




Síntesis de polímeros entrecruzados usando un nuevo monómero trifuncional Synthesis of crosslinked polymers from a new trifunctional monomer

A. M. Herrera-González ^a, N. Trejo-Carbajal ^a, M.C. Reyes-Angeles ^{a,*}

^a Laboratorio de Polímeros, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

El entrecruzamiento en polímeros mejora sus propiedades mecánicas, térmicas y químicas al incorporar monómeros multifuncionales que forman redes tridimensionales estables, rígidas y duraderas. En el presente trabajo se reporta la síntesis del monómero trifuncional N,N'-bis(isopropil-anilino)-hidroxipropilmetacrilato, NNHPMA, a base de N,N'-diglicidil-4-glicidiloxianilina (NNDG4GOA). El monómero NNHPMA se caracterizó mediante las técnicas espectroscópicas de FTIR y RMN ¹H. Debido a la presencia de tres dobles enlaces en su estructura, se empleó como agente entrecruzante de los monómeros: ácido metacrílico (AM), ácido acrílico (AA) y metilmetacrilato (MMA). La obtención de los copolímeros NNHPMA-co-AM, NNHPMA-co-AA y NNHPMA-co-MMA se llevó a cabo mediante polimerización vía radicales libres utilizando peróxido de benzoílo como iniciador. El análisis por sol-gel indica que los copolímeros presentan 78, 86 y 73 % gel, respectivamente. El monómero NNHPMA es un agente entrecruzante de los monómeros AM, AA y MMA. El monómero NNHPMA, actúa como un agente entrecruzante eficiente capaz de modificar de manera controlada las propiedades estructurales y funcionales de las redes poliméricas.

Palabras Clave: Monómero trifuncional, entrecruzamiento, polimerización.

Abstract

Crosslinking in polymers improves their mechanical, thermal, and chemical properties by incorporating multifunctional monomers that form stable, rigid, and durable three-dimensional networks. This work reports the synthesis of the trifunctional monomer N,N'-bis(isopropyl-anilino)-hydroxypropyl methacrylate (NNHPMA), based on N,N'-diglycidyl-4-glycidioxyaniline (NNDG4GOA). The NNHPMA monomer was characterized using FTIR and ¹H NMR spectroscopic techniques. Due to the presence of three double bonds in its structure, methacrylic acid (AM), acrylic acid (AA), and methyl methacrylate (MMA) were used as crosslinking agents. The copolymers NNHPMA-co-AM, NNHPMA-co-AA, and NNHPMA-co-MMA were obtained via free-radical polymerization using benzoyl peroxide as an initiator. Sol-gel analysis indicates that the copolymers exhibit 78%, 86%, and 73% gel, respectively. The NNHPMA monomer is a crosslinking agent for the AM, AA, and MMA monomers. The NNHPMA monomer acts as an efficient crosslinking agent capable of modifying the structural and functional properties of the polymer networks in a controlled manner.

Keywords: Trifunctional monomer, crosslinking, polymerization.

1. Introducción

Los monómeros que poseen en su estructura dos o más dobles enlaces terminales, capaces de polimerizar mediante el mecanismo en cadena, desempeñan un papel fundamental en la obtención de redes tridimensionales con propiedades mejoradas que los polímeros lineales (Maitra & Shukla, 2014). El diseño de nuevas redes entrecruzadas modificando el agente

entrecruzante o la concentración del mismo permite modificar las propiedades del polímero tales como mayor resistencia mecánica (Mane *et al.*, 2015), tamaño de partícula (Chen *et al.*, 2020), temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica o hinchamiento (Coreño-Alonso & Méndez-Bautista, 2010). Una alta reticulación da como resultado una red tridimensional amorfa de cadenas interconectadas que producen materiales con mayor rigidez (Fortman *et al.*, 2018), dureza (Rodin *et al.*,

*Autor para la correspondencia: mari_reyes@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: mherrera@uaeh.edu.mx (Ana María Herrera-González), nayeli_trejo@uaeh.edu.mx (Nayely Trejo-Carbajal), mari_reyes@uaeh.edu.mx (Mari Carmen Reyes-Angeles).

2021), menor solubilidad (Song *et al.*, 2021) y un punto de fusión más alto que el polímero equivalente sin reticular (Zhao *et al.*, 2014). Casi todos los polímeros entrecruzados son duros y rígidos, entre ellos se incluyen la baquelita y la melamina que son utilizados en enchufes (Nicholson, 2017), tomas de corriente (Megna *et al.*, 2012), vajillas (Lessa, 2021) y adhesivos de resina epoxi (Pérez-Mondragón *et al.*, 2021), entre otros. En años recientes, los polímeros reticulados se han utilizado ampliamente, en síntesis (Mavila *et al.*, 2016), extracción (Wang *et al.*, 2018), ingeniería de tejidos (Xue *et al.*, 2022), administración de fármacos (Ryu *et al.*, 2010) y aplicaciones biomédicas (Ward & Georgiou, 2011), ya que las propiedades de los polímeros pueden mejorarse significativamente mediante la reticulación.

Numerosos estudios reportan el entrecruzamiento de monómeros con la finalidad de evaluar la influencia de las propiedades mecánicas en resinas empleadas en prótesis dentales (Ajay *et al.*, 2019). Algunos agentes entrecruzantes comerciales como el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y el dimetacrilato de 1,4-butilenglicol (Bis-GMA) en presencia de ácido metacrílico permiten obtener resinas que presentan baja solubilidad en disolventes orgánicos y mejoran su resistencia al agrietamiento (Ceylan, *et al.*, 2023). En otros estudios, se abordan sistemas poliméricos entrecruzados utilizando poli(metil metacrilato) (PMMA) (Braido, *et al.*, 2018) y poli(ácido acrílico) (PAA) (Rahaman, *et al.*, 2021). El entrecruzamiento y las propiedades finales de estos materiales dependen de la incorporación de agentes entrecruzantes como el 1,6-hexanodiol o trimetilolpropano (Kohestanian *et al.*). Es por ello, que el estudio de agentes entrecruzantes con tres o más funcionalidades es relevante, ya que permite evaluar las propiedades mecánicas, térmicas y químicas del material con respecto al grado de entrecruzamiento.

En el presente trabajo se estudia el monómero NNHPMA como agente entrecruzante de tres monómeros comerciales MMA, AA y AM a través de la disminución de la solubilidad en comparación con polímeros lineales, porcentaje en gel del polímero reticulado y la estabilidad térmica.

2. Metodología experimental

Los disolventes y compuestos N,N'-diglicidil-4-glicidiloxianilina (NNDG4GOA), metilmetacrilato (MMA), ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (AM), trietilamina y peróxido de benzoílo (BPO) fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, (St. Louis, MI, EE. UU.). El monómero trifuncional y los polímeros fueron caracterizados por la técnica espectroscópica FTIR. Los espectros FTIR se registraron en un

espectrómetro Infrarrojo Perkin-Elmer modelo Frontier. La técnica utilizada fue de reflectancia totalmente atenuada (ATR) con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H) del monómero trifuncional se obtuvo en un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear BRUKER Advance III HD 400 a 400 MHz, utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) se dan en ppm. La multiplicidad de las señales en el espectro de RMN ^1H , se abrevian como s: señal simple y m: señal múltiple. El análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros se realizó utilizando muestras de 2 a 10 mg, utilizando un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA851e acoplado a un horno estándar y crisoles de alúmina de 60 μL con tapa. Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de N_2 con flujo de 80 mL/min. La rampa de calentamiento aplicada en los análisis fue de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en el rango de 50 y $900\text{ }^\circ\text{C}$. El tratamiento de los datos se realizó con el software Stare SW 12.10 mediante el registro del porcentaje de la pérdida en peso de la muestra con respecto a la temperatura y con ello identificar la estabilidad térmica y las etapas de la degradación de los polímeros analizados. La síntesis del monómero trifuncional N,N'-bisopropil-anilín-hidroxiopropilmetacrilato (NNHPMA) se realizó mediante una reacción de apertura de epóxido en medio básico tal como se muestra en la Figura 1.

2.1. Síntesis del monómero NNHPMA

En un matraz balón de dos bocas de 100 mL provisto de un agitador magnético se colocaron 300 mg de NNDG4GOA (1.08 mmol, 1 eq) y 80 mg de hidroquinona (10% en peso, 0.726 mmol, 0.2 eq). El sistema se colocó a temperatura de reflujo a $78\text{ }^\circ\text{C}$ y se añadieron simultáneamente 0.281 mL de ácido metacrílico (3.36 mmol, 3 eq) y 0.46 mL de trietilamina (3.33 mmol, 3 eq). La reacción se mantuvo en agitación constante durante 18 h a $78\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, el crudo de reacción fue disuelto en 25 mL acetato de etilo y se lavó en tres ocasiones con una solución de NaOH al 10%. El monómero fue recuperado de la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente. El monómero se filtró sobre sílica y se lavó con una mezcla dicloro:etanol (60:40 v/v). Se evaporó el disolvente y se obtuvo un rendimiento del 80% (0.46 g).

- RMN ^1H : (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm); 6.88 (4H, m, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 6.17 (3H, m, H^{\prime}), 5.63 (3H, m, H), 4.4-3.15 (18H, m, $\text{H}_{\text{alifáticos}}$), 1.96 (9H, s, $-\text{CH}_3$).

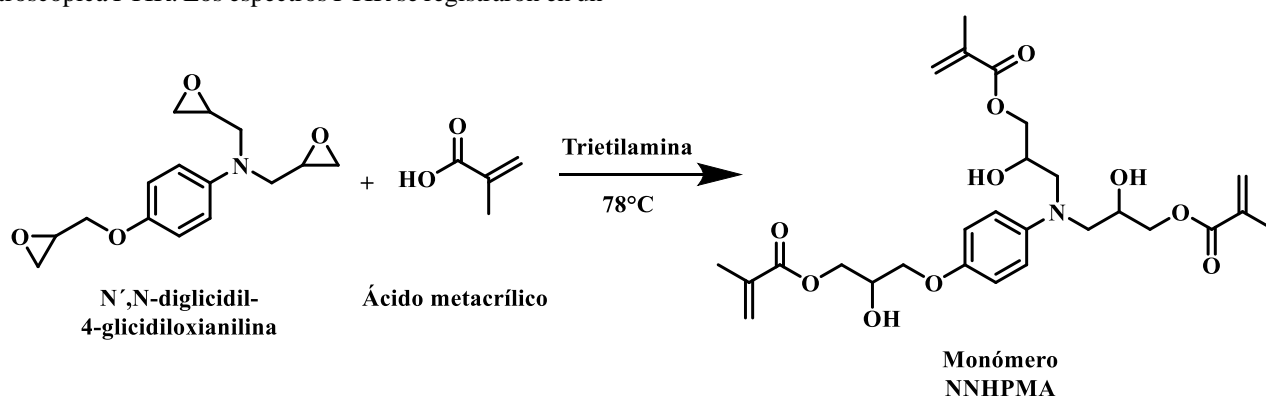


Figura 1. Síntesis del monómero NNHPMA por apertura de epóxido.

- FT-IR: (cm^{-1}); 3434 (vO-H), 2950 (vC-H), 1710 (vC=O), 1634 (vC=C), 1508 (vC=C_{ar}), 1162 (vC-O).

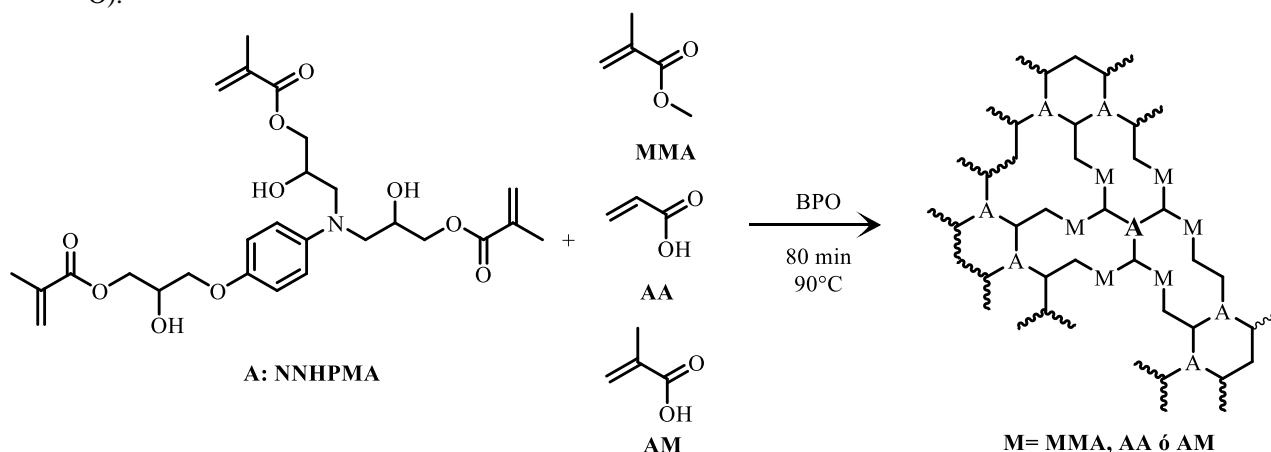


Figura 2. Reacción de entrecruzamiento del monómero NNHPMA con los monómeros AA, AM y MMA.

2.2. Síntesis de redes entrecruzadas utilizando el monómero trifuncional NNHPMA

El monómero líquido NNHPMA se entrecruzó con los monómeros comerciales MMA, AA y AM mediante una polimerización térmica, vía radicales libres utilizando BPO como iniciador, usando la técnica de polimerización en masa (Figura 2). En tres tubos de ensayo, provistos de un agitador magnético se colocaron 50 mg del monómero NNHPMA (0.093 mmol, 1 eq), 200 mg del monómero MMA (1.99 mmol, 21.4 eq) AA (2.77 mmol, 29.8 eq) ó AM (2.32 mmol, 24.9 eq) y 7.5 mg de BPO equivalente al 3% en peso (0.031 mmol, 0.033 eq). Los sistemas de reacción se burbujearon con argón por 20 minutos, los tubos se sellaron y sumergieron en un baño de glicerina a 90 °C por 80 minutos con agitación constante. Al cumplirse el tiempo de reacción, se trituraron los polímeros entrecruzados, se pesaron y se adicionó a cada tubo 10 mL de acetona. Se mantuvieron en agitación constante por 24 h para determinar el porcentaje en gel. Finalmente, se decantó el disolvente y los sólidos se secaron a temperatura ambiente durante 2 h obteniéndose los polímeros: NNHPMA-co-AM, NNHPMA-co-AA y NNHPMA-co-MMA.

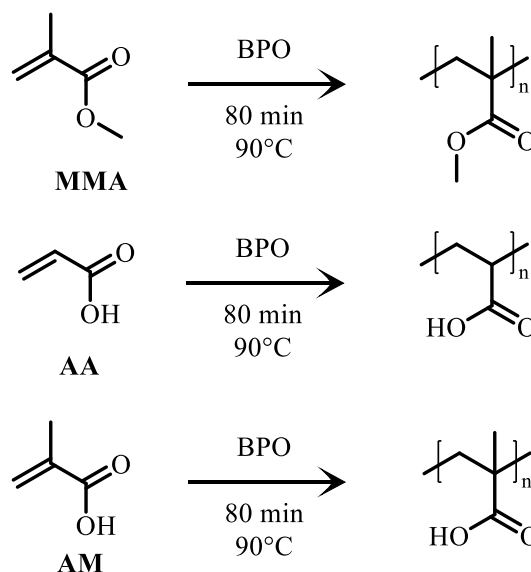


Figura 3. Síntesis de poli(metilmetacrilato), ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico.

2.3. Síntesis de homopolímeros

Con la finalidad de realizar un análisis comparativo sobre la influencia del grado de entrecruzamiento en la estabilidad térmica y la solubilidad de la estructura de los polímeros se homopolimerizaron los monómeros MMA, AA y AM, bajo las mismas condiciones de reacción de las redes entrecruzadas. La Figura 3 muestra las condiciones de reacción para la síntesis de los polímeros lineales poli (metilmetacrilato), (poliMMA) ácido poliacrílico (poliAA) y ácido polimetacrílico (poliAM).

2.4. Solubilidad y análisis sol-gel de redes entrecruzadas y polímeros lineales

Se efectuaron pruebas de solubilidad para evaluar el entrecruzamiento de los homopolímeros y copolímeros. El análisis sol-gel se realizó únicamente a las redes entrecruzadas. Se trituraron, se pesaron y colocaron en un vial con 10 mL de etanol y se dejaron en agitación constante por 24 h. Posteriormente, la parte sólida, denominada gel, se separó por decantación de la parte soluble, denominada sol. El gel se secó en una estufa de vacío por 24 h a presión reducida y se pesó.

Para calcular el porcentaje de gel de cada polímero se utilizó la ecuación 1:

$$\% \text{ gel} = \left(\frac{m_{\text{antes de la extracción}}}{m_{\text{después de la extracción}}} \right) \quad (1)$$

Finalmente, el porcentaje que no reaccionó (parte soluble en el disolvente) se determinó por diferencia de pesos. El material soluble generalmente corresponde al monómero sin reaccionar o a oligómeros de bajo peso molecular.

3. Resultados y discusión

Los resultados, serán abordados de acuerdo al orden establecido en el desarrollo experimental.

3.1. Espectro FTIR del monómero trifuncional

En la Figura 4 se presentan los espectros FTIR de la materia prima NNDG4GOA y el monómero NNHPMA. La principal evidencia de la obtención del monómero mediante la apertura del anillo epóxido es la banda correspondiente a la vibración del enlace $\nu\text{O-H}$ en 3434 y del doble enlace $\nu\text{C=C}$ del

monómero en 1634 cm^{-1} respectivamente, así como la ausencia de las bandas de absorción características del anillo epóxido en 1234 y 907 cm^{-1} . Las bandas de absorción correspondientes al modo de vibración $\nu\text{C-H}$ se observan en 2950 cm^{-1} , así como las bandas asociadas a la vibración $\nu\text{C=O}$ del grupo éster y del anillo aromático en 1710 y 1508 cm^{-1} , respectivamente.

3.2. Caracterización del monómero trifuncional mediante RMN ^1H

El espectro de RMN ^1H del monómero NNHPMA se muestra en la Figura 5. Se pueden identificar las señales correspondientes a los protones presentes en la molécula del monómero trifuncional. En un desplazamiento de 6.88 ppm se observa una señal que corresponde a los protones del anillo aromático. Las señales que dan evidencia de la obtención del monómero trifuncional se observan en 6.17 y 5.63 ppm y corresponden a los protones H' y H del grupo metacrílico. En el rango de 4.4 a 3.15 ppm se observan las señales correspondientes a los protones de los metinos y metilenos. Finalmente, en 1.96 ppm se observa una señal que integra para los nueve protones correspondientes a los metilos unidos al carbono cuaternario del grupo metacrílico.

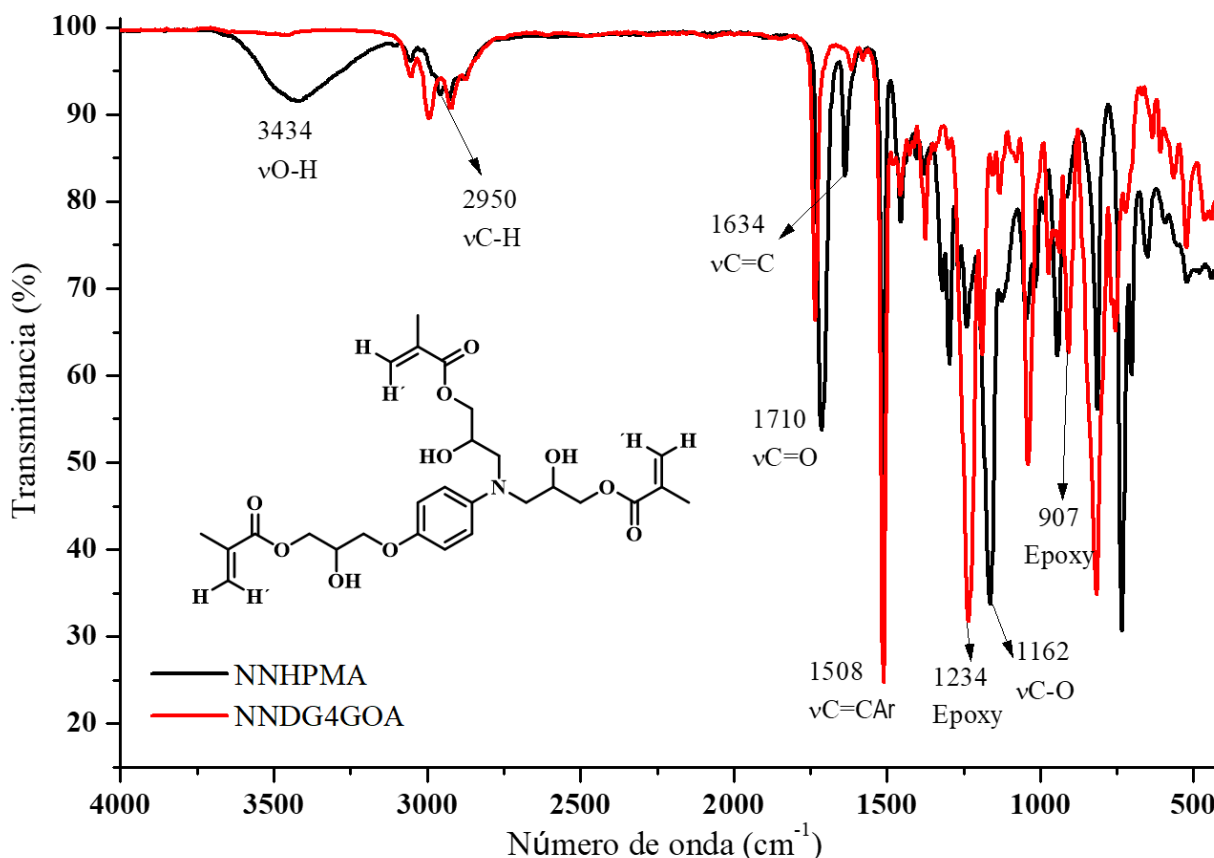


Figura 4. Espectro de FTIR de la materia prima NNDG4GOA y el monómero trifuncional NNHPMA.

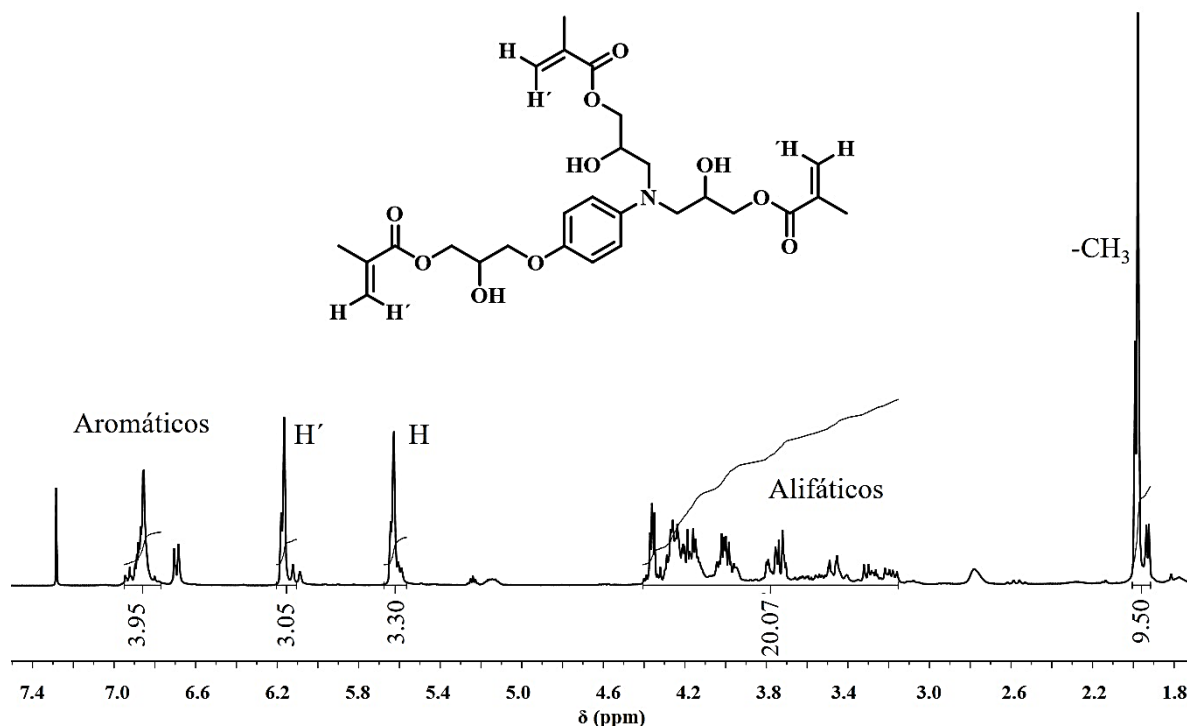


Figura 5. Espectro de RMN ^1H del monómero NNHPMA en CDCl_3 a 400 MHz.

3.3. Caracterización de las redes entrecruzadas

En la Figura 6 se presentan los espectros FTIR de los polímeros NNHPMA-*co*-MMA, NNHPMA-*co*-AA y NNHPMA-*co*-AM. La polimerización vía radicales libres de los monómeros se llevó a cabo mediante la ruptura homolítica del doble enlace C=C. Como resultado de esta ruptura, se obtiene una cadena hidrocarbonada que presenta bandas de absorción correspondientes a la vibración $\nu\text{C-H}$ en el rango de 2960 a 2950 cm^{-1} . Otra evidencia de la obtención de las redes entrecruzadas es la ausencia de la banda asociada al modo vibracional $\nu\text{C=C}$ del doble enlace metacrílico en 1634 cm^{-1} . Finalmente, se observan las bandas asociadas a la vibración $\nu\text{C=O}$ del grupo éster y $\nu\text{C=C}$ del anillo aromático en 1710 y 1508 cm^{-1} , respectivamente.

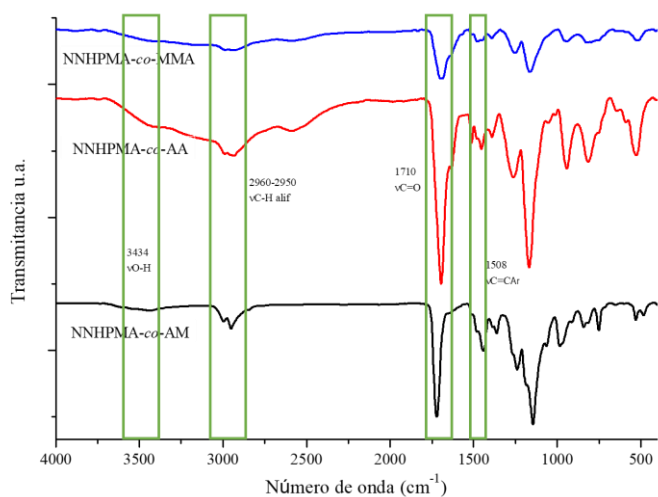
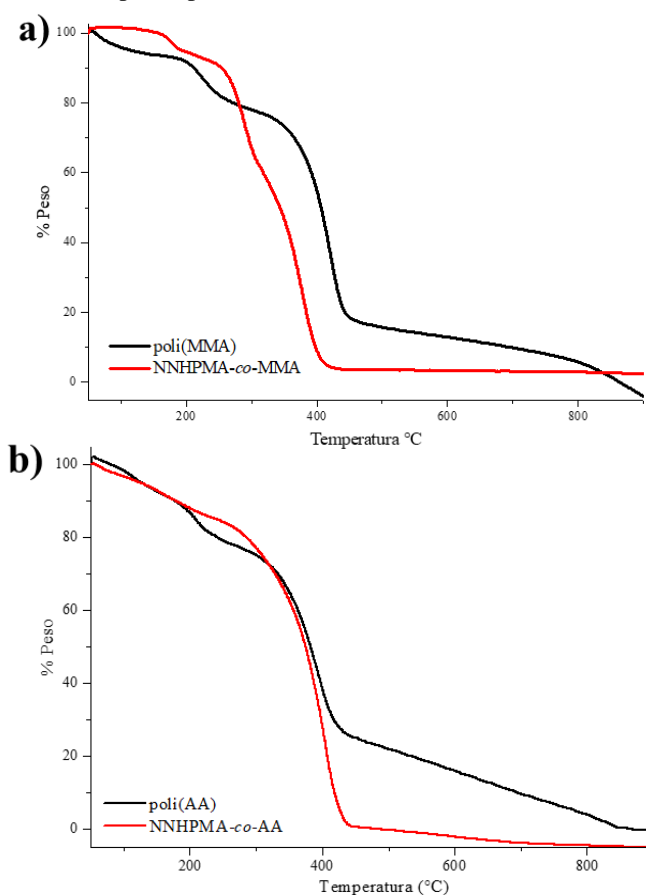


Figura 6. Espectros FTIR de las redes entrecruzadas.

La Figura 7 muestra los termogramas de los polímeros lineales y las redes entrecruzadas. En general, se observa que los polímeros lineales presentan una descomposición térmica más rápida en comparación con los polímeros entrecruzados, ya que la pérdida en peso inicia a una menor temperatura. Las redes entrecruzadas se degradan más lentamente debido a la reticulación por la presencia del monómero trifuncional.



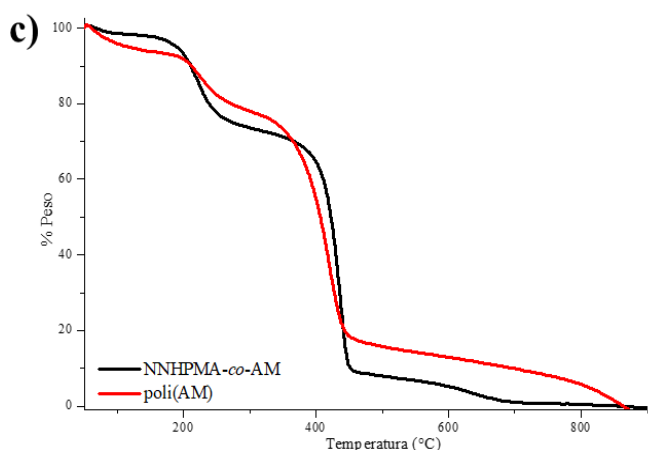


Figura 7. Termogramas Figura 7. Termograma de a) poli(MMA) vs NNHPMA-co-MMA, (b) poli(AA) vs NNHPMA-co-AA y (c) poli(AM) vs NNHPMA-co-MMA.

3.4. Sol-gel y solubilidad y % sol-gel

La Tabla 1 presenta los porcentajes de gel para los copolímeros sintetizados. El copolímero NNHPMA-co-AA registró el mayor porcentaje de gel (86%), seguido de NNHPMA-co-AM (78%) y NNHPMA-co-MMA (73%). Estos resultados indican que el grado de entrecruzamiento varía en función del comonomero empleado, siendo el AA el que favorece en mayor medida la formación de una estructura tridimensional. En comparación con otros estudios donde se reporta la obtención de polímeros entrecruzados mediante radiación γ (Pino-Ramos *et al.* 2021), el entrecruzamiento llevado a cabo mediante calentamiento y con un agente entrecruzante trifuncional permite un mayor control sobre el grado de reticulación favoreciendo la obtención de redes poliméricas homogéneas y estables.

Tabla 1. Porcentaje en gel de los polímeros entrecruzados con el NNHPMA

Polímero	% gel
NNHPMA-co-AA	86
NNHPMA-co-AM	78
NNHPMA-co-MMA	73

Los polímeros lineales mostraron solubilidad en agua, etanol, acetona, acetato de etilo y diclorometano. Como se aprecia en la Tabla 2, estos materiales fueron solubles en todos los disolventes orgánicos evaluados, por lo que no fue posible determinar el porcentaje de gel.

El entrecruzamiento ha sido ampliamente utilizado para disminuir la solubilidad de polímeros. Por lo que, las pruebas de solubilidad aplicadas a las redes obtenidas son evidencia de que se llevó a cabo la reticulación entre los monómeros comerciales y el monómero trifuncional. Esto se debe a que, desde el inicio de la polimerización, se generan seis funcionalidades reactivas capaces de favorecer el crecimiento de la cadena y la formación de una estructura tridimensional entrecruzada.

Tabla 2. Pruebas de solubilidad de polímeros lineales

Pruebas de solubilidad	Polímero		
	poliAA	poliAM	poliMMA
Etanol	Soluble	Soluble	Soluble
Acetona	Soluble	Soluble	Soluble
Diclorometano	Soluble	Soluble	Soluble
Metanol	Soluble	Soluble	Soluble
H₂O	Soluble	Soluble	Insoluble

4. Conclusión

Se obtuvo el monómero NNHPMA espectroscópicamente puro. El porcentaje en gel de los copolímeros NNHPMA-co-AM, NNHPMA-co-AA y NNHPMA-co-MMA fue de 78, 86 y 73%, respectivamente indicando que a bajas concentraciones del monómero NNHPMA se forman redes entrecruzadas. El monómero trifuncional es agente entrecruzante del AM, AA y MMA y la reactividad disminuye AA>AM>MMA. El

monómero trifuncional NNHPMA puede considerarse un buen agente entrecruzante, ya que no presenta solubilidad en los disolventes evaluados y promueve la formación de redes altamente entrecruzadas y térmicamente estables.

5. Referencias

- Ajay, R., Suma, K., & Ali, S. A. (2019). Monomer modifications of denture base acrylic resin: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 11 (Suppl 2), S112-S125. DOI: 10.4103/JPBS.JPBS_34_19.
- Baker, Chen, J., Garcia, E. S., & Zimmerman, S. C. (2020). Intramolecularly cross-linked polymers: from structure to function with applications as artificial antibodies and artificial enzymes. *Accounts of chemical research*, 53(6), 1244-1256. DOI: 10.1021/acs.accounts.0c00178.
- Braido, R. S., Borges, L. E. P., & Pinto, J. C. (2018). Chemical recycling of crosslinked poly (methyl methacrylate) and characterization of polymers produced with the recycled monomer. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 47-55. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.03.017.
- Ceylan, G., Emik, S., Yalcinyuva, T., Sunbuloglu, E., Bozdog, E., & Unalan, F. (2023). The effects of cross-linking agents on the mechanical properties of poly (methyl methacrylate) resin. *Polymers*, 15(10), 2387. DOI: 10.3390/polym15102387.
- Coreño-Alonso, J., & Méndez-Bautista, M. T. (2010). Relationship between structure and properties of polymers. *Educación química*, 21(4), 291-299.
- Fortman, D. J., Brutman, J. P., De Hoe, G. X., Snyder, R. L., Dichtel, W. R., & Hillmyer, M. A. (2018). Approaches to sustainable and continually recyclable cross-linked polymers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(9), 11145-11159. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02355.
- Kohestanian, M., Bouhendi, H., Keshavarzi, N., Mahmoudi, M., Pourjavadi, A., & Ghiass, M. (2022). Preparation of poly (acrylic acid) microgels by alcohol type cross-linkers and a comparison with other cross-linking methods. *Polymer Bulletin*, 79(9), 7775-7794. DOI: 10.1007/s00289-021-03878-5.
- Lessa, G. (2021). Materiality and perception: Plastics as precious materials. In *Provocative Plastics: Their Value in Design and*

- Material Culture (pp. 255-273). Cham: Springer International Publishing. DOI: 10.1007/978-3-030-55882-6_14.
- Maitra, J., & Shukla, V. K. (2014). Cross-linking in hydrogels-a review. *American Journal of Polymer Science*, 4(2), 25-31. DOI: 10.5923/j.ajps.20140402.01.
- Mane, S., Ponrathnam, S., & Chavan, N. (2015). Effect of chemical cross-linking on properties of polymer microbeads: A review. *Canadian Chemical Transactions*, 3(4), 473-485. DOI: 10.13179/canchemtrans.2015.03.04.0245.
- Mavila, S., Eivgi, O., Berkovich, I., & Lemcoff, N. G. (2016). Intramolecular cross-linking methodologies for the synthesis of polymer nanoparticles. *Chemical reviews*, 116(3), 878-961. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00290.
- Meghna, K. K., Banerjee, A., Biswas, S., Bhattacharya, S., Bose, S., Chattopadhyay, S., G Das, C Marick, S Saha & Viyogi, Y. P. (2012). Measurement of electrical properties of electrode materials for the bakelite Resistive Plate Chambers. *Journal of Instrumentation*, 7(10), P10003. DOI: 10.1088/1748-0221/7/10/P10003.
- Nicholson, J. (2017). *The chemistry of polymers*. Royal Society of Chemistry.
- Pérez-Mondragón, A. A., Cuevas-Suárez, C. E., García-Serrano, J., Trejo-Carbajal, N., Lobo-Guerrero, A., & Herrera-González, A. M. (2021). Adhesive Resins with High Shelf-Life Stability Based on Tetra Unsaturated Monomers with Tertiary Amines Moieties. *Polymers*, 13(12), 1944. DOI: 10.3390/polym13121944.
- Pino-Ramos, V. H., Duarte-Peña, L., & Bucio, E. (2021). Highly crosslinked agar/acrylic acid hydrogels with antimicrobial properties. *Gels*, 7(4), 183. DOI: 10.3390/gels7040183.
- Rahaman, M. S., *et.al.* (2021). Radiation crosslinked polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone/acrylic acid hydrogels: swelling, crosslinking and dye adsorption study. *Iranian Polymer Journal*, 30(10), 1101-1116. DOI: 10.1007/s13726-021-00949-2.
- Rodin, M., Li, J., & Kuckling, D. (2021). Dually cross-linked single networks: Structures and applications. *Chemical Society Reviews*, 50(14), 8147-8177. DOI: 10.1039/D0CS01585G.
- Ryu, J. H., Chacko, R. T., Jiwpanich, S., Bickerton, S., Babu, R. P., & Thayumanavan, S. (2010). Self-cross-linked polymer nanogels: a versatile nanoscopic drug delivery platform. *Journal of the American Chemical Society*, 132(48), 17227-17235. DOI: 10.1021/ja1069932.
- Song, S., Ai, J., Hu, A., Liao, G., & Wang, D. (2021). Synthesis of carboxyl-modified hyper-cross-linked polymers with conspicuous removal capability for various water-soluble contaminants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106047. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106047.
- Wang, Y., Ma, R., Xiao, R., Hao, L., Wu, Q., Wang, C., & Wang, Z. (2018). A hyper-cross linked polymer as an adsorbent for the extraction of chlorophenols. *Microchimica Acta*, 185(2), 108. DOI: 10.1007/s00604-017-2649-6.
- Ward, M. A., & Georgiou, T. K. (2011). Thermoresponsive polymers for biomedical applications. *Polymers*, 3(3), 1215-1242. DOI: 10.3390/polym3031215.
- Xue, X., Hu, Y., Wang, S., Chen, X., Jiang, Y., & Su, J. (2022). Fabrication of physical and chemical crosslinked hydrogels for bone tissue engineering. *Bioactive materials*, 12, 327-339. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.10.029.
- Zhao, X. Y., Sun, L., Wang, M. Z., Sun, Z. Y., & Xie, J. (2014). Review of crosslinked and non-crosslinked copolyesters for tissue engineering and drug delivery. *Polymer international*, 63(3), 393-401. DOI: 10.1002/pi.4658.