

具有多层结构的可拉伸可折叠自修复有机硅 导电弹性体*

单玉兴¹ 杨镜鑫² 王进² 符亚军² 胡程耀² 闫辉³ 黄亚文¹

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室 绵阳 621010;

2. 西南科技大学材料科学与工程学院 绵阳 621010;

3. 绵阳麦思威尔科技有限公司 绵阳 621010)

摘要: 自修复导电弹性体在可穿戴设备领域有着巨大的应用潜力,但其导电性能和稳定性难以兼顾。在自修复弹性体基材表面依次构建粗糙微米结构和金属导电层,构建形成新型导电弹性体(Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS)。制备获得基于硼酸酯/配位双交联的新型自修复有机硅弹性体(B-BZn-PDMS),其抗拉强度为 0.52 ± 0.05 MPa,断裂伸长率 $98 \pm 5\%$,6 h 室温修复率可达98.1%。研究表明:双层导电层具有良好的导电性能(电阻 4Ω),经过11次拉伸循环,导电性能仍然保持。此外,Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS 导电性能可在室温20 min 自修复,电阻修复率可达93%以上。提出利用自修复弹性体以及粗糙结构构建柔性耐用导电弹性体的思路,为低成本高性能导电涂层开发提供了新的途径。

关键词: 动态键; 自修复; 导电; 聚硅氧烷

中图分类号: TG456

Stretchable and Foldable Self-healable Conductive Silicon Elastomer with Multi-layered Structure

SHAN Yuxing¹ YANG Jingxin² WANG Jin² FU Yajun² HU Chengyao²

YAN Hui³ HUANG Yawen¹

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,

Mianyang 621010, China;

3. Mianyang Maxwell Technology Co., Ltd, Mianyang 621010, China)

Abstract: Self-healable conductive elastomers have found great application potential in wearable devices. However, most of current self-healable conductive elastomers are difficult to combine high conductivity and good durability. A micro-structured bilayered conductive coating (Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS) was fabricated by sequentially constructing microstructure and metal conductive layers. The self-healing elastomer was prepared with boronic ester/coordination dual cross-linked network (B-BZn-PDMS). B-BZn-PDMS has the ultimate tensile strength and strain ratio at breaking of 0.52 ± 0.05 MPa and $98 \pm 5\%$. The self-healing efficiency at room temperature for 6 h can reach to 98.1%. The bilayered conductive structure exhibited good conductivity ($R=4 \Omega$). After 11 times of strain cycles, the good conductive performance was still remained. Moreover, after self-healing, the conductive performance of Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS can be recovered at room temperature after 20 min. The self-healing efficiency was above 93%. Overall, a new idea is proposed to construct flexible durable conductive elastomer by introducing self-healable silicon elastomer and rough structure and a route is provided to conductive elastomer with low cost and high performance.

Keywords: Dynamic bonds; self-heal; conductive; polysiloxane

* 四川省科技厅资助项目(2020YJ0333)。

Fund: Supported by Sichuan Science and Technology Program(2020YJ0333)。

20210416 收到初稿,20210921 收到修改稿

0 前言

近年来,可拉伸、可折叠的导电弹性体在可穿戴设备^[1-8]、健康检测、智能皮肤^[9]等方面引起了人们广泛关注。其中可穿戴设备可以直接贴在人体皮肤表面,实时监测人体活动,这些力学性能需要像人类皮肤一样具有高延展性($\varepsilon > 100\%$, ε 为应变)、高柔韧性、生物相容性和轻量化^[10]。对于智能皮肤和可穿戴应变传感器设备,在长时间的使用过程中不可避免地会遇到弯曲、拉伸、刮擦、划痕等物理损伤,并且由于需要适应长期的拉伸/收缩周期性应变,动态耐久性是一个非常重要的指标。应变传感器性能的下降,主要由于聚合物在高应变疲劳和塑性形变后导电材料会产生微裂纹甚至断裂,并造成电子器件导电性能下降,甚至造成整个器件的损坏,极大地缩短了电子器件的使用寿命^[11-13]。人们发现皮肤在受到损伤后会在短时间修复伤口,通过模仿这一性能研发了多种自愈合的材料,应用于可伸缩的电子器件中。

目前导电自修复材料按修复方式主要分为两种:外援型自修复材料(修复剂预埋到微胶囊或微脉管中)^[14-17]和本征型自修复材料(通过动态可逆键实现修复)^[18-24]。本征型自修复导电材料相较于外援型自修复材料可以通过动态键的交换实现多次的自愈。目前,常采用在弹性体表面引入金属导电层的方法来实现损伤弹性体导电的修复。由于,弹性体与银层的韧性不同,拉伸后金属导电层容易产生裂纹,导致导电性能下降。当前的研究热点是引入液体金属导电层,可以显著提高弹性体耐用性,然而材料成本较高。

鉴于此,本文采用基于动态键双交联结构的 B-BZn-PDMS 弹性体,在表面构建微米级粗糙结构。考虑到磁控溅射镀膜技术具有高速低温、膜层与基底结合力好等优势,通过磁控溅射在其表面沉积一层纳米级的导电层,构建出可折叠的自修复有机硅导电弹性体 Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS,成功地实现了室温快速修复微裂纹,极大地延长了导电弹性体的使用寿命。

1 试验

1.1 试验材料及样品制备

试验材料如表 1 所示。

2-甲酰基苯硼酸氯化锌(CHO-BZn)的合成:将甲酰基苯基硼酸(0.5 g)溶解在 20 mL 乙醇中,再加入 1 mL 氯化锌溶液(0.23 g/mL)。将该溶液在 25 ℃ 下搅拌 24 h,最后将产物在 50 ℃ 条件下真空

干燥 24 h 得到橙色液体。

表 1 试验材料

Table 1 Test materials

Materials	Manufacture factory
Octamethylcyclotetrasiloxane	Aladdin
Hexamethyldisiloxane	Aladdin
γ -aminopropyl methyl diethoxysilane	Aladdin
2-formylphenylboronic acid	Aladdin
3, 4-dihydroxy benzaldehyde	Aladdin
Slica nanoparticles	Aladdin
Zinc chloride	Chengdu Kelong
MgSO ₄	Chengdu Kelong
Tetrahydrofuran	Chengdu Kelong
Ethyl alcohol	Chengdu Kelong
Ag target	Zhongnuo New Material

4-醛基苯基环三硼氧烷(B-B):3,4-二羟基苯甲醛(0.40 g),2-甲酰基苯硼酸(0.44 g),无水 MgSO₄(0.44 g),四氢呋喃(20 mL)装入 50 mL 的烧杯中,加入搅拌子,在室温条件下反应 24 h。离心后取出上清液,旋蒸后在 50 ℃ 下真空干燥得到暗粉色固体。

氨基丙基-聚二甲基硅氧烷(AP-PDMS):将八甲基环四硅氧烷(50.02 g),3-氨基丙基(二乙氧基)甲基硅烷(14.30 g),六甲基二硅氧烷(1.04 g),二甲基亚砷(DMSO,0.20 mL),KOH(0.095 g)和 H₂O(1.50 mL)在 100 mL 圆底烧瓶中混合。在氮气环境中、90 ℃ 下将溶液搅拌 4 h;随后,在减压 60 ℃ 的条件下除去水。将该溶液在 90 ℃ 下再搅拌 6 h,旋转蒸发除去溶剂,最后将产物在 50 ℃ 下真空干燥获得产物(65 g)。

硼酸酯双交联的聚硅氧烷的合成(B-BZn-PDMS):取 AP-PDMS(1.00 g),分散到 10 mL 的四氢呋喃中,加入 B-B(0.019 g),CHO-BZn(250 μ L),充分振荡,将所得溶液在室温下滴到聚四氟乙烯(PTFE)板(7 cm $\times$ 5 cm)上,静置 12 h,交联后形成 B-BZn-PDMS 弹性体。

导电弹性体的制备(Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS):取 7~40 nm 的疏水纳米 SiO₂(0.1 g),分散到 10 mL 的四氢呋喃溶液中,加入 AP-PDMS(0.10 g),B-B(0.0019 g),CHO-BZn(25 μ L),充分超声震荡将混合的溶液喷涂到 B-BZn-PDMS 弹性体表面,喷涂时喷枪嘴距离样品~20 cm,气压为 0.3~0.4 MPa,喷涂 2 或 3 次,在室温条件下放置 6 h。将制备的有机硅弹性(SiO₂/B-BZn-PDMS)置于磁控溅射腔室中,控制溅射功率 60 W,工作气压 1.0 Pa,沉积时间 10 min,沉积金属 Ag 导电薄膜,获得最终的弹性导

电体 (Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS)。

1.2 结构表征及力学性能测试

傅里叶红外 (FTIR): 溴化钾研磨压片在其表面滴涂样品, 采用 Nicolet FTIR 5700 在 400~4 000 cm⁻¹ 的频率范围内进行红外测试。核磁氢谱 (¹H NMR): 以氘代氯仿为溶剂将样品分散在核磁管中, 采用 Bruker 600 NMR 进行测试。扫描电镜 (SEM): 样品表面喷金处理, 采用 Tescan Maia 3 电子显微镜在 15 kV 加速电压下进行扫描观察。自修复性能测试: 将样条切成 30 mm×8 mm×0.2 mm, 通过 WDW-5D (中国) 以 10 mm/min 的拉伸速度在室温条件下进行力学测试, 通过破坏前和修复后的应力计算修复效率公式为 $\sigma/\sigma_0 \times 100\%$ (σ 为修复后样条的拉伸强度, σ_0 为初始样条的拉伸强度)。电学性能测试: 通过 ProsKit MT-1280 (中国) 测试导电体的导电性能, 测试点相距 1 cm。循环拉伸/收缩测试: 将 30 mm×8 mm×0.2 mm 的样条循环拉伸/收缩 5 次后 (~20% 的应变) 通过扫描电镜观察导电弹性体表面拉伸前后导电银层的形貌变化。

2 试验结果与讨论

2.1 B-BZn-PDMS 的结构表征

硼酸酯/配位双交联的硅橡胶弹性体制备路线如图 1 所示, 首先采用醛基苯硼酸与锌离子配位合成硼酸配位化合物 (CHO-BZn), 同时以该化合物和醛基苯硼酸为交联剂与侧基氨基聚硅氧烷反应可获得双交联有机硅弹性体。侧基氨基聚硅氧烷 (AP-PDMS) 的结构表征结果如下: ¹H NMR 谱图检测到

氨基的特征峰在 2.1×10^{-6} , 通过积分计算出氨基的含量为 10%, 如图 2a 所示。红外光谱图 (图 3) 显示在 1 580 cm⁻¹ 处 N-H 的伸缩振动峰。通过 2-甲酰基苯硼酸和 3,4-二羟基苯甲醛反应制备出硼酸酯 (B-B), ¹H NMR 谱图 (图 2b) 显示 2-甲酰基苯硼酸和 3,4-二羟基苯甲醛的醛基氢信号 (10.2×10^{-6} 和 9.7×10^{-6}), 证明了硼酸酯的合成。通过 2-甲酰基苯硼酸与氯化锌在乙醇溶液反应制备出配位化合物 2-甲酰基苯硼-氯化锌 (CHO-BZn), 由 ¹H NMR 谱图 (图 2c) 可发现硼酸和醛基的特征峰 (3.8 和 10.0×10^{-6})。将 CHO-BZn 和 B-B 加入到 AP-PDMS 中制备出双交联的聚硅氧烷弹性体 (B-BZn-PDMS), 从红外光谱所示在 1 638 cm⁻¹ 处为 C=N 的特征峰, 1 348 cm⁻¹ 和 1 305 cm⁻¹ 是 B-O 的特征峰, 证明了 B-BZn-PDMS 的双交联结构。

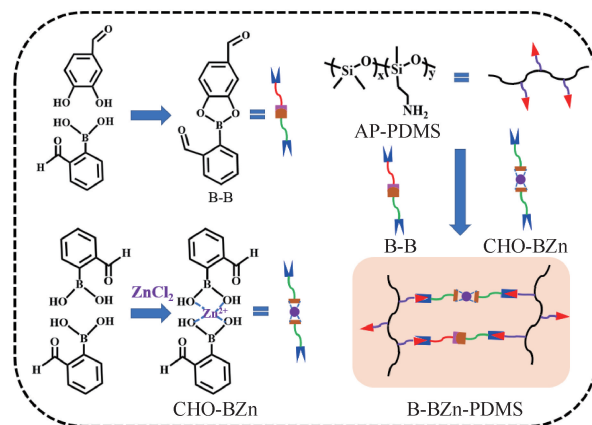


图 1 B-BZn-PDMS 的制备过程

Fig. 1 Synthesis of the B-BZn-PDMS elastomer

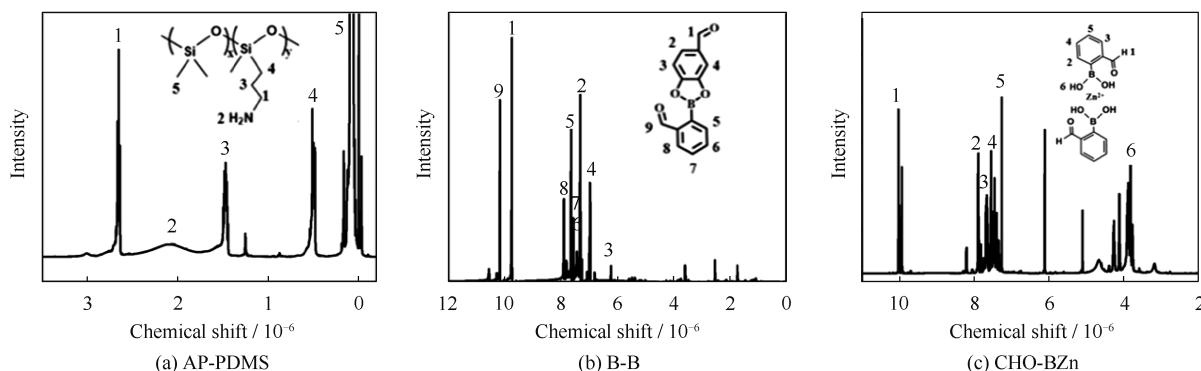


图 2 原料和聚合物的核磁共振氢谱

Fig. 2 ¹H NMR of Raw materials and polymers

2.2 B-BZn-PDMS 力学性能和修复性能测试

采用硼酸酯和硼酸-金属配位双交联网络构建自修复弹性体, 其中硼酸酯作为共价键起到强交联作用, 决定材料的力学强度, 而硼酸-金属配位键作

为非共价键发挥牺牲键作用, 提高材料韧性。本课题组在国内外较早提出可利用硼酸-金属配位构建自修复弹性体, 研究表明硼酸-金属配位键虽然键能较弱, 但修复性能优异, 通过引入动态共价键

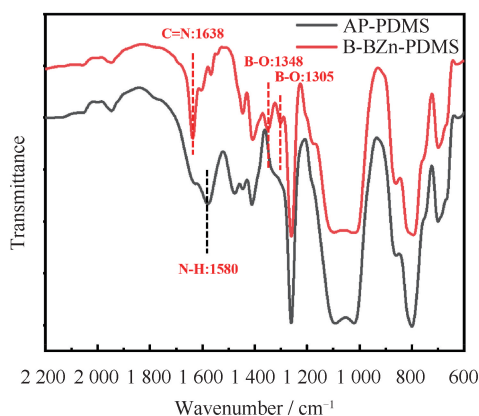


图3 AP-PDMS和B-BZn-PDMS的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of AP-PDMS and B-BZn-PDMS

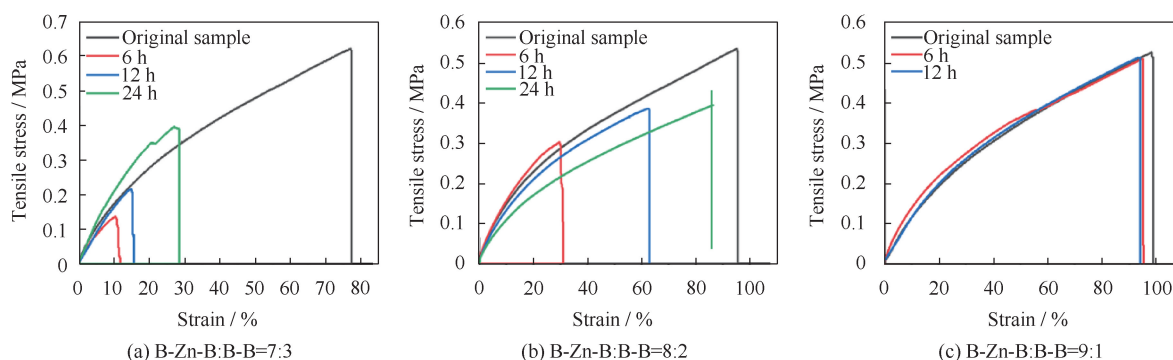


图4 不同比例B-BZn-PDMS在不同修复时间下的应力应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves of different proportion B-BZn-PDMS under different repair time

表2 B-BZn-PDMS结构和性能

Table 2 Structure and properties of the B-BZn-PDMS

Sample	B-BZn-PDMS-1	B-BZn-PDMS-2	B-BZn-PDMS-3
B-B/CHO-BZnmole ratio	1:9	2:8	3:7
Tensile strength/MPa	0.52±0.05	0.54±0.05	0.62±5
Elongation/%	98±5	95±5	77±5
Self-healing efficiency/%	98	72	62.9

将弹性体 B-BZn-PDMS 从中间切断,再将伤口对接,修复一段时间后修复的弹性体仍具有可拉伸性能。自修复测试结果表明,B-BZn-PDMS-1 的修复效果最好,6 h 修复到 98.1%,断裂强度恢复到 0.51 ± 0.05 MPa,断裂伸长率修复到 $94 \pm 5\%$ 。12 h 的修复效果与 6 h 基本一致。B-BZn-PDMS-2 修复 24 h 修复效率可达 72%,断裂强度修复到 0.39 MPa,断裂伸长率修复到 86.4%。而 B-BZn-PDMS-3 修复性能最差,24 h 修复率为 62.9%,断裂强度为 0.39 MPa,断裂伸长率为 28.4%。可以看出,随着 CHO-BZn 配位键的增多,双交联的聚硅氧烷弹性体修复速度越快,修复性能的越好。B-B 动态共价键提高了弹性体的力学性能,而引入 CHO-BZn 提高了

构建双交联结构,在保留修复性能的同时提高了力学性能。力学性能测试结果(图4和表2)显示,B-BZn-PDMS-1 的抗拉强度为 0.52 ± 0.05 MPa,断裂伸长率 $98 \pm 5\%$ 。加入 2% 的 B-B 的 B-BZn-PDMS-2 的抗拉强度为 0.54 ± 0.05 MPa,断裂伸长率 $95 \pm 5\%$ 。当继续提高 B-B:CHO-BZn 到 3:7 时,B-BZn-PDMS-3 的抗拉强度为 $0.62 \pm 5\%$,断裂伸长率 $77 \pm 5\%$ 。结果表明随着 B-B 含量的提高有利于抗拉强度的增大,断裂伸长率减小。这一结果与硼酸酯的共价键和硼锌金属配位键的强弱符合。当配比为 2:8 时力学性能最优。

修复性能。

将有机硅弹性体涂敷在基材上,可形成弹性体涂层,进一步对弹性体涂层的自修复性能进行考察。采用手术刀划伤弹性体涂层,通过扫描电镜可观察弹性体 B-BZn-PDMS 在受到划伤后会产生 $10 \mu\text{m}$ 的划痕,在室温条件下修复 20 min 后,伤口基本愈合。通常化学交联 PDMS 遭到同样的手术刀划伤后会产生 $30 \mu\text{m}$ 的划痕,修复一段时间后伤口仍无法愈合(图5)。这一结果表明,弹性体 B-BZn-PDMS 划痕的修复不是通过物理回弹实现的,而是在室温条件下聚硅氧烷中引入的动态金属配位键和动态硼酸酯键实现的。这些动态键可以在室温的条件下发生可逆交换,可以在伤口处重建,而且由于动态键的动态性质,B-BZn-PDMS 可以实现多次修复。

2.3 导电弹性体 Ag/SiO₂/B-BZn-PDMS 结构表征

双交联聚硅氧烷弹性体(B-BZn-PDMS)具有优异的力学性能和自修复性能。为了实现弹性体导电,常用的方法是在弹性体表面引入金属导电层。由于弹性体与导电薄膜的韧性不同,拉伸后金属导电薄膜容易产生裂纹,导致导电性能下降。当前的研究热点是,引入液体金属导电层,可以显著提高弹

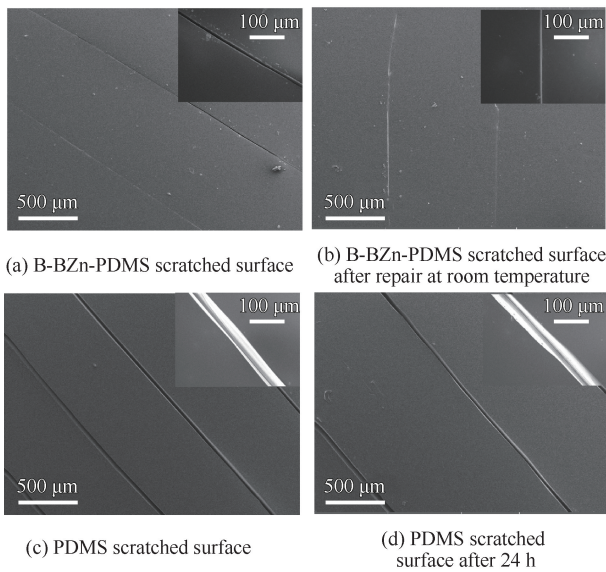
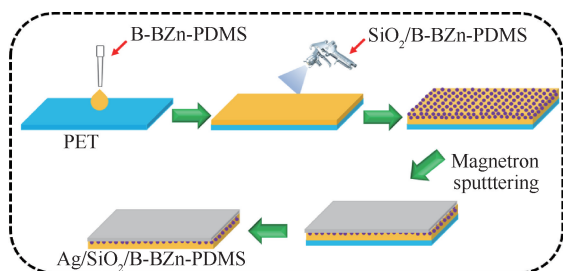
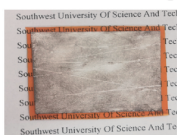


图 5 B-BZn-PDMS 和 PDMS 的裂纹修复 SEM 图
Fig. 5 SEM images of B-BZn-PDMS and PDMS after repair

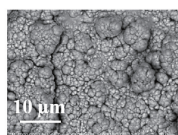
性体耐用性,然而材料成本较高。为此,本文提出一种基于微米结构的双层导电层,即在 B-BZn-PDMS 喷涂一层 $\text{SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$,之后通过磁控溅射在表面沉积金属 Ag 导电薄膜(如图 6a),可以清楚看到表面形成银色的金属薄膜(如图 6b)。由 SEM(图 6c)可以看到,金属 Ag 薄膜表面较为粗糙,高低起伏较大,存在明显沟壑,表现为大量微米级的凸起连接成膜。金属 Ag 薄膜表面的粗糙形貌是 $\text{SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 表面的 SiO_2 聚集形成的。最终得到的这种堆积折叠结构大大提高了金属导电薄膜的韧性。同时粗糙结构的引入增大了导电薄膜的接触面积和导电通路,拉伸后也更容易实现导电的修复。



(a) Preparation of $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ conductive elastomer



(b) Photo of $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$



(c) SEM image of $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ surface

图 6 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 导电弹性体的制备过程及表面形貌

Fig. 6 Preparation process and surface morphology of $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ conductive elastomer

电阻测试结果表明,引入微米涂层的导电弹性体电阻为 $4\ \Omega$,明显小于目前文献报道的导电自修复弹性体电阻。

2.4 导电弹性体 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 导电性

由于 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 导电弹性体具有出色的回弹性能和导电性能,制备出了应变传感器。伸直的手指电阻为 $4.1\ \Omega$,弯曲后电阻增大到 $25.1\ \Omega$ (如图 7)。导电弹性体在使用中不仅需经历多次反复拉伸/收缩,同时还可能出现裂纹甚至断裂等物理损伤,因此导电弹性体应在多种情况下能保证良好的导电性能。本文通过循环拉伸/收缩测试 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 的电阻随拉伸次数的变化,来评价弹性体导电性能在拉伸/收缩作用下的稳定性。如图 8c 所示, $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 经过拉伸后,电阻显著上升到 $180\ \Omega$ 左右,表明这一弹性体同时可作为应力传感器。回弹后 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 电阻恢复到 $14\ \Omega$,且经过 11 次反复拉伸后,电阻依然能恢复到 $19\ \Omega$ 。相比之下,没有引入微米结构的导电弹性体 Ag/B-BZn-PDMS 经过 1 或 2 次拉伸回复后,电阻已不可测,表明弹性体失去了导电能力。进一步对 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 和 Ag/B-BZn-PDMS 弹性体拉伸后表面导电金属银层的形貌进行了 SEM 表征(图 8a、8b),结果表明 Ag/B-BZn-PDMS 表面导电银层出现了明显的破碎现象,说明由于金属导电银层和弹性体间刚性不匹配,导致金属导电银层在拉伸和回弹过程产生了断裂。而从 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 的 SEM 图片可以看出,经过多次的拉伸/收缩后并未出现导电层的破碎,这是由于 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 的微米级粗糙结构可以将原本一体的导电银层转变为数量众多的导电单元,降低了柔性不匹配的问题,所以不会产生大量裂纹,而且微米级粗糙结构增大了导电层的比表面积,提高了导电修复概率。导电银层经过多次拉伸后依然保持良好的稳定性,证明微米结构的引入显著提升了导电薄膜的耐用性(图 8)。

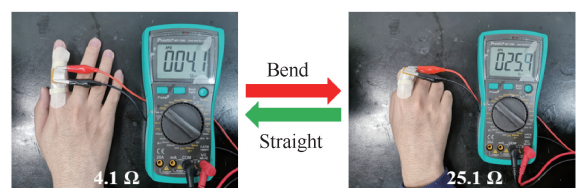


图 7 $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ 在拉伸/弯曲下的电阻响应行为
Fig. 7 Resistance response behavior of $\text{Ag/SiO}_2/\text{B-BZn-PDMS}$ under tension/bending

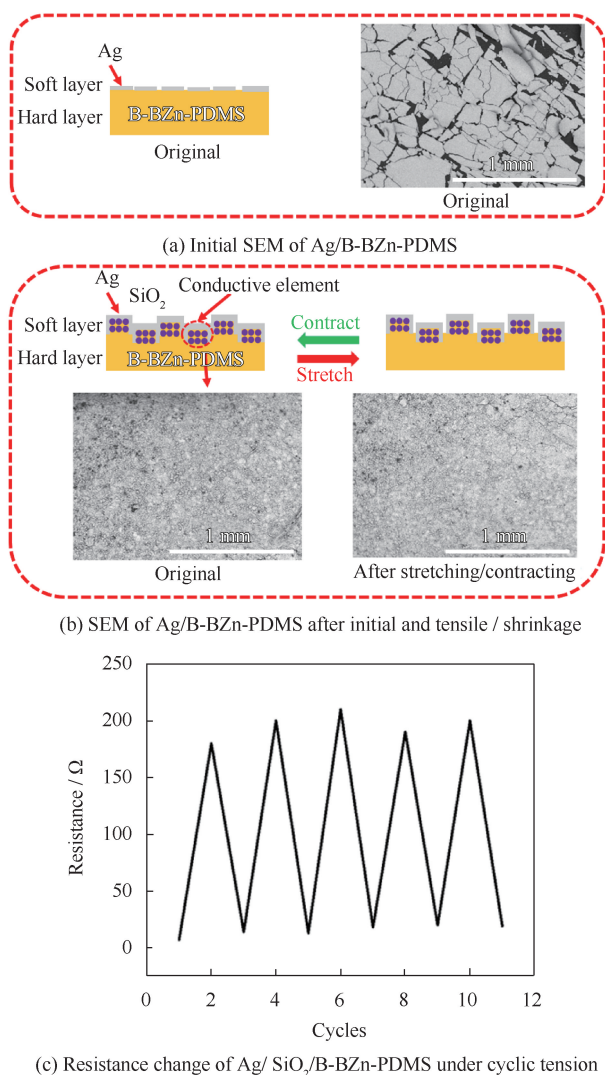


图8 粗糙结构对弹性体拉伸形貌的影响

Fig. 8 Effect of rough structure on the tensile morphology of elastomer

进一步考察 Ag/SiO₂/B-Zn-PDMS 的导电自修复性能。将导电自修复弹性体 Ag/SiO₂/B-Zn-PDMS 与发光二极管灯泡串联,发光二极管被点亮,两端电阻为 4 Ω。用手术刀从导电弹性体中间完全

切断,电路断开,灯泡熄灭(图 9a)。将导电弹性体 Ag/SiO₂/B-Zn-PDMS 伤口完全对齐重新连接在一起,LED 被点亮,但导电性能并不稳定,稍有移动 LED 就会熄灭。这是由于下层弹性体并未修复,导致上层导电层接触容易错位。在室温条件下修复 20 min 后,导电弹性体的导电性能可保持稳定,灯泡与最初亮度一样,电阻恢复到 ~4.3 Ω,电导率基本恢复初始值,修复效率达到 93% 以上(图 9c)。因此多层导电自修复弹性体中各层分别发挥如下功能:①自修复弹性体作为可拉伸载体,同时其自修复功能保证导电性能的稳定性;②纳米粒子层赋予表面粗糙结构,有利于形成数量众多的导电单元,从而增大了导电通路和导电界面,使得导电弹性体具有较好的耐用性;③银层赋予弹性体导电性。这一结构设计为新型耐用性导电弹性体制备提供了思路。

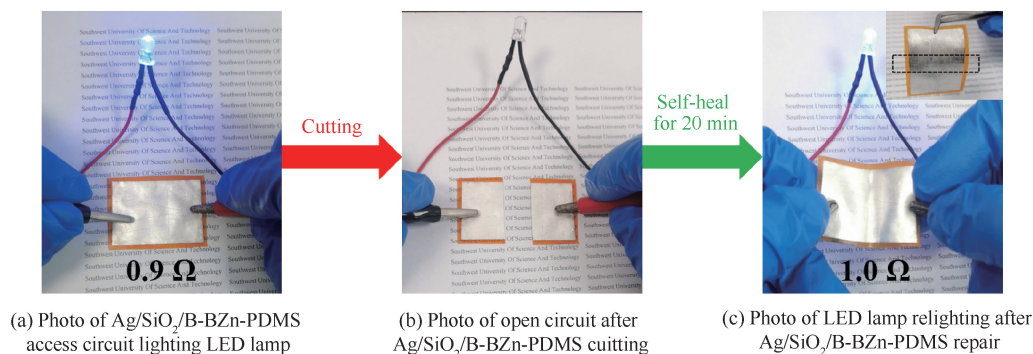
3 结论

基于粗糙结构和双交联网络结构构建多层自修复导电弹性体,显著提高导电弹性体耐用性同时降低成本,为柔性导体制备提供了新的方案。主要结论有:

(1) 提出通过动态硼酸酯和金属配位键双交联网络构建自修复有机硅弹性体(B-Zn-PDMS)的策略,研究发现 B-Zn-PDMS 不仅具有较高的抗拉强度,同时可在室温下高效快速自修复。

(2) 通过传统导电涂层与粗糙结构结合,导电涂层稳定性显著提高,经受多次弯折后导电性能仍能恢复。与液体金属相比,这一导电材料制备简单,成本低,导电性能相当,具有一定优势。

(3) 以 B-Zn-PDMS 为基础,结合微米级粗糙导电结构,构建形成 Ag/SiO₂/B-Zn-PDMS 导电弹性体。该导电弹性体具有良好的耐用性,可经受反复拉伸和物理损伤后修复导电性能。这一基于粗糙

图9 Ag/SiO₂/B-Zn-PDMS 导电性能修复照片。Fig. 9 Conductivity repair photos Ag/SiO₂/B-Zn-PDMS

结构的多层自修复弹性体有望应用在柔性电子、人工穿戴、软体机器人等领域中。

参 考 文 献

- [1] GENG W H Y, CUTHBERT T J, MENON C. Conductive thermoplastic elastomer composite capacitive strain sensors and their application in a wearable device for quantitative joint angle prediction[J]. *Acs Applied Polymer Materials*, 2021, 3(1): 122-129.
- [2] GONG H, CAI C, GU H J, et al. Flexible and wearable strain sensor based on electrospun carbon sponge/polydimethylsiloxane composite for human motion detection[J]. *Rsc Adv*, 2021, 11(7): 4186-4193.
- [3] PAUL S J, ELIZABETH I, GUPTA B K. Ultrasensitive wearable strain sensors based on a VACNT/PDMS thin film for a wide range of human motion monitoring[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2021, 13(7): 8871-8879.
- [4] WANG H Q, LI J C, YU X, et al. Cellulose nanocrystalline hydrogel based on a choline chloride deep eutectic solvent as wearable strain sensor for human motion[J]. *Carbohydr Polym*, 2021, 255: 117443.
- [5] WANG J, DU Y, ZHANG Q, et al. A study of highly sensitive wearable strain sensor based on graphical sensitive units[J]. *J Sensors*, 2021, 2021(8): 1-9.
- [6] WEI J J, XIE J J, ZHANG P C, et al. Bioinspired 3D printable, self-Healable, and stretchable hydrogels with multiple conductivities for skin-like wearable strain sensors[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2021, 13(2): 2952-2960.
- [7] 谢安, 张亦昉, 张明. 大形变条件下的导电弹性体研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(10): 811-816.
- XIE A, ZHANG Y Y, ZHANG M. Research progress in conductive elastomers applied under the condition of large deformation[J]. *Materials China*, 2018, 37(10): 811-816. (in Chinese)
- [8] 王世茹, 夏巍, 刘述梅, 等. 导电热塑性弹性体研究进展[J]. *广东化工*, 2020, 47(4): 98-100.
- WANG S R, XIA W, LIU S M, et al. Research progress in the conductive thermoplastic elastomer[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(4): 98-100. (in Chinese)
- [9] AMJADI M, KYUNG K U, PARK I, et al. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: A Review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(11): 1678-1698.
- [10] AMJADI M, YOON Y J, PARK I. Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes-Ecoflex nanocomposites[J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(37): 375501.
- [11] XIAO G F, WANG Y, ZHANG H, et al. Cellulose nanocrystal mediated fast self-healing and shape memory conductive hydrogel for wearable strain sensors[J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 170: 272-283.
- [12] XUN X C, ZHANG Z, ZHAO X, et al. Highly robust and self-powered electronic skin based on tough conductive self-healing elastomer[J]. *Acs Nano*, 2020, 14(7): 9066-9072.
- [13] ZHANG L J, XIONG H, WU Q, et al. Constructing hydrophobic protection for ionic interactions toward water, acid, and base-resistant self-healing elastomers and electronic devices[J]. *Sci China Mater*, 2021, 64(7): 1780-1790.
- [14] LAI G W, CHANG S J, LEE J T, et al. Conductive microcapsules for self-healing electric circuits[J]. *Rsc Adv*, 2015, 5(126): 104145-104148.
- [15] SONG Y K, CHUNG C M. Repeatable self-healing of a microcapsule-type protective coating[J]. *Poly. Chem*, 2013, 4(18): 4940-4947.
- [16] 张慧慧, 李孟宇, 封翔楠, 等. 外援型自修复微胶囊材料的最新研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(4): 134-137.
- ZHANG H H, LI M Y, FENG X N, et al. Review of the latest research on extrinsic microcapsule self-healing materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(4): 134-137. (in Chinese)
- [17] 李海燕, 张丽冰, 李杰, 等. 外援型自修复聚合物材料研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(1): 133-139.
- LI H Y, ZHANG L B, LI J, et al. Research progresses in extrinsic self-healing polymer materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(1): 133-139. (in Chinese)
- [18] ADZIMA B J, KLOXIN C J, BOWMAN C N. Externally triggered healing of a thermoreversible covalent network via self-limited hysteresis heating[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(25): 2784-2787.
- [19] CANADELL J, GOOSSENS H, KLUMPERMAN B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2536-2541.
- [20] DENG G H, TANG C M, LI F Y, et al. Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol-gel transition and self-healing properties[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(3): 1191-1194.
- [21] NICOLAY R, KAMADA J, VAN WASSEN A, et al. Responsive gels based on a dynamic covalent trithiocarbonate cross-linker[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4355-4361.
- [22] ZHENG P W, MCCARTHY T J. A Surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(4): 2024-2027.
- [23] 蒋业华, 李本新, 孙翀, 等. 本征型自修复橡胶材料的研究进展[J]. *橡胶工业*, 2021, 68(4): 313-319.
- JIANG Y H, LI B X, SUN C, et al. Research progress on intrinsic self-healing rubber[J]. *China Rubber Industry*, 2021, 68(4): 313-319. (in Chinese)
- [24] 杜逸纯, 赵博文, 温妍, 等. 本征型自修复高分子材料的研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(3): 509-517.
- DU Y C, ZHAO B W, WEN Y, et al. Research progress of intrinsic self-healing polymer materials[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2020, 38(3): 509-517. (in Chinese)

作者简介: 单玉兴, 男, 1995 年出生, 硕士。主要研究方向为动态键高分子材料。

E-mail: shanyuxing512@163.com

黄亚文(通信作者), 男, 1981 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导

师。主要研究方向为动态键高分子材料。

E-mail: huangyawenswust@163.com

符亚军, 男, 1987 年出生, 博士, 特聘副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为低维材料。

E-mail: fuyajun@swust.edu.cn