

http://pmse.scu.edu.cn

动态超分子化学作用构筑自愈合材料研究进展

徐霞¹, 张旭超¹, 王晓玲¹, 张晟², 郭坤

(1.西南民族大学药学院, 四川成都 610041; 2.四川大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室, 四川成都 610065)

摘要:超分子作用是一种非共价键作用, 主要代表有氢键、金属配位、主客体相互作用等, 大量的超分子作用聚集在一起可以形成力学强度高的动态系统。因此, 基于动态超分子化学作用构筑自愈合材料引起了许多学者的研究兴趣。文中重点介绍了超分子动态化学的概念和历史, 并在此基础上分别阐述了用于构筑自修复作用材料的不同超分子作用, 即氢键、金属-配体、离子相互作用、主客体识别和 π - π 相互作用等。基于动态超分子化学作用构筑自愈合材料, 为智能材料的设计和制备提供了理论基础和科学价值。

关键词:超分子作用; 自愈合; 非共价键

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)09-000

1 引言

超分子作用是一种非共价键作用, 主要代表有氢键、金属-配体络合、 π - π 堆叠、离子相互作用、主客体识别和范德华相互作用等。与共价键相比, 这些相互作用相对较弱, 但它们共同形成了力学强度高的动态系统。超分子过程通常是自下而上的, 涉及非平衡态, 许多的生命组装体都是基于超分子化学作用构筑的^[1]。

超分子化学已经存在了几十年的历史^[2], 具有可逆性、方向性和敏感性, 因此对自愈材料的开发具有吸引力。与共价键相反, 基于非共价键作用的网络能够可逆地从流体状、低密度、高自由体积态再塑成为固态状、低自由体积、弹性和塑性的网络, 超分子聚合物所具有的低玻璃化转变温度使其在水凝胶领域备受青睐。基于超分子化学的水凝胶已用于诸多领域, 例如, 可注射的生物植入物, 可印刷的生物化合物和人造皮肤等。

本文重点介绍了用于构筑自修复材料的不同超分子相互作用, 即基于氢键、金属-配体、离子相互作用、主客体和 π - π 相互作用等。

2 超分子作用

2.1 基于氢键的设计

氢键是典型的最强非共价相互作用之一, 其方向性和高单位体积浓度赋予其优异的力学强度, 由于这些特性和可逆性, 可用于热塑性聚合物的自愈合^[3]。例如, 带有胸腺嘧啶和2,6-二氨基三乙胺端基官能化的高链段流动性聚异丁烯可通过形成三重氢键组装成坚固的橡胶状材料^[4](Fig.1(a))。当超分子聚异丁烯网络配备有定向缔合端基时, 就可以实现可调节的动力学行为, 包括自愈合。四重氢键可提供较高的缔合常数^[5]。例如, 当脲基吡啶酮的功能单元掺入聚硅氧烷、聚醚和聚酯时, 单元之间的缔合强度明显增强^[6]。与双脲氢键导致结晶或聚集使材料脆化不同, 硫脲基团的应用导致锯齿形氢键阵列, 从而消除不利的结晶^[7]。硫脲之间紧密的氢键是低分子量聚合物交联来实现坚韧的室温自愈合材料的理想选择。另外, 掺有聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT-PSS)的双酰胺氢键为制造自愈水凝胶提供了另一个场所^[8], 而整合DNA接枝多肽和DNA连接物为自愈提供了可逆的DNA识别^[9]。同时, 通过将仲酰胺侧链并入含烯烃的网络中来引入牺牲性氢键, 以实现自愈合^[10]。

动态缔合-解离的结果是氢键在调节机械特性方面发挥作用。基于双功能脲嘧啶酮衍生物的超分子聚合物表现出类似于机械稳定的高分子量热

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0169

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 西南民族大学研究生创新型科研项目(CX2021SZ89); 四川省中央引导地方科技发展专项项目(2021ZYD0057)

通讯联系人: 郭坤, 主要从事药用高分子材料研究, E-mail: guokun@swun.edu.cn

塑性聚合物;然而,由于氢键的解离,它们的力学性能,如弹性模量和拉伸强度,表现出强烈的温度依赖性。同样,即使在水中,含有强氢键和弱氢键混合物的聚硅氧烷弹性体^[11](Fig.1(b))也具有可调节的力学性能,包括可拉伸性、韧性和自愈合能力。对于存在不同强度氢键的复合弹性体材料,可以区分不同强度的外部信号进行自我修复,从而为人机交互应用提供了可能性^[12]。

可再生资源中的脂肪二酸和三酸通过两步合成路线制备自愈合材料^[13](Fig.1(c)),在室温将2个切割端连接在一起形成自愈合网络,无需外部加热。酸基团与二乙烯三胺缩聚反应后再与脲反应得到聚合物,聚合物结构中包括氨基乙基咪唑啉酮、二氨基乙基脲和二氨基四乙基三脲基团,具有大量氢键,为材料的自愈合提供了结构基础。此外,也可

以利用水凝胶的可变强度氢键和节段流动性,调节温度或pH值来打开或关闭自愈合通道^[14]。

由丙烯酸酯、氨基甲酸酯连接的疏水烷基间隔基和2-脲基-4-嘧啶酮尾组成的交联剂2-脲基-4-嘧啶酮-4-羟基丙烯酸丁酯(UPyHCBA),可以实现疏水缔合和氢键键合。十二烷基硫酸钠胶束可以为UPyHCBA以及丙烯酰胺胶束聚合制备的UPyHCBA提供疏水环境^[15]。在水分存在的条件下,在脲基聚氨酯中形成尿素团簇对于愈合有很大的促进作用^[16]。

2.2 金属-配体络合

当金属离子和适当的配体结合在一起时,能形成配位络合物,并将聚合物链连接在一起。金属-配体络合物的优势在于它们能够协调不同的金属离子和配体替代物,从而表现出不同的缔合强度。当

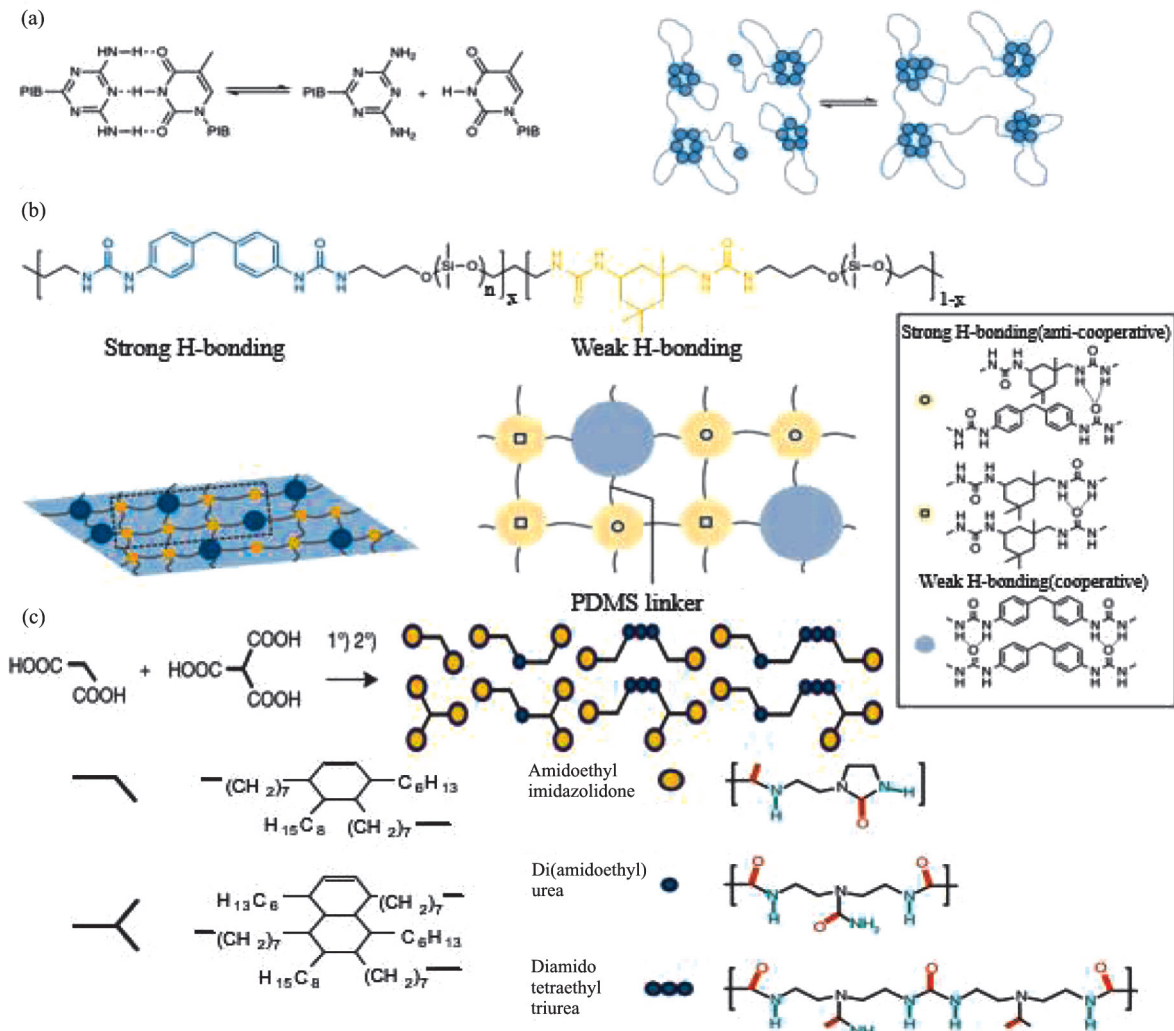


Fig. 1 Self-repairing materials based on hydrogen bonding

(a): triple H-bonds^[14]; (b): combining strong and weak H-bonds^[11]; (c): excessive H-bonding^[13]

施加机械力时,这些配合物就会解离,重组后会自愈。在金属-配体络合作用引起的重复损坏-修复周期中,产生的副作用极少,甚至没有副作用。金属离子-配体的解离促进了机械损伤时的可逆性,暴露于电磁辐射或高温中则会引发重组。

以温度响应系统为例,当存在三联吡啶-钆的情况下,使用羟乙二胺三乙酸控制交联剂的相对分子质量和密度时,温度变化会使钆与配体解耦,从而导致键合和脱键^[17]。在金属超分子系统中,三联吡啶-亚铁离子与聚(甲基丙烯酸烷基酯)的络合可在高温实现自愈^[18],但是高温可能会导致聚合物的降解等。在化学性质不同的光响应金属超分子系统中,包含非晶态聚(乙烯-共丁烯)与2,6-双(1-甲基苯并咪唑基)吡啶配体的聚合物可以形成金属-离子结合,在机械损伤时,可以通过光照实现自修复^[19](Fig.2(a))。由于在紫外光下会通过吸收过程导致金属-配体配位被电子激发,所以能量的解吸可能导致热散耗和金属-配体键暂时断裂。然而,上述聚合物实现愈合过程的缺点是需要大量的外部能量输入。

利用金属配位化学方法设计自愈合聚合物网络时,电子网络性质和激发源的匹配是非常重要的。例如,聚乙烯亚胺-铜超分子聚合物网络,通过铜-氮配位键的重组,在紫外灯下具有可逆自愈作用^[20]。该系统在暴露于电磁辐射期间几乎没有温度变化,从而提供了高光子效率而没有副反应。该网络在C₂H₅N-Cu配位络合物中心经历了从方形平面到四面体(D_{4h}→T_d)的对称性变化,结合聚氨酯和聚二甲基硅氧烷(PDMS)网络的性质,在CuCl₂催化下形成一个超分子共价交联体系,该体系既能改变配位键又能改变共价键,从而实现自愈合功能。

金属配体-配位系统中自愈合途径如Fig.2所示。例如,2'-联吡啶-5,5'-二羧酰胺作为配体,Fe²⁺和Zn²⁺与各种抗衡阴离子合成了一种自愈合介电弹性体,其中金属-配体配位是非极性PDMS的交联点^[21](Fig.2(b))。Zn²⁺和联吡啶之间具有动力学不稳定的配位,在环境条件下具有快速自愈合能力。另外,Fe³⁺和邻苯二酚配体之间的配位导致pH诱导的交联自愈合聚合物具有近共价弹性模量^[22](Fig.2(c))。这种方法的独特之处在于,单邻苯二酚-Fe³⁺、

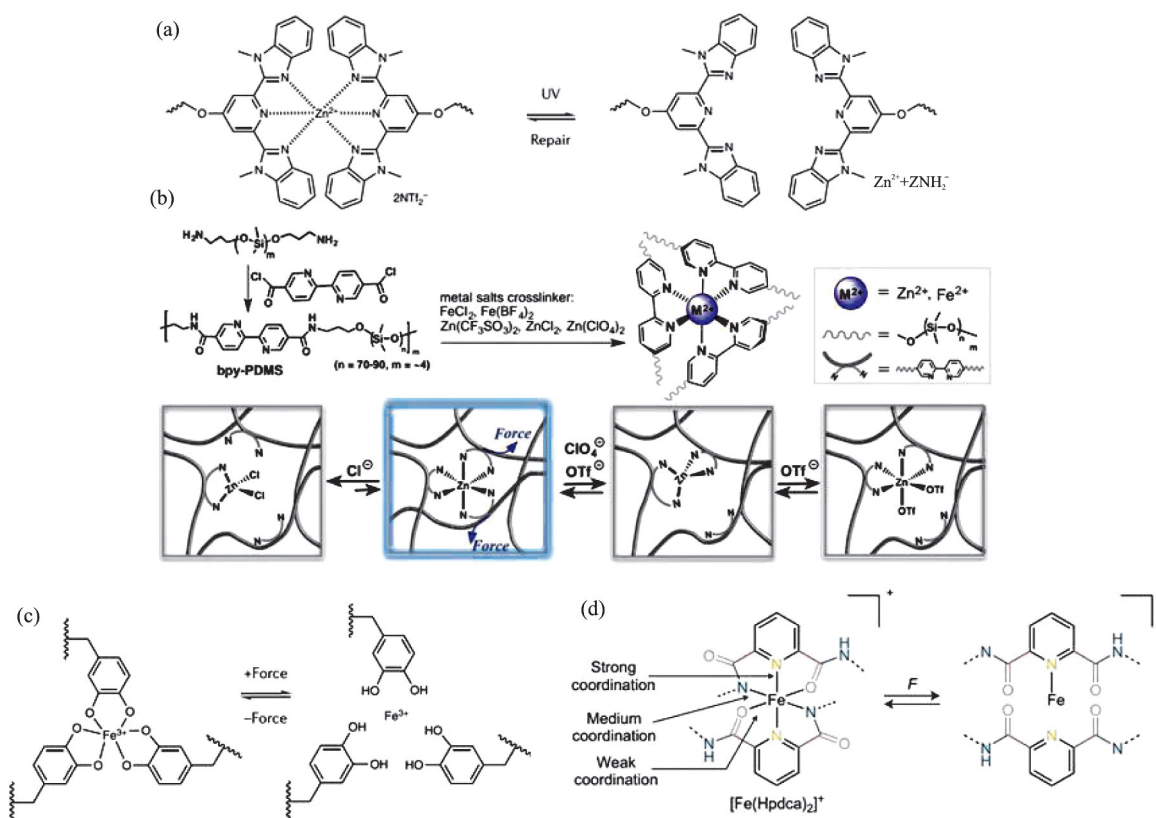


Fig. 2 Self-Repairing materials based on metal-ligand complexation

(a): complexation of Zn²⁺ and 2,6-bis(1-methylbenzimidazolyl)pyridine^[19]; (b): complexation of Zn²⁺ or Fe²⁺ with dipyrindine^[21]; (c): reversible catechol Fe³⁺ complex^[22]; (d): complexation of Fe³⁺ with 2,6-pyridinediamide^[25]

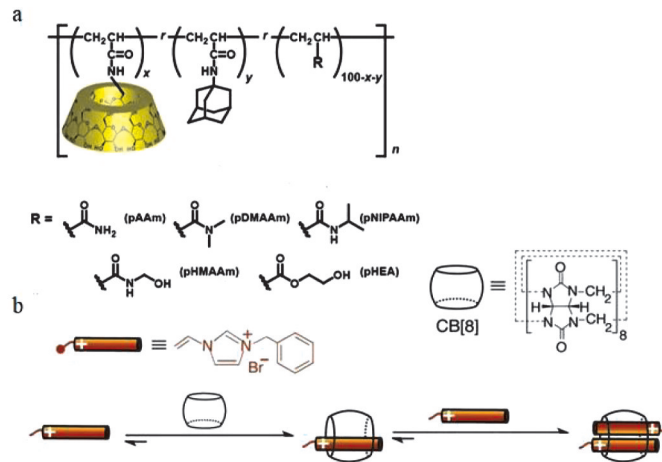


Fig. 3 Self-repairing materials based on host-guest interaction

(a): cyclodextrin and adamantane^[28]; (b): formation of ternary host - guest complexation between cucurbit[8] uril and guest molecules^[32]

双邻苯二酚- Fe^{3+} 或三邻苯二酚- Fe^{3+} 在不同的 pH 值下生成的能力,在不产生 Fe^{3+} 沉淀的条件下可以控制交联。铂-亚氨基二乙酸酯与亲水性聚(N, N-二甲基丙烯酰胺)配位以及聚(丙烯酸)(PAA)的羧酸基团与铁离子或聚电解质之间的动态离子相互作用广泛用于制备自愈合水凝胶^[23]。

受大自然中含有邻苯二酚的模拟贻贝黏合剂的生物聚合物启发,通过将支链邻苯二酚的衍生物 PEG 与 1,3-苯二硼酸络合,制备了交联的水凝胶。这种材料在碱性下具有可调节的共价键合的凝胶行为,但在中性和酸性条件下会分解成黏性液体。采用邻苯二酚对合成聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯材料进行表面改性,从而通过界面邻苯二酚部分之间的氢键引发和加速自愈合^[24]。

调整金属-配体间相互作用的强度对超分子弹性体的动态力学性能具有影响。例如,当 2,6-吡啶二甲酰胺配体与 PDMS 主链结合时,聚合物与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合^[25](Fig.2(d))会产生一种能在室温自愈的弹性材料,这种行为归因于 $\text{Fe}(\text{III})$ -N 吡啶基、 $\text{Fe}(\text{III})$ -N 酰胺基和 $\text{Fe}(\text{III})$ -O 酰胺基从强到弱的键能。较弱的键负责拉伸和自愈合时的能量耗散,而金属离子保持其在配体附近的位置,从而导致较强的相互作用和快速的键重组。

2.3 主客体作用

主客体化学作用常用于构筑水凝胶材料,如 β -环糊精中的疏水空腔可以容纳多种客体分子^[26,27]。如果材料基质同时含环糊精主体和其他客体分子,主体-客体相互识别将引发键合作用。Fig.3(a)^[28]所示的超分子聚合物具有多点分子识别位点,这些位

点是由各种水溶性聚合物主链通过 β -环糊精主体和疏水性金刚烷作为侧链的客体进行修饰而实现的。这种简单的方法可以产生一种透明、柔软而坚韧的水凝胶,该水凝胶在干湿状态下均可自愈合。基于主客体识别作用,修饰了金刚烷的透明质酸与 β -环糊精制备的超分子水凝胶能够迅速形成分子间主客体键^[29],该体系的力学性能可通过改变主客体组分的浓度和比例来调节。

另一个典型的主体分子是葫芦脲^[30-32](Fig.3(b)),它具有高的分子量和足够的物理交联的链缠结,并且可以接受 2 个客体——萘基和紫精^[30],这些相互作用在生物医学领域中具有很大潜力^[31]。在低浓度(摩尔分数 2.5%)下,动态葫芦脲^[8]介导的非共价交联可产生具有极强延展性和韧性的超分子聚合物网络,在室温下表现出显著的自愈合能力,并且该聚合物网络可以拉伸至其原始长度的 100 倍,并容纳物体自重的 2×10^3 倍^[32]。

2.4 离子相互作用

离子作用在许多生物系统中起着关键作用。例如,分子马达由化学过程提供动力,这些化学过程导致大分子链段膨胀和收缩,从而引起运动,这些过程通常归因于渗透力和熵力之间的不平衡,而这种不平衡是由静电斥力和带负电细丝之间的储能引起的。离子相互作用也影响聚合物网络,主要表现为离聚物的形成^[33];然而,只有部分离聚物能够自愈合。例如,射弹穿刺试验中,在环境条件和高温下,聚(乙烯-甲基丙烯酸)(pEMAA)和聚乙烯-g-聚(甲基丙烯酸己酯)(pEHMA)可以实现自愈合^[34](Fig.4(a))。此外,低密度聚乙烯的弹道穿刺无

法实现自愈合,而pEMAA的穿刺却可以愈合^[34]。该过程分为2个阶段,即弹丸撞击破坏了离聚体网络,损伤过程中摩擦产生的热量传递到聚合物基体周围,从而形成局部熔融状态,熔融的聚合物表面通过扩散融合形成离子聚集重排以密封穿刺,最终实现自愈合。

基于静电相互作用,带有相反电荷的大分子形成电中性的聚电解质复合物也可以实现材料的愈合。通过多胺与含磷酸盐的多价阴离子聚电解质络合,可以制备自愈合刚性凝胶^[35](Fig.4(b))。由聚丙烯酸(PAA)/聚(烯丙胺盐酸盐)(PAH)和NaCl合成的聚电解质复合物也表现出自愈合能力,其愈合效率随NaCl浓度的增加而增加^[36](Fig.4(c))。

尽管离子键比共价键更难断裂,但可以通过引入强静电相互作用(如加入水、强极性盐或溶剂)来

破坏离子键。因此,加水、盐或极性溶剂会影响自愈合。在有水存在的情况下,聚电解质多层组件在受到机械损坏时也会表现出自愈合能力,如聚两性电解质自愈合水凝胶(90%的治愈效率)和更坚韧的水凝胶(0.2 MPa断裂应力)^[37](Fig.4(d)),在此系统中,高密度的弱键可促进键重组,增强跨界面间接触,从而提高自愈合效率。在愈合系统中,当被钙离子触发时,用阿仑膦酸盐官能化的星形PEG链形成可逆的交联网络,使用PAA的羧基和三价铁离子之间的动态离子相互作用,可以获得机械力强的导电自愈合水凝胶。此外,基于离子-偶极相互作用,可以形成可伸缩、透明的自愈合离子导体^[38](Fig.4(e))。在这些系统中,极性聚合物网络通常由聚(偏氟乙烯-共六氟丙烯)(PVDF-co-HFP)组成,该共聚物包含2个结构单元,即VDF(结晶且极性较

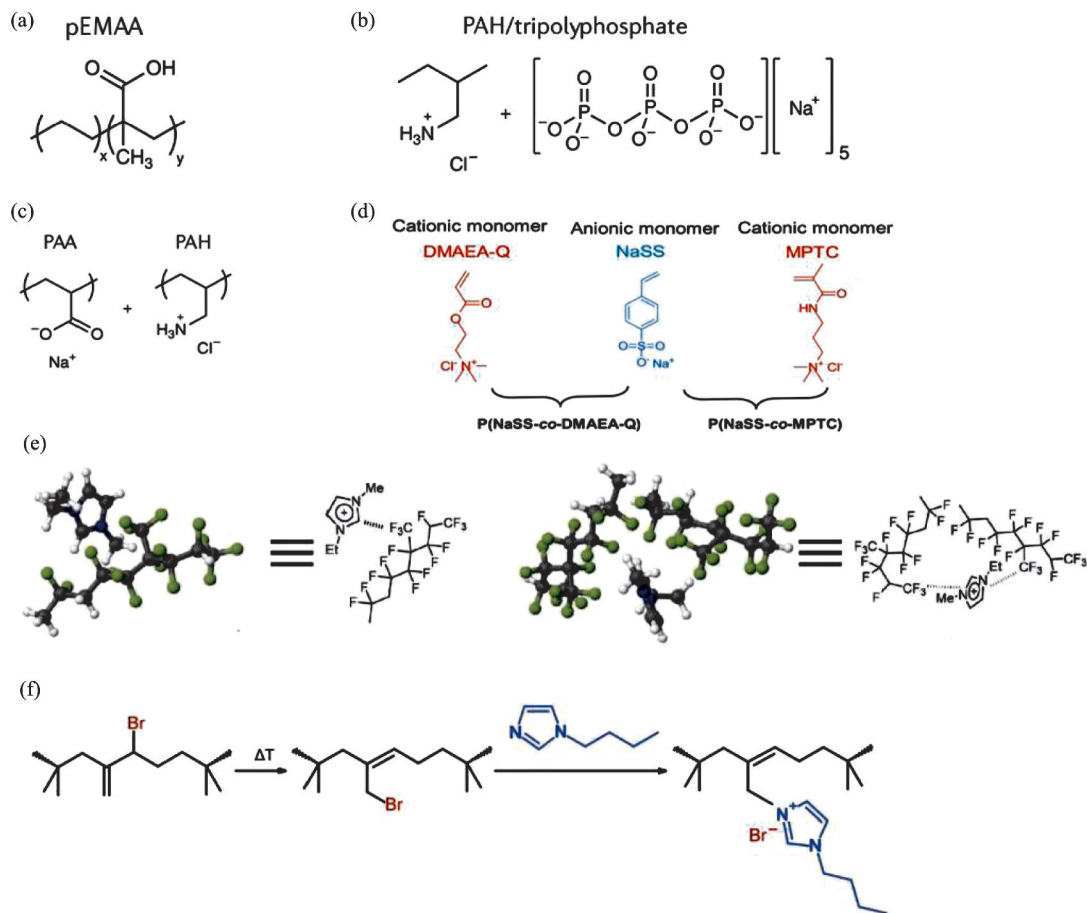


Fig.4 (a)An early example of a self-healing ionomer^[34]; (b)polyelectrolyte complexes with phosphate anions^[35]; (c)polyelectrolyte complexes can be formed by ultracentrifugation with NaCl^[36]; (d)chemical structures of anionic monomer sodium 4-styrenesulfonate(NaSS), cationic monomers acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride(DMAEA-Q) and [3-(methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride (MPTC)^[37]; (e)ionic conductor fabrication using ion - dipole interactions between poly-(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-co-HFP) and 1-ethyl-3-methylimidazolium^[38]; (f)reversible ionic transformation between the bromine functionalities of bromobutyl rubber and ionic imidazolium bromide groups results in self-healing rubber material^[39]

小)和HFP(无定形且高极性),在室温无需外部刺激即可实现自愈合。

自愈合聚合物走向商品化的过程中,离子相互作用在商品橡胶的优化和改性中起重要作用。市场上流行的廉价丁基橡胶可以在不添加传统固化剂或硫化剂的情况下,通过离子改性得到自愈合产品。例如,溴丁基橡胶(通常为硫化)的力学性能可以通过将其溴官能团转化为离子咪唑溴化基团来改善^[39](Fig.4(f)),从而产生表现出物理交联的可逆离子缔合物。总之,聚合物中的离子相互作用可为开发自愈合商品材料提供独特的机会和结构基础。

2.5 $\pi-\pi$ 相互作用

$\pi-\pi$ 相互作用通常被视为配位化学的延伸,这些相互作用由 π 轨道促进,而 π 轨道主要依赖于化学结构和立体化学。在许多关于肽的生物学研究、蛋白质中芳香族侧基的相互作用以及核酸或DNA的生物学研究中,都充分证明了 $\pi-\pi$ 相互作用的重要性。联合使用 $\pi-\pi$,金属配位化学或氢键等动态超分子相互作用,已经开发了多种自愈合弹性体,例如,将环金属化铂(II)络合物与PDMS主链之间的Pt···Pt和 $\pi-\pi$ 相互作用结合起来,可以实现聚合物的高延展性和自愈合^[40]。含有纳米金属颗粒的复合材料也被普遍应用,例如,茈萘官能化的聚酰胺(π -电

子供体)、聚二酰亚胺(π -电子受体)和茈萘官能化的金纳米粒子的混合物可以在官能化的金纳米粒子和聚合物基质之间产生热诱导的 $\pi-\pi$ 堆积相互作用,从而构筑自愈合系统。 $\pi-\pi$ 和氢键2种相互作用配合可产生热触发、自修复的镊子形结构,包括双茈萘端基和萘二酰亚胺链,以及萘二酰亚胺端基和单茈萘基的非镊子组合,将离子部分整合到相同的 $\pi-\pi$ 堆叠系统中为设计导电自愈合聚合物提供技术支持。

不管聚合物自愈合过程中涉及哪些化学反应,主要挑战是网络在受到机械损坏时能否重新排列。除少数研究外(例如一些异构网络^[41]),最近的研究主要集中在低 T_g 聚合物上。困难的是,在较高 T_g 聚合物中实现材料的自愈合,其中有限的自由体积降低了大分子链的节段迁移率,并且不利于扩散。因此,局部低 T_g 和高 T_g 组分的存在对于实现功能材料的自愈合是十分必要的。

2.6 类玻璃高分子

类玻璃高分子是一类相对较新的合成材料,类似于生物系统中的酶解交联剂,其主要特征是可交换的动态共价键,裂解后可以重排^[42],这种交换可以由热刺激、化学刺激或其他刺激触发,且硬度和可塑性是可调节的,可以在不改变材料交联密度的情

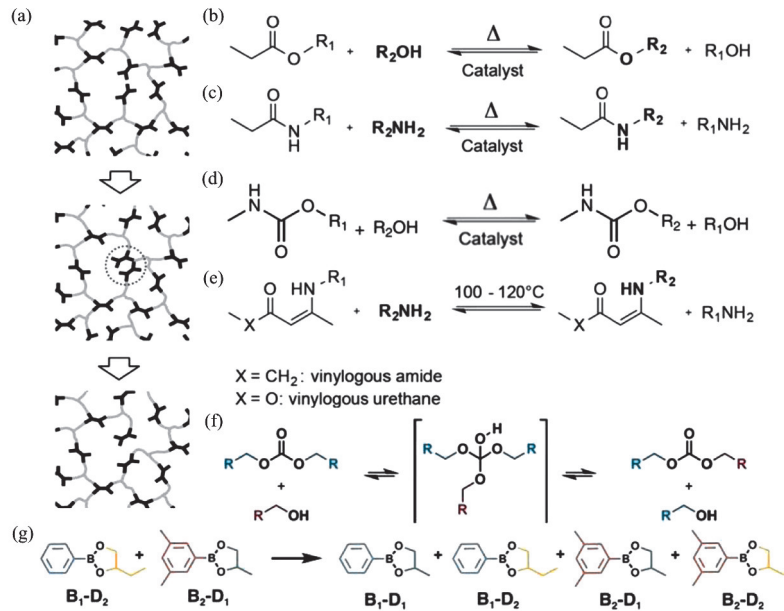


Fig. 5 (a) General concept of topological rearrangements through exchange reactions in vitrimers^[43]; (b) transesterification of hydroxy-ester networks^[42]; (c) transamidation exchange reactions in polyhydroxyurethane networks^[42]; (d) transcarbamoylation reactions leading to polyhydroxyurethanes^[45]; (e) transamination of vinylogous amides or urethanes^[42]; (f) transcarbonation reactions leading to polycarbonates^[46]; (g) dioxaborolane metathesis reactions^[47]

况下由热引发的交换反应来改变高分子网络的拓扑结构^[43](Fig.5(a))。在高温时,它们流动并表现得像黏弹性液体,但是,在低温时,缓慢的交换反应会导致类似热固性的性质,这种网络重排赋予了较高的机械可回收性和热愈合能力,及快速应力松弛能力,这是传统交联热固性聚合物所没有的。这些网络还表现出形状记忆特性,通过引入可交换化学键,通过动态交联,自动排列成复杂的形状。环氧基类玻璃高分子的独特性能是可以通过调节酯交换反应速率来控制其 T_g ^[42,44](Fig.5(b)),酯交换的一种替代方法是无催化剂的酰胺交换反应,由于酰胺基团在热力学上比酯基稳定,因此所得的类玻璃高分子网络不易被水解^[42](Fig.5(c))。

另一类吸引人的类玻璃高分子是基于双(环碳酸酯)的,它可以与三胺或羟基反应^[45](Fig.5(d))。使用转氨反应^[42](Fig.5(e)),乙酰乙酸酯和胺类化合物之间的缩合反应生成乙烯基聚氨酯网络。双乙酰乙酸单体可由现成的二醇单体制备,并将其与市售多胺单体结合,可以调节聚(乙烯基聚氨酯)聚合物的力学性能。双(环碳酸酯)与二醇的反应^[46](Fig.5(f))也可以构筑类玻璃高分子体系。然而,此类系统的缺点在于它们需要催化剂。相比之下,在没有催化剂的情况下形成聚羟基聚氨酯类玻璃高分子^[45],正如通过二氧苯甲酸酯的复分解反应形成的类玻璃高分子^[47](Fig.5(g))。

类玻璃高分子既可以被引入到其他聚合物网络中,也可以通过添加添加剂来改善其性能。例如,基于类玻璃高分子的液晶弹性体由于特殊排列而表现出可加工性,因此可以构建具有复杂3D结构的制动器^[48]。将低聚苯胺引入类玻璃高分子网络中得到共价交联的材料,这种材料可以响应热、光、pH、电压、金属离子和氧化还原化学物质^[49],并且具有形状记忆、自愈合、可循环性、电致变色和金属离子吸附等性能。更有趣的是,镶嵌在普通玻璃体中的CNTs能够远程触发局部酯交换反应,还能在交联液晶弹性体中诱导快速交换反应,从而在短时间内对排列和制造动态3D结构进行空间控制。

类玻璃高分子系统设计的主要挑战是设计具有高耐热性的自愈合聚合物。这些材料通常表现出高 T_g 。但是,在设计类玻璃化聚合物时,应考虑2个过渡: T_g (玻璃态至橡胶态)和拓扑冻结转变(T_v)(黏弹性固体至黏弹性液体),两者均受交联密度、单体刚性、交换反应动力学和可交换键的浓度控制^[50]。2种过渡的存在为利用交换反应概念开发可自愈合

聚合物提供了机会。可以设想,如果局部损伤产生足够的热量以达到 T_v ,触发了交换反应,并且局部损伤产生足够的节段链移动,那么高 T_g 聚合物可能会发生自愈合,例如伤口闭合。

3 结语与展望

超分子化学的理论和正在发挥着越来越重要的作用,该学科的研究也在紧密地与各化学分支相结合。本文概述了用于产生自修复效应的不同超分子相互作用,并对超分子动态化学的应用领域进行了总结和展望。在目前的研究中,不断改进的聚合反应能力为人们提供了获得新的、结构可控、自修复基团精确排布的高分子的新途径。在现有商品化聚合物中修饰自修复基团的新策略进一步扩展了制备方法。控制相对分子质量和分子量分布、分子结构、官能团位置和精确的共聚物组成将产生具有新性能的自修复高分子。然而,自修复高分子的技术成功将取决于商品化(共)聚合物如何通过精确可控和价格合理的聚合过程,经济高效地转化为自修复高分子,以及如何将结构理解转化为特定功能和应用。有理由相信,随着人们对自修复高分子研究的不断深入,让自修复高分子所制造的自修复网络具有和生命体一样的新陈代谢等特征终会实现。

参考文献:

- [1] Webber M J, Appel E A, Meijer E W, *et al.* Supramolecular biomaterials [J]. *Nature Materials*, 2016, 15: 13-26.
- [2] Pedersen C J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89: 7017-7036.
- [3] Fyfe M, Stoddart J F. Synthetic supramolecular chemistry [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1997, 30: 393-401.
- [4] Herbst F, Seiffert S, Binder W H. Dynamic supramolecular poly(isobutylene)s for self-healing materials [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3: 3084-3092.
- [5] Sijbesma R P. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding [J]. *Science*, 1998, 29: 1601-1604.
- [6] Hirschberg J, Beijer F H, Aert H V, *et al.* Supramolecular polymers from linear telechelic siloxanes with quadruple-hydrogen-bonded units [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 2696-2705.
- [7] Yanagisawa Y, Nan Y, Okuro K, *et al.* Mechanically robust, readily repairable polymers via tailored noncovalent cross-linking [J]. *Science*, 2018, 359: 72-76.

- [8] Wu Q, Wei J, Xu B, *et al.* A robust, highly stretchable supramolecular polymer conductive hydrogel with self-healability and thermo-processability [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41566.
- [9] Li C, Chen P, Shao Y, *et al.* A writable polypeptide - DNA hydrogel with rationally designed multi - modification sites[J]. *Small*, 2015, 11: 1138-1143.
- [10] Neal J A, Mozhdehi D, Guan Z. Enhancing mechanical performance of a covalent self-healing material by sacrificial noncovalent bonds [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 4846-4850.
- [11] Kang J, Son D, Wang G J N, *et al.* Tough and water - insensitive self - healing elastomer for robust electronic skin [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1706846.
- [12] Feldman K E, Kade M J, de Greef T F A, *et al.* Polymers with multiple hydrogen- bonded end groups and their blends[J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 4694-4700.
- [13] Cordier P, Tournilhac F, Soulié-Ziakovic C, *et al.* Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. *Nature*, 2008, 451: 977-980.
- [14] Phadke A, Chao Z, Arman B, *et al.* Rapid self-healing hydrogels [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109:4383-4388.
- [15] Jeon I, Cui J, Illeperuma W, *et al.* Extremely stretchable and fast self - healing hydrogels [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 4678-4683.
- [16] Willocq B, Khelifa F, Odent J, *et al.* Mechanistic insights on spontaneous moisture- driven healing of urea- based polyurethanes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 46176-46182.
- [17] Heller M, Schubert U S. Polystyrene with pendant mixed functional ruthenium(II)- terpyridine complexes [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 23: 411-415.
- [18] Bode S, Zedler L, Schacher F H, *et al.* Self-healing polymer coatings based on crosslinked metallosupramolecular copolymers [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 1634-1638.
- [19] Burnworth M, Tang L, Kumpfer J R, *et al.* Optically healable supramolecular polymers[J]. *Nature*, 2011, 472: 334-337.
- [20] Wang Z, Urban M W. Facile UV- healable polyethylenimine-copper (C₂H₅N- Cu) supramolecular polymer networks [J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4: 4897-4901
- [21] Rao Y L, Chortos A, Pfattner R, *et al.* Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross- linked through metal- ligand coordination [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 6020-6027.
- [22] Ceylan H, Urel M, Erkal T S, *et al.* Mussel inspired dynamic cross- linking of self- healing peptide nanofiber network[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 2081-2090.
- [23] Liu S, Oderinde O, Hussain I, *et al.* Dual ionic cross-linked double network hydrogel with self- healing, conductive, and force sensitive properties[J]. *Polymer*, 2018, 144: 111-120.
- [24] Ahn B K, Dong W L, Israelachvili J N, *et al.* Surface-initiated self- healing of polymers in aqueous media [J]. *Nature Materials*, 2014, 13: 867-872.
- [25] Li C H, Wang C, Keplinger C, *et al.* A highly stretchable autonomous self-healing elastomer [J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8: 618-624.
- [26] 王伟钢,林再富,徐莉莎,等.基于环糊精包合的超分子水凝胶骨修复材料[J].*高分子材料科学与工程*,2016, 32(8): 28-31.
- Wang W G, Lin Z F, Xu L S, *et al.* Supramolecular hydrogel bone repair materials based on cyclodextrin inclusion [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(8): 28-31.
- [27] Loebel C, Rodell C B, Chen M H, *et al.* Shear-thinning and self-healing hydrogels as injectable therapeutics and for 3D-printing [J]. *Nature Protocols*, 2017, 12: 1521-1541.
- [28] Nakahata M, Takashima Y, Harada A. Highly flexible, tough, and self - healing supramolecular polymeric materials using host - guest interaction[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37: 86-92.
- [29] Burdick J A, Prestwich G D. Hyaluronic acid hydrogels for biomedical applications [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 41-56.
- [30] Janeček E, Mckee J R, Tan C, *et al.* Hybrid supramolecular and colloidal hydrogels that bridge multiple length scales [J]. *Angewandte Chemie- international Edition*, 2015, 127: 5473-5478.
- [31] Matson J B, Stupp S I. Self-assembling peptide scaffolds for regenerative medicine [J]. *Chemical Communications*, 2011, 48: 26-33.
- [32] Liu J, Tan C S Y, Yu Z, *et al.* Tough supramolecular polymer networks with extreme stretchability and fast room - temperature self - healing [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1605325.
- [33] Eisenberg A. *Ions in polymers*[M]. Washington, DC:American Chemical Society, 1980.
- [34] Kalista S J, Ward T C. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers [J]. *Journal of The Royal Society Interface*, 2007, 4: 405-411.
- [35] Huang Y, Lawrence P G, Lapitsky Y. Self-assembly of stiff, adhesive and self-healing gels from common polyelectrolytes [J]. *Langmuir*, 2014, 30: 7771-7777.
- [36] Reisch A, Roger E, Phoeung T, *et al.* On the benefits of rubbing salt in the cut: self - healing of saloplastic PAA/PAH compact polyelectrolyte complexes[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 2547-2551.
- [37] Ihsan A B, Sun T L, Kurokawa T, *et al.* Self-healing behaviors of tough polyampholyte hydrogels[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 4245-4252.
- [38] Cao Y, Morrissey T G, Acome E, *et al.* A transparent, self - healing, highly stretchable ionic conductor[J]. *Advanced*

- Materials, 2017, 29: 1605099.
- [39] Das A, Sallat A, Böhme F, *et al.* Ionic modification turns commercial rubber into a self-healing material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 20623-20630.
- [40] Mei J F, Jia X Y, Lai J C, *et al.* A Highly stretchable and autonomous self - healing polymer based on combination of Pt \cdots Pt and π - π interactions [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37: 1667-1675.
- [41] Hentschel J, Kushner A M, Ziller J, *et al.* Self- healing supramolecular block copolymers [J]. Angewandte Chemie, 2012, 124: 10713-10717.
- [42] Denissen W, Rivero G, Nicolay R, *et al.* Vinylogous urethane vitrimers [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 2451-2457.
- [43] Aaontarnal D, Capelot M, Tournilhac F, *et al.* Silica- like malleable materials from permanent organic networks [J]. Science, 2011, 334: 965-968.
- [44] Demongeot A, Mougner S J, Okada S, *et al.* Coordination and catalysis of Zn²⁺ in epoxy- based vitrimers [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7: 4486-4493.
- [45] Fortman D J, Brutman J P, Cramer C J, *et al.* Mechanically- activated, catalyst- free polyhydroxyurethane vitrimers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137: 14019-14022.
- [46] Snyder R L, Fortman D J, Hoe G D, *et al.* Reprocessable acid- degradable polycarbonate vitrimers [J]. Macromolecules, 2018, 51: 389-397.
- [47] Röttger M, Domenech T, van der Weegen R, *et al.* High- performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis[J]. Science, 2017, 356: 62-65.
- [48] Chen Q, Li Y, Yang Y, *et al.* Durable liquid-crystalline vitrimer actuators [J]. Chemical Science, 2019, 10: 3025-3030.
- [49] Chen Q, Yu X, Pei Z, *et al.* Multi-stimuli responsive and multi- functional oligoaniline- modified vitrimers [J]. Chemical Science, 2017, 8: 724-733.
- [50] Denissen W, Winne J M, Prez F. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity [J]. Chemical Science, 2016, 7: 30-38.

Progress in Research of Construction of Self-Healing Materials by Supramolecular Dynamic Chemical Interaction

Xia Xu¹, Xuchao Zhang¹, Xiaoling Wang¹, Sheng Zhang², Kun Guo¹

(1.College of Pharmacy, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;2. Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: Supramolecular chemistry is a kind of non-covalent bonding, which mainly represents hydrogen bonding, metal-ligand, guest-host interaction, etc. Although these interactions are relatively weak compared with covalent bonding, a large number of supramolecular interactions can form a dynamic system with high mechanical strength. Many biological assemblies are connected by non-covalent bonding, which have attracted the research interest of many scholars. In this review, the concept and history of supramolecular dynamic chemistry were summarized, and on this basis, the different supramolecular interactions of materials were expounded thoroughly, that is, based on hydrogen bond, metal ligand, ion, host-guest and π - π interaction. The construction of self-healing materials based on dynamic supramolecular chemistry provides a theoretical basis and scientific value for the design and preparation of intelligent materials.

Keywords: supramolecular interactions; self-healing; non-covalent bonding