

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.001

HPMC 提高 Zn^{2+} 配位丙烯酸基弹性体强度和自恢复性

王学毓, 武嘉, 牛文斌, 马威, 张淑芬

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024)

摘要: 受双交联网络结构的启发, 将大分子链的羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 引入到具有 Zn^{2+} 配位的聚丙烯酸-丙烯酸羟乙酯双交联网络中制备具有高强度和优异自恢复性的弹性体材料。通过红外、固体核磁等对弹性体材料的结构进行了表征, 通过万能拉伸仪对材料的力学性能进行了表征。结果表明: 材料中丙烯酸与丙烯酸羟乙酯共聚形成共价支撑网络结构, 共价网络中的羧基原位与 Zn^{2+} 形成配位网络结构, 使得原本疏松的网络结构变得紧凑。有 HPMC 穿插在网络结构中, 使得弹性体材料的力学性能显著提高, 材料的断裂应力达到 10 MPa, 应变达到 560%。而配位键的引入则赋予弹性体材料优异的自恢复特性, 在拉伸应变为 20% 的条件下, 自恢复率达到 93%; 在压缩应变为 25% 的条件下, 自恢复率达到 84%; 在 100 次循环拉伸和压缩后, 未出现破裂并且自恢复率分别达到 88% 和 90%。

关键词: 双网络结构; 配位键; 羟丙基甲基纤维素; 高强度; 自恢复性

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0001-07

HPMC Improves the Strength and Self-recovery Properties of Zn^{2+} Coordinated Acrylic-based Elastomer

Wang Xueyu, Wu Jia, Niu Wenbin, Ma Wei, Zhang Shufen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Inspired by the double-crosslinked network structure, an elastomeric material with high strength and excellent self-recovery was prepared by introducing a macromolecular chain hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) into a double-crosslinked network of Zn^{2+} complex Poly (acrylic acid-co-hydroxyethyl acrylate). The structure of the elastomer material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, ^{13}C -CPMAS NMR, etc., and the mechanical properties of the material were characterized by Universal Rally Machine. The results show that the copolymerization of acrylic acid and hydroxyethyl acrylate in the material forms a covalent support network structure and the carboxyl groups in the covalent network form a coordination network structure with Zn^{2+} in situ, making the original loose network structure compact. Besides, HPMC is interspersed in the network structure, which makes the mechanical properties of the elastomer material significantly improved, the fracture stress of the material reaches 10 MPa, and the strain reaches 560%. The introduction of coordination bonds has given the elastomer material excellent self-recovery characteristics. Under the condition of 20% tensile strain, the self-recovery rate reaches 93%; under the condition of 25% compressive strain, the self-recovery rate reaches 84%; and after 100 cycles of stretching and compression, no fracture occurs and the self-recovery rate reached 88% and 90%, respectively.

Keywords: double network structure; coordination bond; hydroxypropyl methylcellulose; high strength; self-recovery

弹性体材料在生活中被广泛的应用^[1], 然而传统弹性体材料的共价网络被破坏之后, 常常会导致损伤和失效, 严重影响其使用寿命和安全^[2]。通过非共价相互作用构建的超分子弹性体是最近研究的

热点。将氢键^[3-4]、离子键^[5-6]、配位键^[7-8]引入到弹性体材料中, 由于非共价键的键能低于共价键, 在受力的过程中往往先于共价键断裂, 并在应力释放后重新连接, 起到能量分散作用, 往往会赋予弹性体

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (21536002), 国家自然科学基金创新群体项目 (21421005), 教育部长江学者创新团队项目 (IRT-13R06)

通讯作者: 张淑芬, 教授, 主要从事染料化学与光化学研究 E-mail: zhangshf@dlut.edu.cn

收稿日期: 2020-04-07

引用格式: 王学毓, 武嘉, 牛文斌, 等. HPMC 提高 Zn^{2+} 配位丙烯酸基弹性体强度和自恢复性 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):1-7.

Wang Xueyu, Wu Jia, Niu Wenbin, et al. HPMC improves the strength and self-recovery properties of Zn^{2+} coordinated acrylic-based elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):1-7.

高强度、自愈合、自恢复及抗疲劳等特性^[9]。在不同类型的非共价键相互作用中,金属配位作用很容易通过金属配体结合常数进行调节,通过设计配位弹性体的聚合物网络结构,能够在增加力学性能方面起到重要作用。Xie Fang等^[10]报道了一种具有热塑性的金属配位弹性体,通过 Zn^{2+} 与羧基封端的聚丁二烯络合并与聚苯乙烯-4-乙炔基吡啶(PSVP)混合而得到,与未引入 Zn^{2+} 的弹性体相比,混合后弹性体的力学性能得到大幅度改善并表现出形状记忆性能。Rao Yingli等^[11]通过金属离子交联的吡啶基-聚二甲基硅氧烷制备的可拉伸介电弹性体,展现出优异的自恢复性能,其拉伸应力能够达到1.41 MPa。Wu Jia等^[2]通过三种单体与 Zn^{2+} 交联低分子量聚丙烯酸共混制备的双组份配位超分子弹性体,展现出优异的抗疲劳特性且拉伸和压缩应力分别达到了4.08 MPa和6.9 MPa。由此可见,通过引入配位键,可以使弹性体具有优异的力学性能。同时也可发现,上述研究制备的配位弹性体大部分采用的是配体封端的长链聚合物,这使得材料中很难形成大量配位键,且仅通过引入配位键改善力学性能的提高幅度有限。另外,配位弹性体的综合力学性能在实际应用中十分重要,兼顾材料应力的同时还应保障应变以及良好的自恢复性能。为此,笔者通过掺杂大分子链的羟丙基甲基纤维素(HPMC)和 Zn^{2+} 配位丙烯酸共同形成双交联网络和互穿结构,提高交联密度以改善材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

六水合硝酸锌、尿素、丙烯酸(AA):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

丙烯酸羟乙酯(HEA)、2-羟基-2-甲基-1-苯丙酮(1173光引发剂)、HPMC、聚乙二醇二丙烯酸酯-200(PEGDA-200):分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电热鼓风干燥箱:DHG-9053A型,上海一恒科学仪器有限公司;

紫外灯:ZF-7A型,上海科兴仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱仪:FT/IR-6700型,日本分光JASCO公司;

扫描电子显微镜:SU8220型,日本株式会社日立高新技术公司;

万能拉力机:PT307型,普赛特检测设备有限公司;

固体高功率核磁共振波谱仪:Agilent DD2-500MHz型,美国安捷伦公司。

1.3 样品制备

(1) 丙烯酸与丙烯酸羟乙酯共聚弹性体(HA)的合成。

取1 mL AA、1.3 mL HEA、35 μL PEGDA-200、80 μL 1173光引发剂混合在3.5 mL水和乙醇混合溶液(水和乙醇体积比为5:1),混合均匀置于模具中,在 N_2 氛围下进行紫外光聚合40 min,将产物完全干燥后备用。

(2) HPMC掺杂HA弹性体(HA-HPMC)的合成。

在制备HA的原料中加入0.1 g HPMC混合均匀后置于模具中,在 N_2 氛围下进行紫外光聚合40 min,将产物完全干燥后备用。

(3) Zn^{2+} 配位HA的弹性体(HA-Zn)的合成。

取1 mL AA、1.3 mL HEA、1.7 g 六水合硝酸锌、0.4 g 尿素、35 μL PEGDA-200、80 μL 1173光引发剂混合在3.5 mL水和乙醇的混合溶液(水和乙醇体积比为5:1),混合均匀置于模具中,在 N_2 氛围下进行紫外光聚合40 min,将产物密封置于85℃的烘箱中反应12 h,将产物完全干燥后备用。

(4) HPMC掺杂HA-Zn弹性体(HA-HPMC-Zn)的合成。

在制备HA-Zn的原料中加入0.1 g HPMC混合均匀后置于模具中,在 N_2 氛围下进行紫外光聚合40 min,将产物密封置于85℃的烘箱中反应12 h,将产物完全干燥后备用。

1.4 性能测试

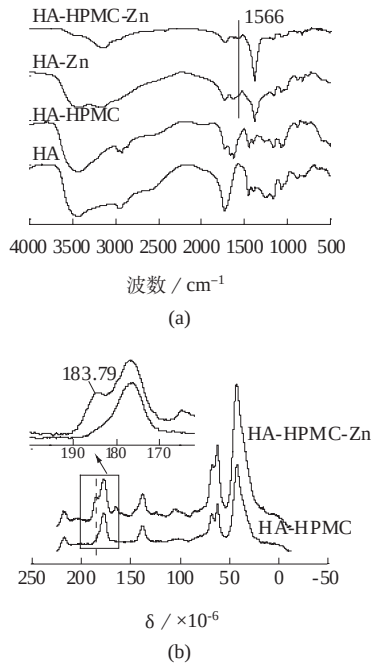
(1) 红外光谱测试。

利用透射模式测试红外振动光谱,将干燥后的样品研碎进行溴化钾压片制样。

(2) X射线能谱(EDS)分析。

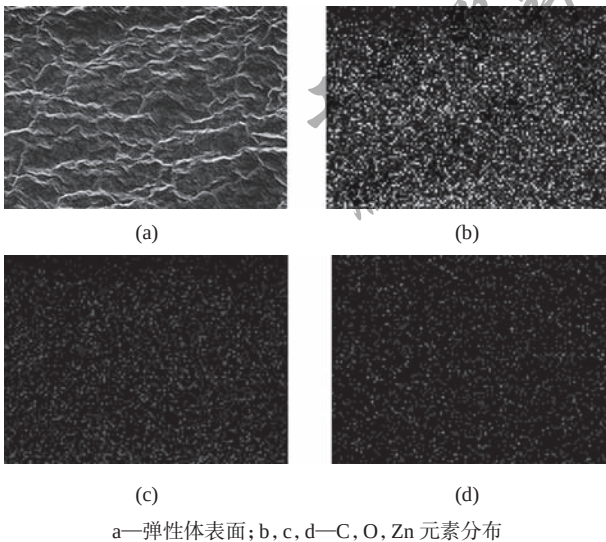
样品干燥后经过30 s喷金处理,测试电压

为进一步证明 Zn 在 HA-HPMC-Zn 弹性体中以配位形式存在,通过傅立叶变换红外光谱 (图 2a),固体核磁 (图 2b) 以及 X 射线能谱分析 (图 3) 对 Zn^{2+} 与羧基形成配位键进行表征。如图 2a 所示, HA-HPMC-Zn 和 HA-Zn 材料红外光谱中在 1566 cm^{-1} 处的特征峰为羧基与 Zn^{2+} 配位后生成的 C=O 的伸缩振动峰^[16],与此同时固体核磁中 HA-HPMC-Zn 中 183.79×10^{-6} 处出现的新峰也表明锌与羧基之间形成了配位键 (图 2b)^[17-18]。另外通过对水处理的 HA-HPMC-Zn 进行 EDS 测试^[2],可以发现经过水浸泡去除未反应的 Zn^{2+} 后,弹性体材料中仍保存大量 Zn 元素, C, O, Zn 元素均匀分布在材料中,如图 3 所示。



a—HA-HPMC-Zn, HA-HPMC, HA-Zn, HA 的透射红外光谱图
b—HA-HPMC 和 HA-HPMC-Zn 的固体核磁谱图

图2 HA-HPMC-Zn, HA-HPMC 等透射红外光谱及固体核磁谱图



a—弹性体表面; b, c, d—C, O, Zn 元素分布

图3 HA-HPMC-Zn 弹性体表面及 C, O, Zn 元素分布的 EDS 光谱

2.3 四种弹性体材料的力学性能对比

对制备的四种弹性体材料进行了拉伸实验,如图4所示为 HA, HA-HPMC, HA-Zn, HA-HPMC-Zn 四种弹性材料应力-应变曲线,可以发现仅含有共价键网络的 HA 的断裂强度仅为 1.8 MPa,拉伸应变达到了 700%,将其中引入锌离子进行配位后制备的 HA-Zn 的断裂强度达到了 3.5 MPa,同时拉伸应变为 800%,表明配位键的引入有助于材料整体的力学性能的提高,不仅使其强度提高了近两倍,

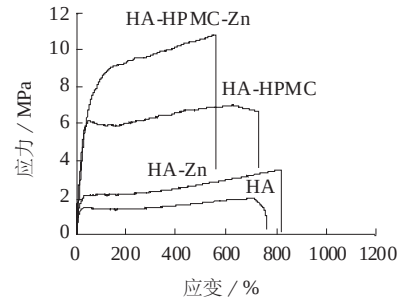


图4 不同弹性体材料的应力-应变曲线

同时一定程度上提高应变能力,这可能是由于其中的配位键使得原本疏松的共价键网络更加致密,使其强度得到改善^[19]。而在 HA 的基础上仅是掺杂 HPMC 制备的 HA-HPMC 弹性体材料的断裂应力达到了 6.6 MPa,相比于 HA 提高了 3 倍多,而其应变同样为 700%,表明 HPMC 的引入使得材料的强度有了较大提高,这可能是由于链状的 HPMC 具有较高的力学强度,其均匀穿插在弹性体材料当中,使得原本就具有一定强度的共价网络结构的强度进一步提高^[20]。而同时引入配位键和 HPMC 的 HA-HPMC-Zn 的断裂应力达到了 10 MPa,应变为 560%。相比另外三种弹性体材料,其力学性能最好,这可能是因为配位键与 HPMC 的协同作用,并且 HPMC 自身具一定的温敏特性,当温度升高时,其分子链易发生弯曲^[14],即在聚合过程中 HPMC 均匀穿插在共价键网络中,当温度升高后,链状的 HPMC 发生卷曲的倾向,与配位键共同使共价键网络变得更加紧凑,从而提高弹性体的力学强度。

对于力学性能的描述除了其应力和应变之外,还有韧性,韧性表示每单位体积的物理断裂需要消耗的额定能量。可由公式(1)计算得出:

$$G = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\varepsilon_{\max}} \sigma d\varepsilon \quad (1)$$

其中 G 为韧性, ε 为应变, σ 为应力^[10]。通过积分运算可求得上述四种材料的韧性,如图5所示。

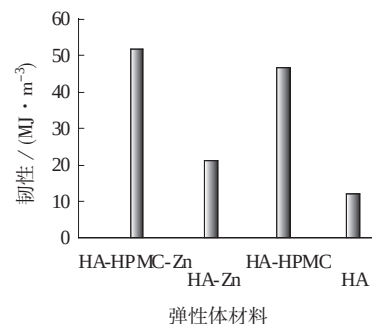
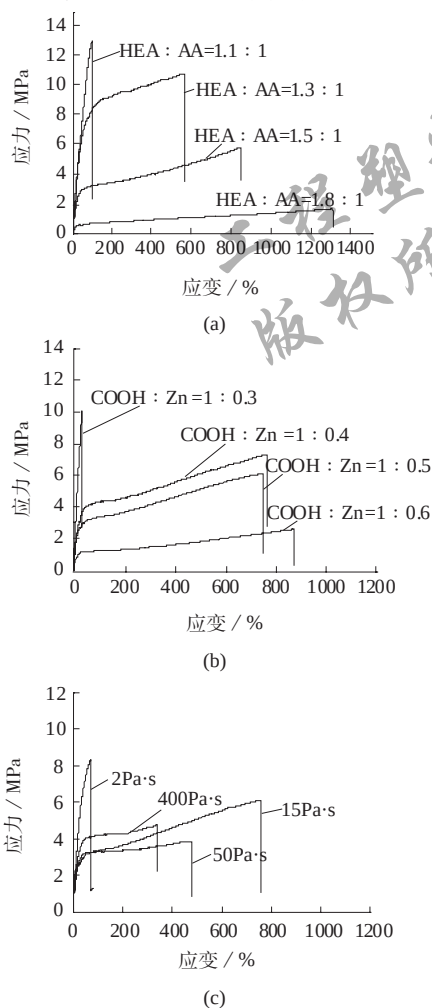


图5 不同弹性体材料的韧性

由图5可知, HA 的韧性为 11 MJ/m³, 仅引入

配位键的 HA-Zn 的韧性为 21 MJ/m^3 , 是 HA 的两倍, 仅引入 HPMC 的 HA-HPMC 的韧性为 46.5 MJ/m^3 , 是 HA 的 4 倍, 而同时引入配位键和 HPMC 的 HA-HPMC-Zn 的韧性达到了 51.4 MJ/m^3 , 是 HA 的 4.7 倍, 进一步表明在配位键与 HPMC 的协同作用下, 弹性体的力学性能有了明显改善, 其中 HPMC 贡献相对较大。由上述实验可知, 通过引入 HPMC 可以有效提高弹性体的力学强度, 同时也在原共价网络的基础上原位进行 Zn^{2+} 配位交联, 能够进一步提高材料整体的力学性能。为确定制备 HA-HPMC-Zn 弹性体力学性能的最优条件, 对 HPMC 的黏度、共价网络中丙烯酸与丙烯酸羟乙酯的比例, 以及配位反应中羧基与 Zn^{2+} 的比例进行实验探索。在保证羧基与 Zn^{2+} 的比例为 1 : 0.4、采用黏度为 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的 HPMC 进行不同比例 HEA 与 AA 配比制备的弹性体的应力-应变曲线见图 6 所示。



a—AA 与 HEA 不同配比; b—羧基与 Zn^{2+} 不同配比;
c—HPMC 不同黏度

图 6 HA-HPMC-Zn 弹性体的应力-应变曲线

由图 6 可以发现, 随着 HEA 含量的增加, 弹性体的应变逐渐增大, 但是应力却在变小, 这是由 HEA 自身性能所决定的, 其玻璃化转变温度仅为 -15°C , 聚合分子链相对易于发生滑动, 有利于应变的增加, 但不利于强度。同样在保证 HEA : AA=1.5 : 1, 采用黏度为 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的 HPMC 不变, 改变羧基与 Zn^{2+} 的物质的量比制备不同 HA-HPMC-Zn 弹性, 力学性能如图 6b 所示, 当羧基含量与 Zn^{2+} 的比值为 1 : 0.4 时, 制备的弹性体力学性能相对最好。这可能是因为随着 Zn^{2+} 浓度升高, 未参与配位反应的 Zn^{2+} 含量也随之增加, 过多的 Zn^{2+} 会影响聚合反应, 使得聚合过程不能够完全进行, 从而影响材料整体的力学性能, 当然过少的 Zn^{2+} 含量又会使配位反应进行得不够完全, 使得配位网络结构不够致密, 从而影响力学性能。在保证 HEA : AA=1.5 : 1, $-\text{COOH} : \text{Zn}^{2+}=1 : 0.4$ 时, 采用不同黏度的 HPMC 制备弹性体, 随着黏度的增大意味着 HPMC 的平均分子链在增大, 大分子链的结构在一定程度上有助于提高力学强度, 但过高黏度又会使材料韧性降低。综合考虑采用 HEA : AA=1.3 : 1, $-\text{COOH} : \text{Zn}^{2+}=1 : 0.4$, 黏度为 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的 HPMC 的配比制备 HA-HPMC-Zn 弹性体材料。

2.4 HA-HPMC-Zn 弹性体的自恢复性能

HA-HPMC-Zn 弹性体材料中的配位键不仅有助于提高材料的力学特性, 还能够赋予弹性体材料一定的自恢复特性。自恢复率为测试前后滞后圈的面积的比值^[2]。通过连续拉伸加载-卸载模式以及连续压缩模式来表明所制备的 HA-HPMC-Zn 弹性体的自恢复性能, 采用上述最佳配比制备 HA-HPMC-Zn 弹性体用于自恢复性能的测试, 如图 7 所示。HA-HPMC-Zn 弹性体在拉伸应变分别为 20%, 60%, 100% 的条件下, 进行拉伸加载-卸载一次循环, 静置 1 min 后在进行一次拉伸循环, 其恢复率分别为 93%, 90%, 85% (图 7a)。同样也将 HA-HPMC-Zn 弹性体在压缩应变分别为 25%, 50%, 75% 的条件下, 进行压缩加载-卸载一次循环, 静置 1 min 后在进行一次压缩循环, 其恢复率分别为 84%, 72%, 70% (图 7b)。无论是拉伸模式还是压缩模式, 弹性体的自恢复率都随着应变的增大而降低, 但是其自恢复率均在 70% 以上, 尤其是拉伸模式在 100% 的大应变下自恢复率依旧达到了 85%, 展现出优异的自恢复特性。

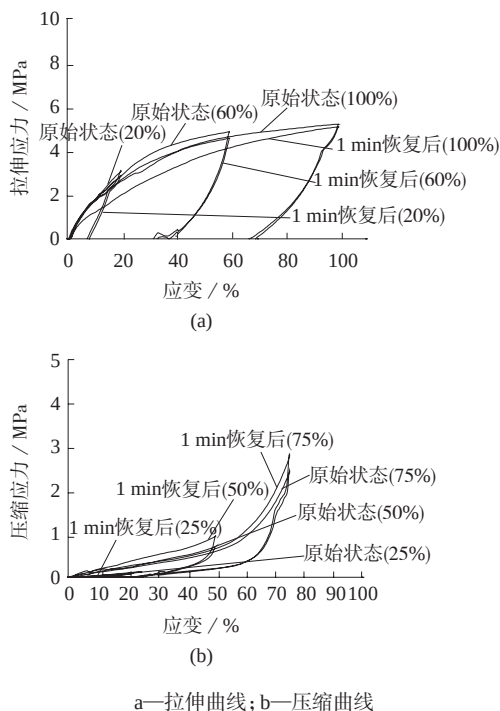


图7 弹性体在不同拉伸、压缩应变下恢复前后应力-应变曲线

将 HA-HPMC-Zn 弹性体在拉伸应变为 20%, 40%, 60% 下分别进行第一次循环拉伸以及 100 次循环后恢复 15 min 进行一次循环, 应力-应变曲线对比如图 8a 所示。25%, 50% 下第一次循环压缩和 100 次循环压缩后恢复 15 min 的应力-应变曲线对比, 如图 8b 所示。

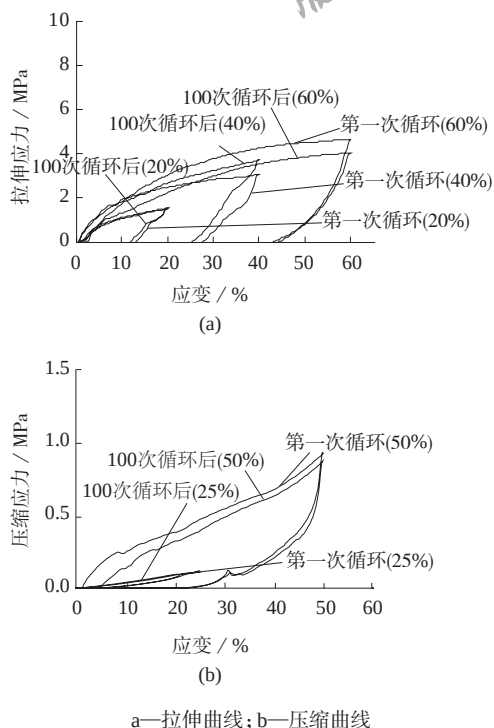


图8 100次循环及第一次循环拉伸、压缩恢复后应力-应变对比

由图 8a 可知, 当 HA-HPMC-Zn 弹性体在应变为 20% 时, 最大拉伸强度从第一次的 1.5 MPa 逐渐下降到第 10 次的 1.2 MPa, 并在接下来的循环中保持不变。在 100 次循环拉伸之后恢复 15 min 进行一次应变为 20% 的循环拉伸, HA-HPMC-Zn 的最大应力恢复到 1.5 MPa, 同时恢复后的滞后圈与第一次循环的滞后圈基本完全重合, 自恢复率达到 88%, 展现出 HA-HPMC-Zn 拉伸疲劳后的快速且优异的自恢复性能。同样在应变为 40% 和 60% 时, HA-HPMC-Zn 弹性体分别由第一次的最大应力 3 MPa 和 6.8 MPa 下降达 2.8 MPa 和 4.8 MPa 并基本保持不变, 100 次循环后恢复 15 min 后一次循环的最大应力分别恢复到 3.2 MPa 和 4 MPa, 自恢复率也分别达到了 84% 和 78%。随着拉伸应变的增大, 弹性体材料的恢复情况有所下降, 这是因为在多次循环拉伸之后, 弹性体内部聚合物链产生滑移, 导致循环曲线不能完全恢复到原状^[7], 但在 60% 应变下也达到了 78%, 依旧展现其优异的自恢复特性。

由图 8b 可以发现, 应变为 25% 和 50% 的 100 次循环压缩过程中最大应力基本保持不变, 分别为 110 kPa 和 920 kPa。同时第一次循环压缩同 100 次循环后并恢复 15 min 的一次循环的应力应变曲线基本重合, 应变为 25% 和 50% 的 100 次循环压缩并恢复 15 min 后的前后自恢复率分别达到了 90% 和 84%, 展现出优异的压缩自恢复特性。考虑 HA-HPMC-Zn 弹性体之所以具有优异的自恢复特性与其中的配位键密切相关, 在拉伸或者压缩的过程中, 配位键先于共价键发生破坏, 起到一定能量耗散作用, 并在应力释放后恢复到原本状态, 但是对于大形变的破坏, 弹性体材料中的聚合物链发生滑移, 卷曲的 HPMC 以及共价网络形变较大, 难以完全恢复到原本状态^[7]。但是综合而言, 所制备 HA-HPMC-Zn 弹性体依旧表现出优异的自恢复特性, 具有广阔的应用前景。

3 结论

通过将大分子链的 HPMC 引入到具有 Zn^{2+} 配位的聚丙烯酸-丙烯酸羟乙酯双网络中, 制备出一种具有优异力学性能和自恢复性能的配位弹性体材料。其中大分子链的 HPMC 的引入显著提高了弹性体材料的力学性能, 而配位键则赋予了弹性体材料优异的自恢复特性。采用 HEA : AA=1.3 : 1, $-\text{COOH} : \text{Zn}^{2+}=1 : 0.4$, 黏度为 $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的

HPMC 的配比制备 HA-HPMC-Zn 弹性体材料的力学性能最优,其断裂应力达到 10 MPa,应变达到 560%,同时在应变为 20% 的条件,自恢复率达到 93%,并在 100 次的循环拉伸、压缩后,未出现破裂,并且自恢复率分别达到 88% 和 90%,具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 张安强,陆合承,王炼石. 基于氢键作用的超分子弹性体材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(2):161-164.
Zhang Anqiang, Lu Hecheng, Wang Lianshi. Progress on the supramolecular elastomers based on hydrogen bonds[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(2):161-164.
- [2] Wu Jia, Niu Wenbin, Zhang Shufen, et al. Polyacrylic acid-based coordination supramolecular elastomer with high strength, excellent fatigue-resistance, and self-recovery properties[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(8).doi: 10.1002 / macp.201800571.
- [3] Cordier P, Tournilhac F, Soulie-Ziakovic C, et al. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly[J]. Nature, 2008, 451(7181):977-980.
- [4] Lu Hang, Feng Shengyu. Supramolecular Silicone Elastomers with Healable and Hydrophobic Properties Crosslinked by "Salt-Forming Vulcanization"[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(5):903-911.
- [5] Ibarra L, Rodriguez A, Mora-Barrantes I. Crosslinking of carboxylated nitrile rubber (XNBR) induced by coordination with anhydrous copper sulfate[J]. Polymer International, 2009, 58(2):218-226.
- [6] Comi M, Lligadas G, Ronda J C, et al. Adaptive bio-based polyurethane elastomers engineered by ionic hydrogen bonding interactions[J]. European Polymer Journal, 2017, 91:408-419.
- [7] Li Chenghui, Wang Chao, Keplinger C, et al. A highly stretchable autonomous self-healing elastomer[J]. Nature Chemistry, 2016(8):618-624.
- [8] Lai Jiancheng, Wang Dapeng, Zhang Minhao, et al. A rigid and healable polymer cross-linked by weak but abundant $\text{Zn}(\text{II})$ -carboxylate interactions[J]. Nature Communications, 2018, 9(2725):1-9.
- [9] Zhang Luzhi, Liu Zenghe, Wu Xueli, et al. A highly efficient self-healing elastomer with unprecedented mechanical properties[J]. Advanced Materials, 2019, 31(23).doi: 10.1002 / adma.201901402.
- [10] Xie Fang, Huang Chongwen, Wang Fei, et al. Carboxyl-terminated polybutadiene poly(styrene-co-4-vinyl pyridine) supramolecular thermoplastic elastomers and their shape memory behavior[J]. Macromolecules, 2016, 49:7322-8330.
- [11] Rao Yingli, Chorus 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(18):6020-6027.
- [12] Wu Jia, Niu Wenbin, Zhang Shufen, et al. Flexible and robust dual-network supramolecular elastic film with solvent resistance and brilliant structural colors[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43:11517-11523.
- [13] Qi Xiaocun, Wang Zhiliang, Ma Songmei, et al. Complexation behavior of poly(acrylic acid) and lanthanide ions[J]. Polymer, 2014, 55:1183-1189.
- [14] 陈丽媛,汪涛,李康. 壳聚糖 / 羟丙基甲基纤维素温敏水凝胶的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(11):156-167.
Chen Liman, Wang Tao, Li Kang. Preparation of chitosan / hydroxypropyl methyl cellulose thermo-sensitive hydrogel[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(11):156-167.
- [15] Taynton P, Zhu Chengpu, Loob S, et al. Re-healable polyamine thermosets: Polymer composition and moisture sensitivity[J]. Polymer Chemistry, 2016, 46(7):7052-7056.
- [16] Sebastian N, George B, Mathew B. Metal complexes of poly(acrylic acid): Synthesis, characterization and thermogravimetric studies[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 60(2-3):371-375.
- [17] Li Baohui, Xu Lu, Wu Qiang, et al. Various types of hydrogen bonds, their temperature dependence and water-polymer interaction in hydrated poly(acrylic acid) as revealed by H-1 solid-state NMR spectroscopy[J]. Macromolecules, 2007, 40:5776-5786.
- [18] Qi Yong, Niu Wenbin, Zhang Shufen, et al. Encoding and decoding of invisible complex information in a dual-response bilayer photonic crystal with tunable wettability[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(48):1906799.
- [19] Filippidi E, Cristiani T R, Cristiani E C D, et al. Toughening elastomers using mussel inspired iron-catechol complexes[J]. Science, 2017, 358(6362):502-505.
- [20] 王倩倩,张林,张刚强,等. Ca^{2+} 交联半互穿网络对海藻酸钠 / 羟丙基甲基纤维素共混膜机械性能的影响[J]. 纤维素科学与技术, 2019, 27(3):15-22.
Wang Qianqian, Zhang Lin, Zhang Gangqiang, et al. Effect of Ca^{2+} crosslinked semi-interpenetrating network on mechanical properties of sodium alginate / hydroxypropyl methylcellulose blend film[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2019, 27(3):15-22.