

导电自修复材料的研究进展

柯 朵^{1,4}, 刘圣男^{2,4}, 郭 坤^{1,3*}

(1. 中国科学院成都生物研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院国家纳米科学中心, 北京 100190;
3. 西南民族大学药学院, 成都 610041; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:导电高分子材料因具备良好的导电性、质轻和易加工特性而被广泛应用于航空、生物医学设备、化学生物传感器和能源等领域。然而, 导电高分子材料在使用过程中不可避免地会产生微裂纹, 从而破坏导电通路并使整个电子设备瘫痪。受生物体启发, 设计和构筑具备自修复功能的导电高分子材料是研究的热点。本文介绍了导电自修复材料的最新研究动态, 综述了自修复机理和材料的制备方法及应用前景, 最后简要分析导电自修复材料目前存在的主要问题并展望其发展方向。

关键词:自修复; 导电; 外援型; 本征型

引言

导电材料在成型加工及使用过程中不可避免会产生微裂纹, 这些微裂纹会进一步引发宏观裂纹, 导致材料的力学和电学性能降低^[1]。通过模仿生物体自修复行为, 自修复材料能够自主修复损伤部位, 从而延长其使用寿命、降低生产成本, 因而成为近几年的研究热点^[2~10], 导电自修复材料作为其中一个重要研究领域而被广泛应用于电子皮肤^[11~13]、锂离子电池^[14,15]、超级电容器^[16~19]和传感器^[20,21]等方面。研究者虽然在该领域已取得很多成就, 但构筑兼具高导电性、室温自修复和良好机械性能的导电自修复材料仍然是一个挑战。本文根据自修复机理的不同, 分别介绍了外援型和本征型导电自修复材料, 并展望了其未来的发展趋势。

1 外援型导电自修复材料

1.1 微胶囊型导电自修复材料

微胶囊是利用膜材料包裹固体、液体或气体形成的具有特定几何结构的微型容器。White 等^[22]首次提出利用微胶囊体系实现材料自修复, 由于微胶囊型自修复材料无需外界刺激, 就能高效修复裂纹而备受关注。通过将微胶囊引入到导电材料中, 可获得具有自修复功能的导电材料^[23,24]。

Leterrier 等^[25]在含有碳纳米管(CNT)导电层和固化剂的环氧树脂基底内均匀埋入含有环氧树脂、CNT 和乙基苯基乙酸酯(EPA)的微胶囊, 当薄膜产生裂纹时, 微胶囊破裂, 释放出 EPA, 使基底膨胀, 促进裂纹断面接触, 并通过环氧树脂聚合反应完成涂层自修复, 如图 1 所示, 这种材料的导电性和机械性能修复效率分别达到 $64 \pm 23\%$ 和 $81 \pm 39\%$ 。

1.2 微脉管型导电自修复材料

微脉管型自修复材料是通过模拟生物体内的血管网络结构, 将修复剂包埋在空心微管中并植入基底, 材料受损后, 修复剂通过微管流到受损部位, 因此可以实现多次修复^[26]。

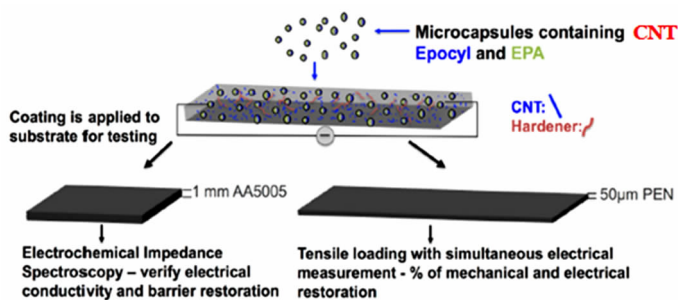
Hon 等^[27]报道了一种可以自我检测损伤部位的导电自修复材料。通过纤维拉丝制备含有 Cu-P 合金微丝的玻璃微管, 将装有环氧树脂和碳粉混合物的玻璃微管以及装有固化剂的玻璃微管垂直交叉植入

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.012

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-06-21;

作者简介: 柯朵, E-mail: keduo4@163.com; 刘圣男, E-mail: liusn@nanoctr.cn;

* 通讯联系人: 郭坤, E-mail: guokunluohe@163.com.

图 1 样品的结构和评估测试^[25]Figure 1 Sketch of the studied samples and evaluation tests^[25]

含有环氧树脂和碳粉的导电聚合物基质中。当材料发生损伤时,玻璃微管破裂,修复剂和碳粉流至裂纹处固化,从而恢复材料的导电性和机械性能。通过检测微丝电阻变化情况,可以监测材料的损伤部位和修复过程。

2 本征型导电自修复材料

2.1 基于动态共价键导电自修复材料

微胶囊修复体系不能对材料同一损伤的部位进行多次修复,而且修复剂的活性、脉管系统的复杂制造过程以及利用粘接重建来修复大裂缝的能力有限,这些问题限制了其在导电自修复材料中的应用。为了实现多次修复,Williams 等^[28]首次报道了一种含有 *N*-杂环卡宾(NHCs)和过渡金属的导电自修复材料,但修复条件苛刻(150℃加热 2h)。因此,通过构建可逆共价键,在温和条件下实现材料多次修复,是导电自修复材料未来的发展趋势^[29,30]。

2.1.1 基于动态亚胺键 Karimi 等^[31]报道了一种含有 3D 多孔纳米结构的导电自修复材料。首先将具有氨基的壳聚糖(CS)与具有醛基的锌酞菁四醛(ZnPcTa)通过席夫碱反应制备出高机械强度、多孔的自修复水凝胶,然后通过静电作用将羧基化的多壁碳纳米管(MWCNT-COOH)均匀分散在水凝胶中,制备得到导电自修复材料。由于亚胺键的动态性,材料断裂后在室温下 15min 便可实现自修复,完成 3 次自修复之后,材料导电率仍能保持原来的 96.5%,而机械性能则保持不变。

Ma 等^[32]利用动态亚胺键制备了用于心肌细胞传递的自修复导电水凝胶(如图 2 所示)。具有氨基的壳聚糖和醛基封端的聚乙二醇(PEG)通过席夫碱反应得到了一种室温下能够快速实现自修复的水凝胶,其中壳聚糖接枝的苯胺四聚体(AT)为水凝胶提供了导电活性。这种水凝胶具有良好的导电率、机械强度以及多孔结构,在心肌细胞传递治疗心梗上具备潜在应用。

2.1.2 基于 Diels-Alder (D-A) 反应 Sun 等^[33]报道了一种基于 D-A 反应的还原氧化石墨烯/聚氨酯复合材料。糠胺修饰的还原氧化石墨烯(RFGO)与含糠醛的线型聚氨酯(FLPU)和双马来酰亚胺(BMI)通过 D-A 反应制备得到导电自修复材料,如图 3 所示。由于糠胺修饰的 RFGO 具有良好的微波-热转化能力,当材料受到破坏后,在微波作用下 5min,便可使其性能基本恢复。

Willocc 等^[34]制备了聚氨基甲酸酯/碳纳米管复合的导电自修复材料。首先,通过糠醇和马来酰亚胺功能化的聚 3-己内酯反应得到自修复聚合物,再将单壁碳纳米管(SWCNT)通过挤出引入到聚合物网络中赋予材料导电性。由于焦耳效应引起温度升高,3min 内使裂纹断面通过 D-A 反应重新交联愈合而完成自修复。

2.1.3 基于动态环硼氧键 Bao 等^[35]报道了一种半透明银纳米线-聚合物复合导电自修复材料。首先接枝芳基-硼氧烷的聚二甲硅氧烷(PDMS)通过动态环硼氧键交联制备得到自修复聚合物,再对聚合物表面加入离子水润湿使环硼氧烷转化为硼酸,提高 PDMS 迁移率从而增强其粘附性,并通过真空过滤在

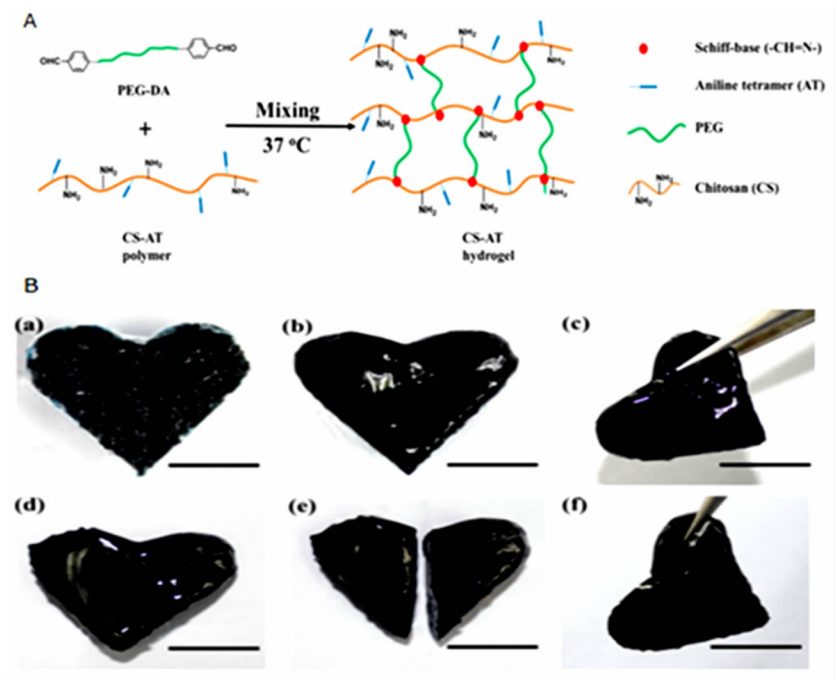


图 2 (A) CS-AT 聚合物的合成路线;(B) CS-AT 水凝胶的自修复过程^[32]
Figure 2 (A) Scheme of synthesis procedure of the CS-AT polymer; (B) Photographs of self-healing process of CS-AT hydrogels^[32]

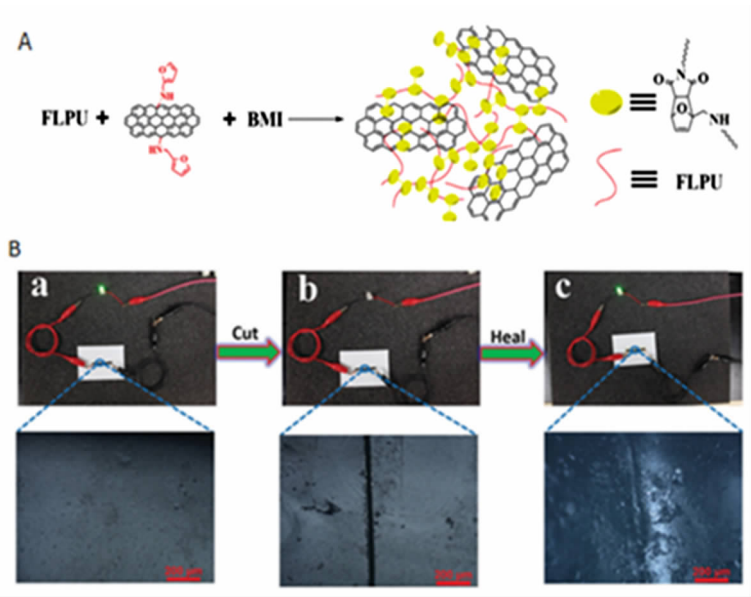


图 3 (A) RFGO-DAPU 的合成路线;(B) 柔性电子器件的修复过程^[33]

Figure 3 (A) The synthetic procedures of RFGO-DAPU; (B) The healing process of as-prepared flexible electronics^[33]

聚合物基底表面覆盖一层 Ag 纳米线(Ag NWs)薄膜,如图 4 所示。在重复 100 次粘附和剥离试验后,材料导电率仅减少 5%,材料表现出良好的自修复性,并保持薄层电阻为 $15\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ 。

2.2 基于非共价键相互作用导电自修复材料

非共价键能量较共价键低,具有较低的动力学稳定性,更容易实现分子间可逆的断裂和生成,成为制备自修复导电材料主要方向之一^[36~42]。

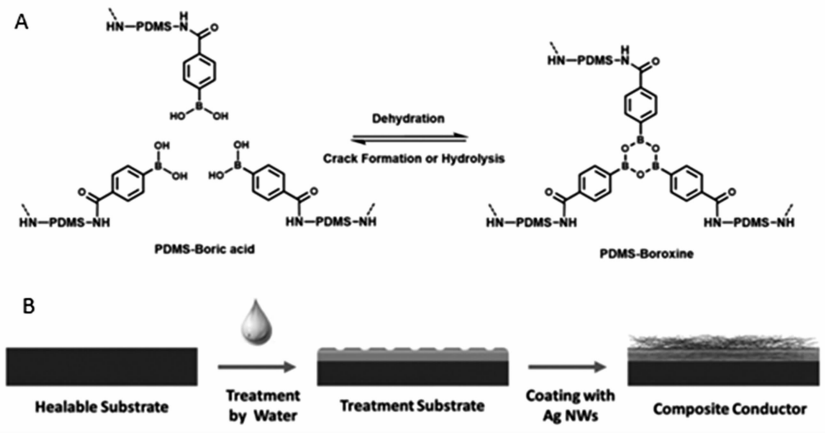


图 4 (A)聚二甲硅氧烷-硼氧烷的结构和动态过程;(B) Ag NWs 聚合物复合导体的模型和制备路线^[35]
Figure 4 (A) The structure and the dynamic process of PDMS-Boroxine; (B) The model and fabrication procedure of AgNW-polymer composite conductor^[35]

2.2.1 基于主客体相互作用 Guo 等^[43]报道了一种基于环糊精主客体识别作用的导电自修复弹性体。通过表面枝接环糊精(β -CD)的单壁碳纳米管(SWCNT)与具有金刚烷(Ad)的甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)进行主客体自组装,然后将包含物与单体 HEMA 按照一定比例在特定溶液中共聚,制备出导电自修复材料,如图 5 所示。当材料出现裂痕时,断裂面的环糊精和金刚烷通过主客体作用重新交联,实现材料的自修复。将切开的样品切口接触,室温下 5min 样品导电性能和应力修复效率均达到 95%。

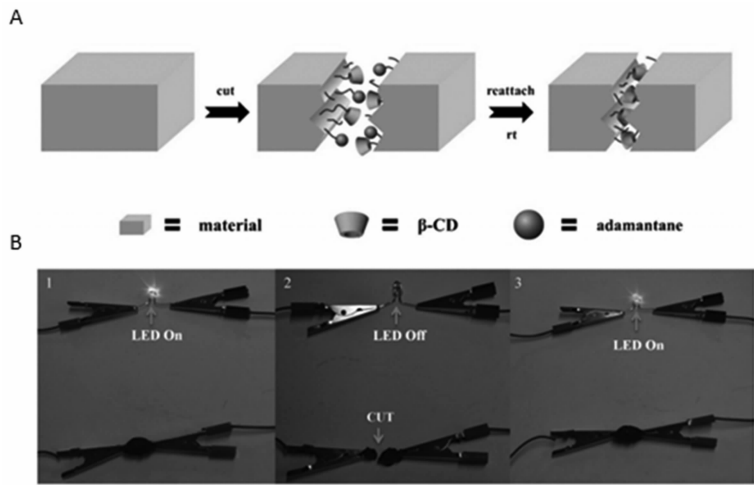


图 5 (A) PHEMA-SWCNT 复合材料自修复示意图;(B) PHEMA-SWCNT 复合材料的导电性能修复过程演示^[43]
Figure 5 (A) Schematic illustration of self-healing of the PHEMA-SWCNT composite; (B) Demonstration of the electrical healing process for the PHEMA-SWCNT composite^[43]

2.2.2 基于氢键 Wu 等^[44]制备了一种热塑性、高强度的导电自修复水凝胶。 N -丙烯酰基甘氨酸胺与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的共聚物(PNAGA-PAMPS)通过多重氢键动态交联形成自修复聚合物,导电介质为聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS)。将切开的水凝胶的断面接触并进行热处理后,材料的机械性能和导电性能的修复效率均能达到 80%~85%。由于温度会影响氢键交联作用,所以在加热-冷却下能够实现 sol-gel 转变,使材料具备 3D 打印特性。另外,这种导电水凝胶具有高机械性能,抗拉强度为 0.22~0.58MPa,抗压强度为 1.02~7.62MPa,断裂应变为 817%~1709%,杨氏模量为 30~110kPa。

Fei 等^[45]报道了一种光触发的导电自修复薄膜。导电自修复薄膜由还原氧化石墨烯(rGO)、Ag NW 和金纳米粒子/聚己内酯(Au NP/PCL)组成。rGO 和 Ag NW 层赋予材料高的导电性,Au NP/PCL 层具有光、热刺激下自修复功能,其中 Au NP 作为加热器,将光转化为热。材料出现裂纹后,在 532nm 光照射下,PCL 链移动并通过氢键重新交联愈合,同时带动 rGO 和 Ag NW 重新分布修复裂缝,从而有效地重建了导电通路,5min 内导电性能修复效率达到 91.3%,拉伸强度修复效率达到 90.7%。同一损伤部位多次修复后,膜的电导率和拉伸强度仍保持良好。

Cai 等^[46]利用四官能团硼酸根离子与聚乙烯醇(PVA)氢键交联构筑了自修复水凝胶,并以 SWCNT 为导电介质制备了一种导电自修复水凝胶。将断开的水凝胶断面接触,室温下 3.2s 内恢复其初始电导率的 98%。将 SWCNT/水凝胶作为导电感应通道包埋在商用透明弹性基底中,该弹性体对压力、弯曲等具备明显感应作用。另外,这种弹性体还具有高的拉伸性,可以测量和承受高达 1000%的应变。

2.2.3 基于金属配位键 Ye 等^[47]先利用 2,2':6',2''-三联吡啶(tpy)配体与金属离子 Zn(II)构筑了自修复 G-Zn-tpy 凝胶,基于 sol-gel 转换作用,将其引入聚吡咯(PPy)基质中制备了导电自修复水凝胶,该材料具有高的电导率($12\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)。材料断裂后,由于金属配位键再次形成会带动 PPy 粒子重新连接在一起,使材料表现出良好的自修复性能,室温下 1min 后便可使电导率完全恢复。

Lee 等^[48]利用贻贝粘附蛋白(MAP)修饰双壁碳纳米管(DCNT)一侧,使其均匀分散在溶液中,再引入 Fe^{3+} 制备得到导电自修复水凝胶。将切断的水凝胶重新放在一起,10min 后导电性完全恢复。

3 总结与展望

导电自修复材料对延长材料使用寿命和提高材料的安全性具有重要意义。近几年,研究者也提出了导电自修复材料在心肌细胞载体^[32]等领域的应用,但其仍然面临一些问题:(1)外援型自修复体系具备较高的自修复效率,但修复剂种类、修复次数以及修复剂对应基质受到限制,所以开发更多种类的修复剂,并拓展其应用范围是其未来发展方向;(2)微胶囊浓度的增加有利于提高材料的修复效率,然而随微胶囊浓度的增加,材料的断裂韧性增加,模量降低。因此,如何在较低微胶囊浓度下高效地实现自修复是一个挑战;(3)导电自修复材料通常是将自修复聚合物与导电物质相复合形成,然而聚合物与导电粒子间的粘附性低,易导致其分层,导电性质不稳定。因此,如何增强聚合物与导电粒子间的连接作用仍待解决;(4)提高聚合物链移动性是促进自修复的关键因素。聚合物基质只有在聚合物链可以沿着聚合物/聚合物界面扩散时,才会完成自修复。因此,在刚性聚合物中实现自修复(分子链段的迁移率降低)的问题有待解决;(5)在导电材料实现自修复过程,由于材料损伤部位的未知,材料对裂纹的修复情况存在较大的不确定性,因此实现材料愈合的监测有待解决;(6)目前大多数导电自修复材料都需特定的外场刺激(如光、热等)才能实现自修复,然而外部刺激可能会对设备造成额外的损害,因此,如何在室温无外界刺激的条件下实现自修复也是导电自修复材料发展的重要方向。

参考文献:

- [1] Poulain X, Lefèvre V, Lopez-Pamies O, Ravi-Chandar K. *Int J Fract*, 2017, 205: 1~21.
- [2] Diesendruck C E, Sottos N R, Moore J S, White S R. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10428~10447.
- [3] Ji S, Cao W, Yu Y, Xu H. *Adv Mater*, 2015, 27: 7740~7745.
- [4] Yin X, Liu Z, Wang D, Pei X, Yu B, Zhou F. *J Bionic Eng*, 2015, 12: 1~16.
- [5] Li G, Zhang H J, Fortin D, Xia H S, Zhao Y. *Langmuir*, 2015, 31: 11709~11716.
- [6] Jeon I, Cui J, Illeperuma W R K, Aizenberg J, Vlassak J J. *Adv Mater*, 2016, 28: 4678~4683.
- [7] Miyamae K, Nakahata M, Takashima Y, Harada A. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8984~8987.
- [8] Karan C. K, Bhattacharjee M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 5526~5535.
- [9] Feldner T, Haring M, Saha S, Esquena J, Banerjee R, Díaz D D. *Chem Mater*, 2016, 28: 3210~3217.
- [10] Tepper R, Bode S, Geiner R, Jager M, Gorls H, Jurgen V, Dietzek B, Schmitt M, Popp J, Hager M D, Schubert U S. *Angew* 10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2018. 08. 012

- Chem Int Ed, 2017, 56: 4047~4051.
- [11] Benight S J, Wang C, Tok B J, Bao Z N. Prog Polym Sci, 2013, 38: 1961~1977.
- [12] Tee B C, Wang C, Allen R, Bao Z N. Nanotechnol, 2012, 7: 825~832.
- [13] Elia E D, Barg S, Ni N, Rocha V G, Saiz E. Adv Mater, 2015, 27: 4788~4794.
- [14] Wang C, Wu H, Chen Z, McDowell M T, Cui Y, Bao Z N. Nat Chem, 2013, 5: 1042~1048.
- [15] Ding F, Xu W, Graff G L, Zhang J, Maria L, Chen X, Shao Y, Mark H, Nie Z, Xiao J, Liu X, Peter V, Liu J. J Am Chem Soc, 2013, 135: 4450~4456.
- [16] O'Connor T F, Rajan K M, Printz A D, Lipomi D J. J Mater Chem B, 2015, 3: 4947~4952.
- [17] Wang H, Zhu B, Jiang W, Yang Y, Leow W R, Wang H, Chen H. Adv Mater, 2014, 26: 3638~3643.
- [18] Huang Y, Huang Y, Zhu M, Meng W, Pei Z, Liu C, Hu H, Zhi C. ACS Nano, 2015, 9: 6242~6251.
- [19] Huang Y, Zhong M, Huang Y, Zhu M, Pei Z, Wang Z, Xue Q, Xie X, Zhi C. Nat Commun, 2015, 6: 10310~10318.
- [20] He Y, Liao S, Jia H, Cao Y, Wang Z, Wang Y. Adv Mater, 2015, 27: 4622~4627.
- [21] Huang W, Besar K, Zhang Y, Yang S, Wiedman G, Liu Y, Guo W, Song J, Hemker K, Hristova K, Kymissis I J, Katz H E. Adv Funct Mater, 2015, 25: 3745~3755.
- [22] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, Moore J S, Kessler M R, Sriram S R, Brown E N, Viswanathan S. Nature, 2001, 409: 794~797.
- [23] Odom S A, Chayanupatkul S, Blaiszik B J, Zhao O, Jackson A C, Braun P V. Adv Mater, 2012, 24: 2578~2581.
- [24] Blaiszik B J, Kramer S L B, Grady M E, McIlroy D A, Moore J S, Sottos N R, White S R. Adv Mater, 2012, 24: 398~401.
- [25] Bailey B M, Leterrier Y, Garcia S J, Zwaag S V D, Michaud V. Prog Org Coat, 2015, 85: 189~198.
- [26] Gumula T, Szatkowski P. Polym Compos, 2016, 37: 1233~1230.
- [27] Hong Y, Su M. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4: 3759~3764.
- [28] Williams K A, Boydston A J, Bielawski C W. J R Soc Interface, 2007, 4: 359~362.
- [29] Wu T, Chen B. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 24071~24078.
- [30] Gong C, Liang J, Hu W, Niu X, Ma S, Hahn H T. Adv Mater, 2013, 25: 4186~4191.
- [31] Karimi A R, Khodadadi A. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 27254~27263.
- [32] Dong R, Zhao X, Guo B, Ma P X. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 17138~17150.
- [33] Li J, Zhang G, Sun R, Wang C. J Mater Chem C, 2016, 5: 220~228.
- [34] Willocq B, Bose R K, Khelifa F, Carcia S J, Dubois P, Raquez J M. J. Mater Chem A, 2016, 4: 4089~4097.
- [35] Sun Y M, Lopez J, Lee H W, Liu N, Zheng G, Wu C L, Sun J, Liu W, Chung J W, Bao Z N, Cui Y. Adv Mater, 2016, 28: 2455~2461.
- [36] Hur J, Im K, Kim S W, Kim J, Chung D Y, Kim T H, Jo K H, Hahn J H, Bao Z, Hwang S, Park N. ACS Nano, 2014, 8: 10066~10076.
- [37] Wang S, Liu N, Su J, Li L, Long F, Zou Z, Jiang X, Gao Y. ACS Nano, 2017, 11: 2066~2074.
- [38] Cao Y, Morrissey T G, Acome E, Allec S I, Wong B M, Keplinger C, Wang C. Adv Mater, 2017, 29: 1605099~1605108.
- [39] Wu T, Chen B. J Mater Chem C, 2016, 4: 4150~4154.
- [40] He X Y, Zhang C Y, Wang M, Zhang Y L, Liu L Q, Yang W. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9: 11134~11143.
- [41] Zhang D, Ju X, Li H, Kang Y, Gong X, Li B, Zhang S. Chem Commun, 2015, 51: 6377~6380.
- [42] Lai J C, Mei J F, Jia X Y, Li C H, You X Z, Bao Z N. Adv Mater, 2016, 28: 8277~8282.
- [43] Guo K, Zhang D, Zhang X, Zhang J, Ding L, Li B, Zhang S. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 12127~12133.
- [44] Wu Q, Wei J, Xu B, Liu X, Wang H, Wang W, Wang Q, Liu W. Sci Rep, 2017, 7: 41566~41577.
- [45] Chen L, Si L, Wu F, Chan S Y, Yu P, Fei B. J Mater Chem C, 2016, 4: 10018~10025.
- [46] Cai G, Wang J, Qian K, Chen J, Li S, Lee P S. Adv Sci, 2017, 4: 1600190~1600197.
- [47] Shi Y, Wang M, Ma C, Ma C, Wang Y, Li X, Yu G. Nano Lett, 2015, 15: 6276~6281.
- [48] Lee H, Ha Y M, Lee S H, Ko Y, Muramatsu H, Kim Y A, Park M, Jung Y C. RSC Adv, 2016, 6: 87044~87048.

Research Progress of Conductive Self-healing Materials

KE Duo^{1,4}, LIU Sheng-nan^{2,4}, GUO Kun^{1,3*}

(1. *Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;*

2. *The National Center for Nanoscience and Technology, Chinese Academy of Sciences,*

Beijing 100190, China; 3. College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;

4. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract:Conductive polymers are widely employed in aviation, biomedical equipment, chemical biosensor and energy field. However, the conductive polymers will inevitably produce micro-cracks in the course of usage, resulting in destroying conductive path and paralyzing the entire electronic device. The study of conductive self-healing materials, inspired by the self-repair of organism damage, has drawn great research interests. In this review, recent progress in the field of conductive self-healing materials was summarized, and the corresponding self-healing mechanism, preparation method and application were discussed thoroughly, and finally the main problems existing in conductive self-healing materials were briefly analyzed and the development direction was prospected.

Key words:Self-healing; Conductive; Extrinsic; Intrinsic