60]  
**图 13.** (a) 可逆共价键酰腙键的共价交联凝胶的制备原理；(b) 凝胶自修复过程[60]

Ren 等人<sup>[61]</sup>以含有可逆共价键的酰腙二醇(PA)为扩链剂，成功合成了一系列自愈合水性聚氨酯薄膜，并通过切割愈合实验及其力学性能表征，对不同 PA 含量的水性聚氨酯薄膜的自愈合性能进行系统研究；研究发现，该薄膜可在 12 h 内利用酰腙键交换反应修复裂纹，且当 PA 含量为 1.5 wt% 时，其修复率高达 90.5%；与此同时，也考察了 PA 含量对薄膜的粒径分布、力学性能、结晶性能、疏水性及热稳定性的影响；综上研究表明，酰腙键的引入，提高了薄膜的疏水性，同时实现了自愈合性能，解决了材料老化问题，可在多个领域具有广泛的应用。此外，Chen 等人<sup>[62]</sup>合成了一种无需外界刺激的自修复聚氨酯材料，将酰腙键引入聚氨酯网络结构中，在酸性作用下，通过键与键之间动态可逆，修复材料损伤。

双硫键是由硫醇衍生出来的，是一种弱共价键，键能较低，也被称为二硫键。基本结构为 R-S-S-R，其中，双硫成分可以实现易位交换，与其他硫原子相互作用，形成新的化学键，赋予聚合物材料的修复性能，实现多次修复，该过程一般在较低温下实现。Wang 等人<sup>[63]</sup>研究了含有动态二硫键的可延展聚氨酯泡沫。在加热过程中，二硫键交换反应能够使聚氨酯泡沫的网络结构重新排列，赋予其延展性和热加工性。含二硫化物的聚氨酯泡沫具有与普通聚氨酯泡沫相似的外观结构和物理性能，通过热压成型，可

以轻松回收到聚氨酯泡薄膜中，且表现出优异的、可调节的机械性能。此外，回收的聚氨酯膜可以再加工几次，也不会明显降低其机械性能。这项研究提供了一种新型回收和再利用聚氨酯泡沫方法，促进了聚氨酯泡沫工业的可持续发展。Kong 等人[64]报道了一种以聚乙二醇(PEG)为相变基元，聚亚甲基异氰酸酯(PAPI)为交联中点，二硫为动态键的动态共价交联聚甲基异氰酸酯(V-PCMs)，制备出性能优异的固-固相变材料，证明了在动态二硫共价键的存在下，可以通过热压使 SSPCMs 具有重塑和可回收性，如图 14 所示。Zhang 等人[65]利用二硫键的易位交换及键的重排，设计并构建了一种新型自修复环氧涂层，所制得材料表现出优异的热触发修复性能，为研制开发智能、多功能及高性能防护涂层材料提供了一种新的设计方案。



**Figure 14.** (a) Dynamic disulfide bond mechanism in V-PCMs; (b) recovery of V-PCMs by hot pressing [64]

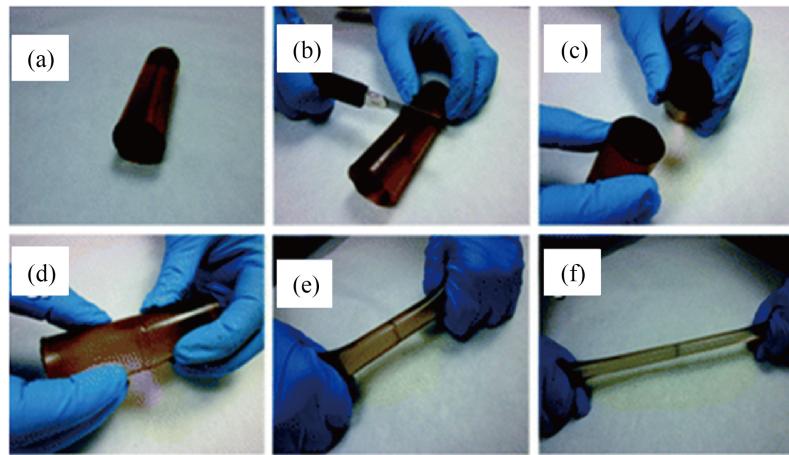
**图 14.** (a) V-PCMs 中动态双硫键作用机理；(b) 通过热压回收 V-PCMs [64]

Odriozola 教授课题组[66]报道了一种无需其他复杂条件，在室温下即可进行修复的双硫化物聚合物弹性体材料，其自修复过程如图 15 所示。所制得的材料在完全切开后经过一段时间的紧密接触，其力学性能可以很好的恢复。该材料是无数不多的能在室温条件下，无需光源、热作用等外部干预，即可表现出接近原始状态自愈效率的材料，该自愈系统在实际工业中具有广泛的应用潜力。

#### 4.2. 基于非共价键的自修复材料

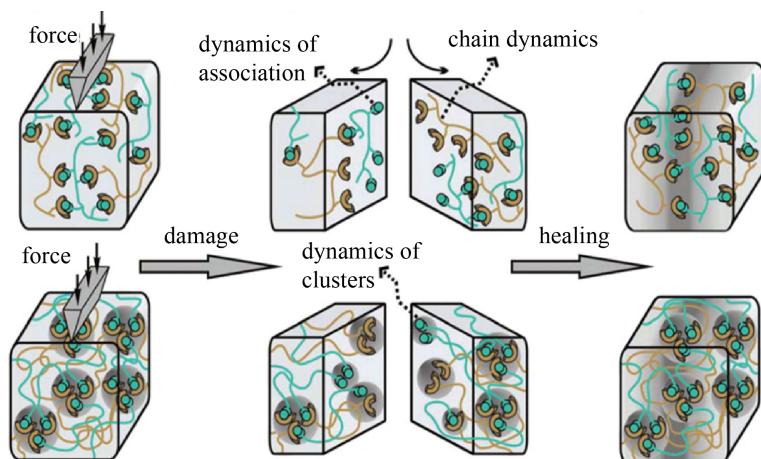
非共价键自修复材料的快速可逆自修复性，使其成为材料设计领域热门的研究课题。理想的自愈合材料不仅能快速愈合，而且能基本完全恢复其力学性能。目前，非共价键自修复材料的作用机制主要包括氢键作用[67]、金属配位作用[68] [69]、 $\pi-\pi$  作用[70]、疏水缔合作用[71]、离子/静电力作用[72]、主客

体作用[73] [74]等。一般来讲,非共价键自修复材料在修复过程中,只需要将断裂截面紧密贴合一定时间,便可重新连接在一起,实现自修复[75],并具有一定的力学性能,如图16所示。断面接触的时间越长,其修复效果越好;另外,非共价键会受到温度、pH值及氧化还原作用等影响,可以制备具有刺激响应性自修复材料。



**Figure 15.** Physical image of self-healing material based on disulfide bond; (b) to cut them off; (c) and (d) contact the sections for two hours; (e) and (f) no fracture under artificial tension [66]

**图 15.** (a) 基于双硫键自修复材料实物图; (b) 将其切断; (c)和(d) 将断面接触两小时; (e)和(f) 人工拉伸无断裂[66]

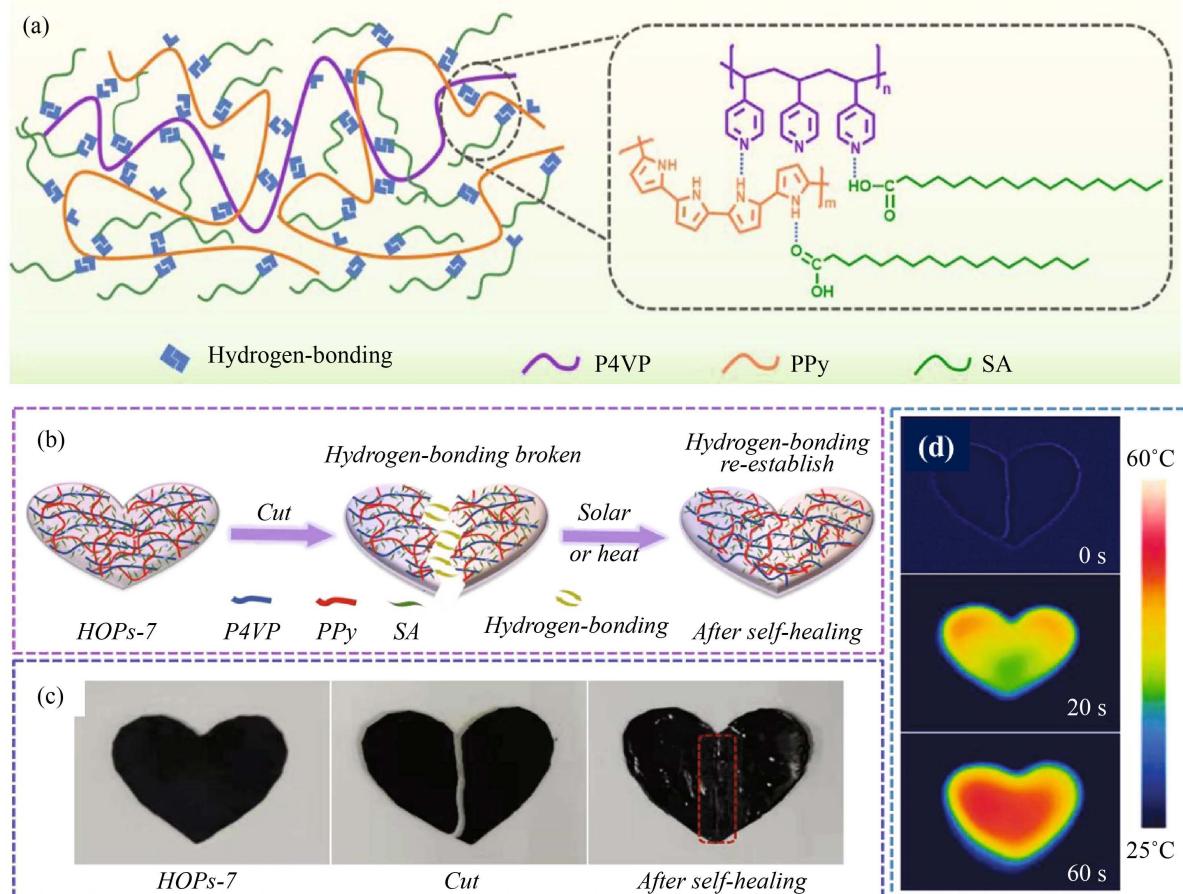


**Figure 16.** Self-healing mechanism of supramolecular materials [75]

**图 16.** 超分子材料的自愈合机制[75]

在传统材料中引入可逆动态非共价键网络,使材料具有自愈合、可循环和环境适应能力。金属-配体相互作用具有出色的自愈合能力和刺激响应特性,已广泛应用于自愈合弹性体和传感器[76]。Wang等人[77]设计了基于金属-配体相互作用的多种形状记忆聚合物;这些聚合物可以在高温或高极性溶液条件下进行再加工,同时,合成的形状记忆聚合物在多次再加工后力学性能基本不变。单宁酸是一种天然衍生的多酚类化合物,可以通过金属-配体相互作用产生大量配位键和氢键[78],通过多个结合位点形成TA-金属交联网络。Xu [79]等人通过可逆的金属-配体配位构建动态交联网络,制备具有可再加工性和

可形状重塑性的固–固相变材料，为相变材料的全面可持续发展提供了新的思路。Cao 等人[80]提出了一种以硬脂酸(SA)为侧链、聚4-乙烯基吡啶(P4VP)为主链，同时引入聚吡咯(PPy)到 HOPs 的动态氢键网络中，制备一系列可修复超分子相变聚合物(HOPs)的策略，如图 17。得到的 HOPs 具有良好的形状保持能力和优异的热能储存能力(111.5 J/g)。此外，通过 1000 次模拟太阳光照射实验，证明了 HOPs 的高循环稳定性和可逆的太阳光–热转换和存储能力。更重要的是，由于内部网络中大量氢键的相互作用，在外部加热或光线驱动下，HOPs 中的裂纹或划痕可以快速自我修复，从而延长其使用寿命。这一项研究可能为设计和开发下一代智能储热材料开辟新的思路。



**Figure 17.** (a) Mechanism map of HOPs preparation; (b) the self-healing ability induced from the hydrogen-bonding interaction mechanism; (c) photographs of the self-healing process; (d) infrared thermal images of self-healing process [80]

## 5. 展望

自修复性固–固相变材料的出现不仅保留了相变材料高能量储存密度的特点，还大大延长了相变材料的使用寿命，减少了废弃相变材料对环境的污染，有效缓解了当今社会能源短缺和环境污染问题。目前，研究人员陆续研究出不同修复机理的固–固相变材料。针对已制备出的可修复性固–固相变材料可能会存在的一些问题，提出以下几点展望：第一，针对高分子固–固相变材料，解决相变材料的泄露问题仍是一个挑战。当环境温度高于相变温度时，高分子固–固相变材料能够限制相变链段自由流动的能

力尚不明确。第二，相变材料的力学性能与自修复性能往往存在矛盾性。相变材料是一种刚性较强的材料，在使用过程中发生脆性断裂后，之所以能实现自修复，是基于动态共价键或非共价键之间的交联作用。在自修复性材料的研究中发现，弱的相互作用会产生较高的修复能力，而强相互作用会产生高的机械性能，但修复能力偏低。目前的解决策略有：利用共价键与非共价键的协同作用来提高材料的力学性能与自修复能力、通过多相设计提高材料的强度与自愈合能力，以及通过化学作用或物理吸附，同时提高材料的强度及韧性。因此，制备出具有优异力学及自修复性能的固-固相变材料还需要大量的实验研究。第三，自修复性相变材料的自修复条件在一定程度上决定了材料的实际应用领域，因此，在制备自修复性相变材料时需更加注意自修复条件，加速自修复过程。此外，材料在经过多次破损修复实验后，是否仍能保持较高修复效率，需要大量实验证明。

将自修复机理引入固-固相变材料的制备中是很有前景的设计策略，随着科研人员研究的不断深入，实现高能量储存密度、无需外界帮助的自主愈合、优异的力学及自修复性能的新型、智能固-固相变材料指日可待，可修复性固-固相变材料也会逐步应用到社会生产生活实践中。

## 参考文献

- [1] Abdeali, G., Bahramian, A.R. and Abdollahi, M. (2020) Review on Nanostructure Supporting Material Strategies in Shape-Stabilized Phase Change Materials. *Journal of Energy Storage*, **29**, Article ID: 101299. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101299>
- [2] Akeiber, H., Nejat, P., Majid, M.Z.A., et al. (2016) A Review on Phase Change Material (PCM) for Sustainable Passive Cooling in Building Envelopes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60**, 1470-1497. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.036>
- [3] Du, K., Calautit, J., Wang, Z., et al. (2018) A Review of the Applications of Phase Change Materials in Cooling, Heating and Power Generation in Different Temperature Ranges. *Applied Energy*, **220**, 242-273. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.005>
- [4] Ahmed, S.F., Khalid, M., Rashmi, W., et al. (2017) Recent Progress in Solar Thermal Energy Storage Using Nanomaterials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **67**, 450-460. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.034>
- [5] Alkilani, M.M., Sopian, K., Alghoul, M.A., et al. (2011) Review of Solar Air Collectors with Thermal Storage Units. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **3**, 1476-1490. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.019>
- [6] Koochi-Fayegh, S. and Rosen, M.A. (2020) A Review of Energy Storage Types, Applications and Recent Developments. *Journal of Energy Storage*, **27**, Article ID: 101047. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101047>
- [7] Li, S., Wang, H., Mao, H., et al. (2019) Light-to-Thermal Conversion and Thermoregulated Capability of Coaxial Fibers with a Combined Influence from Comb-Like Polymeric Phase Change Material and Carbon Nanotube. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 14150-14158. <https://doi.org/10.1021/acsmami.9b02387>
- [8] Su, W., Darkwa, J. and Kokogiannakis, G. (2015) Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **48**, 373-391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.044>
- [9] Wu, S., Yan, T., Kuai, Z., et al. (2020) Thermal Conductivity Enhancement on Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: A Review. *Energy Storage Materials*, **25**, 251-295. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.10.010>
- [10] Christopher, S., Parham, K., Mosaffa, A.H., et al. (2021) A Critical Review on Phase Change Material Energy Storage Systems with Cascaded Configurations. *Journal of Cleaner Production*, **283**, Article ID: 124653. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124653>
- [11] Fallahi, A., Guldenops, G., Tao, M., et al. (2017) Review on Solid-Solid Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Molecular Structure and Thermal Properties. *Applied Thermal Engineering*, **127**, 1427-1441. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.161>
- [12] Goli, P., Legedza, S., Dhar, A., et al. (2014) Graphene-Enhanced Hybrid Phase Change Materials for Thermal Management of Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **248**, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.135>
- [13] Chen, X., Gao, H., Hai, G., et al. (2020) Carbon Nanotube Bundles Assembled Flexible Hierarchical Framework Based Phase Change Material Composites for Thermal Energy Harvesting and Thermotherapy. *Energy Storage Materials*, **26**, 129-137. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.029>
- [14] Cárdenas-Ramírez, C., Jaramillo, F. and Gómez, M. (2020) Systematic Review of Encapsulation and Shape-Stabilization of

- Phase Change Materials. *Journal of Energy Storage*, **30**, Article ID: 101495.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101495>
- [15] Alva, G., Lin, Y., Liu, L., et al. (2017) Synthesis, Characterization and Applications of Microencapsulated Phase Change Materials in Thermal Energy Storage: A Review. *Energy and Buildings*, **144**, 276-294.  
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.03.063>
- [16] Aramesh, M. and Shabani, B. (2022) Metal Foam-Phase Change Material Composites for Thermal Energy Storage: A Review of Performance Parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **155**, Article ID: 111919.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111919>
- [17] Chandra, D., Chellappa, R. and Chien, W.-M. (2005) Thermodynamic Assessment of Binary Solid-State Thermal Storage Materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 235-240. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.08.047>
- [18] Zhang, N., Yuan, Y., Cao, X., et al. (2018) Latent Heat Thermal Energy Storage Systems with Solid-Liquid Phase Change Materials: A Review. *Advanced Engineering Materials*, **20**, Article ID: 1700753.  
<https://doi.org/10.1002/adem.201700753>
- [19] Ke, H. (2017) Phase Diagrams, Eutectic Mass Ratios and Thermal Energy Storage Properties of Multiple Fatty Acid Eutectics as Novel Solid-Liquid Phase Change Materials for Storage and Retrieval of Thermal Energy. *Applied Thermal Engineering*, **113**, 1319-1331. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.158>
- [20] Hu, P., Zhao, P.-P., Jin, Y., et al. (2014) Experimental Study on Solid-Solid Phase Change Properties of Pentaerythritol (PE)/Nano-AlN Composite for Thermal Storage. *Solar Energy*, **102**, 91-97.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.01.018>
- [21] Du, X., Qiu, J., Deng, S., et al. (2021) Flame-Retardant and Solid-Solid Phase Change Composites Based on Dopamine-Decorated BP Nanosheets/Polyurethane for Efficient Solar-to-Thermal Energy Storage. *Renewable Energy*, **164**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.067>
- [22] Wang, R., Xiao, Y. and Lei, J. (2020) A Solid-Solid Phase Change Material Based on Dynamic Ion Cross-Linking with Reprocessability at Room Temperature. *Chemical Engineering Journal*, **390**, Article ID: 124586.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124586>
- [23] Zhou, Y., Wang, X., Liu, X., et al. (2019) Polyurethane-Based Solid-Solid Phase Change Materials with Halloysite Nanotubes-Hybrid Graphene Aerogels for Efficient Light- and Electro-Thermal Conversion and Storage. *Carbon*, **142**, 558-566. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.083>
- [24] Liao, L., Cao, Q. and Liao, H. (2010) Investigation of a Hyperbranched Polyurethane as a Solid-State Phase Change Material. *Journal of Materials Science*, **9**, 2436-2441. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4211-3>
- [25] Wang, Y., Zheng, H., Feng, H.X., et al. (2012) Effect of Preparation Methods on the Structure and Thermal Properties of Stearic Acid/Activated Montmorillonite Phase Change Materials. *Energy and Buildings*, **47**, 467-473.  
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.12.021>
- [26] Sarı, A. and Biçer, A. (2012) Thermal Energy Storage Properties and Thermal Reliability of Some Fatty Acid Esters/Building Material Composites as Novel Form-Stable PCMs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **101**, 114-122.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.026>
- [27] Li, M., Chen, M. and Wu, Z. (2014) Enhancement in Thermal Property and Mechanical Property of Phase Change Microparticles with Modified Carbon Nanotube. *Applied Energy*, **127**, 166-171.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.04.029>
- [28] Singh, H., Talekar, A., Chien, W.-M., et al. (2015) Continuous Solid-State Phase Transitions in Energy Storage Materials with Orientational Disorder-Computational and Experimental Approach. *Energy*, **91**, 334-349.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.130>
- [29] Kuznik, F., David, D., Johannès, K., et al. (2011) A Review on Phase Change Materials Integrated in Building Walls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 379-391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.019>
- [30] Kim, J., Chun, H., Baek, J., et al. (2022) Parameter Identification of Lithium-Ion Battery Pseudo-2-Dimensional Models Using Genetic Algorithm and Neural Network Cooperative Optimization. *Journal of Energy Storage*, **45**, Article ID: 103571. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103571>
- [31] Prajapati, D.G. and Kandasubramanian, B. (2019) A Review on Polymeric-Based Phase Change Material for Thermo-Regulating Fabric Application. *Polymer Reviews*, **3**, 389-419. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1677709>
- [32] Oró, E., de Gracia, A., Castell, A., et al. (2012) Review on Phase Change Materials (PCMs) for Cold Thermal Energy Storage Applications. *Applied Energy*, **99**, 513-533. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.058>
- [33] Hasan, A., McCormack, S.J., Huang, M.J., et al. (2010) Evaluation of Phase Change Materials for Thermal Regulation Enhancement of Building Integrated Photovoltaics. *Solar Energy*, **9**, 1601-1612.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.06.010>

- [34] Arıcı, M., Bilgin, F., Nižetić, S., et al. (2020) PCM Integrated to External Building Walls: An Optimization Study on Maximum Activation of Latent Heat. *Applied Thermal Engineering*, **165**, Article ID: 114560. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114560>
- [35] Guichard, S., Miranville, F., Bigot, D., et al. (2014) A Thermal Model for Phase Change Materials in a Building Roof for a Tropical and Humid Climate: Model Description and Elements of Validation. *Energy and Buildings*, **70**, 71-80. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.11.079>
- [36] Li, D., Wu, Y., Wang, B., et al. (2020) Optical and Thermal Performance of Glazing Units Containing PCM in Buildings: A Review. *Construction and Building Materials*, **233**, Article ID: 117327. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117327>
- [37] da Cunha, S.R.L. and de Aguiar, J.L.B. (2020) Phase Change Materials and Energy Efficiency of Buildings: A Review of Knowledge. *Journal of Energy Storage*, **27**, Article ID: 101083. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101083>
- [38] Kenisarin, M.M., Mahkamov, K., Costa, S.C., et al. (2020) Melting and Solidification of PCMs inside a Spherical Capsule: A Critical Review. *Journal of Energy Storage*, **27**, Article ID: 101082. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101082>
- [39] Peng, G., Dou, G., Hu, Y., et al. (2020) Phase Change Material (PCM) Microcapsules for Thermal Energy Storage. *Advances in Polymer Technology*, **2020**, Article ID: 9490873. <https://doi.org/10.1155/2020/9490873>
- [40] Gunasekara, S.N., Pan, R., Chiu, J.N., et al. (2016) Polyols as Phase Change Materials for Surplus Thermal Energy Storage. *Applied Energy*, **162**, 1439-1452. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.064>
- [41] Whitman, C.A., Johnson, M.B. and White, M.A. (2012) Characterization of Thermal Performance of a Solid-Solid Phase Change Material, Di-n-hexylammonium Bromide, for Potential Integration in Building Materials. *Thermochimica Acta*, **531**, 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.12.024>
- [42] Luo, M., Song, J., Ling, Z., et al. (2021) Phase Change Material Coat for Battery Thermal Management with Integrated Rapid Heating and Cooling Functions from -40 °C to 50 °C. *Materials Today Energy*, **20**, Article ID: 100652. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100652>
- [43] Jiang, G., Huang, J., Fu, Y., et al. (2016) Thermal Optimization of Composite Phase Change Material/Expanded Graphite for Li-Ion Battery Thermal Management. *Applied Thermal Engineering*, **108**, 1119-1125. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.197>
- [44] Fang, G., Li, H., Yang, F., et al. (2009) Preparation and Characterization of Nano-Encapsulated n-tetradecane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, **153**, 217-221. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.019>
- [45] Lian, Q., Li, Y., Sayyed, A.A.S., et al. (2018) Facile Strategy in Designing Epoxy/Paraffin Multiple Phase Change Materials for Thermal Energy Storage Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**, 3375-3384. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03558>
- [46] Qian, T., Li, J., Ma, H., et al. (2015) The Preparation of a Green Shape-Stabilized Composite Phase Change Material of Polyethylene Glycol/SiO<sub>2</sub> with Enhanced Thermal Performance Based on Oil Shale Ash via Temperature-Assisted Sol-Gel Method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **13**, 29-39. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.017>
- [47] Tian, C., Ning, J., Yang, Y., et al. (2022) Super Tough and Stable Solid-Solid Phase Change Material Based on π-π Stacking. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article ID: 132447. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132447>
- [48] Fu, X., Lei, Y., Xiao, Y., et al. (2021) Graft Poly(ethylene glycol)-Based Thermosetting Phase Change Materials Networks with Ultrahigh Encapsulation Fraction and Latent Heat Efficiency. *Renewable Energy*, **179**, 1076-1084. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.07.102>
- [49] Thakur, V.K. and Kessler, M.R. (2015) Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials: A Review. *Polymer*, **69**, 369-383. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.04.086>
- [50] Bauer, G., Nellesen, A. and Speck, T. (2010) Biological Lattices in Fast Self-Repair Mechanisms in Plants and the Development of Bio-Inspired Self-Healing Polymers. *138*, 453-459. <https://doi.org/10.2495/DN100401>
- [51] Hillewaere, X.K.D. and Du Prez, F.E. (2015) Fifteen Chemistries for Autonomous External Self-Healing Polymers and Composites. *Progress in Polymer Science*, **4**, 121-153. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.004>
- [52] Liu, Y.-L. and Chuo, T.-W. (2013) Self-Healing Polymers Based on Thermally Reversible Diels-Alder Chemistry. *Polymer Chemistry*, **7**, 21-35. <https://doi.org/10.1039/c2py20957h>
- [53] Wei, Z., Yang, J.H., Zhou, J., et al. (2014) Self-Healing Gels Based on Constitutional Dynamic Chemistry and Their Potential Applications. *Chemical Society Reviews*, **23**, 8114-8131. <https://doi.org/10.1039/C4CS00219A>
- [54] Yang, Y., Ding, X. and Urban, M.W. (2015) Chemical and Physical Aspects of Self-Healing Materials. *Progress in Polymer Science*, **55**, 34-59. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.06.001>
- [55] Yang, Y. and Urban, M.W. (2013) Self-Healing Polymeric Materials. *Chemical Society Reviews*, **17**, 7446-7467. <https://doi.org/10.1039/c3cs60109a>

- [56] Alder, K. and Diels, O. (1931) Synthesen in der hydroaromatischen Reihe XI Mitteilung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **21**, 236-242.
- [57] Wu, B., Wang, Y., Liu, Z., et al. (2019) Thermally Reliable, Recyclable and Malleable Solid-Solid Phase-Change Materials through the Classical Diels-Alder Reaction for Sustainable Thermal Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **38**, 21802-21811. <https://doi.org/10.1039/C9TA08368E>
- [58] Imbernon, L., Oikonomou, E.K., Norvez, S., et al. (2015) Chemically Crosslinked Yet Reprocessable Epoxidized Natural Rubber via Thermo-Activated Disulfide Rearrangements. *Polymer Chemistry*, **23**, 4271-4278. <https://doi.org/10.1039/C5PY00459D>
- [59] Rivero, G., Nguyen, L.-T.T., Hillewaere, X.K.D., et al. (2014) One-Pot Thermo-Remendable Shape Memory Polyurethanes. *Macromolecules*, **6**, 2010-2018. <https://doi.org/10.1021/ma402471c>
- [60] Deng, G., Tang, C., Li, F., et al. (2010) Covalent Cross-Linked Polymer Gels with Reversible Sol-Gel Transition and Self-Healing Properties. *Macromolecules*, **3**, 1191-1194. <https://doi.org/10.1021/ma9022197>
- [61] Ren, J., Dong, X., Duan, Y., et al. (2022) Synthesis and Self-Healing Investigation of Waterborne Polyurethane Based on Reversible Covalent Bond. *Journal of Applied Polymer Science*, **20**, Article No. 52144. <https://doi.org/10.1002/app.52144>
- [62] Chen, Y., Shi, C., Zhang, Z., et al. (2022) Preparation and Properties of Self-Healing Polyurethane without External Stimulation. *Polymer Bulletin*, **5**, 529-536. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04075-8>
- [63] Wang, X.-Z., Lu, M.-S., Zeng, J.-B., et al. (2021) Malleable and Thermally Recyclable Polyurethane Foam. *Green Chemistry*, **23**, 307-313. <https://doi.org/10.1039/D0GC03471A>
- [64] Kong, W., Yang, Y., Yuan, A., et al. (2021) Processable and Recyclable Crosslinking Solid-Solid Phase Change Materials Based on Dynamic Disulfide Covalent Adaptable Networks for Thermal Energy Storage. *Energy*, **232**, Article ID: 121070. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121070>
- [65] Zhang, B., Fan, H., Xu, W., et al. (2022) Thermally Triggered Self-Healing Epoxy Coating towards Sustained Anti-Corrosion. *Journal of Materials Research and Technology*, **17**, 2684-2689. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.041>
- [66] Rekondo, A., Martin, R., Ruiz de Luzuriaga, A., et al. (2014) Catalyst-Free Room-Temperature Self-Healing Elastomers Based on Aromatic Disulfide Metathesis. *Materials Horizons*, **1**, 237-240. <https://doi.org/10.1039/C3MH00061C>
- [67] Chen, H., Ma, X., Wu, S., et al. (2014) A Rapidly Self-Healing Supramolecular Polymer Hydrogel with Photostimulated Room-Temperature Phosphorescence Responsiveness. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 14149-14152. <https://doi.org/10.1002/anie.201407402>
- [68] Shi, Y., Wnag, M., Ma, C., et al. (2015) A Conductive Self-Healing Hybrid Gel Enabled by Metal-Ligand Supramolecule and Nanostructured Conductive Polymer. *Nano Letter*, **9**, 6276-6281. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03069>
- [69] Mozhdehi, D., Ayala, S., Cromwell, O.R., et al. (2014) Self-Healing Multiphase Polymers via Dynamic Metal-Ligand Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, **46**, 16128-16131. <https://doi.org/10.1021/ja5097094>
- [70] Fox, J., Wie, J.J., Greenland, B.W., et al. (2012) High-Strength, Healable, Supramolecular Polymer Nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society*, **11**, 5362-5368. <https://doi.org/10.1021/ja300050x>
- [71] Tuncaboylu, D.C., Sahin, M., Argun, A., et al. (2012) Dynamics and Large Strain Behavior of Self-Healing Hydrogels with and without Surfactants. *Macromolecules*, **4**, 1991-2000. <https://doi.org/10.1021/ma202672y>
- [72] Wang, Y., Li, T., Li, S., et al. (2015) Healable and Optically Transparent Polymeric Films Capable of Being Erased on Demand. *ACS Applied Material Interfaces*, **24**, 13597-13603. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03179>
- [73] Harada, A., Takashima, Y. and Nakahata, M. (2014) Supramolecular Polymeric Materials via Cyclodextrin-Guest Interactions. *Accounts of Chemical Research*, **7**, 2128-2140. <https://doi.org/10.1021/ar500109h>
- [74] Kakuta, T., Takashima, Y., Sano, T., et al. (2015) Adhesion between Semihard Polymer Materials Containing Cyclodextrin and Adamantane Based on Host-Guest Interactions. *Macromolecules*, **3**, 732-738. <https://doi.org/10.1021/ma502316d>
- [75] Herbst, F., Dohler, D., Michael, P., et al. (2013) Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces. *Macromolecular Rapid Communications*, **3**, 203-220. <https://doi.org/10.1002/marc.201200675>
- [76] Li, C.H., Wang, C., Keplinger, C., et al. (2016) A Highly Stretchable Autonomous Self-Healing Elastomer. *Nature Chemistry*, **6**, 618-624. <https://doi.org/10.1038/nchem.2492>
- [77] Wang, W., Wang, F., Zhang, C., et al. (2020) Robust, Reprocessable, and Reconfigurable Cellulose-Based Multiple Shape Memory Polymer Enabled by Dynamic Metal-Ligand Bonds. *ACS Applied Materials Interfaces*, **22**, 25233-25242. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13316>
- [78] Fan, H., Wang, L., Feng, X., et al. (2017) Supramolecular Hydrogel Formation Based on Tannic Acid. *Macromole-*

- cules, **50**, 666-676. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02106>
- [79] Xu, H., Jiang, L., Yuan, A., et al. (2021) Thermally-Stable, Solid-Solid Phase Change Materials Based on Dynamic Metal-Ligand Coordination for Efficient Thermal Energy Storage. *Chemical Engineering Journal*, **421**, Article ID: 129833. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129833>
- [80] Cao, Y., Meng, Y., Jiang, Y., et al. (2022) Healable Supramolecular Phase Change Polymers for Thermal Energy Harvesting and Storage. *Chemical Engineering Journal*, **433**, Article ID: 134549. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134549>