

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.026

自修复高分子材料研究进展

沈伟^{1,2}, 赵博文¹, 刘佳莉¹, 周兴¹

(1. 苏州科技大学化学生物与材料工程学院, 江苏苏州 215000; 2. 苏州科技大学数理学院, 江苏苏州 215000)

摘要: 从自修复高分子材料的分类与修复原理着手, 介绍了国内外本征型和复合型自修复高分子材料的研究进展。其中本征型自修复高分子材料涉及基于酰肼键、双硫键、氮氧键、Diels-Alder等基于共价键的断裂自发性生长的自修复型高分子材料, 基于氢键型、超疏水型、离子作用、配位键等的可逆非共价键型自修复高分子材料; 复合型自修复高分子材料涉及填充微胶囊型和仿生人体血管型自修复高分子材料, 最后对自修复高分子材料的发展趋势进行了展望。

关键词: 自修复高分子材料; 机理; 功能材料; 本征型结构; 复合型结构

中图分类号: TM274; TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0128-04

Research Progress of Self-healing Polymer Materials

Shen Wei^{1,2}, Zhao Bowen¹, Liu Jiali¹, Zhou Xing¹

(1. School of Chemical Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China;

2. School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China)

Abstract: According to the classification and repair principle of self-healing polymer materials, domestic and foreign research progress on self-healing polymer materials of intrinsic structure and synthetic structure was summarized. The intrinsic structure self-healing polymer materials included rupture spontaneous growth materials based on covalent bonds such as acyl hydrazone bond, disulfide bond, nitrogen oxygen bond and Diels-Alder, reversible non-covalent bond materials based on hydrogen bond type, super hydrophobic type, ionic reaction and coordination bond; the synthetic self-healing polymer materials involved filling microcapsule type and bionic human vascular materials. Finally, the develop trend of self-healing polymer materials was prospected.

Keywords: self-healing polymer material; mechanism; functional material; intrinsic structure; synthetic structure

高分子材料因具有分子量高、质量轻、力学性能优良、绝缘性能好等优异性能在当代人类生产生活中发挥着非常重要的作用^[1-3]。高分子材料性能千差万别, 结构复杂多变, 丰富多样的材料为我们的生产和生活带来了相当大的便利。特定的高分子材料还可以具备良好的光学性能, 如聚碳酸酯^[4]、聚苯乙烯等^[5], 功能高分子材料更是涉及到了生物医药^[6]、兵器制造^[7]、深空探索^[8]等高精尖领域的传感器方面。

目前, 高分子方向的研究成果不胜枚举^[9-12]。但是, 具备单一方面优势性能的材料报道较多, 而对多方面功能都很突出的功能高分子材料报道较少, 并且其器件的研制工作也少有涉及。在自修复高分子这一领域中, 无论是本征型的自

修复高分子材料还是复合型的自修复高分子材料^[13], 常温下的自修复性能报道都较少, 但温度敏感型自修复高分子材料早在多年前就已经有诸多报道。赋予自修复型高分子材料导电性主要有两种方法, 一种是在高分子体系内添加^[14], 本征导电聚合物自修复材料是指基于聚合物本身, 具有自修复性能和导电性能, 此种类型的高分子材料一旦经制备定型后, 性质稳定, 使用过程中不易发生结构与性能的变化, 但制备工艺一般都会较为繁琐复杂, 成本较高, 并且难以进行性质的改良^[15-16]; 另一种是复合导电聚合物自修复材料, 是指通过在具有导电性质的聚合物中掺杂可修复的微胶囊^[17], 或者在具有自修复性质的聚合物材料中形成导电纳米颗粒,

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403148), 江苏省高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养项目, 江苏省大学生创新创业训练项目(201710332002Z, 201510332058X)

通讯作者: 周兴, 副教授, 主要从事自修复高分子材料及柔性器件研究 E-mail: xzhou@mail.usts.edu.cn

收稿日期: 2017-11-26

引用格式: 沈伟, 赵博文, 刘佳莉, 等. 自修复高分子材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):128-131.

Shen Wei, Zhao Bowen, Liu Jiali, et al. Research progress of self-healing polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):128-131.

进而形成一系列多功能实用化的材料。此类材料由多种材料复合而成,工业上可分别生产对应的材料再进行复合,生产周期短,效益相对较高。

笔者对近年来本征型自修复高分子材料及复合型自修复高分子材料的研究进展进行分析,以期开发多功能的自修复高分子材料提供借鉴。

1 本征型自修复高分子材料

本征型自修复高分子材料是一类在外部力量或者外加能量作用时,高分子基体受到一定程度破坏后可以在没有外加能量与作用力的情况下做到自我愈合的材料。目前,国内外相关团队都进行了关于自修复材料的大量研究^[18],开发的自修复聚合物材料主要分为两种:带有可逆共价键的自修复聚合物材料;带有可逆非共价键的聚合物材料。

1.1 基于共价键的断裂自发性生长的自修复型高分子材料

(1) 基于酰肼键型的自修复高分子材料。

基于酰肼键型的价键自修复体系的机理,是醛基与酰肼反应生成的酰肼键断裂后可自发生长。S. Bode 等^[18]研制了一种形态随 pH 变化而改变的溶胶-凝胶体系,如图 1 所示,该体系在 pH 值大于 4 时体系向凝胶态转化,当 pH 值小于 4 时体系会向溶胶态转化,该体系可通过调节 pH 值来实现自修复。该材料通过在聚乙二醇两端修饰二苯甲酰肼后再与三[(4-醛基苯氧基)-甲基]乙烷反应,在缩合反应机理下生成自修复高分子材料。体系 pH 值在一定范围内发生变化时,酰肼键会发生断裂与重组,在宏观上即表现为材料的自修复行为。

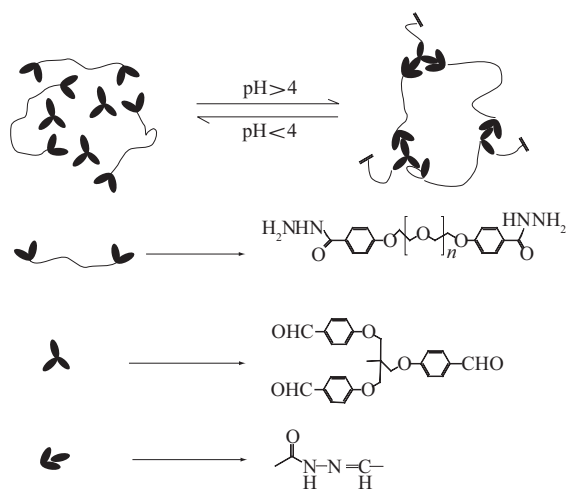


图 1 酰肼键的自修复机理图

(2) 基于双硫键型的自修复高分子材料。

可逆双硫键型自修复高分子材料是通过高分子内部的弱共价键——双硫键的断裂与重组。日本京都大学报道了双硫键型的自修复材料,其修复机理如图 2 所示^[19],该高

分子材料通过 S—H 键与 S—S 键的断裂与生长,实现了高分子在宏观上的自修复性能。B. Sandmann 等采用 PS 镶嵌共聚的方法,并用双硫键在镶嵌共聚物中起到桥接的作用。高分子末端存在端基官能团,影响材料的稳定性,需对高分子链进行封端,封端剂用的是三氯化铁。

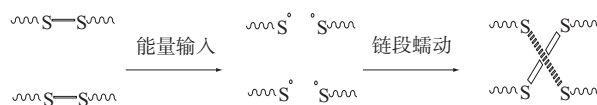


图 2 双硫键自修复机理图

(3) 基于氮氧键型的自修复高分子材料。

N—O 共价键型自修复高分子材料与其他共价键型高分子类似,通过 N—O 共价键的断裂与重组实现材料宏观上的自修复性。Y. Sakai 等^[20]在 C—O—N 重复单元中创新性地引入了高分子材料,类似嵌段共聚物,此种高分子材料在烷氧胺基的断裂与重组的微观效应下,宏观上便显示为聚合物的自修复行为。但是,此种材料需要在 126℃ 下修复 6~12 h,对于此类自修复高分子的应用前景是一个很大的弊端。

(4) 基于 Diels-Alder (DA) 型的修复高分子材料^[21]。

可逆 DA 反应的激发条件与 N—O 键类似,都需要有外界能量的介入才能实现自修复性能。此类自修复的机理如图 3 所示^[21],是共轭双键与双键或三键发生成环加成反应,此反应在低温下进行加成正反应,且反应效率较高;在温度升高时,反应平衡被打破,反应方向发生 180° 转变,朝着反方向进行。M. Krogsgaard 等以呋喃与马来酰亚胺为原料合成制备出了带有 DA 自修复效应的自修复高分子材料基体。但是此物质的自修复温度高达 160℃,并且自修复率也只有 50% 左右,相较于其他常温下自修复的高分子,其硬度与力学强度都有很大优势。

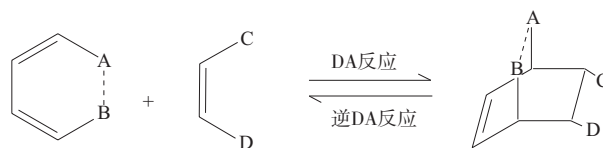


图 3 DA 反应自修复机理图

1.2 可逆非共价键型自修复高分子材料

(1) 基于氢键型自修复高分子材料。

氢键型自修复高分子材料是通过在分子中引入可逆氢键来实现自修复的一类高分子材料,此类材料分子量较高,修复效率高,在多种领域中都具有较好的应用前景。氢键主要是 H—F, H—N, H—O 三种,此三种氢键均为可逆氢键,并且在加热条件下可逆效果更佳。S. Basak 等^[22]通过制备合成含有氢键的高分子基体,实现了氢键型自修复,经

验证,其自修复官能团是酰胺乙基。其修复机理如图4所示,是使用乙烯与甲基丙烯酸共聚合,生成了一种富含氢键的高分子弹性体,该高分子弹性体对温度极为敏感,可在加热条件下自我修复。

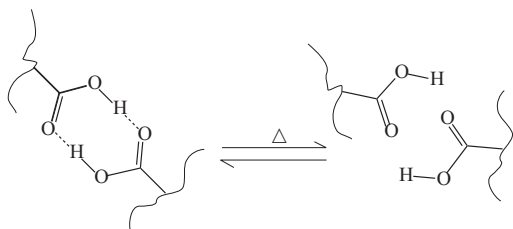


图4 氢键型自修复机理图

(2) 基于超疏水型自修复高分子材料。

在分子链中通过接枝或在分子链设计时便引入超疏水基团,疏水基团在水溶液中汇聚交叠形成空间三维网状结构,当材料受到外部力量冲击后破裂时,疏水基团可以在水溶液中自由移动,并且形成新的高分子三维网状结构,在宏观上体现为高分子的自修复性能。P. Zheng等^[23]将甲基丙烯酸十八酯与丙烯酰胺共聚合,其合成反应如图5所示。甲基丙烯酸十八酯拥有超长的高超疏水基团,丙烯酰胺则具有优良的亲水基团,二者的共聚合生成了一种凝胶状的自修复弹性体,这种弹性体拥有良好的自我疗伤的功能,从断裂伸长率、力学强度以及重复自愈率等方面对其进行评价时,表现都很出众。

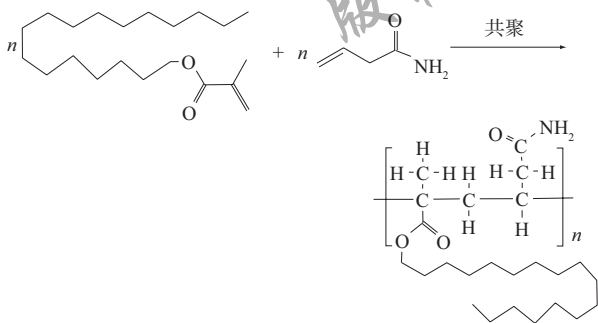


图5 超疏自修复高分子合成反应式

(3) 基于离子作用的自修复高分子材料。

离子基团作用的自修复效果是由离子基团与聚合物之间形成价键,价键之间的链接与断裂是可逆的^[24]。外界温度的变化对此种材料的性能影响很大,尤其是自愈合性能。通过向高分子基体中引入金属离子,改性高分子基体,从而使高分子材料获得自修复性能。杜邦公司生产的由乙烯与甲基丙烯酸共聚制备的高分子共聚物,在运动穿戴设备上有规范的运用,商业化程度很高,并且此种材料的耐磨性以及弹性极佳。

(4) 基于配位键金属有机自修复高分子材料。

在分子材料中有许多原子外层有电子对未配对,如果引入金属,使金属与高分子之间形成配位键,则可以合理论上具有无穷次自修复能力的高分子材料。基于这种设想,P. Sollich等^[25]用三联吡啶与二价铁离子形成配位共聚物,机理如图6所示。通过与二乙基乙二醇相连接的三联吡啶,溶于等物质的量浓度的氯化亚铁溶液中,可以制得自我愈合的高分子材料。在体系中加入 羟乙基二胺四乙酸三钠盐 (HEDTA) 可使自修复效果更佳。

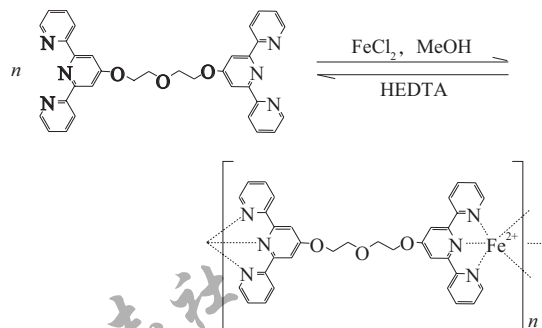


图6 配位键自修复机理图

2 复合型自修复高分子材料

与本征型的自修复高分子材料不同,复合型的自修复高分子材料是通过在分子基体中加入固化剂使破裂处的位置迅速固化从而实现自修复效果的。固化剂的添加方式有很多种。其中较为普遍且易于操作的有两种:一种是在高分子基体中直接埋置微胶囊;第二种则是在高分子基体中加入仿生人体血管一类的仿生结构,当高分子基体在受冲击破裂时,仿生血管破裂,流出固化剂使得在破裂处自行修复。

2.1 填充微胶囊型的自修复材料

在分子基体中隐藏入包裹着修复液的微小颗粒,当高分子基体受到冲击破裂时,微小颗粒随之一起破裂,修复液一起流出,最后在高分子断裂面处进行二次交联反应,使高分子实现真正意义上的自修复,其机理如图7所示。当自修复基体破裂时,微胶囊随之破裂放出修复液,修复完之后修复液也用完变成空心囊,因此第二次破裂时便不可修复,

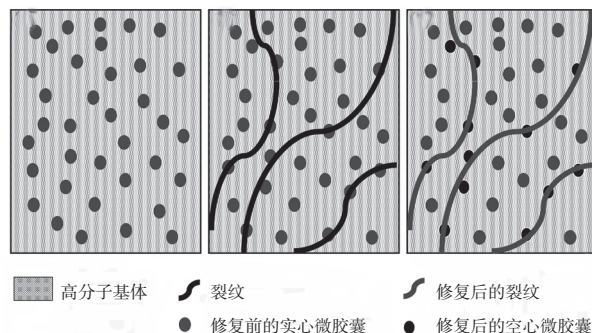


图7 微胶囊型自修复高分子自修复机理图

修复次数有限。

在此类技术的启发下, Li Haiyan 等^[26] 在 高分子基体中埋植了中空 的长直管道, 这些管道长度在 10 cm 左右, 但是 体积却小到 1×10^{-10} L, 在这些管道中填充了 可以与高分子 相关基团发生进一步化学反应的修复液, 在高 分子基体发生 破裂时, 这些溶液就会流出, 使材料进行自我愈合。修复液 采用的是双酚型环氧树脂, 此环氧树脂具有两端环氧基, 具 有双组分的修复效果, 在裂纹产生处环氧树脂流出发生固化 反应, 同时将裂纹处堵住, 使高分子裂纹的扩展变得困难, 一 定程度上阻隔了微裂纹扩展的路径, 使高分子材料的破坏在 机体内部便被阻隔。

2.2 仿生人体血管型自修复高分子材料

仿生型的自我愈合基体与细小胶囊埋植体系有些类 似, 都是通过固化剂液体外流后固化, 阻止高分子材料的进 一步破裂。基于人体仿生学原理, 在 高分子材料中植入类似 于人体血管组织结构的空心管状网络, 并在网络中填入自愈 合的填充剂, 当外界冲击或剪切力作用时, 固化剂便会顺着 裂缝流出, 在裂口处进行交联固化反应——即自修复行为, 使 裂纹的扩大变得缓慢或停止扩大, 其机理如图 8 所示。相 较于微胶囊型的修复机体, 仿生血管型的自愈合高分子具有 相当大的优势。当断裂面面积相当大时, 单一体系的细小颗 粒只能很有限地堵漏固化填充, 大面积伤口就显得无能为力 了, 但是人体仿生结构的血管却可以通过四通八达的管道网 络将聚合物内部的修复剂传送到伤口处, 源源不断地进行固 化反应, 直到伤口完全修复为止。

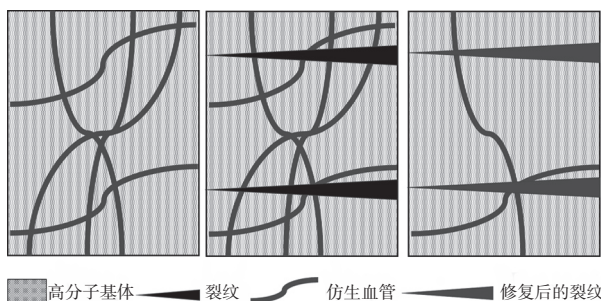


图 8 仿生血管自修复示意图

Sun T L 等^[27] 进行过相关报道, 所使用的管内液体为 双环戊二烯树脂, 将此树脂埋藏进仿生血管中, 再将此血管 型体系插入环氧树脂聚合物基体中, 同时在聚合物中加入了 有助于环氧树脂固化的催化剂, 最终将此体系制成自愈合涂 料。经测试评价, 该涂料的自我愈合效果显著, 可以进行多 次的自我疗伤, 其修复率都高达 50% 以上, 重复次数大于 7 次。

3 展望

自修复高分子材料在生物医药、深空探索、兵器制造等 各种高尖端行业中都具有广阔的应用前景, 但目前大多数的 研究距离实际应用还有很长的路要走。最贴近实用的是复 合掺杂型的自修复高分子材料, 但其杂质过多, 会影响修复 次数与性能, 相信在不久的将来有学者会研发出工艺简单、 性能优异的自修复高分子材料。

参考文献

- [1] Su C C, et al. Key Engineering Materials, 2017, 727:482-489.
- [2] Yang Y, et al. Chem Soc Rev, 2013, 42:7446-7467.
- [3] Binder W H. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34(4):290-309.
- [4] Burnworth M, et al. Nature, 2011, 472:334-337.
- [5] Zhong N, et al. Composites Part A, 2015, 69(1):226-239.
- [6] Deijkers J, et al. American Ceramic Society Bulletin, 2016, 95(9):32.
- [7] Abe T, et al. Journal of Ceramic Processing Research, 2015, 16:156-161.
- [8] Caruso M M, et al. Macromolecules, 2017, 40(25):8830-8832.
- [9] Deng Guohua, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(10):2239-2244.
- [10] Hilloulou B, et al. Cement & Concrete Composites, 2015, 55:298-307.
- [11] Wang Q, et al. Nature, 2010, 463:339-343.
- [12] Jackson A C, et al. Advanced Functional Materials, 2015, 21(24):4705-4711.
- [13] Tee, et al. Nature Nanotech, 2012, 7(12):825-832.
- [14] Chen Y, et al. Nature Chem, 2012, 4(6):467-472.
- [15] Wang C, et al. Adv Mater, 2013, 25(40):5785-5790.
- [16] Balkenende D W R, et al. Am Chem Soc, 2014, 136(29):10493-10498.
- [17] Bode S, et al. Adv Mater, 2013, 25(11):1634-1638.
- [18] Bode S, et al. Polym Chem, 2013, 4(18):4966-4973.
- [19] Sandmann B, et al. Macromol Rapid Commun, 2015, 36(7):604-609.
- [20] Sakai Y, et al. Renal Failure, 2014, 36(2):225.
- [21] Krogsgaard M, et al. Biomacromolecules, 2013, 14(2):297-301.
- [22] Basak S, et al. Chem Commun, 2014, 50(18):2356-2359.
- [23] Zheng P, et al. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(51):14060-14063.
- [24] Zheng P, et al. Nature Commun, 2015, 6:7569.
- [25] Sollich P, et al. Physical Review Letters, 2012, 80(7):1365-1368.
- [26] Li Haiyan, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(7):1549-1554.
- [27] Sun T L, et al. Nature Mater, 2013, 12(10):932-937.