文章编号： 1008-9357(2019)04-0479-07 DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20181203001

硼酯交联增强聚合物的制备和表征

张新慧[1]， 白 静[1]， 史子兴[1]， 钟蔚华[2]
（1. 上海交通大学化学化工学院，上海 200240；
2. 中国兵器工业集团第五十三研究所，济南 250031）

摘 要： 首先以甲基丙烯酸乙酰乙酸乙二醇酯（AAEM）和丙烯酸正丁酯（BA）为单体，以偶氮二异丁腈为引发剂，通过共聚反应得到共聚物 PAB_n；然后利用该共聚物分子链上的 β-二酮基团与伯胺间的缩合反应接枝邻二羟基，制备了含有邻二羟基的丙烯酸酯共聚物 PAB_n-2OH；最后通过 PAB_n-2OH 的邻二羟基与硼酸反应形成硼酯键交联共聚物 PAB_n-2OH-B。通过拉伸和动态力学测试分析了 PAB_n-2OH 和 PAB_n-2OH-B 的力学性能及其影响因素。结果表明：邻二羟基的引入不仅可以通过共聚物之间的氢键增强膜的力学性能，还为硼酸水溶液进入聚合物网络提供了通道；PAB_n-2OH 浸泡于硼酸水溶液中发生硼酯交联反应后其力学性能显著增强，硼发挥着类似于植物中矿物质的“矿化作用”；硼酯在酸/碱条件下的可逆反应可用来调控和设计交联聚合物的形状记忆特性。

关键词： 聚丙烯酸酯； 硼酯化反应； pH 响应； 制备； 表征
中图分类号： 0633.2 **文献标志码：** A

Preparation and Characterization of Boron Ester Cross-Linked Enhanced Polymers

ZHANG Xinhui[1], BAI Jing[1], SHI Zixing[1], ZHONG Weihua[2]
（1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. The 53rd Research Institute of China North Industries Group Corporation Limited, Jinan 250031, China）

Abstract: A series of copolymers with β-diketone groups (PAB_n) were synthesized by free radical copolymerization using 2-(acetoacetyloxy) ethyl methacrylate (AAEM) and *N*-butyl acrylate (BA) as monomers, and azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator. Then the adjacent dihydroxyl groups were attached to the copolymers to give rise to PAB_n-2OH via the reaction between β-diketone and primary amines. Finally, with the addition of boric acid, a series of crosslinked copolymers (PAB_n-2OH-B) were obtained via boron esterification. The mechanical properties of PAB_n-2OH and PAB_n-2OH-B samples and the influence factors were studied by tensile measurements and dynamic mechanical tests. It was shown that the compositions of copolymer, the content of adjacent dihydroxyl and crosslinking density presented significant impacts on the mechanical performances. The presence of dihydroxyl groups can not only effectively improve the mechanical properties via the hydrogen bonds among copolymers, but also provide accesses for boric acid into the polymer network to form crosslinked inorganic-organic hybrids connected by boron esterification bonds. In this context, soaking of PAB_n-2OH in aqueous solution

收稿日期： 2018-12-03
基金项目： 国家自然科学基金 (51873104)
作者简介： 张新慧（1992-），女，硕士生，主要研究方向为弹性体材料。E-mail: jiaodazxhchemistry@sjtu.edu.cn
通信联系人： 史子兴，E-mail: zxshi@sjtu.edu.cn
引用格式： 张新慧，白 静，史子兴，等. 硼酯交联增强聚合物的制备和表征 [J]. 功能高分子学报，2019，32(4)：479-485.
Citation: ZHANG Xinhui, BAI Jing, SHI Zixing, *et al*. Preparation and Characterization of Boron Ester Cross-Linked Enhanced Polymers [J]. Journal of Functional Polymers, 2019, 32(4): 479-485.

of boric acid could form boron ester cross-linking, resulting in significant mechanical enhancement with only 1% mass fraction of boron in PAB_n-2OH-B samples, which was analogous to the mineralization process of mineral elements in plants. Inspired by the phenomenon in nature, the mechanical properties of copolymer were effectively tailored via controlling the content of hydroxyl groups and their reactions with boric acid. Furthermore, the boron ester bonds were reversible in acid and base solution, and various shape transformations could be realized via controlling the environmental pH.

Key words: polyacrylate; boron esterification; pH response; preparation; characterization

自然界生物体内微量的矿物质与基体能形成特殊的结构构型，起到力学增强、光学响应、机械保护等作用[1-4]。人们按照仿生原理开展了关于矿物质功能化聚合物材料的研究，例如复旦大学武培怡组[5]制备出碳酸钙交联聚丙烯酸仿生水凝胶，因其具有柔性、自愈性和高灵敏度，可应用于电容式离子皮肤传感器。但由于矿物质的水溶性，大多数研究以水凝胶为基体，矿物质用量较大，材料性能和应用范围有限。因此需要寻找合适的矿化反应实现非水凝胶基体的改性。

硼酸与邻二羟基分子之间的酯化反应[6-8]在植物中广泛存在，极低浓度的硼酸盐就能显著增强细胞的力学性能[9]；An 等[10, 11]发现极低的硼酸盐含量就可以显著提高石墨烯膜的刚度。因此在非水凝胶基体中硼酸有望成为合适的“矿化”主角[12]。甲基丙烯酸乙酰乙酸乙二醇酯 (AAEM) 作为甲基丙烯酸类单体，能有效提高共聚树脂的强度、韧性和耐腐蚀性，同时由于它含有一定反应活性的 β-二酮结构，可与胺基缩合，且对水解不敏感，是非常理想的聚合单体[13]。丙烯酸正丁酯 (BA) 是常见的可均聚、共聚及接枝共聚的软单体[14]，反应活性适中，与甲基丙烯酸类共聚可调节聚合物的强度。本文先用 AAEM 和 BA 共聚[15]制备含有 β-二酮基团的共聚物，通过 β-二酮和伯胺之间的反应[17-22]，将邻二羟基引入共聚物分子链中。采用浸泡硼酸水溶液的方法，使硼酸和邻二羟基硼酯化形成交联结构，有效提高共聚物的力学性能。由于硼酯化反应可以在酸碱条件下进行逆反应，通过控制浸泡区域以及溶液的酸碱性来选择和设计交联区域，可实现特殊形态的构造和恢复[23]。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

AAEM: 化学纯，TCI; BA: 分析纯，中国国药集团; 3-氨基-1,2-丙二醇: 化学纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 正丁胺（BN）、偶氮二异丁腈（AIBN）: 化学纯，Adamas 试剂公司; 二氧六环、无水乙醇、石油醚（沸程 60～90 ℃）: 分析纯，中国国药集团。

1.2 测试与表征

核磁共振波谱（NMR）: ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱使用 Varian Mercury Plus 400 MHz 核磁共振仪，溶剂为 $CDCl_3$; ^{11}B-NMR 谱使用 Avance Ⅲ600 MHz 核磁共振波谱仪，固体核磁，扫描次数为 2 048 次，温度 299 K。

元素分析（EA）: 使用 Vario EL Cube 元素分析仪。

红外光谱 (FT-IR) 在 Perkin-Elmer 1000 型傅里叶变换光谱仪上测量，测试波长范围为 4 000~500 cm^{-1}，样品为溴化钾粉末压片。

电感耦合等离子体光学（ICP）测试: 在 ICAP6300 仪器上测试硼元素的含量。

拉伸实验在 Instron4465 拉伸试验机上进行，拉伸速率 50 mm/min，环境相对湿度为 30%，样条为哑铃形，宽度为 4 mm，长度为 16 mm，每组平行测试 5 个样条。

动态力学分析（DMA）在 TA Q800（TA Instruments, USA）型仪器上进行测试，温度为−120～100 ℃，频率为 1.0 Hz，加热速率为 10 ℃/min，试样形状为长方形（4 mm×30 mm）。

1.3 聚合物的制备

1.3.1 BA 与 AAEM 共聚物（PAB_n）的制备　按照表 1 的配方将一定量的 BA, AAEM 和 AIBN 溶于 120 mL 无水乙醇中，在氮气氛围下搅拌加热至 65 ℃，反应 4.5 h 后，旋蒸除去溶剂，在大量石油醚中沉淀，烘干，得到无色透明黏性共聚物。共聚物按投料比记为 PAB_n, n=m(BA)∶m(AAEM)。

1.3.2 邻二羟基接枝共聚物（PAB_n-2OH）膜的制备　将 4 g PAB_1 溶解在 40 mL 二氧六环中，0.850 6 g（9.34 mmol）3-氨基-1,2-丙二醇溶解在 5 mL 乙醇中，将两溶液均匀混合，45 ℃ 下搅拌 12 h，然后在大量石油醚

中沉淀, 真空干燥, 获得半透明产物 PAB_1-2OH。依据 PAB_n 中 AAEM 的量控制氨基甘油的量, 按表 2 配方以同样方法获得 PAB_1-2OH-0.5, PAB_2-2OH, PAB_3-2OH。将上述获得的聚合物溶解于二氧六环中, 控制质量浓度为 0.05 g/mL, 在聚四氟乙烯模具中浇铸成膜, 在 80 ℃ 的鼓风烘箱中干燥 12 h, 得到微黄半透明膜。

表 1　共聚物 PAB_n 的合成配方

Table 1　Reactants for copolymer PAB_n

Sample	m(BA)/g	m(AAEM)/g	m(AIBN)/g
PAB_1	15	15	0.3
PAB_2	20	10	0.3
PAB_3	30	10	0.4

表 2　邻二羟基接枝共聚物 PAB_n-2OH 的配方

Table 2　Reactants for synthesis of dihydroxylated copolymers PAB_n-2OH

Sample	n(3-amino-1,2-propanediol): n(AAEM)
PAB_3-2OH	1
PAB_2-2OH	1
PAB_1-2OH	1
PAB_1-2OH-0.5	0.5

1.3.3　硼酯交联共聚物(PAB_n-2OH-B)膜的制备　将上述获得的 PAB_n-2OH 膜分别在 w=2% 的硼酸水溶液中浸泡 24 h 后取出, 用去离子水多次冲洗烘干, 依次获得硼酯交联共聚物 PAB_1-2OH-B, PAB_1-2OH-0.5-B, PAB_2-2OH-B 和 PAB_3-2OH-B 膜。PAB_n-2OH-B 膜的合成过程如图 1 所示, 产物如图 2 所示。

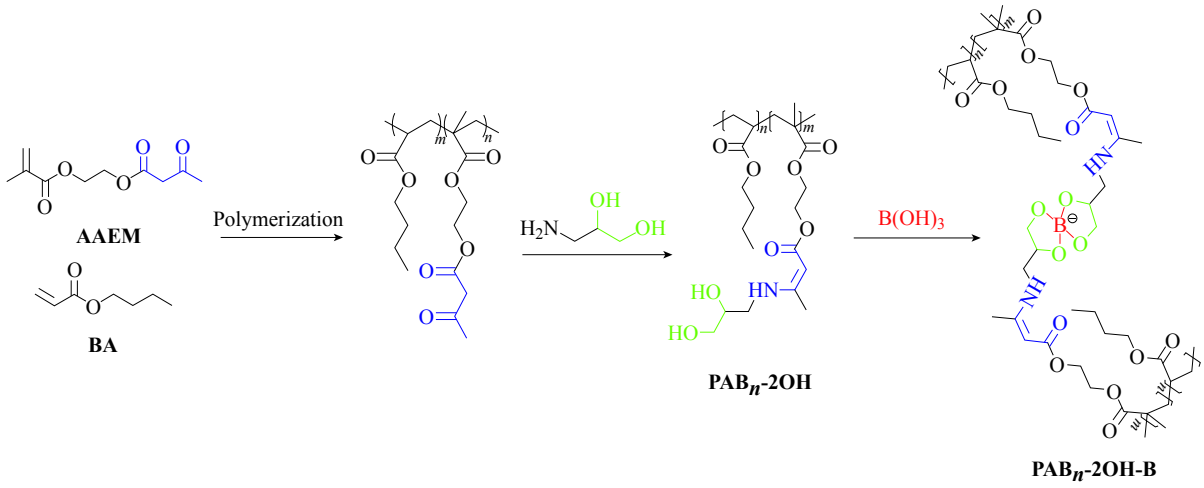

图 1　PAB_n-2OH-B 膜的制备过程

Fig. 1　Preparation process of copolymer PAB_n-2OH-B membrane

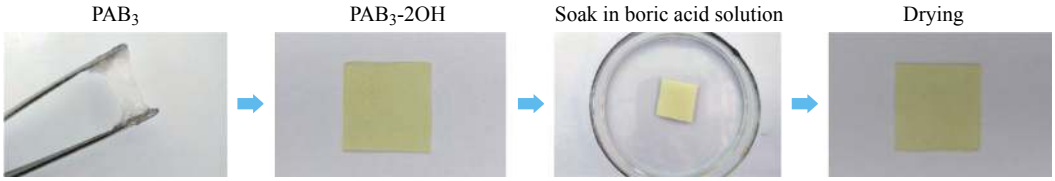

图 2　PAB_3、PAB_3-2OH 膜在硼酸溶液浸泡中及烘干后的样品膜外观

Fig. 2　Photos of PAB_3、PAB_3-2OH, the membrane soaking in boric acid solution and dried membrane

2　结果与讨论

2.1　共聚物结构的 NMR 谱图分析

图 3 是 PAB_1 的 ^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱图。图 3(a) 中 2.30, 3.55 处出现的信号峰分别是甲基(g)和 β-二酮基团上的亚甲基(f)的质子峰。4.03 处出现了 BA 单体与氧原子相连的亚甲基质子峰。1.36～1.73 的连续峰则是共聚物线性部分的质子峰。图 3(b) 中, 175 附近的宽峰是与氧原子相连的羰基碳 (e, g, i) 峰, 60～70 处的峰是与氧原子相连的饱和碳原子峰 (f, k), 其余小于 55 的特征峰是饱和碳原子峰。^{1}H-NMR 和 ^{13}C-NMR 谱图证明了共聚反应的发生。

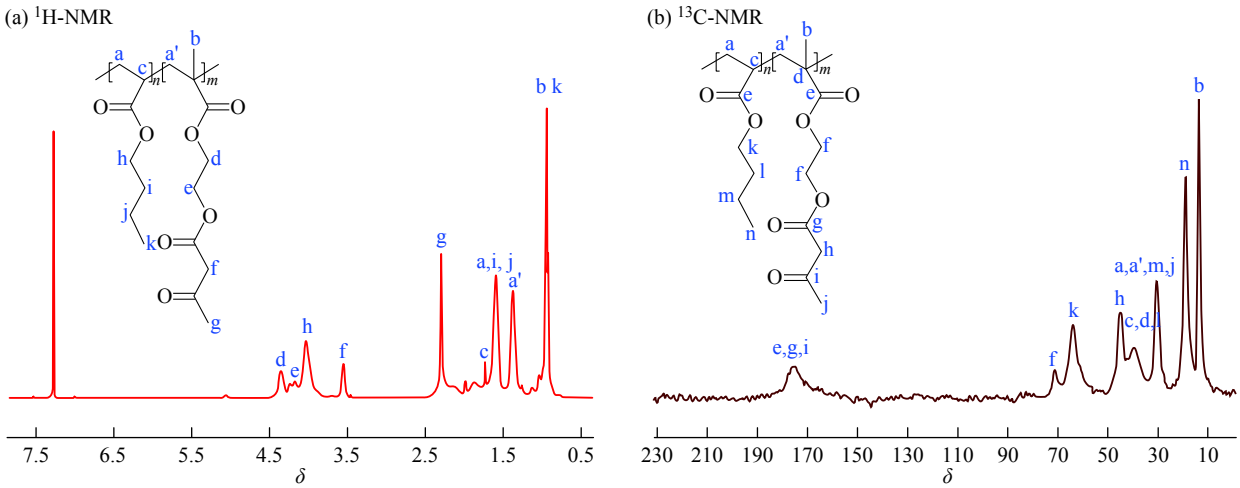

图 3 PAB_1 的^{1}H-NMR 和^{13}C-NMR 谱图

Fig. 3 ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra of PAB_1

2.2 共聚物组分的元素分析

表 3 列出 3 种共聚物中 C、H、O 元素的质量百分比，根据 3 种元素的含量分别计算 PAB_n 中 AAEM 组分的质量分数，例如 w(AAEM-C)代表根据 C 的含量计算得到 PAB_n 中 AAEM 组分的质量分数，其余类推。其中按 C、O 元素计算的结果接近，取平均值，按 H 元素的含量计算结果较低，误差较大，故不采用。元素分析结果表明，共聚物中 AAEM 实际的组分含量高于投料比，说明 AAEM 聚合活性比 BA 更高。因此，仍可以按照投料比进行后续反应，不会出现后续接枝反应物投料过量的情况，同时便于定量控制交联比例。

表 3 共聚物的元素分析結果

Table 3 Element analysis results of the copolymer

Sample	Test results			Calculation results		
	w(C)/%	w(O)/%	w(H)/%	w(AAEM-C)/%	w(AAEM-O)/%	w(AAEM-H)/%
PAB_1	59.78	32.19	7.94	60.53	59.12	50.32
PAB_2	61.00	30.94	8.06	47.67	48.26	46.07
PAB_3	62.22	29.48	8.30	37.85	36.47	37.58

2.3 PAB_1-2OH 的红外光谱分析

图 4 是 PAB_1 和 PAB_1-2OH 的红外谱图。由图 4 可知，相比于 PAB_1，PAB_1-2OH 在 1 600 cm^{-1} 处出现了 C═C 的特征吸收峰，1 650 cm^{-1} 处出现了 C═N 的特征峰，由胺基与邻位双键异构形成，证明了 β-二酮和胺基之间的反应，3 300 cm^{-1} 附近出现了新的羟基强吸收峰，说明了邻二羟基成功接枝到了聚合物基体中。

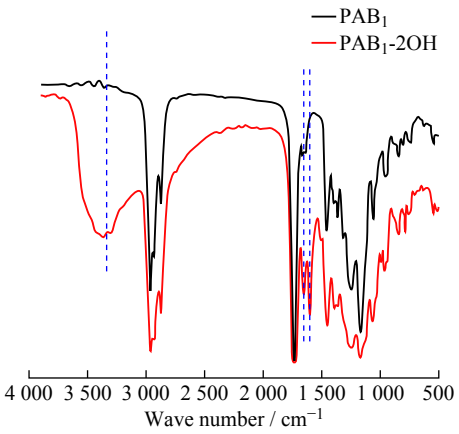

图 4 PAB_1 和 PAB_1-2OH 的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of PAB_1 and PAB_1-2OH

2.4 硼酯交联聚合物的表征

为了证明硼酯化反应的发生和检测硼元素的含量，对 PAB_3-2OH-B 分别进行了^{11}B-NMR 测试和 ICP 测试。

2.4.1 PAB_3-2OH-B 的核磁硼谱分析 图 5 是 PAB_3-2OH-B 的核磁硼谱图，−10 处出现了非常明显的硼酯(B—O)特征峰，证明了硼酯化反应的发生。此外 15.7 处出现的尖峰是少量物理吸附的硼酸特征峰。

2.4.2　PAB_3-2OH-B 的 ICP 结果分析　ICP 测试结果显示 PAB_3-2OH-B 中硼的质量分数为 1.02%, 若按照硼酸与邻二羟基酯化反应的物质的量之比为 1∶2, 则硼的理论质量分数为 0.79%; 若硼酸与邻二羟基酯化反应的物质的量之比为 1∶1, 则硼的理论质量分数为 1.50%。实测结果在两者之间, 说明两种结构均存在, 与现实情况相符。

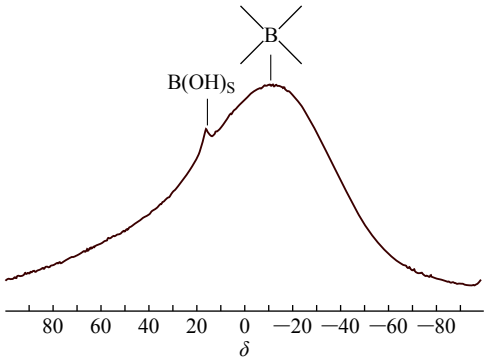

图 5　PAB_3-2OH-B 的 ^{11}B-NMR 谱图

Fig. 5　^{11}B-NMR spectrum of PAB_3-2OH-B

2.5　PAB_n-2OH 和 PAB_n-2OH-B 膜的力学性能分析

图 6 是 PAB_n-2OH 和 PAB_n-2OH-B 膜及两者对比的应力-应变曲线, 图 7 是其动态力学性能曲线。

由图 6(a) 可知, 提高邻二羟基的含量和增加投料中 AAEM 比例均能提高 PAB_n-2OH 的断裂强度, 降低断裂伸长率。PAB_n 接枝邻二羟基后, 从黏度很大的液体转变为有一定韧性的膜, 力学性能明显提高。这是由于羟基之间形成的氢键增加了分子链之间的相互作用, 并且随着邻二羟基含量的增加, 氢键作用力变大, 聚合物强度随之增大。另外, 氢键导致的分子链间的相互作用类似物理交联网络, 因此 PAB_n-2OH 样品的断裂伸长率变化不大。而比较 PAB_1-2OH-0.5 和 PAB_3-2OH 两个样品, 邻二羟基含量相同, AAEM 比例大的样品拉伸强度高, 断裂伸长率低, 这是由于共聚物中 AAEM 部分的侧基含有多个羰基, 结构刚性强, 高分子链段的移动自由度降低。

由图 6(b) 可知, 适量的硼酯交联键对 PAB_n-2OH 能起到同时增强增韧的作用。在邻二羟基含量较低情况下, 形成的硼酯键可以让共聚物膜的拉伸强度成倍增大, 断裂伸长率也略有增长。而当邻二羟基含量高时, 以 PAB_1-2OH 为例, 硼酸处理后材料变得硬而脆, 断裂伸长率大幅下降, 可见以硼酯键形成的交联网络密度的提高使分子链段运动困难, 增加了材料的脆性。

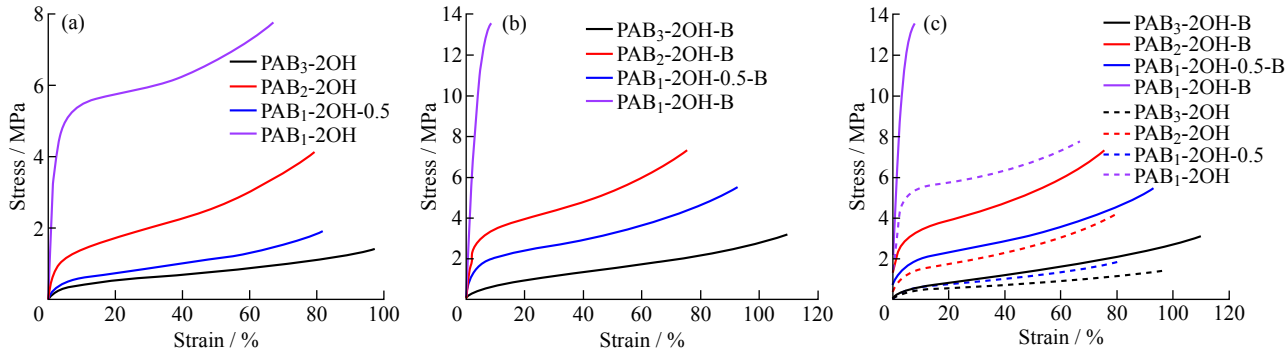

图 6　PAB_n-2OH 膜 (a)、PAB_n-2OH-B 膜 (b) 及交联前后对比 (c) 的应力-应变曲线

Fig. 6　Stress-strain curves of dihydroxylated copolymer PAB_n-2OH (a), PAB_n-2OH-B (b) and comparison before and after cross-linking (c)

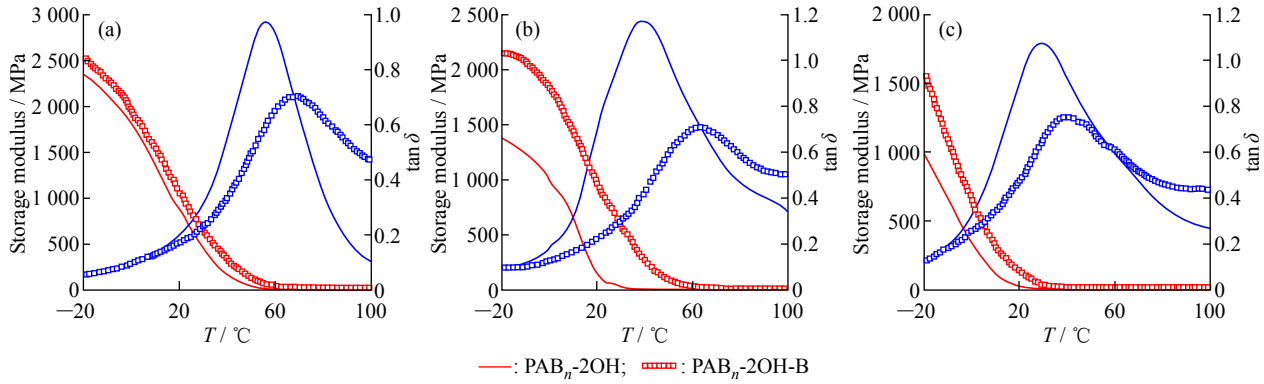

图 7　(A) PAB_1-2OH 和 PAB_1-2OH-B, (B) PAB_2-2OH 和 PAB_2-2OH-B, (C) PAB_3-2OH 和 PAB_3-2OH-B 的 DMA 曲线

Fig. 7　DMA curves of (A) PAB_1-2OH and PAB_1-2OH-B, (B) PAB_2-2OH and PAB_2-2OH -B, (C) PAB_3-2OH and PAB_3-2OH-B

图 6(c) 所示的是硼酯交联前后聚合物膜的应力-应变曲线对比图，同色不同线型的曲线表示硼酯交联前后的对比样品，可直观地显示交联前后的力学性能变化。

综上所述，聚合物的分子结构，邻二羟基及其所构建的硼酯键交联网络对膜的力学性能均有影响。其中邻二羟基的引入使丙烯酸酯共聚物的力学性能显著提升，其作用体现在：(1)在分子链段间形成氢键，增加了共聚物链段间的相互作用，起到了类似物理交联作用；(2)邻二羟基使原本疏水的共聚物 PAB_n 基体具有一定的亲水性能，为硼酸水溶液渗透进入聚合物内部提供了通道；(3)邻二羟基与硼酸酯化反应简单快速，形成硼酯交联键，使 PAB_n-2OH-B 的力学性能更优异。因此，可以通过调控邻二羟基的含量，硼酯键的形成等因素，来调控共聚物 PAB_n 的力学性能，制备出“强而韧”的共聚物 PAB_n-2OH-B。

图 7 是 PAB_n-2OH 构建硼酯键前后的 DMA 曲线，表征了硼酯键交联结构对 PAB_n-2OH 动态力学性能的影响。从图 7 可以看出，PAB_n-2OH 在浸泡硼酸溶液后储能模量显著增加。PAB_3-2OH 浸入硼酸溶液前储能模量为 22.8 MPa(20 ℃)，浸泡后增加至 131.5 MPa，增加近 5 倍。模量的增加与拉伸试验的结果相符。同时，其玻璃化转变温度(T_g)也向高温移动(tan δ 曲线峰值)。如图 7(c)所示，PAB_3-2OH浸泡前后 T_g 从 29 ℃ 增加到 41 ℃，增加了 38%。

2.6 PAB_3-2OH 膜基于硼酯交联的形态设计与重构

由于硼酯键的形成简单高效，且在酸/碱的条件下均发生可逆反应，本文用局部浸泡交联工艺实现 PAB_3-2OH 膜的特殊形态设计与重构。通过选择交联区域获得各向异性的共聚物膜，其在不同溶剂中发生溶胀和收缩，可形成特殊构形。如图 8(a) 所示，将样条均匀间隔的黑色区域浸泡在硼酸中，产生条纹状的交联区域，再将该样条整体浸泡在甲苯中，未交联和交联区域的不同溶胀行为，使样条形成螺旋形态。另一种方法是将样条两端的区域先浸泡在硼酸溶液中，再整体浸泡在甲苯中，样条弯曲形成“C”形。类似地，如图 8(b) 所示，样品单侧浸泡于硼酸溶液中发生交联，由于两侧表面的不同溶胀行为，再浸入甲苯后观察到样品朝向交联侧(与硼酸溶液接触区域)卷曲。由于硼酯键具有 pH 响应性，在酸/碱液中均发生可逆反应，图 8(a, b) 中的非均匀变形结构在酸/碱液浸泡后均可返回到原始形态。因此，PAB_n-2OH 可通过非均匀结构的溶胀效应实现各种形状配置，并且在水平和垂直方向上均可设计。

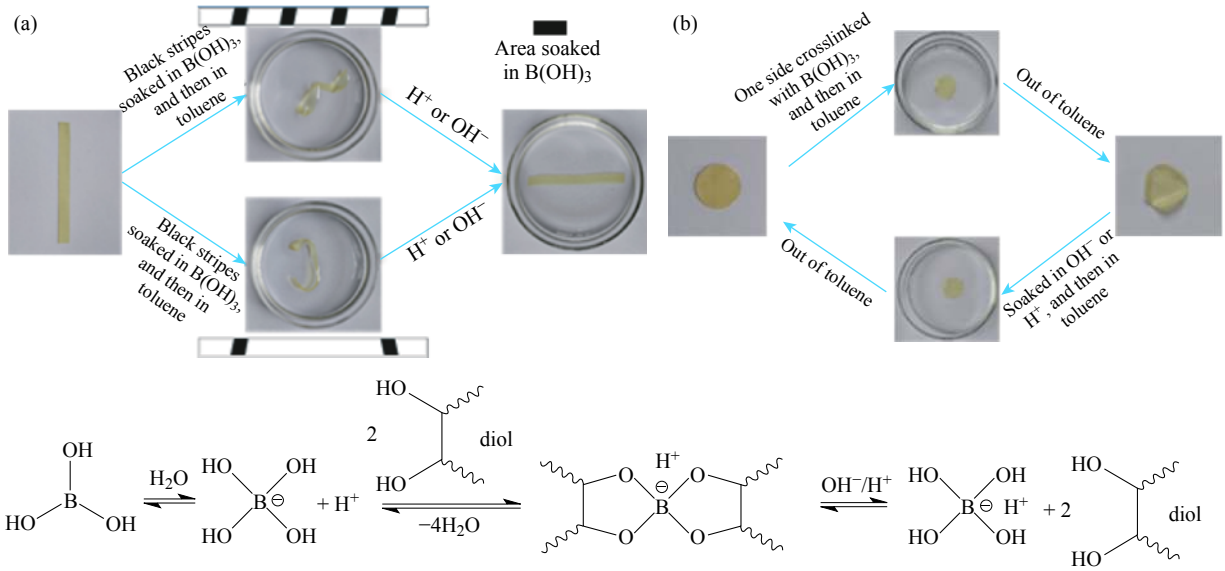

图 8 PAB_3-2OH 样品形态重构实验及作用机理

Fig. 8 Shape transformation test of PAB_3-2OH and corresponding mechanism

3 结 论

(1) 以 AAEM 和 BA 为单体通过自由基共聚得到共聚物 PAB_n，共聚物中 AAEM 组分比例越高，强度越大，接枝反应活性位点越多。

(2) PAB_n-2OH 羟基含量越高, 力学强度越大, 进一步硼酯交联形成 PAB_n-2OH-B 后, 模量明显增加, T_g 提高。

(3) 通过控制硼酸浸泡区域以及溶液的酸碱性来选择和设计 PAB_n-2OH 的交联区域, 可实现材料特殊形态的构造和恢复。

参考文献:

[1] SUN Shengtong, MAO Libo, LEI Zhouyue, *et al*. Hydrogels from amorphous calcium carbonate and polyacrylic acid: Bio-inspired materials for "mineral plastics" [J]. Angew Chem Int Ed Engl，2016，55(39)：11765-11769.

[2] ANTONIETTI M. Mesocrystals and Nonclassical Crystallization [M]. HoboKen, New Jersey：Wiley, 2008.

[3] MEYERS M A, MCKITTRICK J, CHEN P. Structural biological materials: Critical mechanics-materials connections [J]. Science，2013，339(6121)：773-779.

[4] WEGST U G K, BAI H, SAIZ E, *et al*. Bioinspired structural materialsc [J]. Nature Materials，2014，14(1)：23-36.

[5] LEI Z, WANG Q, SUN S, *et al*. A bioinspired mineral hydrogel as a self-healable, mechanically adaptable Ionic skin for highly sensitive pressure sensing [J]. Advanced Materials，2017，29(22)：1700321.

[6] SPRINGSTEEN G, WANG B. A detailed examination of boronic acid-diol complexation [J]. Tetrahedron，2002，58(26)：5291-5300.

[7] AND J P, MATYJASZEWSKI K. Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled “living” radical polymerization [J]. Chemistry of Materials，2001，13(10)：3436-3448.

[8] CHEN Y, QIAN W, CHEN R, *et al*. One-pot preparation of autonomously self-healable elastomeric hydrogel from boric acid and random copolymer bearing hydroxyl groups [J]. ACS Macro Letters，2017，6(10)：1129-1133.

[9] BLEVINS D G, LUKASZEWSKI K M. Boron in plant structure and function [J]. Annual Review of Plant Physiology & Plant Molecular Biology，2003，49(49)：481-500.

[10] AN Z, COMPTON O C, PUTZ K W, *et al*. Bio-inspired borate cross-linking in ultra-stiff graphene oxide thin films [J]. Advanced Materials，2011，23(33)：3842-3846.

[11] ROTTGER M, DOMENECH T, LEIBLER R, *et al*. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis [J]. Science，2017，356(6333)：62-65.

[12] YIN Y, LI J, LIU Y, *et al*. Starch crosslinked with poly(vinyl alcohol) by boric acid [J]. Journal of Applied Polymer Science，2010，96(4)：1394-1397.

[13] TILLET G, BOUTEVIN B, AMEDURI B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature [J]. Progress in Polymer Science，2011，36(2)：191-217.

[14] MAGNET S, GUILLOT J, GUYOT A, *et al*. Crosslinking ability of styrene-butyl acrylate copolymer latices functionalized with glycidyl methacrylate [J]. Progress in Organic Coatings，1992，20(92)：73-80.

[15] 蒋姗, 黄天涯, 王伟, 等. 共聚物 Poly(DMAEMA-*co*-TPE-a) 的合成及 pH 敏感荧光多孔光纤制备 [J]. 功能高分子学报，2017，30(1)：103-109.

[16] NASIRI M, SAXON D J, REINEKE T M. Enhanced mechanical and adhesion properties in sustainable triblock copolymers via non-covalent interactions [J]. Macromolecules，2018，51(7)：2456-2465.

[17] SCHIFF H. Mittheilungen aus dem universitätslaboratorium in pisa: Untersuchungen ü das chinolin [J]. Justus Liebigs Annalen Der Chemie，1864，131(1)：112-117.

[18] CROMWELL O R, CHUNG J, GUAN Z. Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds [J]. Journal of the American Chemical Society，2015，137(20)：6492-6495.

[19] WANG C, LIU N, ALLEN R, *et al*. A rapid and efficient self-healing thermo-reversible elastomer crosslinked with graphene oxide [J]. Advanced Materials，2013，25(40)：5785-5790.

[20] DENISSION W, DROESBEKE M, NICOLA R, *et al*. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers [J]. Nature Communications，2017，8：14857.

[21] SIMS M B, LESSARD J J, BAI L, *et al*. Functional diversification of polymethacrylates by dynamic *β*-ketoester modification [J]. Macromolecules，2018，51(16)：6380-6386.

[22] 何晴, 白静, 史子兴, 等. 基于 Diels-Alder 反应的热可逆交联聚醚胺的制备和表征 [J]. 功能高分子学报，2018，31(2)：140-146.

[23] 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.