

# Application of Self-Healing Intelligent Polymer Materials in Anti-Aging Research

Lianyi Huo, Jinyang Zhou

Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an Shaanxi  
Email: huolianyiy@mail.nwpu.edu.cn

Received: Feb. 6<sup>th</sup>, 2020; accepted: Feb. 20<sup>th</sup>, 2020; published: Feb. 27<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

The self-healing materials come from the bionic research of the self-healing phenomenon of the organism. Self-healing materials can self-repair and restore some mechanical properties when damaged. With the development of material science in recent years, intellectual materials have been paid more and more attention. Self-healing polymer materials play an important role in the field of intellectual materials because of their unique properties. It is significant for polymer materials in the engineering field to repair micro-cracks in time. This article summarizes the related characteristics of self-healing polymer intellectual materials and the causes and coping modes leading to the aging of polymer materials, as well as the application of self-repairing polymer intelligent materials at home and abroad in anti-aging research, and expounds its broad prospects for development.

## Keywords

Intelligent Materials, Multi-Molecule, Self-Healing, Anti-Aging, Expectation

---

# 浅谈自修复智能高分子材料在抗老化研究中的应用

霍连漪, 周锦阳

西北工业大学, 伦敦玛丽女王工程学院, 陕西 西安  
Email: huolianyiy@mail.nwpu.edu.cn

收稿日期: 2020年2月6日; 录用日期: 2020年2月20日; 发布日期: 2020年2月27日

---

## 摘要

自修复材料源于对生物体自愈合现象的仿生研究, 该类材料在受到损伤时可进行自修复并恢复一定程度

的力学等性能。经过近年来材料科学的发展, 智能材料逐渐得到人们的关注。其中自修复高分子材料以其独特的性质在智能材料领域发挥着重要的作用。高分子材料受到机械力损伤后通常会发生异裂和均裂而产生微裂纹, 因此及时修复微裂纹等损伤对于工程领域的高分子材料来说非常重要。本文综述了自修复型的高分子智能材料的相关特征及导致高分子材料老化的原因与应对方式, 以及国内外自修复高分子智能材料在抗老化研究中的应用, 并阐述了其广阔的发展前景。

## 关键词

高分子, 智能材料, 自修复, 抗老化, 展望

Copyright © 2020 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

智能材料的构思最早来源于仿生, 即人们想要研制出类似于生物, 具有感知与辨别外界条件并根据条件的变化控制自身的性质的材料。因此智能高分子材料能够对周围环境因素的刺激做出宛如生物体那样的应答, 例如改变自身的形状[1]。在当前世界与未来都有着非常大的发展潜力。一般说来, 智能材料有七大功能, 即传感功能、反馈功能、信息识别与积累功能、响应功能、自诊断能力、自修复能力和自适应能力[2]。自修复智能高分子材料的基本类型有外援型自修复高分子材料和本征型自修复高分子材料[3]。

外援型自修复高分子材料是指通过在材料中事先埋置修复所需的物质从而达到及时修复。材料外援型自修复材料体系主要分为微胶囊自修复体系和液芯纤维自修复体系两类[4]。本征型自修复高分子材料是指材料在修复过程中无需修复剂的协助, 利用自身结构属性, 借助可逆共价键与非共价键的化学反应愈合所受到的损伤。

高分子材料研究者从自然生物领域的愈合功能得到启示, 采取了一定的方式让高分子材料具备了这种自愈能力。高分子材料只要具有这种能力, 就属于自修复高分子材料[5]。

新材料的开发和应用是人类文明和社会进步的一项重要标志。因此应对当今时代的战略需求, 需要智能材料的发展的进步。面对环境的改变, 所需要的高分子智能材料进行自我判断, 并使其结构发生变化来适应需求。自修复智能高分子复合材料将会成为未来高分子材料的重要发展方向。这些材料将会在未来的建筑业、航空航天、生物医学与日常生活中得到广泛应用。并且有望在未来实现大规模制备具有指定结构和预期性能的高分子材料[6]。

材料的老化困扰人们已久, 老化后的材料面临着功能的失效甚至导致故障及更大的事故。例如, 随着聚合态结构的变化, 材料的物理性能也会发生改变, 如环境应力的改变、材料的增塑, 等等。这些因素都会引发高分子材料的老化, 降低材料的性能和使用价值。如何延缓材料的老化已成为一个重要课题。针对影响老化的因素与防老化的措施, 本文进行了一些总结归纳。

## 2. 老化现象和自修复

高分子材料在制造、储蓄、使用的过程中都会发生结构变化, 无论是人工合成高分子还是天然高分子, 最终其理化性质都会逐渐恶化以至于丧失最初的利用价值, 这就是高分子材料的老化现象。

在不同的环境条件下, 高分子材料的老化趋势不尽相同。例如, 农用塑料薄膜晒后变黄、变脆、透明度下降; 航空有机玻璃长时间出现龟裂后, 透明度下降; 橡胶制品长时间使用后弹性下降、硬化、开裂或软化、粘稠; 油漆长期使用后会损失光泽、粉末、气泡、脱皮等[7]。

材料在制造与使用的过程中不可避免的会老化及损伤。受到自然生物自愈能力的启示, 自修复型的高分子材料模仿自然生物的自然自愈机能, 采取的是一种能量补给方式实现自我修复, 来弥补微裂缝, 以避免微裂缝的扩大。微胶囊自修复高分子材料根据功能和特点分为两种: 基于单胶囊修复剂的制备技术和基于双胶囊修复剂的制备技术, 都是应用微胶囊达到修复的目的。自从上世纪 90 年代微胶囊型自修复材料就受到研究者的关注, White 课题组首次将双环戊二烯作为修复剂包埋在微胶囊中, 并将处理好的微胶囊化修复剂与 Grubbs 催化剂一起分散在环氧树脂基体中[8]。

自修复型是可以仅依靠自身完成对于老化或损伤的修复, 具有这种特性的材料可以极大程度上修复微裂缝等现象。比如, 受到机械力损伤后的高分子材料发生均裂或异裂产生难以探测的微裂纹, 自我修复高分子材料可以快速修复微裂纹从而避免材料失效[3]。

### 3. 影响材料老化的因素

高分子所表现出的性质与其内在化学结构有着密切的关系。高分子是由共价键连接的长链结构, 当外界因素破坏其分子间力的关系时会导致材料的物理性质发生变化, 影响材料的使用。

影响高分子材料老化的因素可以分为两大类: 内在因素和外在因素。

#### 3.1. 内在因素

聚集态结构对高分子智能材料特性的影响至关重要。由于分子间力中存在很多弱键, 外界环境的影响易造成弱键断裂, 而链段断裂会产生自由基, 此时高分子材料发生的老化正是由这种自由基反应所产生的物质造成的。想要防止此类老化, 必须要防止因为环境变化在材料内部所发生的化学反应[9]。

材料发生老化的难易程度是由分子链中的端基的数量决定的, 分子量分布将影响端基数量。综上所述材料分子量及其分布将会影响材料的抗老化能力[10]。

高分子材料在制造过程中难免与外界环境接触或是其中残留加工过程中的化学试剂, 这些都有可能在未来材料的使用过程中引起材料的老化[10]。

高分子的分子键分为有序的和无序的。有序排序的分子键称为结晶区, 无序排序的分子键称为非结晶区。一般情况下材料的老化起源于非结晶区, 蔓延至结晶区。由此可知高分子的材料立体归整性对材料的老化有一定影响[9]。

#### 3.2. 外在因素

分子的运动速率与温度有关。在一定范围内温度越高吸收的能量也就越高, 当吸收的能量大于等于分子键的解离能时就会发生断裂, 导致高分子材料的降解, 造成材料老化。

空气中的水分子渗透入材料, 使材料溶胀甚至溶解, 破坏力高分子材料的聚集结构, 使得分子间作用力发生改变, 原有性能也因此发生改变, 产生老化现象。

材料所处的化学介质渗透入材料内部与其共价键接触从而引发化学反应。对于聚合物的次价键来, 与化学介质发生反应不会改变聚合物的化学结构, 但对于材料的聚合态结构也有着不可忽视的影响。由于聚合态结构的改变材料的物理性能将会发生改变。这些因素会引起材料的老化并降低材料的使用寿命[9]。

微生物、霉菌的繁殖是导致材料生物老化的主要原因。微生物的代谢产物中含有酶等化学物质, 会

影响材料的使用寿命和理化性质。

## 4. 智能高分子材料的抗老化措施

### 4.1. 传统抗老化预防措施

针对于上述可能导致材料老化的原因, 主要有以下传统措施可用于预防:

添加增塑剂是实现预防热老化的主要手段之一。增塑剂可以提高高分子材料的可塑性, 降低材料的玻璃化温度, 降低玻璃化转变温度, 增强材料的抗寒性, 达到避免材料发生热降解及其他影响材料性能的反应[11]。

聚酯、多糖类高聚物、聚缩醛等高聚物在酸或碱的条件下会发生水解, 在易发生酸雨及污染严重地区, 主要通过在高分子材料表面覆盖防水膜的方式避免其与水分子接触从而避免潮湿老化。

预防生物老化的通常方法是在在材料中添加防霉剂, 从而抑制霉菌等微生物的滋生。还有一种成本较高的方式是在材料表面涂上反微生物因子[9]。

### 4.2. 自修复智能高分子的抗老化措施

随着智能高分子材料的发展, 面对材料的老化, 在预防的基础上可以应用自修复的能力实现减少老化损伤带给材料的损伤以及因为零件材料故障所导致的事故。

S. Bode 等研制了一种形态随 pH 变化而改变的溶胶 - 凝胶体系, 其原理如图 1 所示。该体系通过 pH 的变化实现自我修复, 该材料通过在聚乙二醇两端修饰二苯甲酰肼后再与三[(4-醛基苯氧基)-甲基]乙烷反应, 在缩合反应机理下生成自修复高分子材料。可以应用其特性修复因酸雨或污染所导致的 pH 变化所引发的老化[12]。

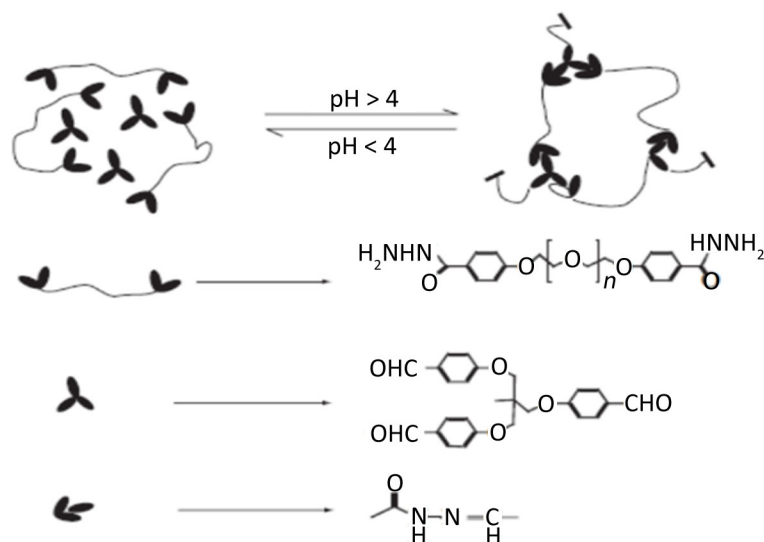


Figure 1. Self-healing mechanism of hydrazone bond  
图 1. 酰肼键的自修复机理图[12]

基于 DA 反应的自修复材料根据依靠温度进行自我修复, 可利用其与温度有关的自修复机理来修复热老化对材料造成的损伤。Oehlenschlaeger 和 Barner-Kowollik 等[13]在无需催化剂的条件下, 通过 DA 反应制得在 120°C 可快速自修复的材料

## 5. 自修复智能高分子材料在抗老化研究中的应用

在工业生产中, 自修复高分子材料发挥着十分重要的作用。在材料的制造与使用过程中难免会出现

老化损伤, 这些都会影响到材料的性能与使用寿命, 甚至导致事故的发生。有些微裂缝难以被发现, 即使发现了也难以及时修复, 这便导致的潜在的隐患。自修复高分子材料能够在材料出现损伤后进行自我修复, 极大的延长了材料的使用寿命, 提高了设备的安全性。具体来说有如下应用:

### 5.1. 自修复智能高分子材料在修复因物理原因导致的微裂缝的应用

环氧树脂/硫醇修复剂体系是制备自修复高分子材料的一种较为普遍的类型, 由于环氧树脂的抗腐蚀、稳定性强等特性使得其在广泛应用于工业生产。用具有良好黏合效果的环氧树脂作为修复剂, 使用微胶囊将固化剂包装, 埋入材料基体中, 当材料受到物理原因(如冲击、疲劳)老化而产生了微裂缝现象, 自修复高分子材料可以对产生的微裂缝进行修复。首先微裂缝周围的胶囊会破裂使胶囊中的固化剂和修复剂一同进入微裂缝, 发生化学反应从而完成对微裂缝的修复[5], 如图2所示。

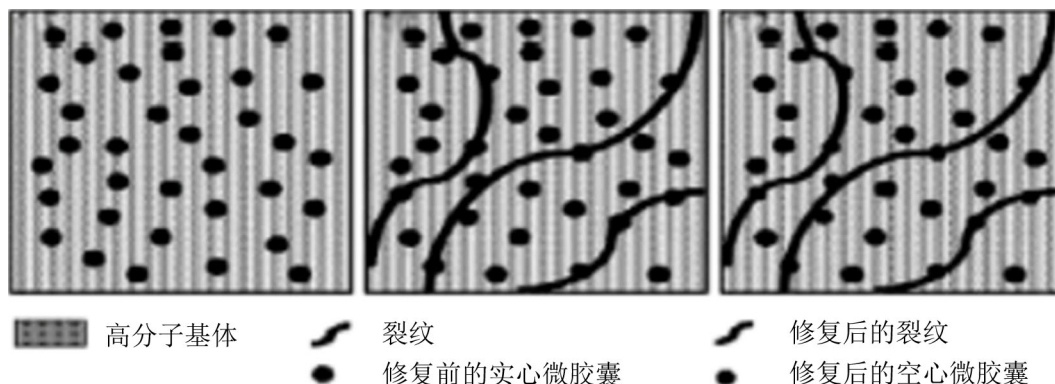


Figure 2. Microcapsule repair schematic diagram

图2. 微胶囊修复原理图[14]

### 5.2. 自修复智能高分子材料在修复氧化老化中的应用

引起材料老化的原因往往是多种多样的, 其中尤为明显的是放置于空气中, 与氧气接触所导致的氧化。目前对抗氧化老化的主要方式是通过改善材料的性质使其更难与空气中的氧气发生化学反应, 但自修复智能高分子材料侧重于在发生氧化后通过实现逆反应而减少氧化对材料性质的改变。

### 5.3. 自修复智能高分子材料在修复应力开裂中的应用

当高分子材料处于持续受力状态时可能会导致材料疲劳老化, 产生裂纹或断裂。自修复智能高分子可以在一开始通过释放修复剂和固化剂修复产生的微小裂缝, 防止裂缝的进一步扩大, 从而达到防止应力开裂的作用。

### 5.4. 自修复智能高分子材料在修复光老化中的应用

除了使用传统方式应对材料的光老化问题, 智能高分子材料可通过类似于生物的自我修复方式修复光老化。自修复智能高分子吸收光将其利用于修复光老化所造成的损伤, 既解决了修复所需的能量问题, 又修复了因为光照而导致的材料老化。

### 5.5. 自修复智能高分子材料在生物医药方面的应用

在生物医药方面主要采用仿生型的自愈合基体。仿生型的自愈合基体类似于微胶囊自修复体系, 都是通过将所需修复剂或固化剂埋藏在材料内通过用于修复的液体外流后固化从而阻止材料的损伤与老化



破裂。目前在仿生人体血管的自修复方面已取得相关进展, Sun T L 等[15]使用双环戊二烯树脂作为管内液体并将这种树脂埋藏在仿生血管中, 再将此血管型体系插入环氧树脂聚合物基体中, 同时将有有助于环氧树脂固化的催化剂加入聚合物中, 制成自修复涂料。

## 6. 展望

自修复高分子材料在抗老化领域有着很好的前景, 在修复由老化问题所造成的损伤方面有非常广阔的用途。

当前自修复材料的主要导向是发展其性能和功能, 能否兼顾优异力学性能与自我修复功能是当前自修复材料发展的重要关注点, 从而达到自修复材料在修复过程中依然能够保持所需要的材料性能的目的。功能方面的发展应会向实际应用方向靠拢, 比如耐磨透光防雾涂料等。自修复材料如何才能应用于实际并实现商业化是科研人员未来应该考虑和深入研究的方向。

高分子材料所具有的复杂多样的结构既成为创造其多样性的优点, 又是加大其研发难度的缺点。在材料科学技术进步的将来有望能实现自修复高分子智能材料在抗老化方面的普及应用。

## 参考文献

- [1] 刘晓楠. 智能高分子材料的发展[J]. 化学工程师, 2002(6): 25-26.
- [2] 王守德, 刘福田, 程新. 智能材料及其应用进展[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2002. 16(1): 97-100.
- [3] 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.
- [4] 赵凯锋, 等. 一种基于 Diels-Alder 可逆共价键自修复聚合物的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017(12): 8-16.
- [5] 王艺林. 关于制备结构用自我修复型的高分子材料研究[J]. 科技风, 2018(7): 64-65.
- [6] 材料科学与技术综合专题组. 2020 年中国材料科学与技术发展研究[C]/2020 年中国科学与技术发展研究(上), 2004.
- [7] 郑媛心. 高分子材料老化研究的进展及应用[J]. 建筑工程技术与设计, 2018(11): 4334.
- [8] White, S.R., *et al.* (2001) Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature*, 409, 794-797. <https://doi.org/10.1038/35057232>
- [9] 陈绍军, 钟燕辉, 叶旋. 引起高分子材料老化的因素及防老化措施研究[J]. 开封教育学院学报, 2017, 37(11): 289-290.
- [10] 周勇. 高分子材料的老化研究[J]. 国外塑料, 2012, 30(1): 35-41.
- [11] 君轩. 玻璃化温度和脆性温度[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(12): 52.
- [12] 沈伟, 等. 自修复高分子材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2): 128-131.
- [13] Oehlschlaeger, K.K., *et al.* (2014) Adaptable Hetero Diels-Alder Networks for Fast Self-Healing under Mild Conditions. *Advanced Materials*, 26, 3561-3566. <https://doi.org/10.1002/adma.201306258>
- [14] 邵欣, 等. 自修复高分子材料的研究进展[J]. 安徽化工, 2019(3): 1-2.
- [15] Sun, T.L., *et al.* (2013) Physical Hydrogels Composed of Polyampholytes Demonstrate High Toughness and Viscoelasticity. *Nature Materials*, 12, 932-937. <https://doi.org/10.1038/nmat3713>