

高强度有机-无机纳米复合 自修复材料的制备与表征

刘佳,王彦*,诸静,于俊荣,胡祖明

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

摘要:自修复材料由于其延长材料使用寿命,节约成本和能源,具有可持续发展等优点,引起了广泛的关注。其中基于可逆共价键的自修复材料因其可以多次重复修复,且键能高于可逆非共价键,更适用于制备高强度的自修复材料。但良好的自修复效果和优异的机械性能往往不能共存,因为动态可逆共价键相较于传统的共价键键能较低,更容易受到破坏,而且良好的自修复效果要求分子链能够快速运动,在损伤表面进行重组。所以,目前对于基于动态共价交联键的聚合物,保持良好的自修复效果的同时提高其力学性能是当前研究的难题所在。为了提高自修复材料的力学性能,将分子尺度的乙烯基多面体低聚倍半硅氧烷(OVPOSS)通过巯基-烯反应引入交联网络。通过测试表明,OVPOSS质量分数达到10%时,复合材料的机械性能最好,断裂伸长率也有所增加;并且依然具有95%以上的恢复率,达到了在不影响其修复效果的情况下增加力学性能的目的。

关键词:自修复;二硫键;动态共价交联网络;多面体低聚倍半硅氧烷

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)05-0144-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.05.033

Preparation and characterization of high strength organic-inorganic nanocomposite self-repairing materials

LIU Jia, WANG Yan*, ZHU Jing, YU Jun-rong, HU Zu-ming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Self-repairing materials have attracted extensive attention due to the advantages such as extending the service life of materials, saving cost and energy and promoting sustainable development. Of which, self-repairing materials based on reversible covalent bonds are more suitable for preparing high-strength self-repairing materials since it can repair repeatedly many times and the bond energy of its reversible covalent bond is higher than reversible non-covalent bond. However, good self-repairing effects can hardly coexist with excellent mechanical properties for a same material because the dynamically reversible covalent bond owns lower bond energy than traditional covalent bonds and is therefore easier to be damaged. Furthermore, good self-repairing effects require molecular chain to move fast in order to recombine on damaged surfaces. The difficult issue for current research is to make the dynamically covalently crosslinked bond-based polymer retain good self-repairing effect and enhance mechanical property. In order to improve the mechanical properties of self-repairing materials, molecular-scale polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are drawn into the crosslinking network through the thiol-ene reaction. Tests show that the mechanical properties of the composite will be the best and its elongation at break can also be increased when the mass content of OVPOSS reaches 10%. Meanwhile the composite material can achieve a repair efficiency of more than 95%, achieving the purpose of improving the mechanical performance without affecting the repair efficiency.

Key words: self-repairing; disulfide bond; dynamic covalent crosslinking network; polyhedral oligomeric silsesquioxane

交联聚合物由于具有优良的力学性能、耐化学性和尺寸稳定性等优点,在许多领域都有着重要的应用。但交联聚合物在使用过程中不可避免地会出现局部损伤和微裂纹。自修复被巧妙的引入到合成材料中,能自发地或者在一定的外界刺激下修复损伤的材料^[1-2]。自修复材料分外援型自修复材料^[3]和本征型自修复材料^[4-5],其中本征型自修复材料由于含有动态共价交联键从而达到多次修复的效果。这种动态共价交联键包括狄尔斯-阿尔德反应^[6-9]、二硫键^[10-12]、氢键^[13]、金属配位^[14]等。二硫键可以受到光、热、碱等多种刺激发生重组,反应

条件简单可控,并且可以使其达到较高的机械强度和稳定性^[11]。因此,笔者选择二硫键作为动态共价交联键来进行研究。

目前自修复聚合物大多呈现凝胶态,机械性能较差,难以真正应用到工业领域^[15-19]。因为自修复需要分子链具有很高的流动性,所以交联网络中一般不会出现硬段;除此之外,动态共价交联键相比传统的共价键键能较低,也制约了其机械性能。掺入纳米填料是提高聚合物机械性能最直接有效的方法,但往往会限制聚合物分子链的流动性,降低其修复性能。为了解决这个问题,将有机-无机纳米粒

收稿日期:2017-10-29;修回日期:2018-03-14

作者简介:刘佳(1994-),女,硕士,主要研究方向为聚合物纳米复合材料,616596354@qq.com;王彦(1985-),男,博士,副研究员,主要研究方向为高性能聚合物、功能性聚合物、聚合物纳米复合材料,通讯联系人,wy@dhu.edu.cn。

子通过巯基-烯反应加入交联网络^[20],多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是以 Si—O—Si 结构为笼形无机骨架,因而具有轻质、高强度和热稳定性的特点^[9,21-22],而有机的外壳则能提供其与聚合物良好的相容性,因此能够很好地与聚合物基体结合,改善其机械性能、热稳定性、抗老化性能,最大程度地降低对自修复性能的影响^[23]。

1 实验部分

1.1 实验原料

3-巯基丙基三甲氧基硅烷(PETMP),阿拉丁生产;二巯基乙酸乙二醇酯(GDMA)、三乙胺,百灵威科技有限公司生产;八乙烯基倍半硅氧烷(OVPOSS),郑州市管城区玉祥化工产品销售部;光引发剂,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司生产;30%双氧水,国药集团化学试剂有限公司生产;丙酮、甲苯,凌峰试剂公司生产。

1.2 分析测试仪器

样品通过青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司生产的 XLB-D550×550 型平板硫化机于 10 MPa 下热压成型。红外测试由美国 Nicolet 公司 Nicolet 6700 FT-IR 溴化钾压片法进行测试分析。利用 RIGAKU D/max-2550PC 型 X-射线衍射仪进行 XRD 分析,采用 Cu/Kα 反射,波长为 1.54Å,广角测试范围 2θ 为 10~60°。利用日本 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜进行 SEM 分析。利用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 209 F1 Iris TGA 进行热重分析,条件是从 30℃ 以 10℃/min 升温到 700℃,用 5 mL/min 的氮气作为保护气。利用美国英斯特朗集团生产 Instron-5969 电子万能试验机进行拉伸测试,测试温度为 5℃,在以 5 mm/min 的速度下进行。利用美国 TA 公司生产的 ARES-RFS 高级旋转流变仪在应变为 1% 时进行力学松弛分析。微观自修复图由德国耐驰仪器制造有限公司 LWT300LPT 光学显微镜放大 50 倍拍摄得到。

1.3 PETMP/GDMA 二硫键交联网络的制备(DCN)

将 PETMP 与 GDMA 按质量比 4:1 加入烧杯中,再以巯基与氨基摩尔比 2:1.25 加入三乙胺提供碱性环境,待混合均匀后,在保持与空气接触的条件下,缓慢滴入 30% 双氧水(巯基与过氧化氢的摩尔比为 1:1)催化氧化并剧烈搅拌,在滴加过程中严格控制反应速度以避免温度过高,溶液中逐渐生成白色凝胶状物质。待反应完全后,取出凝胶部分,用丙酮萃取 72 h,每隔 24 h 更换 1 次丙酮溶液,去除残

留的单体和三乙胺,再用去离子水冲洗,在真空烘箱 70℃ 下烘干至恒重,用平板硫化机在 140℃、10 MPa 下压延成型,得到厚度在 0.3~1 mm 的薄膜。制备流程如图 1 所示。

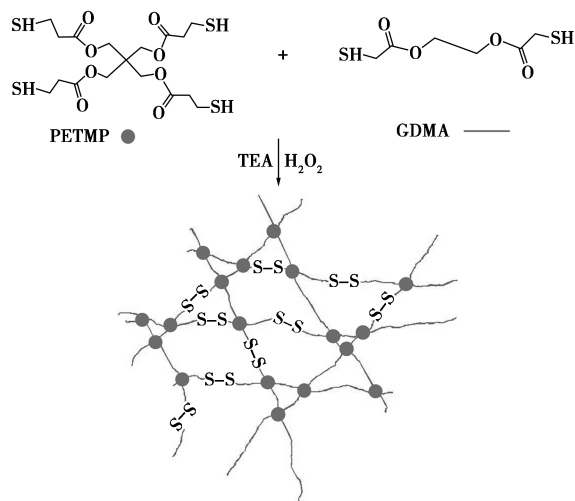


图 1 PETMP/GDMA 二硫键交联网络合成路线图

1.4 八乙烯基倍半硅氧烷纳米复合材料的制备(OVPNC)

将 PETMP 和 GDMA 质量比 4:1 的比例与质量

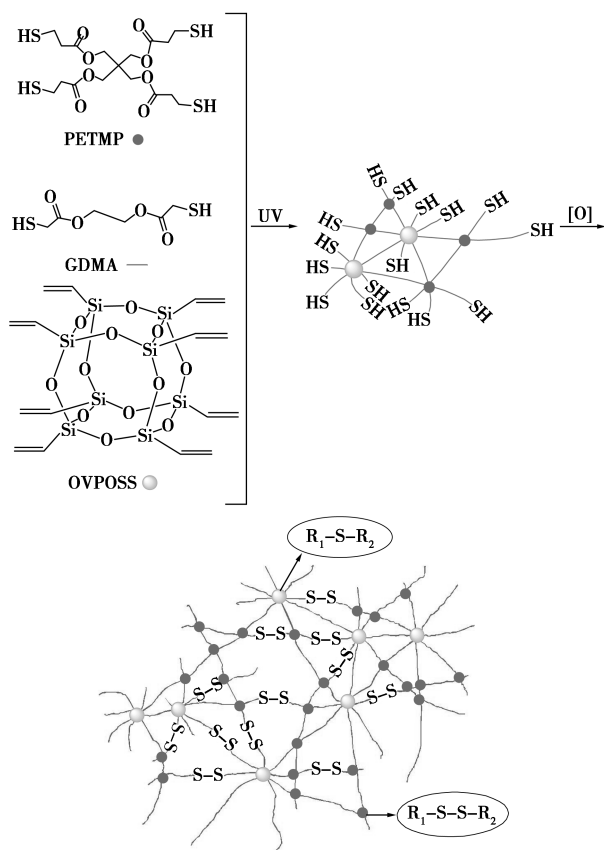


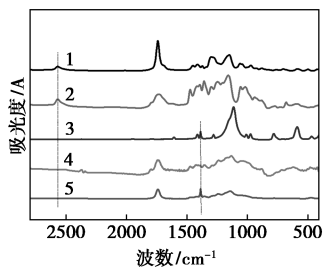
图 2 OVPOSS 纳米复合材料的合成路线图

分数分别为 5%、10%、15% 的 OVPOSS 以及 1% 的光引发剂混合,加入适量的甲苯溶剂,超声分散直至 OVPOSS 完全溶解。将混合溶液在 365 nm 紫外光下照射 5 h 发生巯基-烯反应,再按照上述方法将多余的巯基氧化成二硫键并制备成薄膜。制备流程如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 OVPOSS 纳米复合材料的表征

含有二硫键的共价交联网络可以通过多种方式获得,如将含有二硫键的单体引入其他聚合物^[24];含有巯基官能团的预聚物的氧化耦合^[11,15];直接由含有巯基的单体氧化交联^[25]。为得到较好力学性能的二硫键共价交联网络,首先在单体中通过巯基-烯反应引入 OVPOSS,使 POSS 成为交联网络的一部分,形成带有巯基的预聚物,再通过氧化反应形成含有二硫键的交联网络。为确定产物的化学结构,首先对 3 种原料和加入质量分数 10% 的 OVPOSS 聚合物以及对比样 DCN 进行红外表征,结果如图 3 所示。

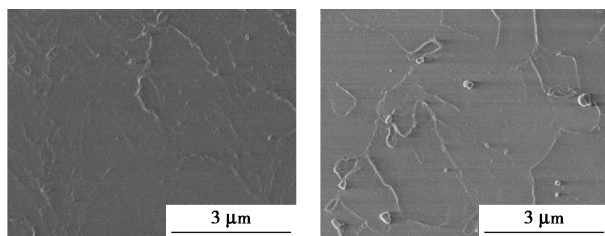


1—GDMA;2—PETMP;3—OVPOSS;4—DCN;5—OVPNC-10%

图 3 原料及产物的红外图谱

由图 3 可以看出,原料 PETMP 和 GDMA 在 2520 cm^{-1} 处均存在明显的巯基峰,而 DCN 和 OVPNC-10% 在 2520 cm^{-1} 处巯基峰消失,表明巯基已经完全反应转化为二硫键,表明 2 种聚合物都已经成功形成二硫键交联网络。此外,OVPOSS 在 1400 cm^{-1} 左右存在 1 个尖锐的小峰,此为与 Si 原子相连的 C—H 振动峰,OVPNC-10% 同样保留了 this 峰,说明 OVPOSS 已经成功加入到二硫键动态交联网络中。

DCN 和 OVPNC-10% 的扫描电镜图如图 4 所示。纳米粒子良好的分散性是聚合物有较好机械性能的前提。由图 4 可以看出,OVPOSS 粒子均匀地分散在聚合物基体中,有利于其机械性能。



(a) DCN (b) OVPNC-10%

图 4 DCN 和 OVPNC-10% 的扫描电镜图

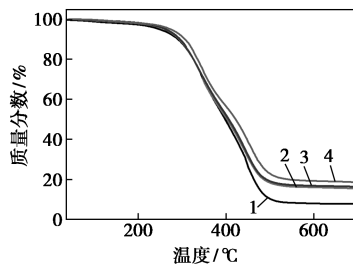
称取 0.1 g 聚合物溶解在 20 mL 色谱级四氢呋喃中,在 70°C 恒温油浴锅内回流 72 h 后离心、 60°C 真空烘干至恒重后称量质量。凝胶质量分数是反应交联程度的一项重要指标,反应改性后聚合物的交联度大小。当聚合物的交联程度较高时,拉伸强度和断裂伸长率也随之提高,同时拥有良好的耐热变形性及耐环境变化性。加入不同质量分数 OVPOSS 后聚合物的凝胶质量分数如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着 OVPOSS 质量分数的增加,聚合物凝胶质量分数也增加,聚合物的交联度也随之增加。

表 1 不同质量分数 OVPOSS 纳米复合材料的凝胶质量分数

OVPOSS 质量分数/%	0	5	10	15
凝胶质量分数/%	72.4	73.3	73.6	74.4

2.2 OVPOSS 对聚合物热性能的影响

不同质量分数 OVPOSS 纳米复合材料的热稳定性如图 5 所示。由图 5 可以看出,初始分解温度均在 260°C 附近,表明聚合物具有良好的热稳定性。随着 OVPOSS 的加入,聚合物的残余质量逐渐提高,与所加纳米粒子质量比对应,也进一步证明了纳米粒子被成功加入。



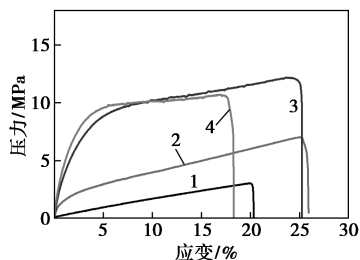
1—DCN;2—OVPNC-5%;3—OVPNC-10%;4—OVPNC-15%

图 5 不同质量分数 OVPOSS 纳米复合材料的 TG 曲线

2.3 OVPOSS 对聚合物力学性能的影响

OVPOSS 对聚合物力学性能的影响如图 6、图 7 所示。由图 6、图 7 可以看出,复合材料的机械性能随着 OVPOSS 质量分数的增加先增强后减小,在

OVPOSS 质量分数为 10% 时达到最大。加入 OVPOSS 之前,断裂强度为 3 MPa,当加入 10% 的 OVPOSS 后,断裂强度为 11 MPa,是 DCN 的 3 倍多,其断裂伸长率也高达 26%;而加入 15% 的 OVPOSS 后,力学性能降到 10 MPa,断裂伸长率相较于 10% 的 OVPOSS 有较大下降,这是由于交联密度增大以及无机粒子含量过高,使材料更倾向于脆性所致,但其性能依然大大优于 DCN。实验表明,OVPOSS 的加入使材料的断裂应力就大大增强,而且在合适的质量分数下也没有出现常规无机填料增强弹性体时伴随伸长率下降的现象。



1—DCN; 2—OVPNC-5%; 3—OVPNC-10%; 4—OVPNC-15%

图 6 DCN 和不同质量分数的 OVPNC 的拉伸曲线

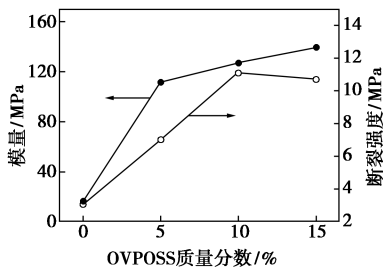
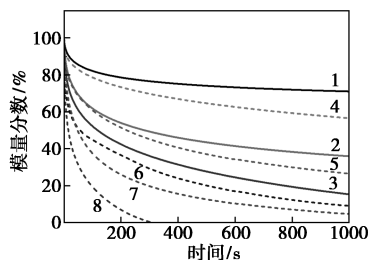


图 7 断裂强度和模量随 OVPOSS 质量分数的变化曲线

2.4 OVPOSS 对聚物流变性能的影响

由于二硫键的交换和重排,在同一温度下,聚合物的松弛模量随着时间的增加而逐渐降低。而温度升高也增加了分子链流动性,加快了二硫键的交换和重组,因此,松弛行为直接反映了动态键的交换。DCN 和复合材料的力学松弛行为曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,应变为 1% 时,DCN 在 20 min、100℃ 下松弛了 40%,180℃ 下仅需 5 min 即可完全松弛。而复合材料在 160℃ 仅仅松弛了 25%,200℃ 下松弛了 80%,这是因为:一方面,POSS 的存在以及更高的交联密度阻碍了分子链运动;另一方面,巯基烯反应消耗了大量的巯基,从而减少了聚合物中二硫键的质量分数,动态共价交联点的减少降低了

两个二硫键交换的概率,从而阻碍了动态交联网络的松弛。因此,复合材料需要在更高的温度下松弛,但这并不影响其修复效率。

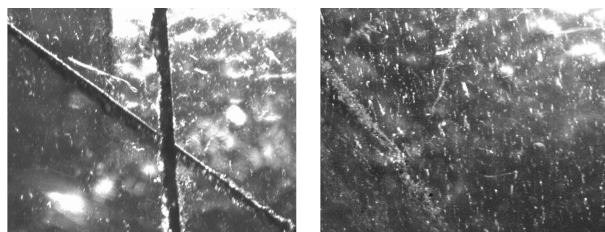


1—OVPNC-10%, 160℃; 2—OVPNC-10%, 180℃;
3—OVPNC-10%, 200℃; 4—DCN, 100℃; 5—DCN, 120℃;
6—DCN, 140℃; 7—DCN, 160℃; 8—DCN, 180℃

图 8 DCN 和 OVPNC 在不同温度下力学松弛曲线

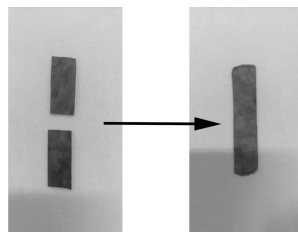
2.5 OVPOSS 对聚合物自修复性能的影响

二硫键在光照、加热或加压条件下可分解为硫醇基,使分子质量降低,分子链运动能力增强,在损伤部位进行扩散融合,随后硫醇基重新聚合为二硫键,修复材料损伤的部位^[11,26]。用刀片在 OVPOSS-10% 的样条上划上划痕,划痕深度约为样条厚度的一半。将样条在 5 MPa、180℃ 下修复 30 min,样条软化,损伤表面的分子链开始运动,移动到更接近的位置,用偏光显微镜观察样品上划痕的宽度大大减小,完成基本的自修复。修复前后对比如图 9 所示。同样,将样条切断,使切断后的聚合物断面接触在一起,180℃ 下热压 30 min 后可以实现愈合,样条重新接合在一起,并且进行后续的拉伸测试。



(a) OVPOSS-10% 损伤图

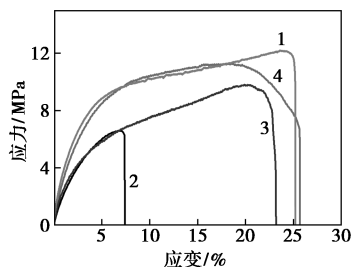
(b) 损伤后 OVPOSS-10% 在 180℃ 热压 30 min



(c) 切断后 OVPOSS-10% 在 180℃ 下热压 30 min 修复图

图 9 OVPOSS-10% 损伤修复前后光学显微镜图

除了简单直观的观察聚合物的自修复性能外,还通过对修复后样品拉伸测试来定量表征材料的自修复性能。将切断后的样条置于不同的温度下进行热压,通过强度、伸长率、功 3 种方式计算聚合物的自修复效率,如图 10 所示,并归纳于表 2。DCN 在 120℃ 时,强度恢复了 50.2%,伸长率恢复了 70.1%,综合两者来看,功仅仅恢复了 30.9%,这是因为在该温度下分子链运动较缓慢,损伤处没有完成二硫键的重排。而在 140℃ 修复 30 min 后,其强度和伸长率均恢复到 80% 以上,并且随着温度的提高,其修复率逐步提升,排除样条个体的差异,几乎可以完全修复。这也与之前的流变测试相对应。



1—初始样条;2—160℃;3—180℃;4—200℃

图 10 OVPNC-10%在不同温度下修复后的拉伸曲线

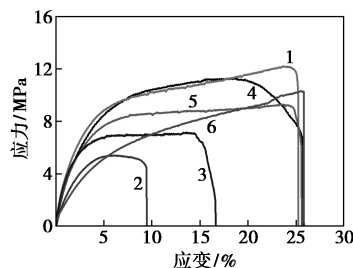
表 2 DCN 和 OVPNC-10%不同温度下修复 30 min 时的恢复率 %

材料	参数	不同温度下				
		120℃	140℃	160℃	180℃	200℃
DCN	强度	50.2	80.8	89.8	109.4	
	伸长率	70.1	80.3	86.5	90.8	
	功	30.9	60.1	68.8	94.3	
OVPNC-10%	强度			58.6	87.0	108.2
	伸长率			29.0	90.3	98.1
	功			13.5	67.7	96.3

复合材料 OVPNC-10% 在 160℃ 时,强度恢复率仅有 58.6%,伸长率恢复 29.0%,功仅仅恢复了 13.5%,这也验证了之前的松弛行为,说明复合材料在 160℃ 下修复较困难;继续提高温度至 180℃ 时,强度和伸长率的恢复率均在 80% 以上;温度上升到 200℃ 后,修复效率均达到 95% 以上,与 DCN 180℃ 时的修复效果类似。表明二硫键的减少并没有降低复合材料的修复效率,只需适当地升高温度就可以达到原有的修复效果。

除了温度影响修复效率外,时间也是影响修复

效率的重要因素。所以,按照上述研究结果,选择 DCN 在 160℃、OVPNC-10% 在 200℃ 下,考察时间对自修复的影响,结果如图 11 及表 3 所示。从图 11 可以看出,20 min 以内,材料的恢复率比较低,内部仍存在随机的微小裂纹,得到的拉伸曲线也十分不稳定。从表 3 可以看出,30 min 之后恢复率就能维持在一个稳定的水平,因为过多的加热会加速样品的老化,60 min 时,恢复率都已经降低,表明过度的加热会加速聚合物的老化,影响其性能。因此材料最佳的修复时间为 30 min。



1—初始样条;2—10 min;3—20 min;4—30 min;5—40 min;6—60 min

图 11 OVPNC-10%在 200℃ 不同时间下修复后的拉伸曲线

表 3 DCN 在 160℃ 和 OVPNC-10% 在 200℃ 下不同时间的恢复率 %

材料	参数	不同时间的恢复率				
		10 min	20 min	30 min	40 min	60 min
DCN	强度	60.4	89.8	102.7	85.6	88.2
	伸长率	42.1	110.6	90.3	82.8	80.1
	功	24.0	65.1	80.2	86.7	65.1
OVPNC-10wt%	强度	44.3	58.0	92.5	102.6	84.6
	伸长率	37.5	65.6	101.9	100.0	102.4
	功	16.6	41.2	96.3	98.2	74.3

3 结论

以 PETMP、GDMA、OVPOSS 为原料研究了有机-无机动态共价交联网络的自修复特点。加入 10% OVPOSS 后的复合材料的机械性能最好,强度达到 11 MPa,是 DCN 的 3 倍,伸长率也有所提高。此外,OVPOSS 能够均匀地分散在交联网络中,也增强了其均匀有效抵抗外力的能力。虽然 OVPOSS 的加入将其最佳修复温度从 160℃ 增加至 200℃,但是在合适的时间下其恢复率依然能达到 95% 以上,并不影响材料修复后的性能。因此,OVPOSS 是具有较高机械性能的纳米复合自修复材料,并且这个结

果可以广泛的推广到其他动态聚合物中,用于制备具有良好的力学性能和自修复能的材料。

参考文献

- [1] Diesendruck C E, Sottos N R, Moore J S, *et al.* Biomimetic self-healing[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(36): 10428-10447.
- [2] Herbst F, D Hler D, Michael P, *et al.* Self-healing polymers via supramolecular forces[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34(3): 203-220.
- [3] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, *et al.* Autonomic healing of polymer composites[J]. *Nature*, 2001, 409(6822): 794.
- [4] Casuso P, Odriozola I, Perez-san Vicente A, *et al.* Injectable and self-healing dynamic hydrogels based on metal (i)-thiolate/disulfide exchange as biomaterials with tunable mechanical properties[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(11): 3552-3561.
- [5] Zhang M Q, Rong M Z. Intrinsic self-healing of covalent polymers through bond reconnection towards strength restoration[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(18): 4878-4884.
- [6] Sanyal A. Diels-alder cycloaddition-cycloreversion: A powerful combo in materials design [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 211(13): 1417-1425.
- [7] Gandini A. The furan/maleimide diels-alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(1): 1-29.
- [8] Duan H Y, Wang Y X, Wang L J, *et al.* An investigation of the selective chain scission at centered diels-alder mechanophore under ultrasonication[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(4): 1353-1361.
- [9] Xu Z, Zhao Y, Wang X, *et al.* A thermally healable polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposite based on diels-alder chemistry[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2013, 49(60): 6755-6757.
- [10] Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2536-2541.
- [11] Michal B T, Jaye C A, Spencer E J, *et al.* Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks[J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(8): 694-699.
- [12] Otsuka H, Nagano S, Kobashi Y, *et al.* A dynamic covalent polymer driven by disulfide metathesis under photoirradiation [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2010, 46(7): 1150-1152.
- [13] Cordier P, Fran, Ccedil, *et al.* Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly [J]. *Nature*, 2008, 451(7181): 977.
- [14] M B, L T, Jr K, *et al.* Optically healable supramolecular polymers [J]. *Nature*, 2011, 472(7343): 334-337.
- [15] An S Y, Noh S M, Nam J H, *et al.* Dual sulfide-disulfide crosslinked networks with rapid and room temperature self-healability[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2015, 36(13): 1255-1260.
- [16] Abdolah Zadeh M, Van Der Zwaag S, Garcia S J. Adhesion and long-term barrier restoration of intrinsic self-healing hybrid sol-gel coatings[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(6): 4126-4136.
- [17] Lei Z Q, Xie P, Rong M Z, *et al.* Catalyst-free dynamic exchange of aromatic schiff base bonds and its application to self-healing and remolding of crosslinked polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(39): 19662-19668.
- [18] Lei Z Q, Xiang H P, Yuan Y J, *et al.* Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(6): 2038-2046.
- [19] Cash J J, Kubo T, Bapat A P, *et al.* Room-temperature self-healing polymers based on dynamic-covalent boronic esters[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(7): 2098-2106.
- [20] Zhang D, Liang H, Bu J, *et al.* UV curable soybean-oil hybrid systems based on thiol-acrylate and thiol-ene-acrylate chemistry [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(24): 42095.
- [21] Gan Y, Jiang X, Yin J. Self-wrinkling patterned surface of photocuring coating induced by the fluorinated POSS containing thiol groups (F-POSS-SH) as the reactive nanoadditive[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(18): 7520-7526.
- [22] Bu X, Zhou Y, Huang F. The strengthening and toughening effects of a novel octa(propargyl propyl sulfide) POSS (OPPSP) on silicon-containing arylacetylene (PSA) resin[J]. *Materials Letters*, 2016, 174(2): 1-3.
- [23] Bai J, Shi Z, Yin J, *et al.* A simple approach to preparation of polyhedral oligomeric silsesquioxane crosslinked poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) elastomers with a unique micro-morphology via UV-induced thiol-ene reaction[J]. *Polym Chem*, 2014, 5(23): 6761-6769.
- [24] Sharma A K, Sloan R, Wiggins J S. Epoxy hybrid networks with high mass fraction molecular-level dispersion of pendant polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) [J]. *Polymer*, 2017, 5(23): 6761-6769.
- [25] Rosenthal E Q, Puskas J E, Wesdemiotis C. Green polymer chemistry: Living dithiol polymerization via cyclic intermediates[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(1): 154-164.
- [26] Nevejans S, Ballard N, Miranda J I, *et al.* The underlying mechanisms for self-healing of poly(disulfide)s[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(39): 27577-27583. ■