高弹性自修复材料的设计合成

王洪芹, 苏治名, 李承辉*

南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023

* 联系人, E-mail: chli@nju.edu.cn

2019-08-22 收稿, 2019-09-29 修回, 2019-10-08 接受, 2019-10-12 网络版发表

国家自然科学基金(21631006, 21771100)资助

摘要 自修复材料能够实现对自身裂纹的检测并自发地修复损伤, 从而可以预防材料由于产生裂纹而存在的潜在破坏, 延长材料的使用寿命. 然而, 常规自修复材料存在弹性与自修复性质无法兼容的问题. 弹性好的材料通常不能自修复, 而自修复性能好的材料弹性又不好. 如何通过化学设计得到兼具高弹性和优良自修复性质的材料是自修复材料研究领域面临的一个挑战. 本文主要总结了近几年高弹性自修复材料的设计合成及应用方面的研究进展, 并对相关研究做进一步展望.

关键词 自修复, 弹性, 牺牲键, 双网络, 配位键

自修复材料是一类非常重要的智能高分子材料. 它能够对自身裂纹自发检测并修复损伤, 故而潜在的破坏也可以得到预防^[1~4]. 自修复(self-healing)的概念源于生物学中的自修复现象. 我们知道自修复是生命体系的本征属性. 生物体中小到分子水平(如DNA修复)大到宏观水平(如皮肤小伤口的愈合)都存在自修复过程. 受大自然的启发, 人们设计、构建了许多自修复高分子材料, 它们能够自行发现裂纹, 并通过一定机理将裂纹重新填补、自行修复. 因而可有效延长材料的使用寿命, 减少废弃物的产生, 提高材料的安全性, 具有很重要的实际应用价值.

传统高分子材料通常是利用不可逆的共价键来实现柔韧性和高强度的结合. 然而, 这种共价键断裂之后无法再次重建, 因此传统高分子材料并不具备自修复性能. 近几年来为了使材料具备自修复功能, 人们在微胶囊或者中空的纤维中装载修复剂, 然后将其包埋在高分子基体中. 修复剂会在材料产生微观裂纹而导致破坏时被释放, 发生化学反应, 键合裂纹面, 来实现自修复的效果^[5~7]. 或者将可逆共价键(例如酰胺键和双硫

键)或非共价弱相互作用(例如氢键、配位键、静电吸引、主客体相互作用、 π - π 堆积作用等)引入到高分子骨架中^[8~16], 这些化学键在一些外界因素(如pH、温度等)的影响下, 键的断裂和形成可以达到可逆的动态平衡. 因此, 当这些键断裂以后, 通过加热、光照、调控pH等手段, 甚至无需外界刺激就可使之重新形成, 从而达到修复的目的. 利用微胶囊修复体系得到的材料力学强度高, 修复效率也高. 其缺点是修复剂是消耗性的, 一旦用完材料就不再有修复功能, 因此这种材料不能实现同一损伤位置的多次修复. 所以, 人们更关注基于可逆化学键的自修复体系.

弹性高分子材料在生活中随处可见, 在医疗、密封剂、柔性电子学等领域有广泛的应用^[17~20]. 然而, 对于利用常规可逆化学键构筑的本征型自修复体系来说, 往往存在着弹性和自修复性质不兼容的问题. 通常, 利用可逆强共价键得到的自修复材料力学强度高、弹性好, 但需要外界刺激才能修复, 且修复效率较低; 而利用非共价键弱相互作用得到的自修复材料无需任何外界刺激便可修复, 但材料力学强度较差、容易被拉断.

引用格式: 王洪芹, 苏治名, 李承辉. 高弹性自修复材料的设计合成. 科学通报, 2020, 65: 37–52

Wang H Q, Su Z M, Li C H. Design and synthesis of highly stretchable self-healing materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 37–52, doi: [10.1360/TB-2019-0427](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0427)

因此,如何提高材料的弹性是自修复材料研究中一个非常具有挑战性的难题. 本文主要介绍近年来高弹性自修复材料领域的研究进展. 着重介绍提高自修复材料弹性的几种有效方法,并对相关研究做进一步展望.

1 材料弹性与自修复性质之间的矛盾关系

众所周知,高分子材料区别于其他材料的突出特点就是其优异的弹性. 处于高弹态的高分子材料(比如橡胶)在很小的作用力下就可以发生1倍乃至10倍的大形变,而且发生的形变是可逆的. 优异的弹性使这类材料成为现代科技中不可或缺的明星材料. 与传统的金属材料以及无机非金属材料的形变特性相比较,高分子材料的弹性具有很多特点. 例如,在小应力作用下可发生较大弹性形变;弹性模量低,约 10^{-1} ~ 10 MPa(对比金属材料的弹性模量,约 10^4 ~ 10^5 MPa);优异的温敏性,即材料的弹性模量与温度呈正相关,而普通金属弹性体的弹性模量与温度呈负相关;存在力学松弛现象,而金属材料在发生形变后几乎无松弛现象;高分子材料被快速拉伸时,会放热从而使自身温度升高,而金属材料则相反. 高弹形变的特点来自于发生高弹形变与普通弹性形变的分子机理有本质的不同^[21]. 高分子材料是一类体型大分子,是由线性高分子链相互交联形

成的三维网络结构. 在物理或化学交联点的作用下,分子链之间形成一个空间网络结构. 在初始状态下,由于热运动,分子链在交联点之间处于高度的无序状态,其总体的构象熵很大. 分子链在受到外界力的作用而发生形变时,空间的分子链网络结构将会随之发生变形(图1(a)). 此时,分子链网络空间结构的改变将会使有序性得到提高,从而导致总体的构象熵减少. 当外界作用消失以后,分子链网络空间结构又可以恢复到最初的无序状态,宏观上的形变也得以恢复,由此产生回复力. 因此,要获得具有高弹性的高分子材料,那么高分子链之间的交联作用就必须足够强,否则在受到外力拉伸时,交联点易被破坏,从而导致材料被拉断,则会失去高弹性.

而对于自修复材料而言,较弱而动态的交联点是必备因素. 从本质上来说,高分子材料在发生力学变形时是会耗散能量的. 在发生高分子材料发生变形时,机械能被施加在其表面,为了避免材料发生力学破坏,那么就需要材料在外力的作用时间内将外加机械能转换成其他形式的能量(一般为分子的势能或热能等). 相反,如果没能通过转换的方式耗散掉外力产生的机械能,那么在材料内部会产生力学破坏,从而形成新的界面来耗散掉外界施加的机械能. 我们知道,自修复材料的特

图1 (网络版彩色)高分子材料的拉伸(a)和修复(b)过程中的结构变化示意图

Figure 1 (Color online) The structure change of polymer during stretching (a) and healing (b)

点就是可以立即修复材料所产生的力学损伤。材料在出现损伤时,受损处的物理键和化学键会发生断裂。在这种高分子材料中,由于动态键的键能通常比非可逆共价键弱,因此受到外力时倾向于优先发生断裂。当受损部位被放在一起时,动态键会重新形成并促进高分子链段在界面处发生扩散,最终实现力学性能的修复(图1(b))。

由上述原理可知,高分子材料要有高弹性,那么高分子链之间的交联作用就必须足够强,但这些交联作用又不能太强,否则无法在温和条件下反复断裂与形成,因而没有自修复性质。因此,材料的弹性和自修复性质是相互矛盾的两个方面。

2 利用双网络结构得到高弹性自修复水凝胶

双网络(double network)结构是人们为了改善传统凝胶材料脆弱易碎、机械性能差的缺点而提出的设计策略。双网络凝胶是由两种性质差异较大的、互穿或半互穿的网络构成的材料。其中,第一网络的链段是高度舒展而且紧密的交联,在应力下可以吸收能量而破裂,使凝胶具备高强度的同时兼顾了高韧性;第二网络的链段是疏松交联的,在应力下不易被破坏,使凝胶具备优异的柔韧性。综合来看,双网络凝胶材料在力学强度和韧性上都要明显强于其中任何一个单网络凝胶材料。

2002年,Gong等人^[22]报道了一种双网络的半互穿网络结水凝胶材料,其第一网络由刚性的、具有较高交联度的聚丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸(poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid), PAMPS)组成;而第二网络是由柔性的、具有较低交联度的聚丙烯酰胺(poly(acrylamide), PAAm)组成的。这种双网络凝胶材料的含水率甚至达到了90%,同时撕裂能达到 $10^2 \sim 10^3 \text{ J/m}^2$,而且压缩强度高达20~60 MPa,弹性模量也有0.1~1 MPa。后续研究表明,在拉伸过程中,第一网络(PAMPS)在极小的应变下就会发生破裂导致裂纹的生成。而在裂纹扩展的尖端区域,能量通过第二网络(PAAm)链段传输和转移,这样在微观裂纹尖端部分的集中应力就会得以分散,从而阻止进一步破坏的发展和构成。同时,第一网络(PAMPS)里面的碎片会牵动第二网络(PAAm)链段,这样作用于微观裂纹尖端部分的应力会均匀分散到第二网络的PAAm链段上,从而防止出现应力集中,以实现增强增韧的效果^[23~28]。

根据Gong等人^[22]双网络水凝胶(PAMPS/PAAm)的

设计原理,人们构建了一系列双网络水凝胶材料,包括:自由形状-双网络凝胶^[29]、微凝胶复合-双网络凝胶^[30]、中空-双网络凝胶^[31]、超薄-双网络凝胶^[32]等。2012年,Sun等人^[33]以钙离子交联的海藻酸作为结构骨架的第一网络,其第二网络选择了松散交联的PAAm,从而设计出兼具高强度和极好延展性的双网络新型复合水凝胶材料。其中,海藻酸由 α -L-古罗糖醛酸(G单元)和 β -D-甘露糖醛酸(M单元)通过糖苷键连接而成。 Ca^{2+} 可以同时与多个G单元发生螯合作用从而形成交联结构。一般情况下, Ca^{2+} 交联的海藻酸水凝胶强度和韧性极差。然而,在海藻酸网络中加入AAm单体并发生原位聚合后所形成的互穿网络结构,就可以得到兼具高强度和良好韧性的水凝胶,在拉伸时产生的断裂长度高达原长度的23倍之多。同时,由于在拉伸过程中 Ca^{2+} 和海藻酸的交联单元像“拉链”一样被拉开而耗散能量,在裂纹尖端附近的丙烯酰胺网络结构可将能量迅速转移,从而耗散掉更多能量,并使裂纹尖端钝化,材料在一定程度上表现出典型的缺口不敏感拉伸现象。在外力消失后,被打开的 Ca^{2+} /藻酸盐“拉链”有一定程度的恢复,重新建立起离子螯合交联网络。如在较高温度下(80°C)或延长恢复时间,该凝胶的拉伸性能可以恢复到初始值的80%。当然,金属离子不仅有 Ca^{2+} 才可以发生螯合作用,其他常见的金属离子也可与海藻酸分子链发生螯合,从而形成不同的新型双网络复合水凝胶^[34]。其中,金属离子的价态对凝胶的拉伸强度也有重要的影响,凝胶材料的拉伸强度在一定范围内与金属离子的价态呈正相关;同时,不同长度的链段单元对凝胶材料的机械性能也有一定程度的影响^[35]。

为了得到具有自修复性质的高弹性水凝胶,人们又在双网络结构中引入可逆共价键或非共价弱相互作用。Zheng研究组^[36]设计了一种基于琼脂和聚丙烯酰胺的双网络水凝胶。由聚丙烯酰胺高分子链通过疏水作用缔结而成的第二网络结构,能够有效地耗散能量,从而提高材料的拉伸性质。同时,由于疏水作用的可逆性,该材料在95°C下具备一定的修复性能(修复效率为40%)。Das研究组^[37]设计合成了一种基于聚丙烯酰胺和壳聚糖的双网络水凝胶。聚丙烯酰胺和壳聚糖不仅存在互相穿插缠绕的物理交联,还存在较强的氢键相互作用。该水凝胶具有良好的弹性,能被拉伸到原长的30倍以上,断裂能达到 $2338 \pm 150 \text{ J/m}^2$ 。在水凝胶中心割出一道缺口再拉伸,仍然能被拉伸到15倍以上,说明材料具有典型的缺口不敏感拉伸性质。该水凝胶在被拉

伸或压缩后,能够迅速回复初始形状,说明材料有很好的弹性. 由于氢键的存在,该水凝胶在被切开后,在40°C下修复19 h强度能够回复至原来的25%,而拉伸长度可回复至原来的65%. Guan研究组^[38]制备了基于聚乙烯醇和聚-6-丙烯酰胺己酸的双网络水凝胶. 聚乙烯醇和聚-6-丙烯酰胺己酸之间除了互相穿插缠绕的物理交联和氢键相互作用,还存在聚乙烯醇的结晶区使材料强度得到提高. 所得到的水凝胶能被拉伸到4倍以上,断裂强度达到3 MPa. 被切断后可以通过在酸性溶液中浸泡的方式得到修复. Lin等人^[39]制备了一系列物理/化学交联的双网络结构的高分子水凝胶. 该凝胶是用丙烯酸十八烷基酯胶束为物理交联剂,通过紫外光引发以亲水性聚氨酯大分子单体(polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate), PU-HEMA)在水中自组装而成的纳米粒子为功能性化学交联剂,以丙烯酰胺为单体的反应体系的自由基共聚合来制得的. 这一双网

络水凝胶表现出极佳的自愈合性能,30 min内即可完成自愈(图2);而PU-HEMA纳米粒子的加入则是使水凝胶具有优异力学性能的主要因素.

到目前为止,基于双网络结构的高弹性自修复水凝胶虽然不断被报道^[40-43],但是这类材料的修复性质比较差,体现在通常需要外界刺激才能修复,且修复效率不高. 原因是两种网络之间的共价交联作用不具备可逆性,被破坏之后无法再次形成,只有基于可逆共价键或非共价弱相互作用所用的交联点可以有效修复. 同时,双网络结构主要用于水凝胶的设计,而水凝胶的力学强度普遍比较低.

3 利用纳米粒子掺杂得到高弹性自修复材料

研究表明,纳米颗粒可以进一步增强高分子材料的强度和韧性^[44],这是因为纳米颗粒能减少破坏的根源——微观银纹的产生,以及抑制裂纹进一步扩展. 纳

图2 (网络版彩色)聚氨酯和聚酰胺双网络水凝胶的结构(a)和自修复性能(b)^[39]

Figure 2 (Color online) The structure (a) and self-healing property (b) of polyurethane/polyacrylamide double network hydrogel^[39]

米颗粒会通过化学键合或物理吸附作用使高分子链交联成为三维空间结构。这样会因为高比表面积和高模量的纳米颗粒加入到材料中使得材料的强度和韧性得以改善的同时,外界所施加给材料的能量也会由于纳米颗粒与材料之间的化学键合或物理吸附得以耗散。大量实验数据表明,在纳米复合高分子材料发生应变时,脱吸附会优先发生在分子链与纳米颗粒表面之间。解离过程是会耗散能量的,这样也能使尖端的裂纹钝化,从而实现给凝胶材料增强增韧的目的。近年来,用于合成纳米复合水凝胶的纳米颗粒在空间结构上可分为零维(纳米球)、一维(纳米线、纳米棒)、二维(黏土纳米片、氧化石墨烯)等几类。

一些无机纳米颗粒对亲水性高分子链具有较强吸附作用^[45]。当其被掺杂到自修复高分子材料中时,可以很好地改善高分子材料的力学性能。Leeuwenburgh研究组^[46]设计合成了一种高弹性自修复复合胶体凝胶。该胶体凝胶由两性软明胶纳米粒子和带负电荷的硬二氧化硅纳米颗粒分别作为有机和无机胶体构成物得到。为了防止二元胶体直接混合而造成不可控聚集,他们通过控制胶体系统的pH来完成纳米粒子的静电组装,形成均质的二元胶体。这些均质凝胶表现出优异的自修复能力,表现在受到破坏性剪切后即刻恢复凝胶弹性。此外,该胶体凝胶不仅可以抗大量压缩和拉伸载荷,也能够在剪切或切割后完全自愈。Wang等人^[47]通过黏土与一种远螯树枝状大分子的结合,设计了一种高含水量的可塑水凝胶。该水凝胶在外力作用下能伸展或压缩,一旦外力撤去,又能恢复原状。即使被切断,只要迅速把断面贴在一起,仍能复原。同时,该材料能耐100°C的高温,其机械力学强度能够通过控制黏土的比例来调节。Okay研究组^[48]利用黏土、脱氧核糖核酸、聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺)和引发剂过硫酸钾(potassium persulfate, KPS)混合在一起。纳米片的表面吸附有很多单体和引发剂,原位引发自由基聚合发生后,黏土片会作为物理吸附交联点吸附聚合物分子链。而大部分分子链可以同时吸附在多个黏土纳米片表面,从而形成完全基于物理吸附的高强度网络结构。同时,脱氧核糖核酸在温度变化时存在变性和复性的循环过程,使得水凝胶力学性能进一步提升。所得到的复合型纳米水凝胶材料具有良好的拉伸率(高达15倍)和断裂模量(20~150 kPa)。材料被破坏后能够在加热到脱氧核糖核酸的熔点温度以上进行修复。另外,Yang研究组^[49]将海泡石、聚乙烯醇以及Cu²⁺复合,得到了一种基于

金属-配体相互作用和氢键作用的高弹性自修复水凝胶,可拉伸至原长的4倍。Chen研究组^[50]用四氧化三铁纳米颗粒与聚丙烯酸复合,得到了高拉伸性(拉伸应变可达2000%)、高黏附性(347.3±6.97 N/m)、自修复的离子凝胶并将其用于应力传感器。Wang研究组^[51]利用自由基聚合法制备了含 β -环糊精、*N*-乙烯基咪唑以及四氧化三铁纳米颗粒的复合水凝胶。所得到的水凝胶具有优良的机械强度(1.25×10^5 Pa)和拉伸性(最大应变为826%),同时在磁场下呈现出快速修复性质。Kang研究组^[52]则用氧化银纳米颗粒与明胶得到了兼具高弹性(1800%~2800%)、高导电率(2 mS/cm,是所有基于生物聚合物的离子凝胶的最高值)、多黏附性(纸、石英、钢、人体皮肤组织等)、抗菌的自修复离子凝胶。

将纳米线或纳米棒引入到高分子网络中也可起到提高材料弹性的作用。Cong研究组^[53]设计了一种将金属纳米线作为导电骨架与硫-金属配位键掺入到弹性聚合物的凝胶材料。他们利用取向冷冻干燥技术制备了具有高度有序蜂窝结构的三维银纳米线气凝胶,然后通过原位聚合*N*-异丙基丙烯酰胺得到高性能弹性导体材料(图3)。这种基于纳米、微米、宏观尺度的多级次等级有序结构以及网络结构中,聚合物分子链和金属银纳米线之间强相互作用得到的弹性导体,表现出媲美银纳米线气凝胶的高导电性(93 S/cm)、超高的拉伸形变能力(800%)以及优异的电机机械稳定性和抗疲劳能力;同时电阻在材料发生100%形变时只发生20%的变化,在100%~800%应变下可以循环拉伸500圈。研究表明,由于动态可逆银-硫键的巧妙设计,该弹性导体材料表现出快速而高效的愈合能力,在近红外光照射下1 min内可实现自愈,且愈合效率高达93%。更重要的是,修复后的材料仍然保持了优异的导电性能、机械性能和电机机械稳定性。这种材料在可穿戴电子器件、柔性能源和仿生器件等新兴领域具有重要应用。

石墨烯是一种非常典型的二维碳纳米材料。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的碳平面上含有极其丰富的活性官能团(羟基和环氧等)。而且由于碳平面边缘羧基的存在,使得材料在水中具有良好的分散性和稳定性。与合成黏土片层不同的是,石墨烯及其衍生物横向尺寸可达数十微米。这一结构特点使其可以吸附或化学键合大量的高分子链,因此是一种非常理想的二维物理/化学“交联剂”。Cong等人^[54]设计了一种新型双网络结构水凝胶材料,用氧化石墨烯与聚丙烯酰胺相结合,表现出优异的抗压缩和拉伸的力学性能。在该复合

图3 (网络版彩色)基于金属纳米线三维组装导电骨架与金属-硫配位键的超弹性自修复聚合物导电凝胶网络。(a) 结构与自修复机理; (b) 材料修复后的导电和拉伸效果图^[53]

Figure 3 (Color online) The self-healing and superstretchable conductors from hierarchical nanowire assemblies. (a) Structure design and self-healing mechanism. (b) Photographs of the healed sample showing conductivity and high stretchability^[53]

水凝胶中, 钙离子与氧化石墨烯纳米片上丰富的含氧基团(羧基、羟基和环氧基等)之间通过配位键作用形成一重网络, 聚丙烯酰胺共价链之间形成另一重网络。并且这两重网络由于聚丙烯酰胺链上的氨基和氧化石墨烯纳米片上含氧基团之间的氢键作用相互缠绕交联, 进一步增强了水凝胶网络的强度和稳定性。氧化石墨烯网络中离子交联点在受到压缩或拉伸时会发生滑移, 从而吸收所产生的断裂能, 阻止了宏观裂纹的进一步扩展; 而聚丙烯酰胺共价网络则起到了稳定形变, 保持结构完整性的作用; 并且这两重网络之间的氢键可有效地保持水凝胶原有的状态。正是由于这种独特结构

对外部应力的有效弛豫和稳定增强了水凝胶的力学性能。相比于聚丙烯酰胺水凝胶, 氧化石墨烯/聚丙烯酰胺复合水凝胶断裂应力和拉伸应变都得到显著提高(分别从3.5 kPa和160%提高到143 kPa和1100%)。另外, 在抗压性能测试中, 聚丙烯酰胺水凝胶表现出易碎的特点, 基本不能进行压力测试。而氧化石墨烯-聚丙烯酰胺复合水凝胶在压缩形变量设定为80%情况下, 200次压缩循环后, 应力-应变循环曲线基本保持不变。Qu研究组^[55]利用甲基丙烯酸化的氧化石墨烯与丙烯酸共聚, 得到一种高弹性、高导电率的自修复聚电解质薄膜, 并用这种薄膜制备了柔性可穿戴的全固态超级电

容器。Turng研究组^[56]将多巴胺官能团化的石墨烯与聚丙烯酸复合,得到了高弹性的自修复水凝胶。

4 利用多相设计策略得到高弹性自修复高分子

当相容性适中的高聚物共混时,由于不是一个完全的热力学稳定体系,导致共混物会发生相分离。但这两种聚合物又有一定的相容性,因此这个相分离的尺寸是微观的或者亚微观的。宏观上是均匀的,看不出分层现象,但是用高分辨率的手段仍能观察到两相结构的存在,此即微相分离。微相分离是高分子材料中的常见现象,它常应用在微电子材料、光学材料等重要领域。在聚氨酯高分子材料中,软段和硬段经常会被分别引入来调节材料的力学性质。由于软段与硬段之间热

力学不相容,它们能够分散聚集而形成独立的微区,并且均可表现出各自的玻璃化转变温度。形成的微区在聚氨酯弹性体发生微相分离后依然起着物理交联点的作用,因此可以有效地提高聚氨酯弹性体的力学性能。在自修复材料中,利用共价键连接的硬相和非共价弱相互作用连接的软相之间的微相分离,硬相提供强度,软相提高韧性,从而形成较为强韧同时还能修复的高分子材料。

Guan研究组^[57]设计了一种聚(丙烯酰胺,侧链平均聚合度约186)接枝聚苯乙烯主链(聚合度, degree of polymerization, $DP \approx 114$)的刷形超分子聚合物(图4)。其中微相分离形成了共价硬相和非共价连接性的软相。在这种情况下,硬段赋予了材料刚性,而高度可移动的非共价软相促进了自修复。聚合物链塌陷成核-壳型,随

图4 (网络版彩色)多相自修复高分子的设计理念示意图^[57]

Figure 4 (Color online) Design concept for the multiphase self-healing polymer^[57]

后自组装成纳米相分离结构。在酰胺单元之间的氢键构成了一个由聚苯乙烯硬结构域增强的超分子软网络。控制聚苯乙烯和聚丙烯酰胺段的比例,可以得到杨氏模量在10和36 MPa之间,断裂伸长率在300%和1600%之间的材料。用刀片切割样品并在25°C下将两部分合在一起进行研究自修复性能,通过拉伸试验在不同的愈合时间测量自修复效率。结果表明,断裂应变在24 h几乎完全恢复(92%),然而50%应变下的杨氏模量、屈服强度和应力15 min便可全部恢复。随后,他们利用相分离结构引入 Zn^{2+} 与咪唑之间形成的动态配位键,得到的高分子材料能被拉伸到800%,被破坏之后无需外界刺激在室温下就能都高效修复^[58]。Jia研究组^[59]利用姜黄素与 Eu^{3+} 的配位键以及氢键作为聚氨酯的三维交联点,在聚合物体系中形成了双重动态交联并且具有微相分离结构,实现了兼具弹性性能和高效自修复性能的弹性体材料。所制备材料的拉伸断裂强度可达1.8 MPa,断裂形变约900%;材料在拉伸500%之后,30 min内能恢复到原始状态。同时受损材料在25°C修复48 h后可达到98%的修复效率。

自然界中一些植物也具有相同的能力。一个典型的例子便是丽晃的叶子,它在受伤后60 min内便能通过组织的弯曲及收缩而使伤口合拢。这种高效的自愈性能跟丽晃在生长过程中形成的多相结构是分不开的。受丽晃叶子自修复现象启发,Urbain研究组^[60]研发出一种具有形状记忆效应(shape memory effect, SME)的材料,这种材料本质上是一种具有微相分离结构的纤维状聚合物。当这种材料受到损害时,它可以存储部分能量并通过形状记忆效应恢复到之前的状态。具体而言,他们通过聚己内酯二醇(polycaprolactone diol, PCL-diol)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol, BDO)、羟基修饰的螺吡喃(apiropyran, SP)及己二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)的共聚反应得到了一种聚合物,并通过冷拔得到了具有微米尺寸相分离结构的聚氨酯纤维(PURP, PUR代表聚氨酯,P代表通过冷拔获得纤维)。通过对材料切片进行红外成像,发现纤维内结构分布呈现明显的规律性:以PUR及PCL为成像对象的图谱均显示PUR含量较多的组分(PUR-rich)主要集中在中心处;而PCL含量较多的组分(PCL-rich)则分布在外围,表明制备的聚合物纤维确实具有相分离结构。所得到的材料能够被拉伸到10倍以上,而且断裂强度达到近30 MPa,被破坏后能够在65°C下得到修复。

在前面微相分离策略的基础上,Dong研究组^[61]提

出了一种“相锁定动态化学键(phase locked dynamic bonds)”的自修复设计策略。通过“微相分离”调控实现“硬段锁定”,在保证材料无色透明和高机械强度的同时,大大提高了体系的自修复效率。他们使用中等分子量($M_n=10000$)的聚四亚甲基醚二醇(poly(tetra methylene ether glycol), PTMEG)作为体系中的软段;氢化的4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(4,4'-diisocyanatomethylene dicyclohexane, HMDI)和脂肪族二硫化物双(2-羟乙基)二硫化物(aliphatic disulfide bis(2-hydroxyethyl) disulfide, HEDS)作为硬段。庞大的脂环族异氰酸酯极高的空间位阻导致分子链的不规则堆积,有效地防止体系结晶。硬段中较强的氢键相互作用力可实现强的微相分离体系,当材料的使用温度低于硬段的玻璃化转变温度(T_g)时,体系中的动态化学键主要锁定在硬微相域中。这一行为不仅保护了双硫键,也为弹性体提供了优异的拉伸机械性能。更重要的是,硬段锁定的双硫键可以很容易地在硬段玻璃化转变温度以上被激活,此时弹性体具有高效的自修复和再加工能力。这种通过“硬段锁定”策略得到的材料最大拉伸强度可达到25 MPa,断裂伸长率超过1600%。且实现了在温和的加热条件下(70°C),弹性体表面的划痕可在60 s内迅速恢复,表现出良好的重复刮擦自修复功能。

5 利用牺牲键得到高弹性自修复材料

牺牲键指的是一类在材料受到外力作用时在共价键之前发生断裂,因此可以有效地耗散机械能的弱相互作用。牺牲键在消除应力集中的同时可以促进高分子链的取向,而且可以很大程度上耗散掉材料所被施加的机械能,这样就实现对材料增强增韧的效果^[62,63]。牺牲键可以是氢键、离子键、配位键等非共价键的弱相互作用。将牺牲键引入到自修复高分子中,当材料受到外力作用而产生破坏时,首先破坏这些可逆的非共价键以达到有效地耗散能量的目的,从而实现将优异的机械性能与有效的自修复性能相结合。

Guan研究组^[64]在基于烯烃复分解反应的自修复体系中引入氢键,发现氢键作为牺牲键可以大幅提高材料的弹性(图5(a))。他们在高分子侧链上引入仲酰胺来产生氢键,得到链间存在氢键作用的高分子ACON(amide-containing CO networks)。作为对照,他们又把仲酰胺的氢原子用甲基取代,得到存在氢键作用的高分子BACON(blocked amide-containing CO networks)。测试表明,二者的杨氏模量差不多,但ACON能被拉伸

图5 (网络版彩色)利用氢键作为牺牲键的共价自修复高分子网络。(a) 能量耗散及自修复原理示意图; (b) 应力-应变曲线^[64]

Figure 5 (Color online) Covalent self-healing polymer network with sacrificial hydrogen bonds. (a) Energy dissipation and self-healing mechanism; (b) stress-strain curves^[64]

到9倍多, 而BACON拉伸率不到2倍。在修复性质方面, 烯烃复分解反应过程最为关键。当ACON中加入Grubbs催化剂时, 50°C时碳碳双键发生动态交换, 因此材料在50°C下加热3 h便能实现90%以上的修复效率。而如果不加入Grubbs催化剂, 相同条件下几乎没有修复效果(图5(b))。

此外, 还有多位研究者利用牺牲键设计合成了高弹性自修复材料。Sun研究组^[65]将带正电含脲基的咪唑类离子液体单体(ionic liquid with urea groups, urea-IL)和带负电的甲基丙烯酸3-磺酸丙酯钾盐(3-sulfopropyl methacrylate potassium salt, SPMA)在紫外光照的条件下, 通过一步无规共聚的方法制备了聚两性电解质水

凝胶. 将所得水凝胶在水中进行透析, 可除去凝胶中的抗衡离子, 从而增强咪唑基团和磺酸基团之间的静电相互作用. 与原本柔软的水凝胶相比, 透析3 d后的P(urea-IL-SPMA)水凝胶具有更为优异的机械性能, 其拉伸强度、断裂伸长率以及韧性分别约为1.3 MPa, 720%和6.7 MJ/m³. 并且, P(urea-IL-SPMA)水凝胶可以进行任意的扭曲、打结、拉伸, 且宽度为3 mm、厚度为1.7 mm的水凝胶能够承载500 g的砝码而不产生损伤. 他们的对照实验表明, 脲基间的氢键相互作用作为牺牲键在凝胶变形过程中能够有效地耗散能量, 对提高凝胶的机械强度和韧性起到重要作用. 由于可逆的静电力以及氢键相互作用, P(urea-IL-SPMA)水凝胶在断裂后, 只需将断面相接触置于室温下24 h即可实现损伤修复并恢复其原有的高机械强度(修复效率 $\approx$ 91%). Fu研究组^[66]将Fe³⁺与羧酸之间形成的配位键作为牺牲键引入到糖原(glycogen)/聚丙烯酸水凝胶体系中, 所得到的材料断裂强度为0.4 MPa, 能够被拉伸到20倍, 断裂能达到3.5 MJ/m³. 受破坏之后在室温下放置24 h修复效率超过90%. Wu等人^[67]将B-O键作为牺牲键, 引入到聚甲基硅氧烷高分子中, 得到了高弹性“固-液”弹性体(“solid-liquid” elastomers). 该弹性体在制备类皮肤传感器方面有良好的应用.

将非共价牺牲键引入到共价网络中的方法虽然能得到力学性质优良的高分子材料, 但由于共价网络不具有自修复能力, 使得材料的修复效率不高. 为此, 人们将两种或两种以上不同强度的牺牲键引入高分子中, 强的牺牲键提升材料的力学性质, 弱的牺牲键赋予能量耗散特性, 而所有的牺牲键在断裂之后都可以重新形成使材料得到修复. Tang研究组^[68]利用Co²⁺与羧酸之间的配位键作为强牺牲键, 羧酸之间的氢键作为弱牺牲键, 得到了高弹性、高压缩模量的P(AA-co-AAm)/CoCl₂水凝胶, 并利用该水凝胶作为电解质制备了柔性超级电容器. Cao研究组^[69]则利用氢键和动态二硫键的组合得到高弹性的自修复导体.

6 利用高强度动态化学键得到高弹性自修复材料

前面的几种方法基本上都是通过把性质迥异的两性(刚性与柔性、无机与有机、硬与软、强与弱等)集于一体, 通过调控两种性质的比例来实现综合性质的平衡. 然而, 这种方法本质上还是通过牺牲一种性质来提升另一种性质, 终究无法解决最根本的矛盾问

题. 利用高强度动态化学键得到高弹性自修复材料的方法, 则是通过适当提高动态化学键的强度来提升自修复材料的弹性, 同时又不降低材料的自修复性质.

氢键是一种典型的非共价弱相互作用, 其键能比共价键键能要低一个数量级(4~120 kJ/mol). 当几个氢键并列存在, 形成二重、三重、四重甚至更多重氢键时, 其键能将大大加强, 但还是会表现出动态交换性质. 因此, 利用多重氢键可在保持材料自修复性质的同时提高材料的弹性. Dai等人^[70]合成了一种单侧含双酰胺的甘氨酸酰胺共轭(*N*-acryloyl glycinamide, NAGA)单体, 利用浓缩的NAGA溶液光引发的水相聚合形成含有双重氢键的高强度超分子聚合物水凝胶. 该材料可被拉伸到14倍, 其拉伸强度可达MPa级别. Saito研究组^[71]将脲素与氨基封端的聚甲基硅氧烷低聚物反应, 得到含有多种二重氢键的聚甲基硅氧烷高分子. 该材料最高能被拉伸到56倍, 被破坏之后在室温下修复120 min或者40°C下修复20 min即可完全恢复. Xue研究组^[72]将含双键的脲基嘧啶酮(ureidopyrimidinone, UPy)单元与含双键的聚乙二醇共聚得到梳状高分子, 通过UPy之间的四重氢键交联成聚合物. 该材料能被拉伸到20倍, 被破坏之后在室温下修复2 h即可完全恢复. Yang研究组^[73]通过将脲基嘧啶酮(UPy)基团引入到聚丙二醇(poly(propylene glycol), PPG)链段中, 并精确调控其微相结构, 得到了一种强韧的可自修复的高弹性聚氨酯弹性体PPG-mUPy.

配位键是一种特殊的化学键. 在超分子化学中, 配位作用被认为是最强的超分子间相互作用之一. 通过选择合适的金属和配体, 可以得到中等强度的配位键, 其强度小于共价键但比非共价弱相互作用要强得多. 这种配位键将具有物理(热)可逆性或者化学可逆性, 因而能够用于构筑自修复材料. 同时, 由于配位键强度适中, 将能够克服可逆共价键和非共价弱相互作用的缺点. 我们将Fe³⁺与三氮唑(triazole, TIA)的配位作用引入到了聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)的骨架中, 合成了Fe-TIA-PDMS高分子膜. Fe³⁺与三氮唑的配位作用强于常见的非共价弱相互作用但弱于共价键, 这种高分子膜表现出了良好的自修复性质以及力学性质. 通过对其力学性质的研究, 该高分子膜能够拉伸的最大倍数为34倍, 其杨氏模量为0.46 MPa; 通过对拉伸回复曲线的测定, 表现了良好的弹性. 通过对其自修复性质的研究, 表明了在该较为温和的条件下便能实现自修复的过程, 当温度为60°C, 修复时间为20 h时,

自修复效率可以达到90%以上^[74]。

上述基于配位键的高分子材料在修复过程中需要加热。为了得到在室温下能修复的材料,我们将环金属铂配合物分子之间的 $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ 和 π - π 两种相互作用引入到高分子中。这两种相互作用叠加后强度适中,这种强度适中的动态可逆键使得合成的高分子材料不仅可在室温下24 h内完成100%自修复,且具有优异的拉伸性能,伸长率可超过20倍^[75]。Zhang等人^[76]也设计了一种配位键与其他动态键协同作用的新型聚氨酯自修复弹性体。

该材料在室温下表现出优越的机械性能,其拉伸强度和韧性分别高达14.8 MPa和87.0 MJ/m³,并且在室温下可以快速自发修复损伤。另一方面,将强配位键和弱配位键结合在一起也是设计高弹性自修复材料的有效策略。我们在聚甲基硅氧烷高分子中引入了一种名为2,6-吡啶二甲酰胺的配体,该配体可提供多个配位点与金属配位,得到多个不同强度的配位键。在材料中同时存在着强配位键与弱配位键,当材料受到拉伸作用时,弱配位键首先发生断裂以耗散能量,而强配位键依然可以保持

图6 (网络版彩色)利用热力学稳定而动力学活泼的配位键构筑高弹性自修复材料。(a) 配合物的几种可能的构型; (b) 材料的结构、力学性质和自修复性质^[80]

Figure 6 (Color online) Constructing highly stretchable self-healing polymers through thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds. (a) Possible structures of the coordination complex; (b) the structure, mechanical and self-healing property of the polymer^[80]

使材料不致断裂. 因此材料具有非常好的拉伸性, 最高可拉伸至原长度的45倍, 不同的金属与配体的种类以及比例对力学拉伸性能也有很大影响. 另一方面, 由于强配位键与弱配位键的结合导致配位结构具有高度动态性, 受到破坏后能够快速自发形成, 因此材料受损后在室温下无需任何外界刺激即可完全修复, 甚至低温条件下(-20°C)也能自发修复^[77]. 后续研究表明, 配合物的键能和动态交换性质在其中起了关键的作用^[78,79].

然而, 由于弱配位键或非共价弱相互作用的存在, 上述“强弱结合”的方法得到的材料强度还是不够理想. 最近, 我们通过在分子链中引入热力学稳定而动力学活泼的配位键, 实现了高强度且高弹性材料的室温自修复. 通过分子设计, 合成了一类基于双亚胺键的变齿配体(alterdentate ligand, 一类可向金属离子提供一个以上等价配位点的配体). 该配体可以提供两个配位等价的亚胺-N配位点, 但是由于空间位阻作用, 这两个N原子无法同时和同一金属离子进行配位. 因此这两个N原子的配位作用可以发生等价替换, 发生分子内和分子间的交换作用, 在动力学上是活泼的. 同时, 所制备的配合物有着较大的结合常数, 在热力学上是稳定的. 通过变温核磁、质谱交换和紫外滴定实验对配合物的热力学稳定性和动力学活泼性进行了系统研究. 通过将这一特殊配位作用引入到高分子中, 制得了高强度(杨氏模量高超过40 MPa)且高弹性(能被拉伸至24倍)的室温自修复材料. 材料呈现出非常优秀的机械性质, 其中韧性值高达 29.3 MJ/m^3 , 同时可以在室温下24 h后

实现完全自修复(图6)^[80].

7 总结与展望

弹性自修复高分子材料通常是由线性高分子相互交联形成的三维网络结构. 要使得高分子材料弹性好, 高分子链之间的交联作用就必须足够强, 否则受到拉伸时, 交联点易被破坏, 导致材料被拉断. 而对于自修复材料而言, 这些交联作用又不能太强, 否则无法在温和条件下反复断裂与形成, 因而没有自修复性质. 因此, 材料的弹性和自修复性质是相互矛盾的两个方面. 近年来, 科学家通过设计双网络结构或多相结构、掺杂纳米填料、引入牺牲键或高强度动态化学键等方法, 可以有效解决材料弹性和自修复性质之间的矛盾, 得到兼具优良力学性质和自修复性质的材料. 虽然如此, 高弹性自修复材料研究领域依然面临许多挑战. 目前所得到的弹性自修复材料力学强度还不够高, 与常见的高分子弹性体还相距甚远. 另外, 目前所得到的自修复材料大多为黏弹性材料, 在被拉伸后不能回弹或者需要较长一段时间才能部分回弹. 这是因为材料在拉伸过程中伴随着可逆化学键或非共价弱相互作用的断裂, 需要外界刺激或较长时间的等待才能重新形成. 这些挑战有待于研究人员通过进一步的研究来解决. 倘若利用新的设计策略能够得到更高强度的完全弹性自修复材料, 则这些新材料将有望应用于某些特定的领域, 国家相关部门对特殊材料的迫切需求, 推动自修复材料从基础研究走向应用.

参考文献

- 1 Binder W H. Self-healing Polymers: From Principles to Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2013
- 2 Hager M D, Zwaag S V D, Schubert U S. Self-healing Materials. New York: Springer, 2016
- 3 Wu D Y, Meure S, Solomon D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog Polym Sci*, 2008, 33: 479–522
- 4 Yang Y, Urban M W. Self-healing polymeric materials. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7446–7467
- 5 White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 2001, 409: 794–797
- 6 Toohey K S, Sottos N R, Lewis J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks. *Nat Mater*, 2007, 6: 581–585
- 7 Zhu D Y, Rong M Z, Zhang M Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Prog Polym Sci*, 2015, 49-50: 175–220
- 8 Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 2008, 451: 977–980
- 9 Burnworth M, Tang L, Kumpfer J R, et al. Optically healable supramolecular polymers. *Nature*, 2011, 472: 334–337
- 10 Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 2011, 334: 965–968
- 11 Urban M W. The chemistry of self-healing. *Nat Chem*, 2012, 4: 80–82
- 12 Holten-Andersen N, Harrington M J, Birkedal H, et al. pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 2651–2655
- 13 Grindy S C, Learsch R, Mozhdehi D, et al. Control of hierarchical polymer mechanics with bioinspired metal-coordination dynamics. *Nat Mater*,

- 2015, 14: 1210–1216
- 14 Tee B C K, Wang C, Allen R, et al. An electrically and mechanically self-healing composite with pressure- and flexion-sensitive properties for electronic skin applications. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 825–832
 - 15 de Espinosa L M, Fiore G L, Weder C, et al. Healable supramolecular polymer solids. *Prog Polymer Sci*, 2015, 49-50: 60–78
 - 16 Hillewaere X K D, Du Prez F E. Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites. *Prog Polymer Sci*, 2015, 49-50: 121–153
 - 17 Kim J, Lee M, Shim H J, et al. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis. *Nat Commun*, 2014, 5: 5747
 - 18 Wu J, Yan H, Wang J, et al. Flame retardant polyurethane elastomer nanocomposite applied to coal mines as air-leak sealant. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129: 3390–3395
 - 19 Choi S, Lee H, Ghaffari R, et al. Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials. *Adv Mater*, 2016, 28: 4203–4218
 - 20 Benight S J, Wang C, Tok J B H, et al. Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 1961–1977
 - 21 Sadd M. Elasticity: Theory Applications and Numerics. 3rd ed. Oxford: Academic Press, 2014
 - 22 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv Mater*, 2003, 15: 1155–1158
 - 23 Na Y H, Tanaka Y, Kawachi Y, et al. Necking phenomenon of double-network gels. *Macromolecules*, 2006, 39: 4641–4645
 - 24 Huang M, Furukawa H, Tanaka Y, et al. Importance of entanglement between first and second components in high-strength double network gels. *Macromolecules*, 2007, 40: 6658–6664
 - 25 Tanaka Y. A local damage model for anomalous high toughness of double-network gels. *Europhys Lett*, 2007, 78: 56005
 - 26 Brown H R. A model of the fracture of double network gels. *Macromolecules*, 2007, 40: 3815–3818
 - 27 Yu Q M, Tanaka Y, Furukawa H, et al. Direct observation of damage zone around crack tips in double-network gels. *Macromolecules*, 2009, 42: 3852–3855
 - 28 Gong J P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter*, 2010, 6: 2583–2590
 - 29 Liang S, Yu Q M, Yin H, et al. Ultrathin tough double network hydrogels showing adjustable muscle-like isometric force generation triggered by solvent. *Chem Commun*, 2009, (48): 7518–7520
 - 30 Nakajima T, Takedomi N, Kurokawa T, et al. A facile method for synthesizing free-shaped and tough double network hydrogels using physically crosslinked poly(vinyl alcohol) as an internal mold. *Polym Chem*, 2010, 1: 693–697
 - 31 Nakajima T, Furukawa H, Tanaka Y, et al. Effect of void structure on the toughness of double network hydrogels. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2011, 49: 1246–1254
 - 32 Hu J, Hiwatashi K, Kurokawa T, et al. Microgel-reinforced hydrogel films with high mechanical strength and their visible mesoscale fracture structure. *Macromolecules*, 2011, 44: 7775–7781
 - 33 Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, et al. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 2012, 489: 133–136
 - 34 Yang C H, Wang M X, Haider H, et al. Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 10418–10422
 - 35 Li J, Illeperuma W R K, Suo Z, et al. Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness. *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 520–523
 - 36 Chen Q, Zhu L, Chen H, et al. A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 1598–1607
 - 37 Dutta A, Maity S, Das R K. A highly stretchable, tough, self-healing, and thermoprocessable polyacrylamide-chitosan supramolecular hydrogel. *Macromol Mater Eng*, 2018, 303: 1800322
 - 38 Guo P, Liang J, Li Y, et al. High-strength and pH-responsive self-healing polyvinyl alcohol/poly 6-acrylamidohexanoic acid hydrogel based on dual physically cross-linked network. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2019, 571: 64–71
 - 39 Lin Y, He D, Chen Z, et al. Double-crosslinked network design for self-healing, highly stretchable and resilient polymer hydrogels. *RSC Adv*, 2016, 6: 12479–12485
 - 40 Wei D, Yang J, Zhu L, et al. Fully physical double network hydrogels with high strength, rapid self-recovery and self-healing performances. *Polym Test*, 2018, 69: 167–174
 - 41 Yan X Q, Chen Q, Zhu L, et al. High strength and self-healable gelatin/polyacrylamide double network hydrogels. *J Mater Chem B*, 2017, 5: 7683–7691
 - 42 Sabzi M, Samadi N, Abbasi F, et al. Bioinspired fully physically cross-linked double network hydrogels with a robust, tough and self-healing structure. *Mater Sci Eng-C*, 2017, 74: 374–381
 - 43 Zhang Y, Song M, Diao Y, et al. Preparation and properties of polyacrylamide/polyvinyl alcohol physical double network hydrogel. *RSC Adv*, 2016, 6: 112468–112476
 - 44 Guth E. Theory of filler reinforcement. *J Appl Phys*, 1945, 16: 20–25

- 45 Rose S, PrevotEAU A, Elzière P, et al. Nanoparticle solutions as adhesives for gels and biological tissues. *Nature*, 2014, 505: 382–385
- 46 Diba M, Wang H, Kodger T E, et al. Highly elastic and self-healing composite colloidal gels. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604672
- 47 Wang Q, Mynar J L, Yoshida M, et al. High-water-content mouldable hydrogels by mixing clay and a dendritic molecular binder. *Nature*, 2010, 463: 339–343
- 48 Uzumcu A T, Guney O, Okay O. Highly stretchable DNA/clay hydrogels with self-healing ability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 8296–8306
- 49 Hui Y, Wen Z B, Pilate F, et al. A facile strategy to fabricate highly-stretchable self-healing poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels based on metal-ligand interactions and hydrogen bonding. *Polym Chem*, 2016, 7: 7269–7277
- 50 Zhang L M, He Y, Cheng S, et al. Self-healing, adhesive, and highly stretchable ionogel as a strain sensor for extremely large deformation. *Small*, 2019, 15: 1804651
- 51 Yu C, Wang C F, Chen S. Robust self-healing host-guest gels from magnetocaloric radical polymerization. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1235–1242
- 52 Singh G, Singh G, Damarla K, et al. Gelatin-based highly stretchable, self-healing, conducting, multiadhesive, and antimicrobial ionogels embedded with Ag₂O nanoparticles. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6568–6577
- 53 Song P, Qin H, Gao H L, et al. Self-healing and superstretchable conductors from hierarchical nanowire assemblies. *Nat Commun*, 2018, 9: 2786–2794
- 54 Cong H P, Wang P, Yu S H. Highly elastic and superstretchable graphene oxide/polyacrylamide hydrogels. *Small*, 2014, 10: 448–453
- 55 Jin X T, Sun G Q, Yang H S, et al. A graphene oxide-mediated polyelectrolyte with high ion-conductivity for highly stretchable and self-healing all-solid-state supercapacitors. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 19463–19469
- 56 Jing X, Mi H Y, Peng X F, et al. Biocompatible, self-healing, highly stretchable polyacrylic acid/reduced graphene oxide nanocomposite hydrogel sensors via mussel-inspired chemistry. *Carbon*, 2018, 136: 63–72
- 57 Chen Y, Kushner A M, Williams G A, et al. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers. *Nat Chem*, 2012, 4: 467–472
- 58 Mozhdghi D, Ayala S, Cromwell O R, et al. Self-healing multiphase polymers via dynamic metal-ligand interactions. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16128–16131
- 59 Zhang Q, Niu S, Wang L, et al. An elastic autonomous self-healing capacitive sensor based on a dynamic dual crosslinked chemical system. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801435–1801442
- 60 Yang Y, Davydovich D, Hornat C C, et al. Leaf-inspired self-healing polymers. *Chem*, 2018, 4: 1928–1936
- 61 Lai Y, Kuang X, Zhu P, et al. Colorless, transparent, robust, and fast scratch-self-healing elastomers via a phase-locked dynamic bonds design. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802556
- 62 Fantner G E, Hassenkam T, Kindt J H, et al. Sacrificial bonds and hidden length dissipate energy as mineralized fibrils separate during bone fracture. *Nat Mater*, 2005, 4: 612–616
- 63 Fantner G E, Oroudjev E, Schitter G, et al. Sacrificial bonds and hidden length: Unraveling molecular mesostructures in tough materials. *Biophys J*, 2006, 90: 1411–1418
- 64 Neal J A, Mozhdghi D, Guan Z. Enhancing mechanical performance of a covalent self-healing material by sacrificial noncovalent bonds. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4846–4850
- 65 Long T J, Li Y X, Fang X, et al. Salt-mediated polyampholyte hydrogels with high mechanical strength, excellent self-healing property, and satisfactory electrical conductivity. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1804416
- 66 Hussain I, Sayed S M, Liu S, et al. Glycogen-based self-healing hydrogels with ultra-stretchable, flexible, and enhanced mechanical properties via sacrificial bond interactions. *Int J Biol Macromol*, 2018, 117: 648–658
- 67 Wu Q, Xiong H, Peng Y, et al. Highly stretchable and self-healing “solid-liquid” elastomer with strain-rate sensing capability. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 19534–19540
- 68 Dai L, Zhang W, Sun L, et al. Highly stretchable and compressible self-healing P(AA-co-AAm)/CoCl₂ hydrogel electrolyte for flexible supercapacitors. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 467–472
- 69 Li K, Xu Z, Zhao S, et al. Biomimetic, recyclable, highly stretchable and self-healing conductors enabled by dual reversible bonds. *Chem Eng J*, 2019, 371: 203–212
- 70 Dai X, Zhang Y, Gao L, et al. A mechanically strong, highly stable, thermoplastic, and self-healable supramolecular polymer hydrogel. *Adv Mater*, 2015, 27: 3566–3571
- 71 Cao P F, Li B, Hong T, et al. Superstretchable, self-healing polymeric elastomers with tunable properties. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1800741
- 72 Zhou B, He D, Hu J, et al. A flexible, self-healing and highly stretchable polymer electrolyte via quadruple hydrogen bonding for lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 11725–11733
- 73 Fan C J, Huang Z C, Li B, et al. A robust self-healing polyurethane elastomer: From H-bonds and stacking interactions to well-defined microphase morphology. *Sci China Mater*, 2019, 62: 1188–1198

- 74 Jia X Y, Mei J F, Lai J C, et al. A highly stretchable polymer that can be thermally healed at mild temperature. [Macromol Rapid Commun](#), 2016, 37: 952–956
- 75 Mei J F, Jia X Y, Lai J C, et al. A highly stretchable and autonomous self-healing polymer based on combination of Pt···Pt and π - π interactions. [Macromol Rapid Commun](#), 2016, 37: 1667–1675
- 76 Zhang L, Liu Z, Wu X, et al. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901402
- 77 Li C H, Wang C, Keplinger C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer. *Nat Chem*, 2016, 8: 619–625
- 78 Mo S R, Lai J C, Zeng K Y, et al. New insights into the mechanical and self-healing properties of polymers cross-linked by Fe(iii)-2,6-pyridinedicarboxamide coordination complexes. [Polym Chem](#), 2019, 10: 362–371
- 79 Wang D P, Lai J C, Lai H Y, et al. Distinct mechanical and self-healing properties in two polydimethylsiloxane coordination polymers with fine-tuned bond strength. [Inorg Chem](#), 2018, 57: 3232–3242
- 80 Lai J C, Jia X Y, Wang D P, et al. Thermodynamically stable whilst kinetically labile coordination bonds lead to strong and tough self-healing polymers. [Nat Commun](#), 2019, 10: 1164

Summary for “高弹性自修复材料的设计合成”

Design and synthesis of highly stretchable self-healing materials

Hongqin Wang, Zhiming Su & Chenghui Li*

*State Key Laboratory of Coordination Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China** Corresponding author, E-mail: chli@nju.edu.cn

Most natural biomaterials have an intrinsic ability to self-heal upon encountering damages. Therefore, living beings can recover when wounded. To mimic the self-healing properties of natural biomaterials and prolong the lifetime of the material in various applications, many synthetic self-healing polymers which can repair the internal or external damages have been developed. So far, a lot of synthetic polymers have been designed to self-heal by encapsulating healing agents (in microcapsules or microvascular networks, classified as extrinsic self-healing) or incorporating dynamic chemical bonds (including reversible covalent bonds such as alkoxyamine, disulfide, boronic ester and boroxine bonds or bonds formed by Diels-Alder reaction, or non-covalent interactions such as hydrogen bonds, π - π stacking interactions, host-guest interactions, ionic interactions and metal-ligand interactions, classified as intrinsic self-healing) into the polymer matrix. Due to the consumption of the encapsulated agents, the repair in extrinsic self-healing system is generally not repeatable. Therefore, intrinsic self-healing systems based on reversible covalent bonds or noncovalent interactions are preferred.

Highly stretchable self-healing polymers are desirable due to their widespread application in flexible and stretchable electronic devices, including transistors, sensors, energy-storage devices, and light-emitting diodes (LEDs). However, the design of such materials is a nontrivial task. Elastomers are typically made up of cross-linked networks of long chains of polymers. The elasticity arises from the ability of the chains to reconfigure under an applied tension. The crosslinking sites between the long polymer chains ensure that the network returns to its original configuration when the tension is removed. Therefore, the cross-linking bonds should be as strong as possible, otherwise they will be disassociated upon tension and a permanent deformation will be resulted. However, for an autonomous self-healing material, weak dynamic bonds should present as crosslinking sites so that they will break first upon damaging and reform to heal. Polymers crosslinked by weak dynamic bonds tend to be soft and viscoelastic. Therefore, it is highly challenging to design materials that simultaneously exhibit good elasticity and autonomous self-healing properties. In this review, we highlighted the recent advances in design and synthesis of highly stretchable self-healing materials. The main strategy for designing self-healing materials, including (1) double network; (2) incorporating nano-fillers; (3) inducing multi-phase separation; (4) introducing sacrificial bonds; (5) increasing the energy of dynamic bonds, have been described.

From this review, one could witness that the combination of high stretchability and self-healing can be realized by various strategies. However, it should be noted that most of the reported highly stretchable self-healing polymers exhibit slow elastic recovery behavior, i.e., they can only recover to their original length after relaxation for a long time after stretching. This is reasonable, because the weak and dynamic bonds between polymer chains break more readily upon stretching but it takes some time for them to reform, which invariably leads to poor recovery behavior. Therefore, it is still challenging to create materials that have both good elastic performance and autonomous healing capability. If self-healing polymer with fast elastic recovery upon stretching can be developed through continuing efforts of scientists, more widespread applications of self-healing materials can be expected.

self-healing, stretchability, sacrificial bonds, double network, coordination bondsdoi: [10.1360/TB-2019-0427](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0427)