DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202506017

火炸药用低温自修复材料研究进展

赵 桓,宋秀铎,王 刚,杨巍璐,胡义文
(西安近代化学研究所,陕西 西安 710065)

摘 要:聚焦于低温(50 ℃以下)自修复材料,综述了基于氢键、二硫键、动态金属配体、离子偶极作用和多种自修复方式协同作用的低温自修复材料在火炸药中的应用研究进展,讨论并对比了各类材料修复效果、修复机制、对火炸药力学性能影响以及适用范围。提出自修复材料应用于火炸药解决存贮、使用过程中结构失效问题的研究重点方向,应着力解决固体填料对修复性能影响、自修复机制、含修复材料火炸药在使用条件下的效果评价等技术问题,以促进自修复材料在火炸药中的应用。附参考文献 49 篇。

关键词:材料科学;火炸药;低温自修复;黏合剂;本征型自修复;自修复材料
中图分类号:TJ55;TQ560 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7812(2026)01-0022-08

Research Progress on Low-temperature Self-healing Materials in Explosives and Propellants

ZHAO Huan, SONG Xiu-duo, WANG Gang, YANG Wei-lu, HU Yi-wen
(Xi′an Modern Chemistry Research Institute, Xi′an 710065, China)

Abstract: Focusing on low-temperature (below 50 ℃) self-healing materials, the progress in applying these materials in explosives and propellants was reviewed. The materials cover hydrogen bonds, disulfide bonds, dynamic metal ligands, ion dipole interactions, and the synergistic effects of multiple types of self-healing materials. The repair effectiveness, mechanisms, impact on the mechanical properties of explosives and propellants, and the application scope for various materials were discussed and compared. It proposes the key research directions for self-healing materials in addressing structural failure issues during storage and use in explosives and propellants. Efforts should be made to solve the technical problems such as the influence of solid fillers on the repair performance, the self-healing mechanism, and the effect evaluation of explosives and propellants containing self-healing materials under service conditions, promoting the application of self-healing materials in explosives and propellants. With 49 references.

Keywords: material science; explosives and propellants; low-temperature self-healing; adhesive; intrinsic self-healing; self-healing material

引 言

自修复材料是一类能够自行修复损伤并保持结构完整性的新型高分子材料,按修复机制分为本征型(可逆化学键重组)、外援型(预埋修复剂)和血管型(微管输送修复剂)。其中本征型自修复技术一般通过材料中的动态化学键重组实现修复,自修复过程可多次进行,近年来在涂料、导电材料、医用水凝胶等领域展现出广泛的应用前景[1-5]。

火炸药是国防军事、民用爆破领域的重要能量源,是一类高固相颗粒填充的含能材料,在生产、存贮、运输和使用过程中,受到温度冲击或在复杂载荷等条件下易出现微裂纹[6]。微裂纹的存在不仅会影响火炸药的力学性能,导致结构失效,还可能在受到冲击等外部刺激时发生应力集中,使材料内部出现热点,严重时发生燃烧爆炸[7]。研究者们发现将自修复功能引入到黏合剂材料中,可以有效解决火炸药结构失效问题。

收稿日期:2025-06-23; **修回日期**:2026-01-08
作者简介:赵桓(2001-),男,硕士。E-mail:863411066@qq.com
通信作者:宋秀铎(1978-),男,博士,研究员。E-mail:song_xd@126.com
引用本文:赵桓,宋秀铎,王刚,等.火炸药用低温自修复材料研究进展[J].火炸药学报,2026,49(1):22-29.
ZHAO Huan, SONG Xiu-duo, WANG Gang, et al. Research Progress on Low-temperature Self-healing Materials in Explosives and Propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2026,49(1):22-29.

大多数自修复材料的修复过程依赖于较高的温度条件（通常高于 80 ℃），以提供足够的分子链运动能力和动态键重组活化能。高温条件虽有利于修复，却与火炸药的常规存贮和使用环境（通常在 50 ℃以下）不符，难以发挥自修复作用[8]。此外，外援型（如微胶囊与血管型）自修复技术通常涉及修复剂的预埋与释放，可能引入新的界面、影响能量密度，存在一次性修复等潜在问题[9,10]。相比之下，本征型自修复技术依赖于材料内部可逆动态键的自主重组，可实现多次修复，更有利于保持火炸药配方的均一性与长期可靠性[11]。因此，当前火炸药用低温自修复材料的研究主要集中在本征型体系，通过引入低活化能的动态键（如弱氢键、二硫键、金属配位键等）、优化分子链柔性、构建多级协同修复网络等策略，开发适用于火炸药的低温自修复材料，可实现较低温度下高效修复，以保障火炸药自身结构完整与存放安全。

本文综述了本征型低温自修复材料在火炸药中应用研究最新进展，详细讨论并对比了基于动态共价键（如二硫键）和动态非共价键（如氢键、金属配位键、离子键等）以及多种自修复方式复合应用的自修复材料修复效果、修复机制、对火炸药力学性能影响以及适用范围。需要特别说明的是，本文所讨论的自修复材料应用对象是指含有具有损伤修复功能黏合剂的火炸药复合材料，不包括单质炸药。

1　基于氢键的低温自修复材料及应用

氢键作为一种典型的非共价相互作用，因其独特的指向性、通用性、可逆性和适度的热力学稳定性，在构建物理交联类自修复材料中展现出显著优势[12]。基于氢键的自修复材料通过氢键网络可实现对微观结构的精准调控，从而赋予材料特定的功能特性。由于单氢键的低键能特性（通常显著低于共价键）导致其难以独立驱动超分子自组装过程，研究者提出了多氢键协同作用的创新策略，如硫脲-尿素复合体系通过强/弱氢键协同机制，构建了动态响应型超分子网络：尿素基团的强氢键作为力学支撑单元，而硫脲的弱氢键则主导损伤界面的动态修复过程[13]。这种“动态硬畴”结构设计实现了材料性能的平衡，硬畴结构提供基础机械强度，而畴内氢键的连续断裂-重组机制不仅赋予材料优异的韧性，更使其具备室温自修复能力。

Tu 等[14]合成的多脂肪环连续硬段结构的聚氨酯黏合剂 PPG-IP-PA，通过不对称脂肪环结构优化分子链运动，在室温下 12 h 内实现划痕完全修复（图 1），并恢复 90% 以上的力学性能。PPG-IP-PA 添加到 AP-Al 固体推进剂药柱中，将药柱完全剪切并拼接，在室温下自修复 12 h，药柱可承受 500 g 的拉力，恢复 70% 的机械强度和 95% 的断裂伸长率。PPG-IP-PA 优异的室温自修复能力得益于脂肪族长链和脂肪族环的弱结合能力，且适当的分子结合能力不仅可以保证材料的力学性能，还可以保证材料良好的自修复性能[15-16]。但由于大量固体填料减少了黏合剂的接触空间，导致自修复效率存在极限，修复不完全。

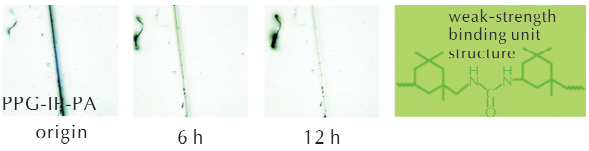


图 1　室温下黏合剂划痕自修复过程[14]

Fig. 1　Self-healing process of binder scratches at room temperature[14]

Yang[17]合成了具备室温快速自修复能力的含能黏合剂 EPU（GAP_x-IDI-MDA_y），实现了多级多相氢键协同作用。$GAP_{0.7}$-IDI-$MDA_{0.3}$ 在室温下自修复 2 h 后，修复效率可达 92.9%，裂纹基本消失。由质量分数 50% 的 TATB 和 50% 的 $GAP_{0.7}$-IDI-$MDA_{0.3}$ 黏合剂制备成的 EPU/TATB 样品，最大拉伸强度为 1.39 MPa、杨氏模量为 2.67 MPa、韧性为 8.05 MJ/m。在室温下，EPU/TATB 样条表面划痕 2 min 后消失，如图 2 所示。

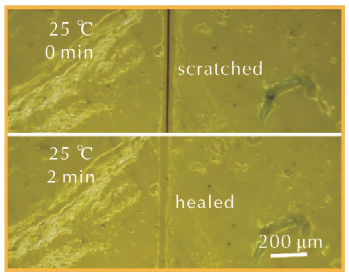


图 2　EPU/TATB 样条修复前后的光学显微镜图像（25 ℃）[17]

Fig. 2　Optical microscope images of EPU/TATB spline before and after repair (25 ℃)[17]

PPG-IP-PA 和 EPU/TATB 通过强/弱氢键协同机制，使火炸药材料可实现在室温下高效自修复并保证力学性能。在分子设计层面，强氢键可提升机械强度，但会驱动分子链高度有序排列形成结晶区，从而抑制氢键的可逆断裂与网络重排，导致自修复性能下降；弱氢键能维持动态性，但其低结合能（通常＜25 kJ/mol）难以独立承载力学载荷，弱氢键富集区域易引发应力集中，造成材料塑性变形甚至失效，最终导致材料机械性能与自修复效率的同步下

降。所以仍需通过分子工程进一步优化强/弱氢键的分布比例,以平衡火炸药材料的自修复能力与力学性能。

2 基于二硫键的低温自修复材料及应用

二硫键作为一种典型的动态共价相互作用,凭借其可控的可逆性、适中的键能(~240 kJ/mol),在构建自修复材料领域展现出独特优势[18]。基于二硫键的自修复材料通常具有较低的玻璃化转变温度,通过二硫键的动态交换反应网络,可在分子尺度实现拓扑结构的重构,从而赋予材料自修复功能[19-21]。

Li 等[22]以聚己内酯二醇(PCL-diol)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为预聚物主链,通过双(4-氨基苯基)二硫化物(APD)作为链延伸剂,合成了含二硫键的聚氨酯脲(DSPU)。DSPU 在 60 ℃下 3 min 即可修复可见裂纹(图 3),抗拉强度修复效率高达 87.6%。对于 DSPU 的可重复修复性方面,经 3 次循环切割试验修复后,强度恢复率无明显下降。

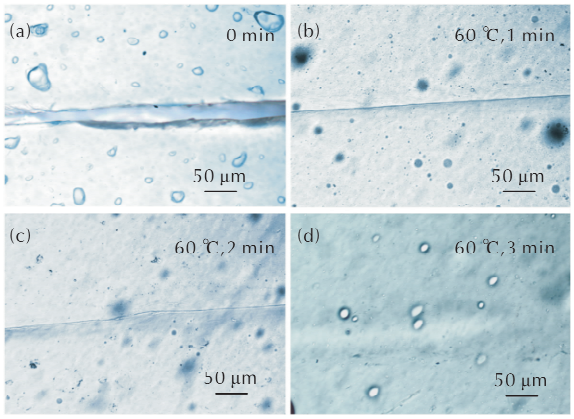


图 3 DSPU 在 60 ℃下不同修复时间图像[22]

Fig. 3 Images of DSPU at different repair time at 60 ℃[22]

在 CL-20 基 PBX 混合炸药中引入含二硫键的 DSPU 黏合剂,在 60 ℃下加热数小时后,微裂纹基本消失,采用巴西试验强度恢复率达 74.3%。

单二硫键较高的活化能垒导致其在低温条件下的重组效率受限。为此,Lu 等[23]通过多模式动态协同的分子设计策略,构建了双硫-硫酯复合体系,刚性芳香二硫键作为结构支撑单元维持材料刚性,柔性脂肪族二硫键则通过键交换主导损伤修复过程,这种结构创新使材料在 −20 ℃仍保持较好的力学性能和 90%以上的自修复效率。另外,Jiao 等[24]证实在电池黏合剂领域,二硫键自修复特性可有效抑制硝酸酯增塑剂迁移导致的粘合界面“脱湿”现象,使材料低温力学性能提升 40%以上。

3 基于动态金属配体的低温自修复材料及应用

金属配体配位是一种独特的非共价相互作用,由金属离子(配位中心)和周围有机分子(配体)组成[25]。在火炸药领域,金属配位可用于提高火炸药与底物之间的成膜能力和附着力[26]。配位键的强度一般介于共价键和范德华力之间,但特殊的是,配位键的强度(约 25%~95%的共价键强度)可以在很大的范围内调节[27,28],通过优化配体与金属离子的比例,可以将键合强度调整为弱动态力,有利于自我修复[29]。在某些体系中,尽管化学键对应的热力学平衡态是稳定的(即反应吉布斯自由能变化 $\Delta G>0$),但由于其断裂过程的活化能较低,导致该化学键在动力学上容易发生断裂,实际表现出不稳定性[30,31]。所以以金属配位作为交联位点,通过动力学不稳定的配体调节交联密度,从而可以赋予弹性体良好的机械性能和黏合强度。

Zhang 等[32]通过点击聚合和金属配位交联策略,开发了一种含能高黏附性的弹性体(3,5-BTP-PDMS-Zn),具有较高相对燃烧热(27.29 kJ/g),感度较低,且带有含能基团等优点。3,5-BTP-PDMS-4 样品在室温下放置 6 h,划痕完全消失;在 0 ℃下经过 24 h 完全修复;在 −20 ℃下经过 48 h,划痕部分修复(图 4)。

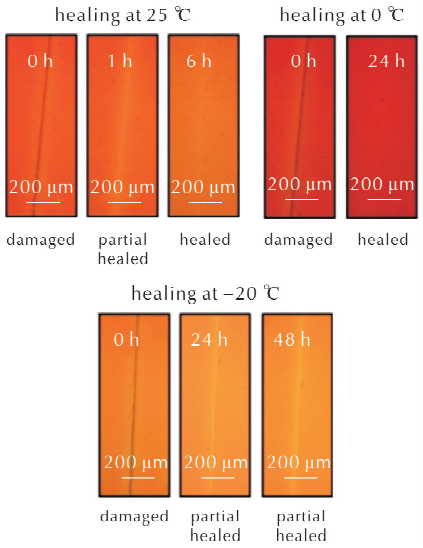


图 4 3,5-BTP-PDMS-4 在 25、0、−20 ℃下的自修复图像[32]

Fig. 4 Self-healing images of 3,5-BTP-PDMS-4 at 25, 0, and −20 ℃[32]

将 3,5-BTP-PDMS-4 薄膜切割成两个独立的片,然后将它们接合,在 25 ℃下接触 10 min,两片粘合

良好的自修复样品可以任意弯曲，并且足够坚固，接合面可以承受 200 g 的拉力而不会脱粘；在 25 ℃下放置 6 h 后，自修复效率接近 100%，试样的杨氏模量、极限抗拉强度、断裂伸长率、韧性等力学参数均得到完美恢复，同时兼备高黏附力，在钢基材上黏附力达到 1.65 MPa。

将 3，5-BTP-PDMS-4 作为含能黏合剂，应用于 80% 的 TATB 基火炸药材料 PBXs 中，在保证 PBXs 能量强度的同时还可实现裂纹自修复。如图 5 所示，划痕在 0 ℃下完全自修复的时间为 48 h，在 25 ℃下完全自修复的时间为 24 h；当自修复温度降至 −20 ℃时，一周后划痕只能部分修复，与 3，5-BTP-PDMS-4 聚合物黏合剂的自修复结果相似。

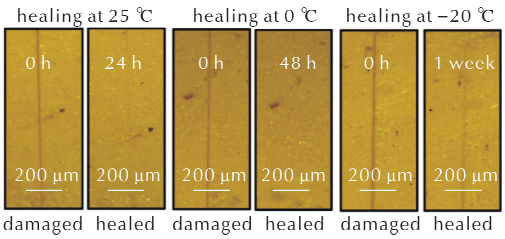


图 5　不同温度下 PBXs 裂纹自修复前后的光学显微照片

Fig. 5　Optical micrographs of PBXs cracks before and after self-healing at different temperatures

3，5-BTP-PDMS-4 弹性体因带有含能基团的特点，在火炸药材料中应用展现出了优势，为功能性含能复合材料的发展提供了新思路。

4　基于离子偶极作用的低温自修复材料及应用

离子液体和多离子液体因其高导电性、电化学稳定性、阻燃性等特点而受到广泛关注[33,34]。离子偶极相互作用力是一种范德华力，特别是超分子离子相互作用具有高稳定性和易发生性，促进了自修复行为的发生[35,36]，且离子对的强亲和力也有利于物理交联点的重排和缔合[37,38]。因此，将离子偶极作用引入到自修复材料或多功能复合材料的制备中具有良好的应用前景。

Huang 等[39]开发了一种基于聚偏氟乙烯-共六氟丙烯(PVDF-co-HFP)/1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(EMIOTf)/石墨烯的三元复合材料，离子液体(如 EMIOTf)的塑化效应可增强聚合物链迁移率，结合石墨烯的导电性和导热性，形成多功能自修复黏合剂。

EMIOTf 作为表面活性剂，可改善石墨烯与炸药晶体(如 LLM-105)的界面相容性，降低界面热阻，同时增强黏合剂与炸药的粘附强度，使界面拉伸强度提升 50%～100%；石墨烯的高导热性结合 EMIOTf 的界面桥接作用，加速热量扩散，可抑制热梯度导致的裂纹扩展，从而达到良好的自修复效果。因此以 PVDF-co-HFP（60%）/EMIOTf（40%）/石墨烯(0.025%)三元复合材料为黏合剂，与质量分数 95% 的 LLM-105 混合的火炸药材料 PBXs 兼具高爆轰、低敏感和良好的自修复性能。如图 6 所示，通过准静态巴西试验，PBXs 在室温下 48 h 裂纹完全修复，自修复后的劈裂强度也几乎恢复到原始值。

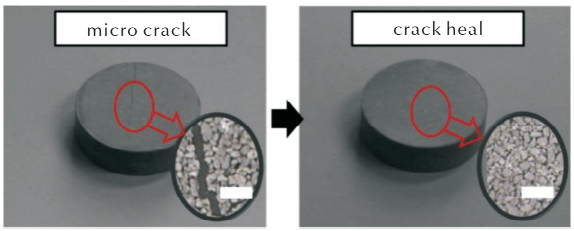


图 6　PBXs 裂纹自修复前后的照片

Fig. 6　Photos of PBXs cracks before and after self-healing

PVDF-co-HFP/EMIOTf/石墨烯自修复黏合剂提高了火炸药材料 PBXs 的稳定性和安全性，具有高密度、高热导率、界面黏附性好等优异的综合性能，可应用于各种弹药制造领域。但当引入 EMIOTf 含量大于 40% 时，会导致材料在长期储存或极端温度条件下发生离子液体渗出或相分离，不仅降低自修复效率，还可能引发界面脱粘或电化学性能退化；当引入石墨烯质量分数大于 0.5% 时，易因纳米片聚集形成应力集中点，导致材料脆性增加(如 PVDF-co-HFP/石墨烯复合材料的断裂韧性下降约 30%)。因此，需通过优化各组分比例，以平衡塑化效应与力学稳定性。

此外，含能填料(如 LLM-105、TATB)的刚性晶体结构难以通过塑性变形适应黏合剂的自修复过程，导致界面裂纹修复不完全，可通过优化填料-黏合剂界面设计，例如通过原位聚合在爆炸晶体表面包覆自修复功能层，促进界面动态键重组，提高自修复效率。

5　基于多种自修复方式作用的低温自修复材料及应用

研究者们发现将氢键和二硫键协同作用在黏合剂中，氢键负责快速修复浅表损伤，二硫键则修复深层或较大裂纹，两者结合形成多级修复网络，可以显著提升修复效率和材料耐久性。

Zhang 等[40]通过引入四重氢键和脂肪族二硫

键，成功制备了具有超强拉伸性和超低温自修复性能的聚氨酯(HUPU)。HUPU 聚氨酯在 25 ℃ 和 60 ℃ 下，12 h 后裂纹几乎完全恢复。HUPU 聚氨酯的断裂伸长率(ε_b)相对较高，在 −20 ℃ 时达到 1503.42%，在 −40 ℃ 时达到 1303.56%。更值得关注的是，在 −20 ℃ 时，自修复后试样的 ε_b 可达 1120.14%，修复效率(η)为 74.5%；在 −40 ℃ 时，自修复后试样的 ε_b 和 η 分别为 811.75% 和 62.2%。数据表明，HUPU 聚氨酯在低温下具有良好的自修复性能。

Tu 等[41]通过引入二硫键和多个弱氢键阵列形成良好的微相分离结构，利用 π-π 堆叠增强机械强度，制备出一种具有 12.6 MPa 高拉伸强度和快速自修复能力(室温 24 h 恢复 90% 性能)的聚氨酯黏合剂。微相分离结构显著提高了黏合剂在推进剂界面的剥离强度，达到传统 HTPB 系统黏合剂的 140%，成功解决了推进剂中界面脱粘和微裂纹的问题，展现出优异的机械性能和自修复能力。但不足的是，在 80% 固体填料含量下修复效率降至 45.7%，填料阻碍了分子链迁。

Zhang 等[42]采用双重协同交联策略，通过共聚合和动态交联引入二硫键和锌配位键形成 HEPU-Zn，改善了聚氨酯黏合剂的分子链流动性，从而提升低温下的自修复性能。在 −20 ℃ 和 −40 ℃ 下修复后，HEPU-Zn 的自修复效率分别可以达到 79.3% 和 72.6%；−40 ℃ 下拉伸强度为 7.5 MPa(与传统聚氨酯相当)，断裂伸长率超过 1400%，48 h 后可完全修复，展现出优异的自修复和机械性能。此动态键的引入牺牲了材料的高温稳定性，适用于低温环境下火炸药结构完整性维护。

Zhang 等[43]通过共聚和三元 Zn 配位键(吡啶、氨基甲酸酯、脲基)设计了超低温快速自修复的超分子锌聚(脲-聚氨酯)弹性体。发现 HPDPU-Zn-0.5 在 −40 ℃ 和 −90 ℃ 下的拉伸强度和断裂伸长率表现优异，自修复效率分别为 90.6% 和 87.0%，在已报道的自修复弹性体中处于领先地位。在 −40 ℃ 下断裂伸长率高达 1819%，修复速率领先同类材料(1 min 修复 12%)；在 −90 ℃ 下表现出良好的延展性，能够在液氮处理后轻松弯曲超过 90°。HPDPU-Zn-0.5 可解决在极低温环境(如极地和外太空)下弹性材料的硬化和脆化问题，但在常温下的机械性能和自修复能力尚未得到充分验证，且高动态键密度可能影响材料的长期耐久性，需要进一步研究以评估其在火炸药应用中的可靠性。

基于多种自修复方式复合应用的低温自修复材料在火炸药黏合剂领域展现出应用潜力。研究者通过设计多种动态键网络，提高分子链流动性，实现了材料在低温环境下的高效自修复与良好机械性能，但还需进一步在实际应用中验证，以满足火炸药复杂工况需求。

6 各自修复机制技术性能对比分析

为清晰揭示各类低温自修复技术的优劣、适用边界及在火炸药应用中的潜力，对前述 4 种自修复机制及其复合体系的关键性能进行了系统梳理与对比，如表 1 所示。

表 1 火炸药用主要低温自修复黏合剂技术性能对比

Table 1 Comparison of performance of main low-temperature self-healing adhesive technologies for explosives and propellants

自修复机制	典型修复温度范围	修复效率	初始拉伸强度	温度敏感性	参考文献
氢键	室温～40 ℃	高 (室温下可达 92.9%)	低-中 (<5 MPa)	高	[11,14,38]
二硫键	室温～60 ℃ (协同体系可至 −20 ℃)	中-高 (协同体系 −20 ℃ 下>90%)	中-高 (5-15 MPa)	中	[19,20,44,45]
动态金属配体	−20 ℃～室温	高 (室温下 6 h 可达近 100%)	高 (～10 MPa)	中	[29,46,47]
离子偶极作用	0 ℃～60 ℃	高 (室温下 48 h 完全修复)	高度依赖 组分比例	中	[36]
多重协同机制	−40 ℃～60 ℃	超高 (−40 ℃ 下可达 62.2%～90.6%)	中-高 (>7.5 MPa)	低	[39-40,48,49]

注：修复效率、机械强度代价等为基于文献报道的定性比较；具体数值强烈依赖于具体分子结构、配方及测试条件。

氢键在自修复过程中条件温和，设计灵活，可通过调节强/弱氢键比例，平衡机械强度与修复效率，但初始强度较低，且对温度敏感性过高。经二硫键修复后的材料力学性能恢复好，但单体系低温

修复效率低，可设计协同体系拓宽应用温度范围。通过动态金属配体修复的材料综合性能好，但配体设计合成复杂。离子液体可降低界面热阻，同时增强固体颗粒界面的粘附强度，可与石墨烯结合加速热量扩散，抑制热梯度导致的裂纹扩展，从而达到良好的自修复效果。此外，多重动态键修复机制可突破单一机制温域限制，实现在－40～60 ℃下的高效修复，且具有较高的机械强度，但分子设计极其复杂，需调节多种动态键配比，使材料综合性能达到最优。

7　结论与展望

低温自修复材料在火炸药中的应用研究对于提升火炸药装药结构完整性、延长弹药服役寿命、保障使用安全性具有重要价值。基于氢键、二硫键、动态金属配体、离子偶极作用的低温自修复材料在火炸药中的应用研究均表现出良好的低温自修复性能，部分自修复材料兼具良好的力学性能与能量特性，在解决火炸药内部裂纹形成和扩展导致的结构损伤问题中，展现出良好的前景。

当前低温自修复材料在火炸药中应用主要存在两个方面问题：

(1)材料的低温自修复机理尚未研究清楚，修复效率与条件受限；

(2)在高固体含量填充体系中，固体填料严重阻碍修复过程，且自修复材料的引入对火炸药的力学、能量、安全等性能产生影响。

瞄准低温自修复材料在火炸药中的应用需求，应重点解决两个方面的技术问题：

(1)揭示材料的低温自修复机制，以设计修复更高效的材料：对于本征型自修复材料，可通过红外光谱、拉曼光谱等表征方法原位追踪动态化学键在损伤与修复过程中的可逆断裂与重组，同时结合力学性能恢复率测试、扫描电镜观测划痕或裂纹的宏观愈合效果，并通过循环损伤-修复实验验证其可逆性与寿命，从而在化学机理与物理性能恢复之间建立定量关联，指导自修复材料在火炸药中应用；

(2)深入研究高固体含量填充体系中固体填料对修复性能影响，以及低温自修复材料的引入对火炸药综合性能的影响：揭示固体填料的尺寸、形貌、表面性质及含量对黏合剂分子链迁移、动态键重组空间的影响，系统评估自修复材料引入对火炸药动态力学性能、安全性能及弹道/爆轰性能等综合性能的影响，为低温自修复火炸药的配方设计和使用提供数据支撑与理论指导，加速其从实验室走向工程化应用。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献：

[1] KE Ruo-yi, LIN Zhao-wen, ZHANG Hong-bo, et al. Research progress in intrinsic self-healing polyurethane materials based on dynamic reversible non-covalent bonds[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2324(1): 012007.

[2] ZHANG Jing-yi, SUN Fu-yao, XU Jian-hua, et al. Research progress of human biomimetic self-healing materials[J]. *Small*, 2025, 21(1): 2408199.

[3] LI Wei-hang, LIU Hui, WANG Hao, et al. Biomimetic hybrid networks with excellent toughness and self-healing ability in the glassy state[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(2): 682-691.

[4] LEI Zhou-qiao, XIANG Hong-ping, YUAN Yong-jian. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds[J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2014, 26(6): 2038-2046.

[5] XU Yu-run, CHEN Da-jun. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(10): 1191-1196.

[6] YUAN Shen, JIANG Sheng-kun, LUO Yun-jun. Cross-linking network structures and mechanical properties of novel HTPE/PCL binder for solid propellant[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 78(1): 1-22.

[7] LIU C, THOMPSON D G. Crack initiation and growth in PBX 9502 high explosive subject to compression[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2014, 81(10): 101004.

[8] MA Qiang, LIAO Sheng-long, MA Ying-chao, et al. An ultra-low-temperature elastomer with excellent mechanical performance and solvent resistance[J]. *Advanced materials*, 2021, 33(36): 2102096.

[9] WILSON O G, MOORE S J, WHITE R S, et al. Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(1): 44-52.

[10] HEO Y, MALAKOOTI M H, SODANO H A, et al. Self-healing polymers and composites for extreme environments[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44): 17403-17411.

[11] YANG Jing, LU Zhe-hong, ZHOU Xin, et al. Current self-healing binders for energetic composite material applications

[J]. *Molecules*, 2023, 28(1): 428-428.

[12] CHEN Jing-si, PENG Qiong-yao, THUNDAT T, et al. Stretchable, injectable, and self-healing conductive hydrogel enabled by multiple hydrogen bonding toward wearable electronics[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(12): 4553-4563.

[13] XU Jian-hua, CHEN Peng, WU Jia-wen, et al. Notch-insensitive, ultrastretchable, efficient self-healing supramolecular polymers constructed from multiphase active hydrogen bonds for electronic applications[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(19): 7951-7961.

[14] TU Jing, XU Heng, XIANG Gui-feng, et al. Highly stretchable, high efficiency room temperature self-healing polyurethane adhesive based on hydrogen bonds-applicable to solid rocket propellants[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(31): 4532-4545.

[15] LI Ren-ai, FAN Ting, CHEN Guang-xue, et al. Highly transparent, self-healing conductive elastomers enabled by synergistic hydrogen bonding interactions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124685.

[16] HU Jin, MO Rui-bin, JIANG Xiang, et al. Towards mechanical robust yet self-healing polyurethane elastomers via combination of dynamic main chain and dangling quadruple hydrogen bonds[J]. *Polymer*, 2019, 183: 121912.

[17] 杨靖. 叠氮基含能自愈合粘结剂的制备及其在含能复合材料中的应用探索[D]. 南京: 南京理工大学, 2023.
YANG Jing. Preparation ofazide based energetic self-healing adhesive and exploration of its application in energetic composite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2023.

[18] LU Shu-yu, ZHANG Ruo-yang, GAO Wen-tong, et al. An underwater self-healing polysulfide elastomer with in-situ curing and adhesion[J]. *Polymer Science & Technology*, 2025, 1(5): 458-467.

[19] WANG Zhi-jian, TIAN Hong-miao, HE Qi-guang, et al. Reprogrammable, reprocessible, and self-healable liquid crystal elastomer with exchangeable disulfide bonds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 33119-33128.

[20] WANG Si-yang, URBAN M W. Self-healing polymers[J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(8): 562-583.

[21] GUO Hong-shuang, HAN Yi, ZHAO Wei-qiang, et al. Universally autonomous self-healing elastomer with high stretchability[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2037.

[22] LI Yu-bin, YANG Zhi-jian, DING Ling, et al. Feasible self-healing CL-20 based PBX: employing a novel polyurethane-urea containing disulfide bonds as polymer binder[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 144: 104342.

[23] LU Wei-jian, ZHU Ping, ZHAO Ying, et al. A disulfide-based poly (ether-b-amide) copolymer with rapid self-healing ability under moderate conditions[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2024, 42(9): 943-950.

[24] JIAO Xing-xing, YIN Jian-qing, XU Xie-yu, et al. Highly energy-dissipative, fast self-healing binder for stable Si anode in lithium-Ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(3): 2005699.

[25] MCPHERSON J N, DAS B, COLBRAN S B. Tridentate pyridine-pyrrolide chelate ligands: An under-appreciated ligand set with an immensely promising coordination chemistry[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 375: 285-332.

[26] MA Xiao-xia, GU Shuai, LI Yu-xiang, et al. Additive-free energetic film based on graphene oxide and nanoscale energetic coordination polymer for transient microchip[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(42): 2103199.

[27] LI Cheng-hui, ZUO Jing-lin. Self-healing polymers based on coordination bonds[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(27): 1903762.

[28] LAI Jian-cheng, JIA Xiao-yong, WANG Da-peng, et al. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1164.

[29] ANDERSEN A, CHENYa-qing, BIRKEDAL H. Bioinspired metal-polyphenol materials: Self-healing and beyond[J]. *Biomimetics*, 2019, 4(2): 30.

[30] LEI Yu-feng, HUANG Wei-yan, HUANG Qiu-ping, et al. A novel polysiloxane elastomer based on reversible aluminum-carboxylate coordination[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(1): 261-268.

[31] YANG Li-peng, ZHANG Guo-gao, ZHENG Ning, et al. A metallo supramolecular shape-memory polymer with gradient thermal plasticity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(41): 12599-12602.

[32] ZHANG Ya-na, CHEN Jiao-yang, ZHANG Guang-pu, et al. Mechanically robust, highly adhesive and autonomously low-temperature self-healing elastomer fabricated based on dynamic metal-ligand interactions tailored for functional energetic composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 130665.

[33] AMABILINO D B, SMITH D K, STEED J W. Supramolecular materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(9): 2404-2420.

[34] WHITELEY J M, TAYNTON P, ZHANG Wei, et al. Ultra-thin solid-state Li-ion electrolyte membrane facilitated by a self-healing polymer matrix[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(43): 6922-6927.

[35] ABOUDZADEH M A, SHAPLOV A S, HERNANDEZ G, et

al. Supramolecular ionic networks with superior thermal and transport properties based on novel delocalized di-anionic compounds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 2338-2343.

[36] ZHAO Qing-yang, LIU Li. One-step conversion of crab shells tolevulinic acid catalyzed by ionic liquids: self-healing of chitin fraction[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(4): 1762-1771.

[37] CHEN Shi-peng, ZHANG Nan-xiang, ZHANG Bao-hao, et al. Multifunctional self-healing ionogels from supramolecular assembly: smart conductive and remarkable lubricating materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(51): 44706-44715.

[38] NIE Feng-min, CUI Jing, ZHOU Yu-feng, et al. Molecular-level tuning toward aggregation dynamics of self-healing materials [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(14): 5289-5297.

[39] HUANG Xin, HUANG Zhong, LAI Jian-cheng, et al. Self-healing improves the stability and safety of polymer bonded explosives[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 346-354.

[40] ZHANG Yu, ZHENG Jian, MA Wan-li, et al. Ultra-stretchable and ultra-low temperature self-healing polyurethane enabled by dual dynamic bonds strategy[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 178: 105364.

[41] TU Jing, XU Heng, TIAN Jing-qing, et al. Construction of a strong, fast self-healing adhesive for propellants based on the synergy of weak hydrogen bond array reorganization and disulfide exchange reactions [J]. *Polymer*, 2023, 265: 125590.

[42] ZHANG Yu, ZHENGJian, ZHANG Xiao, et al. Low-temperature self-healing polyurethane adhesives via dual synergetic crosslinking strategy [J]. *e-Polymers*, 2023, 23(1): 20220083.

[43] ZHANG Yu, XIONG Chao, MA Xiao-long, et al. Low-temperature self-healingsupramolecular zinc-poly (urea-urethane) elastomer [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(8): 4525-4534.

[44] 刘敏. 二硫键对自修复水性聚氨酯机械性能的影响[J]. 中国皮革, 2024, 53(11): 91-97.
LIU Min. Effect of disulfide bond on mechanical properties of self-healing water borne polyurethane[J]. *China Leather*, 2024, 53(11): 91-97.

[45] 张阳. 基于动态二硫键的自修复聚氨酯的制备与应用[D]. 北京：中国运载火箭技术研究院, 2023.
ZHANG Yang. Preparation and application of self-healing polyurethane based on dynamic disulfide bond[D]. Beijing: China Academy of Launch Vehicle Technology, 2023.

[46] Yang Song-ming, Zhou Shuo, Yuan Jin-ying. Self-healing elastomers and coatings via metal coordination bonds[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2025, 31(15): e202404038.

[47] Akash M D, Shaibal B. Self-healing polyurethane binder with catalytic thermal decomposition property based on metal-ligand interaction [J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(10): e202203704.

[48] 李东旭. 基于氢键和金属配位作用的聚硅氧烷的合成与研究[D]. 北京：北京化工大学, 2025.
LI Dong-xu. Synthesis and research of polysiloxane based on hydrogen bond and metal coordination[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2025.

[49] CUI Ling-feng, ZENG Guan-yue, LI Xin, et al. Enhanced design of dual dynamic cross-linked rubber composites: Achieving self-healing and recyclability through imine and metal-ligand bonding[J]. *Composites Science and Technology*, 2024, 246: 110382.