

文章编号: 1671-0444(2018)01-0045-08

## 牺牲键对可逆共价自修复材料性能的影响

刘莹莹<sup>a, b</sup>, 王彦<sup>a</sup>, 于俊荣<sup>a, b</sup>, 诸静<sup>a, b</sup>, 胡祖明<sup>a, b</sup>

(东华大学 a. 材料科学与工程学院; b. 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

**摘要:** 自修复材料是自发地修复内部裂纹, 从而延长材料寿命、降低成本, 其主要目标是将优异的力学性能与有效的自修复性能相结合。以含二硫键的共价交联网络以及含  $Zn^{2+}$ -咪唑配位键的非共价交联网络构建双交联互穿网络聚合物。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、热重分析仪 (TGA)、动态机械热分析仪 (DMA)、电子万能试验机等对弹性聚合物的结构和性能进行表征。研究结果表明, 牺牲键的引入对弹性体具有增强和增韧作用, 非共价键更快的交换速率使得双交联网络相对于纯共价交联体系具有更好的修复效果。

**关键词:** 自修复材料; 二硫键; 金属-配位作用; 牺牲键

中图分类号: TQ 31

文献标志码: A

## Effect on Performance of Reversible Covalent Self-healing Materials of Sacrificial Bonds

LIU Yingying<sup>a, b</sup>, WANG Yan<sup>a</sup>, YU Junrong<sup>a, b</sup>, ZHU Jing<sup>a, b</sup>, HU Zuming<sup>a, b</sup>

(a. College of Materials Science and Engineering;

b. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** The self-healing materials could autonomically repair the internal damages, thereby prolong the life time of the materials in numerous application, which could reduce the production costs. A major aim of self-healing materials is to combine robust mechanical properties and high healing efficiency. The co-crosslinked interpenetrating networks were constructed with the coordination role of  $Zn^{2+}$ -imidazole as the dynamic sacrificial bonds and the reversible cross-linked covalent network of disulfide bonds. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermo gravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) and electro-mechanical universal testing machine were used to research the structure and properties of the elastomeric polymer. The results show the introduction of the sacrificial bond has enhanced toughening effect on the elastomer, and the faster exchange rate of the non-covalent bond makes the co-crosslinked network have better repairing effect than pure covalent crosslinking system.

**Key words:** self-healing materials; disulfide bonds; metal-ligand interactions; sacrificial bonds

可逆共价交联网络 (RCN)<sup>[1-3]</sup> 抗蠕变性好、具有较高的拉伸强度, 并在断裂后具有多次修复功能, 但其韧性较差、动态交换速率低<sup>[4]</sup>, 修复条件比较苛刻。可逆非共价键<sup>[5-7]</sup> 的自修复聚合物韧性较好、

具有多次修复功能、动态交换速率高<sup>[4]</sup>, 室温下即可愈合, 但本身强度较低。将含有牺牲键<sup>[8]</sup> 的可逆非共价交联网络 (RnCN) 加入 RCN 中, 制备可逆共价及非共价双交联互穿网络 (DCIPN), 从而将优异的

收稿日期: 2016-10-24

作者简介: 刘莹莹 (1988—), 女, 江苏灌南人, 硕士研究生, 研究方向为功能性聚合物, E-mail: 1146790868@qq.com

王彦 (联系人), 男, 讲师, E-mail: wy@dhu.edu.cn

力学性能与有效的自修复性能相结合<sup>[9-10]</sup>,充分发挥 RCN 及  $R_n\text{CN}$  的优势。当聚合物受到外力破坏时,其中的非共价牺牲键能够通过可逆键的断裂有效地消耗大部分能量<sup>[11]</sup>,增加材料韧性。本文研究了在共价交联(二硫键)<sup>[12]</sup>自愈合聚合物网络中引入含金属-配位键的非共价交联网络<sup>[13-14]</sup>来制备可逆共价及非共价双交联互穿网络<sup>[15]</sup>,通过系列表征测试研究了  $R_n\text{CN}$  的加入对材料性能的影响,通过拉伸试验研究了引入牺牲键对材料自修复性能的影响,并采用循环拉伸试验探讨了  $R_n\text{CN}$  增强材料韧性的原因。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

4, 4'-二氨基二苯二硫醚(AFD),上海泰坦科技股份有限公司;聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE)

( $M_n=640$ ),西格玛德里奇(上海)贸易有限公司;硝酸锌(六水),阿拉丁试剂;N-(3-氨基丙基)咪唑(API),一正丁胺(BA,99.5%),百灵威科技有限公司;无水乙醇,分析纯。

### 1.2 可逆共价及非共价双交联互穿网络的制备

制备  $R_n\text{CN}:\text{PPGDGE}-\text{API}-\text{Zn}^{2+}$ 。环氧基团与氨基按照 1:1 的摩尔比,向 250 mL 三口烧瓶中加入 PPGDGE 和 API,加入适量无水乙醇作为溶剂,在 50 °C 恒温油浴锅中回流搅拌 4 h,待两者反应完全后,得到透明的预聚体 PPGDGE-API,如图 1(a)所示。然后将 API 与  $\text{Zn}^{2+}$  按照 4:1 的摩尔比,取相应质量的硝酸锌,溶解于一定的无水乙醇,制备硝酸锌溶液,将此溶液逐滴滴加到预聚体中,继续在 50 °C 恒温回流搅拌 1.5 h,PPGDGE-API 预聚体上的咪唑与  $\text{Zn}^{2+}$  发生金属配位作用,得到  $R_n\text{CN}$ ,如图 1(b)所示。

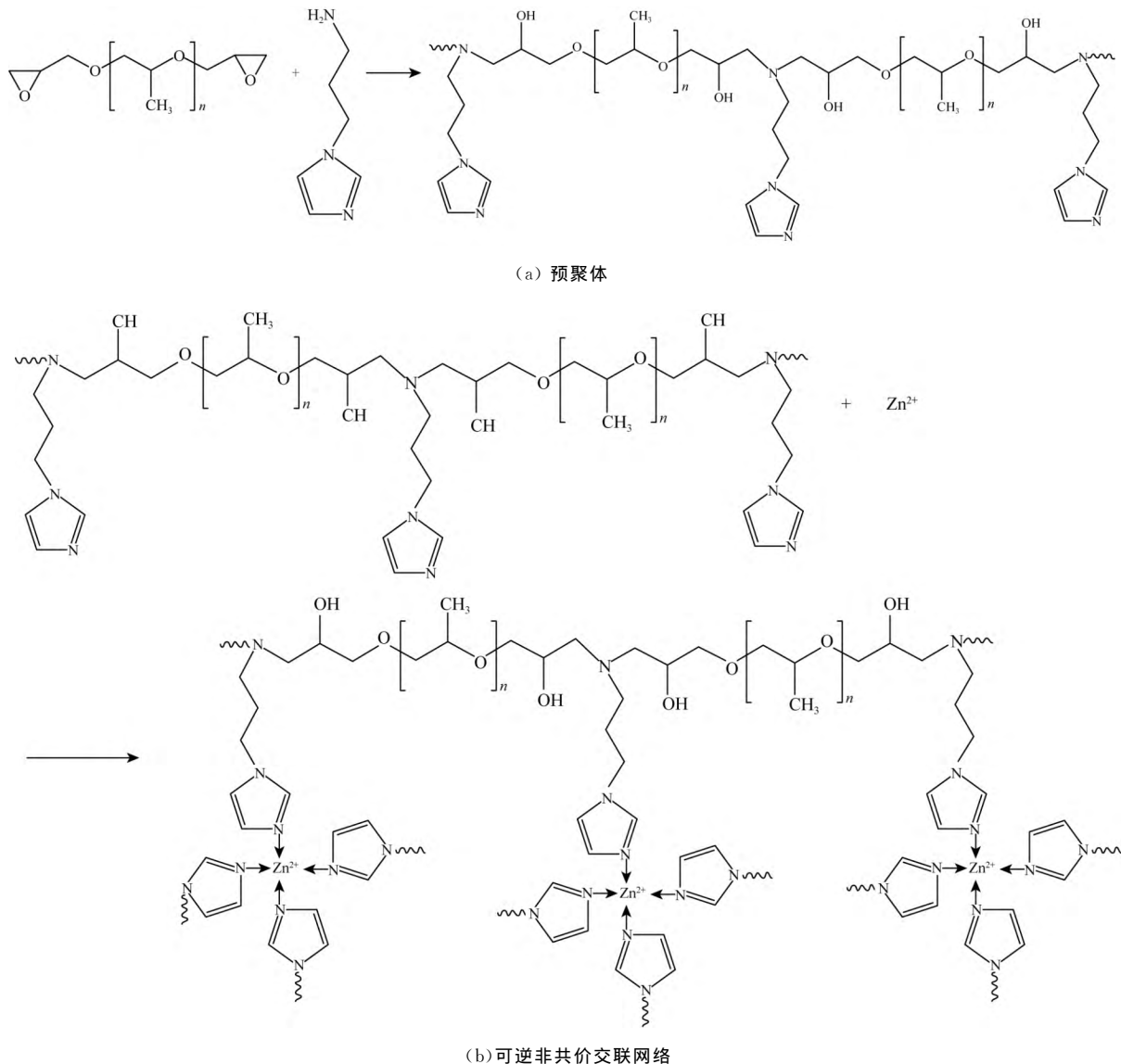


图 1 预聚体和可逆非共价交联网络的制备

Fig. 1 Preparation of prepolymer and reversible non-covalent cross-linked network

制备 RCN:PPGDGE-AFD。按照环氧基团与氨基为 2:1 的摩尔比,称取一定质量的 AFD 溶解于 PPGDGE 中,室温搅拌直至 AFD 完全溶解,得到黄色

透明预聚体,倒入模具中,静置去除气泡,置于 100 °C 的真空干燥箱中固化 8 h,PPGDGE 上的环氧基团开环与 AFD 上的氨基反应,得到 RCN,如图 2 所示。

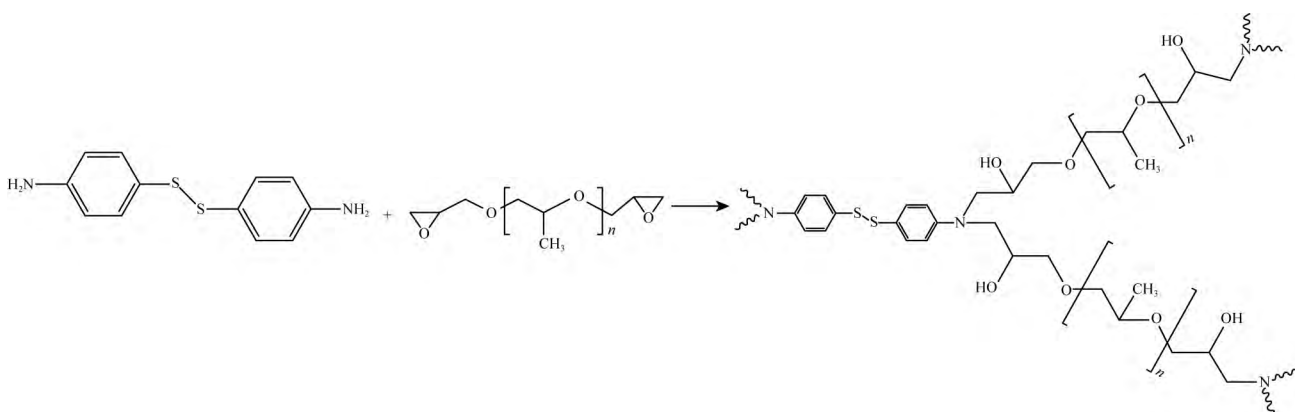


图 2 可逆共价交联网络的制备

Fig. 2 Preparation of reversible covalent cross-linked network

将 PPGDGE-API 以及  $Zn^{2+}$  共混后的  $R_nCN$  加入到 RCN 的单体 PPGDGE 以及 AFD 中,固化后即得到目标互穿网络 DCIPN。按照 1:1、1:2、1:3、1:4 的质量比将  $R_nCN$  与 RCN 混合以制备 DCIPN,将混合物在 50 °C 恒温回流搅拌至溶液透明,减压蒸馏除去乙醇,直至体系中的乙醇完全除去,将得到的具有一定黏度的黄色透明预聚体,倒入模具中,静置去除气泡,置于 100 °C 的真空干燥箱中固化 8 h,得到黄色透明的可逆共价及非共价双交联互穿网络聚合物弹性体。

### 1.3 测试与表征

采用凝胶渗透色谱法(GPC)测试预聚体的相对分子质量,溶剂为色谱级四氢呋喃,质量浓度为 6 mg/mL。

采用 400 MHz 的 Bruker 核磁共振波谱仪(NMR)在室温下测试反应得到的溶液的  $^1H$  谱,溶剂为氘代氯仿。

采用 DSC-822 型差示扫描量热仪(美国 TA 公司)对 DCIPN 透明液体与固化样条进行测试,分析比较得到液体固化的大致温度范围,确定一个合理的温度作为后续一系列试验组的固化温度。升温速率为 5 °C/min,并用  $N_2$  作为保护。

采用 Nicolet 8700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)对原料及 DCIPN 样条进行红外测试,采用衰减全反射(ATR)附件进行扫描测试,得到样条表面傅里叶变换红外光谱(FTIR)图谱,测试范围为 500~4 000  $cm^{-1}$ ,分辨率为 4  $cm^{-1}$ 。

采用德国耐驰 209 F1 Iris 型热重分析仪(TGA)测试 DCIPN 在  $N_2$  气氛下的热失重曲线,流

量为 10 mL/min,测试温度范围为 20~500 °C,升温速率为 10 °C/min。

采用动态力学分析(DMA)测试  $R_nCN$ 、RCN 及 DCIPN 样条的玻璃化转变温度  $t_g$ ,采用 1 Hz 的频率,升温速率为 5 °C/min,温度范围为 -60~100 °C。

采用美国英斯特朗集团制造的电子万能试验机对样品进行拉伸测试,将固化好的聚合物弹性体制成样条,切断,接合,在 80 °C 烘箱中分别放置 1、2、5、12 和 24 h 进行修复,并用未切断组作为对照,同样置于烘箱中 24 h。对修复样条和原始样条一起进行拉伸测试,比较修复时间对修复效果的影响。夹具间距为 10 mm,拉伸速率为 10 mm/min,每组测试 3 次,取平均值。

同时,采用电子万能试验机对样品进行循环拉伸测试,夹具间距为 10 mm,拉伸速率为 10 mm/min,连续拉伸几次后将样品在 25 °C 下回复 1 h,再进行拉伸测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPGDGE-API 的合成及表征

为得到非共价交联网络,首先利用 PPGDGE 与 API 以 1:1 的摩尔比,通过环氧与氨基之间的开环聚合得到含咪唑侧基的线性聚合物 PPGDGE-API,然后利用 PPGDGE-API 上的咪唑作为交联点,与  $Zn^{2+}$  配位形成非共价交联网络。为确定 PPGDGE-API 的化学结构,首先对 PPGDGE-API 进行了 NMR 及 GPC 测试。PPGDGE-API 的核磁谱图如图 3 所示,在化学位移  $\delta=1.13$  以及  $\delta=3.34\sim 3.71$

处为聚合物链中甲基以及亚甲基上氢原子的信号。 $\delta=1.96$  处对应于羟基上的质子,证明了环氧的开环。 $\delta=2.42\sim 2.70$  处为 API 烷基链上质子信号,而  $\delta=6.93\sim 7.12$  以及  $\delta=7.30$  为咪唑基团上的质子信号。GPC 测试表明所得到的聚合物相对分子质量为  $7.024 \times 10^4$ ,证明了 PPGDGE 与 API 的成功聚合。

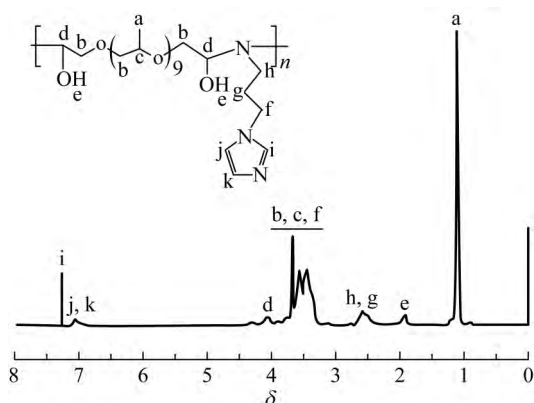


图 3 PPGDGE-API 的核磁谱图

Fig. 3 NMR spectra of PPGDGE-API

## 2.2 DCIPN 的制备与表征

将 PPGDGE-API 以及  $Zn^{2+}$  共混后的  $R_nCN$  加入到 RCN 的单体 PPGDGE 以及 AFD 中,固化后即得到目标互穿网络 DCIPN。为了确定 DCIPN 的固化温度,对混合物进行 DSC 测试,确定其固化温度,DSC 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,混合物样品在  $80\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$  出现了较宽的馒头峰,即固化放热峰,说明 DCIPN 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  时已经开始固化。为了避免固化过于剧烈而使样条产生气泡,选择  $100\text{ }^\circ\text{C}$  作为样品的固化温度。对固化好的样条再进行测试,发现并未出现固化放热峰,说明在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下固化 8 h 后,样品已完全固化。

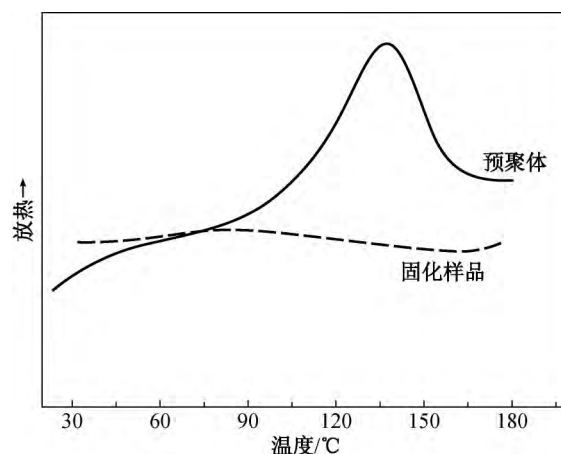
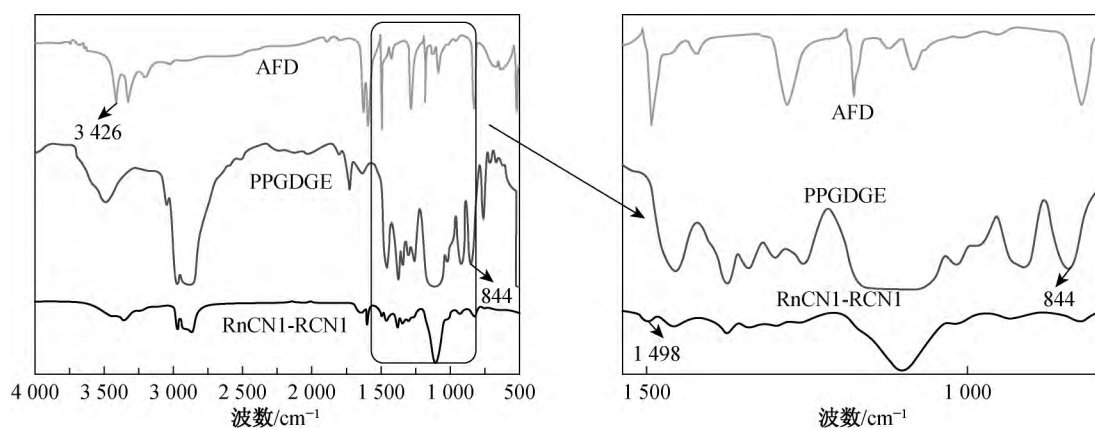


图 4  $R_nCN1-RCN1$  的预聚体及固化聚合物弹性体的 DSC 曲线

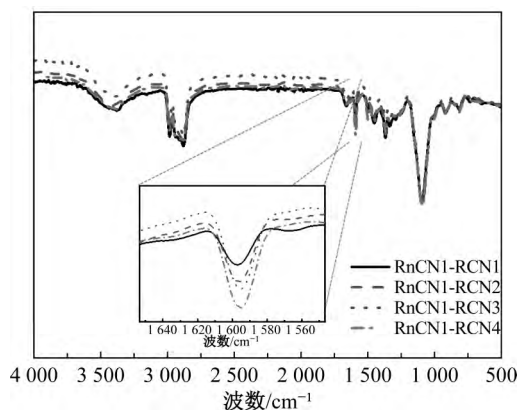
Fig. 4 DSC curve recorded for prepolymer and cured sample of  $R_nCN1-RCN1$

图 5 是原料 PPGDGE、AFD 以及不同 DCIPN (以  $R_nCN_x-RCN_y$ , 其中  $x$  与  $y$  表示 DCIPN 体系中  $R_nCN$  与  $RCN$  的质量比) 的红外谱图。从图 5(a) 中可以看出,  $3426\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰对应 AFD 上的  $-NH_2$  峰,  $844\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰对应 PPGDGE 上的环氧基团,而在 DCIPN 的红外谱图上  $-NH_2$  和环氧基团的特征峰均消失,并且在  $1498\text{ cm}^{-1}$  处出现了一个新的特征峰,它是属于苯环上的  $-N-CH_3$  峰,说明 AFD 上的  $-NH_2$  确实与 PPGDGE 上的环氧基团发生反应。

在图 5(b) 中,从  $R_nCN$  与  $RCN$  不同质量比例聚合物弹性体的红外谱图中可以看出,在  $1600\text{ cm}^{-1}$  左右有个明显的特征峰,归属于苯环上  $C=C$ 。由此可以看出,随着  $RCN$  在体系中比例的增加,也即  $RCN$  中 AFD 含量的增加,苯环上  $C=C$  的伸缩振动峰明显增强。



(a) PPGDGE、API 和  $R_nCN1-RCN1$



(b) RnCN 与 RCN 不同质量比的 DCIPN

图 5 不同物质的红外谱图

Fig. 5 FTIR spectra of different substances

### 2.3 DCIPN 的热力学性能测试

RCN 及 DCIPN 聚合物弹性体的热分解曲线如图 6 所示。选择几种不同比例的 DCIPN 聚合物弹性体以及 RCN, 测试其分解温度, 所有 DCIPN 都有两个分解阶段。表 1 列出了不同分解阶段的分解温度(DTG 峰温)。可以看出, 第一分解温度( $t_1$ )出现在 295~305 °C, 主要是 DCIPN 中二硫键断裂生成小分子。第二分解温度( $t_2$ )出现在 330~355 °C, 归结为聚合物中碳-碳键的断裂导致聚合物进一步分解。从图 6 中可以看到第一分解温度随着 RnCN 的加入变化不大, 说明二硫键的断裂与非共价网络的加入无关。而加入非共价网络之后, DCIPN 第二分解温度相对于纯 RCN 降低了 15~20 °C, 这可能是由于 RnCN 中相对分子质量较大的线性聚合物链相

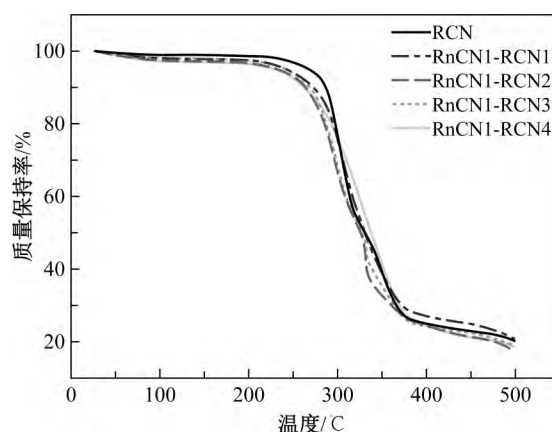
表 1 不同聚合物弹性体的热分解数据

Table1 Thermolysis data of different polymer elastomers

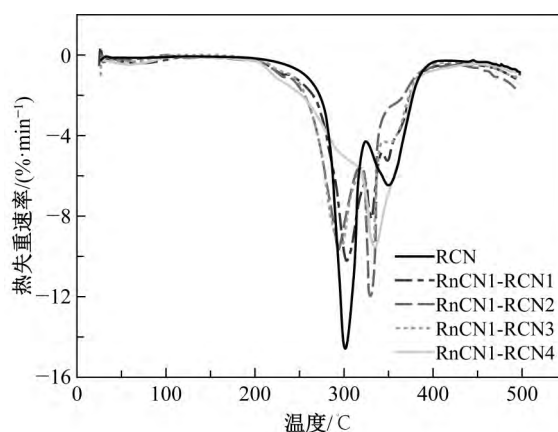
聚合物	RCN	RnCN1-RCN1	RnCN1-RCN2	RnCN1-RCN3	RnCN1-RCN4
$t_1/^\circ\text{C}$	302	304	295	295	299
$t_2/^\circ\text{C}$	352	334	332	334	337

由于聚合物弹性体的自修复性能主要来源于两方面: 二硫键的动态交换以及  $\text{Zn}^{2+}$ -咪唑的配位作用。当温度在玻璃化转变温度( $t_g$ )以上更有利于分子链的运动, 从而更有利于二硫键交换反应的发生而使得聚合物具有较好的修复效果, 一般而言, 聚合物弹性体的修复温度要高于其  $t_g$ 。采用 DMA 测试来表征了 DCIPN 的  $t_g$ , 如图 7 所示, 具体数值见表 2 所示。从图 7 中可以看出, RCN 聚合物弹性体的  $t_g$  大约为 0 °C, 而不同比例的 DCIPN 的  $t_g$  都比较低, 说明 RnCN 中的链段相对于 RCN 中的分子链更容易运动。同时, 各种不同比例的 DCIPN 均显示出了单一的  $t_g$ , 表明 RnCN 与 RCN 具有良好的相容性且 RnCN 均匀地分散于 RCN 中。

对于 RCN 中较短的线性链段更容易断裂所致。



(a) 热失重曲线



(b) 热失重速率曲线

图 6 聚合物弹性体的热分解曲线

Fig. 6 TGA curves of cured polymer elastomers

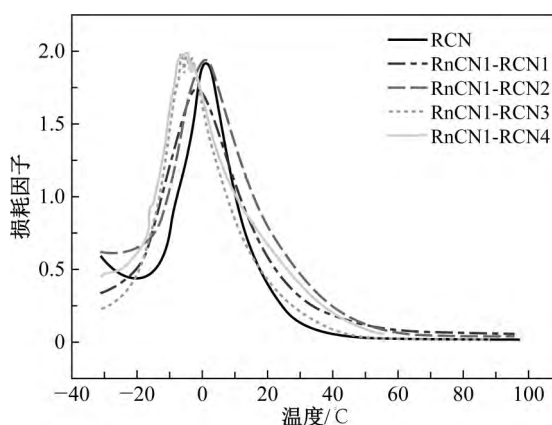


图 7 不同聚合物弹性体的 DMA 曲线

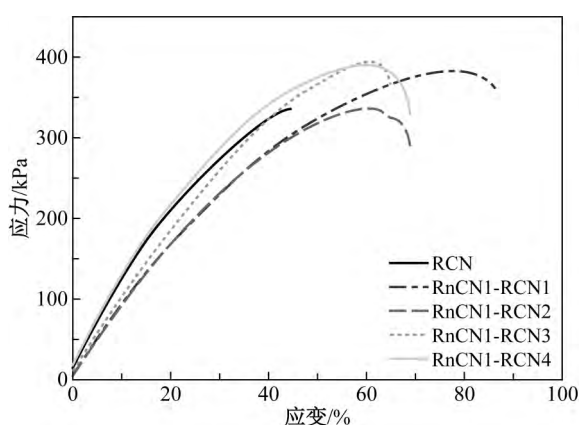
Fig. 7 DMA curves of different polymer elastomers

表 2 不同聚合物弹性体的玻璃化转变温度

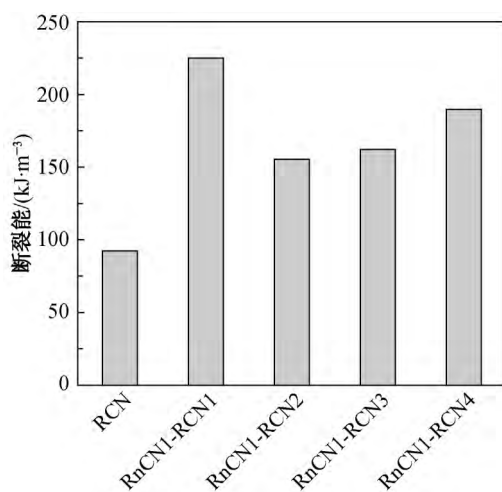
Table 2 Glass transition temperature of different polymer elastomers

聚合物	$t_g/^\circ\text{C}$
RCN	1.1
RnCN1-RCN1	-1.4
RnCN1-RCN2	1.3
RnCN1-RCN3	-4.3
RnCN1-RCN4	-4.7

RCN 以及各种 DCIPN 的应力-应变曲线如图 8 所示。应力-应变曲线下方面积表示样品断裂所吸收的能量,是判断韧性好坏的指标。从图 8 中可以发现,随着 RnCN 的加入,DCIPN 的韧性有明显的改善。



(a) 应力-应变曲线

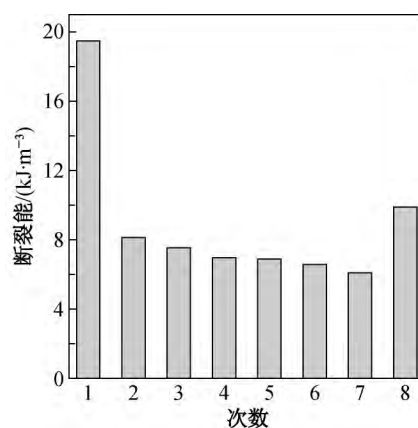
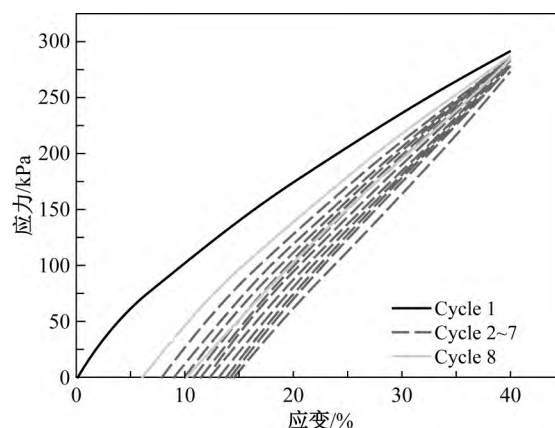


(b) 断裂能

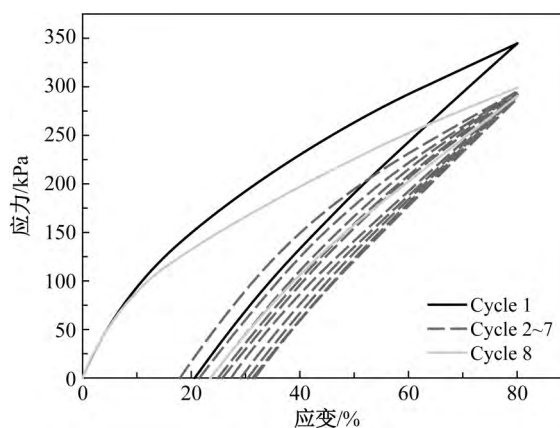
图 8 RCN 及各种 DCIPN 的应力-应变曲线及断裂能  
Fig. 8 Strain vs. stress and fracture energy of RCN and various DCIPN

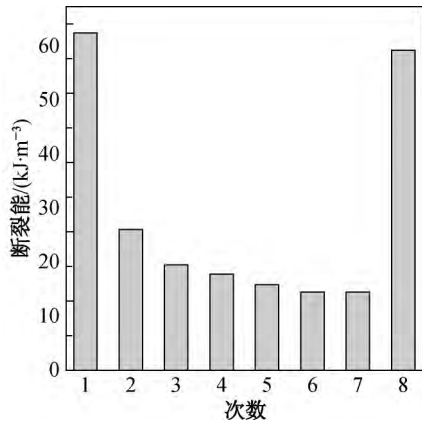
为研究 RnCN 对 DCIPN 韧性增强的机理,对 RCN 及 RnCN1-RCN1 做了循环拉伸测试,结果如图 9 所示。由图 9(a)可知,RCN 只能拉伸至 40%,且重复几次后直接断裂,说明 RCN 的韧性较差。加

入 RnCN 后,DCIPN 的韧性有明显的改善,断裂伸长率较大。外力作用下拉伸至 80%,卸掉外力让其回复;再对其施加外力进行拉伸,如此循环 6 次后,将样条在室温下静置修复 1 h,再进行拉伸。计算得到的应力-应变曲线所围成的面积,即为拉伸样品时所消耗的能量。从图 9(b)中可以发现,连续拉伸 6 次所消耗的能量有轻微减少或基本相同,说明 DCIPN 中非共价网络  $\text{Zn}^{2+}$ -咪唑配位键被破坏,再拉伸时共价网络尚未破坏或只是部分被破坏,连续拉伸即可不再需要消耗能量;而当样品在室温下放置 1 h 让其进行自修复,再对样品进行拉伸,其所需



(a) RCN





(b) RnCN1-RCN1

图 9 样品的循环拉伸与回复曲线

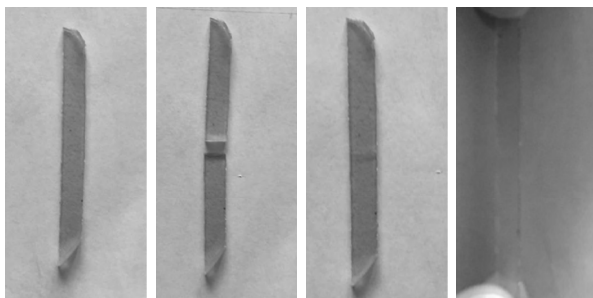
Fig. 9 Recovery and cyclic loading of samples

要消耗的能量恢复到初次拉伸时所消耗的能量 95%,说明样品中非共价键已基本恢复。循环拉伸测试表明了非共价网络在体系中起着吸收能量的作用,从而增加了 DCIPN 的韧性。相反,RCN 在循环拉伸并放置一段时间后,韧性并没有太大的恢复,说明共价交联网络中可逆共价键的交换速率要小于非共价键的交换速率。

### 2.4 DCIPN 的自修复性能表征

双交联互穿网络的优异自修复性能主要来自共价二硫键的交联网络和可逆非共价  $Zn^{2+}$ -咪唑的交联网络。由于愈合过程与  $Zn^{2+}$ -咪唑的裂解-再形成以及二硫键的交换反应密切相关,故将切断后的样条紧密地结合在一起更有利于其发生自修复。

图 10 是聚合物弹性体自修复性能的定性测试结果。从图 10 中可以看出,在室温下,切断后的聚合物断面接触在一起,水平放置 12 h 后,可以实现愈合,用手拉住聚合物的两端进行拉伸,虽然还可以看到样条接口处的切痕,但它们已经接合在一起。

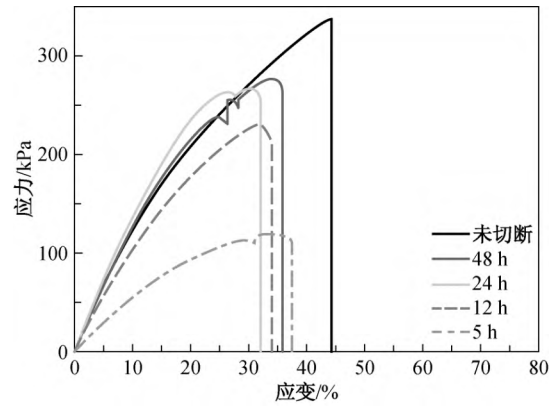


(a) 初始 (b) 切断 (c) 接合 (d) 拉伸

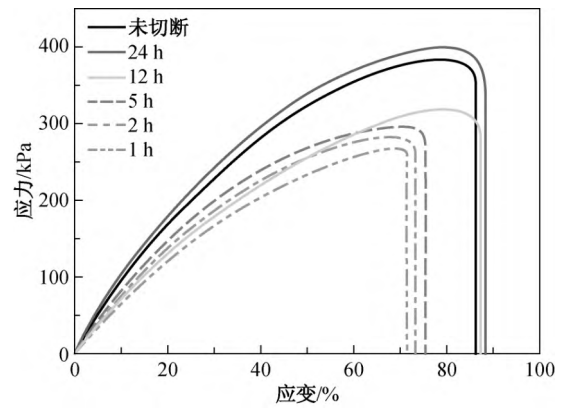
图 10 RnCN1-RCN1 的自愈合定性测试

Fig. 10 The self-healing testing of RnCN1-RCN1

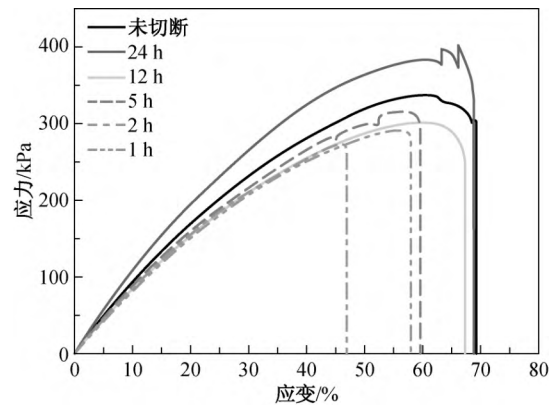
RCN 和不同质量比的 DCIPN 在不同愈合时间下的应力-应变曲线如图 11 所示。由图 11 可知,



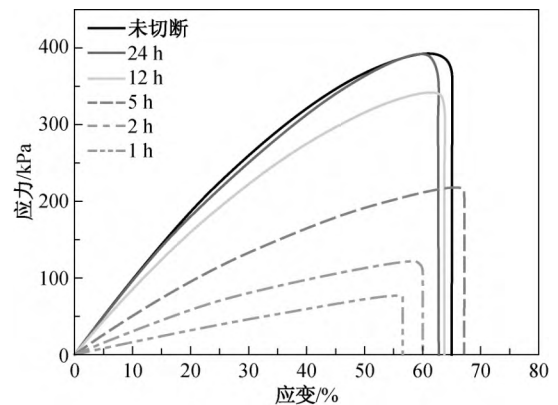
(a) RCN



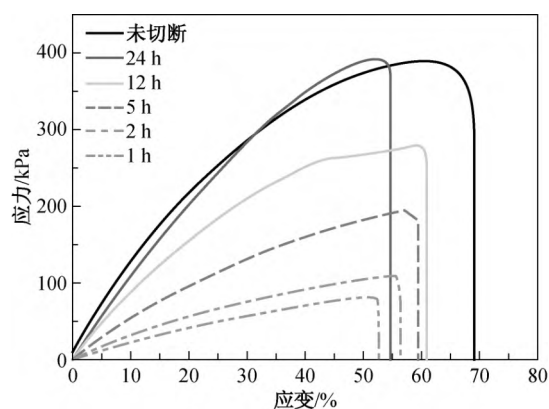
(b) RnCN1-RCN1



(c) RnCN1-RCN2



(d) RnCN1-RCN3



(e) RnCN1-RCN4

图 11 不同质量比 DCIPN 在不同愈合时间下的应力-应变曲线

Fig. 11 Strain vs. stress curves of different mass ratios DCIPN at different healing times

RCN 的断裂伸长率很小,但拉伸强度较大。由于二硫键具有动态交换作用而具有自修复性能,但二硫键自修复的条件比较苛刻,在与 DCIPN 相同的修复条件下,修复 5 h 后,其拉伸强度恢复到初始的 33%,断裂伸长率恢复到 80%,修复 12 h 后,其拉伸强度恢复到初始的 62%,断裂伸长率恢复到 76%,而在修复 48 h 后,其拉伸强度恢复到初始的 82%,断裂伸长率恢复到 80%。对于不同质量比的 DCIPN 而言,随着 RnCN 的加入则强度有所下降,但牺牲键 RnCN 的加入使得愈合效果较 RCN 发生了明显的改善,而且其韧性增加明显,其中以 RnCN1-RCN1 尤为突出,样品切断后接触 1 h,其强度恢复到初始样品的 60%,断裂伸长率恢复到初始的 80%,12 h 后断裂伸长率基本恢复到初始样品,24 h 后强度完全恢复。整体而言,愈合时间为 24 h 后,不同质量比例的 DCIPN 的愈合效率均在 90% 以上,说明非共价网络的加入有利于提高自修复材料的修复效率及修复效果。

### 3 结 语

本文以二硫键的动态交换性能和牺牲键  $Zn^{2+}$ -咪唑的裂解及再形成性能作为自愈合机制,制备了可逆共价及非共价 DCIPN,探讨了  $Zn^{2+}$ -咪唑对材料力学性能及自修复性能的影响。结果表明,牺牲键  $Zn^{2+}$ -咪唑有效地提高了动态共价交联自愈合材料的力学性能,并采用循环拉伸试验进一步探讨了体系中牺牲键受破坏时的能量损耗及可逆的恢复性能。在 DCIPN 聚合物弹性体中,加入 RnCN,有助于缩短愈合时间、增加聚合物弹性体的韧性。

### 参 考 文 献

- [1] MONTARNAL D, CAPELOT M, TOURNILHAC F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 965-968.
- [2] 魏燕彦,杜秀才,白亚朋,等. 基于可逆共价键的自修复聚合物研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*, 2015, 31(6): 530-537.
- [3] CHEN X, DAM M A, ONO K, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material [J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1698-1702.
- [4] ZHANG B, DIGBY Z A, FLUM J A, et al. Self-healing, malleable and creep limiting materials using both supramolecular and reversible covalent linkages [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(42): 7368-7372.
- [5] CHEN Y, KUSHNER A M, WILLIAMS G A, et al. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers [J]. *Nature Chemistry*, 2012, 4(6): 467-472.
- [6] CORDIER P, TOURNILHAC F, SOULIE-ZIAKOVIC C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly [J]. *Nature*, 2008, 451(7181): 977-980.
- [7] BURNWORTH M, TANG L, KUMPFER J R, et al. Optically healable supramolecular polymers [J]. *Nature*, 2011, 472(7343): 334-337.
- [8] FANTNER G E, HASSENKAM T, KINDT J H, et al. Sacrificial bonds and hidden length dissipate energy as mineralized fibrils separate during bone fracture [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(8): 612-616.
- [9] WOOL R P. Self-healing materials: A review [J]. *Soft Matter*, 2008, 4(3): 400-418.
- [10] MURPHY E B, WUDL F. The world of smart healable materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(1/2): 223-251.
- [11] ZHAO X. Multi-scale multi-mechanism design of tough hydrogels: Building dissipation into stretchy networks [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(5): 672-687.
- [12] MARTIN R, REKONDO A, DE LUZURIAGAA R, et al. The processability of a poly (urea-urethane) elastomer reversibly crosslinked with aromatic disulfide bridges [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(16): 5710-5715.
- [13] 詹嘉懿. 基于金属配位和主客体相互作用超分子聚合物的构建及性能研究[D]. 杭州: 杭州师范大学材料与化学化工学院, 2015.
- [14] MOZHDEHI D, AYALA S, CROMWELL O R, et al. Self-healing multiphase polymers via dynamic meta-ligand interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(46): 16128-16131.
- [15] MONEMIAN S, KORLEY L S T J. Exploring the role of supramolecular associations in mechanical toughening of interpenetrating polymer networks [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(19): 7146-7155.

(责任编辑:杨 静)