

· 研究论文 ·

范德华力驱动的侧链缠结刷状聚合物自修复材料

徐彬彬 朱昊 王宇晴 陶鑫峰* 林绍梁*

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘要 受人体内疏松结缔组织的自修复过程及其支化结构的启发,设计合成了具有典型支化结构的刷状聚合物,其薄膜可以不依靠特殊的价键作用实现室温下智能且有效的自修复过程.首先以含2-巯基溴基团的丙烯酸酯功能性单体为基础,利用可逆加成断裂链转移聚合合成了大分子引发剂,结合原子转移自由基聚合制备了主链一侧连接甲基,另一侧接枝聚丙烯酸乙酯/丁酯侧链的2类刷状聚合物.研究了这2类刷状聚合物薄膜在室温下以及酸性、中性、碱性条件下的自修复行为,证明了刷状聚合物薄膜具有良好的自修复功能、耐酸碱的稳定性及弹性特征.最后结合计算机模拟探索了刷状聚合物的仿生自修复机制,主要源于侧链间的范德华相互作用和链互锁作用.本研究无需常规自修复材料对特殊价键作用的依赖,仅依靠聚合物的拓扑结构和范德华力即可实现其室温下的高效自修复过程,为设计结构简单的自修复智能高分子材料提供了新思路.

关键词 刷状聚合物; 范德华作用; 自修复; 仿生结构; 链缠结

引用: 徐彬彬, 朱昊, 王宇晴, 陶鑫峰, 林绍梁. 范德华力驱动的侧链缠结刷状聚合物自修复材料. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26072.

Citation: Xu, B. B.; Zhu, H.; Wang, Y. Q.; Tao, X. F.; Lin, S. L. van der Waals force-driven self-healing materials based on side-chain entangled molecular brushes. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26072.

在自然界中,动物皮肤受损伤后,在细胞和生物分子的协同作用下,可以实现伤痕的自修复^[1].例如,普遍存在于皮下组织和肌肉组织等人体部位的疏松结缔组织(LCT),具有独特的微观结构,表现为由支化的网状纤维、缠绕的线状胶原纤维和轻度交联的弹性纤维相互作用形成的三维网络^[2].这种微观结构可以起到巩固器官间的连接和增强组织间的粘附性的作用.此外,受益于这种支化的结构,LCT不仅具备优异的柔韧性,而且还可以快速运输物质,促进受损组织的高效愈合^[3-5].另一方面,受到机械损伤后高分子材料的结构和功能会受到破坏,使用寿命会降

低,这会造成大量的环境污染和资源浪费^[6],因此设计合成具有自主修复能力的智能高分子材料具有十分重要的意义.受精妙的生物系统的启发,高分子科学家们开发了一系列具有链间和链内相互作用的聚合物材料,赋予了智能高分子材料自修复性能,有效提升了材料的使用寿命^[7],并广泛应用于电化学、光学、生物医药和工程材料等领域^[8-11].

与LCT中支化的网状纤维的结构特点类似,刷状聚合物是由聚合物侧链连接到另一聚合物主链上而形成的支化聚合物,其兼具主链和侧链的特性,并具有独特的分子聚集状态和功能特

仿生与智能高分子专题; 2026-03-10收稿, 2026-03-27录用,

网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52273008, 52473005)和上海市青年科技启明星计划(基金号 23QA1402500).

* 通信联系人, E-mail: taoxinfeng@ecust.edu.cn; slin@ecust.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26072; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7596

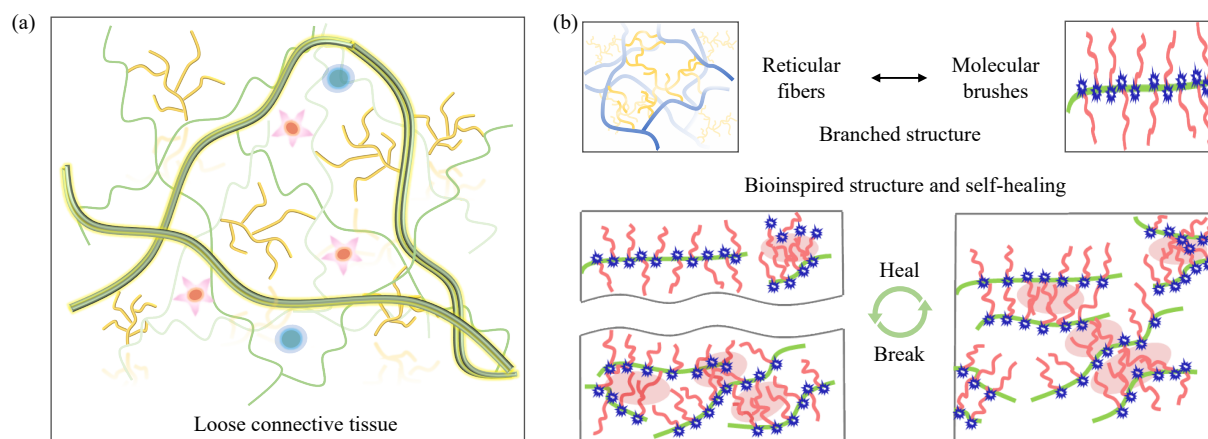
性^[12]. 伴随着活性可控自由基聚合技术和点击化学等合成方法的快速发展, 运用不同的合成策略并结合引发接枝、偶合接枝以及直接接枝等途径, 可以实现对刷状聚合物的主链长度、侧链密度以及链间缠结程度的精准调节^[13]. 通过组成和结构的调控可以赋予刷状聚合物多种独特的物理化学特性, 包括: 特殊的流变学和机械性能、可调节的侧链缠结、独特的微相分离状态等. 这些特性为刷状聚合物在药物输送、传感器和防污材料等领域的应用提供了支撑^[14-16]. 刷状聚合物结构的优势在于, 调整主链的聚合度可以影响聚合物的刚性, 改变侧链的接枝密度和性质可以影响刷状聚合物的微观纳米结构, 这为设计既具有微观特殊聚集状态, 又兼具宏观机械性能的高分子材料提供了独特的聚合物框架, 并为构建特殊的支化材料提供了结构单元.

由于刷状聚合物侧链密度大、位阻效应明显, 刷状聚合物表现为主链的刚性延伸和较少的侧链缠结, 整个分子呈现蠕虫状构象^[17-19], 因此刷状聚合物一般不具有自愈合性能. 一般而言, 聚合物链间的可逆共价键(二硫键、受阻胺键等)或可逆非共价键(分子间相互作用、主客体相互作用等)均可以赋予材料自修复能力^[20], 引入特殊的动态共价键和非共价键相互作用同样可以高效地构建刷状聚合物自愈合材料^[21-23]. 但是这些方式使得刷状聚合物材料的合成路线更加复杂、成本更高. 另一方面, 刷状聚合物支化的结构特点和主侧链结构易于调整的优势, 为刷状聚合物引入动态物理相互作用(范德华力、微相分离等), 进而实现材料的自修复提供了可能.

近年来, 基于动态物理相互作用(范德华力、链纠缠等)的自修复机制研究得到了快速发展, 这些基于物理机制的修复方法不依赖于特殊的动态共价键和非共价键相互作用, 具有重要研究价值^[24,25]. 其中, 聚合物侧基或侧链的规整排列为构建普适性的自修复材料提供了可能, 例如Urban等设计合成了不同链段比例的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(*n*BA)的共聚物P(MMA/*n*BA), 只有MMA和*n*BA链段比接近1:1时, 聚合物结构呈现交替聚合物的特征时, P(MMA/*n*BA)材料才具有明显的弹性特征并表现出室温下的自修复行为^[26], 甚至在水中还可以观察到自修复行为加速的过程^[27]. 分子动力学模拟

表明: 这种类似交替的共聚物链间会形成一种“钥匙-锁”的结构, 导致聚合物的内聚能密度要比其它嵌段或无规共聚物更大, 链间的范德华作用力更强, 从而对材料的自愈合过程起到了很好的推动作用. 因此, 在范德华力推动下交替排列的*n*BA和MMA单元之间的相互穿插被称为“钥匙-锁”的结构. 这类依赖于组成排布和范德华作用力的自愈合材料被称为“新一代的自愈合材料”. 另一方面, 刷状聚合物侧链间形成的“互锁”结构也可以赋予聚合物膜自修复能力^[28]. 这是由于刷状聚合物的侧链在并不是太长的情况下, 不同刷状聚合物分子的侧链之间可以互相渗透, 并可以通过侧链间的范德华力和物理链缠结来稳定聚合物膜, 这种状态被称为“侧链互锁”结构. 受到外力作用后, 互锁结构被破坏, 刷状聚合物侧链在范德华作用力的驱动下相互渗透形成新的“互锁”结构, 重新构建物理交联网络, 即可表现出聚合物膜的自修复. Hong等^[29]通过光诱导电子/能量转移可逆加成-断裂链转移(PET-RAFT)聚合中的选择性光活化策略, 合成了一种主链和侧链均含有聚甲基丙烯酸甲酯嵌段和十二烷基端基的瓶刷型刷状聚合物. 这种刷状聚合物侧链间相互渗透可以形成“互锁”的结构, 从而表现出了宏观上的自修复行为. 然而, 如何将范德华力驱动的“钥匙-锁”策略和刷状聚合物的“侧链互锁”方法相结合还面临挑战. 另一方面, 刷状聚合物薄膜的自修复过程需要在加热状态下进行, 如何实现其基于普通物理相互作用的室温下的自修复行为仍然非常困难.

基于以上背景, 受人体内疏松结缔组织的自修复过程及其支化结构的启发(示意图1), 本研究合成了含有2-巯基溴的功能性单体MA-Br, 并结合可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)制备了主链一侧连接甲基, 另一侧接枝聚丙烯酸乙酯/丁酯侧链的刷状聚合物PMA-*g*-PEA和PMA-*g*-PBA. 使用核磁共振氢谱(¹H-NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)对刷状聚合物进行了表征, 借助光学显微镜观察了刷状聚合物薄膜在空气中以及在水、酸性和碱性溶液中的自修复过程, 结合热重分析仪(TGA)、示差扫描量热分析仪(DSC)和万能拉力机分析了聚合物的热力学行为, 并表征了刷状聚合物的稳定性和弹性特征, 最后借助计算机模拟研究了刷状聚合物结



Scheme 1 Schematic illustration of (a) the structure of loose connective tissue (LCT) in human body, (b) the branched structure of reticular fibers and the self-healing behavior of branched molecular brush-based film.

构与自修复性能的关系. 本研究将范德华力驱动的“钥匙-锁”策略和刷状聚合物的“侧链互锁”方法相结合, 利用刷状聚合物侧链间的范德华相互作用及链纠缠作用, 实现了不依靠特殊价键作用的刷状聚合物自修复材料的构建, 为设计结构简单的自修复智能高分子材料提供了新思路.

1 实验部分

1.1 主要原料

2-(羟甲基)丙烯酸甲酯(90%)、中性氧化铝(75-150目)、丙烯酸正丁酯(98%)和丙烯酸乙酯(98%)购自迈瑞尔化学技术公司; 偶氮二异丁腈(AIBN)(99.8%)、2,2'-联吡啶(BPY)(98%)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)(99%)、4-氰基-4-[(十二烷基硫烷基硫羰基)硫烷基]戊酸(CDSA)(95%)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司(TCI); *N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC)(98%)、三乙胺(99.8%)、溴化亚铜(99.8%)、超干四氢呋喃(THF)购自阿达玛斯试剂有限公司; 2-溴丙酸购自上海泰坦化学试剂有限公司; 无水乙醚(98%)购自国药集团化学试剂有限公司; 二氯甲烷(DCM)(99.9%)、无水甲醇(99.8%)、乙酸乙酯(99.9%)和正己烷(99.9%)等溶剂购自三士新材料科技有限公司. 以上试剂均直接使用. AIBN经35 °C的乙醇重结晶2次后室温下真空干燥2天后使用. 丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯经中性氧化铝过滤除去稳定剂后使用.

1.2 测试方法

核磁共振氢谱(¹H-NMR)采用 AVANCE III 400型(瑞士布鲁克公司)超导核磁共振仪进行测定, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃), 内标为四甲基硅

烷(TMS), 测试温度为20 °C. 采用凝胶色谱法(GPC)(Waters 1515, Waters公司)对聚合物的分子量和分子量分布进行测定. 线性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)标样对分子量进行校正, 使用THF溶解聚合物配成1 mg·mL⁻¹的溶液, 淋洗液为THF, 流速1 mL·min⁻¹. 采用偏光显微镜(Nikon Ci-L)的透射模式对聚合物膜的表面进行观察. 采用热重分析法(TGA)(TG 209F1型, 德国耐驰公司)分析样品的热稳定性. 测试温度范围为30~600 °C, 升温速率为10 °C·min⁻¹, 测试气氛为N₂. 采用示差扫描量热分析法(DSC)(Q2000型, 美国TA公司)测试聚合物热性能, 气体氛围为N₂, 升温速率为10 °C·min⁻¹, 样品质量为10 mg, 测试温度范围为-20~100 °C. 采用万能拉力机(UTM6203, 深圳三思)测试薄膜材料力学性能, 测量均使用2 kN测力传感器以30 mm·min⁻¹的应变速率进行.

1.3 丙烯酸酯功能性单体 MA-Br 的合成

在250 mL三口烧瓶(预置磁子)上插入恒压滴液漏斗, 并将三口烧瓶保持在冰水浴下, 在氮气条件下向三口烧瓶中加入2-(羟甲基)丙烯酸甲酯(10.0 g, 0.086 mol)、2-溴丙酸(13.2 g, 0.086 mol)、DMAP(0.1 g, 0.86 mmol)和超干DCM(50 mL), 将DCC(19.6 g, 0.095 mol)用DCM(50 mL)溶解后缓慢滴加至混合物中, 在室温下反应过夜. 反应结束后过滤浓缩, 使用柱层析法提纯混合物(*V*(Hex):*V*(EA) = 50:1), 得到9.2 g浅黄色液体, 产率为89%. ¹H-NMR(CDCl₃/TMS, 400 MHz, δ): 1.84(d, 3H, CH₃-CH-), 3.79(m, 3H, CH₃O-), 4.41(q, H, -CHBr), 4.90(q, 2H, -CH₂OOC-), 5.92, 6.40(dd, 2H, CH₂=C).

1.4 大分子引发剂 P(MA-Br)的合成

在氮气条件下, 将 AIBN (2.3 mg, 0.013 mmol)、CDSA (16.2 mg, 0.040 mmol)、单体 MA-Br (1.0 g, 4.0 mmol) 和超干 THF (0.6 mL) 加入至 10 mL Schlenk 瓶(预置磁子). 多次冷冻抽通氮气后将反应瓶置于 75 °C 下反应 7 h, 反应结束后在冰甲醇中沉降离心, 干燥后得到 0.72 g 浅黄色固体大分子引发剂 PMA-Br, 产率 72.0%.

1.5 刷状聚合物的合成

以刷状聚合物 PMA₈₀-g-PEA₅ 的合成为例. 将上述大分子引发剂 P(MA-Br) (22 mg, 0.088 mmol, $n=80$)、丙烯酸乙酯(0.44 g, 4.38 mmol)、超干 THF (1 mL)、2,2'-联吡啶(BPY) (38.0 mg, 0.26 mmol) 和 CuBr (38.0 mg, 0.26 mmol) 加入到充满氮气 25 mL Schlenk 瓶中, 经多次抽通氮气后在 55 °C 下反应 12 h. 反应结束后使用中性氧化铝除去铜盐. 滤液浓缩后在冰甲醇中沉降离心, 干燥后得到 100 mg 刷状聚合物 PMA₈₀-g-PEA₅.

1.6 刷状聚合物薄膜的制备

将溶解在 THF 中的刷状聚合物倒入长 4 cm × 宽 4 cm × 深度 2 mm 的聚四氟乙烯模具凹槽内. 先将加入溶液的模具放置在通风橱内 12 h 使溶剂自然挥发, 然后放入 70 °C 烘箱内 12 h, 最后将模具放置于 75 °C 真空烘箱中以确保溶剂完全挥发.

刷状聚合物薄膜在水、酸性和碱性溶液中自修复行为为观察: 取聚合膜于载玻片上, 在室温条件下用手术刀做划痕后, 立即放置于酸性、中性以及碱性溶液中, 经过一段时间后使用镊子将刷状聚合物薄膜拿出, 用滤纸吸干表面水分后使用光学显微镜观察其自修复行为.

1.7 刷状聚合物薄膜自修复行为的计算机模拟

在模拟过程中, 珠子之间的非键势 U_{ij} 由标准 Lennard-Jones (LJ) 式给出^[30-32]:

$$U_{ij} = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \geq r_c \\ 0, & r_{ij} < r_c \end{cases} \quad (1)$$

式中 $r_{ij} = |r_i - r_j|$, r_i 和 r_j 分别是第 i 个和第 j 个珠子的位置. r_c 是截断半径, ϵ_{ij} 第 i 个和第 j 个珠子的相互作用参数.

聚合物体系, 通常使用简谐弹簧力 U_{bond} 来描述键合珠子之间的相互作用力, 形式通常为:

$$U_{\text{bond}}(r_{ij}) = \frac{k_b}{2} (r_{ij} - r_{\text{eq}})^2 \quad (2)$$

式中, k_b 是弹簧常数, r_{eq} 是平衡键长. 在本研究中, 主链和侧链的弹簧常数 k_b 分别设置为 15 和 10, 以更好地与实验相对应. 平衡键长 $r_{\text{eq}} = 1.0\sigma$, 其中 σ 是长度单位, ϵ 是能量单位.

在模拟中, 对于相同的珠子, LJ 作用势的截止距离设为 $r_{\text{c,AA}} = r_{\text{c,BB}} = r_{\text{c,CC}} = 2.5\sigma$ 来描述其吸引相互作用. 对于不同的珠子, 截止距离设为 $r_{\text{c,AB}} = r_{\text{c,AC}} = r_{\text{c,BC}} = 2^{1/6}\sigma$ 来描述其排斥相互作用. 此外, 将 ϵ_{ij} 均设置为 1.0. 首先, 将 100 条聚合物链放置在尺寸为 $L = 100\sigma$ 的立方盒中. 采用 NVT 系综, 温度设置为 1.0, 运行 1.0×10^5 个时间步长对体系进行松弛, 积分时间步长 $\Delta t = 0.002\tau$, 其中, $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$ 为时间单位. 随后, 采用 NPT 系综, 系统温度和压力均设置为 1.0, 并运行至少 2.0×10^7 个时间步长以达到平衡. 所有粗粒化模拟均使用 LAMMPS 软件模拟进行^[33], 分子结构图使用 VMD (v.1.9.3) 程序绘制^[34].

2 结果与讨论

2.1 侧链规整排列的刷状聚合物的合成与表征

如图 1(a) 所示, 利用羟基修饰的丙烯酸甲酯与 2-溴丙酸的酯化反应, 合成了功能性单体 MA-Br. 功能性单体 MA-Br 中引入的 2-羰基溴基团可以作为 ATRP 反应的活性位点, 通过控制聚合反应的条件, 获得不同侧链结构和长度的刷状聚合物. 这为后续刷状聚合物的构建提供了基础. 利用核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 对功能单体 MA-Br 的结构进行了表征. ¹H-NMR 谱图中(电子支持信息图 S1(a)), $\delta=4.90$ 处四重峰对应与溴相连接的次甲基的核磁峰, $\delta=1.84$ 处双峰对应与次甲基相连的甲基峰, $\delta=3.79$ 处的单峰是与酯基相连接的甲基核磁峰, $\delta=4.45$ 处四重峰是与酯基相连的亚甲基的吸收峰, $\delta=5.92$ 和 6.40 处分别是单体双键的 2 个吸收峰. 这些峰的存在证明了丙烯酸酯单体 MA-Br 上成功引入了 2-羰基溴基团.

由于反应条件相对温和、操控简便、对官能团容忍性好、单体适用范围广, RAFT 聚合被广泛应用于各种丙烯酸酯单体均聚中^[35]. 如图 1(a) 的合成路线所示, 使用 RAFT 聚合对合成的功能性单体 MA-Br 进行了聚合, 在 THF 中以 AIBN 作为聚合的引发剂, CDSA 作为链转移剂, 合成了大分子引发剂 P(MA-Br). ¹H-NMR 谱图中(电子支持信息图 S1(b)), Me-Br 单体在 $\delta=5.92$ 和 6.40

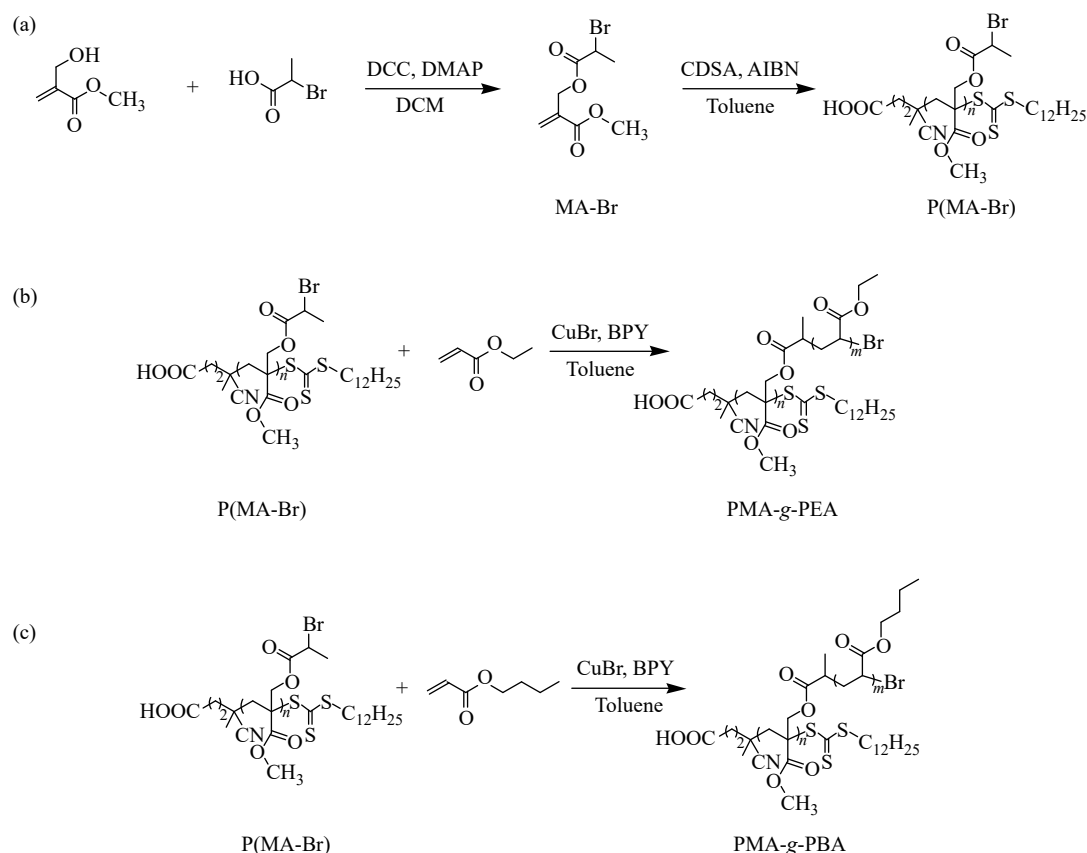


Fig. 1 Synthetic routes to (a) macroinitiator P(MA-Br) and molecular brushes, (b) PMA-g-PEA, and (c) PMA-g-PBA.

处双键吸收峰的消失，次甲基和甲基的峰仍然存在， $\delta=4.03$ 和 2.00 处聚合物吸收峰的出现，证明了聚合物P(MA-Br)的成功合成。利用RAFT引发剂CDSA上亚甲基($\delta=2.5$)和聚合物重复单元上甲基($\delta=3.7$)的核磁积分面积比例计算得到了聚合物的聚合度为80。P(MA-Br)的GPC曲线呈现较窄的单峰($2.30 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D=1.22$ ，电子支持信息图S3)。

在刷状聚合物的合成过程中，需要接枝的丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯单体的自由基聚合的活性相对较高，在接枝聚合过程中容易发生暴聚，因此使用活性相对较低的配体2,2'-联吡啶(BPY)，并将反应温度控制在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在CuBr、BPY和甲苯的体系中，引发丙烯酸酯单体的ATRP接枝反应，合成了刷状聚合物PMA-g-PEA和PMA-g-PBA(图1(b)和1(c))。由于后续需要利用刷状聚合物的侧链间相互缠结作用，因此所设计的侧链长度均较短。利用 $^1\text{H-NMR}$ 对刷状聚合物PMA-g-PEA和PMA-g-PBA的结构进行了表征(图2)。以接枝5个聚丙烯酸乙酯重复单元的刷状聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图为例(图2(a))分析： $\delta=4.49$

处大分子引发剂中与Br相连接的次甲基峰接近消失，与酯基相连的甲基峰和亚甲基峰也仍然存在。另外， $\delta=4.01$ 处亚甲基的包峰对应新接入聚丙烯酸乙酯烷基链上与酯基相连的亚甲基以及与主链相连接的亚甲基核磁峰， $\delta=3.55$ 处对应聚合物另一侧甲基的核磁峰。以类似的接枝步骤，合成了分别接枝5个和10个聚丙烯酸乙酯侧链重复单元的刷状聚合物PMA₈₀-g-PEA₅($8.70 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D=1.24$)和PMA₈₀-g-PEA₁₀($1.26 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D=1.25$)，以及接枝5个和10个聚丙烯酸丁酯侧链重复单元的PMA₈₀-g-PBA₅($9.10 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D=1.27$)和PMA₈₀-g-PBA₁₀($1.48 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D=1.25$) (电子支持信息图S2和图S3)。相比大分子引发剂，刷状聚合物分子量的显著提高同样证明了刷状聚合物的成功合成。

2.2 刷状聚合物薄膜的自修复行为研究

刷状聚合物PMA-g-PEA和PMA-g-PBA具有密集的侧链，且侧链长度相对较短，因此侧链之间可以相互渗透形成纠缠互锁结构，这种物理相互作用可以推动刷状聚合物薄膜实现划痕的自修复。此外，侧链间甲基和乙基、丁基之间的

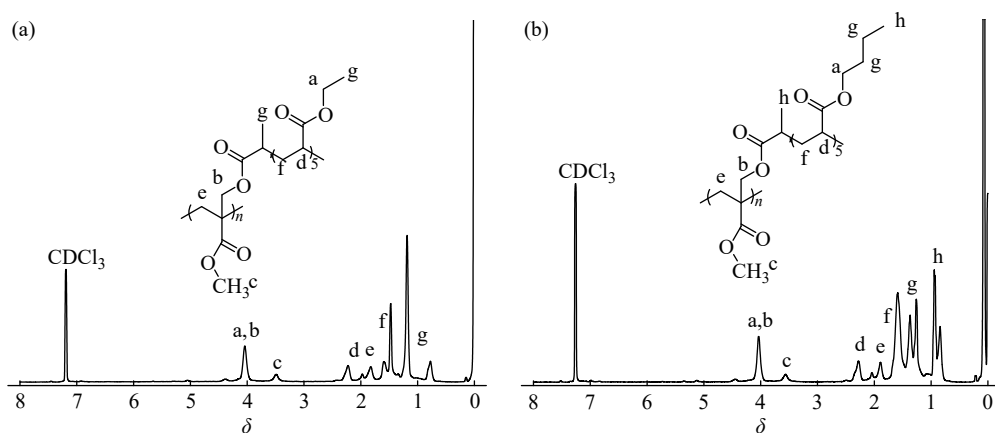


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_5$ and (b) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ in CDCl_3 .

“钥匙-锁”结构，在范德华力推动下同样可以促进薄膜的自修复过程^[26]。详细探究了上述合成的4种刷状聚合物薄膜的自修复行为，图3展示了刷状聚合物 PMA-g-PEA 和 PMA-g-PBA 薄膜在室温下的自修复过程。室温下使用手术刀在聚合物薄膜上做横竖两条划痕后观察划痕的变化。如

图3(a)所示， $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_5$ 薄膜在16 h时划痕有较大程度的恢复，32 h能够完全实现自修复。而 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_{10}$ 薄膜的划痕在12 h时就已经基本完全修复(图3(b))，这是因为聚丙烯酸酯侧链长度的增加使得聚合物链间的纠缠互锁结构更加紧密，分子间作用力更强，更有利于自修复过程

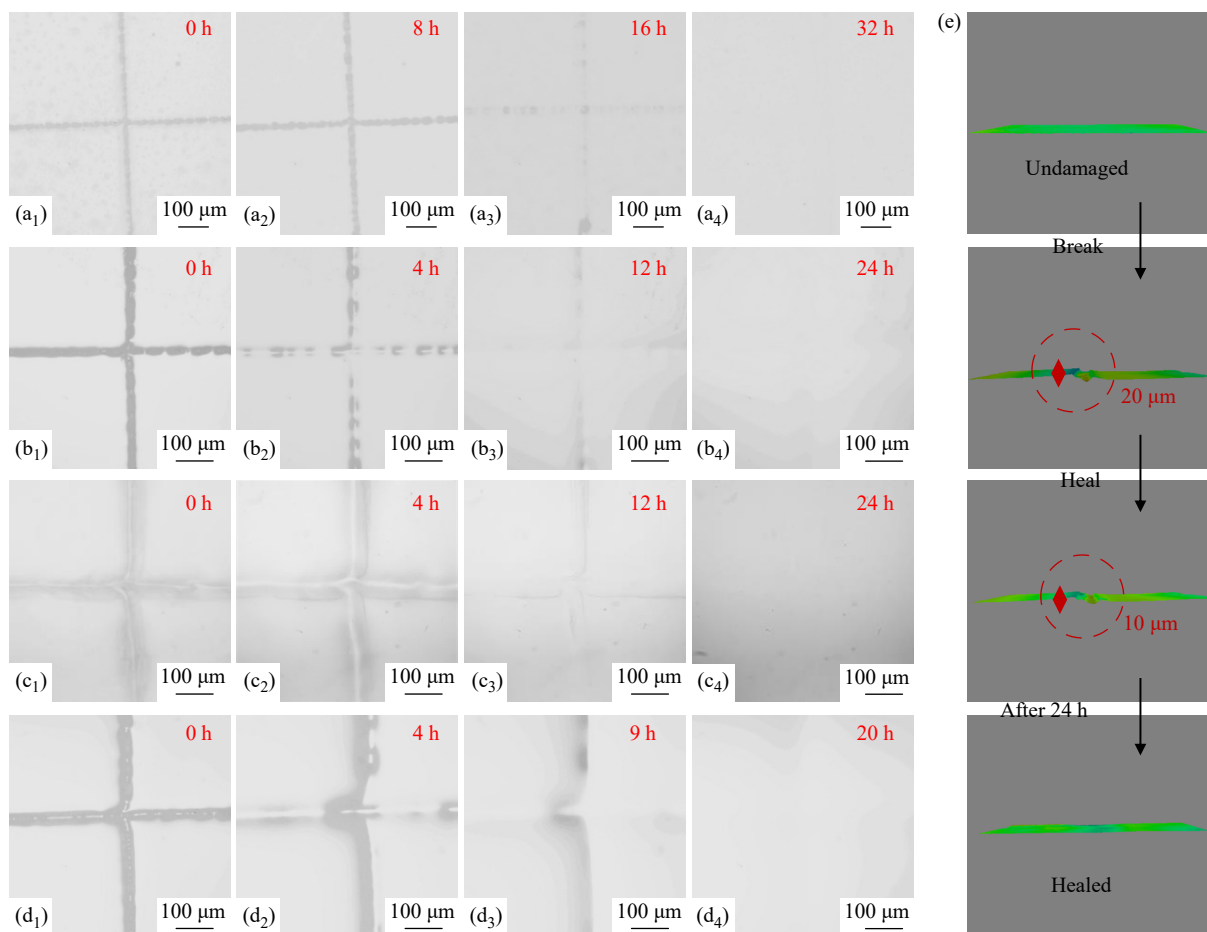


Fig. 3 Self-healing images of polymer films: (a₁-a₄) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_5$, (b₁-b₄) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_{10}$, (c₁-c₄) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$, (d₁-d₄) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_{10}$; (e) 3D images of the self-healing behaviors of the $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ film.

的进行. 由图 3(c)和 3(d)可知, 相对于 PMA-g-PEA 薄膜, PMA-g-PBA 薄膜具有更高的修复效率, 其原因是由于: 丁基链段较乙基链段具有更好的柔性, 含有聚丙烯酸丁酯侧链的刷状聚合物链段在室温下运动能力更强, 在受到破坏后更容易在分子间作用力的推动下实现自修复. 此外, PMA-g-PBA 侧链所形成“钥匙-锁”结构的范德华力的推动作用也相对更强.

使用激光共聚焦显微镜的 3D 成像模式追踪了聚合物 PMA₈₀-g-PBA₅ 薄膜划痕深度的恢复过程. 如图 3(e)所示, 聚合物薄膜初始的划痕深度在 20 μm 左右, 经过一段时间后划痕深度可以恢复到 10 μm . 在 24 h 后观察划痕, 发现薄膜基本恢复至初始状态. 这再次证明了刷状聚合物具有室温下的自修复的能力. 刷状聚合物膜自修复的机理如示意图 1(b)所示, 刷状聚合物侧链间的互锁可以形成一个动态网络, 结合范德华相互作用, 赋予了材料优异的自修复性能. 在材料受损后, 刷状聚合物分子的迁移性使得相邻的侧链重新相互渗透, 形成新的纠缠互锁结构, 从而

实现了自修复效果. 这种侧链间的互锁结构本质上是普遍存在的聚合物链的纠缠和范德华作用力, 因此其对外部环境不敏感, 具有非常好的环境适应性.

刷状聚合物薄膜在水、酸性以及碱性溶液中也表现出很好的自修复行为. 选取空气条件下修复能力相对较弱的刷状聚合物 PMA₈₀-g-PEA₅ 薄膜为例, 探究了其在水、酸性和碱性条件下的自修复过程. 相较于室温空气条件下, 中性水溶液中聚合物膜在 5 h 时基本实现了划痕的修复, 修复速度明显增加(图 4(a)). 将具有划痕的聚合物膜放到酸性(图 4(b))和碱性(图 4(c))溶液中, 聚合物膜可以在 4 h 左右基本实现划痕自修复, 同样具有较高的修复效率. 刷状聚合物薄膜在不同 pH 溶液中的自修复行为, 进一步说明了动态侧链互锁结构形成的相互作用具有较为突出的化学环境不敏感性, 而自修复速度的加快可能归因于溶液中分子间作用力使得侧链间的构象更加紧凑, 聚合物链间的相互作用更强^[27].

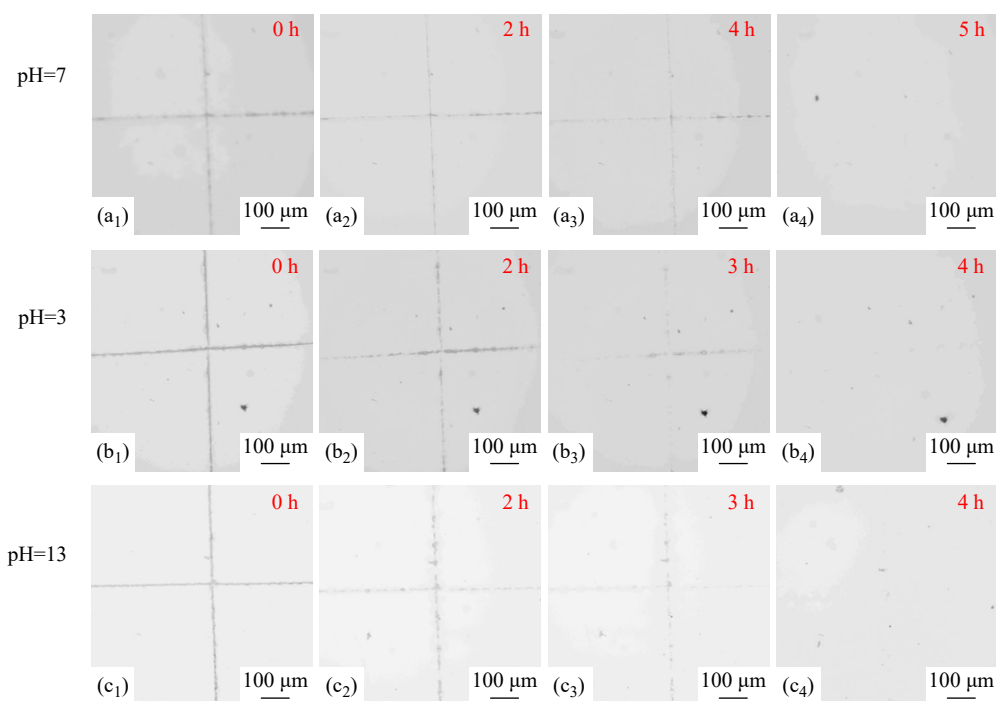


Fig. 4 Self-healing images of the PMA₈₀-g-PEA₅ film under (a₁-a₄) neutral, (b₁-b₄) acidic, and (c₁-c₄) alkaline conditions.

2.3 刷状聚合物薄膜的热学和力学性能表征

较低的玻璃化转变温度(T_g)是聚合物能够在室温下实现自修复的重要特征, 因此采用热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)对聚合物的分

解温度和 T_g 进行了测定(电子支持信息图 S4). 大分子引发剂 P(MA-Br)的 $T_g=32.1\text{ }^\circ\text{C}$, 高于室温, 因此不具备自修复能力; 通过大分子引发剂接枝得到的刷状聚合物 T_g 均低于室温, 一定程度上

促进了刷状聚合物在室温下的自修过程. 侧链聚合度为10的刷状聚合物的 T_g 总小于聚合度为5时相应的刷状聚合物的 T_g . T_g 随侧链长度的增加而降低, 表明了较长的侧链长度可以改善链段的流动性. 相较于大分子引发剂, 刷状聚合物可以在室温下自修复, 这说明了接枝上的聚丙烯酸酯和聚丙烯酸丁酯侧链间的相互作用对薄膜得自修复行为起到了决定性作用.

为了进一步探索刷状聚合物薄膜的自修复效率, 还测试了聚合物 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_5$ 和 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ 的力学性能(图5). 由应力应变曲线可以看出刷状聚合物薄膜在经历屈服点后应力仍然能随应变增加, 这是典型的应力硬化行为, 产生这种现象的原因可能是分子链在应力方向发生取向. 由电子支持信息图 S5 可以看出, $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_5$ 和 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ 均具有较高的韧性, 其中 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ 薄膜可以拉伸至 909.9%, 原因可能是 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ 的丁基侧链较乙基侧链具有更好的柔顺性, 从而使得刷状聚合物薄膜整体的韧性增加. 由图 5 和电子支持信息图 S6 可以看出, 刷状聚合物薄膜应力和应变值均可恢复到修

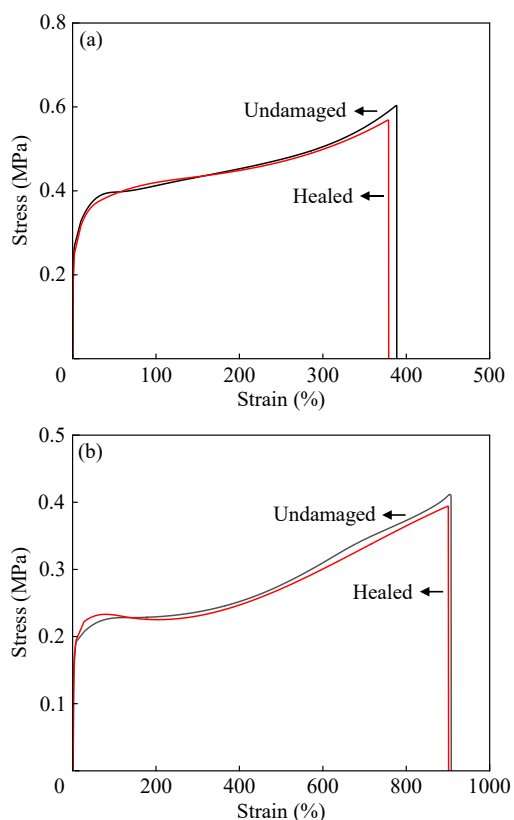


Fig. 5 Stress-strain curves of (a) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_5$ and (b) $\text{PMA}_{80}\text{-g-PBA}_5$ films.

复前的93%以上, 表现出了较好的自修复效率.

制备所得的刷状聚合物薄膜并没有交联, 但它们在室温下仍具有一定的弹性. 将长度为4 mm的聚合物薄膜($\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_{10}$, 图6(a))拉伸200%至12 mm(图6(b))后撤去外力, 聚合物薄膜的长度可以先恢复至5.5 mm(图6(c)), 稳定1 min后聚合物膜的长度完全恢复到4 mm(图6(d)). 发生形变的样品可以在变形后恢复至原始形状, 这一现象表明在刷状聚合物侧链间的“互锁”结构具有物理交联网络结构的特征, 这也使得刷状聚合物薄膜具备了一定的弹性.

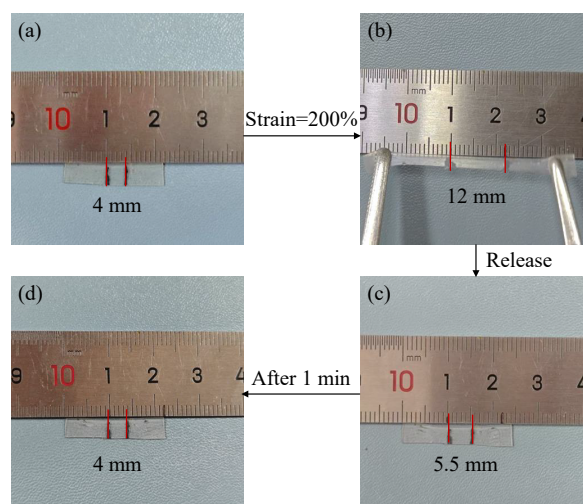


Fig. 6 Length recovery process of polymer film: (a) original state (4 mm), (b) after stretching the sample to 200% strain (12 mm), (c) after the external force is released (5.5 mm), and (d) after 1 min, the length completely restored (4 mm).

由于紧密接枝的侧链结构, 刷状聚合物链间可形成“互锁”结构从而降低甚至避免外界环境的影响. 在 pH 试纸上覆盖薄刷状聚合物薄膜 $\text{PMA}_{80}\text{-g-PEA}_{10}$, 通过滴加腐蚀性酸碱溶液以验证薄膜在苛刻条件下的耐腐蚀性, 并以不加聚合物薄膜的 pH 试纸作为对照组. 如图 7 所示, 室温下滴加酸性(pH=1)和碱性溶液(pH=11)的对照组(不加聚合物膜的 pH 试纸)的颜色分别变为红色和深棕色, 涂覆聚合物薄膜的 pH 试纸颜色未发生变化, 且 10 天后颜色仍未发生改变. 这一结果表明, 由于刷状聚合物侧链间的物理“互锁”结构, 赋予了刷状聚合物薄膜在酸性和碱性条件下的高稳定性.

2.4 刷状聚合物薄膜自修复行为的计算机模拟

为了揭示刷状聚合物侧链间的相互作用, 通

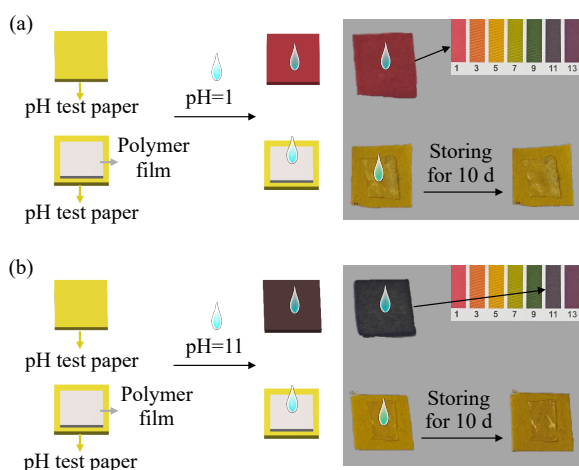


Fig. 7 Stability of PMA₈₀-g-PEA₁₀ film under (a) acidic and (b) alkaline conditions.

过粗粒化分子动力学模拟研究了聚合物的微相分离结构. 在模拟过程中, 刷状聚合物 PMA-g-PEA₅ 和 PMA-g-PBA₅ 被建模为粗粒度的交替珠-弹簧链 $(B_x-g-A-g-C_{y,z})_n$, 其中 x 表示甲基的数目, y 表示侧链的聚合度, z 表示乙基或者丁基珠子

的数目, n 表示重复单元的数目. 为方便起见, 以 $(B_1-g-A-g-C_{5,z})_{15}$ 为例, $z=1$ 为 PMA-g-PEA₅, $z=2$ 为 PMA-g-PBA₅, 研究了刷状聚合物的微观相分离行为.

图 8(a) 和 8(b) 分别为刷状聚合物 PMA-g-PEA₅ 的粗粒化模型映射(聚合物骨架)和平衡结构图. 图 8(c) 和 8(d) 分别为刷状聚合物 PMA-g-PBA₅ 的粗粒化模型映射(聚合物骨架)和平衡结构图. 其中, 侧链和甲基分别用绿色、红色和蓝色珠子标记. 从图中可以看出, 聚合物的侧链间可以相互渗透形成紧密的互锁结构. 这种结构可以充当物理交联点, 使得聚合物侧链间形成稳定的网络结构, 因此刷状聚合物薄膜在室温下具有良好的自修复性质, 验证了我们之前提出的自修复机制. 这也说明了刷状聚合物薄膜不需要化学交联即具备了弹性材料的特性. 通过计算机模拟得到的结论与上述刷状聚合物具有弹性的实验结果相吻合.

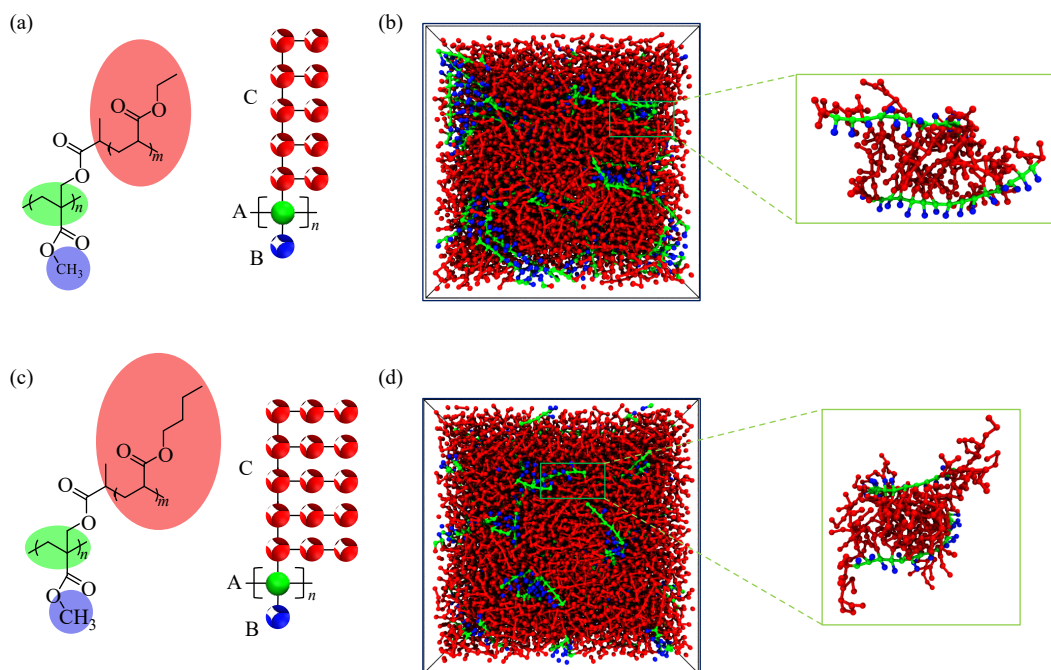


Fig. 8 Coarse-grained model mapping and equilibrium structures of molecular brushes: (a, b) PMA-g-PEA₅ and (c, d) PMA-g-PBA₅.

刷状聚合物计算机模拟的应力应变曲线(图 9(a))与实验曲线的过程和趋势可以很好的对应. 聚合物在拉伸过程中先经历弹性形变过程, 经过屈服点后会有短暂的应变软化过程, 随后应力会随应变的增加而增加, 表现出了典型的应变适应

行为. 这种应变适应行为可能是因为拉伸过程中聚合物链沿外力方向发生了取向, 这可以由计算机模拟结果证实. 由图 9(b) 可知, 随着应变的增加绿色的主链由开始的无规状态逐渐沿着拉伸方向发生取向.

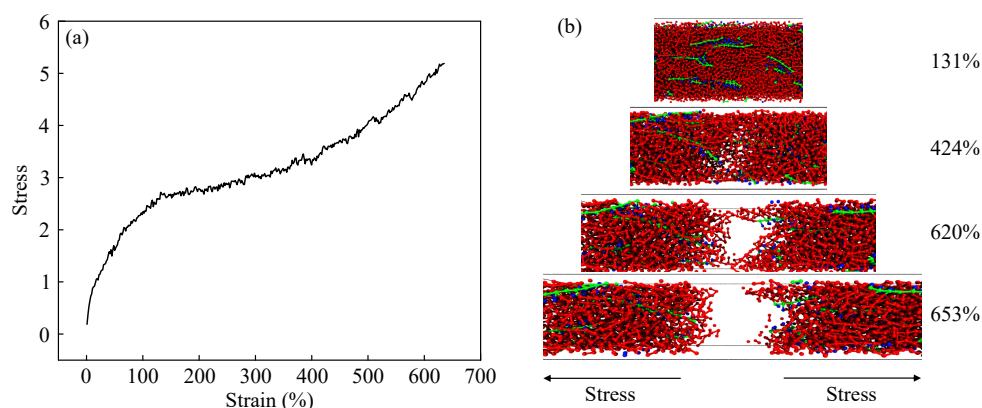


Fig. 9 (a) Stress-strain simulation curves of molecular brush-based films and (b) interchain structure of polymers during stretching simulated by coarse-grained simulation.

3 结论

¹H-NMR和GPC表征证明了具有规整支化结构的刷状聚合物PMA₈₀-g-PEA₅、PMA₈₀-g-PEA₁₀、PMA₈₀-g-PBA₅和PMA₈₀-g-PBA₁₀的成功合成. 通过光学显微镜和3D成像的观察, 证明了刷状聚合物薄膜在室温下以及酸性、中性、碱性条件下的自修复能力. 刷状聚合物薄膜的力学性能数据说明了薄膜具有良好的修复效率和弹性特征. 在

覆盖聚合物薄膜的pH试纸上滴加酸性和碱性溶液, 试纸10天后仍不变色, 证明了刷状聚合物薄膜具有良好的耐酸碱性和稳定性. 最后结合计算机模拟探索了刷状聚合物的仿生自修复机制, 主要源于侧链间的范德华相互作用和链互锁作用. 本研究仅依靠聚合物的拓扑结构和范德华力即可实现其室温下的高效自修复过程, 为开发简便的具有自修复性能的智能高分子材料提供了新思路.

REFERENCES

- Li, B. Z.; Zhou, Z. H.; Wei, Y. S.; Yu, Y. Z.; Huang, G. S.; Qiu, R.; Ouyang, Y. B. Cultivating resilience: a skin-inspired sandwiched self-healing coating for shielding MgLi alloy from corrosion. *Surf. Coat. Technol.*, **2024**, 491, 131146.
- Li, W. H.; Liu, H.; Wang, H.; Chen, Y. W.; Peng, Y.; Wu, H. T.; Hou, Y. J.; Huang, Y.; Yuan, Z. Y.; Ye, B. J.; Zhang, H. J.; Wu, J. R. Biomimetic hybrid networks with excellent toughness and self-healing ability in the glassy state. *Chem. Mater.*, **2023**, 35(2), 682–691.
- Stenman, S.; Vaheri, A. Distribution of a major connective tissue protein, fibronectin, in normal human tissues. *J. Exp. Med.*, **1978**, 147(4), 1054–1064.
- Grodzinsky, A. J. Electromechanical and physicochemical properties of connective tissue. *Crit. Rev. Biomed. Eng.*, **1983**, 9(2), 133–199.
- Hukins, D. W. L.; Aspden, R. M. Composition and properties of connective tissues. *Trends Biochem. Sci.*, **1985**, 10(7), 260–264.
- Ayeleru, O. O.; Olubambi, P. A. Concept of self-healing in polymeric materials. *Mater. Today Proc.*, **2022**, 62, S158–S162.
- Liu, Q. H.; Wang, S. Y.; Zhao, Z. Y.; Tong, J. H.; Urban, M. W. Electrically accelerated self-healable polyionic liquid copolymers. *Small*, **2022**, 18(24), 2201952.
- Hao, B. R.; Luo, Y. M.; Chan, W. J.; Cai, L. Y.; Lyu, S. S.; Luo, Z. Z. Fabrication of a multiple-self-healing and self-cleaning polymer coating for mechanical-damaged optical glass surface. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 496, 153750.
- 王晴, 李战胜, 丁子淳, 焦健健, 宗立率, 王锦艳, 蹇锡高. 可自修复生物基聚芳醚酮的制备与性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(10), 1801–1814.
- Riess, G. Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28(7), 1107–1170.
- Wan, Y.; Li, X. C.; Yuan, H. T.; Liu, D. X.; Lai, W. Y. Self-healing elastic electronics: materials design, mechanisms, and applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(27), 2316550.

- 12 Kawamoto, K.; Zhong, M. J.; Gadelrab, K. R.; Cheng, L. C.; Ross, C. A.; Alexander-Katz, A.; Johnson, J. A. Graft-through synthesis and assembly of Janus bottlebrush polymers from A-branch-B diblock macromonomers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(36), 11501–11504.
- 13 Cao, S. Y.; Liu, W. Y.; Yang, B. C.; Zheng, Y.; Lin, S. L.; Xu, B. B. Facile synthesis of asymmetric molecular brushes with triple side chains using a multivalent monomer strategy. *Polym. Chem.*, **2024**, 15(35), 3552–3562.
- 14 孙子扬, 李华安, 黄华华, 石毅, 陈永明. 聚合物分子刷在纳米载体领域的应用. *高分子学报*, **2020**, 51(6), 609–619.
- 15 Li, X.; Li, B.; Huang, J.; Zhu, H. Y.; Li, Y.; Shi, G. A molecular imprinting photoelectrochemical sensor modified by polymer brushes and its detection for BSA. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 483, 149297.
- 16 姚远, 何品, 陶鑫峰, 徐彬彬, 林绍梁. 含偶氮苯侧链不对称分子刷聚合物的合成及其自组装研究. *高分子学报*, **2024**, 55(4), 407–418.
- 17 Nguyen, H. V. T.; Jiang, Y.; Mohapatra, S.; Wang, W. C.; Barnes, J. C.; Oldenhuis, N. J.; Chen, K. K.; Axelrod, S.; Huang, Z. H.; Chen, Q. X.; Golder, M. R.; Young, K.; Suvlu, D.; Shen, Y. Z.; Willard, A. P.; Hore, M. J. A.; Gómez-Bombarelli, R.; Johnson, J. A. Bottlebrush polymers with flexible enantiomeric side chains display differential biological properties. *Nat. Chem.*, **2022**, 14(1), 85–93.
- 18 Shi, X. X.; Zhang, Y.; Tian, Y.; Xu, S. Y.; Ren, E.; Bai, S.; Chen, X. Y.; Chu, C. C.; Xu, Z. G.; Liu, G. Multi-responsive bottlebrush-like unimolecules self-assembled nano-riceball for synergistic sono-chemotherapy. *Small Meth.*, **2021**, 5(3), 2000416.
- 19 Feng, C.; Huang, X. Y. Polymer brushes: efficient synthesis and applications. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(9), 2314–2323.
- 20 Zhou, S. M.; Qi, N.; Zhang, Z. H.; Jiang, P.; Li, A. H.; Lu, Y. X.; Su, X. H. Recent progress in intrinsic self-healing polymer materials: mechanisms, challenges and potential applications in oil and gas development. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 511, 161906.
- 21 Choi, C.; Self, J. L.; Okayama, Y.; Levi, A. E.; Gerst, M.; Speros, J. C.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J.; Bates, C. M. Light-mediated synthesis and reprocessing of dynamic bottlebrush elastomers under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(26), 9866–9871.
- 22 Chen, Y. L.; Kushner, A. M.; Williams, G. A.; Guan, Z. B. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers. *Nat. Chem.*, **2012**, 4(6), 467–472.
- 23 Mozhdghi, D.; Ayala, S.; Cromwell, O. R.; Guan, Z. B. Self-healing multiphase polymers *via* dynamic metal-ligand interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(46), 16128–16131.
- 24 Liu, J. H.; Biswas, S.; Urban, M. W. Dynamics of dipolar and ionic interactions in self-healable poly(ionic liquid) copolymers. *Macromolecules*, **2024**, 57(12), 5831–5837.
- 25 Gaikwad, S.; Liu, J. H.; Mashkow, N.; Urban, M. W. Self-healable poly(ionic liquid) copolymers driven by polar and dipolar forces. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(34), e202510066.
- 26 Urban, M. W.; Davydovich, D.; Yang, Y.; Demir, T.; Zhang, Y. Z.; Casabianca, L. Key-and-lock commodity self-healing copolymers. *Science*, **2018**, 362(6411), 220–225.
- 27 Davydovich, D.; Urban, M. W. Water accelerated self-healing of hydrophobic copolymers. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 5743.
- 28 Xiong, H.; Yue, T. K.; Wu, Q.; Zhang, L. J.; Xie, Z. T.; Liu, J.; Zhang, L. Q.; Wu, J. R. Self-healing bottlebrush polymer networks enabled *via* a side-chain interlocking design. *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(6), 2128–2138.
- 29 Zha, H.; Cheng, L.; Wang, Z. W.; Liu, C.; Hong, C. Y. Efficient synthesis of bottle-brush polymers enabled by selective photoactivation strategy in NIR-induced PET-RAFT polymerization. *Sci. China Chem.*, **2024**, 67(7), 2353–2361.
- 30 Bidram, A.; Rahimi, M.; Hekmatifar, M. The effect of temperature on asphaltene transformation and agglomeration in oil pressure tank systems under injection of carbon dioxide in a porous structure: a molecular dynamics study. *J. Mol. Liq.*, **2024**, 414, 126268.
- 31 Hafskjold, B.; Travis, K. P.; Hass, A. B.; Hammer, M.; Aasen, A.; Wilhelmsen, Ø. Thermodynamic properties of the 3D Lennard-Jones/spline model. *Mol. Phys.*, **2019**, 117(23–24), 3754–3769.
- 32 Ji, X. F. Diffusion model of Lennard-Jones fluids based on the radial distribution function. *J. Phys. Chem. B*, **2022**, 126(44), 9008–9015.
- 33 Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, **1995**, 117(1), 1–19.
- 34 Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.*, **1996**, 14(1), 33–38.
- 35 Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chieffari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents. *Macromolecules*, **1999**, 32(21), 6977–6980.

van der Waals Force-driven Self-healing Materials Based on Side-chain Entangled Molecular Brushes

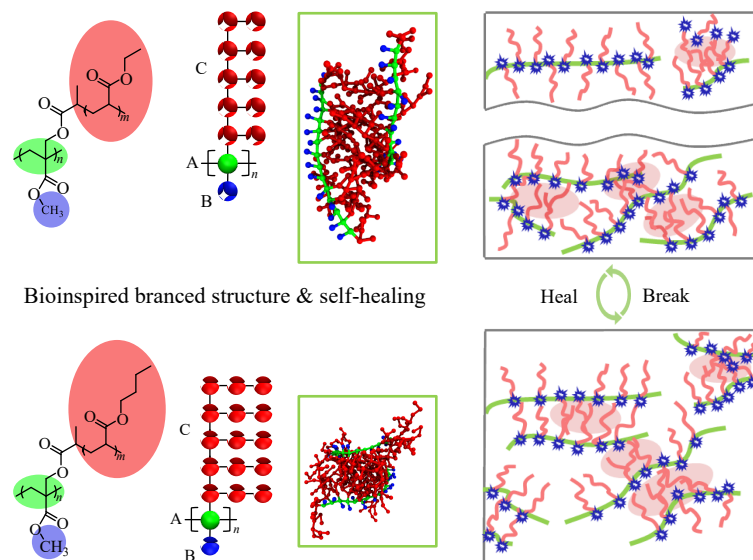
Bin-bin Xu, Hao Zhu, Yu-qing Wang, Xin-feng Tao*, Shao-liang Lin*

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Inspired by the self-repairing process and the branched structure of the loose connective tissue in the human body, we designed and synthesized molecular brush-based films with typical branched structures, which can achieve intelligent and effective self-repairing processes at room temperature without relying on dynamic covalent/noncovalent bonds. First, a macro-initiator (P(MA-Br)) was synthesized by reversible addition-fragmentation chain transfer homopolymerization based on the functional monomer containing an active bromine group (MA-Br). Subsequently, two types of molecular brushes were constructed by atom transfer radical polymerization: in each, a methyl group was installed at one side of the backbone, while poly(ethyl acrylate) or poly(butyl acrylate) side chains were densely grafted from the opposite side, labeling as PMA-g-PEA and PMA-g-PBA, respectively. The self-repairing behaviors of the molecular brush-based films at room temperature, as well as under acidic, neutral, and alkaline conditions, were studied. It was proved that the molecular brush-based films have good self-repairing functions, stability against acids and alkalis, and elastic characteristics. Compared with the PMA-g-PEA film, the PMA-g-PBA film showed a higher repair efficiency, which was attributed to better flexibility and stronger mobility of butyl chains at room temperature. It made PMA-g-PBA more likely to achieve self-repair after being damaged, driven by the stronger van der Waals force. Finally, the biomimetic self-healing mechanism of the molecular brushes was explored through computer simulation. The main reason lied in the van der Waals interactions between the side chains and the chain interlocking effect. This work overcomes the conventional reliance of self-healing materials on specific covalent or dynamic noncovalent interactions, achieving efficient room-temperature self-repair solely through the synergistic effect of polymer topology—specifically, the densely grafted brush architecture—and intrinsic, ubiquitous van der Waals interactions among side chains. Our strategy establishes a paradigm for designing structurally simple yet functionally robust self-healing polymeric materials.

* Corresponding authors: Xin-feng Tao, E-mail: taoxinfeng@ecust.edu.cn

Shao-liang Lin, E-mail: slin@ecust.edu.cn



Keywords Molecular brushes; van der Waals interactions; Self-healing; Biomimetic structure; Side chain entanglements