

동적 공유 결합 고분자의 재공정 온도 및 반응 속도 조절

Tuning the Reprocessing Temperature and Reaction Rates of Dynamic Covalent Networks

박경민 · 조승래 · 이혜미 · 이재준 | Gyeongmin Park · Seungrae Cho · Hyemi Lee · Jaejun Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea
E-mail: jlee-pse@pusan.ac.kr

1. 서론

열경화성 고분자(thermoset polymer)는 영구적인 공유 결합으로 이루어진 가교(crosslinking)로 네트워크 구조를 형성하여 내구성이 강한 제품을 성형하기에 현대사회에 필수적으로 사용되는 고분자의 일종이다. 영구적인 가교를 형성하기 전에는 일정 점도를 가지는 액체의 특성을 이용해서 다양한 모양의 형태로 구성할 수 있으며 가교를 형성하는 시점에서 점도가 급격히 증가하여 고체의 형태로 변한다. 가교가 형성된 후에는 일정한 하중 또는 응력 하에서 시간에 따라 변형이 거의 없는, 즉 크리프(creep) 현상이 0에 수렴하므로 수많은 응용 분야에서 치수 안정성(dimensional stability)을 제공한다. 그러나 비가역적인 특성으로 인해 분자들 간 재배열을 할 수 없기 때문에, 열 처리 시 분해되어 재가공이 불가능하다는 점에서 플라스틱 폐기물로 인한 환경 문제에 직면하고 있는 실정이다.

이러한 측면에서 최근의 연구는 동적 공유 결합(dynamic covalent bonds)을 고분자의 가교에 이용하는 데 이목이 집중되고 있다. 열과 같은 자극에 의해 특정 화학반응이 활성화된 후 가역적 결합이 스스로 재배열이 가능하기 때문에 이러한 동적 공유 결합을 지니는 네트워크 구조는 ‘공유 적응 네트워크(covalent adaptable networks)’로도 불린다.^{1,2} 영구적인 공유 결합은 비가역적인 단일 또는 다단계의 메커니즘을 거치는 반면, 동적 공유 결합은 가역적이며 일반적으로 하나 이상의 중간체를 갖는 복잡한 다단계 과정을 통해 발생한다(그림 1a). 예를 들어, 루이스 산을 촉매로 하여 진행되는 트랜스에스테르화(transesterification) 반응의 경우 루이스 산 활성화, 친핵성 공격, 제거 반응, 루이스 산 탈복합화 반응의 다단계로 설명할 수 있다.³

동적 교환 반응은 “associative” 또는 “dissociative”로 진행되는데, 특히 associative 메커니즘으로 재정렬되는 물질을 비트리머(vitrimer)라고 한다. 비트리머의 큰 특징 중 하나는 토폴로지 동결 전이 온도(topology-

Author



박경민

2023
2023-현재 부산대학교 고분자공학과 (학사)
부산대학교 고분자공학과 (석사)



조승래

2017-현재 부산대학교 고분자공학과 (학사)



이혜미

2019-현재 부산대학교 고분자공학과 (학사)



이재준

2010 한양대학교 신소재공학과 (학사)
2012 KAIST 신소재공학과 (석사)
2021 UIUC 재료공학부 (박사)
2021 UCSB (Post-Doc.)
2021-현재 부산대학교 고분자공학과 조교수

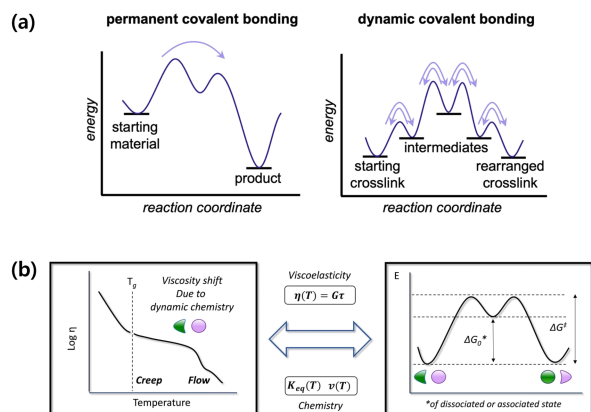


그림 1. (a) 가교 화학 반응의 에너지 평형 모식도,³ (b) 동적 공유 결합 고분자에서 온도 의존적인 점탄성(거시적 특성)과 화학 반응성 간의 비교.⁷

freezing transition temperature) T_f 를 갖는다는 것으로, 이는 고분자 네트워크 내에서 교환 반응이 일어나 고체상에서 액체상으로 변하기 시작하는 온도이다. 비트리머의 점탄성 거동은 T_f 와 더불어 유리전이온도 T_g 의 두 가지 전이온도로 설명 가능하며, 이를 결정하는데 있어서는 가교 밀도, 모노머의 강성(rigidity), 교환 반응의 속도 등과 같은 여러 변수들이 영향을 미친다.⁴ 실제로 동적 공유 결합에서의 관심 영역은 결합재배열이 발생하는 T_g 와 T_f 사이의 고무상 영역과 T_v 이상의 영역으로, 동적 공유 결합의 특징인 결합 재정렬을 유도할 수 있고 이를 통해 자가치유, 재가공, 형상 변형, 형상기억특성 등을 부여할 수 있다.^{5,6} 따라서 동적 공유 결합 기반 고분자의 경우, 고분자 자체의 온도 의존적인 특성으로 인한 점도 변화와 동시에, 화학반응의 동역학(kinetics) 및 열역학적(thermodynamics) 특성 또한 온도에 크게 의존하므로 추가적인 점도 이동(viscosity shift)과 같은 거시적 특성의 조절이 필수적인 요소이다(그림 1b).⁷

하지만 동적 공유 결합의 실제 산업적인 활용을 위해서는 고려해야 할 가장 중요한 문제들이 있다. 첫 번째는 동적 결합 고분자의 재공정 조건을 조절하고 특정 온도에서 적절한 점도 조건을 확보하여 재가공을 용이하게 하는 것이다. 두 번째는 실제 사용온도에서는 화학반응을 비활성시켜 기계적인 크리프 현상이 나타나지 않게 조절하는 것이다.^{8,9} 이는 최초의 동적 공유 결합에 대한 발견 이후부터 지속적으로 인식되어 온 어려운 과제이다.

정량적으로 구조와 반응성의 관계를 동적 공유결합에 적용하여 결합의 재배열에 따른 거시적인 고분자의 거동을 이해하는 것은 여전히 초기 단계이다. Maxwell 관계 $\eta = G\tau$ (η = 점도, G = 저장 탄성률, τ = 이완시간, relaxation time)에 따르면 동적 네트워크의 이완(relaxation)은 동역학적 특성을, 그리고 가교 밀도의 변화는 열역학적 평형의 이동을 결정하여 점도에 크게 기여하기 때문에 온도에 따라 이완 속도와 가교

밀도의 변화를 분석하고 확인하는 것이 중요하다.¹⁰ 비트리머의 경우, T_v 가 τ 와 연결되기 때문에 Maxwell 관계를 활용하면 고분자 네트워크 내에서 동적 공유 결합의 교환 반응이 얼마만큼 활성화될지, 언제 크리프나 유체 같은 거동을 보일 것인지 간의 평형 상태를 예측하고 제어할 수 있다. 그러나, 사실 점성 거동을 조절하기 위해서 사용하는 많은 전략들이 크리프를 방지하려다 오히려 화학적 반응성을 감소시켜 결국 물질의 재가공성이나 기계적 특성에 악영향을 미치는 경우가 다반사이다. 미시적인 특성(반응속도, 활성화에너지 등)을 거시적인 특성(탄성계수, T_v , 점도 등)과 연결하는 것이 핵심 과제이지만, 작은 분자에서의 반응이 전체 고분자 매트릭스의 환경이나 기계적 힘에 의한 간섭까지 통제할 수는 없기 때문이다.¹¹

본 특집에서는 이러한 평형 환경과 교환 속도를 조절하여 사용 목적에 맞는 조건에서 최적의 재가공성 및 낮은 크리프 저항성을 가질 수 있게 동적 공유 결합 기반의 고분자를 합리적으로 설계할 수 있는 전략을 소개하고자 한다.

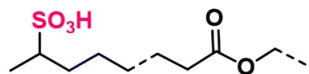
2. 본론

2.1 촉매를 활용한 조절

원하는 조건에서의 동적 교환을 도입하기 위한 간단한 접근 방식은 반응 속도 또는 메커니즘을 조절할 수 있는 촉매를 사용하는 것이다. 촉매의 목적은 보다 용이한 동적 교환 경로를 제공하거나, 속도를 결정하는 반응 단계의 장벽을 낮추어, 동적 교환 반응의 동역학을 변경하는 것이다. 이러한 촉매가 매트릭스에 공유 결합되어 있지 않는 경우, 이를 외부 촉매라고 한다. 대표적인 외부 촉매 작용으로는 산 또는 염기 촉매를 활용한 에스테르 교환 반응,¹² 이황화 교환 반응¹³ 또는 금속 촉매를 활용한 올레핀 복분해 반응¹⁴ 등이 있다. 이러한 외부 촉매 활용 방법은 쉽게 접근 가능하지만, 시간이 지남에 따라 촉매가 침출 되거나, 고온에서의 부가 반응 또는 분해 과정을 촉진시킬 수 있다. 이를 해결하기 위해, 최근 연구는 내부 촉매를 활용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 내부 촉매 작용이란, 반응성 분자가 그 반응의 촉매 역할도 진행하는 작용의 포괄적인 개념이다. 여기서 일어나는 반응은 외부 촉매를 추가할 필요 없이 분자 내부의 구조에 의해서만 촉진된다. 내부 촉매 작용은 메커니즘에 따라 고정화 내부 촉매와 근접 유도 내부 촉매로 나뉜다(그림 2).¹⁵

고정화 내부 촉매는 촉매의 기능을 가지는 하부 구조(루이스 산 또는 염기, 전이 금속 복합체 등)가 분자 구성 내에 내장되어있는 것을 의미한다. Altuna 교수 연구진이 발표한 논문에서는 매트릭스 성분과 반응하는 1차 또는 2차 아민을 사용하여, 에폭시 비트리머에 3차 아민 촉매를 공유 결합으로 도입하였다.¹⁶ 3차 아민이 염기 촉매로 작용하여

Immobilised catalysts



Proximity-induced internal catalysis

covalent interactions (NGP)

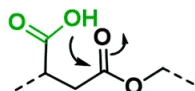


그림 2. 고정화 내부 촉매와 근접 유도 내부 촉매 차이점.¹⁵

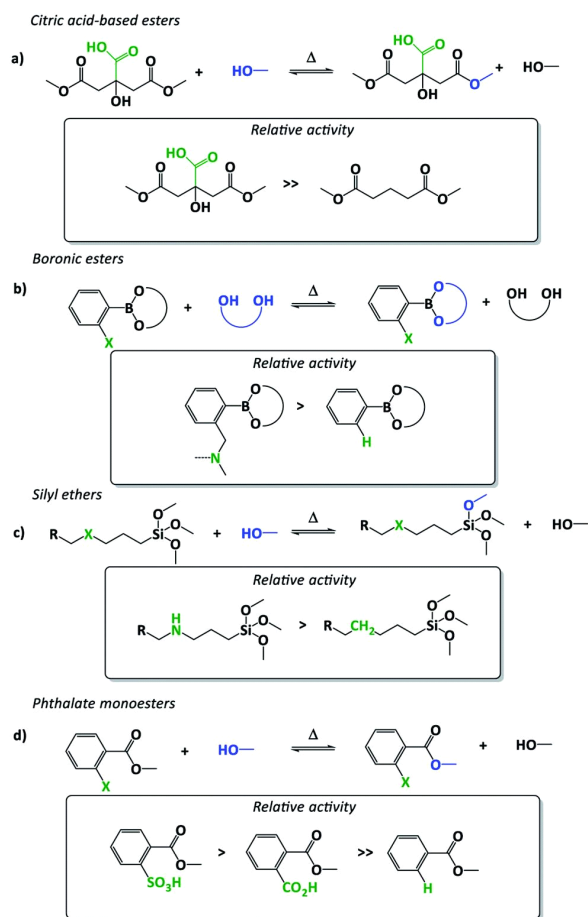


그림 3. 근접 유도 메커니즘의 예시.²¹ (a) 에스테르 결합에 근접한 미반응 자유 카르복실산 유무에 따른 구연산 기반 에스테르 반응, (b) 아미노 치환기 유무에 따른 붕소 에스테르 교환 반응, (c) 아미노 치환기 유무에 따른 실릴 에테르 교환 반응, (d) 근접한 미반응 카르복실산과 설폰산 유무에 따른 프탈레이트 모노에스테르.

에스테르 교환 반응을 촉진시키는 능력으로 인해, 외부 촉매를 추가하지 않고도 교환 반응을 가능하게 하여 외부 촉매의 단점을 부분적으로 해결하였다. 같은 연구진의 이전 연구에서는 구연산 가교제에 추가적인 카르복실산의 근접성

효과를 도입시켜 외부 촉매가 없는 조건의 동적 공유 결합을 보고하였다(그림 3a).¹⁷ 연구진은 이 효과를 수산화기의 농도 때문이라고 설명했지만, 에스테르 결합에 근접한 미반응 자유 카르복실산의 존재 유무에 따른 근접 유도 내부 촉매의 초기 사례로 간주되었다.

이러한 내부 촉매 개념을 발전시켜, Guan 교수 연구진은 diphenylboronic 에스테르에 치환기를 달리 한 di(o-amino-phenylboronic) 에스테르를 통해, 에스테르 교환 반응 속도를 크게 향상했다(그림 3b).¹⁸ o-아미노 치환체가 빠른 양성자 전달을 위한 근위 염기로 작용하여, 교환 반응을 용이하게 한다고 설명하였다. 이후 같은 연구진은 실릴-에테르 교환 기반 동적 네트워크의 감마 위치에 아미노기를 도입하여, 교환 속도를 3배 이상으로 증가시키는 연구도 진행하였다(그림 3c).¹⁹ 또다른 접근법으로 TU/e의 Heuts 교수와 Sijbesma 교수 연구진은 무수화물 중간체에 대한 고리화 반응을 유도하는 설폰 오르토산 치환체를 사용하여 내부 활성화를 입증하였다(그림 3d).²⁰ 이 설폰산 기반 내부 촉매 활성화는 고리 설폰 벤조산 무수물 중간체에 기반한 가역적 메커니즘을 통해, 카르복실산에 비해 훨씬 빠른 응력 완화 결과를 가져왔다. 또한, 생성된 물질은 순수한 카르복실산 기반 시스템에 비해 원하지 않는 에스테르 형성에 덜 민감한 것으로 알려졌다.

2.2 빛을 활용한 조절

동적 공유 결합의 매력적인 특징은 외부 자극에 반응한다는 점이며, 이는 실사용에서 네트워크 역학을 제어할 수 있는 잠재력을 제공한다. 외부 자극으로는 pH, 온도, 빛 등이 있으며, 빛은 공간적, 시간적 제어를 할 수 있기 때문에 특히 매력적인 자극이다. 가교 결합의 반응성과 관련된 부분을 빛에 반응하는 분자에 연결하면, 동적 공유 결합 역학을 정밀하게 조작할 수 있다. 본 특집에서는 동적 공유 결합에 대한 광스위치의 효과에 기반한 가역적 광제어에 초점을 맞춘다.

Branda 교수 연구진은 처음으로 가역적인 디엘스-알더 고리화 반응을 dithienylethene 광 스위치의 이성질체로 제어할 수 있음을 입증하고, 이 접근법의 파장 조정 가능성을 강조하였다.²² 개방 이성질체에서는 광스위치가 고리화 반응에 관여할 수 있지만, 부가물이 폐쇄 상태로 전환되면 레트로 디엘스-알더 반응을 거치지 못하게 된다. 이후 Humboldt 대학의 Hecht 교수 연구진은 이 설계를 수정하여 조건부 자가 치유 polymethacrylate 동적 공유 결합에 적용시켰다(그림 4a).²³ 손상된 필름은 가열과 365 nm 조사에 의해 치유되었으며, 광스위치가 개방(반응성) 상태인 경우 100 °C 이상에서 흐름이 관찰되고, 폐쇄(잠금) 상태인 경우 비슷한 온도에서 모듈러스가 약간 떨어지지만 흐르지 않는다. 그러나 두

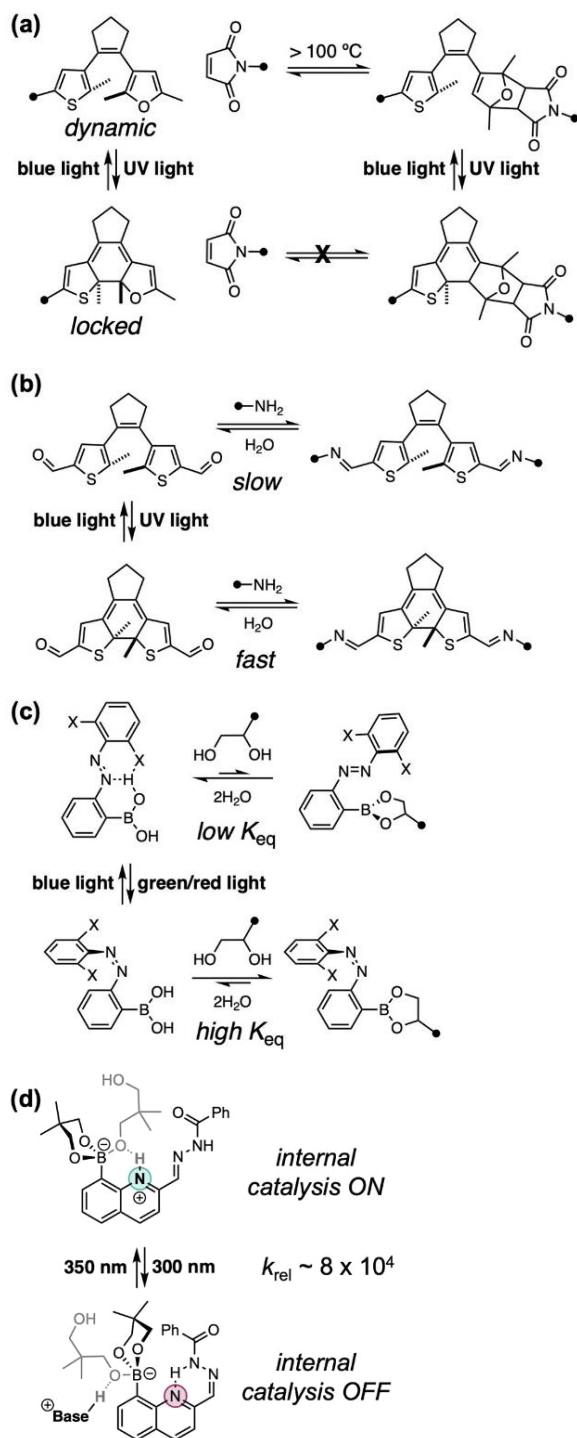


그림 4. 광 전환 가능한 동적 공유 결합의 예시.³ (a) 디아릴렌을 이용한 가역적인 디엘스-알더 반응 조절, (b) 디아릴렌을 이용한 이민 형성 속도 조절, (c) 아조벤젠을 이용한 분산의 디올 결합성 조절, (d) 아실 하이드라존을 이용한 붕소 에스테르 반응 조절.

재료는 모두 흐름 온도 이하에서 매우 유사한 기계적 특성을 나타낸다.

이후 같은 연구진은 이 개념을 저온 동적 결합으로 확장시켜, 광전환성 알데하이드를 합성하였다. 하이드라지드 또는

아민을 이용하여 서로 다른 축합 속도를 달성한 다음, 이를 PDMS기반 동동적 공유 결합의 자가 치유 속도 광제어에 활용하였다(그림 4b).²⁴ 여러 종류의 광스위치를 탐색한 결과, diarylethene이 이민(imine) 형성 속도에서 가장 큰 차이를 보였고 안정성을 보였다. 흥미롭게도 이 설계의 목표는 가교 형성 동역학을 광스위칭하여 자가 치유 속도를 높이는 것이었지만, 반응 속도가 빠른 형태의 G 가 약 5배 더 높아 알데하이드-이민 평형 상수도 광스위칭에 영향을 받는다는 것을 시사한다.

Kalow 교수 연구진은 붕소 에스테르 하이드로겔의 역학을 아조벤젠을 이용하여 광 제어를 진행하였다.²⁵ 불소화된 ortho-azobenzeneboronic acid가 E 이성질체 형태보다 Z 이성질체 형태에서 다이올에 더 강하게 결합한다는 것을 발견하였다(그림 4c). 불소화된 ortho-azobenzeneboronic acid를 상보성 폴리올과 함께 4-arm PEG에 첨가했을 때, E 이성질체 형태에서 보론 에스테르 형성에 대한 평형상수 K_{eq} 는 겔점에 미치지 못했고, 녹색광을 통해 Z 이성질체 형태로 보낼 시 탄성계수 G 가 약 2 kPa인 하이드로겔이 생성되었다. 흥미롭게도 이러한 하이드로겔의 강성은 가시광선만으로 가역적으로 광제어할 수 있었지만 응력 완화는 일정하였다.

이후 같은 연구진은 네트워크 토폴로지와 강성에 영향을 주지 않으면서도 연관 메커니즘을 통해 광스위칭으로 반응 속도를 제어하는 연구를 진행하였다.²⁶ 붕소 에스테르 교환 반응의 내부 염기 축매를 가역적으로 게이팅하는 양방향 하이드라존 광스위치를 설계하였다(그림 4d). 그 결과 생성되는 K_{ex} 는 광스위치 형태에 따라 4배 이상 변화한다. 폴리(카프로락톤) 네트워크에서 이 속도 차이는 고원 계수의 변화 없이 크로스오버 주파수 ω_c 의 변화로 변환된다. 흥미로운 개념이지만, 이 시스템을 기능성 소재에 적용하기 위해서는 많은 실용적인 과제(합성 접근성, 가수분해 안정성)를 해결해야 한다.

2.3. 반응성 작용기(reactive functional group)의 가용성(availability)을 활용한 조절

물리적 또는 화학적으로 결합 교환 과정을 의도적으로 차단하거나 허용할 수 있다면, 즉 가용성을 달리할 수 있다면 물질 흐름의 속도와 양을 조절할 수 있다. 이에 대한 예로, Leibler 연구팀은 그림 5a에서 제시된 바와 같이 고온에서 비닐로기성 우레탄 비트리머의 빠른 이완이 반응성 1차 아민기의 극성 상호작용으로 인해 발생한다고 가정하고 1차 아민기를 화학적으로 마스킹하여 응력 완화를 억제하는 방법을 소개했다.²⁷ 그러나 이 방법은 고온에서의 동적 거동을 회복할 수 없고 마스킹을 해제할 수 없다는 한계가 존재했다. Northwestern의 Torkelson 연구팀은 영구 가교 결합의 분율이 percolated 영구 네트워크를 형성하기에 충분하지 않은 한, 동적 가교 결합의 일부를 영구 가교 결합으로 대체

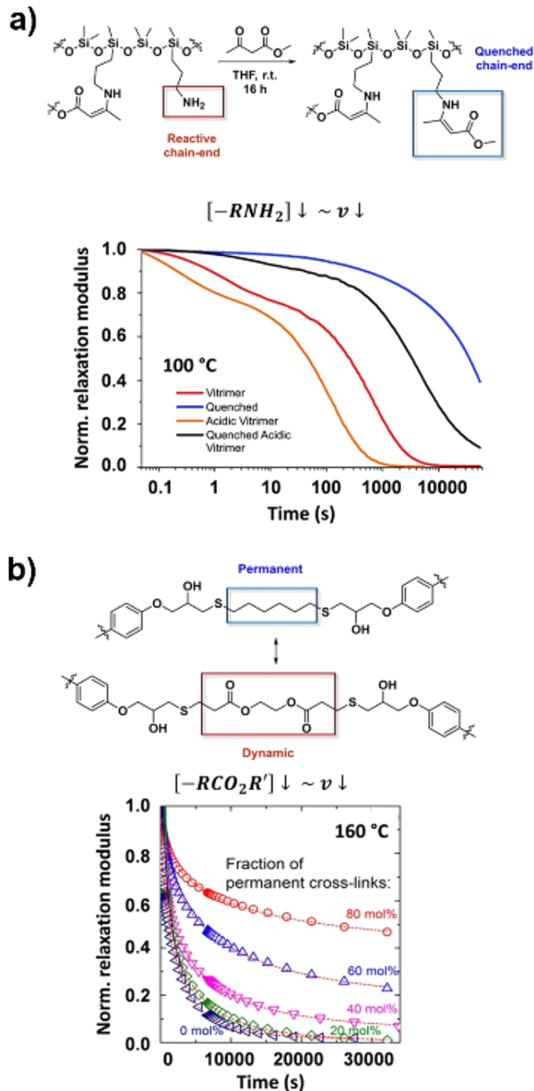


그림 5. 작용기의 가용성을 달리함으로써 물질의 유동성을 조절하는 방법의 예시. (a) 1차 아민기를 마스킹하여 이완 속도(relaxation rate)를 크게 줄임.²⁷ (b) 동적 공유 결합을 영구 결합에 치환하여 이완 거동을 폭넓게 조절.²⁸

함으로써 relaxation time의 크리프를 감소시킬 뿐만 아니라 재가공 후 가교 밀도를 완전히 회복하여 우수한 재가공성을 보일 수 있었다고 보고하였다(그림 5b).²⁸

반응성 작용기의 가용성을 조절하는 데 있어 상분리 및 계층적 나노 구조 또한 중요한 요소이다. 이 방법은 폴리올레핀 백본에 동적 가교를 도입할 때 고려되며, 동적 공유 네트워크에서 반응기를 풍부하게 유지하되, 고무상에서의 확산을 제한한다. 그 결과 화학반응을 줄이고 응집체 또는 클러스터가 형성되어 탄성 거동이 강화된다. Ricarte와 Leibler 연구진들은 극성인 다이옥사보롤란 말레이미드를 소수성 폴리에틸렌 백본에 도입하여 미세상분리를 유도함으로써 크리프를 제어하는 방법을 보고하였다(그림 6a).²⁹ 그 후 Sumerlin 연구팀은 아크릴 비닐계 우레탄 네트워크의 반응성을 변화시키기 위해

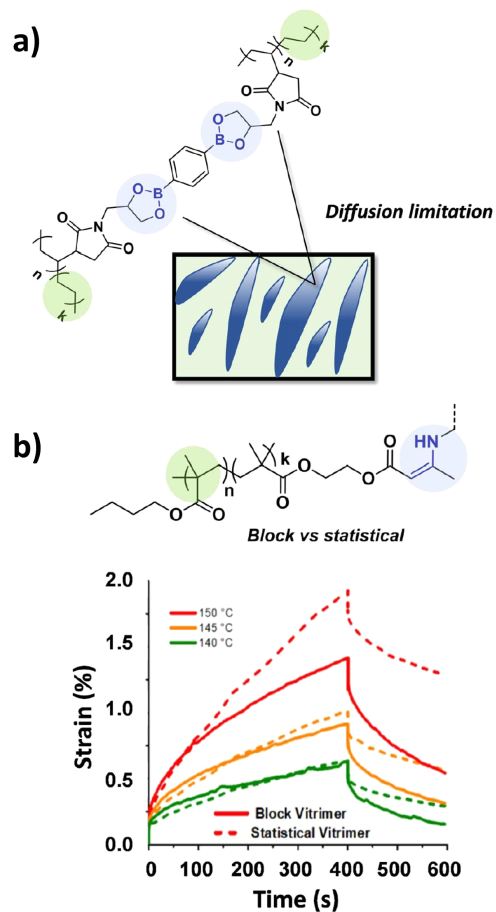


그림 6. 상분리 및 계층적 나노구조를 이용한 반응성 작용기의 가용성의 조절과 이를 통한 물질의 유동성 조절. (a) 다이옥사보롤란 가교와 폴리 에틸렌 사이의 미세 상분리의 모식도,²⁹ (b) 블록 공중합체 구조의 상분리 효과를 통한 아크릴 비닐계 우레탄 네트워크의 반응성 조절과 이에 따른 크리프의 감소.³⁰

블록 공중합체 구조의 상분리 효과를 조사했다(그림 6b).³⁰ 이를 통해 블록 비트리머의 사슬 토폴로지 제어가 미세상분리 구조의 내크리프성을 조절하는 것이 가능함을 입증했다. 최근에는 Kalow 연구팀이 더 나은 조직 형태를 달성하기 위해 비닐계 우레탄 네트워크의 블록 공중합체 전구체의 구성을 추가로 조사했다.³¹ 상기 연구들은 서로 다른 고분자 상의 비호환성으로 인한 상분리 또는 나노 구조의 발생이 고분자 사슬의 회합이나 분리를 방해한다는 것을 확인하였다.

고분자 사슬의 교환을 제한하는 또 다른 방법은 반응성 작용기를 일시적인 화학적 변형을 통해 보호함으로써 재배열 반응에 참여하지 못하도록 하는 것이다. Heuts 그룹은 동적 폴리에스테르 네트워크에 수산기를 도입하고 트리플루오로 아세트산을 사용하여 벤질리덴 보호기를 비가역적으로 제거하는 간단한 보호-탈보호 전략을 보고하였다.³² 탈보호 시, 수산기가 방출되어 가교 및 트랜스에스테르화 반응이 촉진됨을 확인할 수 있었지만 보호기를 제거한 후에는 트랜스에스테르화 반응에서의 현저한 억제와 내크리프성을 회복할

수 없었다. 최근 추가적인 연구에서 상기 연구의 개념을 확장하여 고분자 사슬을 가역적 보호 그룹으로만 사용하는 연구가 보고되었다.³³ 반응성 1차 아민을 열 가역적으로 보호함으로써 비닐계 우레탄 비트리머의 트랜스아미네이션을 효과적으로 제어할 수 있었다. 이러한 연구 결과는 전략적인 단량체 선택이 동적 공유 결합 네트워크를 더욱 합리적으로 설계하는 데 도움이 될 것으로 보인다.

3. 결론

본 특집에서는 물리적, 화학적 요인에 집중하여 동적 공유 결합의 평형을 조절하는 연구 동향을 살펴보았다. 비트리머는 동적 공유 결합을 통해 가공 물질에 유동성을 도입할 수 있어 주목받고 있다. 그러나 비트리머의 상업적 응용을 위해서는 고온에서 결합 교환이 고도로 활성화되어야 하고 사용 온도 중에는 결합 교환이 충분히 비활성화되어 크리프를 억제하는 특성이 요구된다. 따라서 소성 거동을 나타내는 시기와 정도를 제어하는 것이 매우 중요하다. 이를 위해 촉매, 빛, 반응성 작용기의 가용성을 조절하는 방법들을 도입함으로써 사용 목적에 맞는 조건에서 기계적 물성과 안정성, 재공정 조건을 갖춘 동적 공유 결합 기반의 고분자를 설계하는 연구들을 본 글에 소개하였다. 향후 사용 목적에 맞는 조건에서 원하는 특성을 가지면서 재가공 가능한 재료 개발에 대한 지속적인 연구가 중요할 것으로 보인다.

참고문헌

1. C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **43**, 2643 (2010).
2. W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, and T. Xie, *Adv. Mater.*, **29**, 1606100 (2017).
3. V. Zhang, B. Kang, J. V. Accardo, and J. A. Kalow, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 22358 (2022).
4. W. Denissen, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **7**, 30 (2016).
5. N. J. Van Zee and R. Nicolaÿ, *Prog. Polym. Sci.*, **104**, 101233 (2020).
6. M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, and L. Leibler, *ACS Macro Lett.*, **1**, 789 (2012).
7. F. Van Lijsebetten, T. Debsharma, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202210405 (2022).
8. M. M. Obadia, A. Jourdain, P. Cassagnau, D. Montarnal, and E. Drockenmüller, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1703258 (2017).
9. L. Li, X. Chen, K. Jin, M. B. Rusayyis, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **54**, 1452 (2021).
10. L. Porath, B. Soman, B. B. Jing, and C. M. Evans, *ACS Macro Lett.*, **11**, 475 (2022).
11. J. M. Winne, L. Leibler, and F. E. Du Prez, *Polym. Chem.*, **10**, 6091 (2019).
12. J. L. Self, N. D. Dolinski, M. S. Zayas, J. R. de Alaniz, and C. M. Bates, *ACS Macro Lett.*, **7**, 817 (2018).
13. Z. Q. Lei, H. P. Xiang, Y. J. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Chem. Mater.*, **26**, 2038 (2014).
14. Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, and Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 8424 (2012).
15. F. Van Lijsebetten, J. O. Holloway, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 8425 (2020).
16. F. I. Altuna, C. E. Hoppe, and R. J. J. Williams, *Eur. Polym. J.*, **113**, 297 (2019).
17. F. I. Altuna, V. Pettarin, and R. J. J. Williams, *Green Chem.*, **15**, 3360 (2013).
18. O. R. Cromwell, J. Chung, and Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 6492 (2015).
19. Y. Nishimura, J. Chung, H. Muradyan, and Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 14881 (2017).
20. H. Zhang, S. Majumdar, R. A. T. M. van Benthem, R. P. Sijbesma, and J. P. A. Heuts, *ACS Macro Lett.*, **9**, 272 (2020).
21. M. Guerre, C. Taplan, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Chem. Sci.*, **11**, 4855 (2020).
22. V. Lemieux, S. Gauthier, and N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6820 (2006).
23. A. Fuhrmann, R. Göstl, R. Wendt, J. Kötteritzsch, M. D. Hager, U. S. Schubert, K. Brademann-Jock, A. F. Thünemann, U. Nöchel, M. Behl, and S. Hecht, *Nat. Commun.*, **7**, 13623 (2016).
24. M. Kathan, P. Kovaříček, C. Jurissek, A. Senf, A. Dallmann, A. F. Thünemann, and S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 13882 (2016).
25. J. V. Accardo and J. A. Kalow, *Chem. Sci.*, **9**, 5987 (2018).
26. D. N. Barsoum, V. C. Kirinda, B. Kang, and J. A. Kalow, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 10168 (2022).
27. T. Stukenbroeker, W. Wang, J. M. Winne, F. E. Du Prez, R. Nicolaÿ, and L. Leibler, *Polym. Chem.*, **8**, 6590 (2017).
28. L. Li, X. Chen, K. Jin, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **51**, 5537 (2018).
29. R. G. Ricarte, F. Tournilhac, and L. Leibler, *Macromolecules*, **52**, 432 (2019).
30. J. J. Lessard, G. M. Scheutz, S. H. Sung, K. A. Lantz, T. H. Epps III, and B. S. Sumerlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 283 (2020).
31. J. S. A. Ishibashi, I. C. Pierce, A. B. Chang, A. Zografos, B. M. El-Zaatari, Y. Fang, S. J. Weigand, F. S. Bates, and J. A. Kalow, *Macromolecules*, **54**, 3972 (2021).
32. Y. Zhou, J. G. P. Goossens, S. van den Bergen, R. P. Sijbesma, and J. P. A. Heuts, *Macromol. Rapid Commun.*, **39**, 1800356 (2018).
33. F. Van Lijsebetten, K. De Bruycker, Y. Spiesschaert, J. M. Winne, and F. E. Du Prez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202113872 (2022).