

동적 공유 결합 고분자 네트워크

Dynamic Covalent Polymer Networks

이주호 · 김태안 | Juho Lee · Tae Ann Kim

Soft Hybrid Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Korea
E-mail: takim717@kist.re.kr

1. 서론

전통적으로 고분자 재료는 열가소성(thermoplastic) 고분자와 열경화성(thermoset) 고분자로 구분된다. 열가소성 고분자는 유한한 분자량을 갖는 선형의 고분자 사슬로 이루어져 있으며 사슬 간 상호작용이 비공유 결합력에 의존한다. 이로 인해 온도에 따른 가역적인 흐름 특성을 나타내며 열처리에 의해 손쉬운 재활용 및 재성형이 가능하다. 반면, 열경화성 고분자는 고분자 사슬 간 비가역적 공유 결합으로 묶여진 3차원 네트워크 구조를 가지고 있어 높은 치수 안정성과 크립 저항성(creep resistance)을 가진다. 하지만 열경화성 고분자는 열에 의한 용융이 일어나지 않아 열가소성 고분자에 비해 상대적으로 다루기 힘든 재료이다. 최근 들어 고분자 네트워크 내의 비가역적 공유 결합이 동적 공유 결합(dynamic covalent bond, DCB)으로 대체되어진 ‘동적 공유 결합 고분자 네트워크(dynamic covalent polymer networks, DCPN)’라는 새로운 개념의 고분자가 등장하면서, 기존 고분자 재료 구분에 대한 경계가 모호해지고 있다.¹

DCPN은 기본적으로 전통적인 열경화성 고분자처럼 거동하지만, DCB를 활성화시킬 수 있는 조건에서는 network topology를 반복적으로 재배열할 수 있는 특징을 가진다(그림 1a). 그로 인해 열경화성 고분자와는 사뭇 다른 흐름성을 확보할 수 있고, 결합 교환 반응과 같은 미시적인 분자 단위 움직임들을 통해 전체 고분자 네트워크에 작용하는 거시적인 응력을 완화시킬 수 있다. 이처럼 열가소성/열경화성 고분자들의 특성을 모두 나타낼 수 있는 DCPN은 그 가변적인 특징을 앞세워 현재 다양한 응용 분야로의 활용 가능성을 주목받고 있다.² 하지만 DCB가 도입된 고분자가 지금과 같이 정립되기까지 많은 변화를 겪어왔다.

가장 처음 고분자 네트워크에서의 DCB가 인지된 것은 1940년대였다. Tobolsky 그룹은 상업적으로 사용되던 polysulfide 고무가 130도 이상의 온도에서 disulfide metathesis 반응을 통해 응력 완화 거동을 보인다는 것을 처음으로 관찰하였다. 이로 인해 시작된 DCB에 대한 관심은 1950년대 Grubb과 그 연구진이 실리콘 고무도 siloxane 평형에 의해 응력 완화 거동이 나타난다는 것을 확인하면서 더욱 증폭되게 되었다. 1990년대 후반, Lehn 그룹에서는 결합 교환 반응을 통해 네트워크 내 분자 구조를 바꿀 수 있는 동적 공유결합 네트워크와 초분자(supramolecular) 시스템들을 한데 묶어 “Dynamer”라는 개념을 제안했다. 이는 2010년에 들어서 Bowman과 그 동료들에 의해 covalent adaptable networks(CAN)라는 개념으로 변모하였으며, 이는 동적 공유 결합 네트워크에 대한 더욱 구체적인 특징들을 설명하였다. CAN은 결합 교환 메커니즘을 “dissociative” 방식과 “associative” 방식으로 나누어 설명한다(그림 1b). 전자는 고분자 네트워크 내에서의 DCB의 파단과

Author



이주호

2020 인하대학교 고분자공학과 (학사)
2022 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2022-현재 서울대학교 재료공학부 (박사과정)



김태안

2008 서울대학교 재료공학부 (학사)
2010 서울대학교 재료공학부 (석사)
2010-2013 한국과학기술연구원 광전하이브리드연구센터 연구원
2018 University of Illinois, Urbana-Champaign, 재료공학부 (박사)
2018-현재 한국과학기술연구원 소프트융합소재연구센터 책임연구원

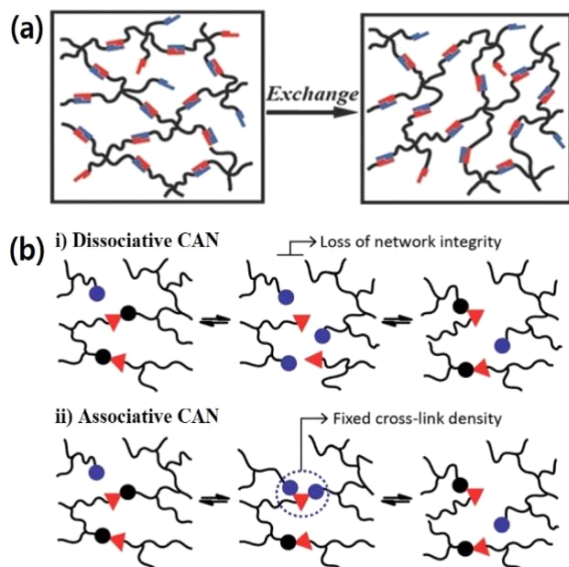


그림 1. 동적 공유 결합 고분자 네트워크. (a) 동적 공유 결합 교환 반응에 의한 network topology 재배열,² (b) 메커니즘에 따른 동적 공유 결합 교환 반응의 분류.³

연결 과정을 독립된 과정으로 분리하여 나타나는 경우이다. 이렇게 두 단계로 나뉘어진 교환 메커니즘으로 인해 동적 가교 결합이 교환될 때 열가소성 고분자와 유사하게 급격한 점도 변화가 나타난다. 반면, 후자의 경우 공유결합의 파단 및 재형성 과정이 한 단계로 이루어져, 교환 반응 활성화 시에도 일정한 가교 상태를 유지하며 전자처럼 점도가 급격하게 변화되지 않는다.³ 2012년 Liebler와 동료 연구진들에 의해 associative한 메커니즘을 따르는 DCPN은 “vitriimer”라고 명명되었으며 현재까지도 사용되고 있다.

DCPN의 구조가 어떠한 종류의 네트워크로 이루어져 있더라도, 그 핵심은 DCB 교환 반응의 활성화에 있다고 볼 수 있다. 따라서 본 원고에서는, 대표적인 몇 가지 DCB 교환 반응들에 대해 나열하고, 해당 결합의 형성 과정 및 교환 반응 활성화 조건에 대해 정리해 보고자 한다. 또한, 현재 연구 분야에서 동적 공유 결합이 도입된 고분자 네트워크들이 어떻게 활용되어지고 있는지 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 DCPN에 활용되는 결합 교환 반응의 종류

2.1.1 Transesterification 반응

Transesterification 반응을 이용한 첫 DCPN은 에폭시 기반 고분자 네트워크이다. 본 고분자는 에폭시 작용기(functional group)의 고리 열림 반응을 통하여 형성될 수 있다. 그 중에서도 카복실산(carboxylic acid)과 에폭사이드(epoxide)의 반응으로 이루어진 고분자 네트워크는 각 단량체들의 연결 부위마다 β -hydroxyester 그룹이 형성된다(그림 2a). Leibler 그룹에서는

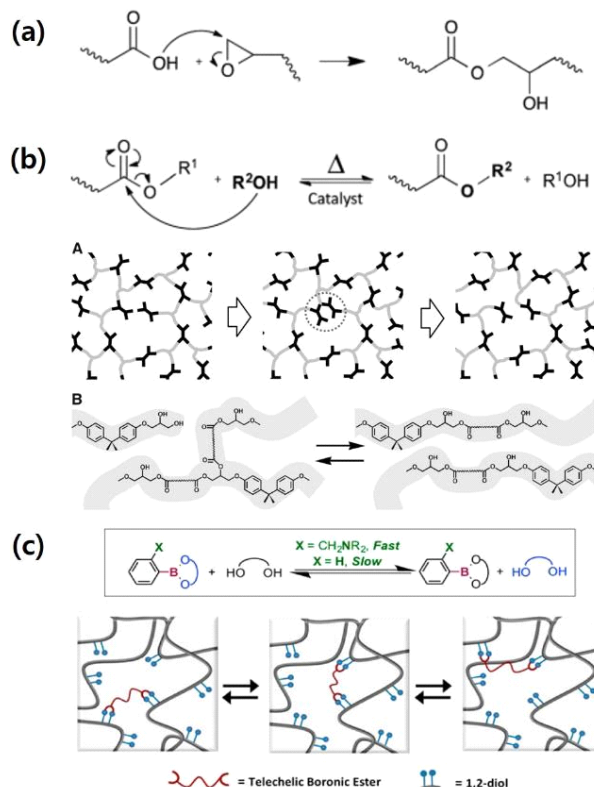


그림 2. Transesterification 반응. (a) 카복실산과 에폭사이드의 반응을 통한 β -hydroxyester 그룹의 생성,³ (b) 촉매 하에서 승온 시 일어나는 transesterification 반응이 적용된 네트워크의 구조적 모식도,⁴ (c) Boronic ester 구조와 1,2-diol 간의 교환 반응에 기반한 고분자 네트워크 디자인과 모식도.⁶

β -hydroxyester 그룹 간 transesterification 교환 반응이 zinc acetyl acetonate를 촉매 삼아 열에너지에 의해 활성됨을 보고하였다(그림 2b).⁴ 또한, 본 고분자의 온도에 따른 응력 완화 거동을 관찰하여 80 kJ mol^{-1} 의 활성화 에너지가 필요함을 확인하였다. DCB 교환 반응이 활성화되는 기준 온도는 topology-freezing transition temperature(T_f)라 정의되는데, dilatometry test를 통해 해당 에폭시 네트워크는 약 165°C 에서 빠르게 교환 반응이 촉진됨을 관찰하였다. 본 반응은 촉매의 양이 증가함에 따라 더 낮은 온도에서 더 빠르게 결합 교환 반응이 일어났다. 이듬해 같은 연구진들에 의해 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene(TBD), zinc(II) acetate($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), triphenylphosphine(PPh_3)을 촉매로 사용하여 에폭시-카복실산 기반 네트워크에서 transesterification 교환 반응을 유도하기 위한 활성화 에너지가 106, 86, 43 kJ mol^{-1} 으로 제어될 수 있음이 보고되었다.⁵

상기 보고된 transesterification 교환 반응은 활성을 위해 촉매나 높은 온도가 필요한 반면, boronic ester 그룹의 transesterification 반응은 상대적으로 덜 까다로운 조건에서도 진행될 수 있다. Guan 그룹에서는 인접 치환기의 종류에 따라 boronic ester 기반 교환 반응의 속도를 제어할 수 있음을

보여주었다(그림 2c).⁶ 선형 고분자에 존재하는 1,2-diol과 가교제에 포함된 boronic ester 작용기의 교환반응은 어떠한 촉매 없이도 35–55 °C 정도의 비교적 낮은 온도에서 일어나고, 본 반응으로 형성된 고분자는 빠른 응력 완화 거동을 보였으며, 이 때 필요한 활성화 에너지는 12.6 kcal mol⁻¹였다.

2.1.2 Transcarbamylation 반응

전통적인 열경화성 폴리우레탄(polyurethane)은 최소 2개 또는 그 이상의 이소시아네이트기(isocyanate group, $-N=C=O$)와 수산화기(hydroxy group, $-OH$)를 갖는 전구체들 사이의 반응을 통해 형성된다. 이 때 연결 부위에는 우레탄 구조가 만들어지는데, 본 결합은 적절한 촉매가 존재할 경우 효과적인 transcarbamoylation 반응을 일으키며 결합 교환이 가능하다. Zhao 그룹과 Xie 그룹에서는 1% 이내의 DBTDL 촉매를 사용하여 만들어진 폴리우레탄 네트워크가 130 °C에서 약 20분 만에 모든 응력이 완화된다는 것을 관찰하였다(그림 3a).⁷ 또한, 이소시아네이트기를 포함하고

있는 단량체의 화학구조가 DCB의 교환 반응에 필요한 활성화 에너지에도 영향을 미쳤다. 예를 들어, 지방족 화합물은 $113.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 활성화 에너지가 필요하였으나, 방향족 화합물은 $130.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 의 상대적으로 높은 에너지가 있어야 결합 교환 반응이 활성화되었다.

Transcarbamylation 반응은 우레탄 결합만 있는 경우보다도 수산화기가 함께 존재하는 경우 더 쉽게 활성화된다. Hillmyer 그룹에서는 6각 고리형 카보네이트기(six-membered ring carbonate group)를 다관능성 아민기(polyfunctional amine group)와 촉매 없이 상온에서 24시간 동안 반응시켜 hydroxyurethane 구조를 갖는 DCPN을 제조하였다(그림 3b).⁸ 170–190 °C의 온도범위에서 본 고분자의 용액 거동을 관찰하여 T_g 가 111 °C로 확인되었으며, 활성화 에너지는 약 111 kJ mol⁻¹로 계산되었다. 이 값은 촉매를 사용한 기존의 폴리우레탄 기반 DCPN과 유사하거나 더 낮은 수치이며, transesterification 반응과 유사하게 수산화기가 결합 교환 반응에 효과적인 역할을 수행함을 보여주었다.

2.1.3 Disulfide 교환 반응

Disulfide 교환 반응은 크게 i) 염기성 촉매 존재 하에서의 thiol/disulfide 교환 반응, ii) 열, UV 또는 기계적인 힘에 의해 균등 절단(homolytic bond cleavage)되면서 형성된 thiyl 라디칼의 재조합(recombination) 반응으로 분류된다(그림 4a).^{3,9} Disulfide 결합을 함유하는 형태의 DCPN은 싸이올기(thiol group, -SH)를 함유하고 있는 올리고머나 레진이 짝지어 산화되는 과정을 유도하여 disulfide 구조를 형성할 수도 있지만, 일반적으로는 disulfide 기를 사슬 중간에 포함하고 있는 이관능기 전구체를 사용해 만들어진다. Flor 그룹에서는 에폭사이드를 양 말단에 함유한 eugenol 분자에 시스타민(cystamine)을 경화제로 사용하여, 순수 자연물 기반의 에폭시 고분자를 제시하였다.¹⁰ 해당 연구에서는 disulfide 기가 함유된 diamine과 함유되지 않은 triamine의 비율을 50:50에서 100:0으로 변화시키며 170 °C에서 응력 완화 거동을 관찰하였다. Diamine의 비율이 늘어나면 상대적으로 3차 아민의 양이 줄어들어 촉매 효과에 의한 시너지가 제한되었고, diamine 비율이 줄어들면 DCB의 양 역시 줄어들어 완화 시간이 늘어났다. 본 실험을 통해 75:25가 최적의 비율임을 제시하였고, 이 때의 활성화 에너지는 95.5 kJ mol⁻¹로 계산되었다.

Disulfide 교환 반응의 활성화 정도는 disulfide 그룹의 양 옆에 연결된 탄화수소의 형태에 따라서도 크게 좌우된다. Odriozola 그룹은 방향족 disulfide가 함유된 폴리우레아-우레탄(poly(urea-urethane))의 결합 교환 반응이 상온에서 어떠한 촉매도 없이 일어날 수 있음을 발표하였다(그림 4c).^{11,12} Zhang 그룹에서도 방향족 disulfide의 결합 교환 반응이 상온에서 일어남을 관찰하였으며, 방향족 disulfide의 비율에

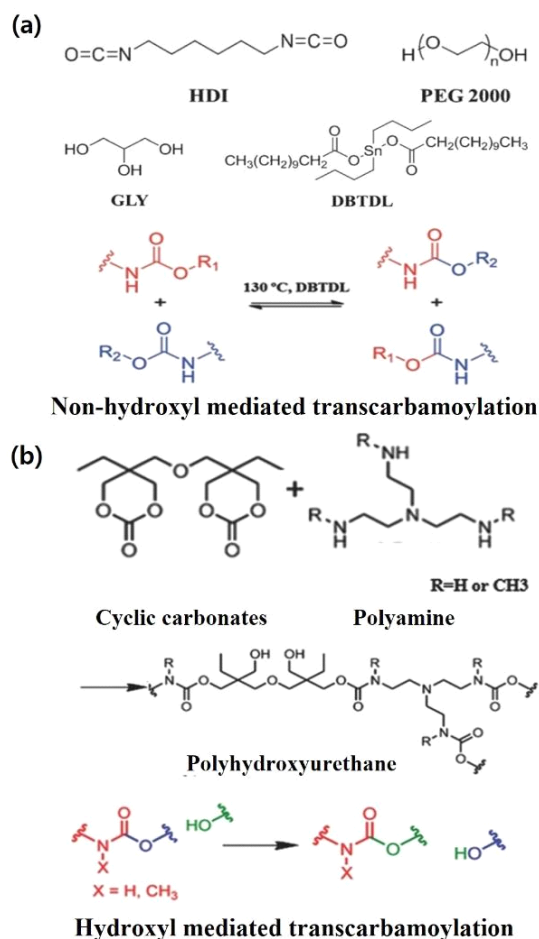


그림 3. Transcarbamylation 반응. (a) 폴리우레탄을 형성하기 위해 필요한 촉매 및 전구체(상단), 형성된 폴리우레탄의 비수산화 결합 교환 반응(하단),⁷ (b) 카보네이트와 다기능성 아민으로부터 형성된 폴리하이드록시우레탄 구조(상단)와 수산화기를 이용한 결합 교환 반응(하단).⁸

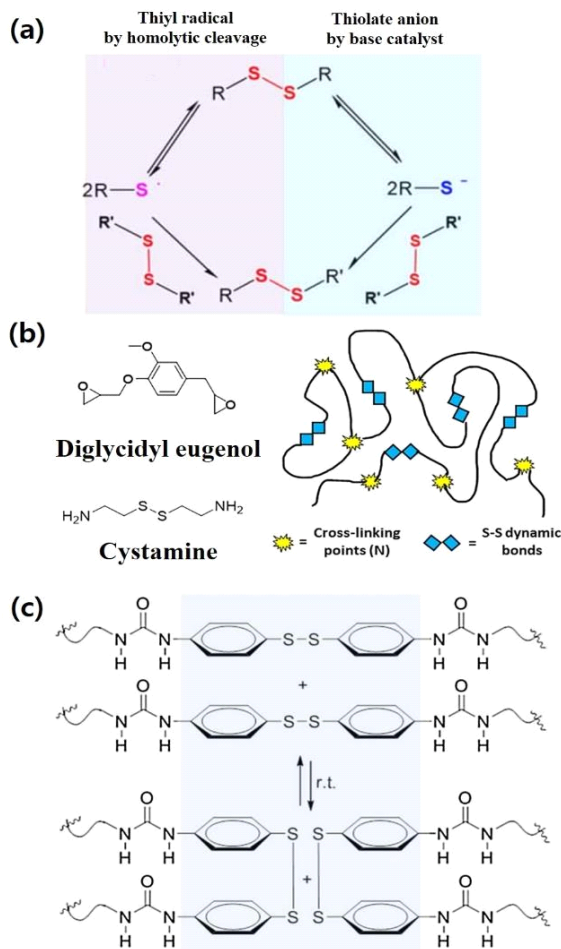


그림 4. Disulfide 교환 반응. (a) 메커니즘에 따른 disulfide 교환 반응의 분류,⁹ (b) 에폭시/아민 기반 disulfide 함유 동적 고분자 네트워크의 전구체 및 모식도,¹⁰ (c) 폴리우레아의 방향족 disulfide 교환 반응.¹⁴

따라 활성화 에너지가 $22.6\text{--}40.8\text{ kJ mol}^{-1}$ 로 변화함을 확인하였다.¹³

2.2 동적 공유 결합의 응용

2.2.1 고분자 재활용

늘어나는 인구와 경제 성장에 따라 플라스틱의 사용량 역시 날이 증가하고 있으며, 그에 따라 플라스틱 폐기물 또한 급증하고 있다. 늘어나는 플라스틱 폐기물을 효과적으로 감소시키기 위해서는 고분자의 재활용률을 높여야 한다. DCB는 기존 열가소성 고분자에 국한되어 있던 물리적 재활용 방법을 열경화성 고분자에도 적용 가능하게 하였다. Du Prez 그룹에서는 triazolinodione(TAD)의 온도에 의한 가역적인 클릭 반응(reversible click reaction)을 이용하여 dissociative 메커니즘으로 재가공성이 가능한 CAN을 제시하였다(그림 5a).¹⁵ 또한, Hillmyer 그룹에서는 한 번 사용되어 잘게 부서진 고분자 파편이 associative 메커니즘으로 설명되는 transcarbamoylation 반응을 통해 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 물리적 재활용이 가능함을

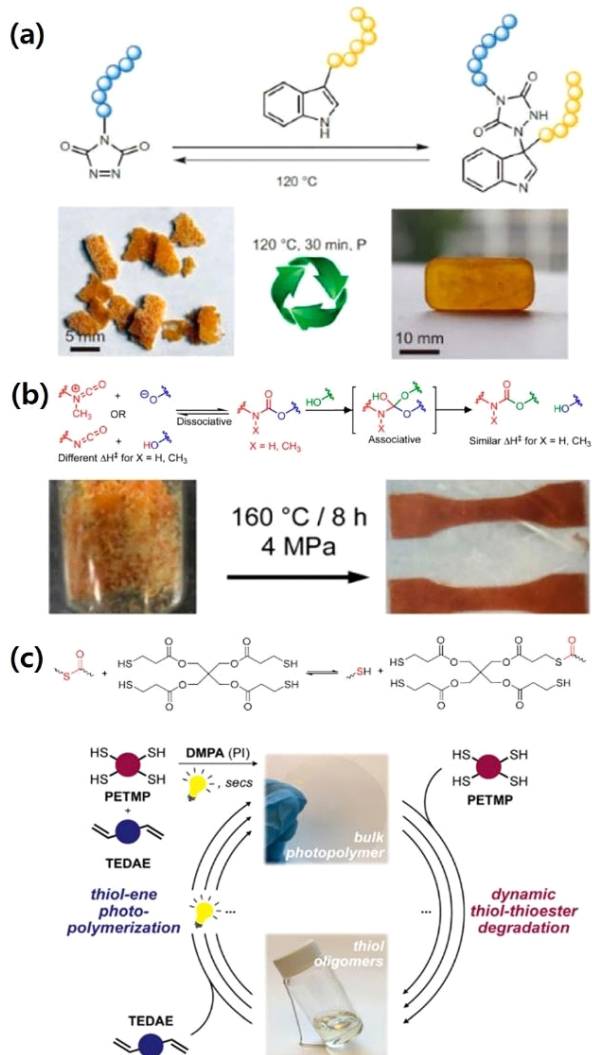


그림 5. 동적 공유 결합 교환을 통한 고분자 네트워크의 재활용. (a) Triazolinodione 분자의 가역적 클릭 반응을 활용한 재가공,¹⁵ (b) 수산화기 존재 하에서의 transcarbamoylation 반응을 통한 폴리하이드록시우레탄 네트워크의 재가공,⁸ (c) Thiol-thioester 교환 반응과 thiol 올리고머의 네트워크 재활용.¹⁶

보여주었다(그림 5b).⁸

최근에는 열경화성 고분자를 단순히 물리적 재활용 수준에서 그치는 것이 아니라, 단량체 또는 올리고머로 해중합(depolymerization) 후 다시 중합함으로써 재활용 효율을 극대화한 ‘closed-loop chemical recycling’이라는 화학적 재활용 방법이 대두되고 있다. DCPN 역시 화학적 재활용이 가능하다.¹⁷ Bowman 그룹에서는 thiol-ene 클릭 반응을 이용하여 thioester 형태의 고분자 네트워크를 제조한 후, 과량의 thiol 단량체를 추가하면 thioester와 thiol 간의 교환 반응이 촉진되며 고체 형태의 필름이 액체 혼합물로 분해될 수 있음을 보여주었다.¹⁶ 이후, 다시 thiol-ene 반응을 일으킬 수 있도록 C=C 결합을 가진 단량체를 첨가하면, 클릭 반응을 통해 고분자 네트워크로 재전환됨을 확인하였다(그림 5c).

2.2.2 자가 치유 고분자

금속, 세라믹을 포함해 3대 재료 중 하나로 취급되는 고분자는 다른 소재 대비 외력에 의한 손상에 취약하다. 손상은 곧 성능 저하와 직결되므로 고분자 재료의 수명에 치명적인 영향을 미치지만, 자가 치유 기능성을 통해 극복될 수 있다. 고분자의 자가 치유는 기존 고분자 소재에 ‘healing agents’를 함유하고 있는 마이크로캡슐을 복합화하는 ‘extrinsic’ 자가 치유 메커니즘과 고분자 네트워크 내의 공유 또는 비공유 결합의 가역적인 교환 반응을 활성화하는 ‘intrinsic’ 자가 치유 메커니즘으로 나뉘어진다. 전자의 경우 마이크로캡슐의 도입으로 인해 고분자의 기계적 물성 감소 및 자가 치유 반복성의 한계가 문제시되고 있어, DCB를 함유한 자가 치유 고분자에 대한 관심이 더욱 증가하고 있다.

Zhang 그룹에서는 alkoxyamine의 가역적인 라디칼 분해/결합을 이용한 자가 치유 고분자를 발표하였다(그림 6a).¹⁸

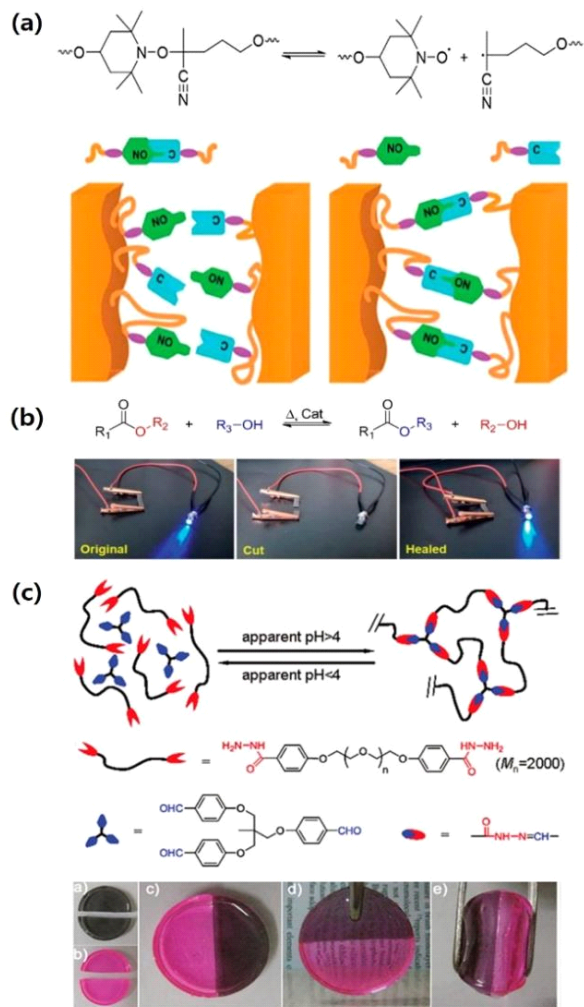


그림 6. 동적 공유 결합의 내재적인 자가 치유 특성. (a) 가역적인 alkoxyamine 분자를 통한 자가 치유 거동 모식도.¹⁸ (b) Transesterification 반응을 통한 은 나노입자 기반 전도성 복합체의 자가 치유.¹⁹ (c) 가역적인 acylhydrazone 결합을 이용한 organogel의 자가 치유.²⁰

해당 연구에서는 nitroxide 결합에 연결된 치환기에 따라 입체장애 및 전자적 효과가 달라지는 점을 이용해, 자가 치유 거동의 활성 온도가 상온에서 고온까지 자유롭게 조절됨을 입증하였다. Chen 그룹은 전도성 물질인 은 나노입자를 DCPN의 표면에 코팅하여 transesterification 교환 반응으로 자가치유가 가능한 전극소재를 구현하였다(그림 6b).¹⁹ Deng 그룹에서는 pH에 의해 가역성을 보이는 acylhydrazone 결합을 이용하여 자가 치유가 가능한 하이드로겔(hydrogel)을 합성하였다(그림 6c).²⁰ 산성 조건에서는 acylhydrazone 결합이 분해되며 고분자 네트워크가 원래의 저분자 물질로 전환되고, 염기성 조건에서는 다시 하이드로겔이 형성된다. 본 과정을 통해 완전히 절단된 두 필름의 계면이 7시간만에 완벽히 접합됨을 확인하였다.

2.2.3 고상 가소성 기반 형상 변형

DCB가 비활성화된 상태에서의 DCPN은 일반적인 열경화성 고분자처럼 외력에 의한 변형이 발생하면 감소된 엔트로피를 다시 증가시키기 위한 엔트로피적 탄성 거동을 보여준다. 하지만 DCB가 활성화된 상태에서 외력이 가해져 변형이 일어나면, 그 변형된 상태에서 network topology가 재배열되어지고, 그 결과 원래의 형태로 돌아가는 것이 아니라 새로운 영구적인 형태로 변모하는데 이를 DCPN의 가소성 거동이라 한다(그림 7a). 특히 vitrimer는 고상 가소성(solid-

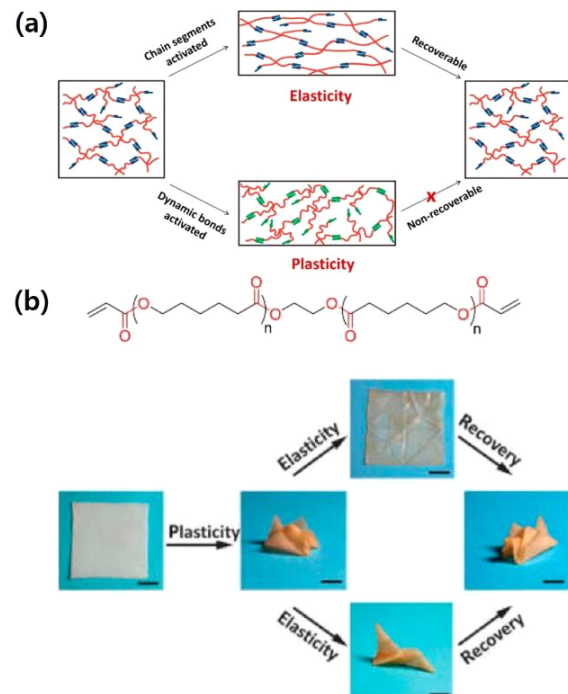


그림 7. 고체 상에서의 가소성을 이용한 3D/4D 형상 변형.²¹ (a) 동적 공유 결합 고분자 네트워크의 탄성과 가소성에 대한 삽화, (b) 동적 ester 결합을 가진 전구체와 종이접기로 표현되는 고분자 네트워크의 가소성.

state plasticity)을 기반으로 한 형상 변형(shape-morphing)이 가능하다고 알려져 있다. Xie 그룹은 양 말단에 acrylate기가 달린 poly(caprolactone)과 thiol 기반의 4관능기 가교제 간의 thiol-ene 클릭 반응을 통해 동적 고분자 네트워크를 제조하였다(그림 7b).²¹ 해당 고분자는 촉매 조건 하에서 transesterification 반응이 110 °C보다 낮은 온도에서도 일어날 수 있음을 관찰하였고, 130 °C에서 1시간 가량 열을 가해주는 방식으로 고상 가소성을 부여하였다.

3. 결론

본 원고에서는 동적 공유 결합을 갖고 있는 고분자 네트워크에 대한 이해를 돕기 위해, 동적 공유 결합의 종류와 현재까지 알려진 동적 결합 고분자 네트워크의 여러 응용 방안에 대해 살펴보았다. 동적 공유 결합은 본 원고에서 소개된 결합들 외에도 많은 종류가 알려져 있으며, 그 종류에 따라 교환 반응이 활성화되는 조건이 다를 뿐만 아니라 같은 교환 반응도 촉매의 사용 여부나 치환기의 종류에 따라 활성화 에너지를 다르게 조절할 수 있다. 따라서 사용하고자 하는 환경에 맞춰 선택적으로 사용될 수 있다. 또한, 동적 공유 결합이 포함된 고분자 네트워크는 그 가역적인 성질을 이용하여 자가 치유, 재생형 및 재활용성 등을 확보함으로써 고분자 재료의 사용 수명을 극대화하고 다양한 응용 분야에 폭넓게 활용될 수 있다.

참고문헌

1. N. Zheng, Y. Xu, Q. Zhao, and T. Xie, *Chem. Rev.*, **121**, 1716 (2021).
2. W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, and T. Xie, *Adv. Mater.*, **29**, 1606100 (2017).
3. W. Denissen, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **7**, 30 (2016).
4. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Science*, **334**, 965 (2011).
5. M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, and L. Leibler, *ACS Macro Lett.*, **1**, 789 (2012).
6. O. R. Cromwell, J. Chung, and Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6492 (2015).
7. N. Zheng, Z. Fang, W. Zou, Q. Zhao, and T. Xie, *Angew. Chem.*, **128**, 11593 (2016).
8. D. J. Fortman, J. P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, and W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 14019 (2015).
9. X. Kuang, Q. Mu, D. J. Roach, and H. Jerry Qi, *Multifunct. Mater.*, **3**, (2020).
10. A. Roig, M. Agizza, À. Serra, and S. De la Flor, *Eur. Polym. J.*, **194**, (2023).
11. R. Martin, A. Rekondo, A. R. De Luzuriaga, A. Santamaria, and I. Odriozola, *RSC Adv.*, **5**, 17514 (2015).
12. R. Martin, A. Rekondo, A. R. de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, and I. Odriozola, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5710 (2014).
13. Y. Liu, J. Zheng, X. Zhang, Y. Du, K. Li, G. Yu, Y. Jia, and Y. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, **593**, 105 (2021).
14. I. Azcune and I. Odriozola, *Eur. Polym. J.*, **84**, 147 (2016).
15. S. Billiet, K. D. Bruycker, F. Driessen, H. Goossens, V. V. Speybroeck, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Nat. Chem.*, **6**, 815 (2014).
16. C. Wang, T. M. Goldman, B. T. Worrell, M. K. McBride, M. D. Alim, and C. N. Bowman, *Mater. Horizons*, **5**, 1042 (2018).
17. Y. Liu, Z. Yu, B. Wang, P. Li, J. Zhu, and S. Ma, *Green Chem.*, **24**, 5691 (2022).
18. Z. P. Zhang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and C. Yuan, *Polym. Chem.*, **4**, 4648 (2013).
19. L. Cao, J. Fan, J. Huang, and Y. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 4922 (2019).
20. G. Deng, C. Tang, F. Li, H. Jiang, and Y. Chen, *Macromolecules*, **43**, 1191 (2010).
21. Q. Zhao, W. Zou, Y. Luo, and T. Xie, *Sci. Adv.*, **2**, e1501297 (2016).