일반총설

자가-치유 고분자 제조 기술

전북대학교 공과대학 화학공학부 이상협, 이대수

1. 개요

고분자 재료의 자가-치유(self-healing) 시스템은 균열 또는 긁힘 등과 같은 외부 손상을 스스로 회복하는 특성을 보인다. 이러한 자가-치유 고분자 시스템들은 내구성이 증진되어 제품의 안전성이 향상되고, 미려한 외관을 유지하는 데 유리하며, 환경 보호와 경제성 제고에도 도움이 된다. 따라서 최근 자가-치유 고분자에 대한 학문적, 산업적 관심이 높아지고 있다. 본 고에서는 자가-치유 고분자 시스템의 주요 기술 동향을 소개하고자 한다. 자가-치유 고분자 시스템은 메커니즘에 따라 '외부 자가 치유'(Extrinsic self-healing)와 '고유 자가 치유'(Intrinsic self-healin) 시스템으로 분류 될 수 있다 [1,2].

연속상의 고분자 매트릭스에 내장 된 미 반응 물질을 포함하는 혈관과 같은 네트워크 또는 마이크로 캡슐로 구성된 외부 자가-치유 시스템은 균열이 발생할 때 자동으로 치유제를 방출한다 [4-8]. 방출되는 치유제는 중합성 물질로 분산된 반응물 또는 촉매와의 경화 공정을 통해 손상된 영역을 채우고 손상을 회복시킨다. 반면 고유 자가-치유 시스템은 가역적 동적 공유 결합, 초분자 상호 작용 및 착물 형성 등에 의해 유도 될 수 있는 고분자 물질의 고유한 점탄성 흐름에 기초한 치유 특성을 바탕으로 한다. 고유 자가-치유 시스템은 반복적인 성능의 구현이 가능하지만 외부 자가-치유 시스템은 일회적으로 제한적인 단점을 가지고 있다. 그러나 고분자 복합재료의 안전성 제고를 위한 방안으로는 고유 자가-치유 시스템이 제한적이고 외부 자가-치유 시스템이 아직 유리한 편이다.

2. 외부 자가-치유

White 등이 마이크로 캡슐화에 담긴 치유제를 이용한 열경화성 에폭시 수지의 외부 자가-치유 시스템을 Figure 1에 나타낸 바와 같이 보고한 이후, 많은 연구자에 의해 마이크로 캡슐화 된 치유제를 이용하는 다양한 자기 치유 폴리머 재료에 대한 보고가 이루어졌다. [6-8]. 이러한 접근법은 치유제를 함유하는 마이크로 캡슐을 중합성 수지에 간단히 투입함으로써 가능하다. 외부 손상으로 인해 균열이 발생하면 캡슐 내의 반응물이 중합체 매트릭스로 방출되고, 자가-치유를 위한 중합 공정은 중합성 물질들과 촉매에 의해 개시되어 균열 전파를 방지하고 치유한다 [6]. 이러한 마이크로 캡슐 시스템의 장점은 반응물이 외부 환경으로부터 매트릭스 내에 분리되어 캡슐이 손상에 의해 파괴되지 않는 한 장기간 자기 치유성능을 유지할 수 있다는 것이다. 그러나, 이들 마이크로 캡슐을 중합체 매트릭스에 투입하면 일반적으로 고분자 재료의 물성이 저하되는 경향이 많다. 더욱이 이들 외부 자가 -치유 시스템의 자가-치유는 한 번만 가능하기 때문에 고분자 재료 시스템에 반복적이고 지속적인 자가-치유 특성을 부여하는 것은 불가능하다 [6-8]. 외부 자가 -치유의 이러한 단점으로 인해, 고분자 재료에 지속 가능한 자가 치유 특성을 부여 할 수 있는

이 상 협

2011. 8 전북대학교 화학공학부 졸업(공학사)
2013. 8 전북대학교 대학원 반도체화학공학부 (공학석사)
2019. 8 전북대학교 대학원 반도체화학공학부 (공학박사)
2019. 9 현재 (주) 영우 기술연구소 선임연구원

이 대 수

1977 서울대학교 화학교육과 이학사
1983 뉴욕대학교 폴리테크닉 공대 고분자공학 석사
1986 뉴욕대학교 폴리테크닉 공대 고분자공학 박사
1985-1989 한남화학(주) 기술연구소 책임연구원
1989~현재 전북대학교 화학공학부 교수

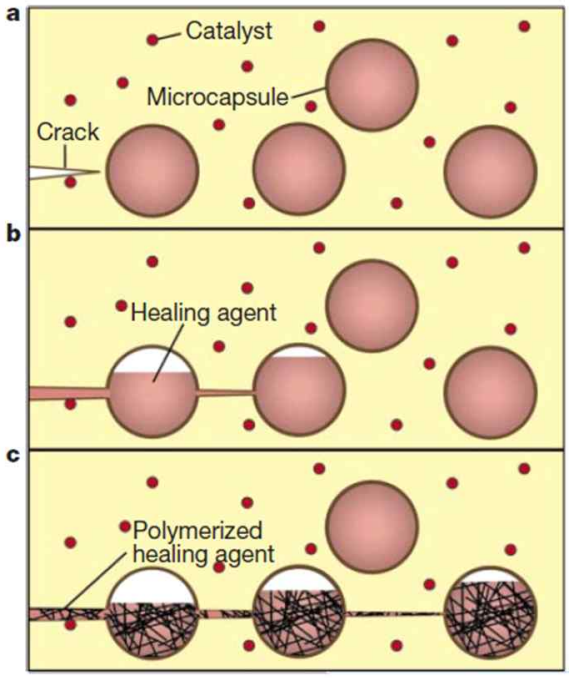

Figure 1. The microcapsule based extrinsic self-healing concept reported by White et al. [6]

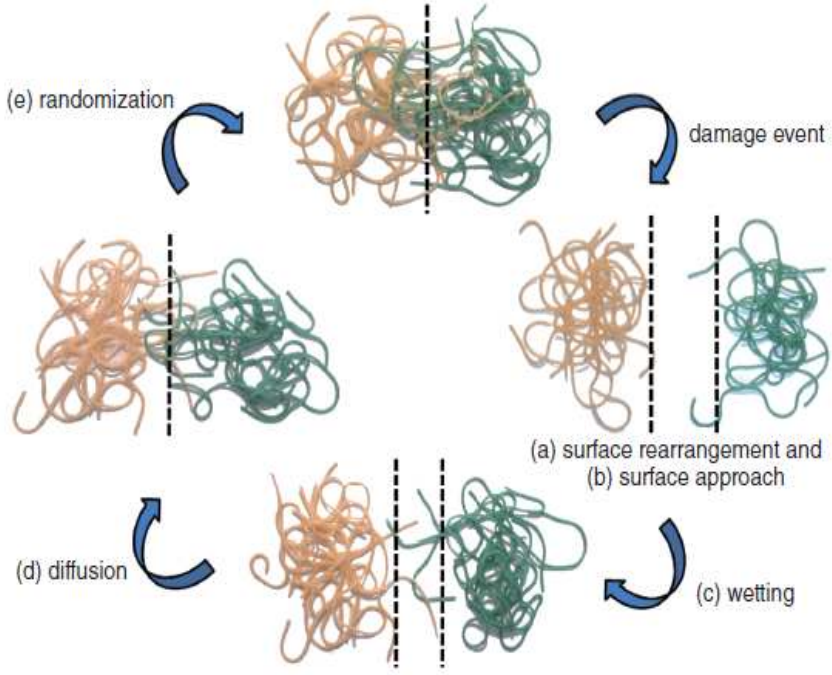

Figure 2. Stages of self-healing mechanism by physical self-healing mechanism. (a) Surface rearrangement, (b) surface approach, (c) wetting, (d) diffusion and (e) randomization [1].

방안으로 고분자 재료의 고유한 특성을 이용하는 고유 자가-치유 시스템이 최근 십여년 동안 많은 관심을 모으고 있다. 기본적으로, 고분자 재료의 고유 자가-치유는 물리적 자가-치유 메커니즘과 화학적 자가-치유 메커니즘으로 분류할 수 있다. 전자는 폴리머 재료의 분자 수소 결합, 착물 형성 등과 같은 물리적 상호 작용에 기인하며, 후자는 동적 공유 결합의 가역성에 기초한 것이다.

3. 고유 자가 치유

3.1 물리적 고유 자가-치유

일반적으로, 고분자 재료의 물리적 자가-치유 메커니즘은 인접한 고분자 사슬의 분자 간 및 분자 내 확산과 얽힘에 기초한다. [9-12]. 고분자 재료의 물리적 자가-치유 메커니즘은 중합체 물질의 유리 전이 온도 (Tg)에 많은 영향을 미치는 분자량 및 분자량 분포, 측쇄의 존재와 같은 고분자 중합체의 구조에 크게 좌우된다 [1, 2]. 물리적 자기-치유 메커니즘의 경우, 대부분의 경우 물리적 인자의 발현을 위한 가열이 필수적으로 요구된다. Figure 2에 도시 된 바와 같이, 물리적 자가 치유 메커니즘은 고분자 물질의 유동성에 기초하며, 메커니즘은 손상 부위 표면에서 고분자들의 재배열 및 표면 접근, 적심, 확산, 랜덤화의 순서로 진행된다. 손상이 도입 될 때, 손상 근처의 고분자 사슬들은 분자들 사이의 분자 간 및 분자 내 상호 작용에 의해 재배열된다. 이어서 손상된 표면에 위치한 고분자 사슬들이 서로 얽히게 된다. 그리고 손상된 분자들 사이의 확산이 이루어지고 최종적으로 손상된 표면들 사이에서 자가-치유가 가능해지며, 이는 고분자 사슬의 엉킴을 유발하는 고분자 사슬들의 랜덤화에 의해 가능해진다. 그러나, 고분자 재료의 분자 이동성이 확보되지 않으면, 손상된 표면들 사이의 접근이 불가능하기 때문에 물리적 자가-치유 메커니즘에 의한 자가 치유를 기대하기 어렵다. 따라서, 물리적자가 치유를 가능하게하기 위해, 열 또는 압력과 같은 외부 자극에 의해 분자의 근접성이 확보되어야 한다.

이러한 자가-치유 고분자 시스템은은 고분자 재료의 고유한 물리적 특성을 보존하는 이점이 있지만, 일반적으로 자기 치유 효율이 매우 낮고 높은 유리전이온도 또는 가교 구조를 갖는 고분자 재료의 자기 치유는 어려운 제한적인 것으로 볼 수 있다.

3.2. 화학적 고유 자가-치유

화학적 고유 자가-치유 메커니즘은 초분자 상호 작용과 동적 공유 결합에 기초한 것으로 분류 될 수 있다. 초분자 상호 작용을 통한 자가-치유의 경우, 수소 결합 및 금속 리간드 배위와 같은 비공유 가역성 화학이 고분자 매트릭스에 자가-치유 특성을 제공하기 위해 사용된다. 대조적으로, 동적 공유 결합을 통한 자가-치유는 동적 공유 결합의 가역성을 이용하여 자가-치유 특성을

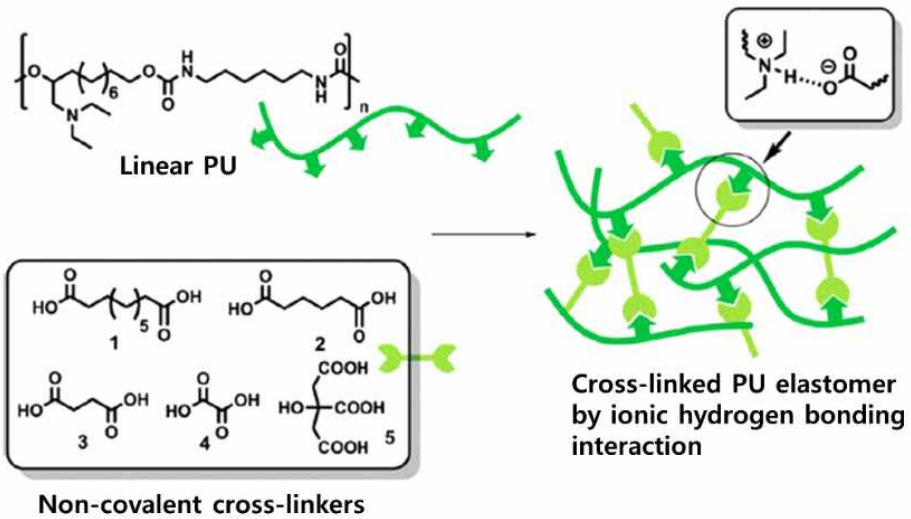

Figure 3. The non-covalent crosslinking of linear polyurethane with carboxylic acids to prepare cross-linked PU elastomer [13].

고분자 매트릭스에 제공한다. 일반적으로, 이러한 고유 자가-치유 메커니즘을 고분자 물질에 도입하면 자가-치유 중합체의 기계적 성질이 약화된다. 그러나, 이러한 종류의 많은 자가-치유 고분자 재료는 고분자 제품에 반복적으로 자가-치유 특성을 부여하기 때문에 고유 자가-치유 메커니즘을 사용하는 기술들의 개발이 이루어지고 있다.

3.2.1 분자간 상호작용을 통한 자가 치유

수소 결합 [13-15] 및 금속 리간드 배위 [16-18]와 같은 비공유 결합의 가역성에 기초한 자가-치유는 다양한 분자간 상호 작용에 바탕을 두고 있다.

수소 결합은 매우 동적인 거동을 보여줄 뿐만 아니라 고분자 매트릭스에서 수소 결합을 통한 초분자 형성을 통해 개선된 기계적 강도를 제공하기 때문에, 고분자 재료에 자가-치유 특성을 도입하는 가장 유망한 기술 중의 하나로 간주되어왔다. Comi et al. 등은 Figure 3에 나타낸 바와 같이 선형 폴리우레탄 측쇄의 3 차 아민 그룹과 가교제의 카르복실산 그룹 사이에 강한 이온성 수소 결합을 도입하는 자가-치유 가교성 폴리우레탄 엘라스토머 시스템을 보고하였다[13]. 제조 된 폴리우레탄 엘라스토머는 외부 열에 의해 비공유결합으로 가교된 고분자들 사이에서 이온성 수소 결합의 가역성이 우수하여 우수한 재활용, 자가-치유 특성을 나타내었다.

또한, Lin 등은 Figure 4에 도시 된 바와 같이, 분자간 사중 수소 결합을 사용하여 온화한 조건에서 외부 자극없이 자가-치유될 수 있는 폴리우레탄 하이드로 겔 모델을 제안했다 [14]. Song 등은 폴리우레탄 기본 골격들 사이에서 4 중 수소-결합 상호 작용에 의해 강력한 기계적 특성을 갖는 우수한 자가-치유 특성을 나타내는 폴리우레탄 엘라스토머 시스템을 보고하였다 [15]. 4 중 수소 결합은 고분자 재료의 자가-치유 메커니즘을 제공할뿐만 아니라 강한 물리적 가교점을 형성하기 때문에, 개선된 기계적 특성 및 우수한 자가-치유 능력을 고분자 재료에 부여하는데 유용한 것으로 보고되었다.

금속-리간드 배위에 의한 착물의 형성도 고분자 재료에 우수한 자가-치유 특성을 도입 할 수 있는 대표적인 상호 작용 중 하나이다 [16-17]. 고분자 매트릭스에서 금속 착물의 형성은 일반적으로 고분자 재료에 우수한 자가-치유 특성을 제공하지만, 동시에 금속 착물의 약점으로 인해 기계적 특성의 상당한 저하를 야기할 뿐만 아니라 상당히 높은 온도를 요구한다. 이러한 결점들로 인하여 금속-리간드 배위에 기초한 자가-치유 고분자 시스템의 개발이 제한되어 왔었다. 그러나 Schubert 등은 비교적 저온 (~ 100℃)에서 자가 치유가 가능한 삼량화 피리딘 리간드 시스템을 제안했다 [16]. Figure 5에 도시 된 바와 같이, 삼량화 피리딘 유도체는 메타크릴레이트 중 RAFT 중합으로 공중합되어 가교제로서 철 (Ⅱ)

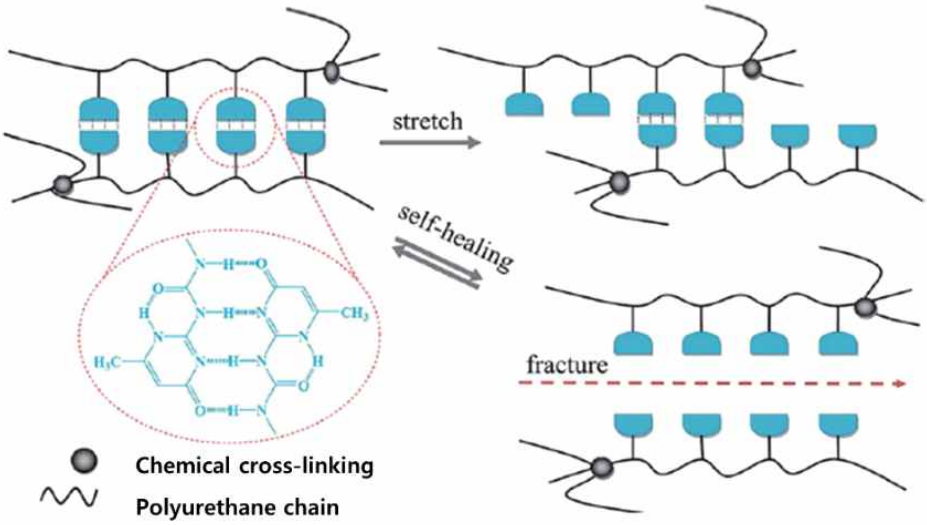

Figure 4. The schematic model for self-healing of the hydrogels by quadruple hydrogen bonding [14].

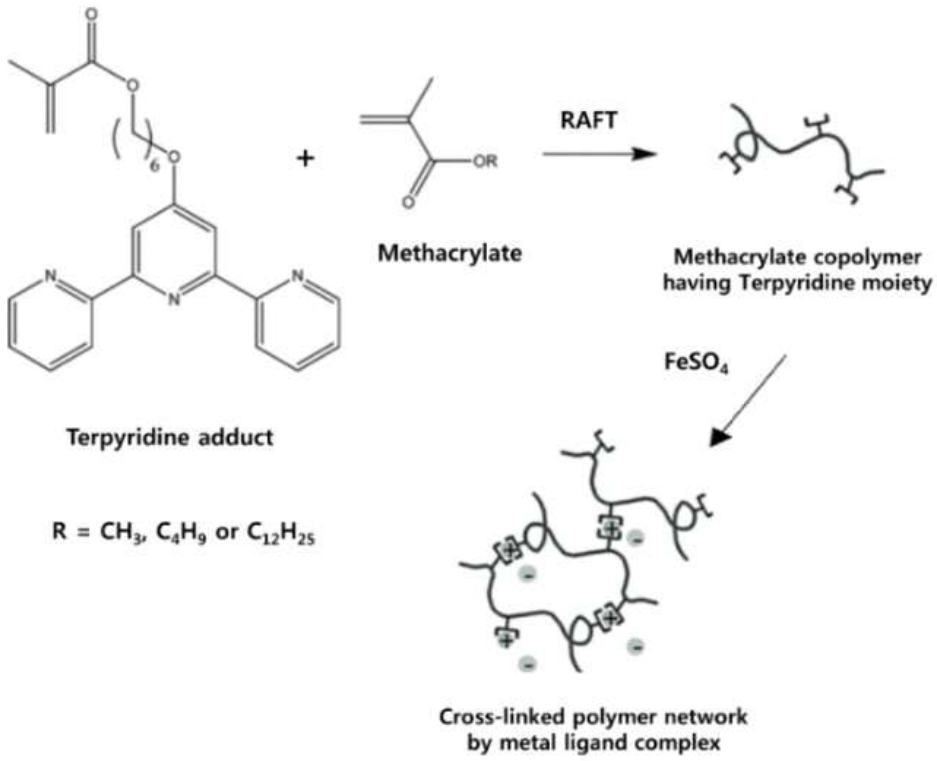

Figure 5. Schematic representation of the synthesis of the iron (II) complex polymer network [16].

황산염을 도입하면 철 (Ⅱ)-비스-삼량화 피리딘 착물 구조를 형성 하였다. 도입된 철 (Ⅱ)-비스-삼량화 피리딘 착물의 가역적 개방 및 닫힘이 비교적 저온에서 촉진되기 때문에, 이는 다른 금속-리간드 착물 기반의 자가-치유에 비해 비교적 낮은 온도에서 자가-치유를 위한 고분자 사슬의 이동성 및 유연성을 가능하게 하였다.

3.2.2. 동적 공유결합을 통한 고유 자가–치유

자가-치유 고분자 시스템을 설계할 때 가장 중요한 요소는 반복적으로 자가-치유 특성을 구현하는 것이며, 이를 위하여 가역적 공유결합을 이용하는 고유 자가-치유 특성을 도입하기 위한 다양한 접근법이 개발되었다. 자가-치유 고분자 합성에 사용되는 대표적인 가역적 공유 결합들로는 Diels-Alder (DA) 및 retro-DA 반응 [18-26], 이황화 복분해 반응 [27-30], 에스테르 교환 반응 [31-37], 우레탄 교환 반응 [38-42], 가역성 아세탈 화학 등 [43]이 있다.

일반적으로, 가역적 동적 공유 결합에 의한 자가-치유 메커니즘은 열 및 광 빛과 같은 외부 자극을 필요로 하지만, 고분자 중합체 물질에 대하여 반복적인 자가-치유 주기를 가능하게 하고고 손상된 부분의 선택적 자가-치유를 가능하게 한다. 또한, 매트릭스 고분자 물질과의 상용성, 적용 환경 조건 및 자기-치유 조건을 고려하여 다양한 공유 결합이 선택적으로 사용될 수 있다. 또한 물리적 또는 비공유 결합 기반의 자가-치유 메커니즘과의 조합을 통해 보다 높은 수준의 자가-치유 효율을 달성 할 수 있다는 점이 매우 매력적일 수 있다.

Diels-Alder 반응

공액 디엔 및 친디엔의 [4 + 2]은 Diels-Alder (DA) 반응으로 시클로 헥센 유도체를 형성한다. 그런데 이러한 Diels-Alder 반응 생성물은 일정 온도 이상에서 역반응(rDA)을 일으켜 자가-치유 성능을 도입하는 데 유리한 동적 공유 결합 특성을 보여 전 세계적으로 관심을 모으고 있다. DA 부가물의 역반응은 매우 단순하며 부반응에 의해 크게 영향을 받지 않는다. 또한, 반응 속도 및 반응 방향 (DA 또는 rDA 반응)은 온도에 의해 쉽게 조절 될 수 있으므로, DA 반응에 기초한 많은 자가-치유

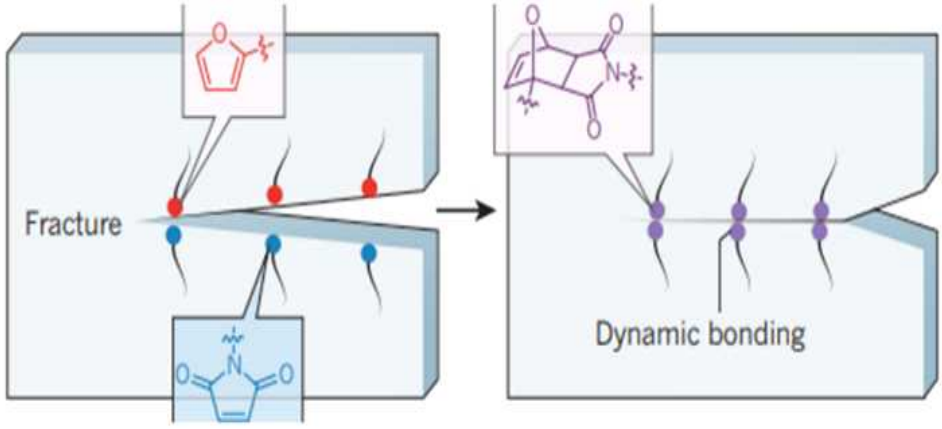

Figure 6. The self-healing mechanism of polymeric materials containing DA adducts as dynamic covalent bond [24].

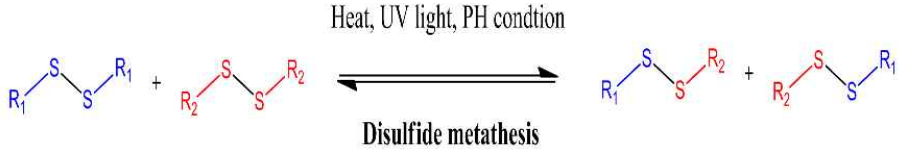

Figure 7. Disulfide metathesis mechanism by heat, UV, and PH conditions.

고분자 시스템에 대한 보고가 이루어졌다 [18-26].

Figure 6에 도시 된 바와 같이, DA 및 rDA 반응에 의한 딜스 알더 부가의 메카니즘은 고분자 스시템의 자가-치유 과정을 증폭시킨다. 먼저, 손상으로 DA 결합이 끊어지고 rDA 반응이 일어난다 [23]. 그런 다음 손상된 시료에 외부 열을 가하면 중합체의 디엔과 친 디엔 체가 재결합 과정을 거쳐 손상된 부위를 복구하여 치유를 가능하게 한다. [23,24]. 일반적으로, 푸란 및 말레이미드에 의해 생성된 DA 부가물은 약 70 ℃에서 DA 반응, 120 ℃에서 rDA 반응을 나타내므로, 열적으로 활성화된 자가-치유 공정 동안 중합체 물질의 열 분해를 피할 수 있다. 또한, 부반응없이 우수한 자가-치유 효율을 나타내며, 엘라스토머 및 에폭시 수지와 같은 다양한 고분자 재료에 자가-치유를 도입하기 위해 널리 적용되어왔다. Chen 등은 말레이 미드-푸란 계 중합체의 DA 반응에 기초한 자가-치유 시스템을 보고하였으며, Peterson 등은. 자가-치유 가교 에폭시 수지의 DA 및 rDA 반응을 보고하였다 [26].

Disulfide 복분해반응

이황화 결합은 고분자 물질에 자가-치유 특성을 부여하기 위해 가장 일반적으로 사용되는 동적 공유 결합 중 하나이다 [27-30]. Figure 7에 나타낸 바와 같이, 이황화 결합은 열, 빛 및 pH와 같은 외부 자극에 의해 복분해 반응이 일어나며, 고분자 물질에 고유 자가-치유 능력을 부여하는 매우 매력적인 가역적 공유 결합으로 간주되어 왔다. 특히, 손상된 부위의 치유 과정은 이황화 결합의 복분해에 의존하기 때문에, DA 반응과 같은 해리형 가역적 공유 결합보다 안정성이 훨씬 우수하며 부반응이 적다. 가역적 동적 공유 결합으로서 이황화 결합의 이러한 장점으로 인해, 이황화 결합의 복분해에 기초한 다수의 자가-치유 고분자 재료체는 다양한 분야의 요구사항을 충족시키도록 설계될 수 있다 [27-30].

이황화 결합의 복분해는 실온 및 UV 조사와 같은 비교적 온화한 조건에서 가능하고, 자가-치유 효율이 높기 때문에 다양한 분야에서 매우 적용 가능하다. Rekondo 등은 실온에서 자가-치유 효율이 높은 폴리 우레탄 엘라스토머 (자가 치유 효율: 약 95 %)의 제조를 보고하였고 (Figure 8) [28], Canadell 등은 에폭시화 폴리 설파이

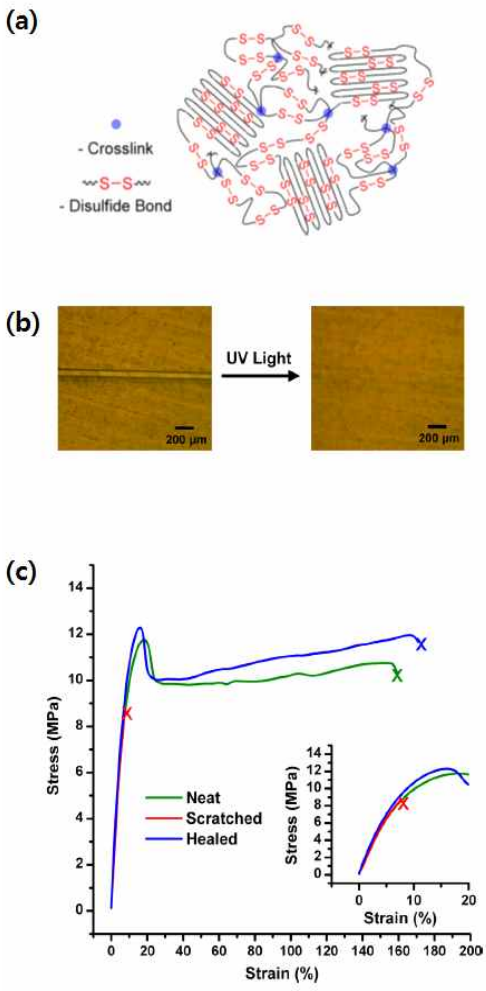

Figure 8. (a) Chemical structure disulfide based self-healable polysulfide synthesized by Rowan et. al, (b) The self-healed image of a scratched film with UV irradiation for 5min (wavelength: 320-390 nm, Intensity: 2000 mw/cm^2).(b)Stress-strain curve for neat, scratched, and UV-healed samples [28].

드를 이용하여 비교적 온화한 온도 조건 (60 ° C)에서 높은 수준의 자가-치유 기능을 가진 합성 가교 폴리 설파이드 네트워크 [29] 제조를 보고하였다. Michal 등은 열 또는 UV 조사 하에서 우수한 자가-치유 효율 (90 % 이상)을 나타내는 가교 폴리디설파이드 네트워크를 제조하였다 [30]. 그러나, 이황화 결합은 매우 약한 결합이기 때문에, 고분자 재료에 높은 자기-치유 성능을 부여함과 동시에 재료의 기계적 특성을 상당히 감소시킨다. 따라서, 디설파이드 결합을 포함한 자가-치유 고분자 재료의 실제 적용을 위해서는 높은 수준의 자가-치유 능력과 기계적 특성을 동시에 만족시키는 전략이 요구되고 있다 [25-28].

에스테르 교환반응

열경화성 고분자 재료는 네트워크 구조로 이루어져 일단 가교된 후에 열 또는 용매에 의해 재처리되거나 재성형되지 않는다. 이러한 시스템에 동적 공유 결합을 네트워크에 도입함으로써 가역적인 열경화성을 합성하기 위한 많은 노력이 이루어져왔다. 가역성을 열경화성에 도입하는 가장 대표적인 방법 중 하나는 Leibler 등이 처음 제안한 'Vitrimer' 제조이다. [31-34].

'Vitrimer'는 총 가교 공유 결합수의 감소없이 열적으로 활성화 된 교환 반응에 의해 공유 결합을 포함하는 고분자 재료의 형태가 변화를 보이는 시스템이다. 동적 공유 결합의 존재로 인해 'Vitrimer'는 고분자 사슬 간의 활성화 된 교환 반응에 의해 고온에서 점탄성 액체 거동을 나타내며, 저온에서 고전적인 열경화성처럼 행동하므로 자가-치유와 재성형이 가능하다. Figure 9에 도시된 바와 같이, Leibler 등은 비스페놀 A 형 에폭시 수지와 카르복실산 유도체를 가교시켜 β - 하이드록시 에스테르 단위를 공유 결합으로 도입하여 재가공이 가능한 열경화성 자가-치유 고분자 시스템을 개발하였다. 도입된 β -하이드 록시 에스테르 단위는 촉매로 초산아연 (Zn (ac) 2)에 의해 다른 β - 하이드 록시 단위와 에스테르 교환이 활성화될 수 있었다. 에스테르화에 의한 네트워크 구조의 특성에 따라, 다양한 자가-치유 가교 에폭시 수지의 제조와 응용이 가능할 것으로 보인다. [35-37].

우레탄 교환반응

Figure 10dp 나타낸 바와 같은 우레탄 교환반응은 열, 압력, 촉매 등에 의해 비교적 용이하게 일어날 수 있으면서, 분자간 수소 결합으로 폴리우레탄의 기계적 물성도 양호하여 많은 연구가 이루어졌다. 그러나, 가교 된 폴리우레탄 시스템은 우레탄 교환 반응에 기초하여 매우 우수한 자가-치유 또는 재가공 특성을 나타내지만, 교환 반응은 일반적으로 고온 [38], 고압 [39-40] 및 촉매와 같은 열악한 조건을 필요로 한다. 또한 우레탄 교환 반응은 매우 느리기 때문에 [38, 40], 자가-치유 또는 재가공 공정을 위한 가혹한 조건에서 고분자 사슬이 분해될 수 있으며, 특히 우레탄 그룹은 이소시아네이트와 알코올

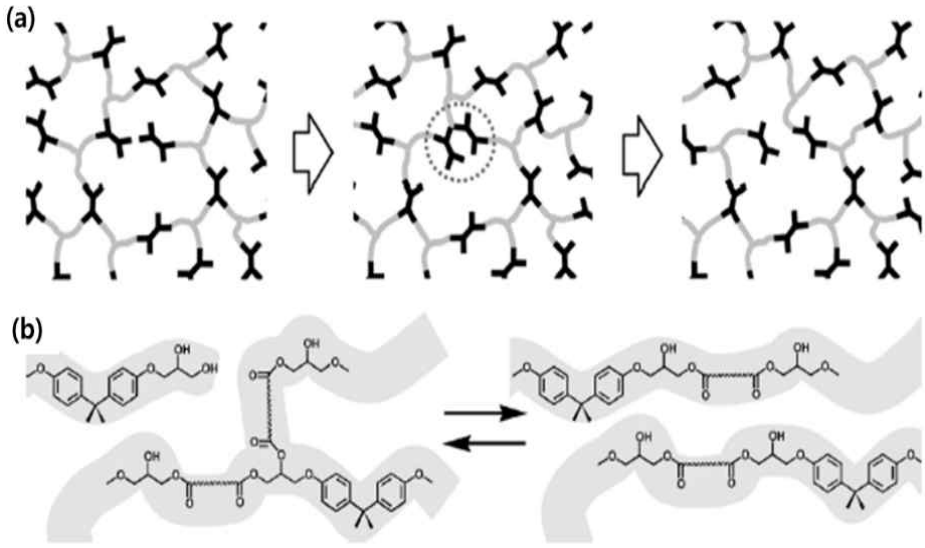

Figure 9. (a) Topological rearrangements of cross-linked epoxy network via exchange reactions (b) Exchange process via trans-esterification reaction among the β -hydroxy ester networks [32].

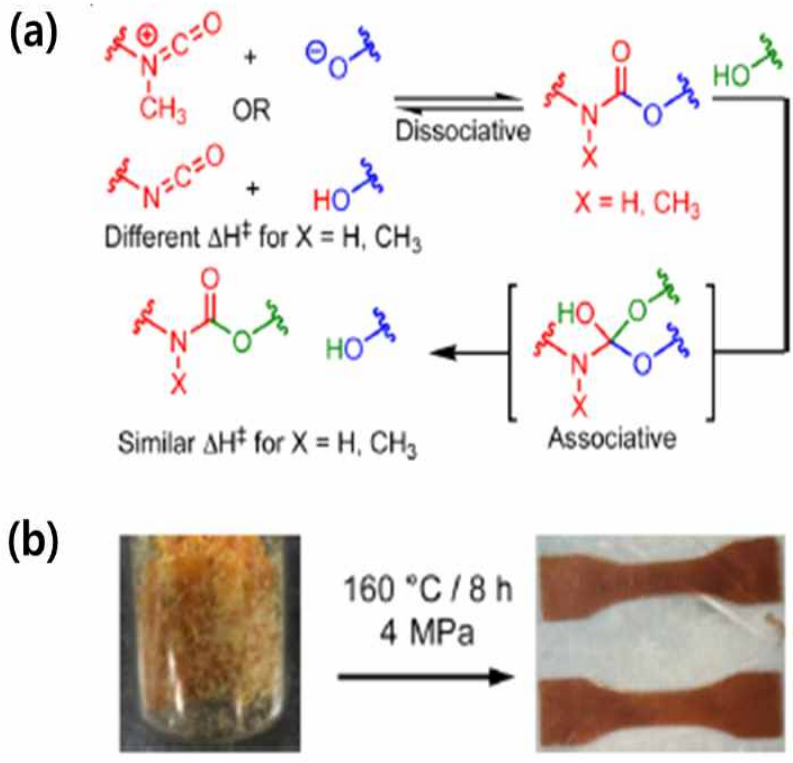

Figure 10. (a) Nucleophilic addition reaction of free hydroxyl group to carbamate linkages for transcarbamoylation reaction, (b) Reprocessing process of PHU by heating to 160 °Cat4MPafor8h[38].

로의 바람직하지 않을 수 있는 역반응을 반응을 일으킨다.

4. 맺음말

고분자 재료의 내구성을 증진하고 재가공이 가능하게 하는 자가-치유 시스템의 도입은 향후 크게 확대될 것으로 예상된다. 그리고 외부 자가-치유 시스템은 우선 복합재료에 적용이 되고, 고유 자가-치유 시스템은 다양한 하이드젤, 코팅, 접착제, 플라스틱과 고무 등에 적용이 될 수 있을 것으로 기대된다. 매우 제한적인 필자들의 식견에 바탕을 둔 총설임을 감안하여 보다 광범위하고 깊이있는 자가-치유 기술들을 검토하고 응용하는 계기가 되기를 희망한다.

참고문헌

1. DOHLER, D.; MICHAEL, Philipp; BINDER, Wolfgang. Principles of self-healing polymers. *Self-Healing Polymers*, 2013, 5-60.
2. WU, Dong Yang; MEURE, Sam; SOLOMON, David. Self-healing polymeric materials: a review of recent developments. *Progress in polymer science*, 2008, 33.5: 479-522.
3. Market value forecast of polyurethane worldwide from 2016 to 2021 (in billion U.S. dollars), https://www.statista.com/statistics/720449/global-polyurethane-market-size-forecast/
4. DRY, Carolyn M.; SOTTOS, Nancy R. Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials. In: *Smart Structures and Materials 1993: Smart Materials*. International Society for Optics and Photonics, 1993. p. 438-445.
5. DRY, Carolyn. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Composite structures*, 1996, 35.3: 263-269.
6. WHITE, Scott R., et al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 2001, 409.6822: 794.
7. YANG, Jinglei, et al. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. *Macromolecules*, 2008, 41.24: 9650-9655.
8. THEN, Sonja, et al. Optimization of microencapsulation process for self-healing polymeric material. *Sains Malaysiana*, 2011, 40.7: 795-802.
9. CARUSO, Mary M., et al. Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials. *Chemical Reviews*, 2009, 109.11: 5755-5798.
10. YAN, Xuzhou, et al. Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41.18: 6042-6065.
11. BURATTINI, Stefano, et al. Healable polymeric materials: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39.6: 1973-1985.
12. BOIKO, Yuri M.; PRUD'HOMME, Robert E. Surface mobility and diffusion at interfaces of polystyrene in the vicinity of the glass transition. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998, 36.4: 567-572.
13. COMÍ, Marc, et al. Adaptive bio-based polyurethane elastomers engineered by ionic hydrogen bonding interactions. *European Polymer Journal*, 2017, 91: 408-419.
14. LIN, Yinlei; LI, Guangji. An intermolecular quadruple hydrogen-bonding strategy to fabricate self-healing and highly deformable polyurethane hydrogels. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2.39: 6878-6885.
15. SONG, Yan, et al. Towards Dynamic but Supertough Healable Polymers through Biomimetic Hierarchical Hydrogen-Bonding Interactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57.42: 13838-13842.
16. BODE, Stefan, et al. Self-healing polymer coatings based on crosslinked metallosupramolecular copolymers. *Advanced Materials*, 2013, 25.11: 1634-1638.
17. ENKE, Marcel, et al. Self-healing response in supramolecular polymers based on reversible zinc–histidine interactions. *Polymer*, 2015, 69: 274-282.
18. BURNWORTH, Mark, et al. Optically healable supramolecular polymers. *Nature*, 2011, 472.7343: 334.
19. CHUJO, Yoshiki; SADA, Kazuki; SAEGUSA, Takeo. Reversible gelation of polyoxazoline by means of Diels-Alder reaction. *Macromolecules*, 1990, 23.10: 2636-2641.
20. DU, Pengfei, et al. Diels–Alder-based crosslinked self-healing polyurethane/urea from polymeric methylene diphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131.9.
21. HEO, Yunseon; SODANO, Henry A. Self-healing polyurethanes with shape recovery. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24.33: 5261-5268.
22. LI, Jinhui, et al. Thermally reversible and self-healing novolac epoxy resins based on Diels–Alder chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132.26.
23. BLAISZIK, Benjamin J., et al. Self-healing polymers and composites. *Annual review of materials research*, 2010, 40: 179-211.

24. PATRICK, Jason F., et al. Polymers with autonomous life-cycle control. *Nature*, 2016, 540.7633: 363.
25. CHEN, Xiangxu, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science*, 2002, 295.5560: 1698-1702.
26. PETERSON, Amy M.; JENSEN, Robert E.; PALMESE, Giuseppe R. Reversibly Cross-Linked Polymer Gels as Healing Agents for Epoxy−Amine Thermosets. *ACS applied materials & interfaces*, 2009, 1.5: 992-995.
27. LEI, Zhou Qiao, et al. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds. *Chemistry of Materials*, 2014, 26.6: 2038-2046.
28. REKONDO, Alaitz, et al. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. *Materials Horizons*, 2014, 1.2: 237-240.
29. CANADELL, Judit; GOOSSENS, Han; KLUMPERMAN, Bert. Self-healing materials based on disulfide links. *Macromolecules*, 2011, 44.8: 2536-2541.
30. MICHAL, Brian T., et al. Inherently photohealable and thermal shape-memory polydisulfide networks. *ACS Macro Letters*, 2013, 2.8: 694-699.
31. IMBERNON, Lucie; NORVEZ, Sophie; LEIBLER, Ludwik. Stress relaxation and self-adhesion of rubbers with exchangeable links. *Macromolecules*, 2016, 49.6: 2172-2178.
32. MONTARNAL, Damien, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks. *Science*, 2011, 334.6058: 965-968.
33. CAPELOT, Mathieu, et al. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134.18: 7664-7667.
34. CAPELOT, Mathieu, et al. Catalytic control of the vitrimer glass transition. *ACS Macro Letters*, 2012, 1.7: 789-792.
35. ALTUNA, F. I.; HOPPE, C. E.; WILLIAMS, R. J. J. Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid. *RSC Advances*, 2016, 6.91: 88647-88655.
36. LEGRAND, Aurélie; SOULIÉ-ZIAKOVIC, Corinne. Silica–Epoxy vitrimer nanocomposites. *Macromolecules*, 2016, 49.16: 5893-5902.
37. CHEN, Qiaomei, et al. Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers. *Chemical science*, 2017, 8.1: 724-733.
38. FORTMAN, David J., et al. Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137.44: 14019-14022.
39. YAN, Peiyao, et al. Multifunctional polyurethane-vitrimers completely based on transcarbamoylation of carbamates: Thermally-induced dual-shape memory effect and self-welding. *RSC Advances*, 2017, 7.43: 26858-26866.
40. CHEN, Xi, et al. Reprocessable polyhydroxyurethane networks exhibiting full property recovery and concurrent associative and dissociative dynamic chemistry via transcarbamoylation and reversible cyclic carbonate aminolysis. *Polymer Chemistry*, 2017, 8.41: 6349-6355.