

具有形状记忆性能的 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 氢键复合物的研究*

潘毅^{1,2} 李宗慧^{1,2} 刘拓^{1,2} 郑朝晖¹ 丁小斌^{1**} 彭宇行^{1**}

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041) (² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 选择低分子量端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH)与聚(甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸 β -羟乙酯)P(MMA-co-HEA)共聚物原位复合形成氢键复合物,该复合物表现出良好的形状记忆效应.通过FTIR,SEM对材料的结构和形貌进行表征,DMA表征材料的动态力学行为,并通过弯曲实验对材料的形状记忆性能进行了表征及比较.FTIR分析证明PDMS-OH与P(MMA-co-HEA)共聚物形成氢键缔合作用;SEM分析显示,随着PDMS-OH含量的升高,氢键复合物由“海-岛”相分离结构向反转相分离结构转变;DMA分析结果表明,氢键的引入有利于复合物获得更高的模量比;形状记忆性能测试结果显示该氢键复合物具有良好的形状记忆性能,形状记忆固定率超过98%、形变恢复率超过99%,并且与聚(甲基丙烯酸甲酯-co-丙烯酸乙酯)/PDMS-OH(P(MMA-co-EA)/PDMS-OH)复合物相比,氢键复合物显示出更快的形变回复速率.

关键词 聚二甲基硅氧烷,复合物,氢键,动态力学行为,形状记忆

形状记忆高分子材料作为一种智能材料,能够感知环境变化的刺激(如温度、pH、光、电、磁等)并响应这种变化,对其状态参数(如形状、位置、应变等)进行调整,从而回复到预先设定状态的材料^[1].自80年代以来引起了人们极大的兴趣,并得到了迅速的发展,是高分子材料研究、开发和应用的一个新热点,其在纺织、医疗、仿生工程、电子以及航空航天等领域具有非常广阔的应用前景.根据其响应方式的不同,形状记忆高分子材料可以分为热致型^[2]、光致型^[3]、电驱动型^[4]和磁致型^[5]等,其中人们对热致型的研究最为广泛和深入^[6-8].

目前,为了拓宽形状记忆高分子材料的应用领域,具有新结构、新功能的形状记忆材料不断被发现和研究,并推动了形状记忆高分子材料研究体系的进一步发展.如AB网络结构的高分子材料展现出三形状记忆功能^[9],本研究组发现了基于PEG氢键作用的形状记忆复合物^[10,11].然而在先前的工作中我们也发现,PEG类氢键复合物具有极强的亲水性,一方面影响该类材料记忆性能的稳定性,另一方面也限制了材料的进一步

应用.因此我们期望有一种疏水性更强的柔性大分子替代PEG来制备形状记忆材料.

聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种超疏水性聚合物,键长长、键角大、Si—O键的旋转能垒低,是最柔顺的分子链之一,被广泛用于作为弹性体材料^[12].并由于具有良好的热稳定性和氧化稳定性、耐低温性、耐紫外辐射性、气体渗透性和生物相容性,被广泛应用于聚氨酯^[13]、丙烯酸树脂^[14]等的改性.基于PDMS超柔顺特性,设计合适的结构使其作为可逆相,并引入固定相,将可能使材料具备形状记忆效应.

基于本研究组的工作基础,我们设计合成了一种基于端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH)的新型形状记忆氢键复合物材料.以氢键作用、硬段聚集相以及分子缠绕作为复合物的物理交联点(固定相),起到保持材料永久形变的作用;具有低玻璃化转变温度的柔性分子链、以及柔性分子链段复合相作为材料形变可逆的分子开关,实现材料形变的可逆回复.

本文主要报道了PDMS氢键复合物的合成及形状记忆性能,对材料的结构、形貌以及动态力学

* 2011-04-12 收稿,2011-06-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874103)资助;** 通讯联系人,E-mail:xbding@cioc.ac.cn;

yxpeng@cdb.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11093

行为进行了表征,并对其形状记忆性能进行了探讨.

1 实验部分

1.1 实验原材料

甲基丙烯酸甲酯(MMA, A. R.), 上海试剂厂, 用 5% NaOH 溶液碱洗, 减压蒸馏后使用. 丙烯酸乙酯(EA, A. R.), 上海试剂厂, 经减压蒸馏后使用. 丙烯酸 β -羟乙酯(HEA, 97%), Alfa Aesar 公司, 直接使用. 端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS-OH), 晨光化工研究院, 重均分子量 1200, 直接使用. 偶氮二异丁腈(AIBN), 上海试剂厂, 用乙醇重结晶二次, 真空干燥备用.

1.2 复合物的制备

将 MMA、PDMS-OH、HEA 和引发剂 AIBN 按表 1 比例充分混合, 按普通的自由基聚合方法合成 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 原位复合物. 混合液通氮气 5 min, 然后将混合液注入由硅橡胶密封的玻璃板中(玻璃板经疏水处理), 在 60℃ 下反应 24 h, 产物于室温下真空干燥 3 天备用. 将 MMA、EA、PDMS-OH 按质量百分比 7:1:2 的比例和单体总质量 0.5% 的引发剂 AIBN 充分混合, 按普通自由基聚合方法合成 P(MMA-co-EA)/PDMS-OH 原位复合物对照样品 C.

Table 1 Sample identification and compositions of PDMS-OH complexes

Notation	$w(\text{MMA}):$ $w(\text{HEA})$	PDMS-OH (wt%)	Initiator(wt% AIBN of the monomer total weight)
A (content of PDMS-OH) series			
A0	3:1	0	0.5
A1	5:3	10	0.5
A2	5:3	20	0.5
A3	5:3	30	0.5
B (proportion of MMA and HEA) series			
B1	7:1	20	0.5
B2	3:1	20	0.5
B3(A2)	5:3	20	0.5

1.3 测试与表征

用 Nicolet MX-1 型红外光谱仪对材料的结构进行表征, 样品制备采用 KBr 压片法. 形貌通过样品液氮脆断后, 真空喷金, 扫描电子显微镜 AMRAY-1000 观察. 动态力学性能采用 TA Q800 DMA, 应用拉伸模式, 测试频率为 1 Hz, 升温速率为 3 K/min. 弯曲实验测试形状记忆性能^[15], 方法

是把直板状样品(样品尺寸为 40 mm × 4 mm × 1 mm)加热到形状记忆转变温度以上, 在外力作用下, 对折样品, 在保持外力作用下, 快速冷却样品至室温; 外力去除后, 记录其变形角度 θ_{f} , 然后, 以 3 K/min 的升温速率, 重新升温至形状记忆高分子热转变温度以上, 同时记录其角度随时间的变化, 稳定时改变角 θ_{r} 被记录. 形状记忆固定率(R_{f})与回复率(R_{r})被定义为:

$$R_{\text{f}} = (180 - \theta_{\text{f}}) / 180$$

$$R_{\text{r}} = \theta_{\text{r}} / (180 - \theta_{\text{f}})$$

2 结果与讨论

2.1 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 原位复合物的合成及红外分析

为了获得良好的相容性, 我们选用低分子量(分子量为 1200)的 PDMS-OH 作为有机硅复合分子, PMMA 作为硬段提供材料合适的硬度, PHEA 提供氢键缔合的羟基官能团和调节材料合适的玻璃化温度. 采用 FTIR 对 PDMS-OH、P(MMA-co-HEA)共聚物和 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物进行表征, 结果见图 1.

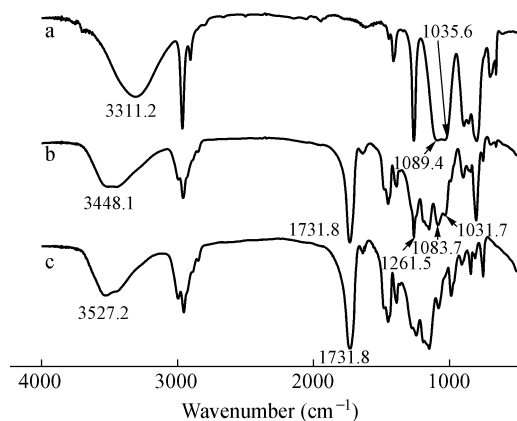


Fig. 1 FTIR spectra of (a) PDMS-OH, (b) P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH and (c) P(MMA-co-HEA)

从图中可以看出, P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物(b)在 1083.7 和 1031.7 cm^{-1} 出现了 Si—O—Si 的伸展振动峰, 1261.5 出现了硅甲基(Si—(CH₃)₂)的对称变形振动吸收峰, 说明 PDMS-OH 与 P(MMA-co-HEA)共聚物形成了复合. 同时, 对比图 1(b)和(c), 我们看到 OH 基的伸展振动峰由(c)的 3527.2 cm^{-1} 移向了(b)的 3448.1 cm^{-1} , 波数向低频方向移动; 另外比较(a)和(b), Si—O—Si 的伸展振动峰由(a)的 1089.4、1035.6 cm^{-1} 移向了(b)的 1083.7 和 1031.7

cm^{-1} , 波数也向低频方向移动. 说明 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物中 P(MMA-co-HEA) 共聚物与 PDMS-OH 形成了氢键缔合.

2.2 形貌分析

扫描电镜(SEM)是直观的观察相分离的重要手段^[16]. 由于 PDMS-OH 的表面张力小、极性低、溶解度参数小, 与 PMMA、PHEA 的溶解度参数都有较大的差距, 因此 PDMS-OH 和 PMMA 以及 PHEA 的相容性均较差. 图 2 是 A 系列样品、B1 和对照样 C 的脆断面扫描电镜照片. SEM 图显示, 不含 PDMS-OH 的 P(MMA-co-HEA) 共聚物 A0 其脆断面平整, 说明材料组分相容性好. 而从 PDMS-OH 质量百分含量为 10%、20% 和 30% 的 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 原位复合物 A1、A2、

A3 的断面扫描电镜照片中看到, 对于样品 A1、A2, PDMS-OH 形成球形富集区, 形成了以 P(MMA-co-HEA) 富集相为“海”, PDMS-OH 富集区为“岛”的“海-岛”相分离结构. 随着复合物中 PDMS-OH 含量的进一步增加, 由于 PDMS-OH 极低的玻璃化温度、与 P(MMA-co-HEA) 共聚物较大的模量差异, 体系形成了以 PDMS-OH 为连续相、P(MMA-co-HEA) 共聚物为球形聚集的相反转结构. 另外, 从样品 B1、样品 C 的 SEM 图对比中, 可以明显看到 PDMS-OH 在 P(MMA-co-HEA) 富集相中形成了更小尺度的复合, 而在 C 中的 P(MMA-co-EA) 共聚物相中, 却未看到类似的复合相, 说明氢键促进了 PDMS-OH 与 P(MMA-co-HEA) 共聚物更小尺度的复合.

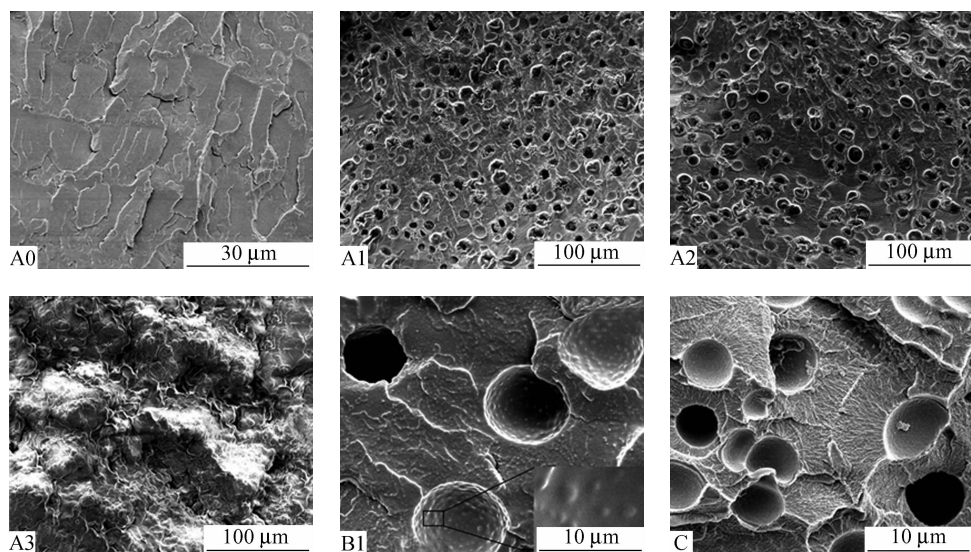


Fig. 2 SEM macrographs of complexes series A, B1 and C

2.3 动态力学分析

2.3.1 功能单体 HEA 对复合材料动态力学性能的影响

高分子的形状记忆性能与其黏弹性密切相关, 一个理想的形状记忆高分子, 其在热转变温度以下应能很好的固定形状, 而在转变温度以上应是理想的弹性体. 动态力学测试是表征材料粘弹性的方法, 同时也是获得材料模量比数据的重要手段. 具有高的模量比 (E_g/E_r), 材料在高温 ($T > T_g$) 时变形更为容易, 而在低温 ($T < T_g$) 时可以更好的防止变形, 有利于材料获得更好的形状记忆性能^[17]. 因此, 对复合物的动态力学分析是本文的一个重要部分.

图 3 是 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物

B1 与对照样品 P(MMA-co-EA)/PDMS-OH 复合物 C 的储能模量 (E') 和损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度变化曲线. 图中显示, 复合物 B1 具有更高的玻璃态储能模量, 这时由于 B1 复合物存在氢键缔合的缘故. 同时也可以看到相比于对照样品 C, B1 在玻璃化转变区域模量更急剧的下降, 这有利于其实现形状记忆功能. 损耗因子是表征高分子材料内耗大小的一个重要的物理量, 它反映材料的阻尼性能, 同时还可以确定材料的玻璃化转变温度. 从损耗因子随温度变化曲线上我们可以得到复合物 B1 与对照样品 C 的玻璃化温度分别为 85.9℃ 和 76.7℃, 氢键复合物 B1 的玻璃化温度明显比 C1 的玻璃化温度高. 分别取玻璃化温度上下 20℃ 的储能模量, 计算出复合物 B1 与复合

物 C 的模量比 $(E'_{T_g-20^\circ\text{C}}/E'_{T_g+20^\circ\text{C}})^{[10]}$ 分别为 464 和 300, 氢键复合物明显具有更高的模量比.

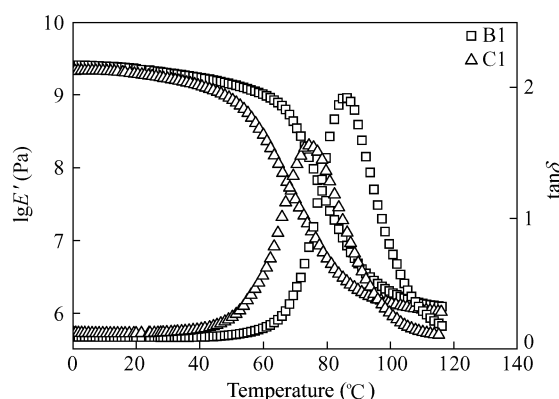


Fig. 3 Dynamic mechanical analysis of the complexes with different compositions

2.3.2 不同 PDMS-OH 含量的 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物的动态力学分析

图 4(a) 是不同 PDMS-OH 含量的 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物的储能模量随温度变化曲线. 图中显示, 氢键复合物 B2 的玻璃态储能模量比 P(MMA-co-HEA) 共聚物 A0 的储能模量大幅度降低, 这源于 PDMS-OH 极低的玻璃化转变温度和良好的分子柔顺性. 但同时也观察到, A1、A2、A3 随着 PDMS-OH 含量的增加, 复合物的玻璃态储能模量并没有显著降低, 这和共聚物中柔性的 PHEA 组分含量较高有关.

图 4(b) 是不同 PDMS-OH 含量复合物的损耗因子随温度变化曲线. 对 A0、B2, 随着 PDMS-OH 的加入, 材料的 T_g 向低温方向移动, 对应的 $\tan\delta$ 的峰值变大, 说明在玻璃化转变区域加入 PDMS-OH 的复合材料具有更好的阻尼性能. 而对于 A1、A2、A3, 随着 PDMS-OH 含量的增加, T_g 对应的 $\tan\delta$ 的峰值先增加 (A1, A2), 说明 PDMS-OH 的加入使材料的黏性增加; 后又降低 (A3), 这可能是由于 A3 中 PDMS-OH 含量过高, 产生反转相分离结构的缘故.

通过计算, 我们获得了不同 PDMS-OH 含量的高分子材料的模量比 (图 5). 随着 PDMS-OH 的加入, MMA、HEA 共聚单体质量比为 3:1 的高分子材料的模量比提高 (A0, B2), MMA、HEA 共聚单体质量比为 5:3 的复合材料的模量比先增加 (A1, A2), 这和 A0 和 B2 的模量比趋势是一致的, 而后 A3 的模量比反而下降甚至比 A1 更低, 我们认为过量柔性组分的引入以及严重的相分离

是 A3 获得较低模量比的主要原因.

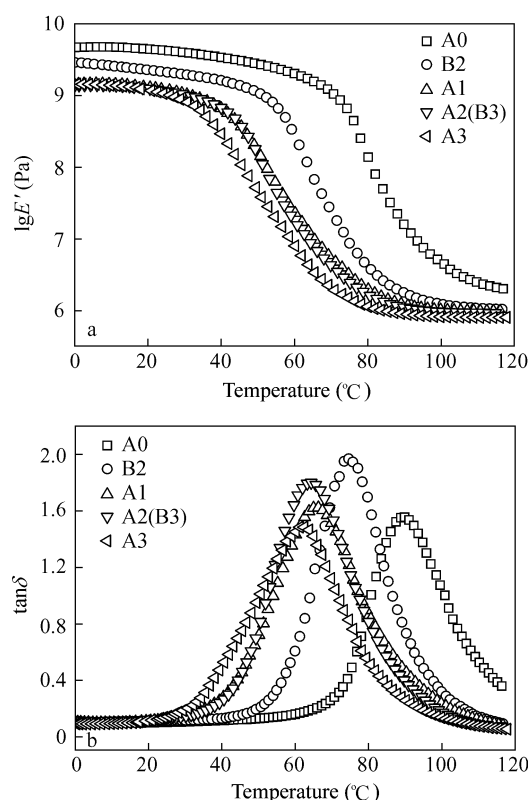


Fig. 4 Dynamic mechanical analysis of the complexes with different contents of PDMS-OH: (a) temperature dependence of storage modulus E' and (b) temperature dependence of $\tan\delta$

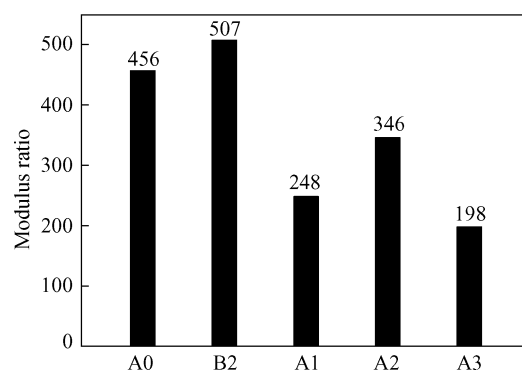


Fig. 5 Storage modulus ratio of complexes with different content of PDMS-OH

2.3.3 单体比例对复合物的动态力学性能的影响

图 6(a) 和 6(b) 分别是 B 系列复合物的储能模量和损耗因子随温度变化曲线. 随着聚合单体 HEA 含量的增加, 高分子材料的玻璃化转变温度明显降低, 同时玻璃态储能模量呈下降趋势. 在 0 ~ 20°C 范围时, B2 的储能模量甚至比 B1 更高, 这

可能是 B2 中更多氢键缔合的原因;B3 中 HEA 的含量最高,但由于 MMA 单体含量的减少以及柔性组分含量的增加,材料的玻璃态模量大大降低. 计算结果显示,B2 的模量比为 507,B1 的模量比为 464,而 B3 的模量比最低为 346.

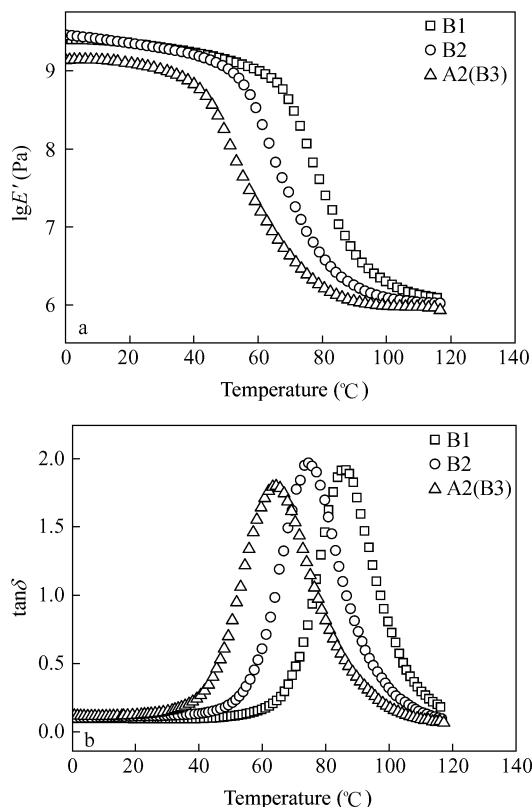


Fig. 6 Temperature dependence of storage modulus (a) and $\tan \delta$ (b) for complexes series B

2.4 形状记忆性能的研究

高分子材料的形状记忆性能并不是某种材料的特殊性能,而是材料的分子结构及形态共同作用的结果,并且要实现高分子材料的形状记忆功能,需要对材料进行合适的程序处理,及材料的暂时形状的变形与固定. 从分子结构的角度看,形状记忆高分子是具有适当的环境刺激响应开关的弹性聚合物网络. 聚合物网络由分子开关和网络交联点组成. 这种网络交联点既可以是化学交联点也可以是物理交联点,并决定了材料永久形态的保持. 物理交联可以从聚合物两个分离的相态中获得,比如对嵌段共聚物,具有最高热转变温度 (T_{perm}) 的区域(硬段相)扮演物理交联点的作用,而次低热转变温度 (T_{trans}) 的区域(软段相)作为材料形状记忆的分子开关. 在高于 T_{trans} 时,高分子材料的开关区域是柔顺的,因此表现出熵弹性行

为,及在外力作用下使材料变形,当外力去除后材料又会恢复到其最初形状^[18]. 对于 PDMS-OH 的共混复合物,氢键作用、PMMA 硬段聚集相以及分子缠绕作为复合物的物理交联点,起到保持材料永久形状的作用;具有较低热转变温度的分子链段、链段复合相作为材料形变可逆的分子开关,实现材料形变的可逆回复.

弯曲实验被用来表征材料的形状记忆功能. 为了研究复合材料结构与形状记忆性能关系,首先考察了不同 PDMS-OH 含量复合物的形状记忆性能. 将 B 系列复合物样品升温到 100°C,对折,然后在保持作用应力下室温下自然冷却固定. 样品放置 1 周后,B1 的固定率超过 99.5%,B2 的固定率为 99%,B3 的固定率仅为 98%. B3 由于聚合单体 MMA 含量的减少,材料中起固定作用的 PMMA 硬段聚集相相应减少,导致其形变固定能力下降.

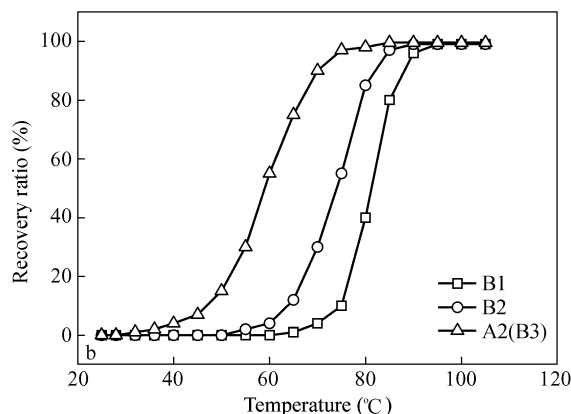
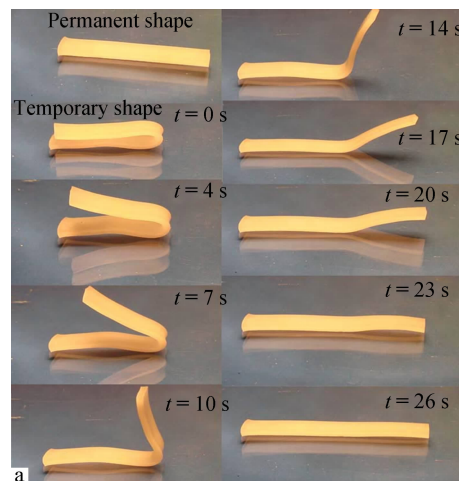


Fig. 7 Shape memory behaviors of complexes with different content of PDMS-OH: (a) series of photographs of B2 as a representation showing the macroscopic shape memory effect and (b) relationship between recovery ratio and temperature of complexes series B

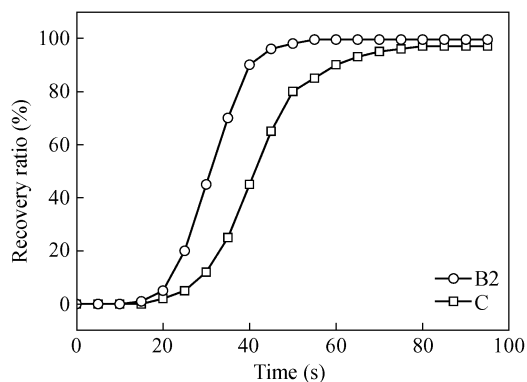


Fig. 8 Relationship between recovery ratio and time of B2 and C at 100°C

为了形象的描述复合物的形状记忆回复行为,采用数码摄像的方法记录了 PDMS-OH 氢键复合物的形状记忆恢复照片. 图 7(a) 是 B2 样品在 110°C 的红外灯烘箱中的形状记忆回复系列照片. 复合物 B2 在 26 s 内从暂时的形变状态完全回复到初始形状, 形状恢复率超过了 99%, 具有优异的形状记忆恢复率以及快速的形状记忆恢复速率. 图 7(b) 是不同单体比例复合物的形状记忆恢复率随温度变化曲线. 从图中可以看出, B 系列复合物均具有良好的形状记忆恢复率, 恢复率均超过了 99%, 没有显示出形状记忆恢复率上的较

大差异, 这要归因于它们均具有较高的模量比. 但同时我们也观察到它们的形状回复起始温度具有较大差异, 这和其结构中不同比例的软段含量密切相关, 柔性分子链含量越大, T_g 越低, 其分子链段运动的起始温度也就越低.

接着对不同结构复合物的形状记忆性能进行了比较, 选取具有相近玻璃化转变温度的 B2 和对照样品 C 作为研究对象, B2 和 C 的玻璃化转变温度分别为 75°C 和 76.7°C. 在 100°C 时的形状记忆恢复率随时间变化曲线如图 8 所示. 可以看到, 在同一回复温度下, 氢键复合物 B2 显示出更快的形状记忆恢复速率.

3 结论

我们通过引入柔性组分和氢键缔合作用的方法制备了一种新型的 PDMS 形状记忆高分子复合物. 柔性分子链以及氢键作用的引入使 P(MMA-co-HEA)/PDMS-OH 复合物获得了高的模量比, 致使复合物获得良好的形状记忆效应及快速的形状记忆回复速率. 本文的研究有望为新型结构形状记忆高分子材料的设计制备提供一种新的思路, 并有望拓宽形状记忆高分子材料的应用领域.

REFERENCES

- 1 Zhu Guangming (朱光明). Shape Memory Polymer and Application (形状记忆聚合物及其应用). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002. 1 ~ 19
- 2 Zhu Guangming (朱光明), Liang Guozheng (梁国正), Fei Jingyin (费敬银), Ma Xiaoyan (马晓燕), Zhang Longbin (张龙彬). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (2): 275 ~ 280
- 3 Lendlein A, Jiang H Y, Junger O, Langer R. Nature, 2005, 43: 879 ~ 882
- 4 Xiao Y, Zhou S B, Wang L, Gong T. ACS Appl Mater Interfaces, 2010, 2(12): 3506 ~ 3514
- 5 Koerner H, Price G, Pearce N A, Alexander M, Vaia R A. Nature Materials, 2004, 3: 115 ~ 120
- 6 Han Chunshao (韩春韶), Fu Yaqin (傅雅琴), Ni Qingqing (倪庆清). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (2): 167 ~ 172
- 7 Li Deli (李德利), Chen Wenping (陈文萍), Fan Xinghe (范星河), Chen Yanhua (成艳华), Wan Liying (万里鹰), Zhao Xiaodong (赵晓东), Xu Yiding (徐一丁), Shen Zhihao (沈志豪), Zhu Meifang (朱美芳), Zhou Qifeng (周其凤). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (10): 1012 ~ 1017
- 8 Yuan Zheng (袁征), Ji Bin (姬斌), Wu Linbo (吴林波). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (2): 153 ~ 158
- 9 Bellin I, Kelch S, Langer R, Lendlein A. PNAS, 2006, 103: 18043 ~ 18047
- 10 Cao Y P, Guan Y, Du J, Luo J, Peng Y X, Yip C W, Chan A S C. J Mater Chem, 2002, 12: 2957 ~ 2960
- 11 Liu G Q, Guan C L, Xia H S, Guo F Q, Ding X B, Peng Y X. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 1100 ~ 1104
- 12 Mark J E. Acc Chem Res, 2004, 37: 946 ~ 953
- 13 Ioan S, Grigore G, Stanciu A. European Polym J, 2002, 38(11): 2295 ~ 2303
- 14 Shinoda H, Matyjaszewski K, Okrasa L, Mierzwa M, Pakula T. Macromolecules, 2003, 36: 4772 ~ 4778
- 15 Lendlein A, Kelch S. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 2034 ~ 2057
- 16 Parashar P, Ramakrishna K, Ramaprasad A T. J Appl Polym Sci, 2011, 120: 1729 ~ 1735
- 17 Kim B K, Lee S Y, Xu M. Polymer, 1996, 37: 5781 ~ 5793
- 18 Behla M, Lendlein A. Materials Today, 2007, 10: 20 ~ 28

SHAPE MEMORY HYDROGEN-BONDED P(MMA-*co*-HEA)/ PDMS-OH COMPLEXES

PAN Yi^{1,2}, LI Zonghui^{1,2}, LIU Tuo^{1,2}, ZHENG Zhaohui¹, DING Xiaobin¹, PENG Yuxing¹

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 10039)

Abstract A new type of shape-memory poly(methyl methacrylate-*co*-2-hydroxyethyl acrylate)/hydroxyl terminated polydimethylsiloxane (P(MMA-*co*-HEA)/PDMS-OH) hydrogen-bonded complexes were obtained by the copolymerization of MMA and HEA on the presence of PDMS-OH. The chemical structures, morphologies and dynamical mechanical properties of these hydrogen-bonded complexes were determined by FTIR, SEM and DMA analysis. The results show that the content of PDMS-OH significant impacts on the morphology of P(MMA-*co*-HEA)/PDMS-OH hydrogen-bonded complexes. The morphology of hydrogen-bonded complexes transform from sea-islands structure to inversed phase structure when the weight content of PDMS-OH increases from 20% to 30%. Shape-memory effects of hydrogen-bonded complexes were studied by bending tests. The results show that P(MMA-*co*-HEA)/PDMS-OH complexes achieved excellent shape memory properties with strain fixity ratio of above 98% and strain recovery ratio of above 99%. Compared to poly(methyl methacrylate-*co*-ethyl acrylate)/PDMS-OH (P(MMA-*co*-EA)/PDMS-OH) complexes, P(MMA-*co*-HEA)/PDMS-OH hydrogen-bonded complexes exhibit higher modulus ratio owing to the hydrogen-bonding. Furthermore, the recovery speed of hydrogen-bonded complex is faster than that of the P(MMA-*co*-EA)/PDMS-OH at the same temperature conditions.

Keywords PDMS, Complex, Hydrogen bonding, Thermo-mechanical behavior, Shape-memory