

• 研究论文 •

超分子聚合物增强增韧的羧基丁腈橡胶

朱绍伊, 冯伟, 乔云河, 曾琬婷, 刘英俊, 杜爱华*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要:通过 1,12-二氨基十二烷(DDA)和丙烯酸(AA)之间的反应合成了一系列通过氢键连接的具有不同结构的超分子聚合物,并将其与羧基丁腈橡胶(XNBR)和加工助剂共混,样品硫化后在橡胶基体中原位构筑超分子聚合物,制备了兼具高的强度和韧性的硫磺硫化的 XNBR。结果表明:加入不同的超分子聚合物,材料的拉伸强度、模量和韧性较空白样品均有所提高。当 DDA 与 AA 的摩尔比为 1 : 3 时合成的超分子聚合物添加到 XNBR 中时,材料的拉伸强度和断裂能分别是空白样品的 2.1 和 2.7 倍。这是由于在材料受力拉伸时,超分子聚合物自身的氢键以及超分子聚合物与羧基丁腈橡胶中的羧基间的氢键作为弱键会优先于共价键断裂,在此过程中耗散了大量的能量,避免材料因应力集中过早地被破坏,从而显著提高了材料的拉伸强度和韧性。另外,通过循环拉伸测试和变速拉伸实验,进一步揭示了能量耗散的机理。

关键词:羧基丁腈橡胶; 超分子聚合物; 氢键; 增强; 增韧

Carboxyl Nitrile Rubber Strengthened and Toughened by Supramolecular Polymer

ZHU Shao-yi, FENG Wei, QIAO Yun-he, ZENG Wan-ting, LIU Ying-jun, DU Ai-hua*

(School of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber-plastics of Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: A series of supramolecular polymers based on hydrogen bonds with different structures were synthesized through the reaction between 1,12-diaminododecane (DDA) and acrylic acid (AA), and then compounded with carboxyl nitrile rubber (XNBR) and other processing agents. After the sample being vulcanized, supramolecular polymers were formed *in situ* in the rubber matrix, thus sulfur crosslinked XNBR with high strength and toughness was prepared. The results showed that the tensile strength, modulus and toughness of the materials were improved by incorporating different supramolecular polymers. Specially, when the supramolecular polymer synthesized with the molar ratio of DDA to AA of 1 : 3 was added to XNBR, the tensile strength and fracture energy of the material were 2.1 and 2.7 times that of the blank sample, respectively. This is because the fact that hydrogen bond, as a weak bond, will break prior to covalent bond when the material is under tension, which will dissipate a lot of energy in this process, thus improving the tensile strength and toughness of the material. In addition, the mechanism of energy dissipation and the time dependence of hydrogen bond fracture were further proven by cyclic tensile test and variable speed tensile test.

Keywords: XNBR; Supramolecular polymer; Hydrogen bond; Strengthen; Toughen

羧基丁腈橡胶(carboxylated nitrile rubber, XNBR)是在丁腈橡胶的分子链上引入丙烯酸、甲

基丙烯酸等有机酸得到的^[1]。XNBR 含有羧基官能团,对亲水表面的物体有良好的抓着力,耐油、

收稿:2022-11-22;修回:2022-12-02

* 通讯联系人:杜爱华(1970-),女,教授,研究方向为高性能聚合物及功能性聚合物。E-mail: aihuadu@qust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.008

耐磨性出色,因此 XNBR 可以广泛应用于液压胶管、胶带密封圈、传送带的制备。同时羧基的引入使得 XNBR 的基本力学性能得到了一定的提高^[2,3],然而要想获得良好的应用价值,仍然需要对 XNBR 进行增强增韧改性。近年来,通过在弹性体分子链间引入弱键,实现弹性体增强增韧方面取得了一系列的显著进展^[4~8]。弱键可在弹性体主链的共价键断裂前断裂,以耗散能量并重新分配应力,避免材料因过早的应力集中而被破坏,达到同时提高弹性体的强度和韧性的目的^[9~12]。氢键、金属配位键、 π - π 相互作用、主客体相互作用等都属于弱键^[13,14]。

Wu 等^[15]将聚异戊二烯(PI)分子链上的双键部分环氧化,并在酸性的条件下使环氧基开环形成羟基,利用羟基与 2-脲基-4[1H]-嘧啶酮(UPy)中异氰酸酯基间的反应,将 UPy 接枝到 PI 分子链上,接枝的 UPy 基团之间能够形成四重氢键。结果表明,UPy 的引入显著提高了硫磺硫化的 PI 的韧性和拉伸强度。此外,UPy 之间的氢键是可逆的,通过循环拉伸试验表明 UPy 之间的氢键在断裂后可以重新缔合;Chen 等^[16]通过溶液混合法将壳聚糖(CMCS)引入环氧化天然橡胶(ENR)中,CMCS 中的羧基、羟基及仲胺基团均可与 ENR 中的环氧基形成氢键,氢键的构筑提高了 ENR/CMCS 复合材料的物理机械性能。研究发现含有 5 wt% 和 10 wt% CMCS 的 ENR 复合材料的拉伸强度分别为 1.40 和 1.92 MPa,同时材料的愈合效率高达 90%(室温,愈合 12 h);吴锦荣教授^[17]使用异氰酸正丁酯和 *N*-(2-羟乙基)丙烯酰胺合成氨基甲酸酯小分子(HM),然后将 HM、丙烯酸丁酯(BA)及甲基丙烯酸糠酯(FMA)共聚得到线性共聚物,最后用双马来酰亚胺(BMI)通过 Diels-Alder 反应交联线性共聚物,得到氢键和共价键共交联的高性能、高修复效率的自修复弹性体。研究表明,材料的韧性提高了 6.2 倍,断裂强度提高了 12.3 倍,而且两重交联网络均为可逆网络,材料的自修复效率高达 98%。

本工作通过 1,12-二氨基十二烷(1,12-dodecanediamine, DDA)中的氨基与丙烯酸(acrylic acid, AA)中的羧基之间的迈克尔加成反应得到含有氢键给受体的小分子化合物,这些小分子化合物通过氢键缔合形成超分子聚合物,将超分子聚合物、XNBR 和硫磺等橡胶硫化剂共混后硫化,

热硫化时超分子聚合物中的氢键受热解离,样品硫化结束后又可在硫磺交联的 XNBR 网络结构中原位形成超分子聚合物。不仅超分子聚合物自身富含氢键,超分子聚合物中的羧基、伯胺和仲胺基团又可与 XNBR 中的羧基形成氢键。通过循环拉伸和变速拉伸等测试研究了由不同摩尔比的 DDA 和 AA 合成的超分子聚合物对硫磺交联的 XNBR 力学性能的影响,并揭示了氢键能量耗散的机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

羧基丁腈橡胶(XNBR, 丙烯腈结构单元的质量分数为 26.5%, 甲基丙烯酸结构单元的质量分数为 7%)由阿朗新科高性能弹性体有限公司提供。1,12-二氨基十二烷(DDA), 丙烯酸(AA)购于伊诺凯科技有限公司。其他橡胶助剂如氧化锌(ZnO)、硬脂酸(stearic acid, SA)、硫磺(sulphur, S)、促进剂(2,2'-dithiobis(benzothiazole), MB-TS)均为市售工业级产品。

1.2 超分子聚合物的合成

图 1 为超分子聚合物制备流程图。冰浴条件下,将 AA 逐滴加入到装有 DDA 的二氯甲烷溶液的烧瓶中,并不断搅拌。待 AA 完全加入烧瓶后,将温度升至 55 °C 并反应 8 h。反应结束后,产物通过无水乙醇洗涤后真空抽滤,此过程重复三次用于提纯产物。提纯后的产物在 80 °C 下真空干燥 12 h(产率 > 90%)。DDA 与 AA 的摩尔比固定为 1 : 1、1 : 2、1 : 3 和 1 : 4,产物简写为 DDA₁AA_x,其中 *x* 为 AA 与 DDA 的摩尔比,得到的 DDA₁AA₁ 为淡黄色粉末,DDA₁AA₂、DDA₁AA₃ 和 DDA₁AA₄ 为淡黄色玻璃状聚合物。如图 2(a)所示,得到的超分子聚合物是由一系列不同结构的小分子组合而成,并且随着 AA 用量的增加,合成的超分子聚合物材料中羧基的含量增大^[18],得到的超分子聚合物也越来越硬。表 1 为不同 AA 与 DDA 的摩尔比合成的超分子聚合物的质谱数据。

1.3 实验配方

基本配方为:XNBR 100 g; ZnO 5 g; SA 1 g; S 1.5 g; MBTS 1 g; DDA 和超分子聚合物 4.2 g。在本文中制备的橡胶样品命名为 XNBR-DDA₁AA_x。

1.4 XNBR-DDA₁AA_x 样品的制备

混炼胶的制备分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼机初始温度为 80 °C,转速为 60 r/min,

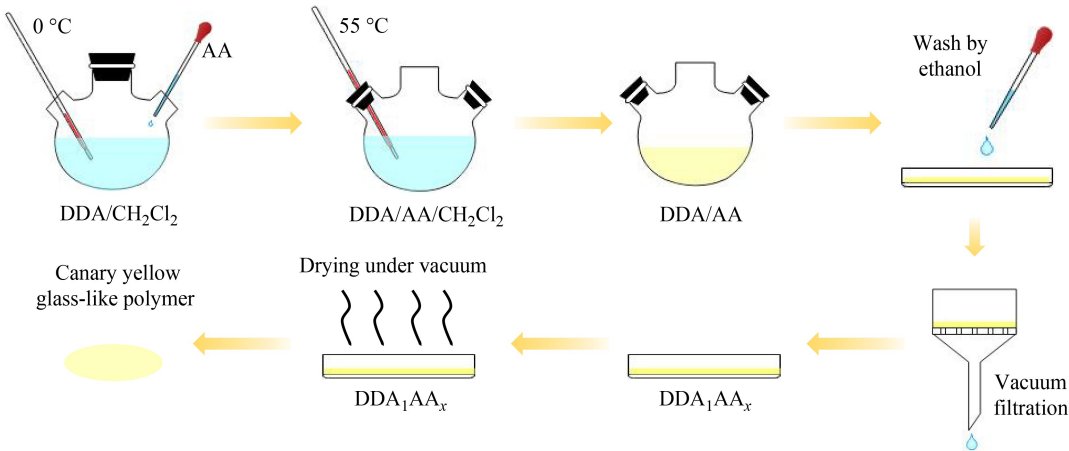


图 1 DDA₁AA_x 的制备示意图

Figure 1 Schematic illustration for the preparation of DDA₁AA_x

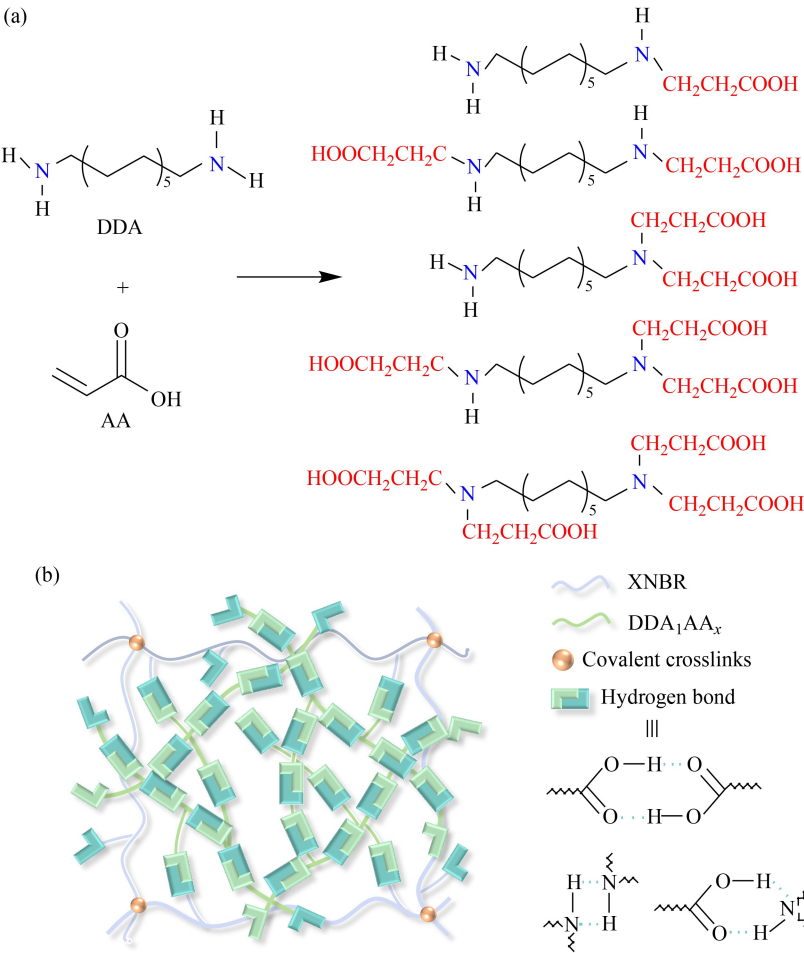


图 2 (a)DDA₁AA_x 的合成;(b)XNBR-DDA₁AA_x 的网络结构

Figure 2 (a) Synthesis of DDA₁AA_x; (b) Network structure of XNBR-DDA₁AA_x

将 XNBR 投入转矩流变仪塑炼 1.5 min, 加入 ZnO、SA 和 MBTS 混炼 1.5 min, 加入 DDA 或超分子聚合物混炼 3.5 min 后排胶。二段混炼在开

炼机上进行, 开炼机辊温为 80 °C, 混炼工艺为将一段混炼胶薄通 5 次后加入 S, 待完全吃粉后薄通, 打三角包 6 次后下片。

表 1 DDA₁AA_x 的主要波谱数据

Table 1 Mass spectrum data of DDA₁AA_x

	<i>m/z</i>	Relative abundance (%)
DDA ₁ AA ₁	343. 3	93. 17
	415. 4	100
	487. 1	19. 60
DDA ₁ AA ₂	343. 3	36. 77
	415. 4	100
	487. 1	42. 94
DDA ₁ AA ₃	343. 3	31. 43
	415. 4	100
	487. 1	49. 93
DDA ₁ AA ₄	343. 3	26. 09
	415. 4	100
	487. 1	55. 83

使用硫化仪测得混炼胶在 170 ℃下的工艺正硫化时间 t_{90} 。使用平板硫化机硫化试样,温度为 170 ℃,硫化时间为 t_{90} ,压力为 10 MPa。图 2(b)为 XNBR-DDA₁AA_x 的网络结构图。

1.5 测试与分析

硫化胶的硫化特性:采用高铁科技股份有限公司生产的 M-3000A 型硫化仪,按照 GB/T 1233—2008 进行测试,测试温度为 170 ℃。

硫化胶的物理机械性能:采用高铁科技股份有限公司生产 AI-7000 M 型拉力机,按照 GB/T 528—2009 对硫化胶进行拉伸测试;循环拉伸的拉伸速率为 500 mm/min,拉伸应变为 200%;梯度循环拉伸的拉伸速率为 500 mm/min;变速拉伸的拉伸速率分别为 120、240、480、720 和 960 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 XNBR-DDA₁AA_x 的外观形貌

添加不同超分子聚合物的硫化胶样品外观如图 3 所示。未添加超分子聚合物的样品表面平整,透明度不高;添加了 DDA 和 DDA₁AA₁ 的样品,尽管硫化结束后立即冷压,得到的样品表面褶皱不平整,在后续的实验中不再对两者进行测试与分析;添加了 DDA₁AA₂、DDA₁AA₃ 以及 DDA₁AA₄ 的硫化胶样品表面平整,而且胶料的透明度提高。

2.2 XNBR-DDA₁AA_x 的力学性能

图 4(a)和 4(b)分别为 XNBR-DDA₁AA_x 样品的应力应变曲线和断裂能。由图 4 可以看出,添加了超分子聚合物后,样品的拉伸强度和断裂能逐渐显著提高。与不含超分子聚合物的 XNBR-0 相比,XNBR-DDA₁AA₄ 样品的拉伸强度和断裂能分别是空白样的 2.1 倍和 2.7 倍。主要是由于超分子中的羧基、伯胺、仲胺基团与 XNBR 中的羧基形成了氢键,以及超分子聚合物本身具有的氢键,在材料在受力拉伸时,会作为弱键会优先于共价键断裂,在此过程中耗散大量的能量,从而使得材料的拉伸强度、杨氏模量和断裂能同时显著提升。另外,随着 AA 在合成超分子聚合物时用比的增大,XNBR-DDA₁AA_x 的模量先增大后减小,这是由于随着 AA 用量的增加,超分子聚合物中的羧基含量越来越多,伯胺和仲胺的含量越来越少,合成的超分子聚合物由软变硬,超分子聚合物自身的氢键网络发展越来越完善,而超分子聚合物与 XNBR 的氢键相互作用也逐渐削弱。在材料拉伸变形时,超分子聚合物内的氢键以及超分子

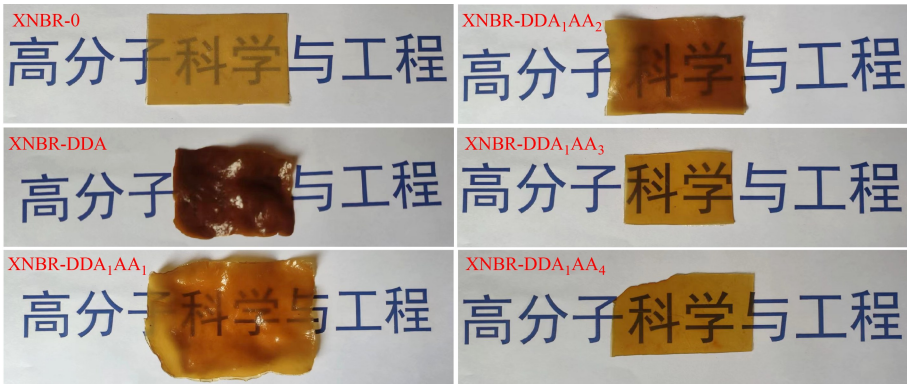


图 3 XNBR-DDA₁AA_x 的外观

Figure 3 The appearance of XNBR-DDA₁AA_x

聚合物与 XNBR 之间的氢键均会发生断裂,耗散能量。在两部分氢键的综合作用下,样品的模量呈现出先升高后下降的趋势。

2.3 XNBR-DDA₁AA_x 的循环拉伸曲线

与共价键相比,氢键的键能较低,因此在材料

受力变形时氢键优先于共价键断裂并耗散能量。为了证明这一点,对样品进行循环拉伸试验,结果如图 5(a)所示,由图 5(b)可以看出,添加了超分子聚合物的样品的滞后圈面积增大。与 XNBR-0 相比,XNBR-DDA₁AA₃ 样品经过循环拉伸形成

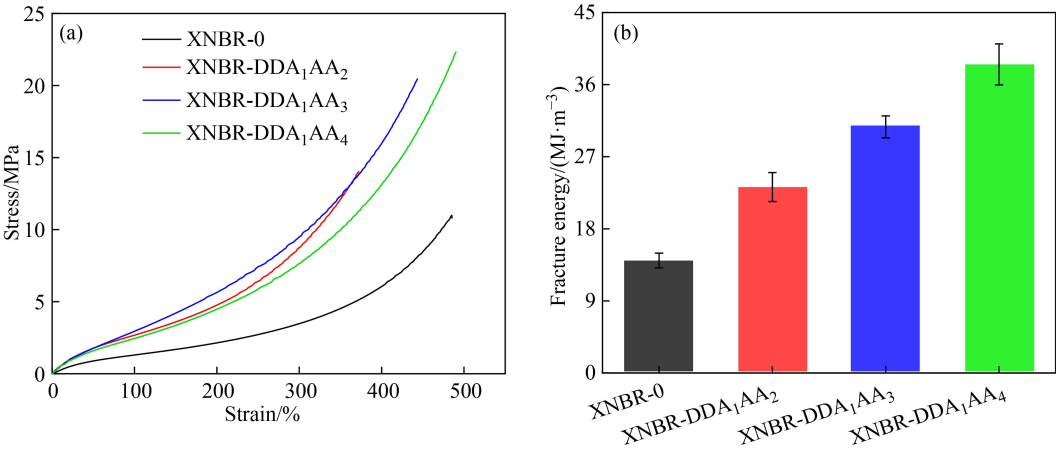


图 4 (a) XNBR-DDA₁AA_x 的应力应变曲线;(b) XNBR-DDA₁AA_x 的断裂能

Figure 4 (a) The stress-strain curves and (b) fracture energy of XNBR-DDA₁AA_x

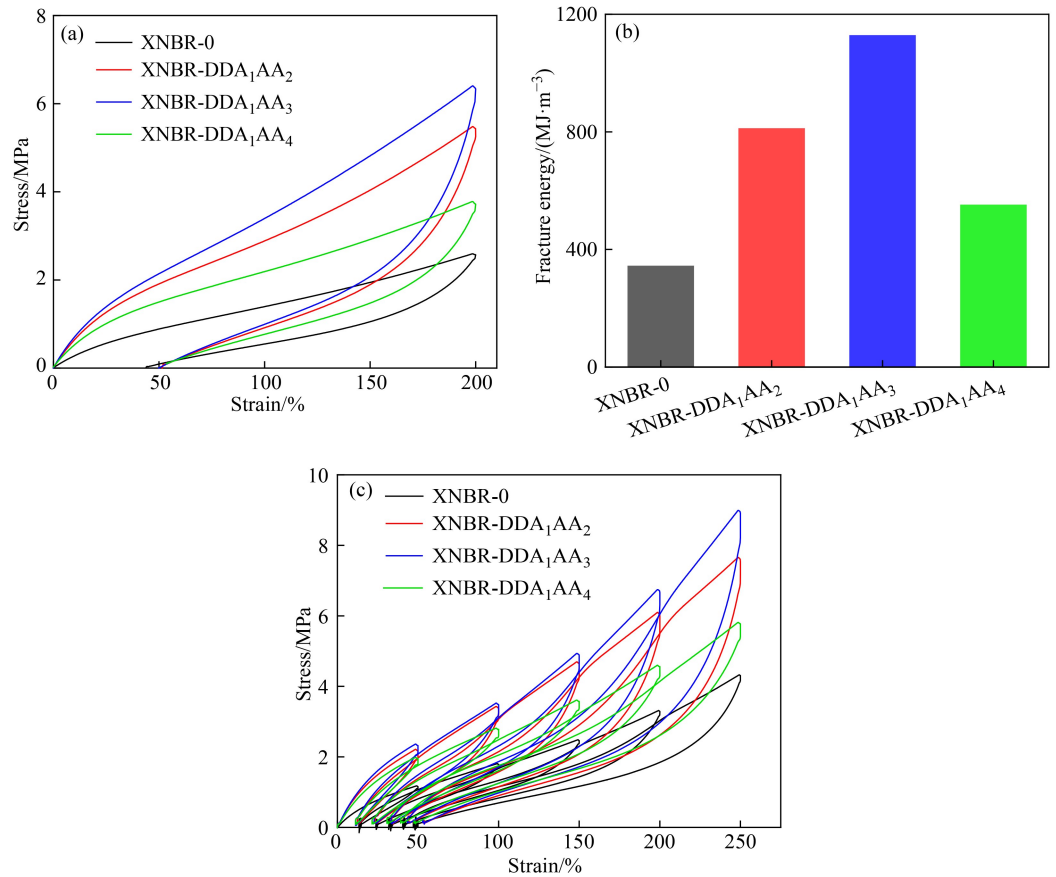


图 5 (a) XNBR-DDA₁AA_x 的加载-卸载曲线;(b) XNBR-DDA₁AA_x 的滞后面积;(c) XNBR-DDA₁AA_x 的序列加载-卸载曲线

Figure 5 (a) Loading-unloading cycles of XNBR-DDA₁AA_x; (b) The hysteresis areas of XNBR-DDA₁AA_x; (c) Sequential loading-unloading cycles of XNBR-DDA₁AA_x

的滞后圈面积增加了 1 倍。滞后圈的大小代表拉伸过程中能量耗散的多少,这与氢键网络的断裂有关。并且随着 AA 在合成超分子聚合物时用比的增大,含有超分子聚合物样品的滞后圈面积先增大后减小,这与系列样品拉伸曲线模量的变化规律一致。图 5(c)为 XNBR-0、XNBR-DDA₁AA₂、XNBR-DDA₁AA₃ 和 XNBR-DDA₁AA₄ 样品在不同应变范围内的连续循环拉伸测试。在不同的应变范围内,含有氢键的 XNBR-DDA₁AA₂、XNBR-DDA₁AA₃ 和 XNBR-DDA₁AA₄ 样品的滞后圈面积均显著高于 XNBR-0,该结果进一步证实了通过氢键的优先断裂进行能量耗散来对材料增强增韧的机制。

由图 6(a)可以看出,XNBR 空白样的滞后圈面积很小,显示了典型的非填充共价交联橡胶的特征。相反,XNBR-DDA₁AA₂(图 6b)和 XNBR-DDA₁AA₃(图 6c)表现出大的滞后圈,并且紧接在第一个循环之后的第二个循环的滞后圈明显小于第一个循环的。这是因为氢键在加载过程中被破坏,并耗散大量能量。当卸载应力后将试样置于

室温下松弛,残余应变逐渐减小。但恢复过程比较缓慢,继续延长松弛的时间时,应变曲线不能完全与第一个滞后圈重合。这是由于橡胶的共价键网络以及部分重新缔合的氢键阻碍了链段的运动,影响断裂氢键的重新缔合。

2.4 XNBR-DDA₁AA_x 样品的变速拉伸

由于氢键的松弛时间较短,它们对材料模量的贡献依赖于拉伸速率。图 7(a)为 XNBR-DDA₁AA₃ 样品在不同拉伸速率下的应力-应变曲线,图 7(b)为 XNBR-DDA₁AA₃ 样品在不同拉伸速率下应变为 300%时的模量。从图 7(a)和 7(b)中可以看出,随着拉伸速率的增加,材料的模量逐渐显著增加,这是由于随着拉伸速率的增加,越来越多的氢键在短时间尺度(高的应变速率)难以断裂,因而氢键对材料模量的贡献随着应变速率的增加而增加。

为了直观地表示超分子聚合物中的氢键以及超分子聚合物与 XNBR 之间的氢键对样品的增强增韧机制,利用经典的 Mooney-Rivlin 方程^[19](公式 1)将样品的 Mooney 应力 f^* 表示为拉伸比倒

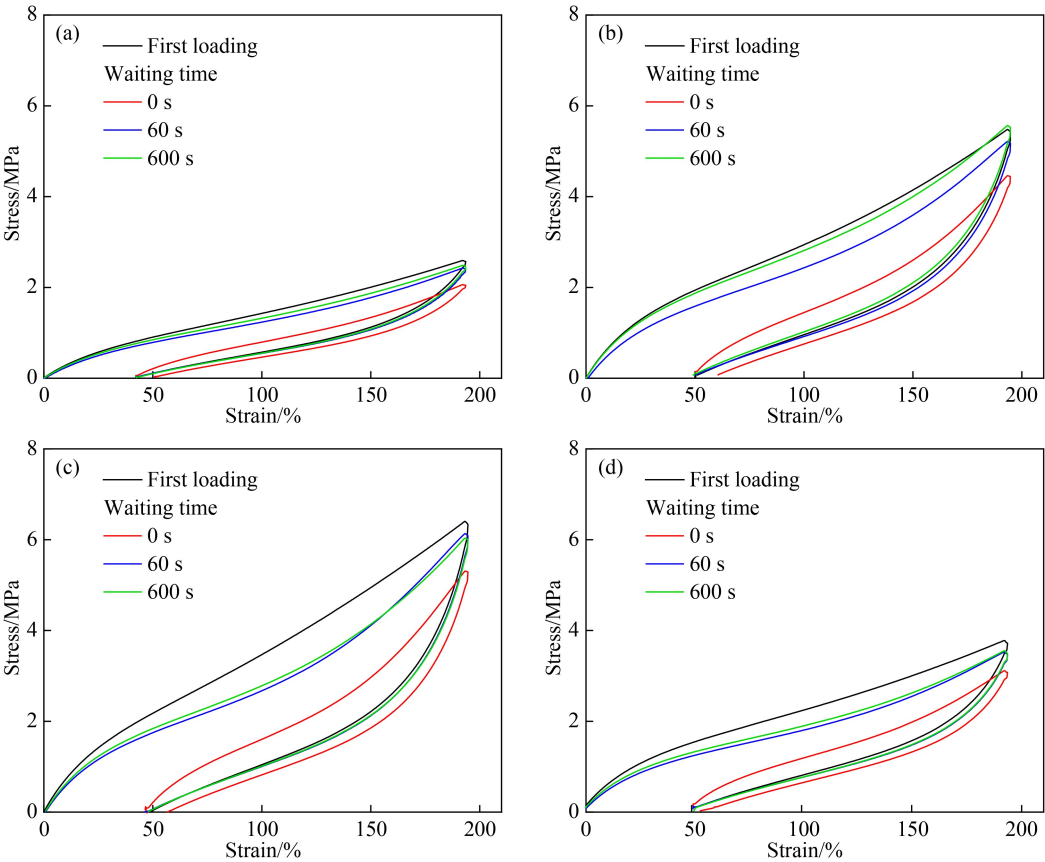


图 6 (a) XNBR-0, (b) XNBR-DDA₁AA₂, (c) XNBR-DDA₁AA₃ 和 (d) XNBR-DDA₁AA₄ 的加载-卸载拉伸曲线
Figure 6 Tensile loading-unloading curves of (a) XNBR-0, (b) XNBR-DDA₁AA₂, (c) XNBR-DDA₁AA₃, and (d) XNBR-DDA₁AA₄.

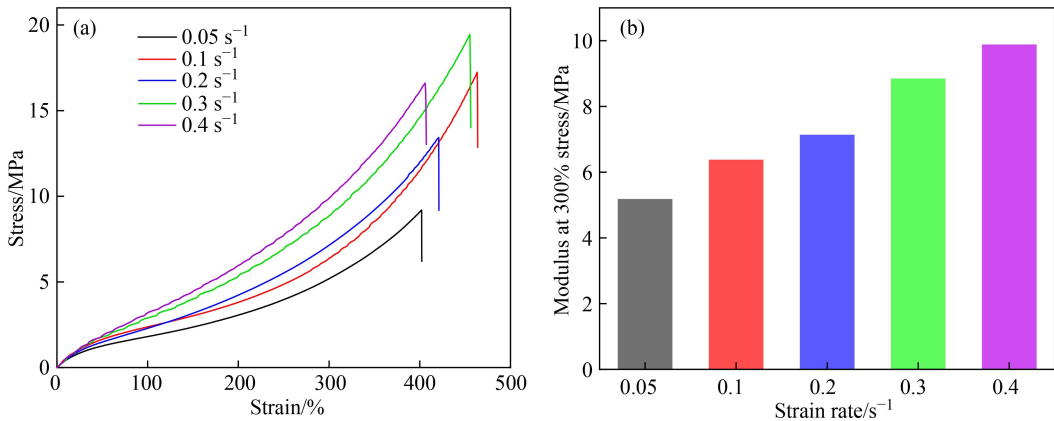


图 7 (a) XNBR-DDA₁AA₃在不同形变速率下的应力应变曲线;(b) XNBR-DDA₁AA₃在不同形变速率下的 300%定伸应力

Figure 7 (a) Stress-strain curves of XNBR-DDA₁AA₃ at different strain rates; (b) Modulus at 300% strain of XNBR-DDA₁AA₃ at different strain rates

数(λ^{-1})的函数,

$$f^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2C_1 + 2C_2\lambda^{-1} \quad (1)$$

其中 σ 为应力, $2C_1$ 和 $2C_2$ 为常数,曲线如图 8 所示。对于理想高斯链网络, f^* 被认为等于剪切模量,与 λ 无关。在本工作中,在小的 λ ($\lambda^{-1} > 0.3$)范围内,XNBR-DDA₁AA₃的 f^* 几乎保持不变,表明在没有氢键的情况下,它的单轴拉伸形变可以通过理想橡胶弹性模型来描述。然而,在小的 λ 范围内,XNBR-DDA₁AA₃的 Mooney-Rivlin 曲线的斜率为正值,可以解释为材料由于氢键的断裂出现应变软化效应在大的 λ ($\lambda^{-1} < 0.3$)值下,XNBR-DDA₁AA₃和 XNBR-0 的 Mooney-Rivlin 曲

线的斜率为负值,这是由于在大应变下,XNBR 分子链沿外力取向引起的应变硬化现象^[20]。

3 结论

本工作利用不同比例的 DDA 和 AA 合成了一系列不同组成的超分子聚合物,将超分子聚合物和硫磺等硫化助剂与 XNBR 共混后热压硫化,在硫磺交联的 XNBR 网络原位构筑基于氢键的超分子聚合物网络。XNBR-DDA₁AA_x中的氢键来源于两个方面:一方面超分子聚合物本身所含有的氢键,另一方面超分子聚合物与 XNBR 中羧基之间也可以形成氢键。加入由不同比例的 DDA 和 AA 合成的超分子聚合物后,材料的拉伸强度、模量和韧性较空白样品均有提高。这是聚合物本身所包含的氢键以及超分子聚合物与 XNBR 中羧基之间氢键作为物理交联点,会优先于共价键断裂,并通过可逆的断裂和重构机制耗散能量,显著提高材料的强度和韧性。并且随着合成超分子聚合物时 AA 用量的增大,含有超分子聚合物样品的强度和模量先增大后减小。在循环拉伸测试中也表现出相同的变化规律。以 XNBR-DDA₁AA₃样品为例,研究了拉伸速率对氢键断裂的影响,随着拉伸速率的加快,材料的模量逐渐升高,氢键对样品模量的贡献受拉伸速率的影响。

参考文献:

[1] 胡海华,李锦山,朱景芬.羧基丁腈橡胶的硫化性能.合成橡胶工业,2005,28(5),336-339.
[2] 李晓强,唐斌,成奖国.羧基丁腈橡胶的性能研究.橡胶工业,2004,51(2),69-73.

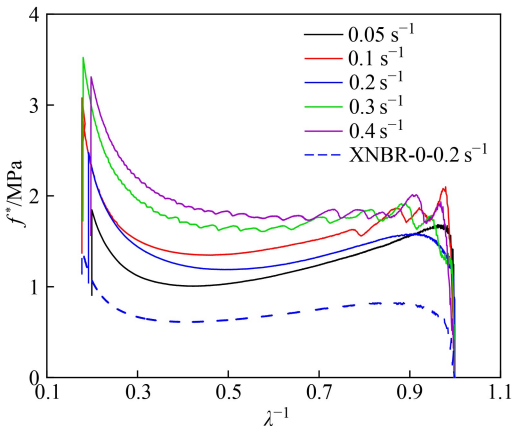


图 8 XNBR-DDA₁AA₃在不同拉伸速率下及 XNBR-0 在 0.2 s⁻¹ 的对比应力

Figure 8 Reduced stress f^* versus λ^{-1} for XNBR-DDA₁AA₃ at various strain rates and XNBR-0 at a strain rate of 0.2 s⁻¹

- [3] Barra, G. M. O.; Crespo, J. S.; Bertolino, J. R.; Soldi, V.; Pires, A. T. N. Maleic anhydride grafting on EPDM: qualitative and quantitative determination. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, 10(1), 31-34.
- [4] Tang, Z. H.; Huang, J.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q.; Liu, F. Bioinspired engineering of sacrificial metal-ligand bonds into elastomers with supramolecular performance and adaptive recovery. *Macromolecules*, **2016**, 49(5), 1781-1789.
- [5] Mo, J. H.; Chen, X. Y.; Fu, Y. B.; Li, R.; Lin, Y. L.; Zhang, A. Q. A solvent-free, transparent, self-healing polysiloxanes elastomer based on unsaturated carboxyl-amino ionic hydrogen bonds. *Polymer*, **2021**, 228, 123903.
- [6] Mitani, E.; Ozaki, Y.; Sato, H. Two types of CO $\cdots$ HO hydrogen bonds and OH $\cdots$ OH (dimer, trimer, oligomer) hydrogen bonds in PVA with 88% saponification/PMMA and PVA with 99% saponification/PMMA blends and their thermal behavior studied by infrared spectroscopy. *Polymer*, **2022**, 246, 124725.
- [7] Jia, X. Y.; Mei, J. F.; Lai, J. C.; Li, C. H.; You, X. Z. A self-healing PDMS polymer with solvatochromic properties. *Chem. Commun. Camb. Engl.*, **2015**, 51(43), 8928-8930.
- [8] Holten-Andersen, N.; Zhao, H.; Waite, J. H. Stiff coatings on compliant biofibers: the cuticle of *Mytilus californianus* byssal threads. *Biochemistry*, **2009**, 48(12), 2752-2759.
- [9] Fantner, G. E.; Oroudjev, E.; Schitter, G.; Golde, L. S.; Thurner, P.; Finch, M. M.; Turner, P.; Gutsman, T.; Morse, D. E.; Hansma, H.; Hansma, P. K. Sacrificial bonds and hidden length: unraveling molecular mesostructures in tough materials. *Biophys. J.*, **2006**, 90(4), 1411-1418.
- [10] Thompson, J. B.; Kindt, J. H.; Drake, B.; Hansma, H. G.; Morse, D. E.; Hansma, P. K. Bone indentation recovery time correlates with bond reforming time. *Nature*, **2001**, 414(6865), 773-776.
- [11] Becker, N.; Oroudjev, E.; Mutz, S.; Cleveland, J. P.; Hansma, P. K.; Hayashi, C. Y.; Makarov, D. E.; Hansma, H. G. Molecular nanosprings in spider capture-silk threads. *Nat. Mater.*, **2003**, 2(4), 278-283.
- [12] Liu, J.; Liu, J.; Wang, S.; Huang, J.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. An advanced elastomer with an unprecedented combination of excellent mechanical properties and high self-healing capability. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(48), 25660-25671.
- [13] Liu, J.; Wang, S.; Tang, Z. H.; Huang, J.; Guo, B. C.; Huang, G. S. Bioinspired engineering of two different types of sacrificial bonds into chemically cross-linked *cis*-1, 4-polyisoprene toward a high-performance elastomer. *Macromolecules*, **2016**, 49(22), 8593-8604.
- [14] Yang, L.; Wu, M. L.; Yang, X. L.; Lin, B. F.; Fu, L. H.; Xu, C. H. Healable, recyclable, and adhesive rubber composites equipped with ester linkages, zinc ionic bonds, and hydrogen bonds. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2022**, 155, 106816.
- [15] Zhang, J. Q.; Huang, C.; Zhu, Y.; Huang, G. S.; Wu, J. R. Toughening polyisoprene rubber with sacrificial bonds: the interplay between molecular mobility, energy dissipation and strain-induced crystallization. *Polymer*, **2021**, 231, 124114.
- [16] Xu, C. H.; Nie, J. D.; Wu, W. C.; Zheng, Z. J.; Chen, Y. K. Self-healable, recyclable, and strengthened epoxidized natural rubber/carboxymethyl chitosan biobased composites with hydrogen bonding supramolecular hybrid networks. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(18), 15778-15789.
- [17] 彭燕, 侯雨佳, 申巧巧, 王辉, 李刚, 黄光速, 吴锦荣. 基于氢键和 Diels-Alder 键双重网络自修复弹性体的合成与性能. *高分子学报*, **2020**, 51(2), 158-165.
- [18] Zhang, M. H.; Li, C. H.; Zuo, J. L. A variable stiffness adhesive enabled by joule heating effect. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 433, 133840.
- [19] Mayumi, K.; Marcellan, A.; Ducouret, G.; Creton, C.; Narita, T. Stress-strain relationship of highly stretchable dual cross-link gels: separability of strain and time effect. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(12), 1065-1068.
- [20] Liu, Y. J.; Tang, Z. H.; Wu, S. W.; Guo, B. C. Integrating sacrificial bonds into dynamic covalent networks toward mechanically robust and malleable elastomers. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(2), 193-199.