

特约专栏

# 可逆交联聚合物材料：修复、循环利用与降解

李懿轩，李天奇，陆星远，孙俊奇

(吉林大学化学学院 超分子结构与材料国家重点实验室, 吉林 长春 130012)

**摘要：**传统聚合物材料在给人类社会创造便利的同时，也引起了严重的资源浪费和环境污染问题。大力发展可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料，能够有效缓解资源浪费及环境污染问题，对构建可持续发展社会具有重要意义。系统总结了基于非共价相互作用及动态共价键的可逆交联聚合物体系制备可修复、可循环利用及可降解聚合物材料方面的进展。基于作者研究组的工作，着重阐述了如何利用多重可逆作用力及微结构的协同制备具有高强度、高韧性及优异抗撕裂性能的可修复与可循环利用聚合物材料，以及具有良好环境稳定性的、可降解的超分子塑料。设计制备基于非共价相互作用与动态共价键的可逆交联聚合物体系，是发展可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料的有效思路。

**关键词：**可逆交联聚合物；超分子化学；聚合物复合物；自修复材料；循环利用材料；可降解材料

**中图分类号：**O63；TQ317 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-3962(2022)01-0039-13

**引用格式：**李懿轩，李天奇，陆星远，等. 可逆交联聚合物材料：修复、循环利用与降解[J]. 中国材料进展，2022，41(1)：39-51.

LI Y X, LI T Q, LU X Y, *et al.* Reversibly Cross-Linked Polymeric Materials: Healing, Recycling and Degradation[J]. Materials China, 2022, 41(1): 39-51.

## Reversibly Cross-Linked Polymeric Materials: Healing, Recycling and Degradation

LI Yixuan, LI Tianqi, LU Xingyuan, SUN Junqi

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130012, China)

**Abstract:** Traditional polymeric materials have pushed the progress of human society by providing numerous light-weight and mechanically robust polymer products. However, these materials also have caused serious resource waste and environmental pollution. Replacing traditional polymeric materials with healable, recyclable and degradable polymeric materials can effectively solve the problems of resource waste and environmental pollution, which is of great significance to the construction of sustainable society. In this review, we systematically summarized the recent development of non-covalently cross-linked polymeric materials capable of healing, recycling and degrading. We demonstrated that the synergy of multiple reversible interactions and micro-/nanostructures provides an effective way to the fabrication of healable and recyclable polymer materials with high mechanical strength, high toughness and excellent damage tolerance as well as degradable supramolecular plastics with good environmental stability. Cross-linking polymer chains with non-covalent interactions and dynamic covalent bonds is practically useful for the fabrication of healable, recyclable and degradable polymeric materials.

**Key words:** reversibly cross-linked polymers; supramolecular chemistry; polymeric complexes; self-healing materials; recyclable materials; degradable materials

## 1 前言

聚合物材料由于具有质量轻、成本低、力学性能良好等优点，正加速取代传统金属材料 and 陶瓷材料在汽车工业、航空航天、组织工程等领域的应用<sup>[1-3]</sup>。聚合物材料目前的全球产量已达 4 亿吨/年(我国约占 1/3)，已成为被大量消耗的基础性材料。然而，传统聚合物材料在给人类社会创造便利的同时，也引起了严重的资源浪

收稿日期：2021-11-17 修回日期：2021-12-22

基金项目：国家自然科学基金资助项目(21935004, 21774049)

第一作者：李懿轩，男，1990 年生，讲师

通讯作者：孙俊奇，男，1975 年生，教授，博士生导师，

Email: sun\_junqi@jlu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202111020

费和环境污染问题<sup>[4-6]</sup>。由于共价键的不可逆性,传统聚合物材料在损伤后通常难以通过修复来恢复其初始的力学性能,也难以被循环利用,而只能被废弃或焚烧<sup>[4, 6, 7]</sup>。同时,当前的大宗聚合物材料难以自然降解,废弃后会在土壤、海洋等自然环境中大量堆积,造成严重的生态与环境污染<sup>[4, 5]</sup>。因此,为了延长聚合物材料的使用寿命、减少原材料的浪费、缓解环境污染问题,亟需赋予聚合物材料良好的修复与可循环利用性能,以及在自然环境中的降解性能<sup>[2, 8-16]</sup>。可以说,大力发展可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料,对环境与社会的可持续发展具有重要意义。

目前,基于非共价相互作用(如氢键、配位键等)及动态共价键(如亚胺键、硼酯键等),科学家们制备了多种基于可逆作用交联的超分子聚合物<sup>[2, 9, 11-13, 15-27]</sup>。这些基于可逆作用力的超分子聚合物在受到损伤时可以自发或借助外界刺激实现损伤的修复<sup>[2, 8, 9, 11, 12, 17, 18, 20-25]</sup>。同时,在损伤严重到无法修复时,将各组分子间的超分子作用力打开,可以实现超分子聚合物的回收或循环利用<sup>[9, 11, 12, 16, 19, 20, 26, 27]</sup>。修复与循环利用性能可以有效延长聚合物材料的使用寿命、降低维护成本、减少原料浪费<sup>[12, 16, 17, 28]</sup>。同时,可逆作用力在特定环境下的解离是制备可降解超分子聚合物的重要前提<sup>[16, 29]</sup>。利用已有的可降解聚合物、生物大分子及天然产物为原料,基于它们间的可逆交联制备可降解超分子聚合物,既能可控地调节材料的力学性能与降解性能,同时也能最大程度地避免复杂的合成,降低材料成本<sup>[13, 16, 29]</sup>。因此,设计制备基于非共价相互作用与动态共价键交联的超分子聚合

物体系,是发展可修复、可循环利用及可降解聚合物材料的有效途径。虽然人们已经基于可逆交联的策略制备了一系列超分子聚合物,但进一步提升它们的力学性能、环境稳定性及加工性能,并赋予它们良好的修复、循环利用及降解性能,仍然是巨大的挑战。本文将主要基于作者研究组的工作,总结基于聚合物间的可逆交联作用力制备可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料方面的进展。重点介绍如何基于可逆作用力及微结构的协同,制备具有高强度、高韧性及优异抗撕裂性能的可修复、可循环利用与可降解的超分子聚合物材料。

## 2 基于聚合物复合的可逆交联聚合物材料的构筑新方法

传统的超分子聚合物由小分子单体可逆交联制备而成<sup>[30]</sup>,此类超分子聚合物的缺点是制备成本高、材料力学强度差、难以实现大量制备。将聚合物链基于可逆超分子作用力或动态共价键交联,可以构筑多种类型的可逆交联聚合物材料<sup>[12, 16, 25, 31-33]</sup>。同时,可以通过在可逆交联聚合物材料中引入有机小分子、低聚物、无机粒子等来调控可逆交联聚合物材料的力学性能或功能<sup>[12, 16, 29, 31-34]</sup>。作者研究组利用层层组装技术,将 2 种或 2 种以上的具有互补超分子作用力的聚合物在固体基底与聚合物溶液的界面上复合,制备了系列具有修复性能的可逆交联聚合物复合膜<sup>[24, 34-36]</sup>。借鉴聚合物的层层组装技术,提出并发展了 2 种或 2 种以上的聚合物以非共价键相互作用或动态共价键为驱动力在溶液中直接复合制备可逆交联聚合物的方法(图 1)<sup>[11, 16, 25, 37-41]</sup>。不同

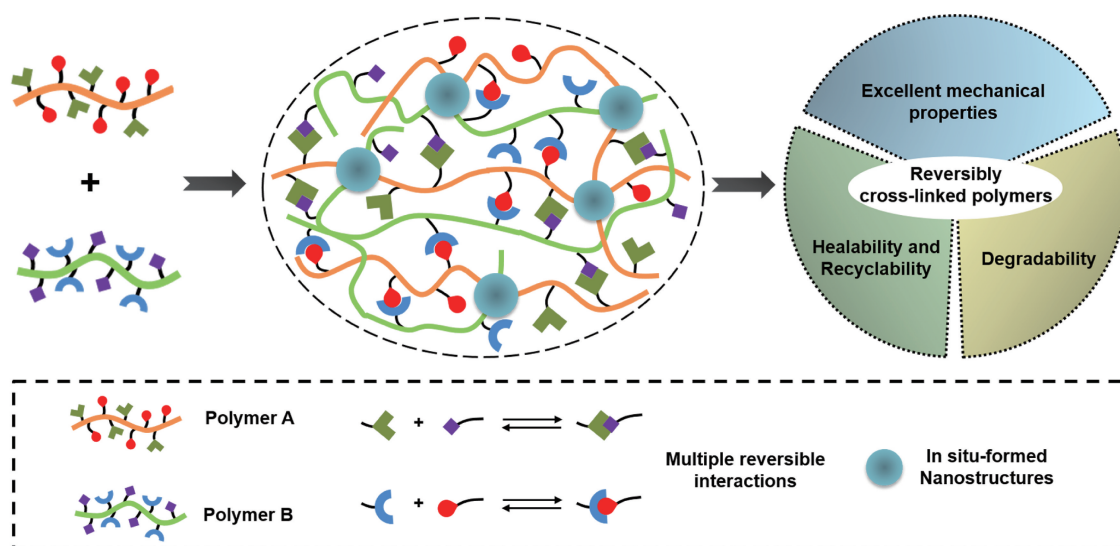


图 1 基于聚合物复合的方法构筑可修复、可循环利用及可降解的可逆交联聚合物材料的示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the polymeric complexation method for the fabrication of reversibly cross-linked polymeric materials with healable, recyclable and degradable properties

聚合物在溶液中的复合可以生成聚合物复合物的沉淀或均一稳定的聚合物复合物溶液。聚合物复合物沉淀经离心收集并通过压制成型等方式,可方便地加工成特定形状的可逆交联聚合物复合材料<sup>[25, 29, 37, 38]</sup>。均一稳定的聚合物复合物溶液可以通过溶液加工方法构筑多种类型的可逆交联聚合物复合材料<sup>[16, 31, 39, 40]</sup>。聚合物复合物中聚合物链段间作用力的可逆性可以赋予可逆交联聚合物复合材料优异的修复、循环利用与降解性能<sup>[12, 16, 25]</sup>。作者研究组的研究结果表明,在聚合物复合物的形成过程中,具有自组装能力的组分可以在聚合物复合过程中原位形成结构可控的微/纳米结构<sup>[16, 25, 29, 38, 40, 41]</sup>。这些原位形成的微/纳米结构与聚合物基体之间形成高密度的可逆作用力,起到外加填料的作用,可以有效避免外加填料在聚合物基体中的聚集。对这些微/纳米结构进行调控,可以大大提高超分子聚合物材料的力学性能,如赋予材料优异的强度、韧性、弹性、抗撕裂及耐受损伤的性能<sup>[12, 40, 42, 43]</sup>。基于此,作者研究组最早提出并发展了基于多种可逆作用力交联与微结构协同制备力学性能优异的可逆交联聚合物的概念,并实现了这类可逆交联聚合物材料的修复、循环利用与降解性能。

### 3 可逆交联超分子塑料的修复与循环利用

可逆交联聚合物材料的修复与循环利用性能很大程度上取决于可逆作用力的动态可逆性和聚合物链的运动能力<sup>[11, 17]</sup>。动态性较高的超分子作用力(如氢键)和动态共价键适合于制备具有良好修复与循环利用性能的聚合物材料。然而,与传统的共价键聚合物材料相比,高度可逆的超分子作用力构筑的可逆交联聚合物材料的力学强度及稳定性较低。作者研究组基于聚合物复合物中高密度的可逆氢键与复合过程中原位生成的微结构的协同,制备了高强度、可修复及可循环利用的可逆交联聚合物塑料<sup>[25, 40]</sup>。进一步,基于高度可逆的动态共价键与聚合物复合,构筑了室温高效修复的超分子塑料<sup>[11]</sup>。通过动态共价键交联刚性聚合物链,制备了高强度、高稳定的超分子热固性塑料<sup>[19, 31]</sup>。

作者研究组将聚丙烯酸(PAA)和聚乙烯基吡咯烷酮(PVPON)在水溶液中基于二者的氢键相互作用进行复合,离心收集所得的PAA/PVPON复合物沉淀并将沉淀压制成型均一透明的体相材料(图2a和2b)<sup>[25]</sup>。这样制备的PAA/PVPON复合材料具有优异的力学性能,其断裂强度及杨氏模量分别高达~81 MPa及~4.5 GPa(图2c)。透射电镜测试发现,PAA/PVPON复合材料内部均匀分布着平均粒径为~37 nm的纳米粒子(图2d)。作为对照,PAA和PVPON在乙醇中复合后所得的PAA/PVPON复合物具有均一的结构(图2e),且无法加工成高强度的体

相材料。动态光散射的数据表明,PVPON和PAA链段在水溶液中呈卷曲构象,而在乙醇溶液中却为较为舒展的构象。因此,认为呈卷曲构象的PVPON链段与PAA链段在水中复合时通过链段间的高密度氢键相互作用生成PAA/PVPON复合物纳米粒子(图2f)。这些原位生成的复合物纳米粒子可作为纳米填料对材料内部的聚合物链段进行高效交联,从而大大提高材料的强度和模量。由于聚合物链间氢键相互作用的可逆性,将断裂后的PAA/PVPON复合材料在45℃的水中浸泡11 h,然后在室温下使断裂面相互接触,就可以完全修复损伤并恢复PAA/PVPON复合材料原有的力学强度(图2c)。

为了进一步证明原位复合生成的聚合物纳米粒子可以有效增强基于聚合物复合而制备的可逆交联材料的力学强度,作者研究组将质量分数为10%的PVPON与羧官能化的聚芳醚砜(PAES-COOH)在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中进行复合,并将所得均一稳定的复合物溶液通过浇筑的方法制备了PAES-COOH/PVPON复合材料(图2g)<sup>[40]</sup>。透射电镜证明PAES-COOH与PVPON在复合过程中原位生成了基于氢键相互作用的PAES-COOH/PVPON复合物纳米粒子,平均粒径为~33 nm(图2h)。如图2i所示,所制备的PAES-COOH/PVPON复合材料的断裂强度和杨氏模量高达~104.8和~932.2 MPa,分别是PAES-COOH材料的~2.0倍和~1.7倍。这一结果证实在聚合物复合过程中原位生成的聚合物复合物纳米粒子可以实现可逆交联的超分子聚合物材料力学强度的显著增强。在DMF的辅助下,PAES-COOH/PVPON复合材料可以实现损伤修复以及循环利用,恢复初始力学性能(图2j)。上述结果表明,非共价相互作用与原位生成的微结构增强的协同是实现可修复、可循环利用的可逆交联超分子聚合物力学增强的重要手段。聚合物复合是制备高强度、可修复、可循环利用聚合物的有效的方法。

动态共价键结合了共价键的稳定性和非共价相互作用的可逆性,常被用于制备高强度的可修复与可循环利用聚合物材料。然而,由于动态共价键的稳定性,高强度的动态共价键交联的聚合物材料的修复与循环利用往往需要在一定的外界刺激下,如较高的加热温度,才能实现<sup>[44, 45]</sup>。发展在温和条件下具有高效修复与循环利用性能的超分子聚合物材料面临巨大挑战。针对这一挑战,作者研究组设计合成了一种可以在室温下高度可逆的氮配位硼氧六环动态共价键,用于实现高强度超分子聚合物材料的室温修复与循环利用<sup>[11]</sup>。如图3a所示,将氮配位硼氧六环交联的聚丙二醇聚合物(NB-PPG)与PAA在乙醇中复合,制备了高强度聚合物复合材料。当NB-PPG/PAA中PAA的质量分数为10%时(简称NB-PPG/PAA<sub>10%</sub>),该复合物的屈服强度和杨氏模量分别为~3.4和~15.3 MPa



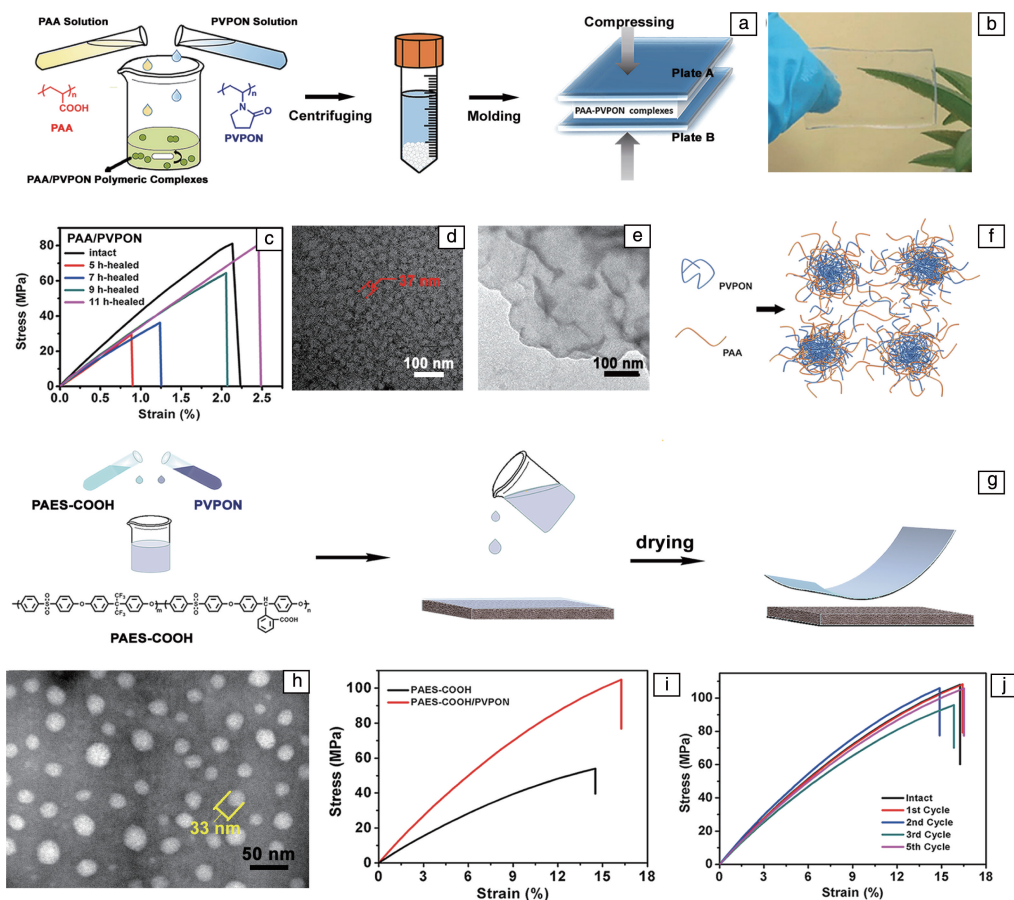


图 2 复合物纳米粒子增强的超分子塑料: (a) PAA/PVPON 复合物的制备示意图, (b) PAA/PVPON 复合物的数码照片, (c) 原始及修复 5, 7, 9, 11 h 后的 PAA/PVPON 复合物的应力-应变曲线, (d, e) 在水(d)和乙醇(e)中制备的 PAA/PVPON 复合物的 TEM 照片, (f) PAA/PVPON 复合物纳米粒子的形成示意图<sup>[25]</sup>; (g) PAES-COOH/PVPON 复合物的制备示意图, (h) PAES-COOH/PVPON 复合物的 TEM 照片, (i) PAES-COOH 和 PAES-COOH/PVPON 的应力-应变曲线, (j) 原始及剪碎/重塑 1, 2, 3, 5 次后的 PAES-COOH/PVPON 复合物的应力-应变曲线<sup>[40]</sup>

Fig. 2 Supramolecular plastics enhanced by polymeric complex nanoparticles: (a) schematic illustration of the preparation process of the PAA/PVPON composites, (b) digital photo of the PAA/PVPON composite, (c) stress-strain curves of the intact and 5, 7, 9, and 11 h healed PAA/PVPON sheet in water at 45 °C, which were previously cut into two pieces, (d, e) TEM images of ultrathin sections of the PAA/PVPON composites prepared in water (d) and in ethanol (e) (the samples were stained with sodium phosphotungstate), (f) schematic illustration of the fabrication and the proposed structure of the ultra-strong PAA/PVPON composites<sup>[25]</sup>; (g) schematic illustration for the preparation of PAES-COOH/PVPON composites, (h) TEM image of the PAES-COOH/PVPON composite, (i) stress-strain curves of PAES-COOH and PAES-COOH/PVPON, (j) stress-strain curves of the PAES-COOH/PVPON composite for the first, second, third, and fifth cycles of cutting/recycling process<sup>[40]</sup>

(图 3b)。由于氮配位硼氧六环和氢键在室温下具有高度的可逆性,受损的 NB-PPG/PAA<sub>10%</sub> 复合材料在室温下放置 6 h 就可以实现力学性能的高效修复,其修复效率可达~99%(图 3b 和 3c)。当复合物中的 PAA 的质量分数增加至 40%时(简称 NB-PPG/PAA<sub>40%</sub>),复合材料的屈服强度和杨氏模量分别可提升至~12.7 和~112.5 MPa,该复合物仍然可以在室温下实现高效修复(图 3d)。调控氮配位硼氧六环在超分子聚合物中的密度,可以制备更高强度的可修复与可循环利用超分子热固性塑料。超分子热固性塑料既能最大程度地保持传统共价键交联的热固

性塑料的强度,又能在动态共价键打开时,具有热塑性聚合物的回收利用性能。作者研究组合成了双苯硼酸封端的聚丙二醇低聚物(Bi-PPG)和三苯硼酸封端的聚丙二醇低聚物(Tri-PPG),利用氮配位硼氧六环将 Bi-PPG 和 Tri-PPG 按照 2:1 的摩尔比交联,制备了可在温和条件下修复和循环利用的高强度的超分子热固性塑料(图 3e)<sup>[31]</sup>。超分子热固性塑料的最大屈服强度和杨氏模量可达~31.96 和~298.5 MPa(图 3f)。该类超分子热固性塑料可在 55 °C 的条件下实现高效修复,同时可以在 60 °C 的温度及 4 MPa 的压力下实现多次循环利用(图 3f 和 3g)。



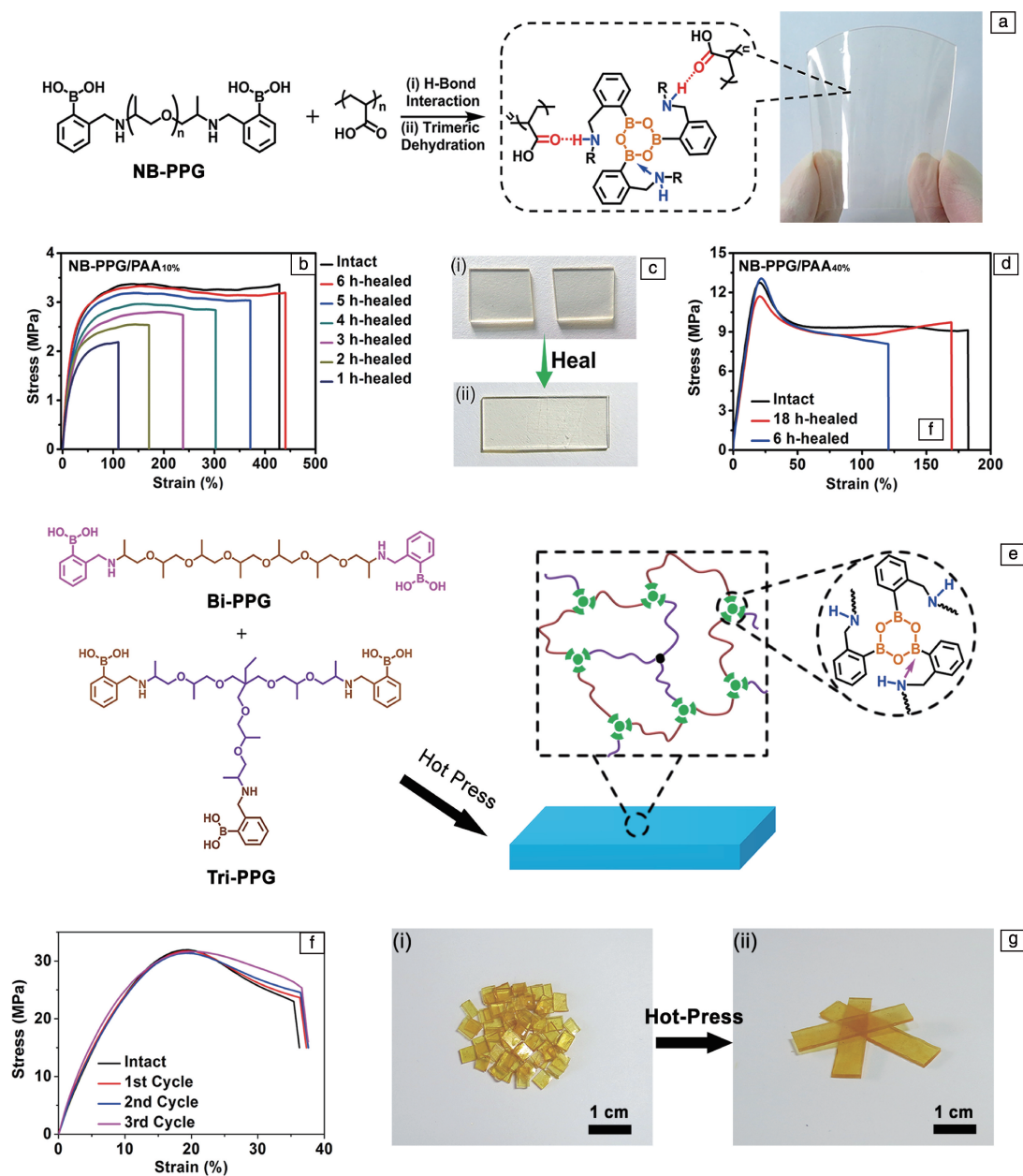


图3 基于氮配位硼氧六环的超分子塑料: (a)制备示意图和数码照片, (b)原始及修复1, 2, 3, 4, 5, 6 h后的 NB-PPG/PAA<sub>10%</sub>复合物的应力-应变曲线; (c)NB-PPG/PAA<sub>10%</sub>复合物室温修复的数码照片, (d)原始及修复6, 18 h后的 NB-PPG/PAA<sub>40%</sub>复合物的应力-应变曲线<sup>[11]</sup>; (e)超分子热固性塑料的制备示意图, (f)原始及剪碎/重塑1, 2, 3次后的超分子热固性塑料的应力-应变曲线, (g)超分子热固性塑料剪碎/重塑的数码照片<sup>[31]</sup>

Fig. 3 Supramolecular plastics based on nitrogen-coordinated boroxines: (a) fabrication route and the digital photo of NB-PPG/PAA composite, (b) stress-strain curves of the intact and 1, 2, 3, 4, 5 and 6 h healed NB-PPG/PAA<sub>10%</sub> composite sheets, which were previously cut into two pieces, (c) digital photos of NB-PPG/PAA<sub>10%</sub> composite sheet being cut into two pieces (i) and being completely healed (ii), (d) stress-strain curves of the intact and 6 h and 18 h - healed NB-PPG/PAA<sub>40%</sub> composite sheets, which were previously cut into two pieces<sup>[11]</sup>; (e) fabrication process of the supramolecular thermoset plastics, (f) stress-strain curves of supramolecular thermoset plastics for the first, second, and third cycles of cutting/recycling process, (g) recycling of supramolecular thermoset plastics: the supramolecular thermoset plastics were cut into pieces (i) and the recycled sample in the third cutting/recycling cycle (ii)<sup>[31]</sup>

为了制备高热稳定性的可循环利用超分子热固性塑料, 作者研究组在低分子量的聚芳醚酮(PAEK-F,  $M_n \sim 9400$ )末端修饰上苯硼酸基团, 经脱水制备了硼氧六环交联的、可溶液加工的、高强度超分子热固性聚芳醚酮塑料(PAEK- $B_3O_3$ ) (图 4a)<sup>[19]</sup>。如图 4b 所示, 相比于 PAEK-F 材料, 经硼氧六环交联后的 PAEK- $B_3O_3$  的断裂强度和杨氏模量有了非常显著的提升, 分别可达  $\sim 97.8$  MPa 和  $\sim 1.93$  GPa。热重分析(TGA)测试结果表明, PAEK- $B_3O_3$  材料的分解温度可达  $\sim 522.6$  °C, 明显高于未经硼氧六环交联的 PAEK-F 材料(图 4c)。硼氧六环自身拥有较高的热稳定性, 同时刚性的 PAEK 链的隔离效应可进一步提高硼氧六环的热稳定性。因此, 硼氧六环交联的 PAEK- $B_3O_3$  材料展现出优异的热稳定性。更重要的是, 硼氧六环的动态性还赋予了高强度的 PAEK- $B_3O_3$  优异的循环利用性及再加工性。如图 4d 所示, 剪碎后的 PAEK-

$B_3O_3$  塑料可以在二氧六环/乙醇混合溶剂(体积比 10 : 1)中溶解, 并通过浇筑成膜及热固化的方式实现材料的循环利用。经过 5 次剪碎/重塑后, PAEK- $B_3O_3$  塑料的力学性能和原始材料几乎一致(图 4e)。优异的溶液加工性能使 PAEK- $B_3O_3$  可以被方便地加工成多种形状的高强度热固性塑料制品, 从而大大扩展了其实际应用。如图 4f, 基于 PAEK- $B_3O_3$  可以制备出质轻且耐用的塑料钥匙。同时, PAEK- $B_3O_3$  可进一步与苯硼酸修饰的笼状聚倍半硅氧烷(POSS-B)复合, 进一步提高其力学强度(图 4g)。复合材料(POSS-PAEK- $B_3O_3$ )的断裂强度高达  $\sim 118.6$  MPa, 且同样展现出优异的可循环利用性能。PAEK- $B_3O_3$  塑料具有与传统高性能工程塑料相当的力学强度, 且制备方法简单、热稳定性高、可容易地进行溶液加工, 展现出巨大的应用前景。

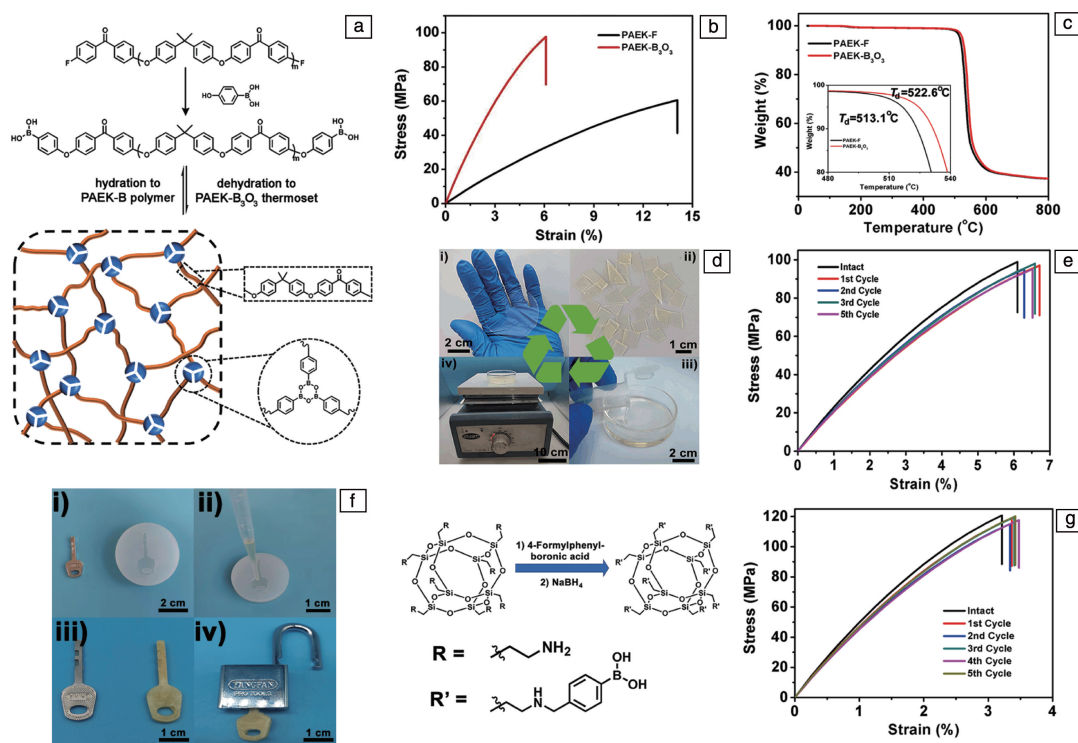


图 4 超分子热固性聚芳醚酮塑料(PAEK- $B_3O_3$ )<sup>[19]</sup>: (a) PAEK- $B_3O_3$  聚合物的合成路线和 PAEK- $B_3O_3$  热固性聚合物的结构示意图, (b) PAEK- $B_3O_3$  和 PAEK-F 聚合物材料的应力-应变曲线, (c) PAEK-F 聚合物和 PAEK- $B_3O_3$  热固性聚合物的 TGA 曲线, (d) 二氧六环和乙醇混合溶剂辅助回收 PAEK- $B_3O_3$  热固性聚合物的数码照片, (e) 原始及剪碎/重塑 1, 2, 3, 5 次后的 PAEK- $B_3O_3$  热固性聚合物的应力-应变曲线, (f) 溶液加工制备 PAEK- $B_3O_3$  塑料钥匙, (g) POSS-B 的合成路线以及 POSS-PAEK- $B_3O_3$  热固性复合材料在第 1 至第 5 次剪碎/重塑后的应力-应变曲线

Fig. 4 Poly(aryl ether ketone) supramolecular thermosets (PAEK- $B_3O_3$ )<sup>[19]</sup>: (a) synthetic route for PAEK- $B_3O_3$  polymers and the schematic illustration of the proposed structure of the PAEK- $B_3O_3$  supramolecular thermosets, (b) stress-strain curves of the PAEK- $B_3O_3$  and PAEK-F, (c) TGA curves of PAEK-F polymers and PAEK- $B_3O_3$  thermosets, (d) digital images of recycling of the PAEK- $B_3O_3$  thermosets with the assistance of mixture solvent of dioxane and ethanol, (e) stress-strain curves of the PAEK- $B_3O_3$  thermosets for the first, second, third and fifth cycles of cutting/recycling process, (f) solution-processing of the PAEK- $B_3O_3$  thermosets into a key capable of opening the padlock, (g) synthetic route of POSS-B and stress-strain curve of the POSS-PAEK- $B_3O_3$  thermosets for the first, second, third, fourth and fifth cycles of cutting/recycling process

## 4 可逆交联超分子弹性体的修复与循环利用

高强度、高弹性、高拉伸性能和高韧性的聚合物弹性体在轮胎、减震与密封件等方面有着广泛的应用<sup>[6]</sup>。在弹性体中引入可逆超分子作用力与动态共价键,可起到能量耗散的作用。同时,弹性体中的微纳结构可起到交联位点的作用,提高弹性体的力学强度和弹性回复性能。

如图 5a 所示,作者课题组将 PAA ( $M_w \approx 450\ 000$ ) 和聚氧化乙烯(PEO,  $M_w \approx 600\ 000$ ) 在水溶液中基于二者的氢键相互作用进行复合,离心收集所得的复合物沉淀并将其压制成一透明的弹性体材料(PAA/PEO)<sup>[37]</sup>。得益于高分子量的 PAA 和 PEO 链段的物理缠结及它们之间的高密度氢键相互作用, PAA/PEO 弹性体的断裂强度、断裂伸长率及断裂能分别可达  $\sim 6.4\ \text{MPa}$ 、 $\sim 858\%$  以及  $\sim 22.9\ \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$  (图 5b)。同时,氢键相互作用的可逆

性还赋予了 PAA/PEO 弹性体优异的弹性。如图 5c 所示,将 PAA/PEO 弹性体拉伸至自身长度的 7.5 倍,撤去外力后 16 h, PAA/PEO 弹性体可在室温下自动恢复到初始状态,并恢复原有的力学性能。在  $2\ \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$  的低速拉伸下, PAA/PEO 弹性体可拉伸至自身长度的 35 倍,并能在放置 48 h 后恢复到初始形状。PAA/PEO 弹性体还具有优异的自修复性能。断裂后的 PAA/PEO 弹性体可以在室温及相对湿度  $\sim 90\%$  的环境中实现损伤的完全修复(图 5b)。在 PAA/PEO 弹性体表面沉积银纳米线后可以制备具有高柔韧性的自修复柔性导体。华南理工大学郭宝春研究组将氢键以及动态的酯交换反应同时引入到环氧橡胶网络中,制备了高强度、高韧性、可循环利用的橡胶材料<sup>[46]</sup>。橡胶内部的氢键相互作用可以作为牺牲键有效提高橡胶的断裂强度与韧性。由于内部交联网络的动态性,该橡胶材料具有良好的可循环利用性能,表现为经过 5 次剪碎/重塑后,其力学性能仍与原始材料相同。

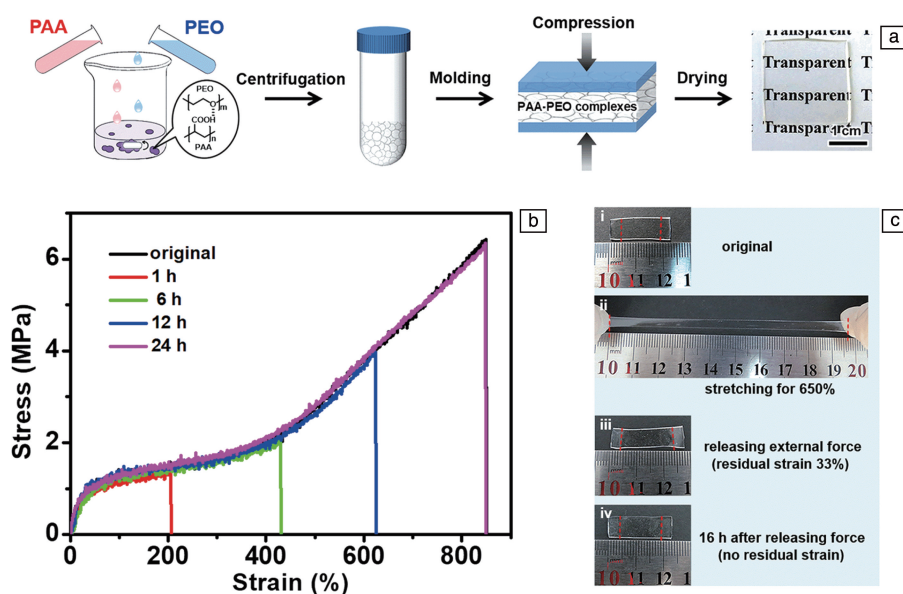


图 5 氢键交联的 PAA/PEO 弹性体<sup>[37]</sup>: (a) 基于 PAA 和 PEO 之间的氢键作用制备 PAA/PEO 弹性体的原理示意图, (b) 原始及断裂后分别修复 1, 6, 12, 24 h 的弹性体的应力-应变曲线, (c) PAA/PEO 弹性体拉伸至 650% 的形变前 (i) 和后 (ii) 的照片, 以及应力撤去瞬间 (iii) 和应力撤去后 16 h (iv) 的数码照片

Fig. 5 Hydrogen-bonded PAA/PEO elastomers<sup>[37]</sup>: (a) schematic illustration of the preparation process of the PAA/PEO elastomers based on the hydrogen-bonding complexation between PAA and PEO, (b) stress-strain curves of the intact and 1, 6, 12, and 24 h healed samples that were previously cut into two pieces, (c) photos of the PAA/PEO elastomer, captured before (i) and after (ii) being stretched to a 650% strain, and photos of the stretched sample, captured immediately (iii) and 16 h (iv) after stress removal

具有良好耐损伤性的弹性体在遭受损伤时可以有效地阻止损伤(如切口和裂纹)的进一步扩展,以最大程度地保持其力学性能。因此,在实现弹性体修复与循环利用性能的同时赋予其优异的耐损伤性能,可以更有效地延长弹性体的使用寿命、提高其可靠性。作者研究组以羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、羟基封端的聚己

内酯(PCL)、六亚甲基二异氰酸酯和 2,2'-联吡啶-4,4'-二甲醇缩聚合成一种多嵌段线型聚氨酯,并通过线型聚氨酯中的二联吡啶基团进一步与锌离子配位,制备了兼具卓越抗撕裂能力、可修复与可循环利用的高强度聚氨酯弹性体(简称 PU-BPY-Zn)(图 6a)<sup>[12]</sup>。该弹性体的断裂强度、断裂伸长率及韧性分别可达  $\sim 52.4\ \text{MPa}$ 、 $\sim 2200\%$



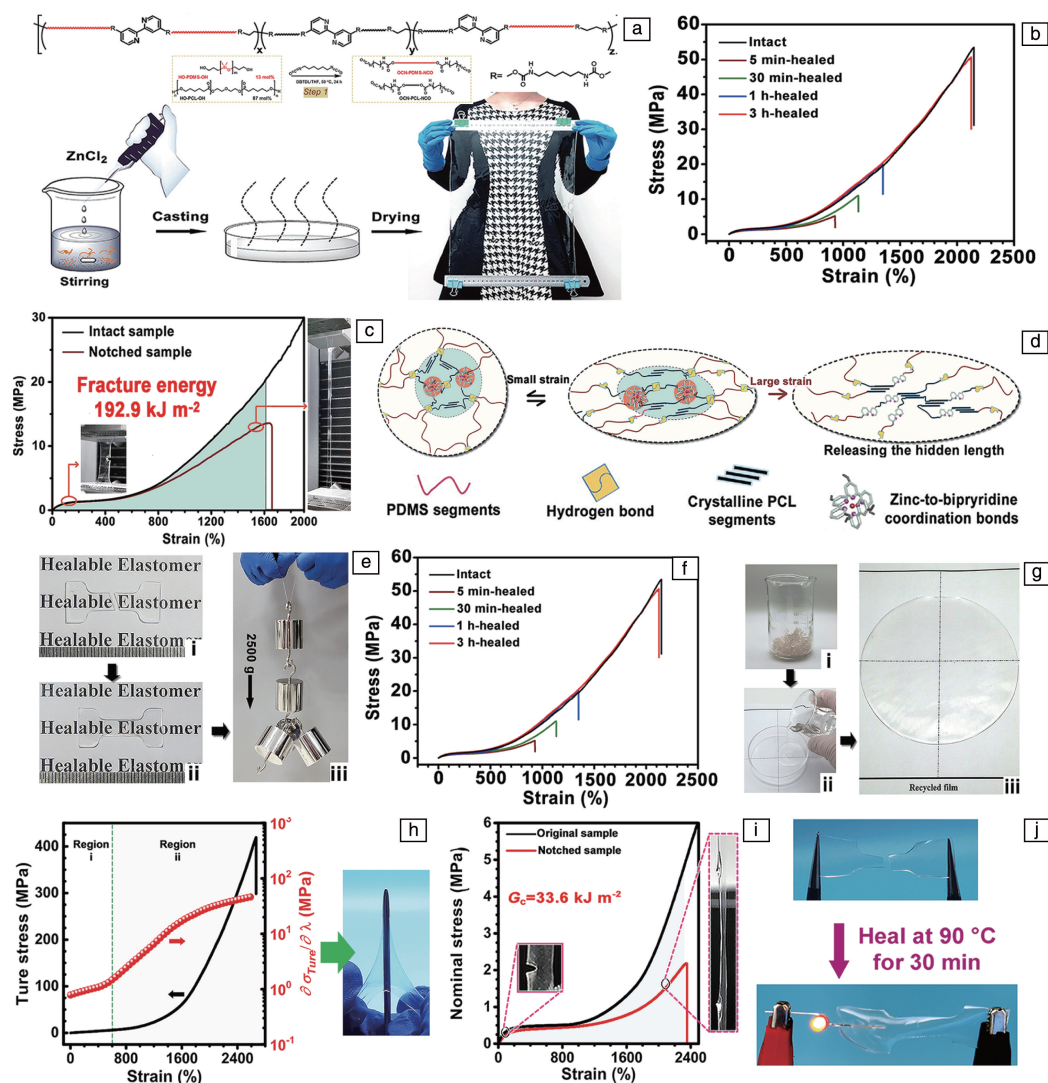


图6 含有动态多级微结构的聚氨酯弹性体: (a) 聚氨酯的合成过程, (b) 原始及剪碎/重塑1至3次的PU-BPY-Zn弹性体的应力-应变曲线, (c) 完整及存在切口的弹性体的应力-应变曲线, (d) 动态多级微结构提高弹性体强度、韧性和抗撕裂的机理图, (e) 断裂的弹性体修复前后的照片(i, ii), 修复后的弹性体可提起总质量为2.5 kg的砝码(iii), (f) 原始及修复不同时间的弹性体的应力-应变曲线, (g) 弹性体的回收过程: 将弹性体切成碎片(i), 溶解在四氢呋喃中并浇筑在固体基底上(ii), 第一次循环利用后的弹性体(iii)<sup>[12]</sup>; (h) 负载离子液体的PU-Zn-IL导电弹性体的应力-应变曲线和模量-应变曲线, 插图是PU-Zn-IL导电弹性体的针头穿刺演示, (i) 完整和存在切口的PU-Zn-IL导电弹性体的应力-应变曲线, 插图是存在切口的PU-Zn-IL弹性体拉伸至~50%及~2000%应变的放大图, (j) PU-Zn-IL导电弹性体修复过程的数码照片<sup>[43]</sup>

Fig. 6 Polyurethane elastomers with dynamic hierarchical microstructures: (a) synthesis of polyurethane, (b) stress-strain curves of the intact and recycled elastomer after the first, second and third cycles of the cutting/recycling process, (c) typical stress-strain curves of the intact and single-edge-notched PU-BPY-Zn elastomers, (d) proposed mechanism for enhancing the strength, toughness, and damage tolerance of the PU-BPY-Zn elastomer by the dynamic hierarchical domains, (e) digital photographs showing the healing of the fractured elastomer (i, ii), the healed elastomer can lift five weights with a total weight of 2.5 kg (iii), (f) typical stress-strain curves of the intact, 5 min-, 30 min-, 1 h-, and 3 h-healed elastomers, (g) process for recycling the elastomer, the elastomer was cut into pieces (i), and the elastomer dissolved in tetrahydrofuran was cast on the surface of a Petri dish (ii), the recycled elastomer in the first recycling cycle (iii)<sup>[12]</sup>; (h) typical true stress-strain and modulus-strain curves of the PU-Zn-IL conductive elastomer, the inset image is puncture demonstration of the PU-Zn-IL conductive elastomer with a needle, (i) typical stress-strain curves of the intact and notched PU-Zn-IL conductive elastomers, the inset images are magnified views of the notch at ~50 and ~2000% strains, (j) digital images of the healing process of the PU-Zn-IL elastomer<sup>[43]</sup>

和 $\sim 363.8 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 6b)。同时,该弹性体的断裂能高达 $\sim 192.9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,超出部分铝合金、钛合金等金属材料,表明其具有卓越的抗撕裂能力(图 6c)。弹性体优异的力学性能源于其特殊的微相分离结构,这一结构是将聚合物链段间的氢键和配位键锁定在 PCL 结晶之间而形成的“动态的多层级硬相”。这种硬相结构具有硬而韧的特点,可在外力下发生形变直至瓦解。动态多层级的硬相结构既可以起到纳米填料的作用,增加弹性体的断裂强度,又可以在外力作用下变形和瓦解,实现高效的能量耗散,从而显著提高材料的韧性和抗撕裂性能(图 6d)。将该弹性体拉伸至 $\sim 100\%$ 的形变后,立即撤去外力,其残余应变仅为 $\sim 5\%$ 。在室温下静置 5 min 后,该弹性体可以恢复到原来的形状,且其应力-应变曲线与原始材料几乎重合。即使被拉伸至 $\sim 300\%$ 的形变,其在静置一定时间后仍能恢复到初始状态。这些结果表明,该弹性体具有良好的弹性恢复性能。断开的弹性体可在  $100^\circ\text{C}$  加热 3 h 后修复损伤,且修复后的材料的力学性能与初始材料一致(图 6e 和 6f)。剪碎后的材料可以通过溶剂重铸实现多次循环利用,并保持力学性能不变(图 6b 和 6g)。进一步地,通过在上述聚氨酯弹性体中负载离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺盐),制备了兼具高拉伸性、弹性、抗损伤性、抗撕裂及修复性能的导电弹性体(PU-Zn-IL)<sup>[43]</sup>。该导电弹性体的断裂强度、断裂伸长率及离子电导率可达 $\sim 15.2 \text{ MPa}$ 、 $\sim 2668\%$ 及

$\sim 2.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。与人类皮肤相似,导电弹性体具有十分优异的应变硬化能力,从开始形变到发生断裂,弹性体的模量可以增加 $\sim 100$ 倍(图 6h)。应变硬化能力赋予了导电弹性体良好的抗损伤性能,表现为厚度为 $\sim 0.2 \text{ mm}$ 厚的导电弹性体可以在很大范围内承受针刺而不发生破损。同时,该导电弹性体的断裂能达到了创纪录的 $\sim 33.8 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ,损伤后的材料还可以被拉伸到 $\sim 2440\%$ 的形变且损伤不会发生扩展,展现了优异的抗撕裂性能(图 6i)。此外,该导电弹性体可以在加热条件下修复损伤,以恢复其原有的导电性能和力学性能(图 6j)。

作者研究组还通过构建含有多酰胺基脲和含有异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)形成的脂肪环间隔层和甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)形成的芳香环间隔层的聚脲-氨酯链段,制备了含有丰富氢键阵列的聚脲-氨酯弹性体(图 7a)<sup>[20]</sup>。分子模拟结果表明,与含有芳环间隔层的弹性体(TDI-SPU)相比,含有脂肪环间隔层的弹性体(IPDI-SPU)内部所含氢键阵列有利于形成密度更高、尺寸更小的微相结构(图 7b)。拉伸测试表明,高密度、小尺寸的动态微相结构使 IPDI-SPU 弹性体的断裂强度和韧性分别为 $\sim 75.6 \text{ MPa}$ 和 $\sim 390.2 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ,是蜘蛛丝韧性的 2.4 倍,且远高于 TDI-SPU 弹性体的断裂强度和韧性(图 7c)。同时,IPDI-SPU 弹性体还具有优异的抗撕裂能力,其断裂能高达 $\sim 215.2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (图 7d)。剪碎的 IPDI-SPU 弹性体可以在  $130^\circ\text{C}$  下热压 0.5 h 以实现循环利用(图 7e)。以

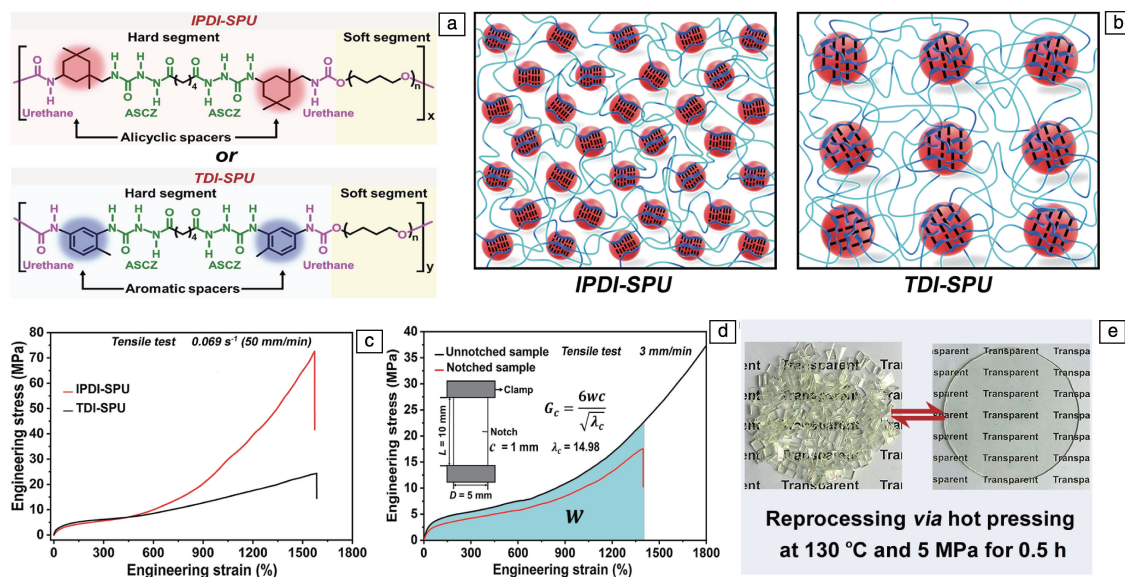


图 7 含有丰富氢键阵列的聚脲-氨酯弹性体<sup>[20]</sup>: (a) IPDI-SPU 和 TDI-SPU 弹性体的结构式, (b) IPDI-SPU 和 TDI-SPU 弹性体的微相分离结构示意图, (c) IPDI-SPU 和 TDI-SPU 弹性体的应力-应变曲线, (d) 原始及存在切口的 IPDI-SPU 弹性体的应力-应变曲线, (e) IPDI-SPU 弹性体剪碎/重塑的数码照片

Fig. 7 Poly(urethane-urea) elastomers with high density of hydrogen-bond arrays<sup>[20]</sup>: (a) chemical structures of the IPDI-SPU and TDI-SPU elastomers, (b) schematic illustration of the two-phase structures of the IPDI-SPU and TDI-SPU elastomers, (c) stress-strain curves of the IPDI-SPU and TDI-SPU elastomers, (d) typical stress-strain curves of the unnotched and notched IPDI-SPU samples, (e) photographs of the IPDI-SPU elastomer, which is cut into small pieces and then reprocessed via the hot-pressing method

上工作表明通过构建具有“动态多级硬相”结构的方法,可为高强度、高弹性、高韧性和抗撕裂性能的弹性体材料的设计和制备开辟出一条新的途径。

## 5 可逆交联聚合物材料的降解

可逆交联聚合物中可逆作用力在特定环境下的解离可提高聚合物的降解性能。将可降解聚合物可逆交联是制备可降解聚合物的有效方法。聚乙烯醇(PVA)生产成本低、无毒无害,同时具有高的强度及良好的柔韧性。PVA既可以在土壤中分散,又可以在土壤中的微生物及酶的作用下降解,非常适合于制备可降解塑料<sup>[16, 29, 47, 48]</sup>。同时,利用纤维素、木质素等天然聚合物及生物大分子制备可降解塑料具有资源优势<sup>[13, 15, 49]</sup>。提高基于这些材料制备的可逆交联聚合物的力学强度,特别是水环境下的力学强度,并实现其良好的降解性能,是需要解决的问题。

由于PVA可在水中溶解,致使PVA基塑料的耐水性较差,在高湿的环境中其力学强度大大降低,影响了正常使用。因此,需要发展简便的、适合于规模化生产的提高PVA基可降解塑料的制备方法,并提高塑料的耐水性,以拓展其应用范围。作者研究组将香草醛接枝的PVA(VPVA)、腐植酸(HA)、FeCl<sub>3</sub>在二甲基亚砷中复合形成均一溶液,并通过溶液加工的方式制备了具有高力学强度及良好耐水性的可降解的PVA基超分子塑料(VPVA-HA-Fe)<sup>[16]</sup>。VPVA-HA-Fe塑料在相对湿度(RH)为~30%的环境下表现出优异的力学性能,其屈服强度、断裂强度及杨氏模量分别高达~120.1 MPa、~85.0 MPa及~4.7 GPa(图8a);在相对湿度为~75%和~100%的高湿的环境中放置7 d后,VPVA-HA-Fe塑料的断裂强度仍然可达~50.5 MPa及~44.8 MPa(图8a)。这些数值明显高于常用的聚乙烯(PE)塑料在干燥状态下的断裂强度(一般在~15 MPa到~30 MPa之间),表明VPVA-HA-Fe塑料在高湿的环境中仍可正常使用。VPVA-HA-Fe塑料优异的力学性能及良好的耐水性源于材料内部高密度的氢键和配位键相互作用以及自组装形成的Fe<sup>3+</sup>交联的HA纳米粒子的增强作用(图8b和8c)。氢键和配位相互作用的动态性质赋予了VPVA-HA-Fe塑料优异的加工性能。在75℃、2 MPa的条件下,吸水后的VPVA-HA-Fe塑料样条可以被“焊接”在一起。通过“焊接”可以制备出在干燥状态下承载3 kg重物的塑料袋。同时,剪碎后的VPVA-HA-Fe塑料经吸水后在75℃、4 MPa的条件下热压10 min即可被重塑成完整的材料,且经5次剪碎/重塑循环后,力学性能仍与原始塑料相同(图8d和8e)。更为重要的是,VPVA-HA-Fe塑料在埋入土壤中约108 d后

会完全降解(图8f)。VPVA-HA-Fe塑料会逐渐从土壤中吸收水分,内部的氢键和配位键会被部分破坏,导致自身的膨胀和解离。最终,VPVA-HA-Fe塑料会分散并溶于土壤中,VPVA-HA-Fe塑料的碎片或VPVA链段可被土壤中的微生物缓慢降解成为环境友好的HA纳米粒子、香草醛及其衍生物、二氧化碳和水等。相信高强度、耐水、易加工的可降解PVA基超分子塑料将具有广泛的应用前景。

作者研究组将PVA和单宁酸(TA)在水溶液中基于氢键进行复合,可将TA-PVA复合物沉淀压制成兼具高强度及高韧性的可修复、可降解的TA-PVA超分子塑料(图8g和8i)<sup>[29]</sup>。分子模拟结果表明,树状的TA可通过高密度的氢键与PVA链段在材料内部形成互穿的TA-PVA三维超分子团簇(图8j(i))。一方面,TA-PVA团簇可以有效地抑制PVA链段的流动性,从而显著提升TA-PVA超分子塑料的力学强度。另一方面,TA-PVA团簇结构促使TA与PVA之间的氢键在外力作用下存在协同粘滑运动(图8j(ii)),从而使TA-PVA超分子塑料具有高延展性和韧性。因此,TA-PVA超分子塑料的断裂强度及韧性最高可达~104.2 MPa和~395.2 MJ·m<sup>-3</sup>(图8k)。TA-PVA超分子塑料在土壤中掩埋120 d后可降解为无毒无害物质(图8l和8m)。

利用纤维素、木质素等天然聚合物及生物大分子制备的可降解塑料也存在力学性能差、易吸水等问题,限制了它们的广泛应用。为解决这一问题,美国马里兰大学李腾、胡良兵教授研究组开发了水稳定性良好的、可降解的纤维素-木质素复合塑料<sup>[49]</sup>。他们将廉价的纤维素微纤维、纤维素纳米纤维和木质素在水中共混,通过真空抽滤的方式制得纤维素/木质素复合膜(图9a)。剪裁后的矩形膜可在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)棒上进行卷制定型,经150℃的烘烤并从PET棒上分离后,即可得到纤维素/木质素塑料吸管(图9b)。木质素可在烘烤时融化并渗透到微-纳米纤维素网络中,三者间通过高密度的氢键相互作用紧密堆积,赋予该超分子塑料优异的力学强度。与纤维素、未经热处理的纤维素/木质素塑料及商业化聚丙烯塑料相比,热处理后的纤维素/木质素塑料在干燥状态下断裂强度最高,可达~75.2 MPa(图9c)。同时,疏水性木质素颗粒有效提升了纤维素/木质素复合材料的疏水性,降低了水分在复合塑料中的浸润速度,使塑料具有更优异的湿强度(~30.4 MPa)(图9d)。纤维素/木质素吸管在土壤中具有优异的降解性能(图9e)。以低成本、可持续的生物质材料为基础构建的纤维素/木质素超分子塑料有望实现大规模生产,为制备力学性能及耐水性能优异的可降解塑料制品提供新的思路。



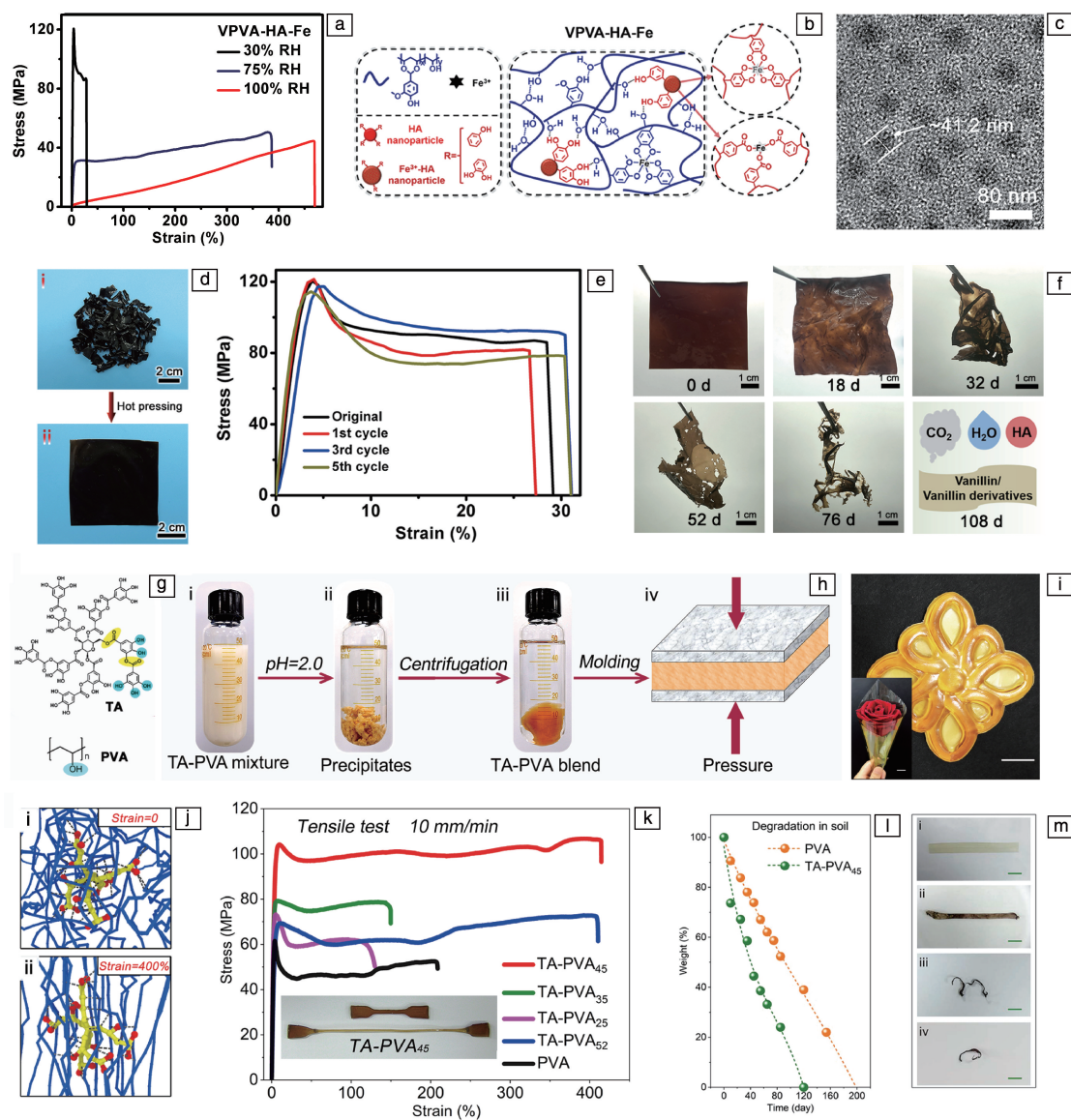


图 8 可降解的 PVA 基超分子塑料: (a) VPVA-HA-Fe 塑料在相对湿度为 30%、70%、100% 的室温环境下的应力-应变曲线, (b, c) VPVA-HA-Fe 塑料的结构示意图(b)和 TEM 照片(c), (d) VPVA-HA-Fe 塑料重塑的数码照片, (e) VPVA-HA-Fe 塑料在第 1、3 及 5 次剪碎/重塑后的应力-应变曲线, (f) VPVA-HA-Fe 塑料在土壤第 0, 18, 32, 52, 76 及 108 d 后的数码照片<sup>[16]</sup>; (g) TA 和 PVA 的分子结构示意图, (h, i) TA-PVA 塑料的制备过程及照片, (j) TA-PVA 塑料在应变为 0 和 400% 时内部 TA-PVA 团簇结构的理论模拟结果, (k) PVA 塑料和不同 TA 含量的 TA-PVA 塑料的应力-应变曲线, (l) TA-PVA 塑料膜和 PVA 膜埋在土壤中进行生物降解试验的质量变化, (m) TA-PVA 塑料埋在土壤中 0 d (i)、10 d (ii)、35 d (iii) 和 65 d (iv) 后的照片<sup>[29]</sup>

Fig. 8 Degradable PVA-based supramolecular plastics: (a) stress-strain curves of the VPVA-HA-Fe plastics under the environments of 30%, 70%, and 100% RH at room temperature, (b, c) schematic structures (b) and TEM image (c) of VPVA-HA-Fe plastics, (d) digital images of VPVA-HA-Fe plastic recycling, (e) stress-strain curves of the VPVA-HA-Fe plastic for the first, third, and fifth cutting/recycling cycles, (f) digital images of the intact plastic and of the plastics after being buried under soil for 18, 32, 52, 76 and 108 days<sup>[16]</sup>; (g) schematic sketch of the molecular structures of TA and PVA, (h, i) preparation process and photographs of the TA-PVA plastic, (j) computationally simulated structures of the TA-PVA clusters at the strain of 0 and 400%, (k) stress-strain curves of the PVA and TA-PVA plastics with different compositions, (l) weight evolution of the TA-PVA plastic film and cast PVA film that were buried in soil for the biodegradation test, (m) photos of the TA-PVA plastics before and after being buried in the soil for 0 (i), 10 (ii), 35 (iii) and 65 (iv) days<sup>[29]</sup>

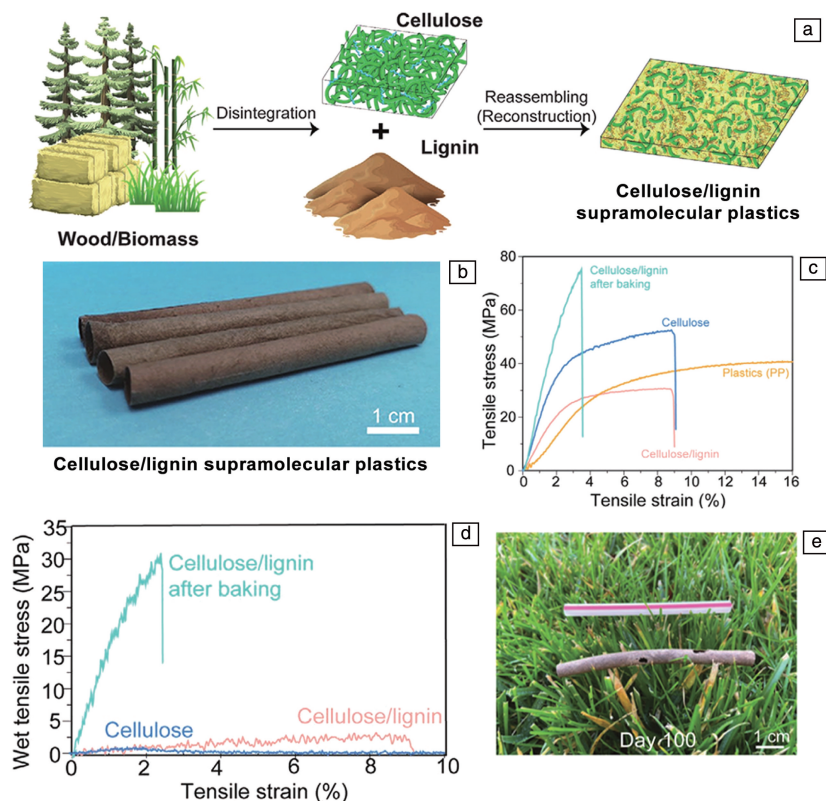


图 9 可降解的纤维素/木质素超分子塑料<sup>[49]</sup>: (a)纤维素/木质素超分子塑料的制备示意图, (b)纤维素/木质素塑料吸管的数码照片, (c)纤维素、热处理前后的纤维素/木质素塑料及商业化聚丙烯塑料的应力-应变曲线, (d)纤维素、热处理前后的纤维素/木质素塑料在水中浸泡半小时后的应力-应变曲线, (e)纤维素/木质素塑料吸管和商业化的聚丙烯吸管在土壤中的降解性能

Fig. 9 Degradable cellulose/lignin supramolecular plastics<sup>[49]</sup>: (a) schematic of the plant-inspired cellulose/lignin supramolecular plastics, (b) photograph of cellulose/lignin plastic straws, (c) tensile stress-strain curves for cellulose film, cellulose/lignin plastic film without baking, cellulose/lignin reinforced plastic film, and polypropylene plastic film, (d) wet tensile stress-strain curves after immersing in water for half an hour for the cellulose straw, cellulose/lignin plastic straw without baking, and cellulose/lignin reinforced plastic straw after baking, (e) degradation test for cellulose/lignin plastic straw and polypropylene plastic straw

## 6 结 语

大力发展可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料能够有效缓解资源浪费与环境污染问题,对于构建可持续发展社会具有重要意义。基于非共价相互作用及动态共价键构筑的可逆交联聚合物材料已经被研究者们赋予了优异的修复、循环利用与降解性能。作者研究组基于聚合物链间可逆超分子作用力/动态共价键与原位生成的聚合物微结构的协同,制备了系列高强度的可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料,并实现了可逆交联聚合物的力学强度、韧性、弹性、抗撕裂等性能的有效调控与优化。系列研究结果表明,设计制备基于非共价相互作用力与动态共价键的可逆交联聚合物体系,是发展可修复、可循环利用及可降解的聚合物材料的有效思路。

虽然研究者们已经制备了若干高力学强度的可逆交联聚合物材料,但其综合力学性能与传统高强度聚合物材料仍然存在较大的差距。如有些可逆交联的超分子塑

料杨氏模量高,但材料较脆、韧性较差。同时实现可逆交联的超分子塑料高的强度、模量及韧性尤为关键。由于非共价相互作用及动态共价键在加热等苛刻的环境中会解离,热稳定性好、环境稳定性高的可逆交联聚合物的制备仍然面临挑战。为此,需发展新型的、兼具高稳定性及动态性的可逆作用力与动态共价键,并研究聚合物基体对于可逆作用力与动态共价键稳定的影响因素,从而有效提高可逆交联聚合物材料的玻璃化转变温度、热稳定性、耐溶剂性能及长期环境稳定性。赋予可逆交联聚合物优异的加工性能对实现其应用具有重要意义。到目前为止,基于可逆交联聚合物而制备的可降解聚合物材料的研究仍然处于起步阶段。现有的可降解聚合物材料在强度、韧性、环境稳定性及降解性能等方面具有很大的发展空间。对于聚合物链间可逆作用力/动态共价键及内部结构的设计与调控是实现可逆交联聚合物优异力学性能、环境稳定性及降解性能的有效手段,需要受到足够重视。

## 参考文献 References

- [1] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(18): 1807738.
- [2] WANG X, LI Y, QIAN Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(36): 1803854.
- [3] 胡金莲. 中国材料进展[J], 2015, 34(3): 191–203.  
HU J. *Materials China*[J], 2015, 34(3): 191–203.
- [4] GEYER R, JAMBECK J R, Law K L. *Science Advances*[J], 2017, 3(7): e1700782.
- [5] ROCHMAN C M, HOELLEIN T. *Science*[J], 2020, 368(6496): 1184–1185.
- [6] AOUDIA K, AZEM S, AIT HOCINE N, *et al.* *Waste Management* [J], 2017, 60: 471–481.
- [7] POLGAR L M, DUIN V M, BROEKHUIS A A, *et al.* *Macromolecules* [J], 2015, 48(19): 7096–7105.
- [8] WANG S, URBAN M W. *Nature Reviews Materials*[J], 2020, 5(8): 562–583.
- [9] ZHENG N, XU Y, ZHAO Q, *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2021, 121(3): 1716–1745.
- [10] ABEL B A, SNYDER R L, Coates G W. *Science*[J], 2021, 373(6556): 783–789.
- [11] BAO C, JIANG Y J, ZHANG H, *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2018, 28(23): 1800560.
- [12] WANG X, ZHAN S, LU Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(50): 2005759.
- [13] XIA Q, CHEN C, YAO Y, *et al.* *Nature Sustainability*[J], 2021, 4(7): 627–635.
- [14] 扬科珂, 王玉忠. 中国材料进展[J], 2011, 30(8): 25–34.  
YANG K, WANG Y. *Materials China*[J], 2011, 30(8): 25–34.
- [15] GUAN Q F, LING Z C, HAN Z M, *et al.* *Matter*[J], 2020, 3(4): 1308–1317.
- [16] LI Y, LI S, SUN J. *Advanced Materials*[J], 2021, 33(13): 2007371.
- [17] YANAGISAWA Y, NAN Y, OKURO K, *et al.* *Science*[J], 2018, 359(6371): 72–76.
- [18] 李懿轩, 孙俊奇. 高分子学报[J], 2020, 51(8): 791–803.  
LI Y, SUN J. *Acta Polymerica Sinica*[J], 2020, 51(8): 791–803.
- [19] LU X, BAO C, XIE P, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(34): 2103061.
- [20] LI Z, ZHU Y L, NIU W, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(27): 2101498.
- [21] SONG Y, LIU Y, QI T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2018, 57(42): 13838–13842.
- [22] LUO F, SUN T L, NAKAJIMA T, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(17): 2722–2727.
- [23] JI S, CAO W, YU Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(47): 7740–7745.
- [24] WANG X, LIU F, ZHENG X, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2011, 50(48): 11378–11381.
- [25] AN N, WANG X, LI Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(41): 1904882.
- [26] Röttger M, DOMENECH T, WEEGEN R V D, *et al.* *Science*[J], 2017, 356(6333): 62–65.
- [27] ZHANG Y, YING H, HART K R, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(35): 7646–7651.
- [28] HOU K X, ZHAO S P, WANG D P, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2021, 31(49): 2107006.
- [29] NIU W, ZHU Y, WANG R, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces* [J], 2020, 12(27): 30805–30814.
- [30] AMABILINO D B, SMITH D K, STEED J W. *Chemical Society Reviews*[J], 2017, 46(9): 2404–2420.
- [31] BAO C, GUO Z, SUN H, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces* [J], 2019, 11(9): 9478–9486.
- [32] LI Y, WANG X, SUN J. *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(18): 5998–6009.
- [33] BURNWORTH M, TANG L, KUMPFER J R, *et al.* *Nature*[J], 2011, 472(7343): 334–337.
- [34] LI Y, CHEN S, WU M, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24(33): 4578–4582.
- [35] LI Y, LI L, SUN J. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2010, 49(35): 6129–6133.
- [36] CHEN D, WU M, LI B, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2015, 27(39): 5882–5888.
- [37] WANG Y, LIU X, LI S, *et al.* *ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2017, 9(34): 29120–29129.
- [38] YUAN T, CUI X, LIU X, *et al.* *Macromolecules*[J], 2019, 52(8): 3141–3149.
- [39] LI Y, FANG X, WANG Y, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(19): 6975–6984.
- [40] LU X, LUO Y, LI Y, *et al.* *CCS Chemistry* [J], 2020, 2(1): 524–532.
- [41] FANG X, SUN J. *ACS Macro Letters*[J], 2019, 8(5): 500–505.
- [42] FANG X, LI Y, LI X, *et al.* *ACS Materials Letters*[J], 2020, 2(7): 764–770.
- [43] WANG X, WANG Y L, YANG X, *et al.* *Macromolecules*[J], 2021, 54(23): 10767–10775.
- [44] DENISSEN W, RIVERO G, NICOLAY R, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(16): 2451–2457.
- [45] YU S, ZHANG R, WU Q, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(35): 4912–4917.
- [46] LIU Y, TANG Z, WU S, *et al.* *ACS Macro Letters*[J], 2019, 8(2): 193–199.
- [47] YANG Y, KO T P, LIU L, *et al.* *ChemBioChem*[J], 2014, 15(13): 1882–1886.
- [48] YU Z, LI B, CHU J, *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2018, 184: 214–220.
- [49] WANG X, XIA Q, JING S, *et al.* *Small* [J], 2021, 17(18): 2008011.

(编辑 张雨明)