

基于低分子量聚合物共混的改性聚双环戊二烯弹性体的制备与性能

张婷婷¹, 刘东立², 汤 钧¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012;

2. 上海东杰高分子材料有限公司, 上海 201108)

摘要 通过双环戊二烯(DCPD)与三环戊二烯(TCPD)共聚, 并与具有良好相容性的低分子量聚丁二烯(PB)进行共混改性, 制备了聚双环戊二烯(PDCPD)弹性体改性材料. DCPD与TCPD共聚可以调节材料刚性; PB的引入降低了体系交联度, 减少了刚性环状结构比例, 同时其增塑作用导致改性PDCPD由刚性热固性塑料向柔性弹性体转变. 当PB添加量为单体混合物质量的35%时, PDCPD弹性体改性材料为拉伸强度为12 MPa、断裂伸长率为296%的热固性弹性体, 同时其热分解温度未显著降低. 拉伸断面扫描电镜图像、动态热机械分析及热重分析结果表明, PB在体系中以物理共混形式存在. 尽管过多PB的引入会在一定程度上降低材料的耐水性, 但在60 °C去离子水中浸泡48 h后, 其最大吸水率低于0.9%. 本文研究结果为低分子量聚合物共混改性PDCPD, 使其转变为弹性体提供了有效途径.

关键词 聚双环戊二烯; 聚丁二烯; 弹性体

中图分类号 O633

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250332

Preparation and Properties of Modified Polydicyclopentadiene Elastomers Based on Blending with Low-molecular-weight Polymers

ZHANG Tingting¹, LIU Dongli^{2*}, TANG Jun^{1*}

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Shanghai Dongjie Polymer Materials Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract High-performance polydicyclopentadiene (PDCPD) elastomeric materials were prepared by copolymerizing dicyclopentadiene (DCPD) with tricyclopentadiene (TCPD) and introducing a low-molecular-weight polybutadiene (PB) with good compatibility for blending modification. The copolymerization of DCPD and TCPD allowed for the tuning of material rigidity; the introduction of PB decreased the crosslinking density, reduced the proportion of rigid cyclic structures, and provided a plasticizing effect, collectively transforming PDCPD from a rigid thermoset into a flexible elastomer. When the PB content (mass ratio to DCPD/TCPD mixture) reached 35%, the modified PDCPD exhibited a tensile strength of 12 MPa and an elongation at break of 296%, demonstrating a thermoset elastomeric behavior. Scanning electron microscopy of the tensile fracture surface, dynamic mechanical analysis, and thermogravimetric analysis indicated that PB existed in the system as a physically blended phase. Although excessive PB addition slightly deteriorated the water resistance, the maximum water absorption of the material remained below 0.9% after immersion in deionized water at 60 °C for 48 h. This study provided an effective approach to transforming

收稿日期: 2025-11-04. 网络首发日期: 2025-12-17.

联系人简介: 汤 钧, 男, 博士, 教授, 主要从事绿色可控聚合方法学、生物质基与可持续高分子材料、可降解与可循环利用高分子材料方面的研究. E-mail: chemjtang@jlu.edu.cn

刘东立, 男, 博士, 工程师, 主要从事热固性工程塑料及其增强复合材料的应用开发研究. E-mail: shdongjie@163.com

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(批准号: 20240302124GX)资助.

Supported by the Project of Science and Technology Development Plan of Jilin Province, China(No.20240302124GX).

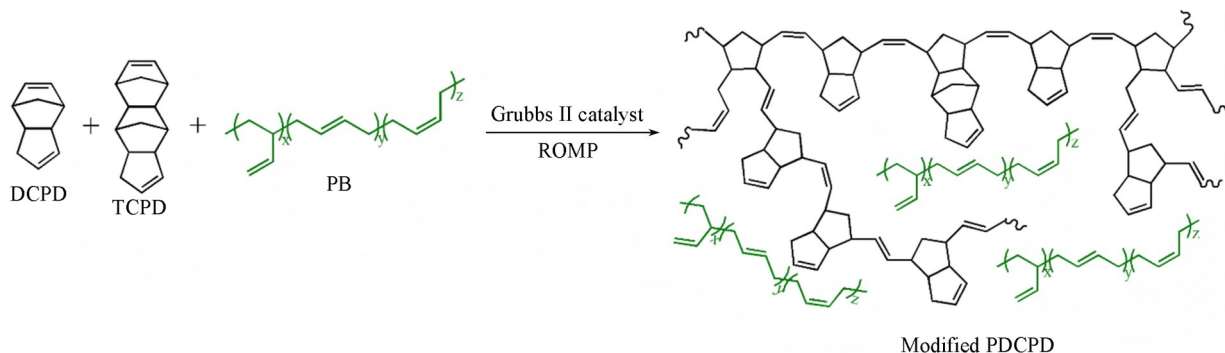
PDCPD into an elastomer through blending modification with low-molecular-weight polymers.

Keywords Polydicyclopentadiene; Polybutadiene; Elastomer

合成橡胶的传统制造工艺通常包含单体的溶液聚合、溶剂脱除、脱水、烘干及后续的硫化、混炼与成型等过程,是一个多步骤、需要大量设备投入的能源密集型制造过程^[1,2].与之相比,直接由树脂固化成型、无溶剂参与的弹性体制备方法作为一种高效的替代方案,具有显著的工艺优势^[1,3,4].聚双环戊二烯(PDCPD)即为聚合过程无需溶剂参与的热固性工程塑料,可由单体双环戊二烯(DCPD)在高活性Grubbs催化剂作用下,通过开环易位聚合(ROMP)制得,其单体主要来源于石油裂解制乙烯中的C₅副产物,具有原料来源广泛及价格低廉的应用优势^[5-7];此外,其单体还具有黏度低及成型方式多样的特点,适用于离心浇铸、反应注射成型(RIM)及树脂传递模塑成型(RTM)等工艺^[8-10].同时,其聚合物在耐水性、耐热性及抗疲劳性方面均表现突出^[5,11,12].目前,PDCPD主要在汽车、新能源及工程设备等方面得到广泛应用^[13-15].为拓宽其在柔性材料领域的应用,可对其进行增韧改性,后续通过离心浇铸或RTM工艺原位反应一步成型制品,有望替代能源密集型合成橡胶,充分发挥其性能及成型优势.

目前,关于PDCPD增韧改性方法的研究主要包含DCPD与小分子单体或聚合物共聚^[16]及掺入高分子量弹性体共混两种方式. Dean等^[17]利用1,5-环辛二烯(COD)与DCPD共聚,当COD加入量为33%(体积分数)时,成功制备出断裂伸长率为446%、拉伸强度为13 MPa、玻璃化转变温度(T_g , °C)为17 °C的弹性体,并表现出良好的弹性回复性. 在本课题组前期的研究^[18]中,通过DCPD与含有力响应基团的石竹烯共聚,得到一系列性能可调的PDCPD/聚石竹烯共聚物,其中表现出弹性行为的共聚物(石竹烯加入量50%,体积分数)断裂伸长率达491%,拉伸强度为0.8 MPa. 以上研究通过降低PDCPD的交联度,并在其分子结构中引入柔性链段,调控PDCPD性能,最终制备出柔性弹性体. 然而,其在实际应用中仍存在一定不足,例如所选用的共聚单体COD闪点低,在存储、运输及操作中存在不便与安全隐患,或弹性体性能仍存在提升空间. 在高分子量弹性体共混增韧方面, Beuguel等^[19]在PDCPD中引入弹性体苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS),当SEBS添加量为4%(质量分数)时,PDCPD的抗冲击性能及 T_g 均有所提升;继续增加SEBS用量,则由于PDCPD相与SEBS弹性体相的相容性问题导致材料性能降低. 因此,高分子量弹性体增韧改性方法,由于相分离限制,存在掺入量有限的问题. 综上所述,寻求更加实用的新型增韧改性PDCPD路径制备其弹性体改性材料,是一项重要且具有挑战性的工作.

低分子量聚合物可在材料的聚合物网络中起到增塑作用,从而通过简单的物理共混及原位反应即可调控材料的力学性能,与以上研究中通过小分子共聚改性及高分子量弹性体共混改性不同的是,本文选择与PDCPD相容性良好的商品化低分子量聚丁二烯(PB)[数均分子量(M_n)为4600],通过物理共混对PDCPD进行增韧改性(Scheme 1),同时引入少量三环戊二烯(TCPD)与DCPD共聚调控材料的刚性^[20],最终制备出一系列性能可调的改性PDCPD材料. 结果表明,由于体系交联度的降低及PB的增塑作用,改性PDCPD材料从刚性热固性塑料向柔性弹性体转变.



Scheme 1 Schematic illustration of *in situ* polymerization and low-molecular-weight polybutene(PB)-modified PDCPD

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与测试条件

DCPD(纯度 $\geq 96\%$)、Grubbs II催化剂(纯度 $\geq 97\%$)、甲苯(分析纯)和二氯甲烷(纯度 99%)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；PB(数均分子量4600)和亚磷酸三乙酯(纯度 $\geq 98\%$)，上海麦克林生化科技股份有限公司。

Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪，美国热电公司，光谱范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ，扫描32次，分辨率 4 cm^{-1} ；S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)，日本日立公司，样品使用液氮冷却后淬断，测试前样品表面进行喷金处理；DMA Q800型动态热机械分析仪(DMA)，美国TA公司，拉伸模式下测试，样品尺寸 $30.0\text{ mm}\times 6.0\text{ mm}\times 2.0\text{ mm}^3$ ，频率1 Hz，升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度范围 $-80\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ；Q500型热重分析仪(TGA)，美国TA公司，测试温度范围 $30\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ，升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ；CMT1000型电子万能试验机，珠海SUST公司，拉伸测试依照标准ASTM D412进行，试样为冲模C型哑铃形试样，拉伸速度 $100\text{ mm}/\text{min}$ ，每组测试5个样品，结果取其平均值。

1.2 实验过程

1.2.1 TCPD的合成 参照文献[21~23]方法合成TCPD。在常压下将DCPD通过加热回流装置持续加热12 h，使DCPD发生热裂解生成环戊二烯(CPD)；CPD与DCPD原位发生Diels-Alder反应，形成DCPD寡聚物(包括TCPD、四环戊二烯和五环戊二烯等)；加热12 h后停止反应，得到含DCPD与其寡聚物的混合物；利用刺形蒸馏柱对该混合物进行减压蒸馏，收集 $110\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的馏分，获得TCPD。

1.2.2 改性PDCPD材料的制备 本课题组前期研究工作^[20]表明，TCPD与DCPD共聚可有效提升PDCPD的热学与力学性能。因此，为适当提升材料体系的刚性，本文中所使用的DCPD均加入15%(质量分数)的TCPD。以二氯甲烷为溶剂配制浓度为 $0.39\text{ mol}/\text{L}$ 的Grubbs II催化剂溶液，以DCPD为溶剂，将抑制剂亚磷酸三乙酯稀释至 $0.66\text{ mol}/\text{L}$ ；将 $45\text{ }\mu\text{L}$ 抑制剂亚磷酸三乙酯溶液与 $90\text{ }\mu\text{L}$ Grubbs II催化剂溶液加至 100.0 g DCPD/TCPD/PB混合物中，其中，TCPD加入量为DCPD质量的15%，PB掺入比为DCPD/TCPD混合物质量的10%，20%，30%，33%，35%或40%，搅拌混合后，使用旋片式真空泵抽真空脱除二氯甲烷(二氯甲烷回收至冷阱中)。室温下，从模具上端注入原料，模具空腔尺寸为 $250\text{ mm}\times 200\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。将注满原料的模具置于烘箱内，于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 固化1 h， $120\text{ }^\circ\text{C}$ 固化2 h，脱模后即得到改性PDCPD材料。

1.2.3 溶胀度及吸水率测试 溶胀度($Q, \%$)的测试过程如下：在 $23\text{ }^\circ\text{C}$ 下，将试样(m_0, g)在甲苯中浸泡48 h后称量溶胀后的质量(m_1, g)。通过公式 $Q=(m_1 - m_0)/m_0\times 100\%$ 计算得到 Q ，每组测试3个样品以减少实验误差产生的影响，结果取平均值。吸水率测试过程依据ISO 62: 2008标准进行，将 $m'_0\text{ g}$ 改性PDCPD试样浸泡在去离子水中，置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内，48 h后称取吸水后质量(m'_1, g)。吸水率($A_{\text{H}_2\text{O}}, \%$)根据 $A_{\text{H}_2\text{O}}=(m'_1 - m'_0)/m'_0\times 100\%$ 计算，每组测试3个样品，结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PB的结构表征

图1(A)为PB的FTIR光谱，谱图中 $737, 912$ 和 967 cm^{-1} 处的特征峰分别归属于PB中的1,4结构、1,2结构及 $trans$ -1,4结构中的 $=\text{C}-\text{H}$ 振动峰^[24,25]，表明所使用的PB中含有3种不同双键，其中1,2加成结构的双键仅占少数。由单体混合物固化前后的FTIR谱图[图1(B)]可以看出，DCPD/TCPD混合物及DCPD/TCPD/PB混合物中均存在归属于降冰片烯的特征峰($2963, 2866$ 与 1572 cm^{-1})与环戊烯的特征峰($2932, 2846$ 与 1615 cm^{-1})^[20]；由固化后的DCPD/TCPD共聚物[P(DCPD-co-TCPD)]及PB改性材料P(DCPD-co-TCPD)/PB的FTIR谱图[图1(B)]可以看出，与降冰片烯相关的特征峰均基本消失，而与环戊烯相关的特征峰仍有保留。在DCPD与TCPD共聚过程中，由于环张力差异，降冰片烯更易发生

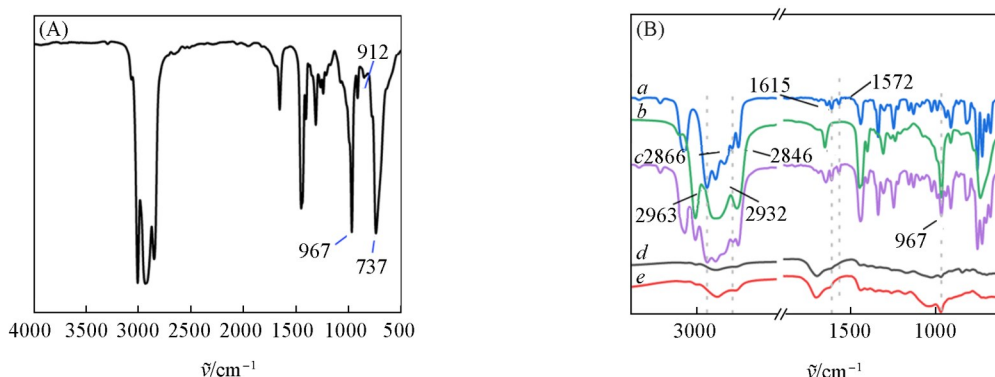


Fig. 1 FTIR spectra of PB(A) and monomer mixture before and after curing(B)

(B) a. DCPD/TCPD; b. PB; c. DCPD/TCPD/PB; d. P(DCPD-co-TCPD); e. P(DCPD-co-TCPD)/PB.

ROMP反应, 环戊烯仅部分开环, 因此, 降冰片烯相关特征峰基本消失, 证明PB改性前后共聚反应均成功进行. 与未用PB改性的P(DCPD-co-TCPD)相比, PB改性后的P(DCPD-co-TCPD)/PB在 967 cm^{-1} 处的峰更强, 主要由共混于P(DCPD-co-TCPD)中的PB的*trans*-1,4结构=C—H振动引起.

2.2 改性PDCPD的溶胀性

由改性PDCPD的溶胀度测试结果(图2)可以看出, 随着PB加入量的增加, 材料的溶胀度逐渐增大, 说明材料的交联度逐渐降低. 由于DCPD的聚合是一个快速的强放热反应过程, 反应过程中聚合物网络迅速形成, 因此, 随着PB加入量增多, PB在体系中的物理阻隔作用一定程度上限制了交联键的形成, 使材料交联度降低.

将改性PDCPD试样在甲苯中浸泡48 h后, 取1 g浸泡试样后的甲苯溶液滴入6 g甲醇中, 发现仅未加入PB的一组溶液澄清(图3), 其余混合溶液均呈乳白色, 且随着PB加入量的增多, 白色逐渐加深. 主要是由于未添加PB时, 材料中仅有未反应的单体DCPD/TCPD溶出, 二者溶于甲苯/甲醇混合溶液中, 因此混合溶液透明. 而利用PB改性后, 共混于DCPD/TCPD共聚物交联网络中的PB分子在浸泡后溶出并溶解于甲苯中, 将其滴入甲醇溶剂后, 由于PB不溶于甲醇而析出, 因此混合溶液呈乳白色, 并且材料中PB溶出量随PB添加量的增加而增加, 这一现象表明PB在DCPD/TCPD共聚物体系中以物理共混形式存在.

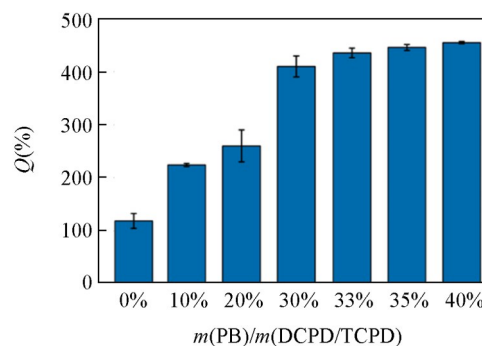


Fig. 2 Effect of PB content on the swelling degree(Q) of the materials

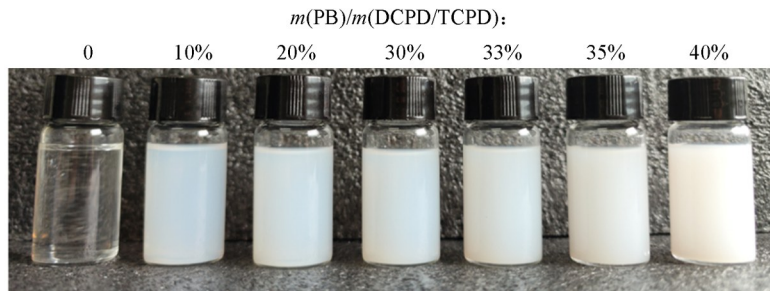


Fig. 3 Photographs of PB-modified PDCPD samples immersed in toluene and the precipitation of extracted substances in methanol

2.3 改性PDCPD的力学性能

通过调控PB的加入量, 获得了从刚性热固性塑料到柔性弹性体的系列材料(图4). 当PB添加量(PB与DCPD/TCPD混合物的质量比)为10%时, 改性PDCPD的拉伸强度及断裂伸长率有所提升, 拉伸

强度由未添加PB时的45 MPa提升至53 MPa, 共混PB的增塑作用导致体系自由体积增大, 分子链更易发生相对运动使其韧性提高, 因此材料在拉伸断裂前可通过更多的塑性形变耗散能量, 导致其拉伸强度提高. 继续增加PB添加量, 改性PDCPD的拉伸强度及应变2%的定伸强度降低, 断裂伸长率增大. 当PB添加量为30%时, 其断裂伸长率可达249%, 强度为26 MPa, 观察到此时的拉伸曲线仍存在屈服情况, 即材料在拉伸过程中仍存在塑性形变, 表现为拉伸后材料无法完全回弹. 当PB添加量为35%及以上时, 材料的塑性形变消失, 表现出弹性行为, 加入35%的PB后, 材料的拉伸强度为12 MPa, 断裂伸长率达296%. PB添加量持续增加, 材料断裂伸长率增大, 拉伸强度降低, 主要由材料中刚性环状结构占比减少、体系交联度降低及PB的增塑作用协同作用所致. 由表1可以发现, 本文制备的PB改性PDCPD弹性体具有与文献报道中改性PDCPD弹性体相当的拉伸强度.

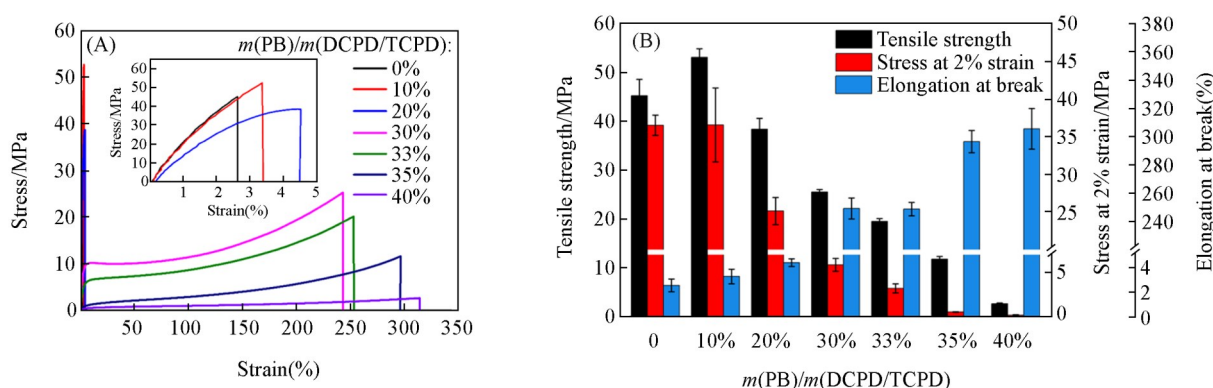


Fig. 4 Stress-strain curves(A), tensile strength, stress at 2% strain and elongation at break(B) of materials
Inset of (A): enlarged view in the strain range of 0—5%.

Table 1 Comparison of tensile properties achieved in this work with those reported in previous studies

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break (%)	Ref.
P(DCPD-co-TCPD)/PB	12	296	This work
DCPD and norbornene-terminated polyether copolymer	11	302	[16]
DCPD and 1,5-cyclooctadiene copolymer	13	446	[17]
DCPD and caryophyllene copolymer	0.8	491	[18]

为进一步判断PB在DCPD/TCPD共聚物中的存在形式, 对材料的淬断断面及拉伸断面进行SEM表征(图5). 由淬断断面照片[图5(A₁)~(D₁)]可以看出, PB添加量为0~40%时, 材料的断面均十分光滑, 无显著颗粒物析出, 未观察到PB相与P(DCPD-co-TCPD)相存在宏观相分离. 由于低分子量PB相与P(DCPD-co-TCPD)相的良好相容性, PB添加量达40%时, 体系仍未出现宏观相分离, 并促使改性材料表现出弹性行为. 需要说明的是, 淬断断面SEM图像中, 当PB添加量为20%, 30%与40%时, 尽管在使用液氮冷冻的情况下, 材料仍存在部分韧性断裂, 导致图像中出现台阶, 而非平整平面, 但这并不影响对材料相分离情况的观察.

由图5(A₂)~(D₂)可以看出, 未加入PB及加入20%PB的材料在拉伸断裂前后均未出现相分离, 而当PB添加量为30%及以上时, 材料在拉伸断裂后出现了显著的相分离, 并有微球状颗粒物析出. 未加入PB时, 材料断裂后断面呈鱼鳞状[图5(A₂)和(A₃)]; 加入20%PB后, 材料交联度的降低及PB的增塑作用使分子链具有更强的运动能力, 导致其韧性提升, 从而观察到其拉伸断面出现形变量更大的塑性形变[图5(B₂)和(B₃)], 此时PB在拉伸断裂前后均相容于DCPD/TCPD共聚物交联网络中. 随着PB添加量的进一步增加, DCPD/TCPD共聚物交联度降低, 链段具有更强的运动能力, 因此, 材料在拉伸过程中, 更自由活跃的分子链运动和更高的PB含量共同导致共混于DCPD/TCPD共聚物交联网络中的PB分子因受过度挤压而发生团聚, 从而出现相分离[图5(C₂), (D₂), (C₃) and (D₃)]. 并且, 在材料回弹后, 发生团聚的PB无法通过分子链运动重新复溶于DCPD/TCPD共聚物网络中, 因此, 在材料的拉伸断面中, 观察到显著的拉伸后相分离. 该现象也证明, PB在体系中以物理共混形式存在.

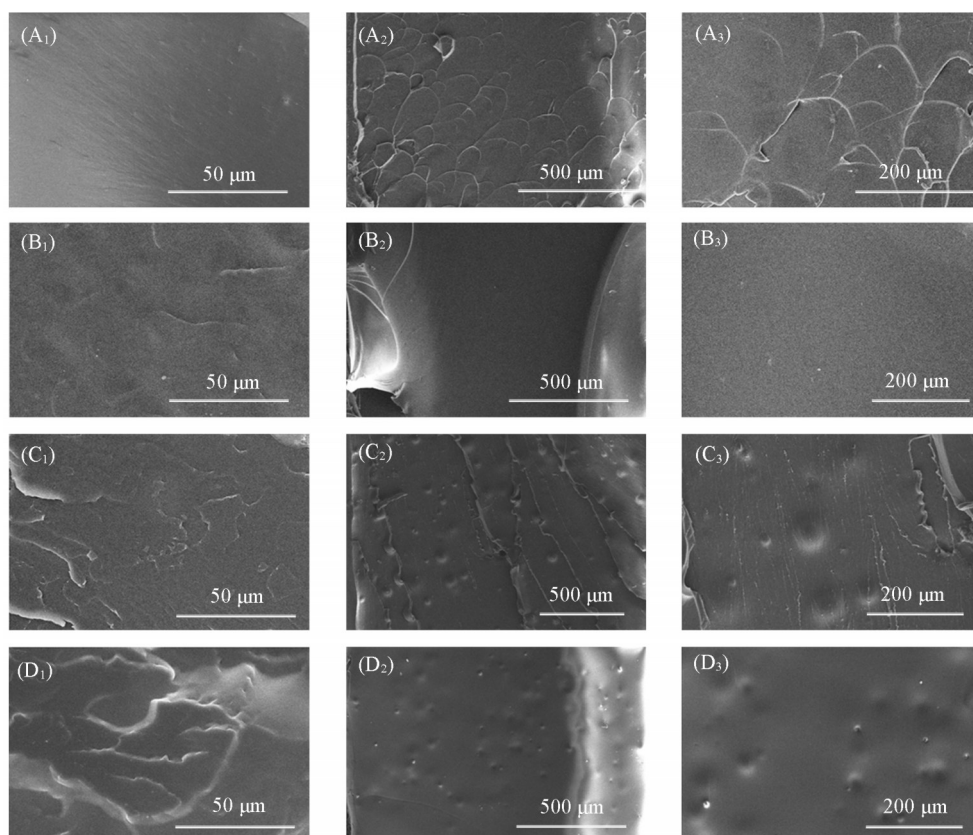


Fig. 5 SEM images of the fracture surfaces obtained by liquid-nitrogen quenching(A₁—D₁) and tensile fracture surfaces(A₂—D₂, A₃—D₃) of modified PDCPD

$m(\text{PB})/m(\text{DCPD}/\text{TCPD})$: (A₁, A₂, A₃) 0%; (B₁, B₂, B₃) 20%; (C₁, C₂, C₃) 30%; (D₁, D₂, D₃) 40%.

2.4 改性PDCPD的热学性能和耐水性

材料的动态热机械性能测试结果见图6(A)。随着PB加入量的增加,材料中刚性环状结构占比减少、交联度降低及PB的增塑作用共同导致体系中链段的运动能力增强,从而使材料的 T_g 逐渐降低。当

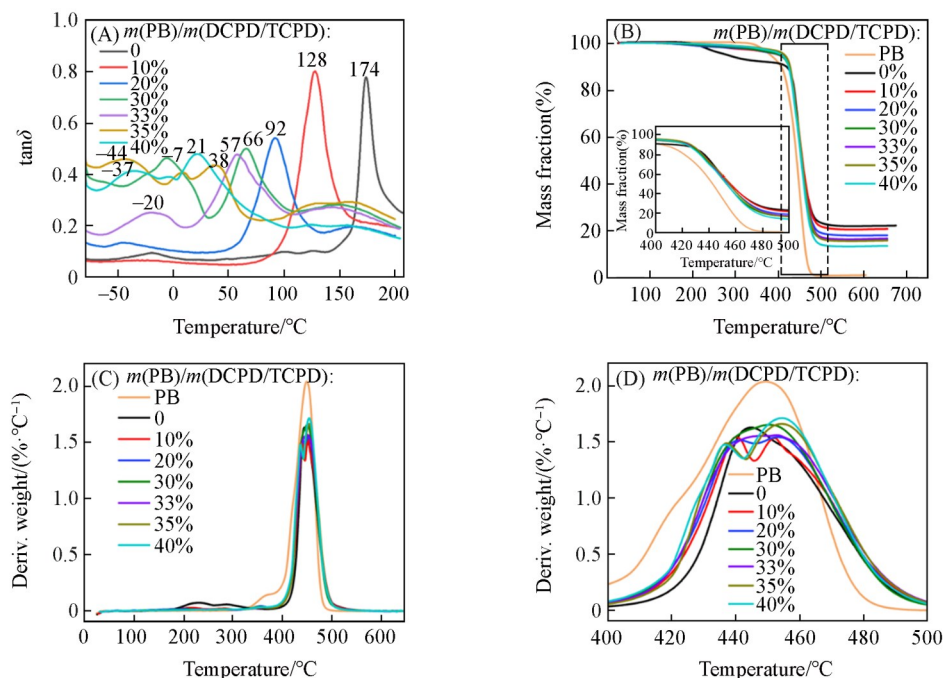


Fig. 5 T_g (A), TGA(B) and DTG(C, D) curves of PB-modified PDCPD with different PB contents

Inset of (B): enlarged view in the temperature range of 400—500 °C.

PB添加量达30%及以上时,材料出现2个 T_g 峰,较高的 T_g 归属于DCPD/TCPD共聚物网络,而较低的是PB分子链段运动的 T_g . PB的加入使材料的 T_g 向低温方向移动,有效提升了其在室温条件下的弹性恢复能力.

材料的热重分析结果[图6(B)]表明,随着PB添加量的增加,材料的热失重曲线向低温方向发生微小偏移.未添加PB时,材料失重50%时的热分解温度($T_{d,50}$, °C)为456.4 °C;加入40% PB后,材料的 $T_{d,50}$ 为453.7 °C,未显著降低.残碳量则由未加入PB时的22.3%降低至加入40% PB后的13.7%,主要由PB在高于500 °C的温度下几乎完全分解所致.PB共混改性后,在材料的DTG曲线[图6(C)和(D)]上观察到两个明显的峰值,较低温度处的峰与PB的热降解有关,而较高温度处的峰则代表DCPD/TCPD共聚物的热降解.材料的DTG曲线显示出两个峰值同样证明PB在PDCPD中以物理共混形式存在.综上所述,由于PB自身分解温度与DCPD/TCPD共聚物的分解温度接近,因此PB的共混改性并未显著降低材料的 T_d ,但其残碳量有所降低.

对改性PDCPD的耐水性进行分析.由材料的吸水率测试结果(图7)可以看出,材料在60 °C去离子水中浸泡48 h后,当PB添加量高于33%时,改性PDCPD的吸水率有所增加,且随着PB添加量的继续增加,吸水率逐步增大.当PB添加量较多时,对改性PDCPD的耐水性产生不利影响,但其最大吸水率仍低于0.9%,主要由PDCPD与PB的非极性特性所致.

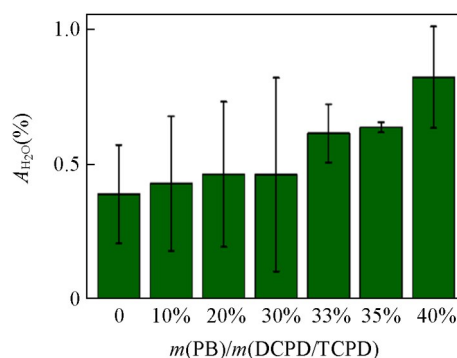


Fig. 7 Water absorption rate of PB-modified PDCPD materials

3 结 论

选用与PDCPD具有良好相容性的商品化低分子量PB对PDCPD进行增韧改性,通过DCPD与TCPD共聚及共混分子量为4600的PB,并经原位聚合,制备了性能可调的改性PDCPD材料.加入PB后,体系中交联度与刚性环状结构占比减少以及PB的增塑作用,共同导致材料从刚性热固性塑料转变至柔性弹性体.得益于PB与DCPD/TCPD共聚物良好的相容性,即使在40%的PB添加量情况下,材料也未出现宏观相分离.当PB添加量达到35%及以上时,材料的塑性形变消失,表现出弹性行为.加入35%的PB时,改性PDCPD的拉伸强度为12 MPa,断裂伸长率可达296%,呈现弹性体特征.此外,PB的共混改性有效降低了材料的 T_g ,同时并未使材料的 T_d 显著降低.尽管过量PB的引入会在一定程度上削弱PDCPD材料的耐水性,但其最大吸水率仍低于0.9%.本文为低分子量聚合物共混改性以提升PDCPD韧性并制备改性PDCPD弹性体提供了有效途径.未来,可通过进一步结构设计与性能调控继续提升其性能,拓展PDCPD在柔性材料领域的应用潜力,如轮胎、防护、减震及密封材料等,充分发挥其性能与加工优势,展现出部分替代能源密集型合成橡胶的可能性.

参 考 文 献

- [1] Hu S. K., He S. Y., Wang Y. M., Wu Y. W., Shou T., Yin D. X., Mu G. Y., Zhao X. Y., Gao Y. Y., Liu J., Li F. Z., Guo M. M., Zhang L. Q., *Nano Energ.*, **2022**, *95*, 107012
- [2] Wu Y. X., Zhang S., Zhu H., *High-performance Elastomeric Materials*, Chemical Industry Press, Beijing, **2024**, 2—5(吴一弦, 张树, 朱寒. 高性能弹性体材料, 北京: 化学工业出版社, **2024**, 2—5)
- [3] Li X. F., Zou W. S., Zhao W. S., Sun Y., Tang A. Y., Zhang S. F., Niu W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(5), 4357—4364
- [4] Sun M., Zhong H. L., Qin K. P., Xu T., Yang W. G., Zhang Y., Lu L., *Materials*, **2024**, *17*(22), 5660
- [5] Robertson I. D., Yourdkhani M., Centellas P. J., Aw J. E., Ivanoff D. G., Goli E., Lloyd E. M., Dean L. M., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., White S. R., *Nature*, **2018**, *557*(7704), 223—227
- [6] Shieh P., Zhang W. X., Husted K. E. L., Kristufek S. L., Xiong B. Y., Lundberg D. J., Lem J., Veysset D., Sun Y. C., Nelson K. A., Plata D. L., Johnson J. A., *Nature*, **2020**, *583*(7817), 542—547
- [7] Si G. F., Chen C. L., *Nat. Synth.*, **2022**, *1*, 956—966



- [8] Centellas P. J., Yourdkhani M., Vyas S., Koohbor B., Geubelle P. H., Sottos N. R., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2022**, *158*, 106931
- [9] Cheng C., Zhang C. Y., Chen Z. G., Zhou F., Zhou J. L., Sun Z. Y., Yu M. H., *Polym. Compos.*, **2023**, *44*(10), 6929—6943
- [10] Bars B., Cobert A., *SAE Int. J. Passen. Car.*, **2011**, *4*(1), 32—43
- [11] Vallons K. A. M., Drozdak R., Charret M., Lomov S. V., Verpoest L., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2015**, *78*, 191—200
- [12] Hu Y. H., Lang A. W., Li X. C., Nutt S. R., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2014**, *110*, 464—472
- [13] Kovacic S., Slugovic C., *Mater. Chem. Front.*, **2020**, *4*(8), 2235—2255
- [14] Li T., Wulff J. E., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *3*(1), 110—115
- [15] Leguizamon S. C., Monk N. T., Hochrein M. T., Zapfen E. M., Yoon A., Foster J. C., Appelhans L. N., *Macromolecules*, **2022**, *55*(18), 8273—8282
- [16] Zhao S., LI, J., An M. J., Jin P., Zhang X. M., Luo Y. J., *Polym. Adv. Technol.*, **2022**, *34*(1), 441—445
- [17] Dean L. M., Wu Q., Alshangiti O., Moore J. S., Sottos N. R., *ACS Macro Lett.*, **2020**, *9*(6), 819—824
- [18] Lv X. X., Ao Q., Jiang L., Li X. G., Tong X. L., Song Y., Tang J., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2024**, *12*(5), 2041—2048
- [19] Beuguel Q., Kirillov E., Carpentier J. F., Guillaume S. M., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, *4*(4), 2251—2255
- [20] Zhang T. T., Xu N., Yin W., Liu D. L., Liu C., Lang M. D., *Mater. Today Commun.*, **2024**, *40*, 109494
- [21] Park H. C., Kim A., Lee B. Y., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2011**, *49*(4), 938—944
- [22] Park E. S., Park J. H., Jeon J. Y., Sung J. U., Hwang W. S., Lee B. Y., *Macromol. Res.*, **2013**, *21*(1), 114—117
- [23] Yu S. T., Na S. J., Lim T. S., Lee B. Y., *Macromolecules.*, **2010**, *43*(2), 725—730
- [24] Dai L., *Synthesis of Functionalized Polybutadiene Liquid Rubbers and Their Copolymers*, Zhejiang University, Hangzhou, **2020**(戴璐. 功能化聚丁二烯液体橡胶及其嵌段共聚物的合成, 杭州: 浙江大学, **2020**)
- [25] Zhu H., Wu Y. X., Guo Q. L., Wu G. Y., *J. Beijing Univ. Chem. Technol.*, **2004**, *31*(6), 47—51(朱寒, 吴一弦, 郭青磊, 武冠英. 北京化工大学学报, **2004**, *31*(6), 47—51)

(Ed.: W, K, M)