

基于非共价键的本征型自修复聚合物材料及其应用*

龚征宇¹, 张国平^{1*}, 孙蓉^{1*}, 汪正平^{1,2}

(1. 中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518055; 2. 香港中文大学工程学院, 香港 999077)

摘要:自修复材料作为一种拥有结构上自愈能力的智能材料近年来得到了快速发展。具备自修复性能的聚合物材料主要包括外援型和本征型。由于本征型自修复聚合物材料具有潜在的自修复能力,且能实现多次修复,所以该领域对于本征型自修复聚合物材料的关注越来越多。由氢键、 π - π 堆积、疏水作用、离子作用和主客体作用等非共价键力形成的本征型自修复聚合物体系不需要或需要极少外界能量就能实现快速、高效修复。这将是实现节约能源,社会可持续发展的重要途径。本文以不同类型的非共价键为线索,综述了近年来基于非共价键的本征型自修复聚合物材料的发展及其应用,并展望了其未来的发展方向。

关键词:非共价键; 本征型; 自修复; 智能材料

引言

自然界中自修复现象普遍存在,如单 DNA 链通过特定基团的自动识别形成双链螺旋结构;划破的伤口会在一定时间内自动止血愈合。受到这些系统的启发,科学家们一直在追求能够制备出自我修复的材料,它能够通过自身组成的相互作用修复其内在或外在的损伤。开发这种自修复性材料能够提高其安全性,延长材料使用寿命,最终达到节约能源和实现社会的可持续发展。

2001 年,White 等^[1]首先制备出微胶囊包覆型自修复材料。此后十年,自修复材料得到了快速发展。科学家们已经通过各种不同的策略和方法制备出了许多自修复材料,主要包括金属材料^[2~4],陶瓷材料^[5~7]以及聚合物材料^[8~13]。

聚合物及其复合材料由于其显著的综合性能在航空航天、汽车、电子器件等领域获得广泛应用,因此围绕聚合物体系的自修复研究得到了快速发展。总的来说,聚合物体系的自修复材料包括外援型自修复和本征型自修复两大类。对于外援型自修复聚合物材料,聚合物基体中微胶囊,微管等^[14~18]受到外力作用而破裂,释放出的单体在一定条件下实现再聚合达到修复效果,其本质算是修补过程。显然,这种外援型修复效果受限于修复试剂包覆效果,引发单体聚合需要的苛刻条件,以及修复次数有限等而发展缓慢。而本征型自修复材料其自身就具备潜在的修复能力,无需引入繁琐的包覆技术以及苛刻的聚合条件即可实现自我损伤的修复。在受到破坏或外界刺激时,它可以通过大分子链移动、缠结、可逆的化学反应、氢键、离子键作用力等非共价键力引发修复功能。同时这些作用都是可逆的,具备多次修复功能。

基于非共价键的本征型自修复聚合物材料的修复过程一般利用高分子链的柔顺、可移动性,通过断裂界面处高分子链官能团之间形成各种非共价键而重新连接完成修复。一般只需将断裂处相接,保持几分钟或几小时,材料便会重新连接在一起(如图 1 所示)。断口接触时间越长,修复效果越好。另外,动态可逆的非共价键在外界刺激因子(pH、氧化还原作用、温度等)作用下,形成可逆的组装和解组装,宏观上表现为刺激响应特性。利用这一特点,基于非共价键的本征型自修复材料可以用来制备生物传感、智能

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.001

收稿:2014-06-07;修回:2014-07-21;

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 21201175)和广东省引进创新科研团队计划资助(No. 2011D052);

作者简介:龚征宇(1990—),男,硕士研究生,主要从事智能型功能高分子研究;

* 通讯联系人,E-mail:gp.zhang@siat.ac.cn;rong.sun@siat.ac.cn.

识别等新型功能材料,而自修复能力将更进一步拓展这类材料的应用范围。下面就以本征型自修复聚合物材料的非共价键作用类型作为线索展开综述,并对不同类型自修复聚合物材料的潜在应用进行简要描述,最后并对该领域的研究方向进行了初步展望。

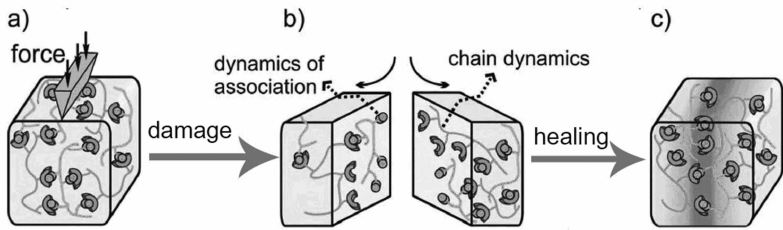


图 1 基于非共价键的本征型聚合物材料的自修复机理^[19]

Figure 1 Self-healing mechanism based on non-covalent bonds for a polymer material^[19]

1 基于非共价键的本征型聚合物材料的自修复机理

1.1 氢键作用

从单一氢键到多重氢键作用,人们利用柔性高分子链的可移动性,在破损材料表面间相互形成氢键使其具备自修复功能。

Ameya 等^[20]在化学交联的聚合物骨架上修饰 6-氨基己酸得到力学强度较好的水凝胶。如图 2 所示,通过羧酸间的氢键,该水凝胶在酸性条件下很快形成而实现修复功能。但该体系在碱性条件下则不具备以上修复功能。作者还探索了该水凝胶在生物上的应用,如作为组织粘合剂用于胃粘膜修复等。Campo 等^[21]将水溶性 2-(二甲基氨基)-甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)和带有 2-脲基-4-嘧啶酮(Upy)基团的单体共聚,得到一种侧链带有 Upy 的聚合物。在碱性条件下($\text{pH} > 8$)氢键作用加强,体系形成高分子水凝胶。对凝胶进行撕扯破坏,观察其自修复效果。当温度高于 DMAEMA 的临界转变温度($\text{LCST} \approx 50^\circ\text{C}$),由于链间距离变大,Upy 之间氢键作用变弱,自修复效果不明显。所以,DMAEMA 不仅增加了聚

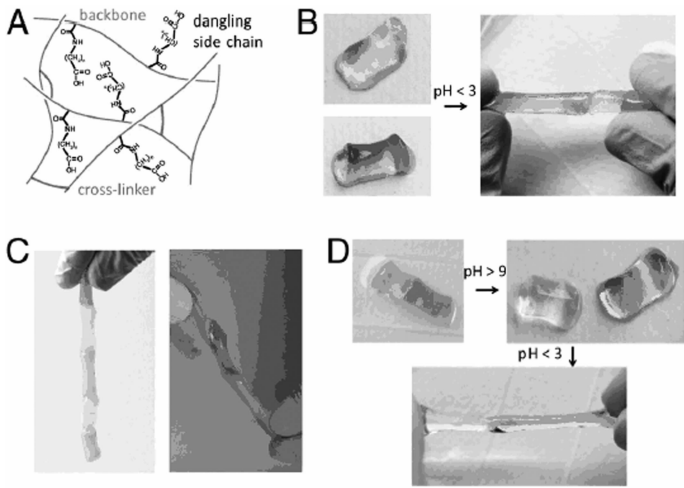


图 2 (A)水凝胶的结构;(B)在 $\text{pH} \leq 3$ 时凝胶实现自修复;(C)修复后水凝胶能够承受自身几倍的重(左),并且有一定拉伸性能(右);(D)在酸性条件下已经修复的凝胶(左)在强碱性($\text{pH} > 9$)环境中失去修复性能(右)^[20]

Figure 2 (A) Schematic illustration of the structure of self-healing hydrogels;(B) Deprotonated cylindrical hydrogels at $\text{pH} 7.4$ (Left) heal in low-pH solution ($\text{pH} \leq 3$) (Right);(C) Healed hydrogels carrying their own weight(s) (Left) and being stretched manually (Right) illustrate the weld-line strength;(D) The healed hydrogels at low pH (Left) separate after exposure to a high-pH solution (with $\text{pH} > 9$) (Right)^[20].

合物在水中的溶解度,并且使该共聚物的自修复功能具有温敏特性。

Leibler 等^[22]首先报道了一种由多官能团的脂肪酸和脲基化合物合成的化合物(见图 3),其通过分子间氢键作用缔合成热塑性弹性体。为了将玻璃化转变温度降至室温以下,往该材料中加入 11% w/w 塑性剂,能够得到非粘性的橡胶状材料,其储能模量可达 3×10^4 Pa, 50℃ 下松弛时间不少于 3×10^6 s, 断裂伸长率超过 500%。将该材料切开后,使其断裂面接触 15min 后完成自修复过程,再拉伸至形变为 200% 时还未断裂,说明其不仅具有快速修复的特点,而且修复效率较高。他们的工作为后续制备由非共价键形成的热塑性弹性体开拓了思路。Guan 等^[23]通过原子转换自由基聚合制备了聚苯乙烯和聚丙烯酸酰胺酯嵌段共聚物(PS-*b*-PA-amide)。该聚合物通过微相分离形成以 PS 为硬核,PA-amide 为软壳的核壳多相体系。进而通过侧链酰胺键之间的氢键相互作用,形成了热塑性弹性体。硬核区域不仅充当物理交联剂使得材料具有橡胶弹性并且使其具有高模量(~ 36 MPa),克服了典型热塑性橡胶“软”的特点。此外,室温下无需其它刺激(如温度、溶剂等),将被切后的样品切口部分接触,样品 15min 后就能达到 92% 的修复效率(以修复后样品相当于初始样品的延展性作为修复效率)。这种类似橡胶的自修复材料在工业领域具有极大的应用价值。

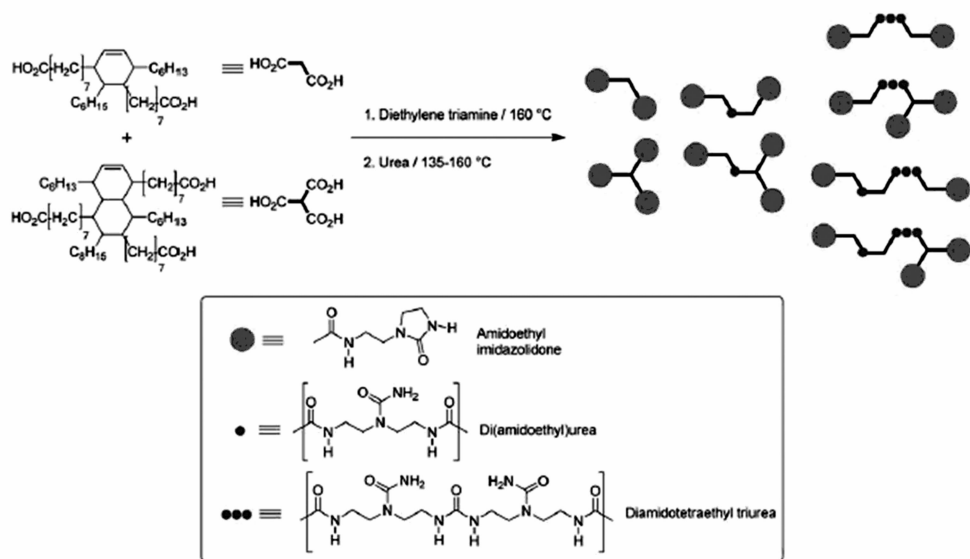


图 3 Leibler 等报道的基于氢键的寡聚物^[22]

Figure 3 The hydrogen bonding oligomers reported by Leibler et al^[22]

另外,为了增强材料的机械性能,扩大其应用范围,实现多重刺激响应等特性,人们制备了许多无机材料与高分子材料的纳米复合材料,如片层粘土、石墨烯、氧化石墨烯等。北京大学张锦教授课题组^[24]将聚丙烯酸和多官能团的碳纳米管混合,得到由较强氢键($O \cdots H$)和较弱氢键($N \cdots H$)组成的水凝胶。多重氢键的引入使该水凝胶不但表现出热、pH、近红外光等多重刺激响应特性,而且具有良好的自修复效果。通过流变表征修复性能,经过 35min 修复后其储能模量超过初始值的 80%。这种材料在传感器、制动器、生物材料等领域具有潜在应用。Bao 等^[25]将少量酰氯化的氧化石墨烯和支链以氨基封端的寡聚物反应,利用氨基之间形成的氢键,得到具有网状结构的弹性体。作为大分子交联剂的 GO 使材料具有良好的机械性能,而氢键形成的网状结构使得材料具有自修复效果。当 GO 含量达到 2% 时,材料杨氏模量为 0.23 ± 0.02 MPa, 断裂伸长率为 336%, 1h 修复效率为 85%。需要指出的是,虽然增加 GO 含量能够显著增加材料的杨氏模量,但其断裂伸长率和修复效率明显下降。这种具有自修复功能的弹性体材料可以作为电子导线和器件的保护屏障,以及燃气系统的密封层。该弹性体和导电填料混合甚至可能得到可拉伸的自修复导线。

1.2 π - π 堆积作用

π - π 堆积作用主要由以缺电子基团封端的柔性聚合物链和以富电子基团封端的聚合物链堆叠实现的。计算机模拟和实验已经证实上述折叠链形式^[26,27]。材料断裂后加热,由于主链的柔顺性,富电子基团会发生滑动和缺电子基团堆叠,实现 π - π 堆积,从而将材料重新连接,力学性能得到恢复。

Stefano 等^[28]探索了一种由聚酰亚胺 i (见图 6)和以芘基团封端的聚硅氧烷 ii 通过链端折叠形式的 π - π 堆积体系(见图 4),对玻璃基板上含裂缝的共混聚合物样品加热,通过环境扫描电子显微镜(ESEM)观察其形貌,如图 5 所示。可以看到,在高放大倍数下($\times 200$),未破损区域是完全均相的。随着温度的逐渐升高,裂缝出现了自修复现象。他们又制备了一种聚酰亚胺共聚物 i* 和以芘基封端的聚酰胺 iii 的共混体系^[29]。同样,通过 ESEM 观察其表面裂缝,当温度提高至 87℃时裂缝已基本消失。此外,他们还制备了双芘基团封端的聚酰胺 iv^[30]。iv 和 i* 共混物的拉伸模量较 iii 和 i* 的共混物一致($\sim 1.5\text{MPa}$),然而断裂伸长率大幅提高,分别是 53%和 9.3%。并且,将该共混样品的断裂边缘交叠,在 140℃加热 160min 后,材料的拉伸模量修复效率达 100%。

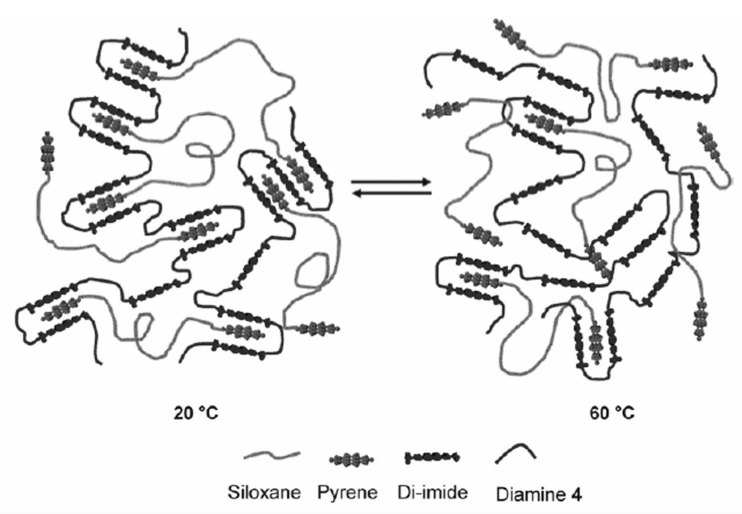


图 4 聚合物 i 和 ii 混合物的自修复机理^[28]

Figure 4 Schematic representation of the proposed self-healing mechanism for the blend comprising the chain-folding polydiimide i and the pyrene end-capped siloxane ii^[28]

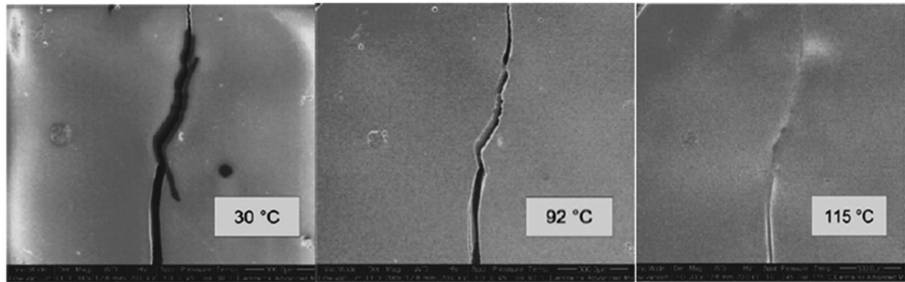
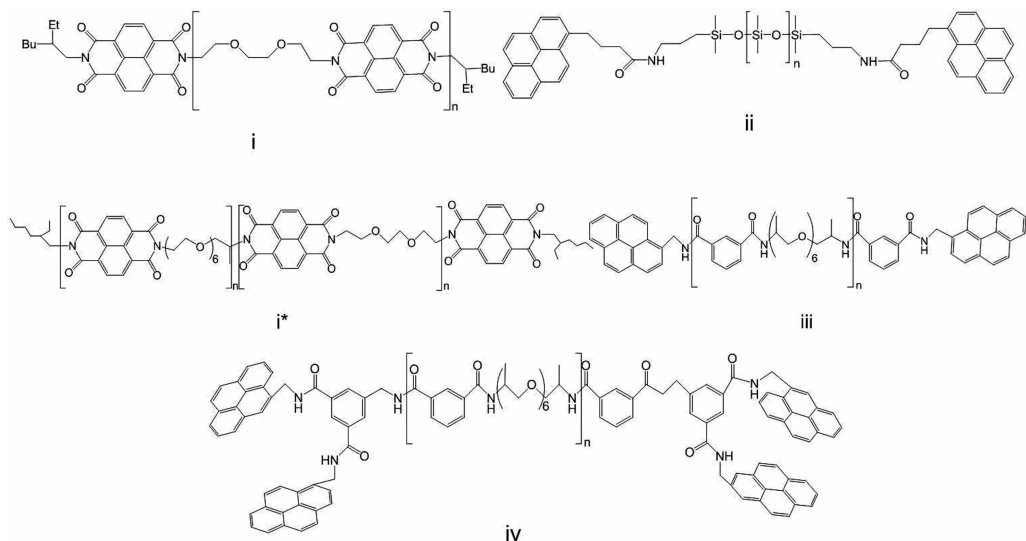


图 5 环境扫描电子显微镜下 i 和 ii 混合物的自修复效果^[28]

Figure 5 ESEM images (magnification _200) of (a) the fractured film of the blend between i and ii as at increasing temperature^[28]

Colquhoun 等^[27]证实了通过 π - π 堆叠和氢键共同作用形成的共混物也具有自修复功能,并且其断裂伸长率达到 170%。将断裂样品在 100℃下加热 240min 修复后,拉伸模量恢复至原始值的 95%,断裂伸长率恢复至初始值的 91%,韧性模量恢复至初始值的 77%。最近,Banerjee 等^[31]将带有芘基团的小分子

图 6 π - π 堆积共混物的化学结构^[28~30]Figure 6 Structures of complementary polymer^[28~30]

11-(4-(1-苊基)丁酰胺基)十一烷酸和石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管等混合得到了水凝胶复合材料。该水凝胶不仅具有触变性质,而且无需加热就能实现断裂样品的自修复。

尽管以上材料已经成功地被设计并制备出来,但是它们的玻璃化转变温度较低,室温下表现出疲软性。因此,它们不适用于要求刚性、高模量等特性的器件。

1.3 疏水缔合作用

在具有胶束的水溶液中,高分子链中的疏水基团可以通过疏水缔合作用聚集在胶束内部,使得胶束成为高分子链与链之间的可逆交联点,形成三维网络结构。材料受到破坏后,胶束内的疏水链段能够自由流动形成新的网络结构,从而实现自修复。

Okay 等^[32]分别将强疏水单体甲基丙烯酸十八酯(C18)和丙烯酸二十二烷基酯(C22)溶于十二烷基硫酸钠(SDS)胶束中,和亲水性单体丙烯酰胺(AAM)通过自由基引发共聚反应。为了增加疏水单体更多地溶在胶束中,进一步与亲水单体如 AAM 发生共聚,研究者在 SDS 胶束溶液中加入少量的盐如 NaCl。疏水链段在胶束中发生聚集形成交联区,得到非共价键交联的水凝胶。其平均断裂伸长率达到 $3600 \pm 630\%$ 。疏水链段在交联区的可逆缔合不仅使材料拥有显著的韧性,并且使其表现出自修复性能。当受到外力断裂后,将断裂面相互接触即可实现自修复,修复后的拉伸性能并没有明显变化。他们又研究了表面活性剂对该凝胶力学性能的影响^[33]。将凝胶长时间浸泡在水中除去胶束后,强大的疏水作用使得凝胶的网状结构变得十分稳固,类似于共价交联,严重影响了力学性能和自愈性。该结果证明,只有在表面活性剂形成胶束溶解聚合物疏水链段,提供灵活可动的交联区域时,该水凝胶才具有很好的拉伸性能及自修复性质(如图 7 所示)。

Tuncaboylu 等^[34]在上述体系中加入少量化学交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺,制备了一系列由物理交联和化学交联共同作用的复合水凝胶。对其流变性能的测试表明,在共价键连接的网状结构中,水凝胶中动态可逆的交联结构仍然有效,使得材料具有自修复特性。此外,共价交联键的加入显著提高了材料的压缩强度。若以弹性模量的恢复率作为修复效率,该水凝胶修复效率可以达到 80% 。吉林大学刘凤岐教授课题组^[35]将辛基酚聚乙氧基醚丙烯酸酯(OP-4-AC)溶于 SDS 胶束中,和 AAM 通过胶束共聚反应得到一种具有自修复效果的高强度水凝胶。但是由于胶束中的疏水链段不是较长柔性链,该水凝胶修复后的断裂伸长率和拉伸强度远低于未破损前。

清华大学危岩教授等^[36]认为如此强韧且具备自修复功能的材料类似于人体肌肉组织,而蛋白纤维

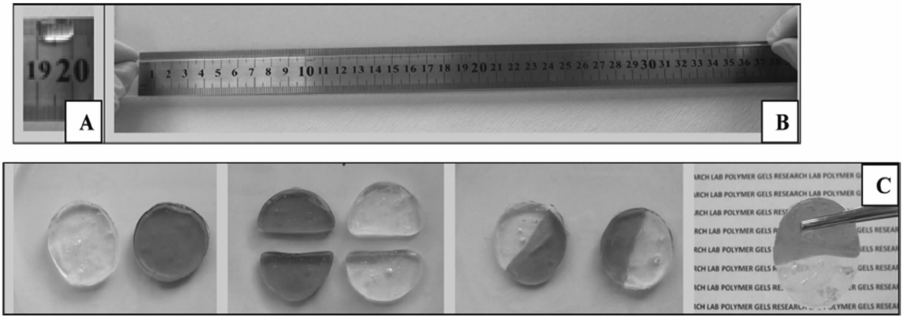


图 7 (A,B)含有 0.5M NaCl 凝胶样品的拉伸性能;(C)将两片凝胶样品切口相接触,重新形成一块完整的凝胶^[32]

Figure 7 Photographs before (A) and after stretching of a hydrogel sample formed in 0.5 M NaCl (B).

(C) After cutting into two pieces and pressing the fractured surfaces together, they merge into a single piece^[32]

等生物体系也广泛存在着亲疏水作用,所以该胶束增强的水凝胶为制备相关的生物医用材料提供了一种新思路。

1.4 主客体作用

主客体间除了存在必要的非共价键作用,两者尺寸大小的匹配也是形成超分子化合物的关键因素。因此这里对基于主客体作用的自修复体系做另外综述。随着超分子化学的发展,人们已经设计制备了许多基于可逆主客体作用的自修复材料,如环糊精和疏水客体体系^[37,38]、冠醚和阳离子体系^[39~42]等。

Nakahata 等^[43]通过聚丙烯酸(PAA)与 β 环糊精和氨基化二茂铁反应,分别得到侧基部分取代的丙烯酸(PAA-6 β CD,PAA-Fc)。将二者混合得到一种具有自修复特性的水凝胶。通过级增应变测试发现(见图 8),在 0.1%应变下储能模量 G' 大于损耗模量 G'' ,说明通过环糊精与二茂铁的主客体作用,该凝胶能稳定存在;在 200%应变下, $G' < G''$,说明凝胶已经转变为溶胶,主客体间的作用被破坏。当应变回复至 0.1%时主客体包合物又重新形成,所以 G' 和 G'' 值又恢复为原值。这样的回复可以重复至少三个周期。这说明通过环糊精与二茂铁间的主客体作用实现了该凝胶的自修复特性。同时,该凝胶在宏观上也能表现自修复特性(如图 9 所示)。此外,他们还发现该凝胶具有氧化还原刺激响应特性,通过化学方法或电化学法都可以实现凝胶的 sol-gel 转变。

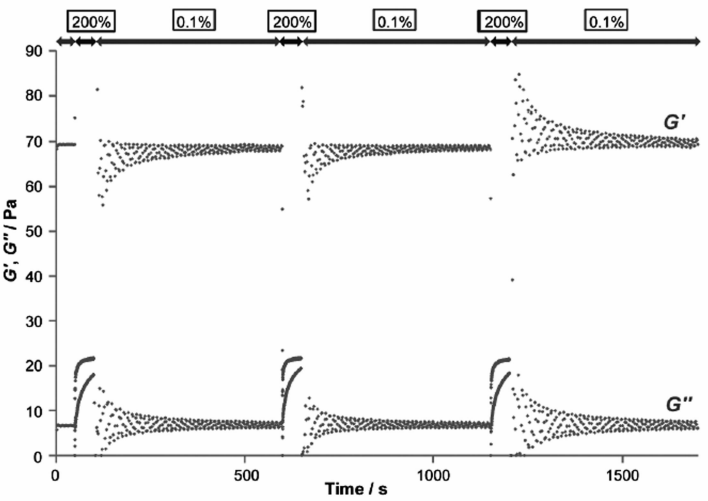


图 8 pAA-6_CD/pAA-Fc 水凝胶(2wt%)的阶段应变测试^[43]

Figure 8 Step strain measurements. G' (blue dots) and G'' (red dots) values of the pAA-6_CD/pAA-Fc hydrogel (2wt%) in continuous step strain measurements (25 °C)^[43]

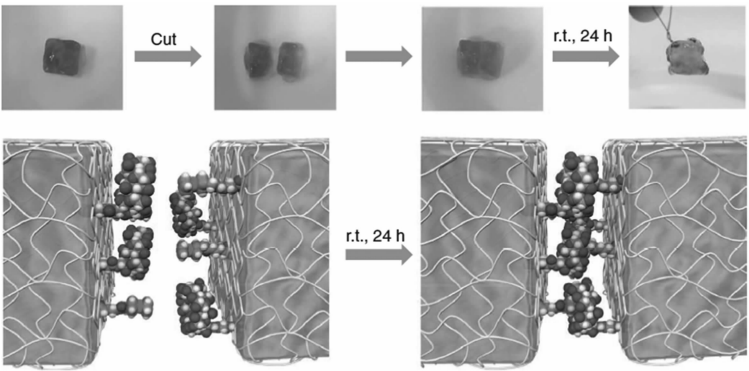


图 9 切开的 pAA-6βCD/pAA-Fc 水凝胶静置 24h 后再接触,仍然具有自修复效果^[43]
Figure 9 After standing for 24h, two cut pAA-6βCD/pAA-Fc hydrogel pieces were rejoined,
and the crack sufficiently healed to form one gel^[43]

Chen 等^[44]报道了一种通过磁热效应引发自由基聚合制备的主客体凝胶。通过热磁效应使得丙烯酸羟丙酯(HPA)、*N*-乙烯基咪唑(VI)、β环糊精(CD)能够在 5min 内实现快速共聚合反应而形成凝胶。该凝胶无需外界刺激就能实现自修复效果,而外加磁场作用下还能加快自修复过程。室温下,将被切开的样品切口接触,1h 后可以观察到样品已基本修复(见图 10a)。修复 20h 后,拉伸模量恢复到 2.82×10^5 Pa,修复效率达 95%(见图 10b)。同时,他们研究了 CD 和 VI 用量比对凝胶修复效率及修复效果的影响。结果表明,随着 CD/VI 值的增加,修复所需时间越长,而修复效率出现极大值。此外,将不同单体比的断裂样品放置在给定磁场中进行接触修复,可观察到其完全修复时间由几十小时缩短到几小时不等。这种利用磁热效应引发自由基聚合的方法也为制备其它主客体体系凝胶提供了一种思路。

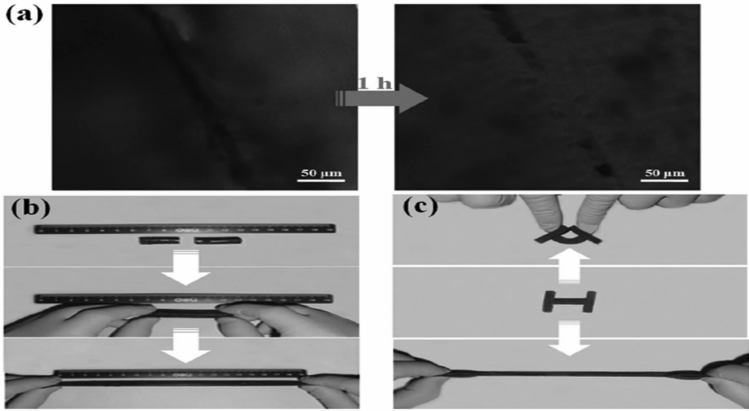


图 10 (a) 荧光共聚焦显微镜下的修复过程;(b,c)凝胶照片:(b)将凝胶断裂面相互接触 20h 后,裂缝成功愈合;
(c)将三段被切开的凝胶重新组装成“H”形状,压紧 20h 后,进行弯曲和拉伸试验^[44]
Figure 10 (a) Fluorescence confocal microscopy images of healing process. (b,c) Optical images of gels;
(b) after cutting into two pieces and attaching the fractured surfaces together for 20h, the cracks were successfully cured;
(c) sample was cut into three small blocks and reassembled into an “H” shape. After pressed for 20h,
the recontacted block was bent and stretched^[44]

浙江大学黄飞鹤教授课题组^[45]在室温下将侧链带有二苯并 24-冠-8 基团的聚甲基丙烯酸甲酯和以铵离子封端的线性聚合物加入到氯仿和乙腈(1:1)的混合溶液中,再超声几分钟得到一种凝胶。在该凝胶表面人为地制造一些裂纹,通过肉眼可以观察到,随着时间的增加,这些裂纹会自动愈合(见图 11)。样品修复时间和裂纹尺寸,样品浓度和样品内在结构有关。此外,由于 pH 值会影响该凝胶的主客体作用,所以它在酸碱条件下能够实现 sol-gel 的可逆转变。

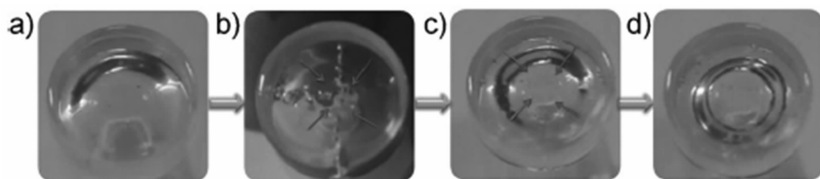


图 11 二苯并 24-冠-8 基团和铵离子形成的超分子水凝胶样品的修复过程

(a) 超分子凝胶; (b) 产生裂纹后; (c) 静置 2min 后; (d) 静置 4min 后^[45]

Figure 11 Self-healing process of supramolecular gel sample made of dibenzo[24]crown-8(DB24C8) groups and bisammonium

a) supramolecular gel, b) after damage, c) after free standing for 2min, d) after free standing for 4min^[45]

尽管基于主客体作用形成的自修复水凝胶并不具备突出的力学性能,但是我们注意到它们一般具有刺激响应特性。如在氧化还原反应、pH、温度等影响下,这些水凝胶会形成 sol-gel 可逆转变。因此,这种自修复水凝胶在生物传感、智能响应材料等领域具有潜在应用。

1.5 静电作用

Aida 等^[46]制备了一种三嵌段聚合物(ABA)/黏土复合的自修复凝胶(如图 12 所示)。在 A 嵌段支链接上胍离子吊坠结构,带正电荷的胍离子通过静电相互作用附着在表面带负电的黏土上。该三嵌段聚合物相当于分子粘合剂将黏土片层连接起来,构成三维网状结构。

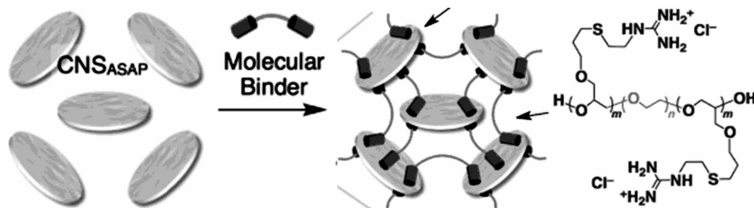


图 12 三嵌段聚合物粘合剂和片层黏土的凝胶化示意^[46]

Figure 12 Hydrogelation by mixing CNSs and triblock polymer binders in water^[46]

值得一提的是,当黏土含量为 18%wt 时,该水凝胶储能模量达到 1.5MPa,这是在之前所有报道的超分子水凝胶中强度最高的。将新被剪开的样品断裂面接触,通过聚合物和黏土表层的静电相互作用,该水凝胶在室温下能够实现快速修复。此外,研究者还发现这种材料具有形状记忆功能。将一定形状的水凝胶样品脱水制成干凝胶,再将其放入水中时,该凝胶迅速溶胀恢复原来形状。通过超分子力构成的高含水量凝胶通常具备较弱的力学强度,而这一研究改变了人们的这一传统认识,大大增加了超分子水凝胶的应用范围。并且,其自修复性能和形状记忆性能(见图 13)将进一步拓展其应用。

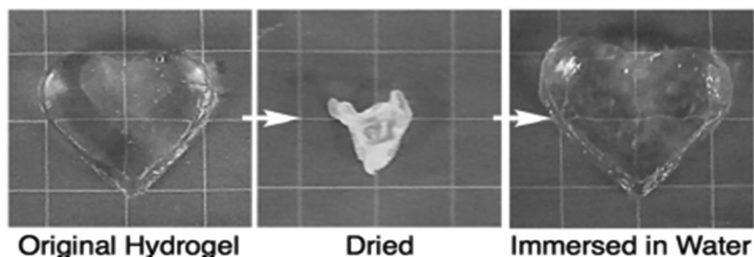


图 13 三嵌段聚合物(ABA)/黏土复合的自修复凝胶的形状记忆性能^[46]

Figure 13 Shape memory profiles of self-healing supramolecular hydrogels composited of triblock polymers and clay^[46]

华南理工大学王朝阳教授等^[47]将氯化铁加入化学交联的聚丙烯酸中,构成了由共价键和非共价形成的双网结构水凝胶。将样品切开后再接触能够实现室温下快速修复(如图 14 所示);而未加氯化铁的化学交联凝胶未观察到自修复现象。这说明了自修复过程是通过铁离子和聚丙烯酸链在新鲜切口表面

移动,铁离子和羧酸基团间形成静电力完成的。进一步研究表明,当没有化学交联,只靠静电力形成交联网状结构时,凝胶具有 99% 的修复效率,但是该样品的机械性能几乎可以忽略不计。此外,作者还将该水凝胶样品脱水制成薄膜,利用其自修复性能,探索其作为器件保护膜的应用(见图 15)。该水凝胶在智能涂料、软体机器等领域具有潜在应用价值。当然,高浓度铁离子的存在限制了该凝胶在生物医学等领域的应用。

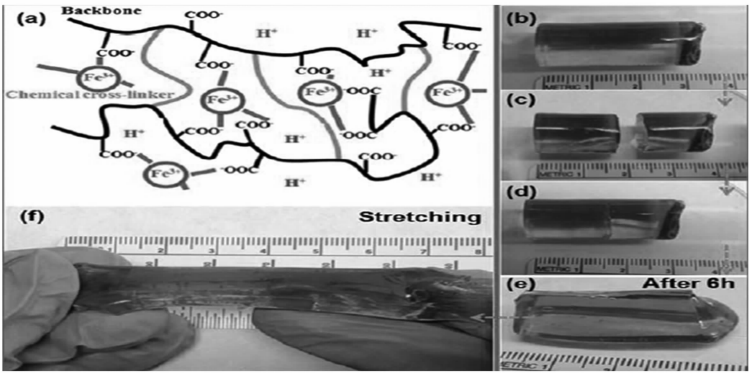


图 14 (a)共价交联的聚丙烯酸钠和氯化铁形成的自修复凝胶结构,(b~e)室温下圆柱形断裂凝胶自修复过程,
(f)修复后凝胶拉伸率约为 200%^[47]

Figure 14 (a) Schematic illustration of the covalent cross-linking structure of the self-healing hydrogel made of poly(acrylate sodium) and ferric chloride, (b~e) Self healing of a cylindrical hydrogel at room temperature.
(f) Stretching the self-healed hydrogel up to ~200%^[47]

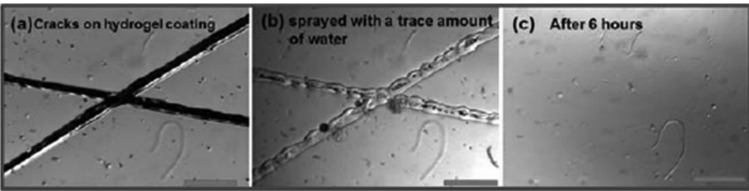


图 15 干燥的自修复凝胶膜作为保护层^[47]
Figure 15 The use of a dried self-healing hydrogel film as a protective coating^[47]

2 结论与展望

自修复聚合物材料的研究目前是一个热门且让人们对其充满希望的领域。由于早期外援型自修复材料自身的局限性,基于各种非共价键的本征型自修复聚合物材料越来越得到人们的关注。这些自修复材料极有可能为生物医药、工业和电子等领域等带来重大突破。

与共价键形成的自修复材料相比,尽管非共价键自修复材料的力学强度仍然存在不小差距,但是非共价键体系对外在环境刺激响应的特性使得这种自修复材料在生物传感、智能识别等领域具有重要应用价值。Guan 等^[23,48,49]的工作已经证实由两相分离的嵌段共聚物构成的热塑性弹性体不仅具有自修复特性,还具有优异的力学性能。此外,与粘土、石墨烯等功能性无机材料复合,大大增强了基于非共价键自修复材料的力学性能。目前,基于非共价键的本征型自修复聚合物材料仍然处在快速发展阶段。

在开发新修复体系的同时,研究者们也一直追求制备修复性能多样化的自修复材料。如 Bao 等^[50]将微米级镍颗粒分散在依靠氢键形成的超分子网状结构中,成功制备出一种对压力和弯曲力双重响应并具备自修复功能的人工电子皮肤。当材料受损时,吸附在镍颗粒上的高分子链移动并再形成氢键实现室温下快速自修复,并且修复后的材料导电性能也得到恢复,实现了机械性能和电学性能的同时修复。

Chen 等^[51]最近将单壁碳纳米管铺到具有自修复功能的基板上,制备了能够同时具备力学性能和电学性能自修复功能的电极材料,并利用该电极材料制备了具有自修复功能的超级电容器。这种具有多重性能自修复的材料是未来制备高性能自修复器件的重要原料,在科学研究和商业应用领域都将得到重视。

尽管人们对基于非共价键的自修复材料已开展了大量的工作,但大多数研究还是集中在探索新的修复体系与材料上,对于大多数非共价键形成的自修复材料还缺少更深入的研究,如对于自愈型凝胶形成时间、形成条件的控制,以及在生物医学、生物传感等领域的具体应用。此外,大部分研究对于自修复的认识大都停留在定性观察和描述上,对于材料不同破损方式自修复的研究还很少,修复效率的评价标准还不一致。这些问题亟待研究者共同解决。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] He S M, van Dijk N H, Schut H, Peekstok E R, van der Zwaag S. DOI: 10.1103/PhysRevB. 81. 094103.
- [3] Lumley R N, Morton A J, Polmear I J. *Acta Mater*, 2002, 50: 3597~3608.
- [4] van der Zwaag S, van Dijk N H, Jonkers H M, Mookhoek S D, Sloof W G. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2009, 367: 1689~1704.
- [5] Mohanty D, Sil A, Maiti K. *Ceram Int*, 2011, 37: 1985~1992.
- [6] Luyten J, Thijs I, Ravelingien M, Mullens S. *Adv Eng Mater*, 2011, 13: 1002~1007.
- [7] Kang K, Yun J. *J Ceram Process Res*, 2011, 12: 583~587.
- [8] Imato K, Nishihara M, Kanehara T, Amamoto Y, Takahara A, Otsuka H. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1138~1142.
- [9] Appel E A, Loh X J, Jones S T, Biedermann F, Dreiss C A, Scherman O A. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11767~11773.
- [10] Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Adv Mater*, 2012, 24: 3975~3980.
- [11] Stukalin E B, Cai L-H, Kumar N A, Leibler L, Rubinstein M. *Macromolecules*, 2013, 46: 7525~7541.
- [12] Pepels M, Pilot I, Klumperman B, Goossens H. *Polym Chem*, 2013, 4: 4955~4965.
- [13] Barthel M J, Rudolph T, Teichler A, Paulus R M, Vitz J, Hoepfner S, Hager M D, Schacher F H, Schubert U S. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 4921~4932.
- [14] Jin H, Mangun C L, Griffin A S, Moore J S, Sottos N R, White S R. *Adv Mater*, 2014, 26: 193~193.
- [15] Jin H, Mangun C L, Griffin A S, Moore J S, Sottos N R, White S R. *Adv Mater*, 2014, 26: 282~287.
- [16] Billiet S, Hillewaere X K D, Teixeira R F A, Du Prez F E. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 290~309.
- [17] Bellan L M, Pearsall M, Cropek D M, Langer R. *Adv Mater*, 2012, 24: 5187~5191.
- [18] Amamoto Y, Kamada J, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1660~1663.
- [19] Herbst F, Dohler D, Michael P, Binder W H. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 203~220.
- [20] Phadke A, Zhang C, Arman B, Hsu C C, Mashelkar R A, Lele A K, Tauber M J, Arya G, Varghese S. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 4383~4388.
- [21] Cui J, del Campo A. *Chem Commun*, 2012, 48: 9302~9304.
- [22] Cordier P, Tournilhac F, Soulie-Ziakovic C, Leibler L. *Nature*, 2008, 451: 977~980.
- [23] Chen Y, Kushner A M, Williams G A, Guan Z. *Nat Chem*, 2012, 4: 467~472.
- [24] Du R, Wu J, Chen L, Huang H, Zhang X, Zhang J. *Small*, 2014, 10: 1387~1393.
- [25] Wang C, Liu N, Allen R, Tok J B H, Wu Y, Zhang F, Chen Y, Bao Z. *Adv Mater*, 2013, 25: 5785~5790.
- [26] Greenland B W, Burattini S, Hayes W, Colquhoun H M. *Tetrahedron*, 2008, 64: 8346~8354.
- [27] Burattini S, Greenland B W, Merino D H, Weng W, Seppala J, Colquhoun H M, Hayes W, Mackay M E, Hamley I W, Rowan S J. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12051~12058.
- [28] Burattini S, Colquhoun H M, Greenland B W, Hayes W. *Faraday Discuss*, 2009, 143: 251~264.
- [29] Burattini S, Colquhoun H M, Fox J D, Friedmann D, Greenland B W, Harris P J F, Hayes W, Mackay M E, Rowan S J. *Chem Commun*, DOI: 10.1039/b910648k.
- [30] Burattini S, Greenland B W, Hayes W, Mackay M E, Rowan S J, Colquhoun H M. *Chem Mater*, 2011, 23: 6~8.
- [31] Roy S, Baral A, Banerjee A. *Chem Eur J*, 2013, 19: 14950~14957.
- [32] Tuncaboylu D C, Sari M, Oppermann W, Okay O. *Macromolecules*, 2011, 44: 4997~5005.

- [33] Tuncaboylu D C, Sahin M, Argun A, Oppermann W, Okay O. *Macromolecules*, 2012, 45:1991~2000.
- [34] Tuncaboylu D C, Argun A, Algi M P, Okay O. *Polymer*, 2013, 54:6381~6388.
- [35] Jiang G, Liu C, Liu X, Zhang G, Yang M, Chen Q, Liu F. *J Macromol Sci, Part A: Pure Appl Chem*, 2010, 47:335~342.
- [36] Zhang Y, Yang B, Xu L, Zhang X, Tao L, Wei Y. *Acta Chim Sinica*, 2013, 71:485~492.
- [37] Yan Q, Feng A, Zhang H, Yin Y, Yuan J. *Polym Chem*, 2013, 4:1216~1220.
- [38] Kakuta T, Takashima Y, Nakahata M, Otsubo M, Yamaguchi H, Harada A. *Adv Mater*, 2013, 25:2849~2853.
- [39] Zeng F, Han Y, Yan Z C, Liu C Y, Chen C F. *Polymer*, 2013, 54:6929~6935.
- [40] Yan X, Xu D, Chen J, Zhang M, Hu B, Yu Y, Huang F. *Polym Chem*, 2013, 4:3312~3322.
- [41] Liu D, Wang D, Wang M, Zheng Y, Koynov K, Auernhammer G K, Butt H-J, Ikeda T. *Macromolecules*, 2013, 46:4617~4625.
- [42] Li S, Lu H Y, Shen Y, Chen C F. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214:1596~1601.
- [43] Nakahata M, Takashima Y, Yamaguchi H, Harada A. *Nat Commun*, DOI:10.1038/ncomms1521.
- [44] Yu C, Wang C-F, Chen S. *Adv Funct Mater*, 2014, 24:1235~1242.
- [45] Zhang M, Xu D, Yan X, Chen J, Dong S, Zheng B, Huang F. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51:7011~7015.
- [46] Tamesue S, Ohtani M, Yamada K, Ishida Y, Spruell J M, Lynd N A, Hawker C J, Aida T. *J Am Chem Soc*, 2013, 135:15650~15655.
- [47] Wei Z, He J, Liang T, Oh H, Athas J, Tong Z, Wang C, Nie Z. *Polym Chem*, 2013, 4:4601~4605.
- [48] Chen Y L, Guan Z B. *Polym Chem*, 2013, 4:4885~4889.
- [49] Hentschel J, Kushner A M, Ziller J, Guan Z B. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51:10561~10565.
- [50] Tee B C K, Wang C, Allen R, Bao Z. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7:825~832.
- [51] Wang H, Zhu B, Jiang W, Yang Y, Leow W R, Wang H, Chen X. *Adv Mater*, DOI: 10.1002/adma.201305682.

Intrinsic Self-healing Polymer Materials Based on Non-covalent Bond and Their Applications

GONG Zheng-yu¹, ZHANG Guo-ping^{1*}, SUN Rong^{1*}, WONG Ching-ping^{1,2}

(1. *Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China;*

2. *Faculty of Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*)

Abstract: Self-healing materials, which can healing itself after damage, have achieved rapid development. Polymer materials with self-healing ability include extrinsic self-healing and intrinsic self-healing. There are growing concerns on intrinsic self-healing polymer materials since they have potential healing ability by itself and can achieve multiple repairing. Without or little external energy, intrinsic self-healing based on non-covalent interaction can be accomplished efficiently within few minutes. Those self-healing materials have a great significance for realizing energy conservation and sustainable development of society. Using different types of non-covalent bonds as clues, this review depicts the progress and application of intrinsic self-healing polymer materials. Furthermore, the developing direction of this field was also prospected in this review.

Key words: Non-covalent bond; Intrinsic; Self-healing; Smart materials