

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.002

基于间乙烯脲键的可重复加工交联 PMMA 的合成与制备

凌飞¹, 谢灏荻¹, 李一龙¹, 苗保记^{1,2}, 贾雲超¹

(1. 河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450000; 2. 河南省纳米光电磁材料国际联合实验室, 郑州 450001)

摘要: 通过自由基聚合, 将间乙烯脲键 (VU-a) 与商业化聚合单体——甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 化学整合得到可重复加工的含 VU-a 的 MMA 交联聚合物 (VU-a-PMMA) 且无需催化剂参与反应。通过溶胀、溶解测试证明了 VU-a 的可逆性, 使用电子万能试验机、同步热分析仪和动态热机械分析仪对 VU-a-PMMA 的拉伸性能、热稳定性、动态热机械性能进行了表征分析。结果表明, VU-a-PMMA 的首次拉伸强度为 40.9 MPa, 断裂伸长率为 4.33%, 经历 3 次粉碎加热成型循环后的拉伸强度为 31.2 MPa, 断裂伸长率为 3.31%; 失重 5% 及最大失重速率温度分别为 271℃, 430℃, 玻璃化转变温度为 94℃。随着温度的升高, VU-a-PMMA 有着更短的松弛时间, 通过阿伦尼乌斯分析预测了 VU-a-PMMA 在 180℃ 下的应力松弛时间约为 169 s。

关键词: 热固性; 动态共价键; 间乙烯脲键; 聚甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0009-05

Synthesis and Preparation of Reprocessable Cross-Linked PMMA based on Vinylogous Urea Bond

Ling Fei¹, Xie Haodi¹, Li Yilong¹, Miao Baoji^{1,2}, Jia Yunchao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China;

2. Henan Province International Joint Laboratory of Nano-Opto-Electromagnetic Materials, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : The vinylogous urea (VU-a) was synthesized and integrated with a commercial polymerized monomer—methyl methacrylate (MMA), through free radical polymerization to obtain a reprocessable cross-linked polymer material (VU-a-PMMA) without any catalyst. The reversibility of the VU-a was proved by swelling and dissolution tests, then, the tensile properties, thermal stability and dynamic thermo-mechanical properties of VU-a-PMMA were characterized and analyzed by electronic universal testing machine, synchronous thermal analyzer and dynamic thermo-mechanical analyzer. The results show that the tensile strength of VU-a-PMMA reaches 40.9 MPa, and the elongation at break is 4.33%. After three cycles of pulverization and remolding, the tensile strength is 31.2 MPa, and the elongation at break is 3.31%. The temperature of 5% weight loss and the maximum weight loss rate are 271℃ and 430℃, respectively, and the glass transition temperature is 94℃. With the temperature rising up, the relaxation time of the VU-a-PMMA become shorter, and the stress relaxation time of VU-a-PMMA at 180℃ was predicted to be about 169 s by the Arrhenius analysis.

Keywords : thermosetting ; dynamic covalent bond ; vinylogous urea ; polymethyl methacrylate

热固性聚合物具有三维交联的化学结构, 故拥有比热塑性聚合物更好的综合性能, 例如高温力学性能稳定、耐腐蚀、耐摩擦等, 但传统热固性聚合物只能在合成阶段一次成型, 无法重复加工与回收利用, 造成了极大的资源浪费^[1-2]。引入动态共价键可以有效改善此问题, 由动态共价键构成的交联网络可以通过分子链拓扑结构的重排来释放加工时

材料内部的大量应力, 从而使热固性聚合物具备热塑性聚合物的可加工性^[3-5]。Denissen 等^[6]根据动态共价键的化学交换机理, 将其分为解离型动态交联网络和键合型动态交联网络, 其中解离型动态网络在交换过程中会出现交联密度降低的现象, 而键合型动态网络则可以在动态交换反应中保持恒定的交联密度和完整的网络结构, 这种特性使交联聚

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52003075), 河南工业大学校科研基金项目 (2020BS015, 2020BS036)

通信作者: 贾雲超, 博士, 主要研究方向为高分子材料的成型加工

收稿日期: 2022-06-23

引用格式: 凌飞, 谢灏荻, 李一龙, 等. 基于间乙烯脲键的可重复加工交联 PMMA 的合成与制备 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(9):9-13, 33.

Ling Fei, Xie Haodi, Li Yilong, et al. Synthesis and preparation of reprocessable cross-linked PMMA based on vinylogous urea bond[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):9-13, 33.

合物在热等外界刺激下表现出像玻璃一样的加工特性。2011年, Montarnal 等^[7]首次基于酯交换反应设计了该类可重复加工的交联聚合物并提出了“Vitrimers”的新概念,国内专家张希院士也将其称为类玻璃高分子^[8]。虽然动态共价交联网络有着如此诱人的前景和快速的发展,但其工业化应用仍存在着种种困难:首先大多数含有动态网络的交联聚合物合成工艺较为复杂,合成原料昂贵,不具有普适性,且大多数此类聚合物需要使用催化剂来促进其动态反应速率,但是催化剂不仅会影响材料的实际使用性能,且会进一步提高生产成本^[9-11]。

2015年, Denissen 等^[12]基于间乙烯氨酯键(VU-t)转胺反应,设计了一种无需催化剂的键合型类玻璃高分子(Vitrimers),研究发现,体系中存在过量伯胺基时,该动态共价键有优异的动态交换性能。2017年, Denissen 等^[13]证明了路易斯酸碱可调控间乙烯氨酯的转胺反应,其中酸可进一步促进转胺反应,而碱对交换反应有一定抑制作用。与VU-t类似,2018年, Denissen 等^[14]发现间乙烯脲键(VU-a)同样具备良好的动态性能,其转胺反应如图1所示,且VU-a的动态反应速率优于VU-t。

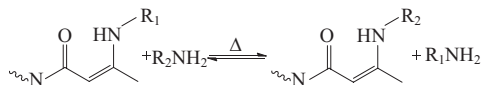


图1 VU-a 转胺反应

VU-a 合成简便,且易于与商品化聚合单体整合,具有广阔的应用前景^[15],但目前关于VU-a的应用研究较少。笔者采用自由基聚合反应将VU-a与商业化聚合单体——甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行化学整合,得到可重复加工成型的VU-a交联聚合物,且拥有良好的综合性能,制备过程中所需反应单体均成本低廉且全程无需使用催化剂。所制备材料通过3次粉碎重铸循环后,均保持着良好的力学性能,并通过对材料应力松弛速率的探究,证明了VU-a良好的动态性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MMA(纯度大于98%)、乙酰乙酸甲基丙烯酸乙二醇酯(AAEM,纯度大于94%)、无水哌嗪(纯度大于99%)、1,6-己二胺(纯度大于98%)、乙酰乙酸叔丁酯(纯度大于95%)、一正丁胺(纯度大于98%)、聚醚胺(D-400)、偶氮二异丁腈(AIBN,纯度大于98%)、乙酸乙酯(EtOAc,分析纯)、二甲苯(分析纯)、四氢呋喃(THF,分析纯):阿拉丁试剂(上海)

海)有限公司;

三氯甲烷:分析纯,洛阳市化学试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

电子万能试验机:5584型,美国英斯特朗公司;

硫化机:XLB-D/Q型,郑州鑫和机器制造有限公司;

同步热分析仪:STA409PC型,德国耐驰仪器制造有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:TAQ800型,美国TA公司。

1.3 样品制备

(1) 1, 4-哌嗪二乙酰胺(BAAPZ)单体的合成^[16]。

在烧瓶中加入33.18 g 乙酰乙酸叔丁酯、8.6 g 无水哌嗪和66 mL 二甲苯。在110℃环境下反应2 h至无气泡产出,得到黄色透明液体。之后通过减压蒸馏除去二甲苯,将所得产物用80 mL 丙酮在70℃环境下回流溶解,后加入280 mL 乙醚至体系完全白浊,放入冰水浴中24 h,之后将产物用乙醚冲洗,放入50℃真空烘箱干燥12 h后,得21.2 g 白色粉末,产率约83.46%。BAAPZ单体的合成反应式如图2所示。

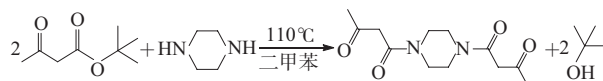


图2 BAAPZ单体的合成反应式

(2) 含VU-a的MMA交联聚合物(VU-a-PMMA)的制备。

取4 g 聚醚胺溶于10 mL EtOAc并加入烧瓶中,加入1.27 g的BAAPZ在70℃环境下搅拌2 h,反应完后加入2.14 g AAEM并继续搅拌1 h,得无色透明液体。之后向体系中加入30 g MMA,1.2 g AIBN,0.116 g 1,6-己二胺和55 mL EtOAc,在75℃下,搅拌至有气泡产生后,将其倒入聚四氟乙烯杯中并在60℃保温15 h,再在70℃保温8 h,打碎,于80℃真空干燥24 h。得淡黄色粉末颗粒。VU-a-PMMA的合成反应式如图3所示。

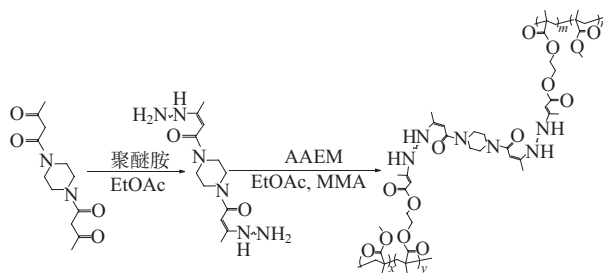


图3 VU-a-PMMA的合成反应式

(3) 含 VU-t 的 MMA 交联聚合物 (VU-t-PMMA) 的制备。

取 0.854 g AAEM 及 0.28 g 1,6-己二胺和 10 mL THF 加入烧瓶中,于 70℃ 搅拌 1 h 澄清后,加入 24 g MMA,35 mL THF 和 0.25 g AIBN,升温至 75℃,搅拌至有气泡产生后,将其倒入聚四氟乙烯杯中,并在 60℃ 恒温 15 h,再在 70℃ 保温 8 h,打碎,于 80℃ 真空干燥 24 h,得淡白色粉末颗粒。VU-t-PMMA 的合成反应式如图 4 所示。

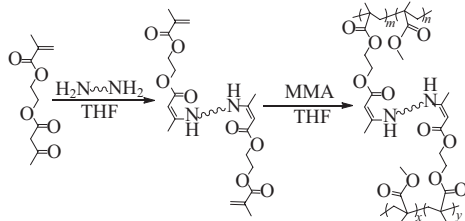


图 4 VU-t-PMMA 的合成反应式

(4) 拉伸性能测试样品的制备。

取 5 g VU-a-PMMA 粉末颗粒倒入 40 mm × 50 mm × 3 mm 模具中,在 185℃ 及 10 MPa 的恒温恒压环境下模压 30 min,其中,每隔 10 min 放气一次,之后冷压 1 min,得到均匀透明板材,将透明板材粉碎,以同样加工环境再重复加工 2 次,使用切割机将 3 次制备的 3 块透明板材切割成测试样品,以备拉伸性能测试使用。

1.4 性能测试及结构表征

(1) 溶解性能及凝胶含量测试。

取 0.2 g VU-a-PMMA 材料加入 6 mL 三氯甲烷中,60℃ 恒温保持 6 h,观察溶解现象,之后将 0.2 g 一正丁胺溶于 3 mL 三氯甲烷后加入体系中,60℃ 恒温保持 48 h 后,观察溶解现象。再取干燥后的 1 g 样品加入 10 mL 氯仿中,浸泡 12 h,随后过滤,将不溶物在 100℃ 真空烘箱中烘至衡重,凝胶含量为不溶物的质量与溶解之前固体质量之比的百分数,重复 3 次,结果取其平均值。

(2) 拉伸性能测试。

按照 GB/T 1040.1-2006,用万能试验机测试拉伸性能,样品尺寸为 40 mm × 5 mm × 3 mm,用夹具将样品固定后,以 20 mm/min 的速率开始拉伸,得应力-应变曲线,重复 5 次,结果取其平均值。

(3) 动态热机械性能分析。

测试样品尺寸为 5 mm × 3 mm × 0.2 mm,以 DMA 薄膜拉伸模式分别在 120,130,140,160℃ 对材料的应力松弛速率进行测试。随后以不同温度下

松弛时间的对数为纵坐标,以开氏温度 (T) 倒数的 1000 倍为横坐标作图,并用式 (1) 阿伦尼乌斯经验式进行分析:

$$\ln \tau^* = \ln \tau_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: τ^* ——不同温度下的松弛时间;

τ_0 ——温度无限大时的松弛时间;

E_a ——活化能;

R ——气体常数。

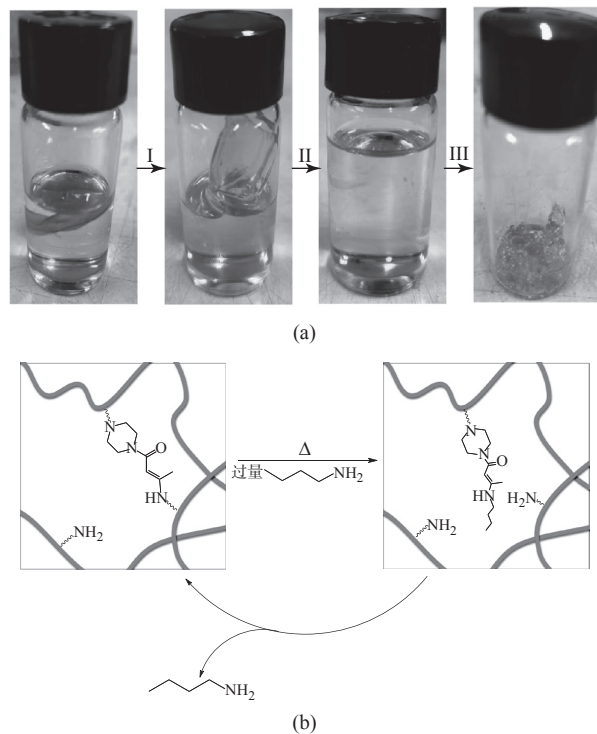
(4) 热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 测试。

升温速率为 10℃/min,氩气氛围,测试温度范围为 50 ~ 550℃。

2 结果与讨论

2.1 溶胀、溶解分析

由于热固性聚合物的交联网络结构,其在有机溶剂中仅溶胀,不溶解。笔者制备的 VU-a-PMMA 为交联聚合物,并具有高达 98.86% 的凝胶含量。故其在 60℃ 三氯甲烷中浸泡 6 h 后出现了明显的溶胀现象,如图 5 所示。



I—材料的溶胀效应;II—加入过量单官能团胺;III—去除单官能团胺

a—溶胀、溶解效应;b—溶胀、溶解效应分子机理

图 5 Virtrimers 的溶胀、溶解效应及其分子机理

为确认其动态性能,将一正丁胺的三氯甲烷溶液加入到 VU-a-PMMA/三氯甲烷体系中,此时体系中含有过量的单官能团伯胺,在 60℃ 恒温 48 h 后,发现材料完全溶解,这是因为过量的单官能团伯胺

通过体系中的动态转胺反应将交联链段打断并封端,使 VU-a-PMMA 转变为线型聚合物并溶解于溶剂中。随后将一正丁胺蒸出后得到不溶于三氯甲烷的产物,去除溶剂后又可以得到 VU-a-PMMA 并可以加工成型。说明含有 VU-a 的交联聚合物 VU-a-PMMA 表现出可逆的动态性能,且拥有可重复加工性能。

2.2 重复加工性能及拉伸性能分析

由于 VU-a-PMMA 的交联链段由动态 VU-a 构建,在受热及压力刺激时,整个交联网络可以通过拓扑结构重排将变形加工时材料内部所产生的应力松弛掉,从而实现热固性塑料重复加工的目的。将制备的交联聚合物 VU-a-PMMA 颗粒通过加热模压可直接得到均匀片材,且经过 3 次粉碎重铸循环, VU-a-PMMA 均可被加工成型,证明 VU-a-PMMA 具有良好的重复加工性能和动态网络的可逆性,如图 6 所示,在加工过程中, VU-a-PMMA 中游离的伯胺会与 VU-a 发生可逆转胺反应,使其网络结构重排。

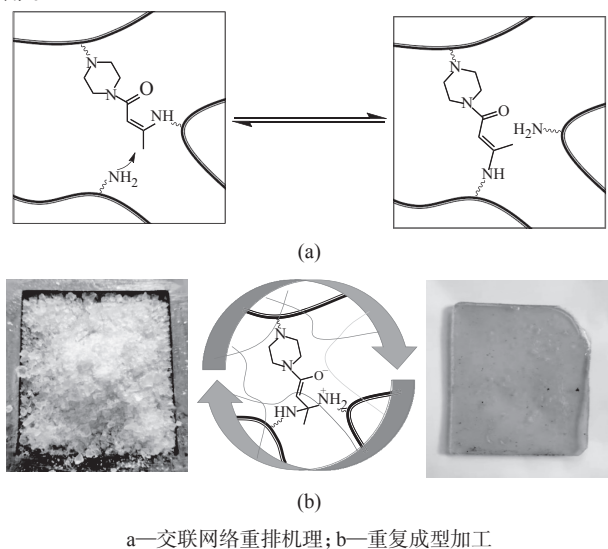


图 6 VU-a-PMMA 的交联网络重排机理及重复成型加工

不同重复加工次数的 VU-a-PMMA 的拉伸性能如图 7 所示。由图 7 可以看出,由于 VU-a 具有良好的动态交换性能,因此 VU-a-PMMA 也具有好的拉伸性能, VU-a-PMMA 首次加工的拉伸强度、断裂伸长率分别为 40.9 MPa, 4.33%, 经历 3 次粉碎加热成型加工后,拉伸性能呈现出轻微下降趋势,其拉伸强度、断裂伸长率分别为 31.2 MPa, 3.31%, 分别降低 23.7%, 23.6%。这是由于成型过程中较高的加工温度及较长的保压时间可能导致材料内部发生部分降解老化所致。

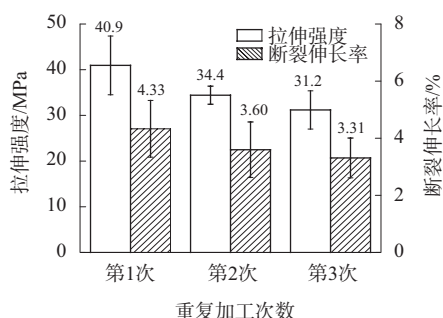


图 7 不同重复加工次数的 VU-a-PMMA 的拉伸性能

2.3 动态热机械性能分析

DMA 反映了材料的力学性能在不同温度或频率下的变化特点,笔者通过 DMA 研究了 VU-a-PMMA 和 VU-t-PMMA 的动态热机械性能,其储能模量和损耗角正切 ($\tan\delta$) 如图 8 所示。

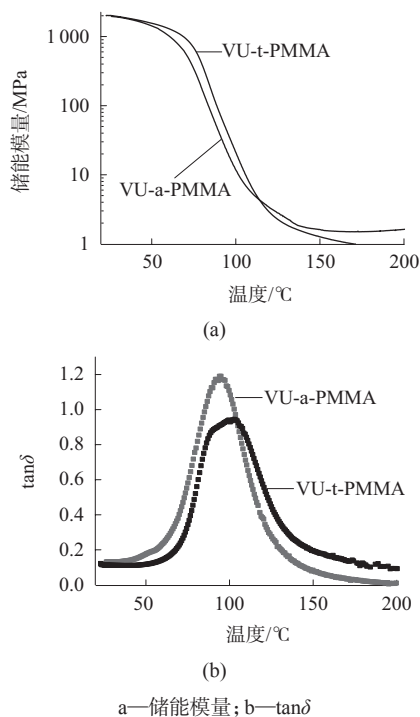


图 8 VU-a-PMMA 和 VU-t-PMMA 的储能模量和 $\tan\delta$

由图 8a 可以看出, VU-a-PMMA 常温下的储能模量可达到 2.0 GPa 左右,较高的储能模量保证了其在室温下具有较大的刚性。但随着温度的升高, VU-a-PMMA 中的动态交换反应速率增加,储能模量降低, VU-a-PMMA 在 70℃ 左右的下降速率最快,在 140℃ 左右趋于平缓;而 VU-t-PMMA 在 80℃ 左右的下降速率最快,在 150℃ 左右趋于平缓。由图 8b 可以看出, VU-a-PMMA 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 94℃,而 VU-t-PMMA 的 T_g 为 102℃。随着温度的升高, VU-a-PMMA 的储能模量下降与 $\tan\delta$ 变化是玻璃化转变和体系内动态网络重排的结果, VU-

a-PMMA 较低的 T_g 从宏观上反映了 VU-a 具有更快的动态交换速率。

应力松弛是表征材料流变性能的手段之一, Vitrimer 材料体系中含有大量的动态共价键,可以在热刺激下发生拓扑结构重排来实现应力松弛。VU-a-PMMA 不同温度下的应力松弛及阿伦尼乌斯分析如图 9 所示。

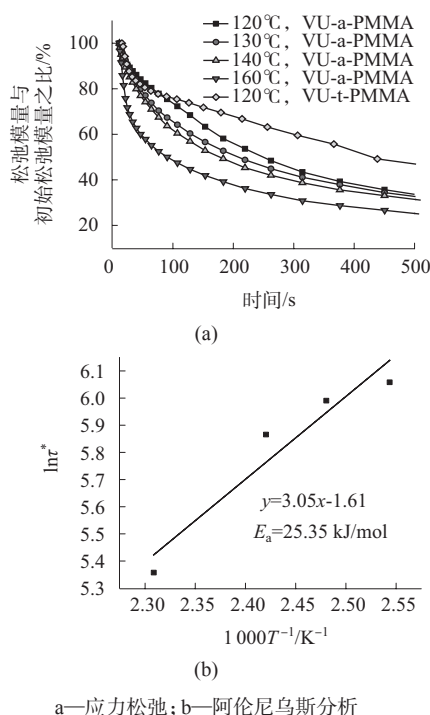


图 9 不同温度下 VU-a-PMMA 的应力松弛及阿伦尼乌斯分析

由图 9a 可以看出,在 120 °C 下, VU-a-PMMA 表现出比 VU-t-PMMA 更快的松弛速率,证明 VU-a 具有更好的动态反应能力,且随着温度的升高, VU-a-PMMA 的动态反应速率增加,动态交联网络发生拓扑重排更加容易,从而有着更短的松弛时间。由图 9b 可以看出,对不同温度下 VU-a-PMMA 的应力松弛速率进行阿伦尼乌斯分析,根据式 (1) 阿伦尼乌斯经验式计算得到 VU-a 在聚合物体系中的活化能 E_a 约为 25.35 kJ/mol,并预测了 VU-a-PMMA 在 180 °C 的应力松弛时间约为 169 s,进一步证明了 VU-a 具有较好的动态交换性能。

2.4 TG 和 DTG 分析

降解温度为聚合物加工的上限温度,因此, TG 分析对于材料的实际应用具有重要意义。VU-a-PMMA 的 TG 和 DTG 分析如图 10 所示。

由图 10 可以看出, VU-a-PMMA 的初始分解温度(失重 5% 时的温度)为 271 °C,这可能是体系中含有少量残余低聚物,这部分产物会率先开始分解。

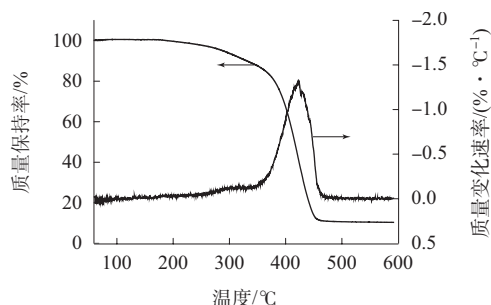


图 10 VU-a-PMMA 的 TG 和 DTG 分析

随着温度的继续升高,体系的主链开始断裂,随后失重速率进一步增加并在 430 °C 达到最高,在 470 °C 完全降解,失重速率趋于 0,曲线趋于平缓,计算得残炭率约为 11%。

3 结论

(1) VU-a 是一种性能良好的动态共价键,合成较为简便且无需催化剂。将 VU-a 与 MMA 相结合制备出了性能良好的交联聚合物 VU-a-PMMA,并通过观察溶解性的方式证明了体系内部转胺反应的进行。

(2) 通过 3 次重复加工循环,证明了 VU-a 的动态可逆性。拉伸性能试验证明, VU-a-PMMA 首次加工的拉伸强度、断裂伸长率分别为 40.9 MPa, 4.33%, 3 次循环加工后仍保持着较好的拉伸性能,拉伸强度和断裂伸长率仅分别降低 23.7%, 23.6%。

(3) VU-a 有着较快的应力松弛效率,通过阿伦尼乌斯经验式预测了 VU-a-PMMA 在 180 °C 下达到应力松弛只需 169 s。

参考文献

- [1] Pruitt L A. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(8):905-915.
- [2] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science advances*, 2017, 3(7). DOI:10.1126/sciadv.1700782.
- [3] Kloxin C J, Bowman C N. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17):7161-7173.
- [4] Yang Y, Urban M W. Self-healing polymeric materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17):7446-7467.
- [5] Scheutz G M, Lessard J J, Sims M B, et al. Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(41):16181-16196.
- [6] Denissen W, Winne J M, Du Prez F E. Vitrimers: Permanent organic

(下转第 33 页)

- 天津科技, 2021, 48(7):123–126, 129.
- Dai Yajun, Zhao Jingqi, Liu Kaiyue. Research on influencing factors of automobile grille styling design[J]. Tianjin Science & Technology, 2021, 48(7):123–126, 129.
- [12] 及爱强. 免喷涂材料在汽车行业的应用[J]. 时代汽车, 2017(9):70–71.
- Ji Aiqiang. Application of spray-free materials in automobile industry[J]. Auto Time, 2017(9):70–71.
- [13] 俞大象, 刘倩倩. 免喷涂材料在汽车行业的应用[J]. 绿色科技, 2017(2):109–110.
- Yu Daxiang, Liu Qianqian. Application of spray-free material in automotive industry[J]. Journal of Green Science and Technology, 2017(2):109–110.
- [14] 李雄武, 胡天辉, 宋克东, 等. 高光免喷涂 ABS 材料的性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(11):34–37.
- Li Xiongwu, Hu Tianhui, Song Kedong, et al. Study on properties of high gloss free-painting ABS material[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(11):34–37.
- [15] 胡纲. 免喷涂 ABS 的性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(9):117–120.
- Hu Gang. Study on mechanical properties of free-painting ABS[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(9):117–120.
- [16] 朱秀梅, 叶南彪, 黄险波. 从铝粉优选角度谈免喷涂外观缺陷改善[J]. 广东化工, 2021, 48(9):37–39.
- Zhu Xiumei, Ye Nanbiao, Huang Xianbo. Discussion on improvement of appearance defects of spray-free from the perspective of aluminum powder optimization[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(9):37–39.
- [17] 徐瞳瞳, 董前年, 朱雷明, 等. 不同径厚比铝颜料在塑料中应用效果的研究[J]. 安徽化工, 2021, 47(1):76–79.
- Xu Tongtong, Dong Qiannian, Zhu Leiming, et al. Study on application effect of aluminium pigment with different diameter and thickness ratio in plastics[J]. Anhui Chemical Industry, 2021, 47(1):76–79.
- [18] 董前年, 徐瞳瞳, 聂树平, 等. 塑料免喷涂用条状铝颜料的制备与应用研究[J]. 安徽化工, 2019, 45(1):71–73, 75.
- Dong Qiannian, Xu Tongtong, Nie Shuping, et al. Study on the preparation and application of strip aluminum pigments for free spraying of plastics[J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(1):71–73, 75.
- =====
- (上接第 13 页)
- networks with glass-like fluidity[J]. Chemical Science, 2016, 7(1):30–38.
- [7] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6058):965–968.
- [8] 张希. 可多次塑型、易修复及耐低温的三维动态高分子结构[J]. 高分子学报, 2016(6):685–687.
- Zhang Xi. Reconfigurable, easy repairable and low-temperature resistant dynamic 3D polymer structures[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(6):685–687.
- [9] Self J L, Dolinski N D, Zayas M S, et al. Brønsted-acid-catalyzed exchange in polyester dynamic covalent networks[J]. ACS Macro Letters, 2018, 7(7):817–821.
- [10] Liu F, Urban M W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(1–2):3–23.
- [11] Demongeot A, Mognier S J, Okada S, et al. Coordination and catalysis of Zn^{2+} in epoxy-based vitrimers[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(27):4486–4493.
- [12] Denissen W, Rivero G, Nicolay R, et al. Vinylogous urethane vitrimers[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(16):2451–2457.
- [13] Denissen W, Driesbeke M, Nicolay R, et al. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers[J]. Nature Communications, 2017, 8. DOI:10.1038/ncomms14857.
- [14] Denissen W, De Baere I, Van Paepegem W, et al. Vinylogous urea vitrimers and their application in fiber reinforced composites[J]. Macromolecules, 2018, 51(5):2054–2064.
- [15] Spiesschaert Y, Guerre M, De Baere I, et al. Dynamic curing agents for amine-hardened epoxy vitrimers with short (re)processing times[J]. Macromolecules, 2020, 53(7):2485–2495.
- [16] Trumbo D L. Michael addition polymers from bisacetoacetates[J]. Polymer Bulletin, 1991, 26:481–485.