



## Covalent Adaptable Liquid Crystal Elastomers Comprising Thiourea Bonds: Reprocessing, Reprogramming and Actuation

Jin-Hyeong Lee, Sungmin Park\*, Yong Seok Kim\*, Dong-Gyun Kim\*, and Suk-kyun Ahn<sup>†</sup>

*School of Chemical Engineering, Pusan National University, 2, Busandaehag-ro, 63 Beon-gil, Geumjeung-gu, Busan 46241, Republic of Korea*

*\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea*

(Received June 8, 2022, Revised June 14, 2022, Accepted June 20, 2022)

**Abstract:** In this work, we report a highly deformable covalent adaptable-liquid crystal elastomer (CA-LCE) comprising dynamic thiourea bonds that enable macromolecular network rearrangement at elevated temperatures. The exchange of chain network is verified through stress-relaxation analyses and follows Arrhenius-type behavior. The unique capability of rearranging the chain network in the CA-LCE provides useful properties, such as welding, melt reprocessing, and shape reprogramming, that cannot be achieved by the conventional LCE comprising permanent crosslinks. Reversible actuation is further demonstrated by reprogramming the polydomain CA-LCE into a monodomain *via* mechanical stretching at elevated temperatures.

**Keywords:** liquid crystal elastomers, covalent adaptable networks, actuators, reprocessing

### Introduction

액정 탄성체 (liquid crystal elastomer, LCE)는 액정분자를 함유한 고분자 체인들이 약하게 가교된 네트워크 구조의 탄성체로써 높은 유연성 및 우수한 탄성 뿐 아니라 액정의 방향 질서로 인한 이방 물성(anisotropic properties) 및 자가응답성과 같은 특성을 보유할 수 있다.<sup>1,2</sup> 특히, 기존의 탄성체와는 달리 액정 탄성체는 열, 빛, 수분 및 전기장 등과 같은 외부 자극에 민감하게 반응하여 가역적인 형상 변형(또는 액추에이션)을 나타낼 수 있으며, 이러한 형상변형은 액정 분자들의 배향조절을 통해 미리 프로그램된 형태로 구현될 수 있다.<sup>3</sup> 액정 탄성체의 자발적, 가역적 형상 변형은 인체의 근육이 수축/팽창하는 동작과 유사할 뿐 아니라, 이 때 발생하는 수축력에 의해 물체를 들어올리는 것과 같은 유용한 기능을 제공한다. 이와 같은 특성때문에 액정 탄성체는 인공근육, 연성 액추에이터 및 최근에는 소프트 로봇용 소재로서도 많은 주목을 받고 있다.<sup>4-6</sup>

가역적인 형상변형을 유도하기 위해서는 특정방향으로 액정 고분자 사슬들이 배향된 액정 탄성체를 합성하는 것이 중요하다. 이를 위해 먼저 부분적으로 또는 불완전하게 가교된 액정 탄성체를 합성한 후, 기계적 연신 등을 통해 고분자 사

슬들을 배향한 상태에서 완전히 가교시키는 두단계 합성법이 주로 사용되어왔다.<sup>7</sup> 또한, 표면 배향법이나 압출방식에 의한 3D 프린팅을 통해 배향된 액정 올리고머를 제조한 후 UV조사 등을 통해 가교하는 방법도 널리 사용되고 있다.<sup>8-12</sup> 다만 이러한 방식은 액정 탄성체 합성시 배향조건을 항상 같이 고려해야하기 때문에 합성조건이 까다로울 수 있으며, 모든 합성법에 적용되기에는 제한이 있다. 한편, 최근 활발히 연구되고 있는 동적공유결합을 이용한 액정 탄성체 합성법에서는 배향되지 않은 상태에서 가교반응을 먼저 진행한 후, 원하는 시기에 열이나 빛과 같은 외부자극을 주어 가교된 고분자 네트워크의 재배열을 유도한 뒤 배향을 시킬 수 있으므로 기존의 방법보다 손쉬운 합성이 가능하다는 장점이 있다.<sup>13,14</sup> 이로 인해 최근 네트워크 교환이 가능한 공유 적응형 액정 탄성체(covalent adaptable LCE, CA-LCE)에 대한 다양한 합성법 연구가 활발히 보고되고 있다.<sup>15,16</sup> 특히, 이러한 CA-LCE는 사슬교환이 가능하다는 특성으로 인해 기존의 열경화성 액정 탄성체보다 재활용, 재사용 및 형상재구성(shape reconfiguration)이 용이하다. 최근 본 연구실에서도 최근 thiourea 결합을 포함하는 CA-LCE를 합성하여 재가공 및 자가치유가 가능한 전열(electrothermal) 방식의 인공근육을 보고한 바 있다.<sup>17</sup> 본 연구에서는 앞선 보고와는 달리 티올 사슬연장제를 사용하지 않고 반응성 액정 모노머와 thiourea를 함유한 poly(ether-thiourea) 가교제만으로 CA-LCE를 합성하였으며, 동적공유결

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: skahn@pusan.ac.kr

합에 의한 재가공, 형상재구성과 액추에이션 특성을 분석하였다.

## Experimental

### 1. 시료 및 시약

1,4-Bis-[4-(6-acyloyloxyhexyloxy)benzoyloxy]-2-methylbenzene (RM82) 반응성 액정 모노머는 Wilshire Technologies에서 구매하였다. Poly(ether-thiourea) 가교제는 기존 보고된 방법에 의해 합성하였다.<sup>18</sup> 실험에 사용된 다른 시료와 용매들은 추가적인 정제과정 없이 받은 상태로 사용하였다.

### 2. CA-LCE 합성

CA-LCE는 RM82의 diacrylate와 poly(ether-thiourea)의 diamine사이의 aza-Michael addition 반응을 통해 one-pot으로 합성되었다. 구체적으로 20 mL 바이알에 RM82 (274.1 mg, 0.407 mmol)와 poly(ether-thiourea) (189.1 mg, 0.203 mmol)을 2:1 몰비율로 투입한 후 DMF (4 mL)을 넣어 균일한 용액을 제조하였다. 얻어진 용액을 테프론 필름에 캐스팅한 뒤 50°C의 핫플레이트에서 24시간 동안 가열하여 용매를 증발시킴과 동시에 가교반응이 일어나도록 하였다. 반응 후 얻어진 물질은 100°C에서 추가적인 건조 및 열가교를 유발하였으며, 이를 통해 최종적으로 폴리도메인 구조의 CA-LCE 필름을 얻었다.

### 3. 물성 분석

Attenuated total-reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FT-IR)은 Jasco사의 FTIR-4600 분광기를 사용하여 스캔수 64 및 650-4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였다. Differential scanning calorimetry는 TA사의 Discovery DSC 25를 사용하여 -50-180°C의 온도범위에서 10°C/min의 승온 및 냉각 속도로 질소기류 하에서 측정하였다. 응력-변형률 실험은 Dr TECH사의 DR-100 만능 재료 시험기(universal testing machine, UTM)를 사용하여 50 mm/min의 연신속도로 상온에서 측정하였다. 점탄성(viscoelastic property) 및 응력완화(stress relaxation) 실험은 TA사의 동적기계분석기(DMA Q850)를 이용해 인장 클램프 모드에서 측정하였다. 점탄성 측정은 폴리도메인 CA-LCE 필름 [7.0 mm (L) × 5.0 mm (W) × 0.2 mm (T)]을 이용해 -50-180°C의 온도범위에서 3°C/min의 승온속도로 1 Hz 주파수 하에 측정하였다. 응력완화실험은 120-150°C의 온도범위에서 측정하였으며, 각 온도에서 측정하고자 하는 시편을 5분동안 열평형시킨 후 5%의 일정한 신율하에 시간에 따른 응력완화거동을 분석하였다. 액정 탄

성체의 배향 및 상전이는 Nikon사의 Nikon Eclipse LV100N POL 편광현미경을 이용해 측정하였다.

### 4. X-ray 산란 분석

CA-LCE의 구조 및 배향에 대한 정보를 얻기 위해 포항가속기연구소(Pohang Accelerator Laboratory, PAL)의 9A U-SAXS 빔라인에서 광각(wide-angle) 및 소각(small-angle) X선 산란 분석을 실시하였다. 2D 검출기(Rayonix MX170-HS)를 통해 이차원 산란 패턴을 측정하였으며, 이 패턴을 통해 산란벡터( $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ )에 대한 1D 산란강도 곡선을 구했다. 이 때,  $\theta$ 는 산란각이며  $\lambda (= 1.119 \text{ \AA})$ 는 X선의 파장 값이다. 시편과 검출기 사이의 거리는 SAXS의 경우 2.05 m, WAXS의 경우 0.22 m 거리에서 실험하였다. 시편의 배향질서도(S)는 WAXS 데이터를 이용, Hermans-Stein 배향분포 함수를 통해 아래의 식으로 계산하였다.

$$S = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2}$$

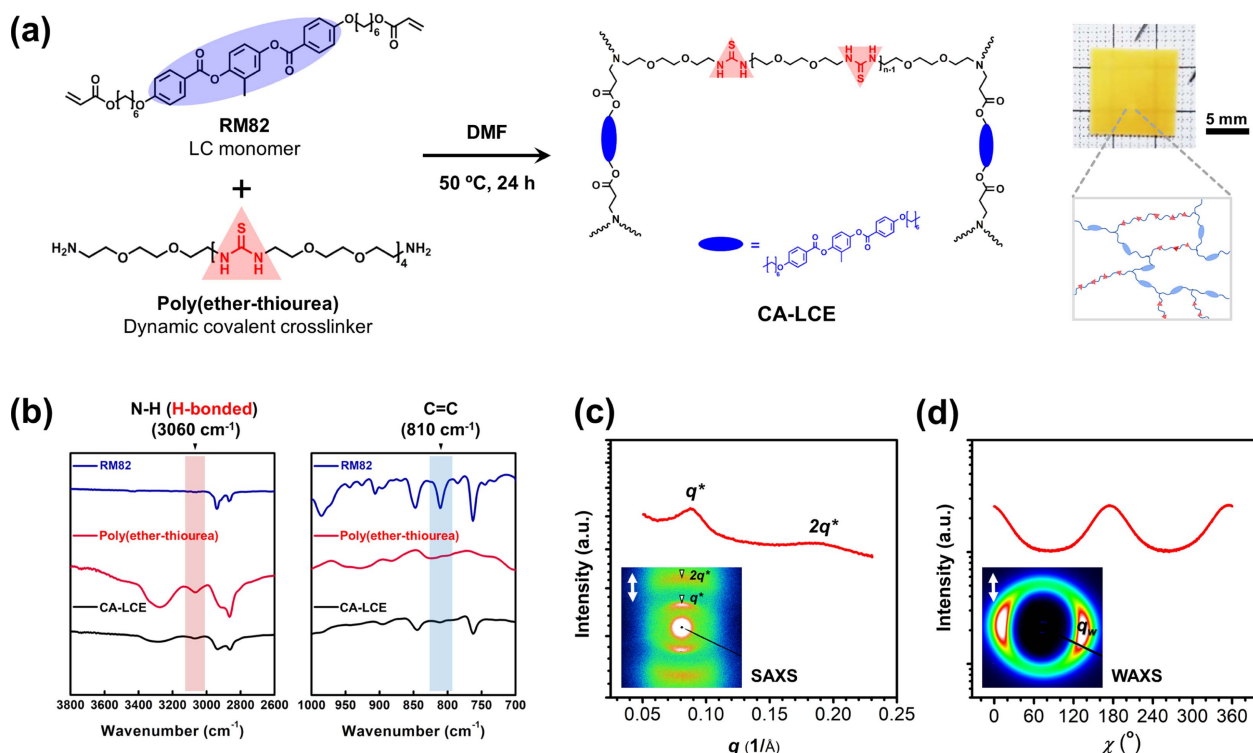
$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta}$$

이 때,  $\theta$ 는 방위각이며  $I(\theta)$ 는 산란 벡터  $q_i = 1.46 \text{ \AA}$ 에서 방위각  $\theta$ 에 따른 산란강도이다.

## Results and Discussion

### 1. Preparation and characterization of CA-LCE

결합교환이 가능한 액정 탄성체는 RM82의 diacrylate 그룹과 poly(ether-thiourea) 양말단의 diamine 사이의 aza-Michael addition 반응에 의해 합성되었다(Figure 1a). 이를 위해 RM82와 poly(ether-thiourea)를 DMF 용매에 녹여 균일한 용액을 제조한 후, 용액캐스팅 하여 50 도에서 24시간동안 반응시켜 필름을 합성하였다. 합성된 액정탄성체는 배향이 없는 폴리도메인(polydomain) 상태로 얻어졌으며, 상온에서 불투명한 특성을 나타내었다(Figure 1a). FT-IR분석결과 acrylate에 해당하는 812 cm<sup>-1</sup> 피크가 사라진 것을 확인했으며, thiourea 그룹 고유의 비선형성 수소결합 피크(3060 cm<sup>-1</sup>)가 관찰된 것을 통해 가교반응에 의한 CA-LCE가 효과적으로 합성된 것을 확인하였다(Figure 1b). 한편, CA-LCE의 겔 분율은 90%로 확인되었다. 합성된 CA-LCE의 액정상과 배향 확인을 위해 기계적 연신으로 일축 정렬된 샘플에 대해 소각 및 광각 X선 산란(SAXS 및 WAXS)을 측정하였다. 이 때 2D 소각SAXS 데이터 상의 대칭적인 호 형태와 1D 프로파일 상 첫번째 피크(primary peak)와 두번째 피크(second order peak) 사이 비율



**Figure 1.** (a) Reaction scheme of CA-LCE by aza-Michael addition-based thermal crosslinking and the photograph of polydomain CA-LCE after synthesis. (b) FT-IR spectrum of RM82, poly(ether-thiourea), and CA-LCE. (c) 1D-SAXS profile and 2D SAXS pattern (inset) of uniaxially stretched CA-LCE. (d) 1D azimuthal scan profile at  $q = 1.46 \text{ \AA}^{-1}$  and 2D-WAXS pattern of CA-LCE.

1:2로부터 smectic A 상을 형성함을 확인하였다. Smectic layer의 두께 ( $d$ )는  $q_1$ 의 값  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ 로부터  $d = 2\pi/q$  식을 이용해 계산한 결과  $7.1 \text{ nm}$ 로 확인되었다. 한편, WAXS 데이터로부터 CA-LCE가 일축 정렬 되었을 때  $0.36$ 의 배향 질서도를 갖는 것을 확인하였다(Figure 1c and 1d).

## 2. Thermal, mechanical and viscoelastic properties

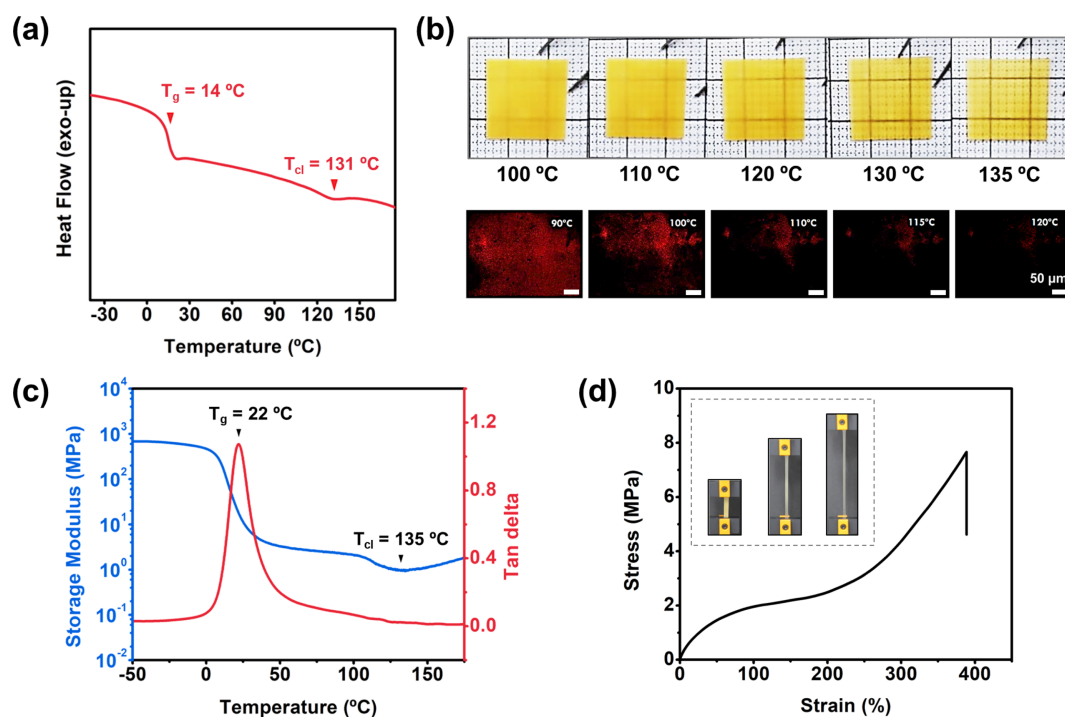
다음으로 CA-LCE의 상전이 온도를 조사하기 위해 DSC 분석을 한 결과 유리전이온도( $T_g$ )는  $14^\circ\text{C}$ , 그리고 액정상이 사라지는 clearing 온도( $T_c$ )는  $131^\circ\text{C}$ 에서 확인되었다(Figure 2a). 특히, 액정 상전이 온도는 polydomain 필름을 가열할 때  $130^\circ\text{C}$  부근에서 필름이 급격히 투명해지는 결과와 편광현미경 분석에서 복굴절에 의한 액정 texture가 사라지는 것을 통해서도 추가로 확인할 수 있다(Figure 2b). 또한, CA-LCE의 점탄성 분석을 위해 DMA를 이용하여 온도에 따른 탄성률과  $\tan \delta$  커브의 변화를 분석하였다.  $\tan \delta$  피크는  $22^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었으며, 이는 CA-LCE의  $T_g$  값을 의미한다. 또한  $135^\circ\text{C}$  부근에서 저장 탄성률 커브의 기울기가 감소한 것을 통해 이 온도구간에서 액정상이 사라진 것을 알 수 있다. 온도를 더 증가시킬 경우 저장 탄성률이 거의 일정하게 유지되거나 완만하게 증가하는 고무 평탄(rubbery plateau)영역이 관찰된 것을

통해 화학반응에 의한 가교가 잘 이루어진 것을 알 수 있다(Figure 2c). 이 후 CA-LCE의 기계적물성은 UTM을 이용한 응력-변형률 곡선 결과를 통해 분석하였다. 상온에서의 인장 탄성률(tensile modulus)은  $4.5 \text{ MPa}$ , 인장응력(tensile stress)은  $8.2 \text{ MPa}$  그리고 파단시 변형률(strain)은  $411\%$ 로 확인되었다(Figure 2d). 특히, polydomain 시료를 이용해 측정을 하였기 때문에,  $100\text{--}200\%$ 의 변형률 구간에서 액정 탄성체내 액정 도메인들의 재배향(reorientation)에 의한 soft-elastic plateau가 뚜렷하게 관찰되었다. DSC, DMA 및 UTM 분석결과를 바탕으로, 합성된 CA-LCE는 상온보다 낮은  $T_g$  값을 가지며, 상온에서 높은 변형률로 연신이 가능한 전형적인 탄성체의 특성을 나타낼 뿐 아니라, 액정 고유의 상전이 또한 나타내는 것을 확인하였다.

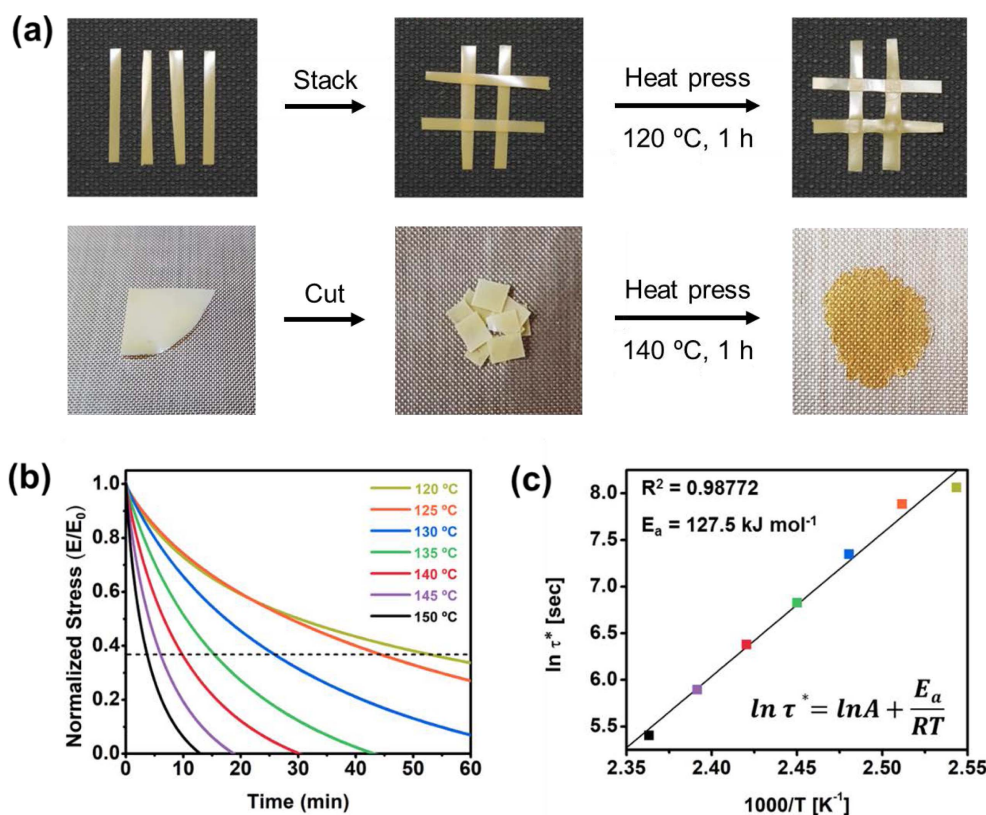
## 3. Welding, reprocessing and stress-relaxation

본 연구에서 합성한 CA-LCE는 영구적 공유결합에 의해 형성된 일반 액정 탄성체와는 달리 동적공유결합인 thiourea 결합을 다수 포함하는 것이 특징이다. 특히, CA-LCE의 thiourea 결합은 특정 온도이상에서 해리가 될 수 있으므로 이를 활용하면 열에 의한 용접(welding), 재가공(reprocessing)이 가능하다. Figure 3a에서 보는 바와 같이, 4개의 직사각형 CA-LCE





**Figure 2.** (a) DSC second heating curve of CA-LCE. (b) Photographs (top) and POM images (bottom) of polydomain CA-LCE upon heating. (c) Viscoelastic property of polydomain CA-LCE. (d) Stress-strain curve of polydomain CA-LCE.



**Figure 3.** (a) Photographs of the welding (top) and melt reprocessing (bottom) of CA-LCE obtained by compression molding. (b) Normalized stress relaxation curves of CA-LCE over time at different temperatures. The dashed line indicates  $E/E_0 = e^{-1}$ . (c) Corresponding Arrhenius plots derived from the relaxation times (i.e., the black dashed line in Figure 3b).

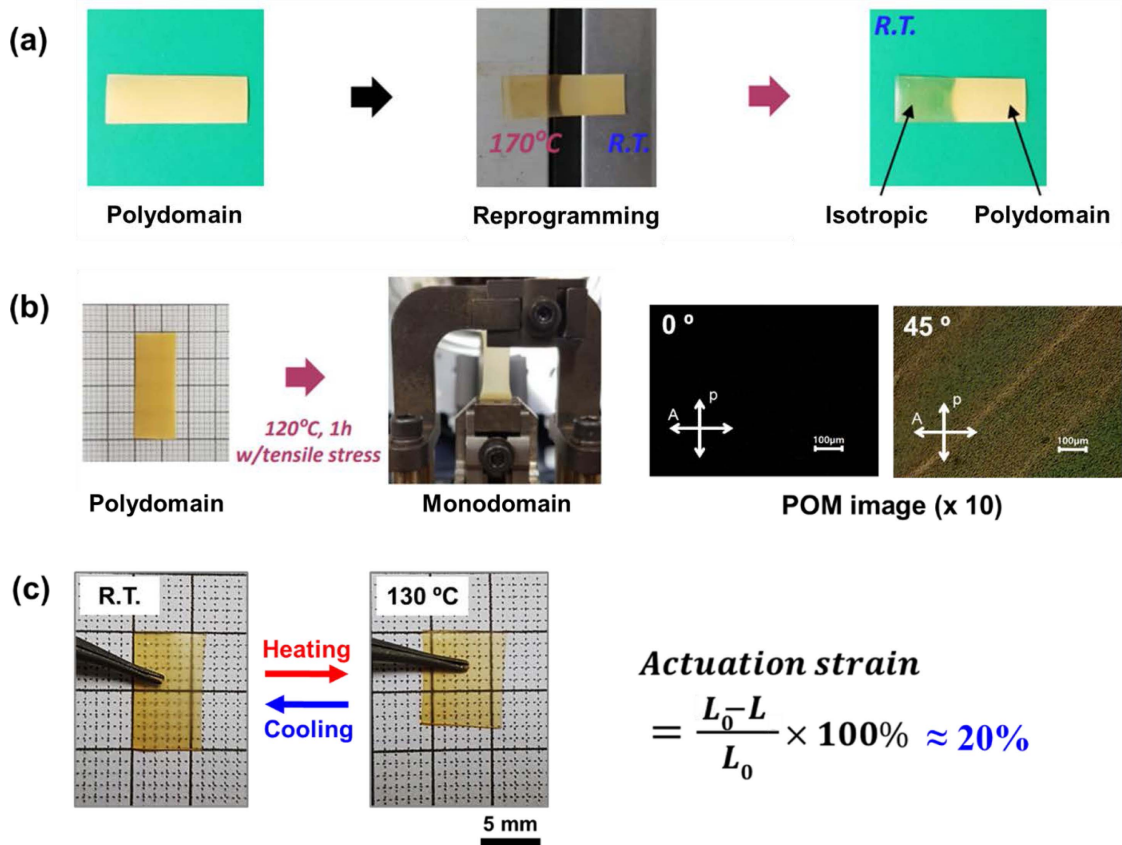
필름을 서로 교차하여 배치한 뒤 열프레스를 이용해 120°C에서 1시간 동안 압축을 하게 되면 교차된 부분이 서로 용접되어 하나의 구조체를 얻을 수 있다. 유사하게 CA-LCE 필름 조각들을 열프레스를 통해 140°C에서 1시간 동안 압축하면 하나의 균일한 필름으로 재가공이 가능하다. 이와 같은 열에 의한 용접 및 재가공성은 기존의 열경화성 액정 탄성체에서는 구현하기 어려운 특성으로써 동적공유결합을 함유한 CA-LCE의 독특한 성질이며, CA-LCE를 최초 합성한 뒤에 반복 재사용 또는 재활용할 수 있음을 의미한다.

CA-LCE의 동적공유결합에 의한 정성적 특성은 응력완화 거동 실험을 통해 정량 분석할 수 있다. 일반적인 열경화성 탄성체는 열을 가해도 가교점들에 의해 사슬들의 움직임이 제한되기 때문에 뚜렷한 응력완화거동을 관찰하기 어렵다. 그러나, 동적공유결합이 있는 고분자 네트워크는 특정 온도 이상에서 사슬들의 교환 및 이에 따른 재배열이 가능하며, 따라서 뚜렷한 응력완화거동을 확인할 수 있다.<sup>19</sup> CA-LCE의 동적공유결합에 의한 응력완화거동을 조사하기 위해 120-150°C 온도구간에서 5°C 간격으로 온도를 증가시키며 CA-LCE의 응력완화거동을 조사하였다. Figure 3b에서 확인할 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 더 빠른 속도로 응력완화가 진행되었고, 특히 135°C 이상에서는 45분 내에 모든 응력이 완화된다는

것을 알 수 있었다. 또한, 온도와 응력완화시간(일반적으로 정규화된 응력(normalized stress)이 1/e에 도달할 때 걸리는 시간으로 정의) 사이의 상관관계는 Arrhenius 거동을 따름을 확인하였고, 이는 CA-LCE의 응력완화가 thiourea결합의 해리를 통한 탄성체내 네트워크 재배열에 기인함을 의미한다(Figure 3c). 이 때, Arrhenius plot의 기울기는 활성화 에너지(activation energy)를 의미하며 이 값은 127.5 kJ/mol으로 확인되었다.

#### 4. Shape Reprogramming and Reversible Actuation

CA-LCE의 동적공유결합을 이용하면 합성 후 얻어진 초기 상태를 다른 상태로 재프로그래밍하는 것 또한 가능하다. 예를 들어 합성된 polydomain CA-LCE 필름의 왼쪽부분만 170°C (isotropic temperature) 로 가열한 상태로 10분을 유지한 후, 다시 상온으로 온도를 낮추게 되면 온도를 가한 부분만 isotropic 상태로 고정되어 왼쪽만 투명하게 변할 수 있다(Figure 4a). 또한 polydomain CA-LCE를 DMA 인장 클램프를 통해 120°C에서 연신한 후 1시간 동안 유지시킬 경우 당긴 방향으로 일축배향된 monodomain CA-LCE 로 초기상태를 재프로그래밍시킬 수 있다(Figure 4b, left). Monodomain 배향여부는 편광현미경(POM) 분석을 통해 쉽게 확인할 수 있



**Figure 4.** (a) Demonstration of shape reprogramming. (b) Reprogramming of a polydomain into a monodomain CA-LCE, and corresponding POM images of monodomain film. (c) Reversible thermal actuation with 20% actuation strain.

다(Figure 4b, right). 일축배향된 monodomain CA-LCE 은  $T_{cl}$  이상으로 온도를 올릴 경우 액정상이 사라짐과 동시에 배향 방향으로 수축이 일어나며, 다시 상온으로 온도를 낮출 경우 액정상이 재형성되면서 원래의 길이로 돌아오는 가역적인 액추에이션 특성을 나타내었으며 형상변형률은 약 20%로 확인되었다.

## Conclusions

본 연구에서는 동적 공유결합이 가능한 thiourea 결합을 함유한 공유 적응형 액정 탄성체(CA-LCE)를 성공적으로 합성하였다. CA-LCE의 액정상은 X선 분석을 통해 smectic A로 확인되었으며,  $T_g$ 와  $T_{cl}$ 은 각각 22°C와 135°C에서 확인되었다. 또한, 상온 인장시 400% 이상 변형이 가능하며 탄성체 수준에서 높은 8 MPa 이상의 인장응력을 나타내었다. 특히, 130도 이상의 고온에서 thiourea 결합의 해리로부터 기인한 CA-LCE 네트워크의 재배열을 통해 열에 의한 용접, 재가공 및 초기형상 재프로그래밍이 가능하였다. 또한 monodomain으로 재프로그래밍시 액정 상전이를 통한 가역적인 액추에이션 또한 가능하였다. 다만, 현재 시스템에서는 액추에이션 온도에서 네트워크의 응력완화도 서서히 일어날 수 있으므로, 액추에이션 안정성 향상을 위해서는 액추에이션 온도와 응력완화 시작온도의 간격을 최대한 벌리는 것이 필요하다. 동적네트워크 기반의 액정 탄성체에서는 기존 액정 탄성체에서 불가능했던 재가공, 재사용 및 형상 재구성 특성이 가능하므로 지속가능한 인공지능, 스마트 액추에이터 및 소프트 로봇의 개발에 유용한 소재가 될 것으로 기대된다.

## Acknowledgements

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## References

1. K. M. Herbert, H. E. Fowler, J. M. McCracken, K. R. Schlafmann, J. A. Koch, and T. J. White, "Synthesis and alignment of liquid crystalline elastomers", *Nat. Rev. Mater.*, **7**, 23 (2022).
2. S. Choi, J.-H. Lee, and S.-K. Ahn, "가변형 액정 엘라스토머: 합성, 배향 및 응용", *Information Display*, **22**, 34 (2021).
3. T. J. White and D. J. Broer, "Programmable and adaptive mechanics with liquid crystal polymer networks and elastomers", *Nat. Mat.*, **14**, 1087 (2015).
4. J. M. McCracken, B. R. Donovan, and T. J. White, "Materials as machines", *Adv. Mater.*, **32**, 1906564 (2020).
5. Y.-Y. Xiao, Z.-C. Jiang, and Y. Zhao, "Liquid crystal polymer-based soft robots", *Adv. Intell. Syst.*, **2**, 2000148 (2020).
6. J. Bae, K. Kim, S. Choi, and S.-K. Ahn, "Liquid Crystal Elastomer-Based Soft Actuators", *Korean Industrial Chemistry News*, **24**, 19 (2021).
7. R. S. Kularatne, H. Kim, J. M. Boothby, and T. H. Ware, "Liquid crystal elastomer actuators: Synthesis, alignment, and applications", *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **55**, 395 (2017).
8. C. P. Ambulo, S. Tasmim, S. Wang, M. K. Abdelrahman, P. E. Zimmern, and T. H. Ware, "Processing advances in liquid crystal elastomers provide a path to biomedical applications", *J. Appl. Phys.*, **128**, 140901 (2020).
9. C. P. Ambulo, J. J. Burroughs, J. M. Boothby, H. Kim, M. R. Shankar, and T. H. Ware, "Four-dimensional printing of liquid crystal elastomers", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 37332 (2017).
10. B. A. Kowalski, T. C. Guin, A. D. Auguste, N. P. Godman, and T. J. White, "Pixelated polymers: Directed self-assembly of liquid crystalline polymer networks", *ACS Macro Lett.*, **6**, 436 (2017).
11. K. Kim, Y. Guo, J. Bae, S. Choi, H. Y. Song, S. Park, K. Hyun, and S.-K. Ahn, "4D Printing of Hygroscopic Liquid Crystal Elastomer Actuators", *Small*, **17**, 2100910 (2021).
12. J. Lee, Y. Guo, Y.-J. Choi, S. Jung, D. Seol, S. Choi, J.-H. Kim, Y. Kim, K.-U. Jeong, and S.-k. Ahn, "Mechanically programmed 2D and 3D liquid crystal elastomers at macro- and microscale via two-step photocrosslinking", *Soft Mater.*, **16**, 2695 (2020).
13. Z. Pei, Y. Yang, Q. Chen, E. M. Terentjev, Y. Wei, and Y. Ji, "Mouldable liquid-crystalline elastomer actuators with exchangeable covalent bonds", *Nat. Mater.*, **13**, 36 (2014).
14. M. K. McBride, A. M. Martinez, L. Cox, M. Alim, K. Childress, M. Beiswinger, M. Podgorski, B. T. Worrell, J. Killgore, and C. N. Bowman, "A readily programmable, fully reversible shape-switching material", *Sci. Adv.*, **4**, eaat4634 (2018).
15. Z. Wang, and S. Cai, "Recent progress in dynamic covalent chemistries for liquid crystal elastomers", *J. Mater. Chem. B.*, **8**, 6610 (2020).
16. M. O. Saed, A. Gablier, and E. M. Terentjev, "Exchangeable liquid crystalline elastomers and their applications", *Chem. Rev.*, **122**, 4927 (2022).
17. J.-H. Lee, J. Bae, J. H. Hwang, M.-Y. Choi, Y. S. Kim, S. Park, J.-H. Na, D.-G. Kim, and S.-k. Ahn, "Robust and reproducible artificial muscles based on liquid crystal elastomers with dynamic thiourea bonds", *Adv. Funct. Mater.*, **32**,

- 2110360 (2022).
18. D. S. Lee, Y.-S. Choi, J. H. Hwang, J.-H. Lee, W. Lee, S.-k. Ahn, S. Park, J.-H. Lee, Y. S. Kim, and D.-G. Kim, "Weldable and reprocessable biomimetic polymer networks based on a hydrogen bonding and dynamic covalent thiourea motif", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **3**, 3714 (2021).
19. D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, and L. Leibler, "Silica-like malleable materials from permanent organic networks", *Science*, **334**, 965 (2011).

**출판자 공지사항:** 한국고무학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.