

文章编号: 1005-0523(2023)02-0095-08

氢键增强酰肼动态共价键智能水凝胶的制备及性能

刘通¹, 马伟¹, 熊乐艳¹, 郭赞如^{1,2}, 章家立¹

(1. 华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 闽南师范大学化学化工与环境学院, 福建 漳州, 363000)

摘要: 通过可逆加成-断裂转移自由基聚合(RAFT)制备了一系列共聚物(PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u), 其成分为含脲基嘧啶酮(UPy)基团单体(M_u)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)和N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM), 利用己二酸二酰肼(ADH)和PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u 反应, 得到酰肼动态共价键交联的智能水凝胶。通过扫描电镜(SEM)、流变仪和万能试验机对智能水凝胶的结构、力学性能以及智能特性进行了考察。实验结果表明: UPy基团引入到该水凝胶网络中能够通过氢键增强水凝胶, 其压缩强度提高了近4倍; 同时, 该水凝胶具有pH和温度双重响应、自愈合性能, 并且水凝胶的压缩强度在温度响应之后提高了近30倍。

关键词: 智能水凝胶; 酰肼可逆共价键; 温度响应; pH响应; 自愈合

中图分类号: O633

文献标志码: A

本文引用格式: 刘通, 马伟, 熊乐艳, 等. 氢键增强酰肼动态共价键智能水凝胶的制备及性能[J]. 华东交通大学学报, 2023, 40(2): 95-102.

Preparation and Properties of Hydrogen-Bonding Reinforced Smart Hydrogels Crosslinked with Acylhydrazone Dynamic Covalent Bonds

Liu Tong¹, Ma Wei¹, Xiong Leyan¹, Guo Zanru^{1,2}, Zhang Jiali¹

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: A series of PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u copolymers were synthesized by RAFT polymerization from diacetone acrylamide (DAAM), N-isopropylacrylamide (NIPAM) and ureidopyrimidinone-containing monomer (M_u). Smart hydrogels crosslinked with acylhydrazone dynamic covalent bonds were obtained by the reaction between PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u and adipic dihydrazide (ADH). The structure, mechanical properties and intelligent properties of intelligent hydrogel were investigated by scanning electron microscope (SEM), rheometer and universal testing machine. Due to the introduction of ureidopyrimidinone (UPy) hydrogen-bonding units into the network, the mechanical properties of the hydrogels were reinforced, and the compression strength of the hydrogel was increased by 4 times. Meanwhile, the hydrogels exhibited pH and temperature dual-responsive and self-healing properties, and the compression strength was increased by 30 times after heating.

Key words: smart gels; acylhydrazone; thermoresponsive; hydrogen-bonding; self-healing

Citation format: LIU T, MA W, XIONG L Y, et al. Preparation and properties of hydrogen-bonding reinforced smart hydrogels crosslinked with acylhydrazone dynamic covalent bonds[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2023, 40(2): 95-102.

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(21802041, 21865009); 江西省杰出青年基金项目(20202ACBL214001)

智能聚合物水凝胶是由聚合物交联形成的三维网状、含水量高达 95%,并且对外界环境(如压力、光、温度、pH 等)刺激而产生响应的软物质^[1-4]。最近,利用动态共价键(DCBs)作为交联点构建智能水凝胶受到了科研人员的关注,因为 DCBs 交联的水凝胶兼具共价键交联水凝胶的稳定性和物理作用交联水凝胶的自愈合(SH)、溶胶(sol)-凝胶(gel)转变特性^[5]。酰胺动态共价键就是典型的例子之一,具有较好的热力学稳定性和易设计构建^[6]。Deng 等^[7-8]将 PEG(聚乙二醇)用双酰胺官能团化/末端含有醛基的 PEG 和含有三个苯甲醛官能团小分子/含双硫键的二酰胺在 DMF 中形成酰胺键得到了具有自愈合性能和 sol-gel 可逆转变的水凝胶。Smeets 等^[9]将酰胺键引入到 PEG 聚合物中得到可注射水凝胶。Yan 等^[10]通过在含酰胺的聚谷氨酸和含醛基的海藻酸钠之间形成酰胺键构建可注射的水凝胶,并将其应用于软骨组织工程。Wei 等^[11]利用 N-羧基乙基壳聚糖和醛基化海藻酸钠以及己二酰胺形成了以酰胺和酰胺键交联的智能水凝胶,该凝胶能够注射、自愈合以及有较好的抗水膨胀性,并且具有较好的生物相容性。Cuo 等^[12],吕展等^[12]为赋予水凝胶多重响应性通过酰胺键交联得到具有自愈合性能和溶胶-凝胶可逆转变性能的水凝胶。Chang 等^[13]将温度响应基元引入到酰胺键交联水凝胶中,获得了具有温度响应性的自愈合水凝胶。何元等^[14]利用温敏型聚合物通过酰胺键制备了 pH 和温度双响应型水凝胶,同时通过调节温度可调控水凝胶的稳定性和自愈合性能。然而,大多数温敏型酰胺键交联的智能水凝胶表现出较低的力学强度。提高酰胺键交联智能水凝胶力学强度有提高水凝胶固含量或交联密度、引入双网络结构和加入纳米材料等方法^[15-16]。在水凝胶网络中引入有效形成氢键的基团可以有效提高凝胶的强度,如引入脲基嘧啶酮(UPy)基团可以在网络中形成四重氢键达到增强水凝胶的目的^[17-21]。目前在单一网络结构的温敏型酰胺键交联智能水凝胶中,引入多重氢键增强其力学性能的研究鲜有报道。

文章通过可逆加成-断裂转移自由基聚合(RAFT)制备了含脲基嘧啶酮(UPy)基团单体(M_u)、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和双丙酮丙烯酰胺(DAAM),获得了一系列含有 UPy 基团的共聚物 PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u ; 然后利用制备得到的

共聚物(PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u)和己二酸二酰肼(ADH)反应形成酰胺动态共价键,得到水凝胶。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶(UPy):分析纯,百灵威;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、双丙酮丙烯酰胺(DAAM):分析纯,TCI;偶氮二异丁腈(AIBN)、己二酸二酰肼(ADH):分析纯,阿拉丁;链转移剂(CTA)按照文献[22]中的方法合成;其他试剂均为市售分析纯。

1.2 测试与表征

核磁共振(¹H NMR)仪:布鲁克(BRUKER—AVANCE—III—HD—400 MHz)型,将 PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u 溶解在氘代氯仿中;傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪:PerkinElmer Spectrum one 型,测试范围为 4 000~400 cm⁻¹;凝胶渗透色谱(GPC)仪:沃特斯 515 泵,参比物(聚氧乙烯),流动相四氢呋喃(THF)做洗脱液,THF 流速为 60.0 mL/h;流变仪:Anton Paar Physica MCR 302 旋转型流变仪及 PP25 转子,测试温度为 10 °C,测试模式为应力(Stress)或应变控制模式(Strain-controlled mode);扫描电子显微镜(SEM):Japan JEOL JSM-7500F 型仪器,将凝胶样品冻干后进行观察;万能试验机:宁波镇海伟恒检测仪器有限公司,测试水凝胶样品的压缩应力-应变(Strain-Stress)曲线。

1.3 共聚物 PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u 的制备及 LCST 测定

首先制备了 M_u 单元^[23]。通过可逆加成-断裂转移自由基聚合制备 PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u 。以 P_5 为例,在三颈烧瓶中加入 DAAM 0.15 g (0.88 mmol)、NIPAM 1.79 g (15.84 mmol)、 M_u 0.25 g (0.88 mmol)和 7 mL 二甲亚砜(DMSO),边搅拌边通入 N₂ 30 min,加入 CTA 0.036 7 g (0.10 mmol)和 AIBN 3.3 mg (0.02 mmol),继续通 N₂ 30 min 后加热到 70 °C 反应 24 h。反应结束后在大量乙醚中沉淀反应物,洗涤多次,抽滤后进行真空干燥,可得到 P_5 的初步产物,将初步产物放置在去离子水中透析 168 h,最后将透析后的样品进行冷冻干燥,可得到共聚物 P_5 。共聚物 P_0, P_1, P_2 采用相同的方法,投料配比按照表 1 所示。将上述制备的共聚物配置成浓度为 10 mg/mL 的溶液,通过 UV-Vis 测定聚合物溶

液(P_0, P_1, P_2 和 P_5) 在 600 nm 波长下的透光率 T , 对 T 和温度进行拟合得到变化曲线, 聚合物的浊点^[24]

为曲线中透光率下降 50% 时所对应的温度。

表 1 共聚物的组成及参数
Tab.1 Physical parameters of polymer

Polymer	Feed ratio / mol%			Final composition / mol%			M_w /kDa	PDI
	M_u	DAAM	NIPAM	M_u	DAAM	NIPAM		
P_0	0	5.0	95.0	0	4.98	95.02	29.8	1.42
P_1	1.0	5.0	94.0	0.99	4.88	94.13	30.2	1.37
P_2	2.0	5.0	93.0	1.99	4.72	93.29	33.5	1.25
P_5	5.0	5.0	90.0	4.92	4.87	90.21	33.1	1.19

1.4 水凝胶的制备和 pH 响应性

将共聚物溶解在水中配制质量分数为 20% 的溶液, 加入的己二酸二酰肼(ADH)物质的量 n 为共聚物中双丙酮丙烯酰胺单元 n 的 50%, 待加入的共聚物和 ADH 溶解完全后, 调节溶液的 pH 值得到水凝胶。水凝胶 H_0, H_1, H_2, H_5 分别由共聚物 P_0, P_1, P_2, P_5 制备得到的。得到的上述水凝胶可以使用 4 mol/L 的 NaOH 或 4 mol/L 的 HCl 调节 pH 来实现 Sol-gel 转变。

1.5 水凝胶的自愈和力学性能测试

选用两个大小相同的圆状水凝胶, 对其中一个水凝胶用胭脂红进行染色。将两个圆饼状水凝胶等分切成 4 个半饼形水凝胶, 再将一个胭脂红染色的半饼水凝胶和一个未染色的半饼水凝胶紧密拼接在一起; 将水凝胶置于设定温度下放置两小时, 观察其自愈能力。使用万能试验机在 20 °C 下进行压缩强度测试。将圆柱体形状水凝胶($h=10$ mm, $d=10$ mm)以恒定的速率(2 mm/min)压缩至应变为 70% 时的强度记为水凝胶的压缩强度。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构和 LCST

图 1 为共聚物的 ^1H NMR 谱图。0.8~1.1 ppm 处为 NIPAM 单元上 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的质子峰位移, 1.2~1.3 ppm 处为 DAAM 单元上 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的质子峰位移, 1.3~1.6 ppm 处为主链单元上 $-\text{CH}_2-$ 和 M_u 单元中 $-\text{CH}_3$ 质子峰位移, 1.8~2.1 ppm 处为主链上 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 、DAAM 单元中 $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ 、 M_u 单元嘧啶环 $-\text{CH}_3$ 的质子峰位移, 2.7~3.1 ppm 为 M_u 单元 $-\text{NCH}_2-$ 的质子峰位移, 3.7~4.1 ppm 为 NIPAM 单元 $-\text{CH}-$ 质子峰位移, 4.1~4.2

ppm 为 M_u 单元 $-\text{COOCH}_2$ 的质子峰位移, 6.6 ppm 为 M_u 单元嘧啶酮环的质子峰位移。通过 ^1H NMR 谱图计算出了聚合中结构单元的比例, 通过 GPC 测定了聚合物的数均分子量 M_n 和分子量分布指数 PDI, 如表 1 所示。从表 1 可以看出, 产品各组分比例和投料比只有细微的差别, 说明合成了不同组成的共聚物。图 2(a) 中插图为 P_0 水溶液(10 mg/mL)分别在 20 °C 和 35 °C 时的表观照片, 温度升高溶液由透明状变为乳白色浑浊状, 说明聚合物具有温度响应性。共聚物 P_0, P_1, P_2, P_5 的浊点分别为 27.9, 27.7, 27.5, 26.6 °C(图 2(b)), 说明温度的调控可以通过改变 PDAAM-co-PNIPAM-co- M_u 聚合物中 M_u 单元的量实现。

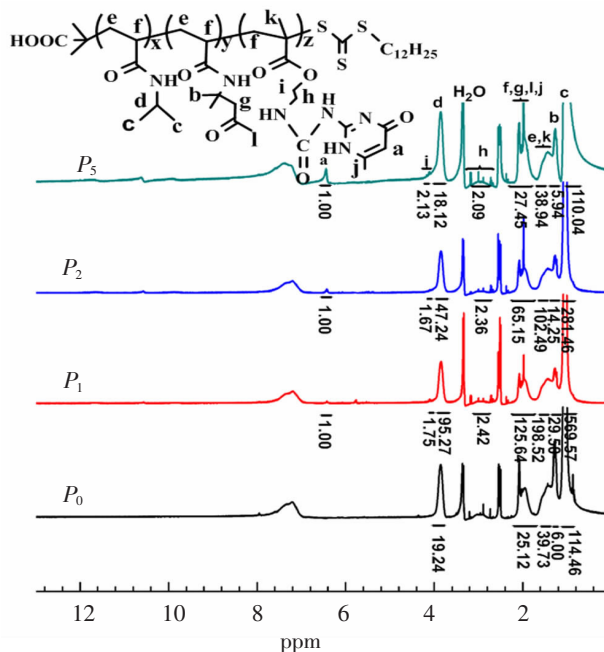


图 1 共聚物的 ^1H NMR 图

Fig.1 ^1H NMR spectra of copolymer

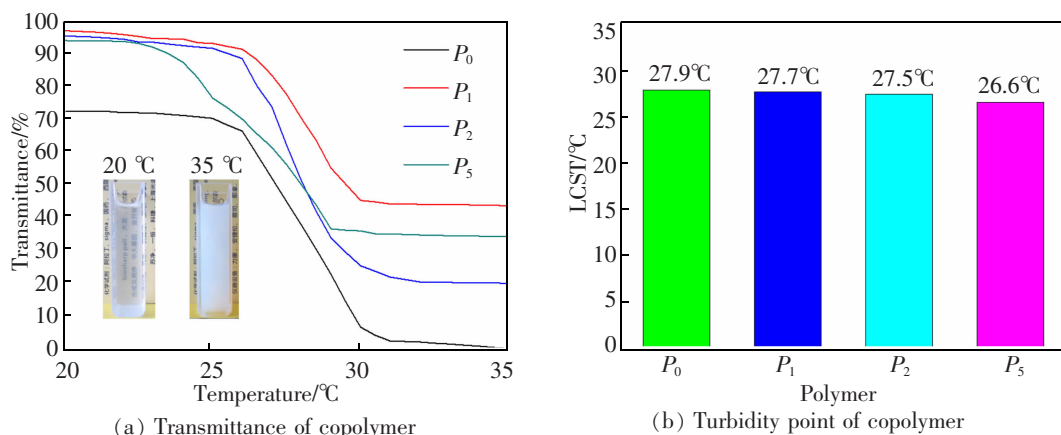


图 2 共聚物的透光率和浊点

Fig.2 Light transmittance and turbidity point of copolymer

2.2 水凝胶的形成及流变性能

利用共聚物和己二酸二酰肼反应, 形成机理如图 3 所示, 获得一系列水凝胶。图 4(a)显示了频率与模量的流变图。可以看出, 制备得到的水凝胶 G' 始终大于 G'' 。这是水凝胶的典型流变行为^[11,16], 可以说明共聚物与己二酸二酰肼形成了水凝胶。如图 4(b)所示, 利用 FT-IR 进行分析, 从红外图可以分析共聚物和水凝胶的结构。DAAM 在波数 1719 cm^{-1} 处出现了酮羰基(C=O)伸缩振动的特征吸收峰, 且共聚物中也在相同位置出现了 C=O 的特征吸收峰, 说明聚合物中含有 DAAM 单元^[16]。形成相应水凝胶后, 酮羰基吸收峰消失, 而是在波数为 1635 cm^{-1} 处出现 C=N 的特征吸收峰^[16], 说明共聚物中酮羰基和 ADH 中酰肼反应生成了酰胺键交联键。

从图 4(a)也可看出, 随着水凝胶中 M_n 单元比

例的增加 G' 逐渐增强, 说明随着 UPy 基团的增多水凝胶强度增强。这是因为 UPy 基团可以在凝胶网络中形成四重氢键^[21], 分子链之间的氢键作用增强了凝胶的强度。图 4(c)为水凝胶模量对应变变化的关系图, 可以得出水凝胶的临界剪切应变值随水凝胶中 M_n 单元摩尔比例的增加而逐渐降低。这是因为随着氢键交联的增加, 水凝胶交联度逐渐增大, 导致水凝胶柔韧性下降^[25]。对含不同 M_n 单元比例的水凝胶进行了压缩强度测试, 如图 4(d)所示。 M_n 单元从 0 增加到 5%, 水凝胶的压缩强度从 9.34 kPa 升高到 52.55 kPa, 提高了 4 倍多, 进一步说明 UPy 基团在水凝胶体系中的氢键作用提高了水凝胶的压缩强度。图 5 为水凝胶 H_0, H_1, H_2 和 H_5 的 SEM 照片, 可以看出水凝胶随着 UPy 基团的增多, 凝胶网络变得越来越致密(特别是 H_5), 说明 UPy 基团形成的氢键能够增强凝胶强度。

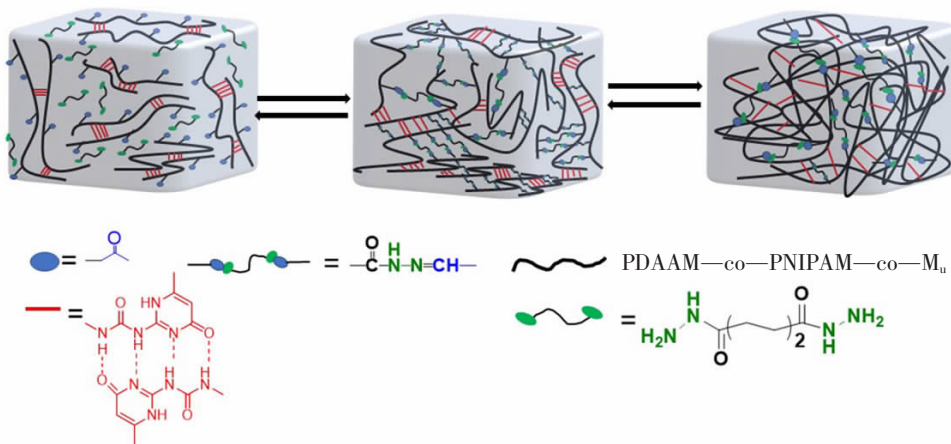
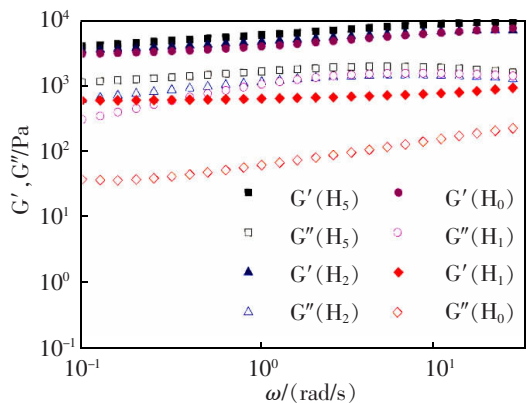
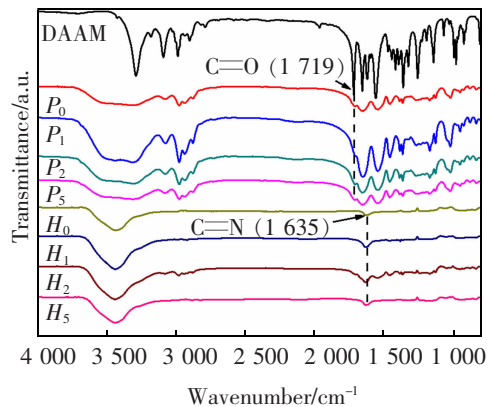


图 3 水凝胶形成机理图

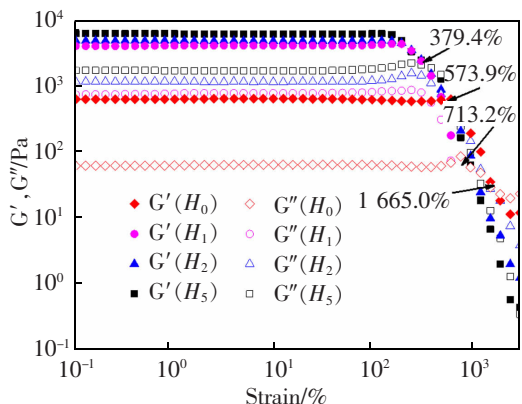
Fig.3 Diagram of hydrogel formation mechanism



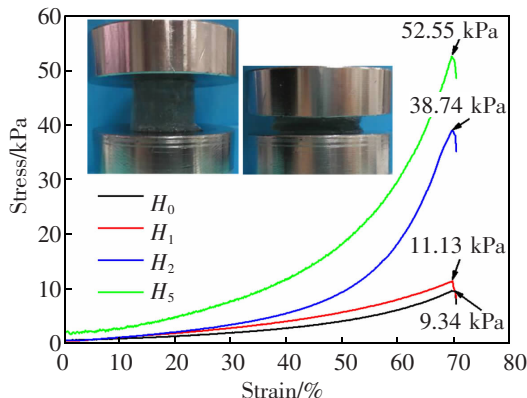
(a) Dynamic rheology (G' and G'') as functions of



(b) FT-IR spectra



(c) The G' and G'' of the hydrogels from strain amplitude sweep ($\gamma=0.01-2\ 000\%$)



(d) Compression stress-strain curve of hydrogel

图 4 水凝胶的流变、红外及应力-应变曲线

Fig.4 Rheological, infrared and stress-strain curves of hydrogels

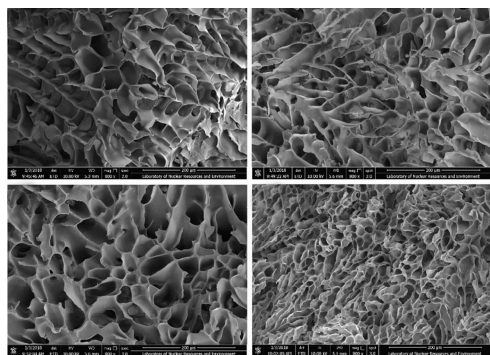
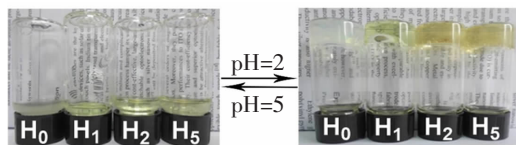


图 5 H_0, H_1, H_2 和 H_5 的 SEM 图

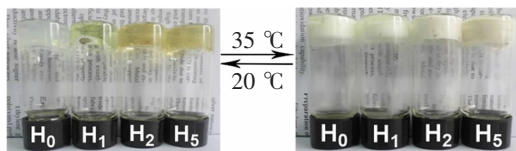
Fig. 5 SEM images of H_0, H_1, H_2 and H_5

2.3 水凝胶的 pH 和温度响应性

如图 6(a)所示,当改变 pH 值时,水凝胶出现可逆的 Sol-gel 转变,表明水凝胶具有 pH 响应性。此外,水凝胶随着温度的升高,发生温度响应性,如图 6(b)所示。当温度为 20 °C 时,水凝胶为透明状;当温度升高到 35 °C 时转变为乳白色且水凝胶的体积随着温度的升高发生了明显缩小,可以说明其具



(a) Sol-gel transition images of hydrogels



(b) The images of hydrogel at different temperature

图 6 水凝胶的 pH 和温度响应性照片

Fig.6 Photos of pH and temperature respndse of hydrogels

有温度响应性。

图 7(a)为水凝胶的压缩曲线,得出水凝胶在温度响应之后其压缩强度都得到了数倍的增强(图 7(b)),其中含有 UPy 基团的水凝胶 H_5 温度响应之后的压缩强度(279.81 kPa)相比于不含 UPy 基团的水凝胶 H_0 (9.34 kPa)升高了近 30 倍,说明温度诱导

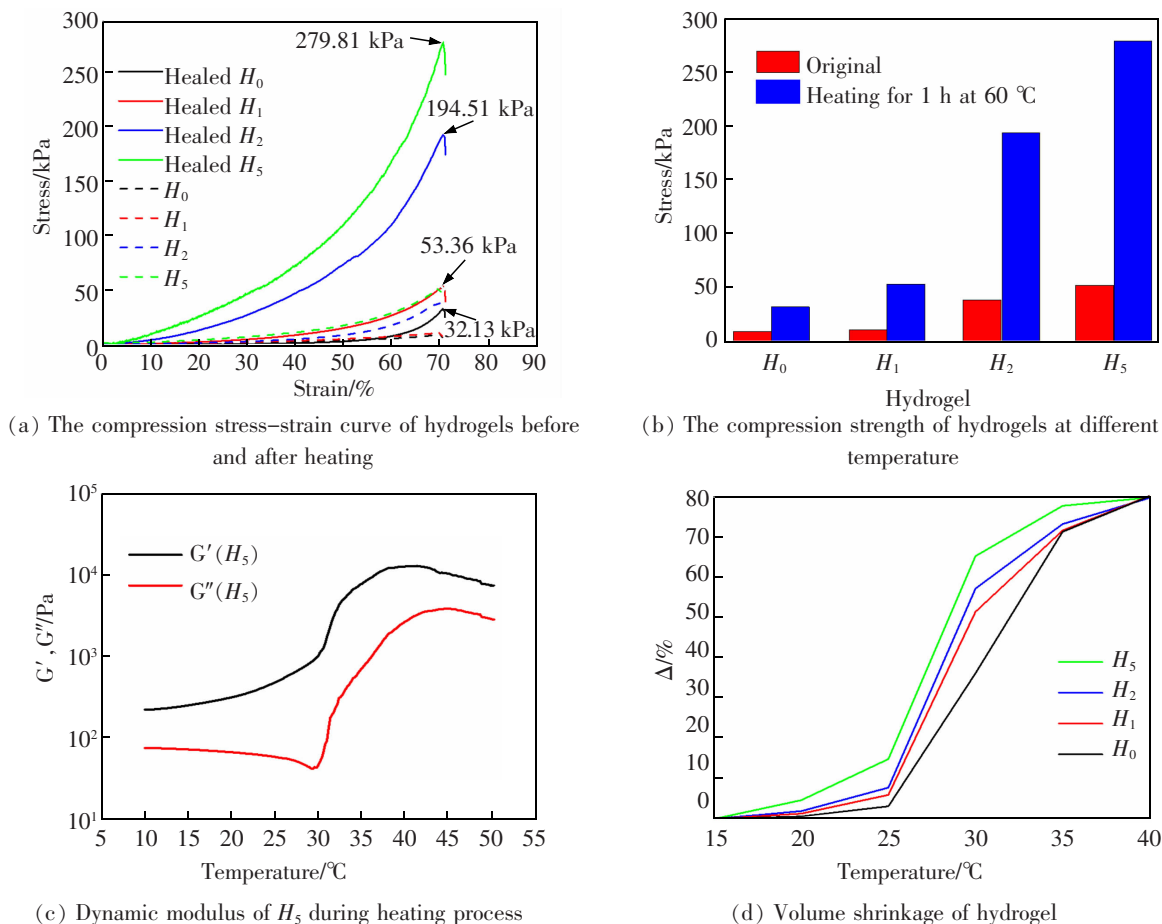


图 7 水凝胶加热前后的压缩对比图、体积收缩率及 H_5 在循环升温过程中的动态模量变化曲线

Fig.7 Compression contrast diagram of hydrogel before and after heating, volume shrinkage and dynamic modulus change curve of H_5 during cyclic heating process

能够使水凝胶力学性能进一步增强。这是由于当温度高于共聚物的 LCST 时,共聚物分子链发生塌陷,凝胶中的水分会被挤出,凝胶网络变得更为致密^[17]。利用流变仪测试了水凝胶模量随温度升高变化情况,如图 7(c)所示。 H_5 的 G' 随着温度的升高而升高;同时,水凝胶模量开始升高的温度也接近其对应共聚物的浊点,说明水凝胶中聚合物链发生温度响应导致水凝胶网络越来越致密。此外,针对水凝胶的体积收缩率随着温度的变化情况进行了测试。如图 7(d)所示,发现随着温度升高,水凝胶的体积收缩率升高,其响应的温度也接近对应的共聚物的浊点,说明是温度响应导致凝胶网络变得更为致密。通过对比不同水凝胶在相同温度时的体积收缩率,发现随着水凝胶中 M_0 摩尔比例的增加,相应水凝胶的体积收缩率越高。可能是水凝胶中疏水单体 M_0 增加,水凝胶中被排挤的水分越多,导致水凝胶

的体积收缩率越高。

2.4 自愈合性能

如图 8(a)所示,可以看出将凝胶切开后重新放置在一起 2 h 后可以发生自愈合。利用流变恢复测试评价了水凝胶的自愈合能力(SH),如图 8(b)所示,水凝胶 H_5 在应变较小时,储能模量高于损耗模量;当应变大于其临界应变之后,储能模量低于损耗模量,水凝胶网络结构被破坏。当应变减小时,又快速恢复 gel 状态,说明具有较好的 SH 能力。水凝胶模量随着应变的逐渐增大,如应变为 1 500% 时,其模量略有下降,这是由于经历大的破坏后水凝胶网络的交联点难以完全快速恢复。通过对水凝胶自愈合前后曲线进行对比(图 8(c)),可看出水凝胶的自愈合效率都在 90% 以上(图 8(d)),说明酰胺键和氢键作用赋予水凝胶较好地自愈合性能。

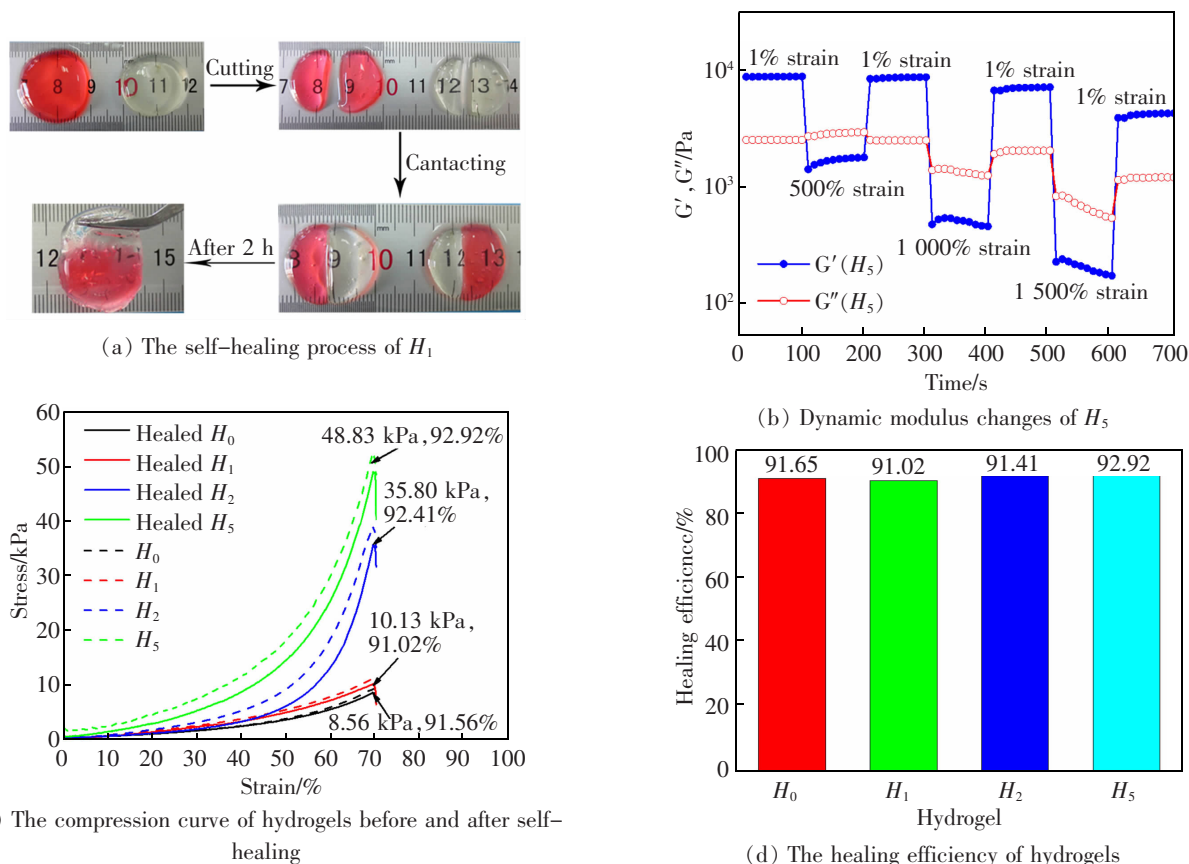


图 8 水凝胶自愈合过程

Fig.8 Hydrogel self-healing process

3 结论

采用 RAFT 聚合的方法, 对水凝胶的 pH 和温度双重响应性和自愈合性能进行了研究, 得出了以下结论。

1) 利用 RAFT 聚合方法制备了含 UPy 基团的温敏共聚物 PDAAM-co-PNIPAM-co- M_n , 其分子量以及分子量分布可控。

2) 水凝胶中 UPy 基团形成四重氢键, 能够增强水凝胶的力学性能。

3) 水凝胶表现出 pH 和温度双重响应性, 并且水凝胶温度响应之后力学强度得到进一步增强。

4) 水凝胶具有自愈合能力, 且自愈合效率高于 90%。

参考文献:

[1] MENG F, NI Y, JI S, et al. Dual thermal-and pH-responsive polypeptide-based hydrogels[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(10): 1243-1252.

[2] YANG M, WANG L, CHENG Y, et al. Light- and pH-responsive self-healing hydrogel[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(13): 9983-9994.

[3] WEN H, ZENG X, XU X, et al. Reversible data encryption-decryption using a pH stimuli-responsive hydrogel[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(7): 2455-2463.

[4] SI Y, WANG L, WANG X, et al. Ultrahigh-water-content, super-elastic, and shape-memory nanofiber-assembled hydrogels exhibiting pressure-responsive conductivity[J]. Advanced Materials, 2017, 29(24): 1700339.

[5] WEI Z, YANG J H, CHEN Y M, et al. Novel biocompatible polysaccharide-based self-healing hydrogel[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 1352-1359.

[6] YANG X, LIU G, ZHANG L, et al. Highly efficient self-healable and dual responsive cellulose-based hydrogels for controlled release and 3D cell culture[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1703174.

[7] DENG G, TANG C, LI F, et al. Covalent cross-linked polymer gels with reversible sol-gel transition and self-healing properties[J]. Macromolecules, 2010, 43(3): 1191-1194.

[8] DENG G, LI F, CHEN Y, et al. Dynamic hydrogels with an environmental adaptive self-healing ability and dual re-

- sponsive sol-gel transitions[J]. ACS Macro Letters, 2012, 1: 275-279.
- [9] SMEETS N M B, BAKAIC E, HOARE T, et al. Injectable and tunable poly(ethylene glycol) analogue hydrogels based on poly(oligoethylene glycol methacrylate)[J]. Chemical Communications, 2014, 50: 3306-3309.
- [10] YAN S, WANG T, YIN J, et al. Injectable in situ self-cross-linking hydrogels based on poly(L-glutamic acid) and alginate for cartilage tissue engineering[J]. Biomacromolecules, 2014, 15: 4495-4508.
- [11] GUO Z R, MA W, GU H J, et al. pH-Switchable and self-healable hydrogels based on ketone type acylhydrazone dynamic covalent bonds[J]. Soft Matter, 2017, 13(40): 7371-7380.
- [12] 吕展, 郭赞如, 贺站锋, 等. 基于酰胺可逆共价键制备溶胶-凝胶转变的可自愈水凝胶[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(4): 373-379.
LU Z, GUO Z R, HE Z F, et al. Synthesis of sol-gel transition and self-healable hydrogel by acylhydrazone covalent bonds[J]. Journal of Functional Polymers, 2015, 28(4): 373-379.
- [13] CHANG R, WANG X, LI X, et al. Self-activated healable hydrogels with reversible temperature responsiveness[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(38): 25544-25551.
- [14] 何元, 罗媛媛, 刘通, 等. 温度响应型酰胺可逆共价键水凝胶的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2022, 35(1): 93-100.
HE Y, LUO Y Y, LIU T, et al. Preparation and properties of temperature-responsive hydrogels based on acylhydrazone reversible covalent bonds[J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(1): 93-100.
- [15] DE FRANCE K J, CRANSTON E D, HOARE T. Mechanically reinforced injectable hydrogels[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 2(3): 1016-1030.
- [16] GUO Z R, GU H J, HE Y, et al. Dual dynamic bonds enable biocompatible and tough hydrogels with fast self-recoverable, self-healable and injectable properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124282.
- [17] ZHANG G, CHEN Y, DENG Y, et al. Dynamic supramolecular hydrogels: regulating hydrogel properties through self-complementary quadruple hydrogen bonds and thermo-switch[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6(7): 641-646.
- [18] MONEMIAN S, JANG K S, GHASSEMI H, et al. Probing the interplay of ultraviolet cross-linking and noncovalent interactions in supramolecular elastomers[J]. Macromolecules, 2014, 47(16): 5633-5642.
- [19] CHEN J, YAN B, WANG X, et al. Core cross-linked double hydrophilic block copolymer micelles based on multiple hydrogen-bonding interactions[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(20): 3066-3073.
- [20] 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.
- [21] JI X, SHI B, WANG H, et al. Supramolecular construction of multifluorescent gels: Interfacial assembly of discrete fluorescent gels through multiple hydrogen bonding[J]. Advanced Materials, 2015, 27(48): 8062-8066.
- [22] LAI J T, FILLA D, SHEA R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. Macromolecules, 2002, 35(18): 6754-6756.
- [23] YAMAUCHI K, LIZOTTE J R, LONG T E. Thermoreversible poly(alkyl acrylates) consisting of self-complementary multiple hydrogen bonding[J]. Macromolecules, 2003, 36(4): 1083-1088.
- [24] HUANG H, WANG Y, WANG X, et al. Robust heterogeneous hydrogels with dynamic nanocrystal-polymer interface[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2017, 38(12): 1600810.
- [25] YESILYURT V, WEBBER M J, APPEL E A, et al. Injectable self-healing glucose-responsive hydrogels with pH-regulated mechanical properties[J]. Advanced Materials, 2016, 28(1): 86-91.



第一作者: 刘通(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料。E-mail: 1328433071@qq.com。



通信作者: 章家立(1968—), 男, 硕士研究生导师, 研究方向为光电功能高分子材料。E-mail: zhangjialiang@163.com。