

引文格式: 赵海斌, 杨明. 自愈合材料与航空航天应用[J]. 航空制造技术, 2026, 69(16): 25010087.

ZHAO Haibin, YANG Ming. Self-healing materials and aerospace applications[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2026, 69(16): 25010087.

自愈合材料与航空航天应用

赵海斌, 杨明

(吉林大学无机合成与制备化学全国重点实验室, 长春 130012)

[摘要] 随着航空航天装备向高可靠性、长寿命及极端环境适应性方向发展, 自愈合材料凭借其损伤自主愈合特性成为近年来的研究热点。本文系统综述了自愈合材料的作用机理及其在航空航天领域的潜在应用, 简要探讨了基于机器学习 (Machine learning) 的设计方法, 并指出了现存挑战与可能的解决途径。传统自愈合材料利用外加修复单元与可逆化学键实现自修复, 其机制创新对于开发能响应多重刺激的智能愈合系统至关重要; 而解决自愈合材料的性能矛盾, 以及在超高 (低) 温、强辐射、高压等极端条件下的自修复问题, 将大大推动材料从实验室研究向工程化应用的转化。当前, 自愈合材料已经在抑制航空器裂纹扩展与腐蚀, 助力航天器热防护系统, 以及增强无人机和微小卫星抵御微陨石冲击能力上显示出明显优势。未来研究可深度融合人工智能技术以加速材料设计优化与性能预测, 解决技术转化率低与全生命周期性能研究薄弱等关键问题, 最终推动自愈合材料在航空航天领域的实际应用。

关键词: 自愈合材料; 航空航天; 复合材料; 工程应用; 机器学习

中图分类号: V252; TG316

文献标志码: A

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.25010087

Self-Healing Materials and Aerospace Applications

ZHAO Haibin, YANG Ming

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis & Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

[ABSTRACT] As aerospace equipment advances toward higher reliability, longer service life, and greater adaptability to extreme environments, self-healing materials have emerged as a key research focus due to their ability to autonomously repair damage. This paper systematically reviews the mechanism of self-healing materials and their potential applications in the aerospace field, briefly discusses the design methods based on machine learning, and points out the existing challenges and possible solutions. Traditional self-healing materials achieve self-repair by using external repair units and reversible chemical bonds. The innovation of these mechanisms is crucial for the development of intelligent healing systems that can respond to multiple stimuli. Resolving the performance contradictions of self-healing materials and their self-healing issues under extreme conditions such as ultra-high or low temperatures, high-intensity radiation and high pressures will significantly promote the transformation of materials from laboratory research to engineering applications. At present, self-healing materials have shown obvious advantages in suppressing the crack propagation and corrosion of aircraft, assisting the thermal protection system of spacecraft, and enhancing the ability of unmanned aerial vehicles and microsatellites to resist the impact of micrometeorites. Future research can deeply integrate artificial intelligence technology to accelerate the optimization of material design and performance prediction, solve key problems such as low technology conversion rate and weak performance research throughout the life cycle, and ultimately promote the practical application of self-healing materials in the aerospace field.

Keywords: Self-healing materials; Aerospace; Composite materials; Engineering applications; Machine learning

收稿日期: 2025-06-03; 退修日期: 2025-06-30; 录用日期: 2025-07-22

通信作者: 杨明, 教授, 研究方向为仿生结构与功能材料。

提升工程结构长周期服役可靠性是材料设计的重大挑战^[1]。传统表面防护依赖物理阻隔,但在动态载荷与腐蚀协同作用下,界面微裂纹易引发失效^[2-4]。自愈合材料作为智能材料分支,通过损伤响应机制实现裂纹自愈合,突破了传统防护局限^[5-7]。自愈合机制的系统研究始于20世纪90年代,主要集中在高分子体系^[8-10],其技术本质在于将仿生愈合单元集成于材料基体^[11-12]。依据作用机理差异,现有体系可分为外援型、本征型与复合型自愈合机制3类^[13-14]。外援型自愈合机制(如微胶囊技术)主要依托预埋式愈合单元,并通过机械刺激触发修复剂释放,实现裂纹原位填充^[15];而受生物脉管系统启发的三维血管网络虽能实现修复剂定向输送,但受限於结构制备精度难以规模化应用^[16]。本征型愈合机制则依赖于分子尺度可逆相互作用,包括基于共价动态键(如Diels-Alder反应)的本征型愈合,以及通过氢键/离子键重排实现的非共价愈合,此类机制愈合效率受活化能垒与环境温度的显著制约^[17]。复合型愈合机制通过引入光热转化纳米颗粒(如 Fe_3O_4)或形状记忆材料,利用外部能量场(热/光/磁)精确调控愈合情况,展现出更优的过程可控性^[18]。3类机制在愈合效率、环境与工程适用性上各具优劣,其协同创新成为近年研究热点。

航空航天领域对自愈合材料需求迫切。在航空领域,该材料可实时修复发动机叶片与机翼前缘热障涂层的微裂纹,避免灾难性失效^[19-21]。航天器热防护系统面临超高温热冲击(1500℃),含硅氧烷微胶囊的材料能通过原位聚合修复裂纹,维持隔热性能^[22]。轻量化无人机与微小卫星则依赖基于动态二硫键的本征型材料,其高愈合循环次数>50次满足“零维护”需求^[23-24]。目前,自愈合材料已被纳入NASA关键技术路线图,凸显其战略价值^[25-26]。然而,工程化应用仍存在关键挑战,包括性能矛盾(微胶囊过量添加降低韧性,动态键过度交联升高玻璃化温度)^[27-29]、极端环境适应性不足(深空低温抑制键运动,热-力-化耦合场致修复剂预分解)^[30-31]及规模化制备瓶颈(微胶囊均一性、血管网络精度、纳米颗粒分散稳定性)^[18]等。未来需聚焦多尺度协同设计、自适应愈合触发及机器学习辅助材料筛选,以开发快速响应、高鲁棒性的新一代智能材料体系。

自愈合材料在航空航天等高端装备领域的实用化,亟需对其愈合机制、应用场景与技术瓶颈进行系统认知。本文围绕该领域的最新研究进展,重点梳理关键科学问题,探讨多学科交叉融合的技术路径。在此基础上,进一步分析自愈合材料在实际应用中面临的挑战,并对未来发展方向进行展望。

1 自愈合机制与分类

自愈合材料在遭受机械损伤或老化失效时,可通过特定刺激激活愈合机制^[32]。外援型自愈合技术包括微胶囊、中空纤维、微血管网络等修复剂释放技术,而本征型自愈合技术则利用动态共价键或非共价键形成的可逆交联网络结构恢复材料完整性。在复合自愈合技术中,可结合跨机理协同体系、电子流体力学、形状记忆响应及纳米粒子迁移等机制增强愈合效果(图1)。

1.1 外援型自愈合体系

外援型自愈合材料依赖预置功能单元来响应损伤,主要技术路径包括:(1)微胶囊体系,通过球形壳层的机械破裂释放活性物质^[33];(2)中空纤维体系,利用轴向连续管道输送修复剂^[34];(3)微血管网络,借助三维互联通道实现修复剂的可控输运^[35]。这些方法均遵循“储运—释放—聚合”3阶段过程,在分子尺度重构材料的完整性,并展现出区别于可逆交联体系的作用特征。

1.1.1 微胶囊技术

微胶囊技术是自愈合材料研究中的经典策略,由White团队在2001年首次提出^[15],并持续进行后续研究。其核心在于将修复剂封装于微型容器并分散于材料基体^[36]。微胶囊通常由内核和外壳组成,其中外壳提供保护,内核储存活性修复剂^[37],当材料受损导致微胶囊破裂,修复剂随之释放,与环境中的固化剂或催化剂反应,从而填补缺陷(图2)^[38]。该技术依赖壁材的物理隔离作用,确保修复剂长期稳定存储,同时在裂纹出现时迅速响应。

近年来,聚脲/环氧树脂微胶囊体系在金属防腐领域表现优异。研究表明,通过优化添加比例,可以在保证机械强度的同时提高愈合效率^[39]。例如,当裂纹宽度仅为3μm时,仅需质量占比1.25%或小于30μm的微胶囊即可实现有效愈合。此外,为提升愈合效率,双室微胶囊设计将修复剂E51和固化剂聚醚胺分别封装,

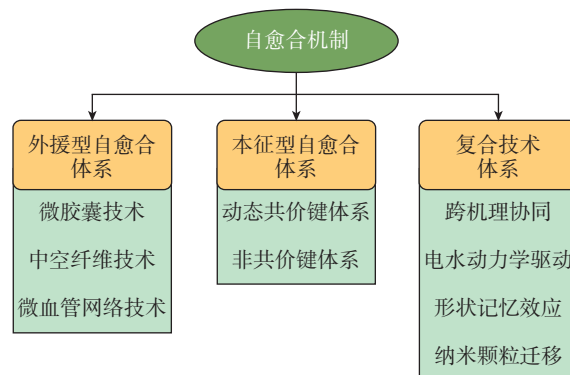


图1 自愈合机制概述

Fig.1 Overview of self-healing mechanisms

并采用 pH 响应性聚合物作为外壳,实现了环境双重 pH 触发放释,使愈合效率提升至 90.5%^[40]。

尽管微胶囊技术在自愈合领域展现出巨大潜力,但仍面临空间占位效应带来的材料力学性能下降问题^[41-42]。近期研究发现,利用新型中空介孔二氧化硅微球可有效缓解该问题^[43]。通过调控硅源种类及占比,该材料在保证相同修复剂载量的同时,使材料硬度提升 2.3 倍。这一进展表明,微胶囊的功能化改性能够减少应力集中,提高界面结合强度,并增强与基体的相容性,为高性能自愈合材料的设计提供了新思路。

1.1.2 中空纤维技术

20 世纪 90 年代,中空纤维自修复技术作为一种制备智能材料的有效方法吸引了研究者的广泛关注^[44]。后续 Bleay^[45] 与 Kousourakis^[46] 等的研究表明,当封装修复剂或固化剂的空心纤维直径介于 40~200 μm 时,该中空纤维系统展现出良好的修复效能。相比微胶囊体系有限的修复剂储量导致的稳定性问题,中空纤维嵌入技术基于仿生学原理构建线状愈合单元,具备更高的修复剂负载密度^[47]。典型系统采用内径 50~200 μm 的玻璃或聚

乳酸纤维,并通过溶液浸渍工艺灌注环氧树脂-固化剂复合愈合液。当裂纹扩展至纤维界面时,毛细效应驱动愈合液定向迁移至损伤区域,从而填充裂纹(图 3)^[48]。

在研究中,微尺度中空玻璃纤维(Hollex 纤维)被用作修复剂载体。然而,传统玻璃纤维复合材料因树脂体系高黏度导致浸润不足及固化缺陷^[49]。为优化愈合性能,Chen 等^[50] 开发了中空硼硅酸盐玻璃纤维(直径 30~100 μm ,中空度 55%),实现了固化剂与染料的稳定封装。针对大尺度裂纹愈合的挑战,White 等^[51] 提出了一种两阶段愈合机制。其中,凝胶化阶段快速填充裂纹空腔,而聚合阶段则促进材料固化。通过精确调控修复剂配比,直径 35 mm 的裂纹可在数分钟至数小时内完成愈合。然而,该技术仍面临基体-纤维界面相容性不足的问题。此外,由于中空纤维体系缺乏三维互连网络,二次填充较为困难,可能形成微观间隙,从而引发裂纹二次扩展。

1.1.3 微血管网络技术

为了克服微胶囊技术在修复剂负载量有限、单次愈合不可逆等方面的瓶颈,White 等^[52] 借鉴生物血管系统,于 2007 年开发了具有三维互连结构的微血管网络技术。后续的研究中进一步通过牺牲模板法或直写式 3D 打印技术,构建直径 10~500 μm 的三维通道网络,并在内部灌注修复剂,以形成可循环触发的动态愈合系统^[53]。Hansen 等^[16] 利用光刻技术,在环氧树脂基体中构建了 200 μm 的微通道网络,并预埋催化烯烃复分解反应的 Grubbs 催化剂颗粒,同时灌注双环戊二烯(DCPD)单体;当裂纹扩展至微血管结构时,DCPD 被释放并与 Grubbs 催化剂接触,触发开环复分解聚合反应,从而实现多周期自愈合;试验结果表明,该体系可进行 7 次愈合循环,单次愈合效率可达 30%~70%,远优于单次失效

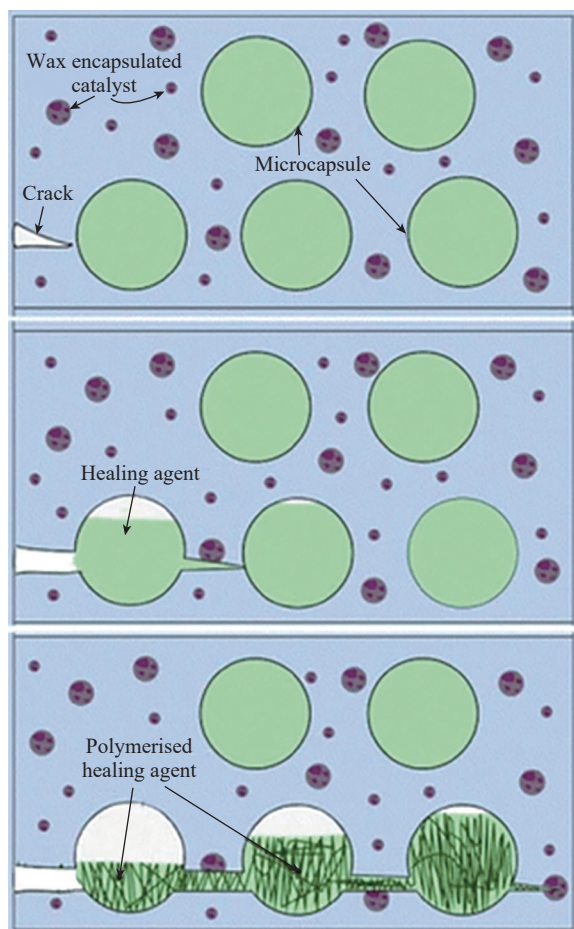


图 2 填充微胶囊涂层的愈合机制^[38]

Fig.2 Healing mechanism of microcapsule-filled coatings^[38]

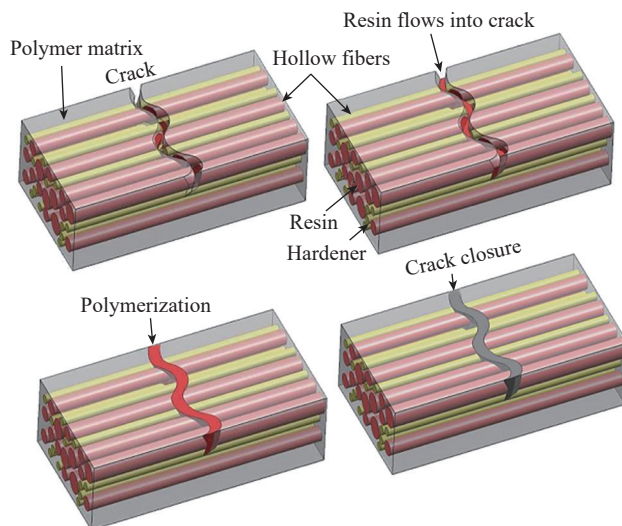


图 3 基于中空纤维的自愈合机制^[48]

Fig.3 Self-healing mechanism based on hollow fibers^[48]

的微胶囊体系。

近年来,同轴静电纺丝技术为微血管网络的精密构建提供了高效可控的方法。Song 等^[54]通过优化壳层溶液(植酸接枝聚乙烯醇)与芯层材料(环氧树脂 E51/四苯乙烯/聚酰胺)的流变参数(黏度比 1:7.15,电导率差 3 个数量级),成功利用轴向静电纺丝技术制备了夹层结构的微血管网络。该体系实现了 342~452 nm 纤维直径的精准调控,并通过壳层材料的磷酸基团与金属基底的 P—O—Fe 配位作用,将涂层界面结合强度提升至 2.08 MPa。当涂层受损时,三维微血管网络利用毛细作用定向释放修复剂,同时,四苯乙烯分子在交联固化过程中产生聚集诱导发光(AIE)效应,从而实现损伤区域的可视化定位,提高愈合过程的可控性。尽管取得显著进展,微血管网络的实际应用仍面临多重挑战:复杂三维结构的加工精度控制需达到 $\pm 2 \mu\text{m}$ 级别;纤维与基体的界面相容性优化(等离子体接枝可使界面剪切强度提高 62%);多次愈合后的网络重构机制尚不明确。未来研究需着力于简化制备工艺、开发自供能驱动系统(如集成压电纤维实现电场调控),推动该技术向工程化应用迈进。

当前自愈合技术体系呈现出显著的性能互补性^[55]:微胶囊技术凭借其快速响应特性,在微米级点状损伤修复中具有独特优势;中空纤维技术通过定向释放愈合剂,可有效控制毫米级线性裂纹扩展;而三维微血管网络系统依托连续介质输送机制,能够实现厘米级损伤区域的动态修复。但随着研究的深入,单一愈合机制的局限性逐渐显现,研究焦点正向多尺度协同愈合体系转移。值得关注的是,智能响应型愈合材料的突破性进展,如具备自定位功能的磁性纳米胶囊^[56],不仅克服了传统被动愈合体系响应迟滞、愈合精准度不足等问题,还为自愈合技术向“主动感知—损伤定位—靶向愈合”的智能化方向发展奠定了基础。

1.2 本征型自愈合体系

可逆交联体系通过动态化学键或物理相互作用实现材料损伤后的网络重构,是自愈合材料领域的重要技术路径^[57]。相较于依赖修复剂释放的微胶囊或微血管体系,该类材料通过分子层面的键合可逆性实现本征型自愈合,具有无外加修复剂、重复愈合能力强等优势^[58]。

1.2.1 动态共价键体系

动态共价键通过外部刺激(热、光、pH 等)触发键断裂与重组,在维持材料稳定性的同时赋予自愈合能力^[59]。其优势在于键能强度可控(50~200 kJ/mol),可平衡力学性能与愈合效率。

(1) Diels-Alder (DA) 反应体系。

DA 反应本质上是双烯体(呋喃基团)与亲双烯体

(马来酰亚胺)之间的 [4+2] 环加成反应,形成稳定的六元环共价交联结构^[60-61]。在较低温度(通常 $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,该反应自发进行,构建稳定的交联网络;当温度升高至 120~150 $^{\circ}\text{C}$ 时,六元环发生逆 DA (r-DA) 反应,生成的单体分子扩散并重新键合,从而实现损伤界面的自愈合(图 4 (a))^[62]。Craven^[63] 在 1969 年报道了关于包含 DA 官能团的热可逆聚合物网络的第一项研究。

Wang 等^[64]通过呋喃官能化木质素(LGF)与 4,4'-双马来酰亚胺二苯甲烷(BMI)交联,开发了一种基于木质素的热可逆涂层(LFB-3)(图 4 (b));该涂层在低温下保持高交联密度,呈现热固性特征,而在高温(120 $^{\circ}\text{C}$)时可发生 r-DA 反应,使交联结构解离,表现出典型的热塑性回流能力;通过旋涂工艺,该涂层可均匀覆盖钢板表面,并在加热后实现损伤区域的愈合(图 4 (c))。然而,DA 体系对温度高度敏感,其愈合效率在低温环境下显著下降,限制了其在宽温域场景中的应用^[65]。

(2) 二硫键体系。

二硫键(—S—S—)与过氧化物(R—O—O—R)类似,其基本结构为 R—S—S—R 。其自愈合机制依赖于二硫键的易位交换反应,断裂后的硫自由基可重新结合,形成新的二硫键^[66]。该动态交换过程可通过热、光或机械力触发,使二硫键在室温下即具备自愈合潜力^[67]。

Xue 等^[68]于 2024 年的研究表明,引入硫辛酸(TA)基团可赋予二酮吡咯并吡咯(DPP)基聚合物半导体光图案化与自愈合能力。研究者合成了侧链末端修饰 TA 基团的 DPP 共轭聚合物 P3,其 TA/烷基链重复单元摩尔比为 1:4。在紫外光(365 nm)照射下,该体系的动态二硫键发生开环聚合,实现高精度光图案化。同时,P3 的损伤愈合依赖于二硫键的热可逆重组,划痕深度恢复率达 98%,电荷迁移率恢复至原始值的 96%。相比之下,未引入 TA 基团的聚合物仅恢复 82.6% 的划痕深度和 54.5% 的电荷迁移率。然而,二硫键对紫外线敏感,易发生降解^[69]。在长期户外使用中,需添加紫外稳定剂(如二氧化钛纳米颗粒)以提高耐候性^[70],但这可能引发界面相容性问题。

(3) 酰肼键体系。

酰肼键(—NH—N=CH—)是由酰肼与醛/酮基团缩合形成的动态共价键,其可逆断裂与重组源于缩合—水解平衡^[71]。由于对 pH、湿度及温度敏感,酰肼键在药物释放凝胶材料中得到广泛应用^[72]。近期 Lin 等^[73]研究开发了一种双动态共价交联水凝胶(PAHy-I-OKGM-I-CEC),其基于氧化魔芋葡甘露聚糖(OKGM)、聚天冬氨酸酰肼(PAHy)与 N-羧乙基壳聚糖(CEC)。该体系通过酰肼键(pH 5~7)与亚胺键(pH 7~9)的协同作用,

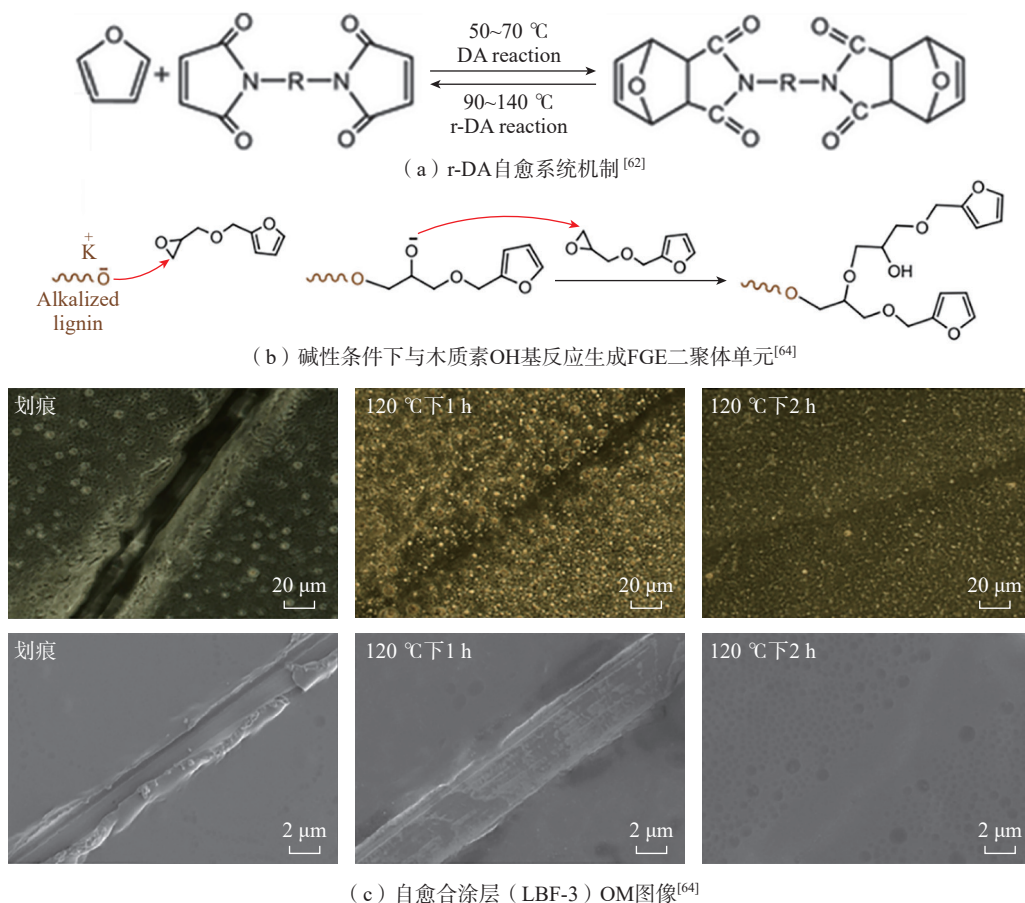


图4 DA体系材料的自愈合机制及性能
Fig.4 Self-healing mechanism and properties of DA based materials

实现 pH 响应性自愈合及注射功能。试验结果表明,该水凝胶可在不同 pH 条件下有效调控牛血清白蛋白的释放,使其释放比例保持在 48% 以内。与传统多糖水凝胶相比,该材料的释放时间延长 40%,且所需用量更少,为 pH 敏感环境下蛋白质药物的长效控释提供了新型载体平台。

尽管酰胺键自愈合材料具有优异的动态响应性和生物相容性,但其机械强度较低(通常 <50 MPa),且在高湿或酸性环境下易水解,导致环境稳定性较差^[74]。此外,其自愈合过程需严格匹配 pH 5~7 及 60~80 °C,且功能组分相容性和长期生物安全性仍存在挑战,限制了实际应用。

(4) 其他共价键体系。

自愈合材料中,常见的自愈合共价键机制包括可逆酯键、动态氨酯键和亚胺键,它们因独特的化学特性在涂层愈合方面展现出重要优势^[75]。可逆酯键可在特定 pH 环境或温度刺激下(通常 80~150 °C)响应聚合物链重新连接实现愈合,其动态特性赋予其在金属表面的自愈合能力^[76]。例如,利用无催化剂固化策略制备的生物

基高性能热固性三聚体,在室温下 15 h 内可实现 100% 的自愈效率^[77]。动态氨酯键对温度和湿度的敏感性,能够通过氨分子的动态释放与重组实现愈合,其在某些金属表面的自愈合性能已被众多研究广泛报道^[78]。亚胺键因可在 pH 3~6 或 8~11、相对湿度 >60% 或温度 40~80 °C 调控下触发动态交换反应,被用于自愈合材料的制备^[79]。Dong 等^[80]的研究表明,含亚胺键的材料在铝表面的愈合效率可达 95%,并在温度和湿度变化条件下仍能保持较高的愈合能力。这些研究不仅揭示了不同键类型在自愈合材料中的作用机制,还为开发高性能智能材料提供了理论依据。未来,对自愈合机制的深入研究将推动这些材料在航空航天、船舶、汽车、医疗设备和包装涂料等领域的广泛应用。

1.2.2 非共价键体系

非共价键(氢键、 π - π 堆积、金属配位等)通过可逆物理相互作用实现自愈合,具有响应速度快、能耗低等优势,但力学强度通常低于共价键体系^[81]。

(1) 氢键网络。

氢键是一种可逆的分子间作用力,具有方向性和动

态特性^[82],在自愈合材料中的应用潜力逐步得到认可。Fouquey 等^[83]报道了第一个基于氢键相互作用的聚合物系统。单个氢键的结合能较低,而当多个氢键协同作用时,可显著提高聚合物链的稳定性和自愈合能力^[84]。Van Gemert^[85]和 Ten Cate^[86]等开创性地探索了含四重可逆氢键单元(2-脲基-4[1H]-嘧啶酮,UPy)的超分子聚合物的自修复性能;研究表明,由UPy单元构筑的聚醚弹性体在发生切割后,仅需在室温下施加压力数分钟,断裂面即可重新愈合。

Beach 等^[87]通过引入含聚乙二醇(PEG)间隔基的UPy单体,开发了一种基于甲基丙烯酸甲酯/丁酯/丙烯酸(MMA/BA/AA)共聚物的水性自愈合涂层。在乳液聚合过程中,UPy-2(PEG 500 Da)和UPy-3(PEG 2000 Da)可形成四重氢键网络,使涂层在室温下断裂应变恢复率达28%,在60℃条件下恢复率提升至80%。此外,UPy-2涂层在经历3次损伤-愈合循环后仍保持良好的结构稳定性,并表现出优异的机械性能,其杨氏模量达200 MPa,相较于传统自愈合体系提升了10~100倍。该研究为兼具高机械强度与环境自愈合能力的商业涂料设计提供了新的理论指导。然而,UPy单元的合成成本较高,工业化应用仍受限于生产工艺的优化需求。

(2) π - π 堆积与阳离子- π 相互作用。

芳香环之间的相互作用通常被称为 π - π 堆积或 π - π 相互作用^[88],而阳离子- π 相互作用则是指阳离子与 π 电子体系之间的非共价相互作用^[89],通常通过共轭效应增强。当材料产生裂纹或断裂时,可通过加热促进聚合物链段的运动,使富电子基团滑动并与缺电子基团堆叠,从而实现 π - π 堆积^[90]。阳离子- π 在酸性环境下表现出更强的非键合相互作用,这一特性可用于增强材料的自愈合能力,使断裂区域重新结合并恢复机械性能^[91]。

Dai 等^[92]通过在聚乙烯醇(PVA)主链中引入苊基团,并掺杂碳纳米管,制备了一种具备导电性和光响应形状记忆特性的材料。 π - π 堆积与聚合物结晶过程协同作用,使材料在光热刺激下表现出快速响应和自愈合能力。此外,微孔结构的引入进一步提高了自愈合效率,使该材料在近红外光照射下能够远程控制其形态恢复与愈合。这一策略为智能纳米复合材料的开发提供了新的研究方向。He 等^[93]的研究团队则开发了一种适用于胃酸环境的水凝胶敷料。该水凝胶在酸性条件下利用阳离子- π 相互作用,赋予其快速自愈合特性,并表现出优异的抗菌性和组织黏附性能。然而,尽管 π - π 堆积可赋予材料优异的自愈合能力,但其可能导致分子间堆叠不均匀,从而影响材料的致密性^[94]。此外,虽然阳离子- π 在酸性环境下相互作用增强,但其稳定性可

能受pH值变化的影响,限制了其在长时间自愈合过程中的实际应用效果^[95]。因此,在未来的研究中,需进一步优化分子设计,以提升自愈合材料的稳定性与机械性能。

(3) 金属-配体配位键。

金属配位键因其高键能(100~300 kJ/mol)与动态重组特性^[96],在自愈合材料领域受到广泛关注^[97]。当外力作用破坏配位键时,游离金属离子与配体释放,并沿浓度梯度迁移至损伤界面。在外界温度、湿度或pH值变化的刺激下,金属-配体能够重新络合,恢复材料的网络结构及机械完整性,从而实现自愈合功能^[98]。

传统缓蚀涂层可有效减缓金属和合金的腐蚀,但普遍存在缓蚀剂浸出损失及对机械损伤的敏感性。为克服这些局限,研究人员开发了一种智能涂层,利用含铈离子的pH响应聚合物,实现缓蚀剂的选择性释放与自主愈合^[99]。试验结果表明,该涂层在铝合金表面展现出卓越的防腐与自愈合性能,腐蚀速率降低约96.77%,自愈效率高达98%。该涂层的自愈合机制基于8-羟基喹啉与铈离子之间的金属-配体相互作用,赋予其优异的环境适应性,显示出在船舶、汽车、医疗设备及包装涂料等领域的广泛应用前景。尽管金属配位键在自愈合体系中表现出良好的愈合能力,但其仍存在一定局限性。例如,金属离子的迁移可能导致局部浓度不均,从而影响愈合效果^[100]。此外,在多次损伤-愈合循环后,部分配位点可能发生不可逆损耗^[101],进而降低整体愈合效率。因此,未来研究需优化金属配位网络的稳定性,以提升其长期循环愈合性能。

(4) 其他非共价键体系。

在非共价键体系中,自愈合材料可利用离子键、疏水作用和主客体相互作用等机制实现损伤愈合^[102],近年来已成为材料科学和腐蚀防护领域的研究热点。其中,离子键作为一种较强的非共价键,通过静电吸引重构实现动态网络重组^[103]。相比之下,疏水作用主要依赖分子间作用力,通过降低表面张力或促进分子重新排列来恢复材料完整性,并在某些自愈合材料中展现出优异的耐久性^[104]。此外,研究表明,即使在复杂环境下,基于疏水作用的材料仍可维持较高的愈合能力。主客体相互作用则通过客体(如小分子)与主体(如聚合物基团)的可逆结合,实现材料结构的动态重组,从而提高其柔韧性与耐久性^[105]。

1.3 复合技术体系

复合技术型自愈合材料通过多机制协同作用或复合结构的界面相互作用,显著提升了材料的自愈合效率和环境适应性。本文从跨机理协同、电水动力学驱动、纳米颗粒迁移、形状记忆效应4个方面,探讨其作用机理、性能优化及工业应用潜力^[106]。

1.3.1 跨机理协同自愈合机制

跨机理协同机制是指通过结合不同自愈合机制,实现更优异的愈合性能。例如,共价键体系与非共价键体系的协同作用可显著提升材料的力学性能与愈合效率。Jung 等^[107]利用动态芳香二硫键(DS)与UPy单元的四重氢键协同机制,使材料在兼顾高机械强度的同时,实现高效自愈。DS通过动态键交换实现主链重构,在室温下可在24~26 h内完成自愈合;UPy网络则依靠1-乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺离子液体稳定作用,使材料具备30 MPa的高强度与87.3 MJ/m³的韧性。双动态键的正交作用赋予材料优异的离子导电性、850%的延展率及自主愈合能力,突破了现有自愈合传感器的性能极限。

本征型与外援型自愈合机制的协同作用同样可提升材料的自愈合性能。Xu 等^[108]开发了一种结合微胶囊与动态键的智能涂层,以提高自愈效率。例如,采用TiO₂封装的多室微胶囊(Pickering乳液法)与含动态二硫键/氢键的水性聚氨酯复合体系,在60℃刺激下可通过双重愈合机制实现表面与基体的同步愈合:微胶囊释放疏水物质,恢复涂层的超疏水特性(接触角恢复至>150°);同时,动态键重组使基体结构得以重构,当微胶囊质量占比40%时,裂纹可在2 h内闭合。该协同机制利用共价键与非共价键相互作用,实现涂层的多功能优化,包括抗反射(透光率提升15%)、隔热(温差 $\Delta T=8.2^\circ\text{C}$)及机械自愈(弯曲恢复率>90%),为极端环境下的防护材料设计提供了新策略。

1.3.2 电水动力学驱动自愈合机制

电水动力学通过电场调控材料内的流体定向迁移,实现损伤区域的主动愈合,这一机制在微胶囊型自愈合材料中表现出显著优势。例如,Tang 等^[109]开发了一种基于甲基三乙酰氧基硅烷和二丁基吡啶月桂酸酯的电流体愈合体系,在电场作用下,该体系能够实现动态流体迁移,并固化形成伸展率超过1200%的弹性薄膜,从而有效愈合间距达5 cm的断裂界面。

该体系依赖电流体动力泵驱动,使功能液在10 s内均匀覆盖大面积损伤区域并完成粘接,愈合后材料的力学性能恢复率超95%,显著优于传统固态自愈合方法。此外,该机制结合电子皮肤的实时监测功能,实现了精准损伤识别、流体驱动输运及原位固化的闭环自愈过程,突破了硅橡胶材料非接触式大尺度愈合的技术瓶颈。

1.3.3 纳米颗粒迁移机制与自愈合效率优化

纳米颗粒的迁移可通过扩散或外力驱动,实现损伤区域的功能性愈合。Gupta 等^[110]通过调控纳米颗粒表面配体化学与尺寸效应,开发了一种基于熵驱动机制的自愈合多层复合材料。当脆性氧化硅层产生裂纹时,聚

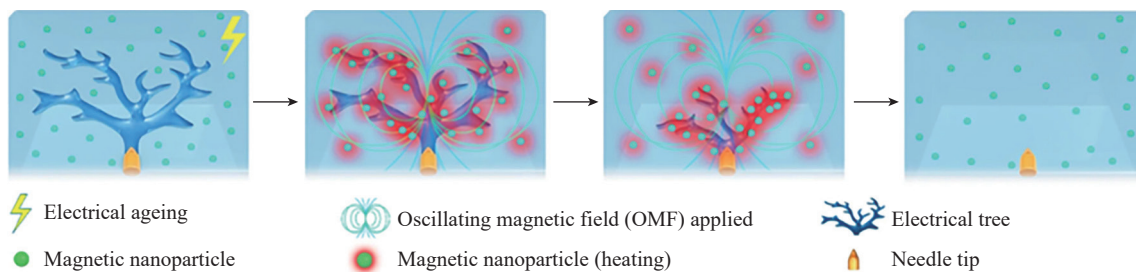
环氧乙烷(PEO)修饰的5.2 nm CdSe/ZnS纳米颗粒在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基质中发生定向迁移并填充裂纹,而三正辛基氧化膦(TOPO)修饰颗粒则无此行为。其机理源于PEO-PMMA体系的低焓相互作用及PMMA链构型熵增益的协同作用:较大颗粒引发显著熵损失,驱动其向裂纹界面迁移以降低系统自由能。该策略通过配体工程与颗粒尺寸设计,实现了裂纹的动态愈合与荧光原位监测,其自愈合过程无需外部干预且与微电子封装工艺兼容。相较于传统方法,该体系通过分子水平相互作用调控实现材料自响应特性。

Yang 等^[111]通过引入超顺磁性氧化铁纳米颗粒(体积占比<0.1%)至聚丙烯基体,开发出可愈合电树损伤的自愈合介电材料(图5)。在振荡磁场(OMF)作用下,表面功能化纳米颗粒定向迁移至电树区域,经Néel弛豫产生局部高温(>142℃),触发聚合物熔融重构以消除微裂纹。试验结果证实,经多次电损伤-愈合循环后材料仍能完全恢复介电强度(491 MV/m)及体积电阻率,且低浓度纳米颗粒未显著影响基体绝缘性能。该策略利用工业兼容磁场实现原位愈合,为高压绝缘系统延寿提供了有效的解决方案。

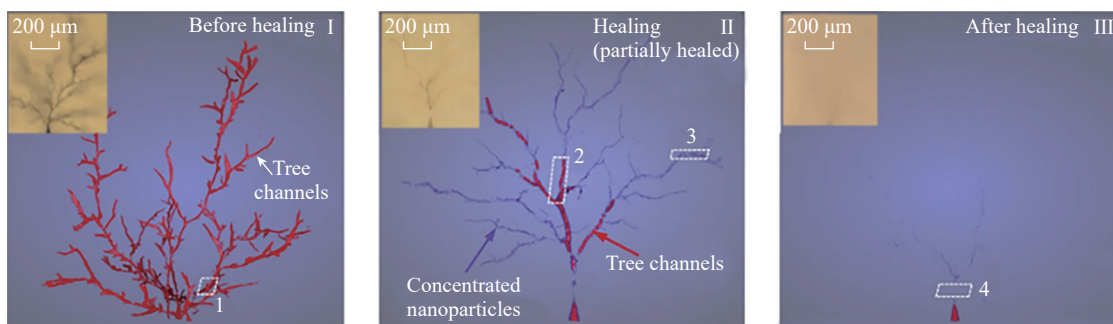
1.3.4 形状记忆效应在自愈合材料中的应用

形状记忆材料研究领域近年来呈现出多元化发展趋势,其中形状记忆聚合物(SMPs)作为重要分支,在智能材料领域展现出互补的技术优势。就作用机理而言,SMPs通过可逆相态转变实现形变恢复,其分子链的拓扑重排行为可通过热、光或溶剂等外界刺激触发^[112],这使得基于SMPs的材料在宏观尺度损伤愈合方面展现出显著优势。Zhang 等^[113]开发了一种基于SMP的双层自愈合超疏水涂层,其中底层SMP-苯并三氮(BTA)在热刺激下触发形状记忆效应,驱动微裂纹闭合,同时顶部氟化凹凸棒土的微结构恢复,实现多次损伤后的超疏水性能重建(10次循环后接触角恢复至1.8°);该涂层在质量占比5% NaCl盐雾环境中可维持54 d的防护能力,自愈合后仍可保持30 d耐腐蚀性,其性能提升归因于缓蚀剂BTA的释放与SMP动态愈合机制的协同作用。

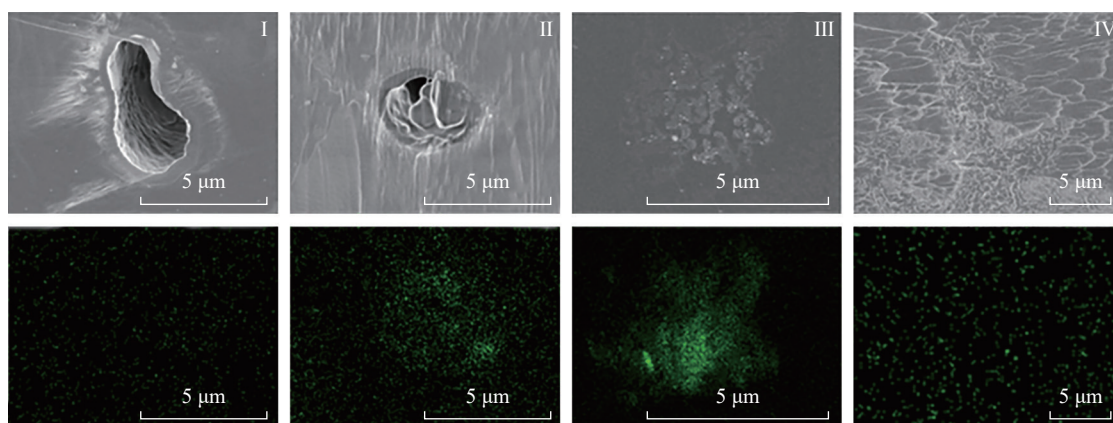
此外,MXene@PANI纳米颗粒被引入环氧树脂涂层,以利用MXene的光热转换效应和聚苯胺(PANI)的钝化功能,通过形状记忆效应实现高效自愈合^[114];试验表明,在近红外辐照下,MXene@PANI的光热作用促进环氧树脂基体分子链运动,迅速闭合微裂纹(自愈效率达91%)。同时,PANI对暴露基体起到钝化作用,而MXene纳米片则通过延长腐蚀路径进一步增强耐腐蚀性能。该协同机制使涂层在3.5% NaCl溶液中阻抗模量提高两个量级,证实了纳米颗粒与形状记忆效应结合所



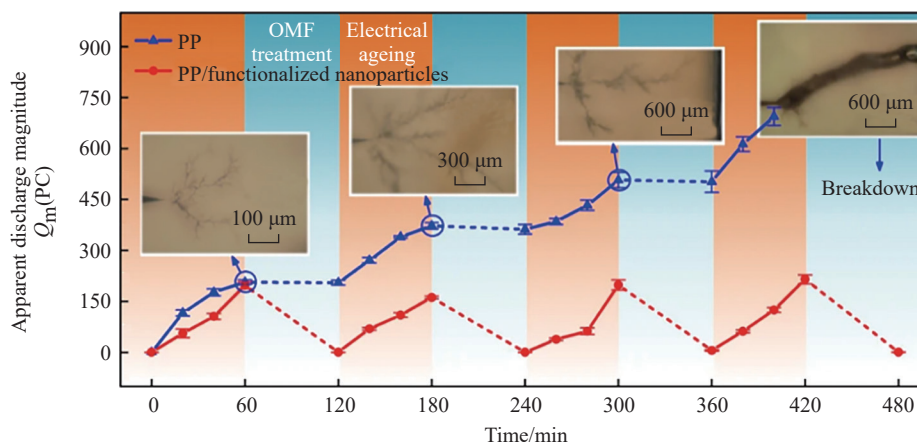
(a) 电树磁场愈合示意图：从电树形成开始，应用OMF和粒子迁移产生愈合



(b) 在 (I) OMF 处理前、(II) OMF 处理 40 min 后和 (III) OMF 处理 120 min 后，利用计算机显微 X 射线断层扫描对掺有体积占比 0.09% 功能化纳米粒子的聚丙烯中的电树进行三维重建



(c) 掺入体积占比 0.09% 的功能化纳米粒子的聚丙烯树状通道区域的离子抛光横截面扫描电镜 (上) 和 EDS (SEM-EDS-Fe, 下) 图，分别经过 (I) 60 min 电老化 (树状通道形成)，(II) 40 min 振荡磁场 (OMF) 处理 (树状通道部分愈合)，(III) 70 min OMF 处理 (功能化粒子在愈合区域聚集) 和 (IV) 120 min OMF 处理 (树状通道完全愈合)



(d) 聚合物在电老化 (120 min) 和 OMF 处理 (60 min) 期间的泄漏电流，结果的平均值和最大-最小误差值取自 5 个平行样品

图 5 磁场驱动纳米颗粒迁移的自愈合机制^[111]

Fig.5 Self-healing mechanism based on the migration of nanoparticles driven by magnetic fields^[111]

带来的动态协同防护作用。

2 聚合物基自愈合材料在航空航天领域的潜在应用

聚合物基自愈合复合材料在航空航天中可广泛应用于各种承载结构部件和入口螺旋桨叶片中,其中高强度重量比、耐腐蚀性和极端温度适应性是最重要的^[106]。

2.1 航空器关键部件防护

长期服役的航空器关键部件(如机翼、机身蒙皮、发动机叶片)需承受疲劳载荷、冲击损伤及环境腐蚀,因此自愈合技术的引入对于提升其服役寿命和安全性至关重要。玻璃钢复合材料因其优异的比强度和耐腐蚀性能,已广泛应用于飞机结构,其中波音 787 和空客 A350 的玻璃钢复合材料占比已达 50%^[115]。然而,该类材料在受到冲击时易发生损伤,为满足安全要求不得不增加结构重量,进而影响燃油效率。

相比之下,碳纤维增强聚合物(CFRP)因兼具高强度和轻量化优势,被广泛应用于航空航天领域的结构制造(图 6),能够有效降低燃油消耗^[116]。然而,CFRP 对冲击载荷的敏感性较高,导致维护和检修成本增加。因此,近年来,研究人员致力于开发基于纤维增强复合材料的自愈合技术,以修复因冲击载荷导致的内部或外部损伤。其中,一种重要策略是在 CFRP 的制造过程中引入自愈合环氧树脂。与传统环氧树脂相比,该类改性环

氧树脂在赋予材料自愈合能力的同时,仍能保持原有的物理力学性能,不影响结构加固效果。这一技术的发展为航空复合材料的长期可靠性提供了新的解决方案。

2.1.1 疲劳损伤愈合与微裂纹抑制

疲劳损伤作为材料在循环载荷作用下因不可逆微结构破坏累积引发的渐进式失效现象,在碳纤维层压复合材料中表现出显著特性。值得注意的是,该材料体系在相对较低应力水平下极易诱发横向开裂这一典型损伤模式^[117]。针对此力学失效机理,自愈合材料的设计需实现双重功能协同:首先通过微观结构优化(如引入能量耗散相或构建拓扑互穿网络)提高材料抗疲劳阈值;其次需在裂纹萌生初期触发自愈合响应。Chang 等^[118]所提出的溶剂微胶囊自愈合涂层防护策略,通过微胶囊破裂释放溶剂溶解热塑性聚合物(PBAE),随后经毛细作用实现修复剂在裂纹界面的定向分布与黏合重构(图 7)。数字图像相关技术定量分析表明,在体积占比 1% 微胶囊浓度条件下,6 d 自愈合效率可达 57%,与热愈合工艺(70%)未呈现统计学显著差异($p>0.05$)。该发现不仅证实碳纤维基体未对愈合机制产生抑制作用,更为高纤维体积分数复合材料的抗疲劳设计开辟了新途径。

针对热固性树脂微裂纹不可逆损伤与碳纤维复合材料难回收并存的关键问题,Liu 等^[119]创新性地开发了基于动态亚胺键的环氧聚合物(EPCN-4)。该材料通过亚胺交换反应诱导拓扑网络重构,在 80~100 °C 温

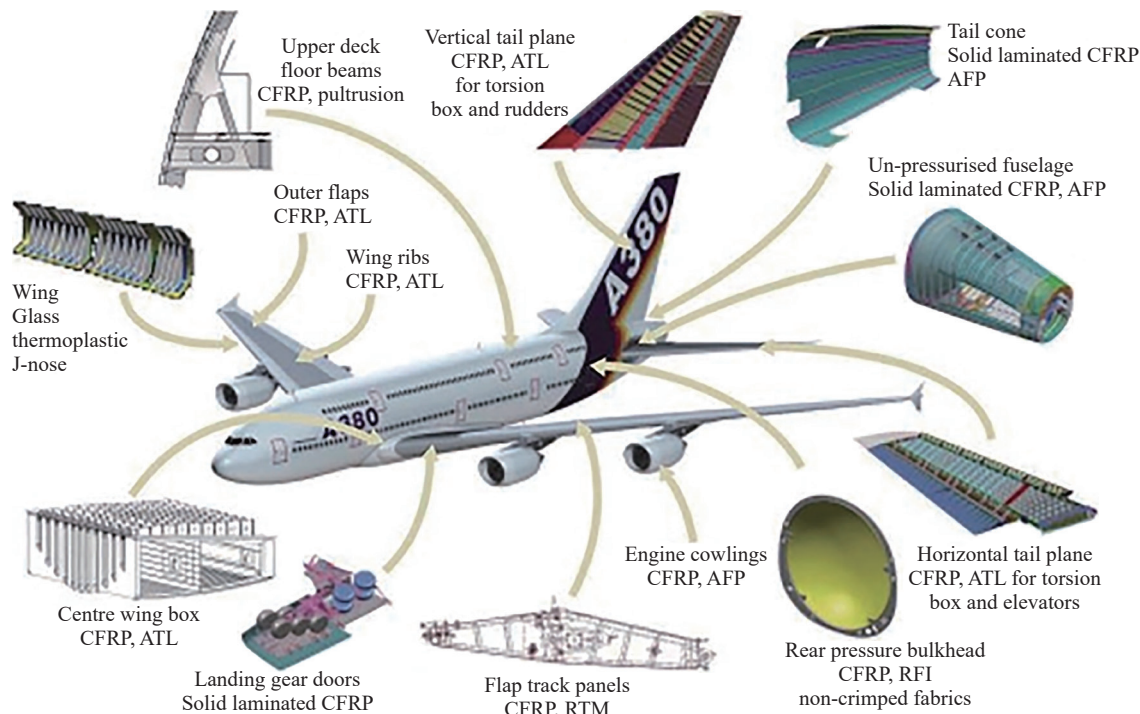


图 6 空客 A380 上的复合材料大型整体部件^[116]

Fig.6 Major monolithic composite applications on Airbus A380^[116]

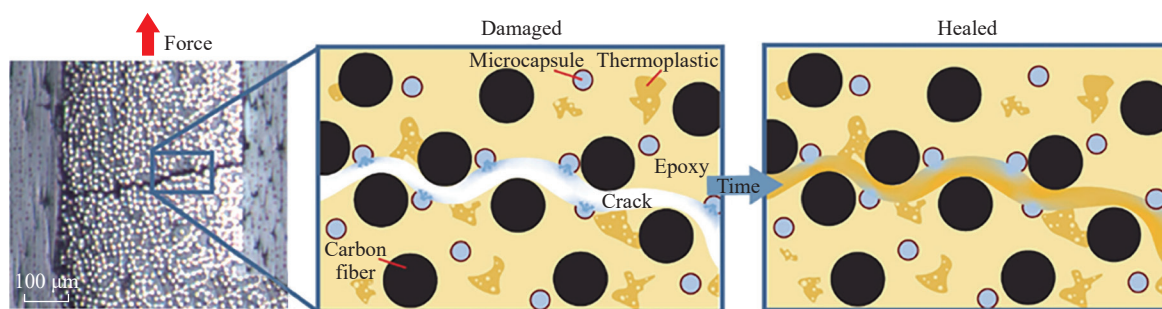
度刺激下触发形状记忆效应,可在 3 s 内实现微裂纹界面快速闭合,自愈合效率突破 95%。同步表征显示,其碳纤维增强复合材料在温和酸性条件 ($\text{pH}=2, 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下可实现纤维无损回收,回收率超过 98%,且回收纤维的拉伸强度保留率达原始复合材料的 92% 以上。相较于传统热固性环氧树脂体系,该材料不仅将自愈温度降低 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (常规体系需 $120\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$),更通过动态键设计突破纤维/基体界面化学稳定性对回收的限制,为发展兼具微损伤自愈合与全生命周期可循环特性的智能复合材料提供了创新解决方案。

2.1.2 冲击损伤实时愈合

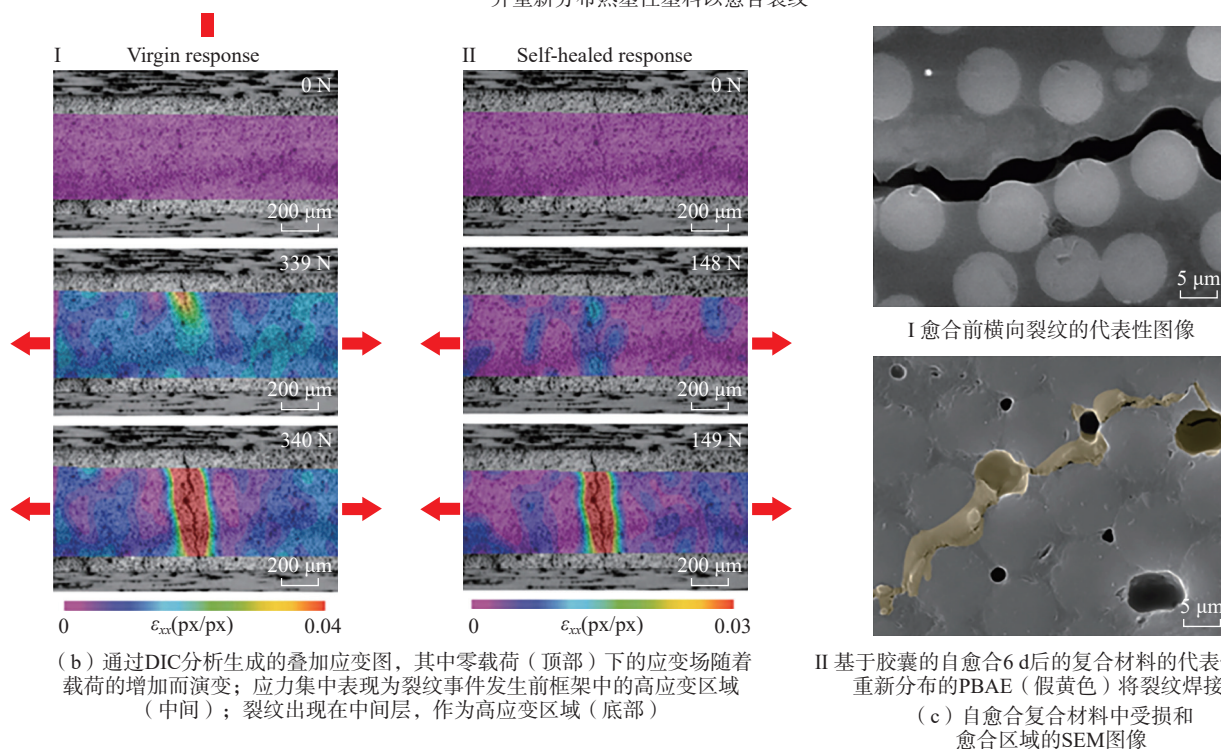
航空器蒙皮作为维持气动外形与承载的关键结构,长期承受鸟撞 (能量 $\geq 30\text{ J}$)、冰雹冲击 (速度 $>50\text{ m/s}$) 等极端载荷。传统环氧基复合材料在低速冲击 ($<5\text{ m/s}$)

后呈现不可逆形变,且愈合需拆卸维护。针对此瓶颈,Zhao 等^[120]构建环氧-聚乳酸 (PCL) 共聚物/二维织物增强体系,通过引入体积占比 25% PCL 建立双级愈合机制: (1) 热激发形状记忆效应 (形状恢复率 $>84\%$) 实现宏观形变愈合; (2) 熔融 PCL 毛细流动闭合微裂纹 (愈合率 $>90\%$)。但重复冲击 (能量密度 $\geq 15\text{ J/cm}^2$) 导致纤维/基体界面脱粘等永久损伤,二次愈合效率降至 68%。动态力学分析 (DMA) 表明, PCL 相增韧使冲击能量吸收提升 37% ($0.98\rightarrow 1.34\text{ kJ/m}^2$),愈合后刚度保持率达 78.6%~100.3% (应变 $\leq 0.5\%$)。该相变调控策略为航空复合材料的多尺度 (宏观-介观) 损伤愈合提供了新思路。

针对微胶囊/中空纤维自愈体系普遍存在的修复剂单次耗尽问题 (首次愈合后局部修复剂浓度下降 $>80\%$),



(a) 连续碳纤维增强的热塑性增韧环氧树脂基体中的自愈横向裂纹示意图。裂纹损伤会释放微胶囊溶剂,该溶剂会局部膨胀并重新分布热塑性塑料以愈合裂纹



(b) 通过DIC分析生成的叠加应变图,其中零载荷 (顶部) 下的应变场随着载荷的增加而演变;应力集中表现为裂纹事件发生前框架中的高应变区域 (中间);裂纹出现在中间层,作为高应变区域 (底部)

II 基于胶囊的自愈合6 d后的复合材料的代表性图像。重新分布的PBAE (假黄色) 将裂纹焊接闭合
(c) 自愈合复合材料中受损和愈合区域的SEM图像

图 7 碳纤维增强的微胶囊型环氧树脂涂层的自愈合机制及性能研究^[118]

Fig.7 Self-healing mechanism and performance of carbon fiber-reinforced microcapsule-type epoxy resin coatings^[118]

Wang 等^[121]开发了含有液体自修复树脂的双微胶囊系统:中空玻璃纤维内封装环氧树脂(芯材占比 62%),微胶囊负载固化剂(粒径 50~80 μm);30 J 落锤冲击试验表明,裂纹扩展触发微胶囊分级破裂,3 次冲击-愈合循环(能量梯度:30 J $\rightarrow$ 25 J $\rightarrow$ 20 J)后,几乎看不见的冲击损伤(压痕深度 $<0.5\text{ mm}$)区域愈合率仍保持 95% 以上。CT 扫描证实,3 次循环后压缩强度仅下降 5%(352 $\rightarrow$ 335 MPa),且低能冲击(压痕深度 $\leq 0.21\text{ mm}$)后模量衰减 $<3\%$ 。该空间隔离-顺序释放机制将修复剂利用效率提升至二次周期保留率 82%,使复合材料的安全服役阈值从单次冲击扩展至 3 次循环。

2.1.3 环境腐蚀防护

航空器关键部件结构完整性可能与腐蚀直接相关。随着飞机使用寿命的增加,最终形成腐蚀的可能性将越来越大,而其他形式的损坏,例如疲劳裂纹、应力腐蚀开裂和其他局部或全局损坏也会明显增多^[122]。此外,老化的飞机会在其结构中、铆钉上和铆钉孔周围积累残余结构应力,从而降低合金的机械性能并缩短这些昂贵设备的使用寿命^[123]。

Liu 等^[124]通过共掺桐油-海藻酸钙微胶囊(TO@CA)与多壁碳纳米管(MWCNT)构建了聚氨酯基智能防腐体系,实现了环境响应愈合与机械强化的协同效应。当涂层受损时,TO@CA 微胶囊破裂释放桐油修复剂,MWCNT 通过 π - π 作用引导修复剂定向扩散,使划痕区域在盐雾环境下自愈率达 91.7%,耐腐蚀时间较纯聚氨酯提升 243%。优化配方(质量占比 1% TO@CA + 质量占比 0.3% MWCNT)的拉伸强度与黏附强度分别提高 46.7% 和 123.2%,归因于 MWCNT 的应力传递效应及微胶囊-基体界面强化。电化学测试表明,该体系在 5% NaCl 溶液中腐蚀电流密度降低两个数量级,验证了其通过动态密封裂纹抑制电化学腐蚀的机制。该研究通过协同智能自修复机制与涂层机械性能增强,为聚合物基自愈合材料在航空航天严苛环境腐蚀防护中的应用提供了潜在解决方案。

2.2 特殊环境下面向航天器的动态自愈合材料与防护技术

随着航天器向深空探测与长寿命在轨运行方向的发展,其面临的热力冲击(如再入大气层时的高温烧蚀)与空间环境侵蚀(如原子氧辐照、高能粒子轰击)等极端工况对材料防护性能提出了更高要求^[125]。

2.2.1 柔性热防护防腐材料的动态愈合

柔性热防护自愈合材料是一类具有动态响应特性的先进功能材料体系,其核心特征在于将本征型自愈合机制与高效热防护性能进行协同设计。这类材料通常以动态可逆交联聚合物为基体,通过分子层面的动态共

价键或非共价相互作用构建自适应网络结构,赋予材料在复杂热力耦合环境下的多重功能性。Cai 等^[126]开发了一种基于 PDMS-PU 弹性体的柔性自愈合热防护复合材料,通过优化软硬段比例,实现了优异的室温自愈合性能及高温耐受能力。该材料在 3 h 内自愈合效率高达 92.9%,并可承受 1300 $^{\circ}\text{C}$ 火焰侵蚀。研究进一步揭示了二硫键含量对分子链迁移率的影响,阐明了其自愈合机制。该材料兼具高柔性、高强度及抗烧蚀特性,为航空航天领域的热防护系统提供了新的设计思路。

在后续研究中,Cai 等^[127]提出了一种基于聚(脲-氨基甲酸酯)(PIDA)的柔性自愈合热防护涂层材料,并采用高密度氢键和动态二硫键交联策略,使其具备优异的机械性能、快速室温自愈合能力及热再加工特性(图 8)。试验结果表明,PIDA 弹性体自愈合 48 h 后拉伸强度可恢复至 31.0 MPa,愈合效率达 93.6%。进一步掺入空心酚醛微球后,复合材料展现出良好的抗烧蚀性能(线烧蚀率 0.0643 mm/s),显著提升了热防护效果。总体而言,自愈合聚合物复合材料可为航空航天结构材料提供新的发展方向,有望提高损伤容限、延长使用寿命并增强整体安全性。

2.2.2 低温环境除冰自愈合技术

除了高温环境下的防护材料,低温环境下的主动防冰方案同样至关重要。针对传统除冰技术能耗高、效率低的问题,崔辛等^[128]开发了一种光热响应与自愈合 PDMS@Fe₃O₄ 复合涂层,该涂层利用 NH₂-PDMS、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)及均苯三甲醛(BA)构建动态亚胺键和氢键交联网络,使其在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下可实现(250.0 $\pm$ 148.0) min 的划痕自愈合。Fe₃O₄ 纳米颗粒赋予材料优异的近红外光热转换能力,使冰层在 1.2 W 辐照下(127.3 $\pm$ 7.2) s 内快速融化,并在 0.9 W 以上功率下实现高效除霜。此外,涂层协同低表面能特性,使其在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 环境下可延长结冰时间至传统材料的 3 倍,并通过优化交联比例改善机械性能和自愈能力,从而克服了传统 PDMS 易脱落及光热稳定性不足的问题。该材料为航空航天领域提供了一种高效、耐久的主动防冰解决方案。

2.2.3 在轨自主维护技术

近地轨道(LEO)航天器,尤其是空间站,在轨运行时面临多种严苛环境因素,包括高能粒子、紫外线、太空碎片以及原子氧(AO)的侵蚀^[129]。传统的宇航员舱外维修(EVA)成本高昂(单次任务成本超千万美元),且存在较高风险,因此,具备高柔性、耐 AO 特性的自愈合材料成为关键保护材料^[130]。Xu 等^[131]针对 AO 侵蚀导致的航天器聚合物降解问题,采用热压沉积法制备了一种基于 UPy-POSS 超分子聚合物的自愈合抗 AO 涂

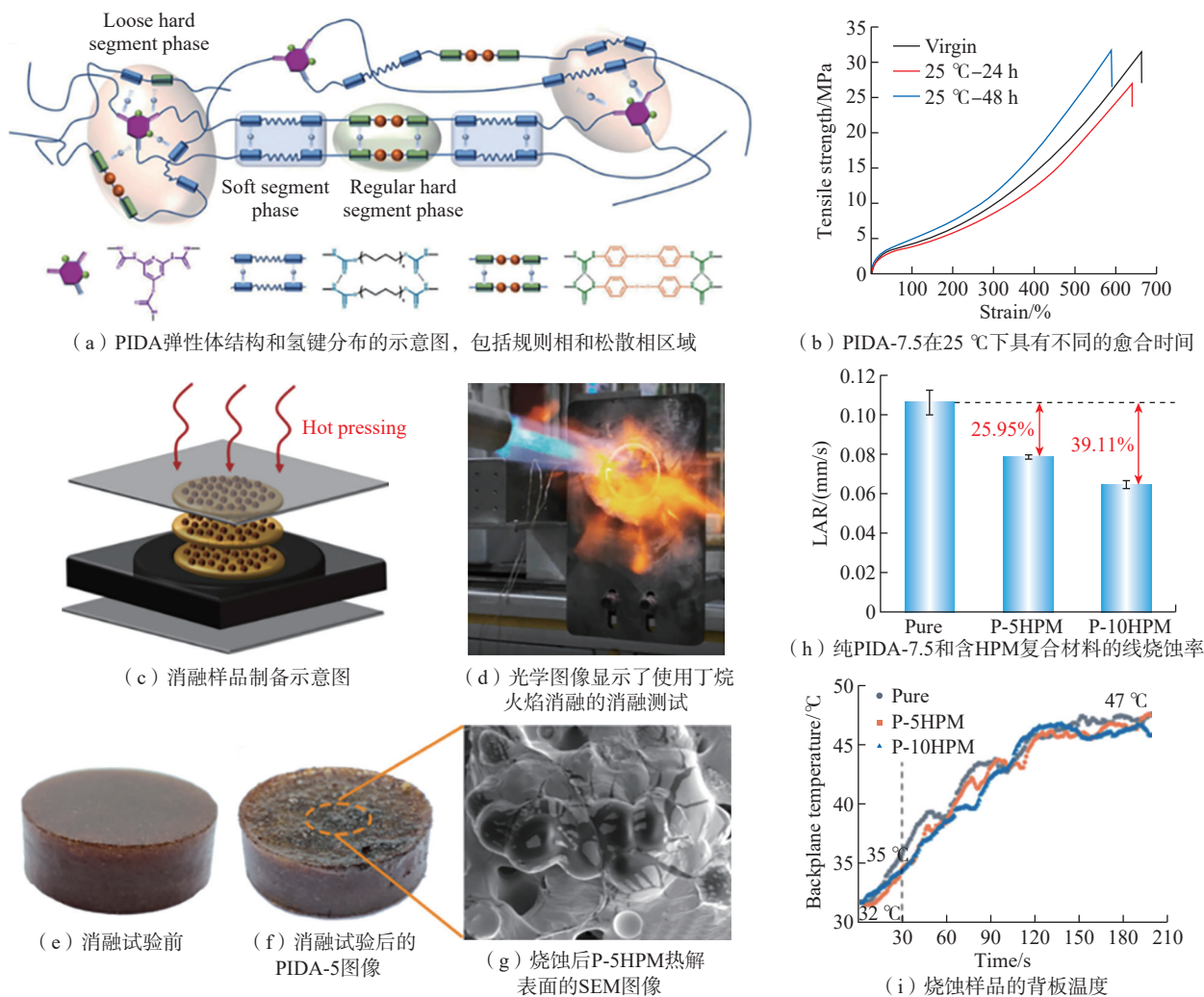


图8 基于氢键和二硫键的柔性涂层的自愈合机制及性能研究^[127]

Fig.8 Self-healing mechanism and performance of flexible coatings based on hydrogen bonds and disulfide bonds^[127]

层。该涂层依靠UPy基团的可逆氢键作用,实现机械损伤的自主愈合,在80 °C或轨道热循环条件下可有效愈合贯穿性裂纹,并恢复AO防护功能。此外,涂层表现出优异的机械强度(模量4.5 GPa)、热稳定性(耐250 °C)及透明性,并通过氢键与基底形成强附着力。经AO辐照后,材料表层可原位生成SiO₂钝化层,结合其本征自愈能力,使同一区域损伤可多次愈合,从而克服传统材料难以愈合深层缺陷的局限。

Wang等^[132]采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术,以六甲基二硅氧烷(HMDSO)为前驱体,制备了一种高均匀性聚硅氧烷涂层。该涂层在AO辐照下可自发形成动态SiO₂保护层,展现出“外硬内柔”的自愈合机制,有效降低侵蚀速率,使5年累积通量下的质量损失仅为0.284 mg/cm²,相较于美国杜邦公司生产的聚酰亚胺薄膜材料降低80%。优化后的硅氧烷涂层提高了材料的界面相容性,使其在-100~100 °C的热循环测试

及3000次机械弯曲后仍保持结构完整性。

3 陶瓷基自愈合材料在航空航天领域的潜在应用

除了聚合物基自愈合材料以外,陶瓷基材料也可以通过特定设计获得自愈合的功能。荷兰代尔夫特理工大学的Song等^[133]在2008年就研究了Ti₃AlC₂氧化诱导的陶瓷裂纹自愈合情况。在陶瓷基材料中,自愈合机制通常依赖于高温条件下材料内部的活性成分(如硅化物)氧化形成流动性玻璃相,从而自主填充并密封裂纹,阻隔氧气侵蚀并恢复防护功能^[134]。纳米颗粒的氧化诱导相变进一步提升了陶瓷基材料的热致自愈合能力。

3.1 极端热力环境下航天器自愈材料防护技术

3.1.1 超高温抗氧化自愈合陶瓷基复合材料

航天器在进入大气层时,热防护系统需承受超过1500 °C的高温与剧烈热应力^[135],陶瓷基自愈合材料在

此领域的应用集中于抗氧化材料与结构一体化设计。超高温抗氧化自愈陶瓷基复合材料(UHTC-SHCMCs)作为极端环境($>1600\text{ }^{\circ}\text{C}$)关键材料,其自愈功能源于陶瓷基体($\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MAX}$ 相)与自愈相($\text{B}_4\text{C}/\text{SiBCN}/\text{硼玻璃}$)的协同作用^[136]。基于裂纹诱导氧化机制:当热-机械载荷引发微裂纹(宽度 $<5\text{ }\mu\text{m}$)时,环境氧沿裂纹扩散触发原位氧化($\text{SiC}+3\text{O}_2\rightarrow\text{SiO}_2+\text{CO}_2\uparrow$, $\text{B}_4\text{C}+4\text{O}_2\rightarrow2\text{B}_2\text{O}_3+\text{CO}_2\uparrow$),生成的低黏度玻璃相($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,黏度 $=10^2\sim10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$)通过毛细作用填充裂纹,形成致密氧阻隔层(氧扩散系数降至 $10\sim14\text{ m}^2/\text{s}$)。

针对高温水氧腐蚀($\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$)引发的界面退化,李佳艳等^[137]开发了(Mo,W) $\text{Si}_2/\text{Re}_2\text{SiO}_5/\text{Si}$ 陶瓷复合涂层体系:(1)冷喷涂-烧结制备的(Mo,W) Si_2 黏结层抑制基体氧化;(2)使用等离子喷涂(APS)的方式使 $\text{Re}_2\text{SiO}_5/\text{Si}$ 面层在 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 形成熔融硅(接触角 $<15^{\circ}$)实现裂纹动态密封。该设计使采用具有更高熔点的 MoSi_2 或(Mo,W) Si_2 代替传统的 Si 涂层作为黏结层,使涂层能够在 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下服役,提高涂层抗氧化性能。

戴建伟等^[138]提出的 BN/SiC 双功能界面涂层通过化学气相沉积(CVD)($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)构建,具体步骤:六方 BN 过渡层(h-BN ,厚度 $(150\pm20)\text{ nm}$)通过裂纹偏转提升韧性,致密 SiC 面层($\beta\text{-SiC}$,厚度 $(250\pm30)\text{ nm}$)作为氧扩散屏障(渗透率下降 80%)。在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥空气中, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃相($\text{B}/\text{Si}=1:2$)使陶瓷基自愈合材料氧化寿命突破 50 h 。栾新刚等^[139]创新性采用化学气相渗透(CVI)+浆料浸渍-在线裂解工艺,在 SiC_f/SiC 中构筑 Hf-Si-B-C-N 自愈合相。该材料在 $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水氧环境($p_{\text{H}_2\text{O}}=15.2\text{ kPa}$)中,利用 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 三元玻璃(黏度 $10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$)实现裂纹愈合(愈合率 $>95\%$); 100 h 氧化后强度保持率 82.3% ,质量变化率仅 0.22% 。与传统聚合物浸渍裂解法工艺相比,致密化速率显著提升,为航空发动机燃烧室部件(服役温度 $1200\sim1450\text{ }^{\circ}\text{C}$)的设计提供新的解决方案。

3.1.2 梯度功能自愈合材料

梯度功能材料通过组分/结构的连续梯度设计,实现材料-基体界面性能(硬度、热导率、热膨胀系数)的平滑过渡(热膨胀系数梯度变化率 $\Delta<0.5\times10^{-6}\text{ K}^{-1}/\text{m}$),有效解决传统材料界面突变引发的应力集中问题^[140]。面向航天器多区域极端温差工况($\Delta T>1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{m}$),祝越等^[141]开发了APS技术制备的 $\text{SiC}/\text{SiB}_6\text{-ZrSi}_2/\text{WC}$ 梯度自愈涂层:通过调控材料组分与微观结构,实现涂层内部CTE的连续梯度过渡,缓解界面热应力。涂层中 SiB_6 相在高温氧化条件下生成玻璃相,有效填充裂纹并抑制氧化损伤。自愈行为在高温氧化环境中表现出显著的裂纹愈合能力。

罗瑞盈等^[142]采用反应烧结法($\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{C}+\text{N}_2\rightarrow2\text{AlN}+3\text{CO}\uparrow$, $1600\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$)在 SiC 纤维表面构筑 AlN 界面层,结合化学气相沉积法交替沉积 $\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ 梯度层(层厚比 $3:1$)。该体系通过 AlN 过渡层缓解热失配应力,通过 B_4C 氧化生成 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃实现裂纹自密封。在多元多层自愈陶瓷基复合材料的纤维和碳化硅基体间增加 AlN 陶瓷界面层,可以有效实现材料内部在冷却过程中的能量释放,控制裂纹的形成。

3.2 轻量化与多功能陶瓷基自愈合防护材料的设计及环境适应性

3.2.1 轻量化结构抗微陨石冲击

微小卫星的轻量化防护设计需在严格的质量约束下,同时具备抵御微陨石及空间碎片超高速冲击($>5\text{ km/s}$)的能力^[143]。针对该挑战Osada等^[144]开发了一种基于三维愈合激活剂网络的轻质自愈陶瓷涂层。该研究通过在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 基体中引入微量 MnO 掺杂剂,并利用热力学筛选技术,实现裂纹路径的精准定位。激活剂能够诱导低黏度铝硅酸盐过冷熔体快速填充裂缝,使裂纹愈合效率提升超过 6000 倍,同时促进外延结晶,形成莫来石/方石英复合结构,从而将愈合温度降低至 1273 K 。

该研究借鉴骨愈合的三阶段机制(炎症-愈合-重塑),在保持材料轻量化特性的基础上,利用激活剂网络动态调控熔体结晶过程,从而提升高温机械强度和抗疲劳性能。该策略为航天器热防护系统的轻量化、高效自愈合设计提供了新的思路。

3.2.2 多功能一体化设计

在极端环境下,无人机结构不仅需要精确的传感功能,还须具备自愈合能力,以延长使用寿命并提升可靠性。蒋洪川等^[145]开发了一种基于 $\text{YSiO}/\text{HfSiBCN}$ 周期性多层膜的自愈合复合防护层。其中, YSiO 层凭借低氧扩散系数和优异的耐腐蚀特性,可有效阻隔氧化介质; HfSiBCN 层在高温氧化条件下可生成硼硅酸玻璃,通过填充裂纹、愈合缺陷实现长期抗氧化保护。该涂层大幅提升了传感器的耐高温性、抗氧化能力及长期稳定性,为航空发动机部件的精准监测提供了关键技术支持。

此外,针对航空航天领域高温环境下材料的服役稳定性问题,周邦阳等^[146]提出了一种基于硅酸铟的多功能涂层,并采用APS技术构建四层梯度结构,以适配陶瓷基自愈合涂层涡轮外环。该设计包括:(1) $\text{HfO}_2\text{-Si}+\text{X}$ (X 为 Y 、 Yb 和 Gd 中的一种或几种)黏结层,通过生成 HfSiO_4 增强界面结合与裂纹偏转能力;(2) $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-M}$ (M 为 ZrB_2 、 SiC 、 ZrSi_2 和 SiB_6 中的一种或几种)自愈合层,利用高温氧化反应实现裂纹原位填充;(3)多元稀土掺杂环境障层,提升抗腐蚀与隔热性能;(4)可磨耗面层,通过孔隙调控($1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热暴露后

孔隙率 15.7%) 维持低硬度 (61.9HR45Y)。该涂层在 1350 °C 环境下展现出 436 h 抗水氧腐蚀能力, 经过 212 次热循环测试无贯穿裂纹, 同时结合强度提升 75%。其结构-功能一体化设计克服了传统涂层在高温服役条件下的烧结、相变失稳及热失配问题, 为下一代航空发动机机防护提供了技术突破。

4 机器学习在自愈合材料设计中的应用

机器学习 (Machine learning, ML) 是人工智能 (Artificial intelligence, AI) 的重要组成部分。ML 在自愈合材料领域的应用正在快速扩展, 在加速材料设计、优化修复机制、预测材料行为等方面具有不可或缺的作用。由于航空航天等特殊应用场景, 对自愈合材料在极端条件下的综合性能提出了更高的要求, ML 将成为从众多方案中快速筛选最优解决方案的关键技术。

4.1 数据驱动自愈合材料设计与性能优化

将单体组合转化为具有明确结构-功能关系的超分子组装体仍然是一项艰巨的任务。ML 可以通过融合

分子动力学模拟 (MD) 与深度学习 (DL) (如 MD-BP 神经网络协同框架), 从原子运动轨迹提取动态键合规律, 指导自愈合材料等复杂体系设计, 精准预测动态键合行为与三维构效关系, 为开发高效自适应智能材料开辟新路径^[147]。Wu 等^[148]通过 ML 筛选出“分数自由体积”这一关键参数, 该参数可直接表征非晶态 (如玻璃态) 材料中未被分子链占据的空隙比例, 进而影响分子链的局部运动能力。在收集并分析了 116 组试验数据的基础上, 研究者构建了一个定量预测模型, 用以指导含悬挂链、氢键和芳香二硫键的动态网络环氧树脂的分子设计 (图 9 (a)~(c))。研究证实, 分子链自由体积的精准调控显著增强动态键 (如氢键和芳香二硫键) 在玻璃态下的重组能力, 使材料在室温下实现 81.2% 拉伸强度自修复 (压缩下完全恢复) 及电树损伤自主愈合, 同时保持优异力学性能 (拉伸强度 42.1 MPa, 模量 2.9 GPa) (图 9 (d)~(g))。该工作通过数据驱动策略首次突破传统热固材料玻璃态自愈瓶颈, 为高性能自愈合材料的理性设计提供了新思路。

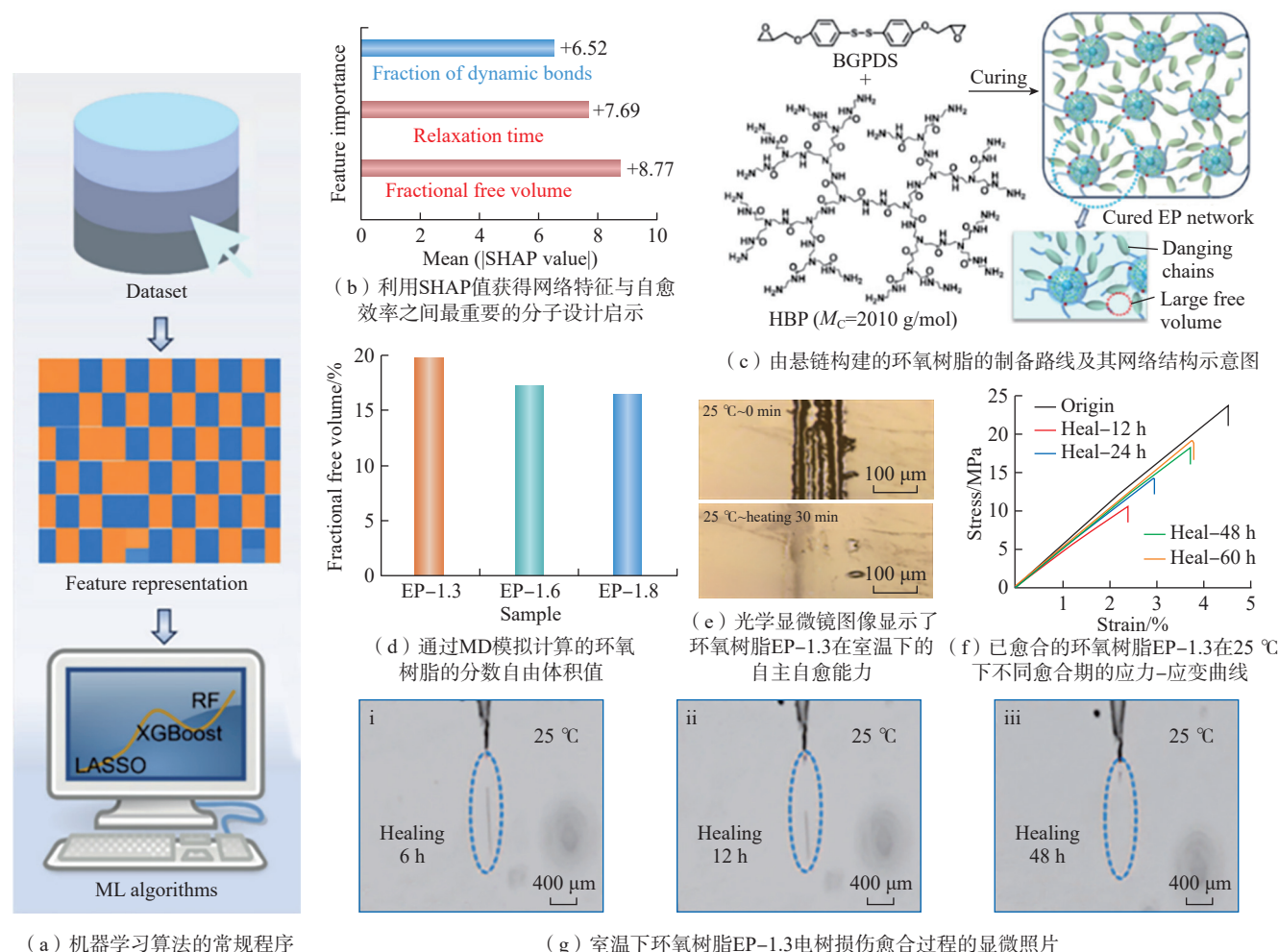


图9 通过机器学习进行自愈合材料的分子设计及性能验证^[148]

Fig.9 Molecular design and performance verification of self-healing materials through machine learning^[148]

在动态自愈合材料的设计中,如何精准平衡分子结构的自愈合能力与应用性能是核心挑战,而为了解决这一问题,传统方法通常需要大量试验验证。Liu 等^[149]通过计算模型辅助设计环氧树脂复合涂层的分子结构,重点优化聚醚胺分子量、动态氢键单元(UPy-D400)含量及 ZIF-8@Ca 微填料配比。基于正交拉丁方试验设计构建的 32 组样本数据,有效筛选了多因素多水平条件对材料性能的影响。结合随机森林模型对关键参数的重要性分析,以及贝叶斯优化算法对目标性能的全局寻优能力,精准筛选出兼具优异自修复性能与防腐性能的最佳配方组合。试验验证显示,修复后涂层的低频阻抗模量($|Z|0.01\text{ Hz}$)达 $(4.40 \pm 2.04) \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$,与完整涂层($4.63 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$)性能相当,且在 60 d 中性盐雾测试中仅出现 3.3% 的附着力损失。该方法通过小样本数据驱动的高效优化策略,显著降低了传统配方开发的试验成本。

4.2 多尺度融合解析自愈合重构动力学机制

自愈合聚合物材料因具备延长服役寿命的潜力而备受关注,但对于其修复机制而言,传统试验手段往往难以实时解析分子运动与界面重构的协同规律^[149]。例如,温度、时间等外部条件对链迁移能力与键合动力学的非线性调控机制,长期缺乏定量描述。近年来,MD 与 ML 的融合为突破这一瓶颈提供了新动力:前者可动态追踪分子尺度下的结构演化路径,后者通过特征筛选与非线性建模揭示隐藏的物理关联^[150]。

Zhou 等^[151]通过 MD 动态追踪自愈合过程中链段扩散、整体链迁移及可逆键重建的多尺度协同行为,结合 ML 对链质心渗透率、可逆键密度等结构演化数据进行特征筛选与非线性格局建模,揭示了链间互穿主导愈合效率的微观机制。研究发现,低温下链段扩散驱动的可逆键重建主导界面修复(短程运动),而高温则增强了链整体迁移能力,促进链间互穿与拓扑缠结重构(长程运动),两者协同耦合构成界面重构的核心物理机制。基于随机森林模型及其配套的 SHAP 值分析,首次定量揭示了链质心渗透率对愈合效率的关键性贡献,并构建了“温度-时间-链渗透”之间的非线性动力学关联模型,系统阐明了界面重构过程受限于链迁移激活能与热力学平衡状态的双重调控。该机制揭示了短程键合与长程缠结之间的动态竞争与协同作用,其本质是分子运动与熵/焓平衡的跨尺度调控过程。该研究突破了传统试验在微观动态解析方面的局限,为基于多层级结构协同构筑高强度自愈合材料提供了理论基础与设计框架。

5 挑战

尽管自愈合材料在航空航天领域具有独特的优势,

在优化设计方面仍面临诸多挑战(图 10)。

(1) 极端环境适应性。现有自愈合体系在航空航天器遭遇的超高温($>1800\text{ }^\circ\text{C}$)热障环境、深空强辐射等极端条件下,普遍存在愈合能力显著衰减甚至功能失效问题。破解之道在于深度结合 ML 与跨尺度计算模拟技术。通过 ML 高效挖掘海量材料基因数据,结合多尺度耦合模拟,精准预测新型耐高温/抗辐射愈合基元的性能,实现性能指向的智能材料设计,从而大幅度压缩超极端工况的特种自愈合材料研发周期。

(2) 规模化制造与成本控制。微胶囊、三维微血管网络等自愈合技术依赖复杂的微纳制造工艺,在大尺寸、复杂曲面航空结构件制备时,面临良率低、周期长、成本高昂的严峻挑战,严重制约工程化应用。前沿制造及监测技术的深度协同可推动自愈合材料向工程实用化迈进。一方面,利用智能增材制造(4D 打印)技术,可在构件成型过程中直接植入可控的微血管网络或梯度愈合单元,实现结构-功能一体化制造;另一方面,集成嵌入式智能传感网络,实现精准按需修复,优化资源利用并降低全寿命周期成本。

(3) 单一机制局限。航空航天装备常遭遇复合损伤模式(如微裂纹萌生与扩展、腐蚀等),单一物理或化学愈合机制往往难以全面、高效应对。未来发展的核心方向是发展仿生启发的多模式协同自愈合策略。如结合热/光触发可逆共价键网络实现高效分子级修复以应对微裂纹,引入微脉管系统输运大体积愈合剂修复宏观损伤,整合形状记忆聚合物辅助损伤闭合,甚至可以耦合电/磁响应材料实现非接触式愈合触发。多机制协同不仅能显著提升愈合效率与适用范围,更能赋予材料自适应损伤类型与程度的分级修复能力,进一步推动航空航天装备向更高可靠性、更低维护成本的方向演进。

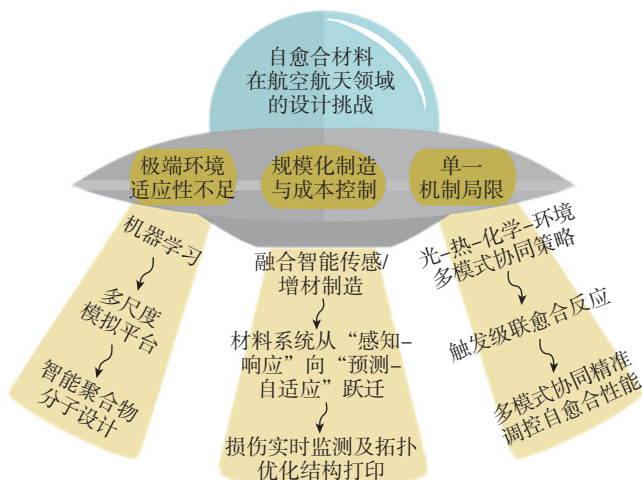


图 10 自愈合材料在航空航天领域面临的设计挑战及解决路径
Fig.10 Challenges faced by self-healing materials in aerospace and paths to solutions

现有自愈合材料还存在技术转化率低、全生命周期性能研究薄弱等问题。目前,虽有少数技术(如基于微胶囊或可逆键作用的自修复车漆、手机壳)已实现初步商业化,但绝大多数自愈合技术(如可逆反应型、高温陶瓷型等)仍处于基础研究或实验室验证阶段,与规模化产品研制和工程应用存在显著差距。技术成熟度的严重失衡制约了该领域的整体发展。更为关键的是,当前研究对自愈合材料在整个生命周期内的性能稳定性与时效性,普遍缺乏系统性认知。例如,自愈合能力在材料服役前可能因长期存储而发生“预失效”——微胶囊芯材可能因渗透或壳层降解而泄漏,高温陶瓷愈合剂可能在未开裂时即被环境因素(如氧化、湿气)提前消耗殆尽,导致裂纹产生时修复功能无法激活。此外,除少数动态键合体系外,多数技术(尤其是封装型)的有限修复次数(通常仅1~3次)和长期环境耐受性(如对湿热、溶剂、紫外辐射的敏感性)缺乏充分评估与标准化测试方法,成为其工程化落地的重大障碍。尽管自愈合技术在提升航空航天器件耐久安全性、降低成本方面潜力显著,但上述问题仍严重威胁其在极端环境下的可靠性并阻碍产业化,因此亟须建立储存稳定性、修复衰减机制、规模化生产及寿命预测研究体系。

6 结论

本综述探讨了自愈合材料的作用原理及其在航空航天结构部件中的应用潜力,并简要介绍了ML在自愈合材料设计中的应用。自愈合材料在恢复因强度衰减、冲击损伤、疲劳裂纹、腐蚀及环境应力等因素导致的结构失效方面展现出广阔前景。高分子基自愈合材料特有的自我修复能力主要源于外加修复剂、可逆化学键和多重机制共同作用;而陶瓷基自愈合材料主要源于高温下可流动玻璃相的形成。两者都可以结合良好的力学性能、温度稳定性与环境适应性,从而满足航空航天等严苛条件下的应用需求。近年来,针对空间结构裂纹愈合的研究不断深入,为自愈合材料在航空航天结构中的初步应用奠定了基础。然而,自愈合材料在航空航天领域的更广泛应用仍然面临诸多挑战,而ML辅助的自愈合材料设计将为关键问题的解决提供重要的技术支持。

参考文献

- [1] MADHWAL M, JORDAN E H, GELL M. Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 384(1-2): 151-161.
- [2] STRAWBRIDGE A, EVANS H E. Mechanical failure of thin brittle coatings[J]. *Engineering Failure Analysis*, 1995, 2(2): 85-103.
- [3] WRIGHT J, CLARK B, AGNEW L, et al. Continuous measurement of aerospace coating degradation due to environmental and mechanical stressors[C]//CORROSION 2020. Houston, TX: NACE International, 2020: 1-15.
- [4] FAYOMI O S I, AGBOOLA O, AKANDE I G, et al. Challenges of coatings in aerospace, automobile and marine industries[J]. *Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability: TMREES20*, 2020: 020038.
- [5] DALLAEV R, DALLAEV R. Advances in materials with self-healing properties: A brief review[J]. *Materials*, 2024, 17(10): 2464.
- [6] KUMAR E K, PATEL S S, KUMAR V, et al. State of art review on applications and mechanism of self-healing materials and structure[J]. *Archives of Computational Methods in Engineering*, 2023, 30(2): 1041-1055.
- [7] 汪鸿宇, 杜娟, 刘川扬, 等. 金属表面自愈合涂层的设计制备与性能研究进展[J]. *有色金属工程*, 2023, 13(1): 18-30.
- [8] WANG Hongyu, DU Juan, LIU Chuanyang, et al. Progress in design, preparation and properties of self-healing coatings on metal surfaces[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2023, 13(1): 18-30.
- [9] LI X Y, CUI K P, ZHENG Y, et al. Role of hierarchy structure on the mechanical adaptation of self-healing hydrogels under cyclic stretching[J]. *Science Advances*, 2023, 9(51): eadj6856.
- [10] RONG Q F, LEI W W, CHEN L, et al. Anti-freezing, conductive self-healing organohydrogels with stable strain-sensitivity at subzero temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14159-14163.
- [11] LI C H, WANG C, KEPLINGER C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(6): 618-624.
- [12] GUIMARD N K, OEHLenschlaeger K K, ZHOU J W, et al. Current trends in the field of self-healing materials[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2012, 213(2): 131-143.
- [13] SPECK O, SPECK T, SPECK O, et al. An overview of bioinspired and biomimetic self-repairing materials[J]. *Biomimetics*, 2019, 4(1): 26.
- [14] WOOL R P. Self-healing materials: A review[J]. *Soft Matter*, 2008, 4(3): 400-418.
- [15] WANG Y J, PHAM D T, JI C Q. Self-healing composites: A review[J]. *Cogent Engineering*, 2015, 2(1): 1075686.
- [16] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794-797.
- [17] HANSEN C J, WU W, TOOHEY K S, et al. Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(41): 4143-4147.
- [18] LI B R, CAO P F, SAITO T, et al. Intrinsically self-healing polymers: From mechanistic insight to current challenges[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(2): 701-735.
- [19] ISLAM S, BHAT G. Progress and challenges in self-healing composite materials[J]. *Materials Advances*, 2021, 2(6): 1896-1926.
- [20] GHORI S W, SIAKENG R, RASHEED M, et al. 2-The role of advanced polymer materials in aerospace[M]. *Sustainable Composites for Aerospace Applications*: Woodhead Publishing, 2018: 19-34.
- [21] UPADHYA K. Ceramics and composites for rocket engines and space structures[J]. *JOM*, 1992, 44(5): 15-18.
- [22] LIU B, ZHOU J P, WANG L, et al. Research progress of self-healing thermal barrier coatings: A review[J]. *Coatings*, 2022, 12(11): 1724.
- [23] JADOUN S. Synthesis, mechanism, and applications of self-healing materials[J]. *Biomedical Materials & Devices*, 2024, 2(1): 225-240.

- [23] WU J X, LIU X C, CHEN L J, et al. Rapid self-healing and high-mechanical-strength epoxy resin coatings incorporating dynamic disulfide bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(8): 4778–4788.
- [24] WEN J, WANG L, LI R, et al. Design and properties of dynamic self-healing polyurea molecule based on disulfide bonds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(6): e53436.
- [25] PERNIGONI L, LAFONT U, GRANDE A M. Self-healing polymers for space: A study on autonomous repair performance and response to space radiation[J]. *Acta Astronautica*, 2023, 210: 627–634.
- [26] WILLIAMS M K, GIBSON T L, JOLLEY S T, et al. Self-healing technologies for wiring and surfaces in aerospace and deep space exploration applications[C]//*Smart Coatings Conference*. Orlando, 2017.
- [27] QI X D, ZHANG D, MA Z B, et al. An epidermis-like hierarchical smart coating with a hardness of tooth enamel[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1062–1073.
- [28] MA Y X, ZHANG Y R, LIU J T, et al. GO-modified double-walled polyurea microcapsules/epoxy composites for marine anticorrosive self-healing coating[J]. *Materials & Design*, 2020, 189: 108547.
- [29] ZHENG N, XU Y, ZHAO Q, et al. Dynamic covalent polymer networks: A molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1716–1745.
- [30] LI R Q, TIAN S, TIAN Y Q, et al. An extreme-environment-resistant self-healing anti-icing coating[J]. *Small*, 2023, 19(10): 2206075.
- [31] ZHANG Y, LIU Q C, WANG M W, et al. Natural light-triggered microcapsules for non-contact and autonomous healing of surface damages on insulating materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(44): e56168.
- [32] JAYABALAKRISHNAN D, NAGA MURUGA D B, BHASKAR K, et al. Self-healing materials—a review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 7195–7199.
- [33] SAMADZADEH M, BOURA S H, PEIKARI M, et al. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2010, 68(3): 159–164.
- [34] PULIKKALPARAMBIL H, SANJAY M R, SIENGCHIN S, et al. Self-repairing hollow-fiber polymer composites[J]. *Self-Healing Composite Materials*, 2020: 313–326. DOI:10.1016/b978-0-12-817354-1.00017-x.
- [35] 苏姣姣, 张雅宁, 王子聪, 等. 仿生自修复涂层研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2025, 41(5): 169–179.
- SU Jiaojiao, ZHANG Yaning, WANG Zicong, et al. Progress on research of bionic self-healing coatings[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2025, 41(5): 169–179.
- [36] 谢美然, 李金欣. 微胶囊自愈合技术与自愈合材料[J]. *化学教学*, 2008(12): 1–5.
- XIE Meiran, LI Jinxin. Microencapsulated self-healing technology and self-healing materials[J]. *Education in Chemistry*, 2008(12): 1–5.
- [37] JYOTHI S S, SEETHADEVI A, PRABHA K S, et al. Microencapsulation: A review[J]. *International Journal of Biological Sciences*, 2012, 3(2): 509–531.
- [38] KOTHARI J, IROH J O, KOTHARI J, et al. Self-healing poly(urea formaldehyde) microcapsules: Synthesis and characterization[J]. *Polymers*, 2023, 15(7): 1668.
- [39] SCHLEMPER D M, PEZZIN S H. Self-healing epoxy coatings containing microcapsules filled with different amine compounds—A comparison study[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 156: 106258.
- [40] YU S M, ZHONG J, ZHONG Y T, et al. Improvement of extrinsic self-healing performance by dual pH-responsive, two-compartment microcapsules[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(7): 4005–4013.
- [41] BEHZADNASAB M, ESFANDEH M, MIRABEDINI S M, et al. Preparation and characterization of linseed oil-filled urea–formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 457: 16–26.
- [42] FOTOVVAT B, BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, et al. Anti-corrosion performance and mechanical properties of epoxy coatings containing microcapsules filled with linseed oil and modified ceria nanoparticles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129157.
- [43] LI X D, WANG J W, LI X Y, et al. Compatibility of high strength silica-modified microcapsules modified with polydopamine in elastomer substrates[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(2): 1250–1265.
- [44] DRY C M. Smart materials which sense, activate and repair damage; hollow porous fibers in composites release chemicals from fibers for self-healing, damage prevention, and/or dynamic control[C]//*First European Conference on Smart Structures and Materials*. Glasgow: SPIE, 1992: 77.
- [45] BLEAY S M, LOADER C B, HAWYES V J, et al. A smart repair system for polymer matrix composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(12): 1767–1776.
- [46] KOUSOURAKIS A, MOURITZ A P. The effect of self-healing hollow fibres on the mechanical properties of polymer[J]. *Smart Materials and Structures*, 2010, 19(8): 085021.
- [47] BOND I P, TRASK R S, WILLIAMS H R. Self-healing fiber-reinforced polymer composites[J]. *MRS Bulletin*, 2008, 33(8): 770–774.
- [48] KANU N J, GUPTA E, VATES U K, et al. Self-healing composites: A state-of-the-art review[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 474–486.
- [49] RAJPUT V, NAGORI I, GOUD M, et al. Development and analysis of polymer-based self-healing composite embedded with silica (SiO₂) hollow glass fibers[J]. *Silicon*, 2023, 15: 7279–7292.
- [50] CHEN X X, WUDL F, MAL A K, et al. New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(6): 1802–1807.
- [51] WHITE S R, MOORE J S, SOTTOS N R, et al. Restoration of large damage volumes in polymers[J]. *Science*, 2014, 344(6184): 620–623.
- [52] TOOHEY K S, SOTTOS N R, LEWIS J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(8): 581–585.
- [53] TOOHEY K S, SOTTOS N R, WHITE S R. Characterization of microvascular-based self-healing coatings[J]. *Experimental Mechanics*, 2009, 49(5): 707–717.
- [54] SONG W C, ZHAO X, JIN Z Q, et al. Development of anti-corrosion coating with sandwich-like microvascular network for realization of self-healing and self-reporting properties based on coaxial electrospinning[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 196: 108744.
- [55] KUMAR M H, MOGANAPRIYA C, KUMAR A M, et al. Self-healing materials in aerospace applications[J]. *Self-Healing Smart Materials and Allied Applications*, 2021: 415–434. DOI:10.1002/9781119710219.CH17.
- [56] SUN P T, NIU C L, SIMA W, et al. Magnetic field dual responsive blueberry-like microsphere achieving targeted, multiple-cyclic, long-term self-healing against electrical damage in insulating materials[J].

Progress in Organic Coatings, 2023, 183: 107752.

[57] LIU C L, FANG W H, CHENG Q Q, et al. Revolutionizing elastomer technology: Advances in reversible crosslinking, reprocessing, and self-healing applications[J]. Polymer Reviews, 2025, 65(2): 483–526.

[58] MOHD KANAFI N, ABDUL GHANI A, ABDUL RAHMAN N, et al. A review of self-healable natural rubber based on reversible bonds: Fundamental, design principle and performance[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(2): 608–635.

[59] AN Z W, XUE R, YE K, et al. Recent advances in self-healing polyurethane based on dynamic covalent bonds combined with other self-healing methods[J]. Nanoscale, 2023, 15(14): 6505–6520.

[60] VAN DEN TEMPEL P, PICCHIONI F, BOSE R K. Designing end-of-life recyclable polymers via Diels-alder chemistry: A review on the kinetics of reversible reactions[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43(13): e2200023.

[61] KHAN N I, HALDER S, GUNJAN S B, et al. A review on Diels-Alder based self-healing polymer composites[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 377(1): 012007.

[62] WEI Y Y, MA X Y. The self-healing cross-linked polyurethane by Diels–Alder polymerization[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(6): 1987–1993.

[63] CRAVEN J M. Cross-linked thermally reversible polymers produced from condensation polymers with pendant furan groups cross-linked with maleimides: US3435003[P]. 1969–03–25.

[64] WANG J S, SEIDI F, SHI X T, et al. Lignin self-healing coatings based on thermo-reversible Diels-Alder reaction for anticorrosion applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 191: 108428.

[65] RATWANI C R, KAMALI A R, ABDELKADER A M. Self-healing by Diels-Alder cycloaddition in advanced functional polymers: A review[J]. Progress in Materials Science, 2023, 131: 101001.

[66] LIANG S, WANG P, SUN Z Y, et al. Microcrack self-healing capability of waterborne polyurethane/polyacrylate composites with dynamic disulfide bond[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(16): e53744.

[67] LI H, LI S W, LI Q, et al. Universal, mechanically robust and self-healing superhydrophobic coatings enabled by covalent adaptable networks of disulfide bonds[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 175: 107362.

[68] XUE X, LI C, YU X B, et al. Photo-patternable and healable polymer semiconductor enabled by dynamic covalent disulfide bonding[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2025, 64(16): e202425172.

[69] LARSEN M A B, SKOV A B, CLAUSEN C M, et al. Putting the disulfide bridge at risk: How UV-C radiation leads to ultrafast rupture of the S-S bond[J]. ChemPhysChem, 2018, 19(21): 2829–2834.

[70] ZHOU M, ZHONG X, WEI D, et al. Highly efficient doping of titanium dioxide with sulfur using disulfide-linked macrocycles for hydrogen production under visible light[J]. Green Chemistry, 2022, 24(6): 2557–2566.

[71] SUN C Y, JIA H Y, LEI K, et al. Self-healing hydrogels with stimuli responsiveness based on acylhydrazone bonds[J]. Polymer, 2019, 160: 246–253.

[72] RAMIMOGHADAM D, EYCKENS D J, EVANS R A, et al. Towards sustainable materials: A review of acylhydrazone chemistry for reversible polymers[J]. Chemistry—A European Journal, 2024, 30(49): e202401728.

[73] LIN C X, YANG K, LI P C, et al. Self-healing and injectable

chitosan/konjac glucomannan hydrogel with pH response for controlled protein release[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2024, 242: 114089.

[74] MINUS M B, UFODIKE C O, RAHMAN A M, et al. Synthesis, characterization, and recyclability of hydrophobic polyacylhydrazone (PACHy) materials[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7(3): 1577–1585.

[75] NELLEPALLI P, PATEL T, OH J K. Dynamic covalent polyurethane network materials: Synthesis and self-healability[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42(20): 2100391.

[76] CHO S, HWANG S Y, OH D X, et al. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B–O bonds: Boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(26): 14630–14655.

[77] BODHAK C, SAHU P, GUPTA R K. Sustainable soybean oil acrylate for boronic ester vitrimer: Self-healing, reprocessable and extensive elongation performance[J]. Polymer, 2025, 320: 128095.

[78] YAO Y, XIAO M, LIU W G. A short review on self-healing thermoplastic polyurethanes[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2021, 222(8): 2100002.

[79] 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.

[80] DONG L J, ZHANG P, XIAO C, et al. Preparing efficient self-healing polyimide coating for enhancing stability of electromagnetic interference shielding film[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025, 1010: 177045.

[81] BUAKSUNTEAR K, LIMARUN P, SUETHAO S, et al. Non-covalent interaction on the self-healing of mechanical properties in supramolecular polymers[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(13): 6902.

[82] CUSTELCEAN R, JACKSON J E. Dihydrogen bonding: structures, energetics, and dynamics[J]. Chemical Reviews, 2001, 101(7): 1963–1980.

[83] FOUQUEY C, LEHN J M, LEVELUT A M. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components[J]. Advanced Materials, 1990, 2(5): 254–257.

[84] MELANDRI S. “Union is strength”: How weak hydrogen bonds become stronger[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(31): 13901–13911.

[85] VAN GEMERT G M L, PEETERS J W, SÖNTJENS S H M, et al. Self-healing supramolecular polymers in action[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2012, 213(2): 234–242.

[86] TEN CATE A T. PhD thesis[D]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2004.

[87] BEACH M A, DAVEY T W, SUBRAMANIAN P, et al. A self-healing waterborne acrylic latex coating based on intrinsic hydrogen bonding[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188: 108189.

[88] BAI Y, YANG G L, JING Z, et al. Composite Janus film based on the synergistic interactions of π – π stacking and dynamic covalent bond toward direction recognition sensing[J]. Composites Science and Technology, 2024, 258: 110913.

[89] GENG H M, ZHANG P Y, PENG Q Y, et al. Principles of cation π – π interactions for engineering mussel-inspired functional materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2022, 55(8): 1171–1182.

- [90] HERBST F, DÖHLER D, MICHAEL P, et al. Self-healing polymers via supramolecular forces[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(3): 203–220.
- [91] XIANG Z T, ZHANG Y N, LU X. A self-healing transparent waterborne polyurethane film with high strength and toughness based on cation- π interactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(51): 70948–70962.
- [92] DAI J Y, WANG Z C, WU Z Z, et al. Shape memory polymer constructed by π - π stacking with ultrafast photoresponse and self-healing performance[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(4): 2575–2582.
- [93] HE C Y, BI S W, LIU R Q, et al. Cation- π interaction-enhanced self-healing injectable hydrogels for gastric perforation repair[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(28): 35887–35897.
- [94] MOLČANOV K, MILAŠINOVIĆ V, KOJIC-PRODIĆ B. Contribution of different crystal packing forces in π -stacking: From noncovalent to covalent multicentric bonding[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(10): 5967–5980.
- [95] CALINSKY R, LEVY Y. Histidine in proteins: pH-dependent interplay between π - π , cation- π , and CH- π interactions[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2024, 20(15): 6930–6945.
- [96] DAS M, PAL S, NASKAR K. Exploring various metal-ligand coordination bond formation in elastomers: Mechanical performance and self-healing behavior[J]. *Express Polymer Letters*, 2020, 14(9): 860–880.
- [97] QI X D, YANG L, HOU Y, et al. A self-strengthening epidermis-like smart coating enabled by dynamic iron sequestration[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 3(11): 2655–2668.
- [98] MAURO M. Dynamic metal-ligand bonds as scaffolds for autonomously healing multi-responsive materials[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 2018(20–21): 2090–2100.
- [99] AUEPATTANA-AUMRUNG K, CRESPI D. Self-healing and anticorrosion coatings based on responsive polymers with metal coordination bonds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139055.
- [100] UMAN S, DHAND A, BURDICK J A. Recent advances in shear-thinning and self-healing hydrogels for biomedical applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(25): 48668.
- [101] TANG Z H, HUANG J, GUO B C, et al. Bioinspired engineering of sacrificial metal-ligand bonds into elastomers with supramechanical performance and adaptive recovery[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1781–1789.
- [102] YANG W G, WU M Q, XU T, et al. Recent progress in the field of intrinsic self-healing elastomers[J]. *Polymers*, 2023, 15(23): 4596.
- [103] HUANG Y W, QIAN S Y, ZHOU J, et al. Achieving swollen yet strengthened hydrogels by reorganizing multiphase network structure[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(22): 2213549.
- [104] TUNCABOYLU D C, SARI M, OPPERMAN W, et al. Tough and self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(12): 4997–5005.
- [105] QUAN L, XIN Y, WU X X, et al. Mechanism of self-healing hydrogels and application in tissue engineering[J]. *Polymers*, 2022, 14(11): 2184.
- [106] PALADUGU S R M, RAMA SREEKANTH P S, SAHU S K, et al. A comprehensive review of self-healing polymer, metal, and ceramic matrix composites and their modeling aspects for aerospace applications[J]. *Materials*, 2022, 15(23): 8521.
- [107] JUNG J, LEE S, KIM H, et al. Self-healing electronic skin with high fracture strength and toughness[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 9763.
- [108] XU C Y, CHEN Z, WANG C X, et al. Fabrication of dual self-healing multifunctional coating based on multicompartments microcapsules[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(49): 59298–59309.
- [109] TANG W, ZHONG Y D, XU H X, et al. Self-protection soft fluidic robots with rapid large-area self-healing capabilities[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 6430.
- [110] GUPTA S, ZHANG Q L, EMRICK T, et al. Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(3): 229–233.
- [111] YANG Y, HE J L, LI Q, et al. Self-healing of electrical damage in polymers using superparamagnetic nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(2): 151–155.
- [112] LENDLEIN A, GOULD O E C. Reprogrammable recovery and actuation behaviour of shape-memory polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(2): 116–133.
- [113] ZHANG J J, WEI J F, LI B C, et al. Long-term corrosion protection for magnesium alloy by two-layer self-healing superamphiphobic coatings based on shape memory polymers and attapulgite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 836–847.
- [114] DONG Y H, YIN Y Y, DU X Y, et al. Effect of MXene@PANI on the self-healing property of shape memory-assisted coating[J]. *Synthetic Metals*, 2022, 291: 117162.
- [115] ALAM M A, YA H H, SAPUAN S M, et al. Recent advancements in advanced composites for aerospace applications: A review[M]//*Advanced Composites in Aerospace Engineering Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2022: 319–339.
- [116] 罗云烽, 姚佳楠. 高性能热塑性复合材料在民用航空领域中的应用[J]. *航空制造技术*, 2021, 64(16): 93–102.
- LUO Yunfeng, YAO Jianan. Applications of high performance thermoplastic composites in civil aviation[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2021, 64(16): 93–102.
- [117] OUYANG Q, WANG X L, LIU L. High crack self-healing efficiency and enhanced free-edge delamination resistance of carbon fibrous composites with hierarchical interleaves[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 217: 109115.
- [118] CHANG K M, SOTTOS N R. Self-healing of transverse crack damage in carbon fiber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2023, 242: 110158.
- [119] LIU X H, ZHANG E D, LIU J M, et al. Self-healing, reprocessable, degradable, thermally adaptable shape memory multifunctional polymers based on dynamic imine bonds and their application in nondestructively recyclable carbon fiber composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 139992.
- [120] ZHAO E B, XIA Q H, LIU L L, et al. Experimental study on multiple self-healing and impact properties of 2D carbon fiber fabric-reinforced epoxy composites with shape memory properties[J]. *Thin-Walled Structures*, 2024, 205: 112549.
- [121] WANG Z, LI Y. Drop-weight impact and compressive properties of repeatable self-healing carbon fiber reinforced composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 283: 111626.
- [122] RUSSO S, SHARP P K, DHAMARI R, et al. The influence of the environment and corrosion on the structural integrity of aircraft materials[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2009,

32(6): 464–472.

[123] KORBEL A. Effect of aircraft rivet installation process and production variables on residual stress, clamping force and fatigue behaviour of thin sheet riveted lap joints[J]. *Thin-Walled Structures*, 2022, 181: 110041.

[124] LIU Y P, ZHOU Y Y, TIAN L M, et al. Intelligent anti-corrosion coating with self-healing capability and superior mechanical properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(35): 16749–16767.

[125] YANG J C, DE GROH K K. Materials issues in the space environment[J]. *MRS Bulletin*, 2010, 35(1): 12–19.

[126] CAI Y B, ZOU H W, ZHOU S T, et al. Room-temperature self-healing ablative composites via dynamic covalent bonds for high-performance applications[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(9): 3977–3987.

[127] CAI Y, YAN L, WANG Y, et al. A room temperature self-healing and thermally reprocessable cross-linked elastomer with unprecedented mechanical properties for ablation-resistant applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 436: 135156.

[128] 崔辛, 黄俊, 沈超杰, 等. 一种光热自愈抗冰涂层材料及其制备方法与应用: CN118580767A[P]. 2024–09–03.

CUI Xin, HUANG Jun, SHEN Chaojie, et al. Photothermal self-healing anti-icing coating material and its preparation method and application: CN118580767A[P]. 2024–09–03.

[129] DEGROH K K, BANKS B A, SMITH D C. Environmental durability issues for solar power systems in low Earth orbit[J]. *solar energy*, 1994. doi:http://dx.doi.org/.

[130] WEERASINGHE J, PRASAD K, MATHEW J, et al. Carbon nanocomposites in aerospace technology: A way to protect low-orbit satellites[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(11): 1763.

[131] XU M, ZHAO Y P, ZHANG X Y, et al. Highly homogeneous polysiloxane flexible coating for low earth orbital spacecraft with ultraefficient atomic oxygen resistance and self-healing behavior[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(12): 3253–3260.

[132] 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: e1803854.

[133] SONG G M, PEI Y T, SLOOF W G, et al. Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(1): 13–16.

[134] AOUDI S M, GU J J, BERMAN D. Self-healing ceramic coatings that operate in extreme environments: A review[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2020, 38(5): 050802.

[135] INCE J C, PEERZADA M, MATHEWS L D, et al. Overview of emerging hybrid and composite materials for space applications[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(4): 130.

[136] ZOLI L, VINCI A, GALIZIA P, et al. On the thermal shock resistance and mechanical properties of novel unidirectional UHTCMCs for extreme environments[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 9148.

[137] 李佳艳, 李归, 王博, 等. 一种陶瓷基复合材料用抗高温氧化的自愈环境障涂层及其制备方法: CN116715538B[P]. 2025–01–03.

LI Jiayan, LI Gui, WANG Bo, et al. High-temperature oxidation resistant self-healing environmental barrier coating for ceramic matrix composites and its preparation method: CN116715538B[P]. 2025–01–03.

[138] 戴建伟, 甄真, 申造宇, 等. 一种高温自愈BN/SiC纤维界面涂层及制备方法: CN114804895A[P]. 2022–07–29.

DAI Jianwei, ZHEN Zhen, SHEN Zaoyu, et al. High-temperature

self-healing BN/SiC fiber interfacial coating and preparation method: CN114804895A[P]. 2022–07–29.

[139] 栾新刚, 徐鑫铭, 张家豪, 等. 超高温自愈陶瓷基复合材料的相耦合快速致密化方法: CN112341235A[P]. 2021–02–09.

LUAN Xingang, XU Xinming, ZHANG Jiahao, et al. Multi-phase coupled rapid densification method for ultra-high temperature self-healing ceramic matrix composites: CN112341235A[P]. 2021–02–09.

[140] FATHI R, WEI H Y, SALEH B, et al. Past and present of functionally graded coatings: Advancements and future challenges[J]. *Applied Materials Today*, 2022, 26: 101373.

[141] 祝越, 张杨, 刘韬, 等. 一种功能梯度热防护涂层及其自动成型方法: CN119192886A[P]. 2024–12–27.

ZHU Yue, ZHANG Yang, LIU Tao, et al. Functional gradient thermal protective coating and its automatic forming method: CN119192886A[P]. 2024–12–27.

[142] 罗瑞盈, 邓楚燕. 多元多层自愈陶瓷基复合材料发动机涡轮外环: CN108316977B[P]. 2019–01–22.

LUO Ruiying, DENG Chuyan. Multi-layer multi-component self-healing ceramic matrix composite turbine outer ring for aero-engines: CN108316977B[P]. 2019–01–22.

[143] 王源麟. 微小卫星结构优化设计及其力学特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2021.

WANG Yuanlin. Research on the structural optimization design and mechanical characteristics of microsatellites[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2021.

[144] OSADA T, KAMODA K, MITOME M, et al. A novel design approach for self-crack-healing structural ceramics with 3D networks of healing activator[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 17853.

[145] 蒋洪川, 王洪敏, 刘子良, 等. 一种带自愈复合防护层的高温薄膜传感器及其制备方法: CN107201502A[P]. 2017–09–26.

JIANG Hongchuan, WANG Hongmin, LIU Ziliang, et al. High-temperature thin-film sensor with self-healing composite protective layer and its preparation method: CN107201502A[P]. 2017–09–26.

[146] 周邦阳, 崔永静, 王长亮, 等. 一种硅酸锆基自愈/可磨耗/环境障涂层、其制备方法及应用: CN116851231B[P]. 2025–01–24.

ZHOU Bangyang, CUI Yongjing, WANG Changliang, et al. Ytterbium silicate-based self-healing/abradable/environmental barrier coating, its preparation method and application: CN116851231B[P]. 2025–01–24.

[147] ZHU H Q, WANG Z Y, LI L F, et al. Revolutionizing supramolecular materials design with artificial intelligence[J]. *Supramolecular Materials*, 2025, 4: 100090.

[148] WU H T, WANG H, WANG C C, et al. Machine-learning-assisted design of mechanically robust room-temperature self-healing epoxy resins[J]. *Macromolecules*, 2025, 58(10): 5101–5109.

[149] LIU T, CHEN Z Y, YANG J Z, et al. Machine learning assisted discovery of high-efficiency self-healing epoxy coating for corrosion protection[J]. *npj Materials Degradation*, 2024, 8: 11.

[150] ANWAR ALI H P, ZHAO Z C, TAN Y J, et al. Dynamic modeling of intrinsic self-healing polymers using deep learning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(46): 52486–52498.

[151] ZHOU Y H, WEN J L, NIE Y J. Microscopic mechanisms of self-healing in polymers revealed by molecular simulations and machine learning[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(7): 3258–3270.

(责编 阳光)