

폴리올레핀 소재의 재활용 기술

Current Recycling Strategy of Polyolefin Materials

하유진[†] · 한지수[†] · 김희중 | Yujin Ha · Jisoo Han · Hee Joong Kim

Polymer Science & Engineering, Inha University,
100 Inha-ro, Incheon 22212, Korea
E-mail: heejoong@inha.ac.kr

[†]These authors contributed equally.

1. 서론

세계적으로 탄소 중립 정책이 본격화되면서 자원 순환에 대한 관심이 높아지고 있다. 1900년부터 이어진 플라스틱 시장의 지속적인 성장에 따라 쓸모를 다한 플라스틱 역시 상당한 규모로 누적되어 폐플라스틱의 재활용이 주요한 관심사로 자리잡았다. 2021년 기준, 폐플라스틱의 약 9%만이 재활용되고 있으며, 나머지는 자연 환경으로 유출되어 다양한 문제를 야기하고 있다.¹ 특히 폴리올레핀(polyolefin)은 높은 상업성과 가공성을 갖는 플라스틱으로, 2015년에 생산된 전체 플라스틱 중 약 45%를 차지한다. 이 중 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 주로 짧은 시간 동안 사용되는 패키징 소재로 활용되고 폐기되어, 같은 기간 발생한 폐폴리올레핀은 전체 폐플라스틱 중 약 50%에 준한다. 이에 따라 폴리올레핀의 효율적인 재활용 기술에 관한 수요가 증가하고 있다.¹

폴리올레핀의 재활용 기술은 기계적 재활용과 화학적 재활용으로 구분된다. 기계적 재활용은 플라스틱을 분류, 세척, 파쇄, 압출 공정을 통하여 폐플라스틱을 재가공하는 재활용 방법이다. 기계적 재활용은 가격이 저렴하고 양산화가 가능할 뿐 아니라, 기존의 폐플라스틱을 그대로 사용하여 효율적이고 친환경적인 재활용 방법으로 주목받아 왔다. 하지만, 플라스틱 소재별로 선행 분류가 이루어져야 한다는 어려움이 존재한다. 폐플라스틱은 주로 근적외선(near infra-red) 기법, 밀도, 녹는점, 용해도 차이 등을 활용하여 소재 별 분류가 이루어지는데, 다종의 복잡한 구조를 가지는 폐플라스틱 제품의 선행 분류에는 한계가 있으며, 물리화학적 성질이 비슷한 폴리올레핀 간 분류는 기존 분류법을 통해 분별되기 어렵다.² 이러한 한계 극복을 위해 최근에는 폴리올레핀 소재 간 선행 분류 과정 없이 직접적인 블렌딩을 통해 재가공하는 기술이 연구되고 있다. 폴리올레핀 소재는 물리화학적으로 비슷한 성질을 가지고 있음에도 불구하고, 재가공 시 균일하게 섞이지 않고 상 분리가 일어나 도메인(domain)을 형성한다. 이는 재가공 소재의 물성이 현저히 떨어지게 되는 주요 원인이자 효율적인 기계적 재활용에 있어 주요 해결 과제이다.

Author



하유진

2023
2023-현재

인하대학교 고분자공학과 (학사)
인하대학교 고분자환경융합공학
전공 (석사과정)



한지수

2023
2023-현재

인하대학교 신소재공학과 (학사)
인하대학교 고분자환경융합공학
전공 (석사과정)



김희중

2011
2017
2017-2022
2022-현재

성균관대학교 고분자시스템공학과 (학사)
서울대학교 화학생물공학부 (박사)
University of Minnesota, 화학재료공학과 (Post-Doc.)
인하대학교 고분자공학과 조교수

현재 폴리올레핀의 화학적 재활용은 대부분 열분해 공법을 통해 이루어진다. 폴리올레핀의 탄소-탄소 공유결합은 우수한 물성과 가공성을 제공하는 한편, 이중원자를 포함하는 작용기의 부재로 효율적인 화학적 재활용의 실현을 제한한다. 기존 열분해 공법의 경우 에너지 소모량이 높고, 공정 제어가 어려워 생성물의 선택성이 매우 낮은 단점이 있다. 따라서 지속 가능한 형태의 화학적 재활용을 위해서는 이를 극복할 수 있는 새로운 재활용 방식이 필수적이다.^{3,4}

본 특집에서는 폐폴리올레핀 소재의 기계적 재활용과 화학적 재활용에 관련된 최신 연구 동향을 살펴본다.

2. 본론

2.1 블록 공중합체를 활용한 폴리올레핀의 기계적 재활용

폴리올레핀 소재의 기계적 재활용의 경우, 소재 간 물리·화학적 성질의 유사성으로 인해 소재 간 선행 분류에서의 어려움이 존재한다. 따라서, 에폭시(epoxy) 계열의 상용화제를 첨가함으로써 소재 간 선행 분류를 최소화하여 폴리올레핀계 블렌드를 제조하는 반응성 상용화(reactive compatibilization) 기술이 활용되어왔다.⁵ 하지만, 반응성 상용화 기술의 경우 제조된 블렌드를 재가공하기 어렵고, 상 분리 현상을 정밀하게 제어하지 못해 여전히 물성의 감소가 동반된다는 한계가 있다. 따라서 최근에는 이중 또는 다중의 폴리올레핀으로 구성된 블록 공중합체를 상용화제로 사용하여 지속가능한 형태로 폴리올레핀을 재활용하는 연구가 수행되었다.

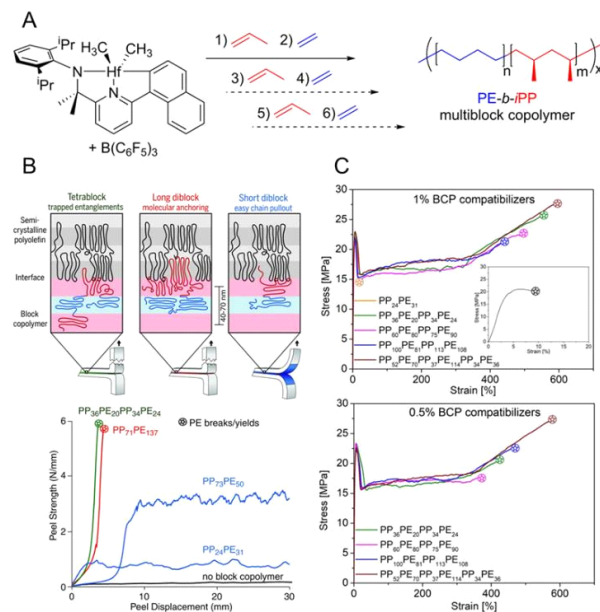


그림 1. (A) 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 다중 블록 공중합체 중합 메커니즘, (B) 박리시험 모식도와 박리강도 그래프, (C) 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 블록 공중합체의 블록 수, 길이와 공중합체 함량에 따른 폴리에틸렌/폴리프로필렌 블렌드의 응력-변형을 곡선.

폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 블록 공중합체를 상용화제로 활용하여 폴리에틸렌/폴리프로필렌 블렌드의 물성을 향상시킨 연구가 미네소타 대학교의 Bates 연구팀과 코넬 대학교의 Coates 연구팀의 협업으로 진행되었다.⁶ 그림 1A와 같이 pyridylamidohafnium 전촉매, 붕소계 환원제를 활용, 프로필렌 가스와 에틸렌 가스를 순서대로 중합하여 이중 혹은 다중블록 공중합체를 얻었다. 본 연구팀은 폴리올레핀 필름 사이에 블록 공중합체 용액을 코팅한 뒤, 박리 시험을 통해 블록 공중합체의 블록 수와 블록의 길이에 따른 상용화도 변화를 관측하였다(그림 1B). 블록 공중합체가 포함되지 않은 라미네이트 필름은 열역학적으로 호환성이 낮고 두 물질 간 반데르발스 결합이 약하여 두 기판 사이의 접착력이 낮아 낮은 박리 힘을 보였다. 블록 공중합체가 존재하는 경우, 고분자 사슬간 얽힘에 의해 접착력이 증가하고, 박리강도가 증가하였다. 블록의 수가 많을 수록, 블록의 길이가 클수록 박리강도가 증가하였으며, 한계점 이상으로 블록의 수와 길이를 늘렸을 때 기판이 서로 분리되는 계면파괴가 아닌 응력을 가한 기판이 끊어지는 응집파괴가 일어났다. 인장 시험을 통해 블록 공중합체가 고밀도 폴리에틸렌(high density PE, HDPE)과 이소폴리프로필렌(iso-PP, iPP) 블렌드의 물성에 주는 영향을 평가하였다.^{6,7} 그림 1C와 같이 블록 공중합체가 포함되지 않은 고밀도 폴리에틸렌/이소폴리프로필렌 블렌드는 파단 연신율이 약 10%로 매우 낮은 기계적 물성을 보였다. 이는 이소폴리프로필렌과 고밀도 폴리에틸렌의 계면 접착력이 낮아 응력을 가할 시 분산된 이소폴리프로필렌이 매트릭스인 고밀도 폴리에틸렌과 분리되어 생기는 현상이다. 폴리에틸렌/폴리프로필렌 블록 공중합체를 1~5 wt% 첨가한 경우 블록의 수가 많고 길이가 길수록, 또는 공중합체의 함량이 많을 수록 계면에서 응력 전달이 원활이 이루어져 기계적 물성이 향상되었음을 볼 수 있다. 또한, 블렌드의 기계적 물성이 혼합 법칙(rule of mixture)을 만족하는 것으로 볼 때 블록 공중합체에 의해 효과적으로 상용화가 이루어졌다고 할 수 있다.

이에 대한 후속 연구로 블록 공중합체의 구조 변화를 통해 상용화 작용을 향상시키는 연구도 진행되었다.⁸ Coates 연구팀에서는 에틸렌과 비닐-말단을 가지는 폴리프로필렌의 공중합을 통해 이소폴리프로필렌 결사슬을 가지는 그라프트 블록 공중합체 구조의 폴리에틸렌을 합성하였다(그림 2A). 폴리프로필렌 결사슬은 다른 폴리프로필렌 매질과 공결정화를 이룰 수 있어 블렌드 내의 계면에서 응력 전달이 더욱 원활하게 이루어지도록 한다. 공중합체를 넣지 않은 고밀도 폴리에틸렌/이소폴리프로필렌 블렌드의 경우 이소폴리프로필렌이 고르게 분산되지 않았지만, 이러한 블렌드에 5 wt%의 그라프트 블록 공중합체를 넣은 경우 분산상의 크기가 감소한 것으로 보아 그라프트 블록 공중합체가 이소폴리프로필렌과 고밀도 폴리에틸렌 사이의 상용성을 향상시킨 것을 알 수 있다(그림

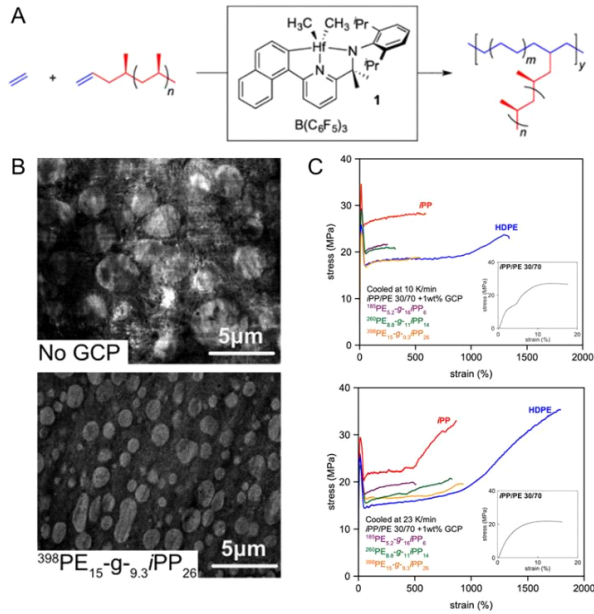


그림 2. (A) 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 그라프트 블록 공중합체 중합 메커니즘, (B) 그라프트 블록 공중합체 유무에 따른 폴리에틸렌/폴리프로필렌 블렌드의 TEM 사진, (C) 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 블록 공중합체 가지 수, 길이에 따른 폴리에틸렌/폴리프로필렌 블렌드의 응력-변형률 곡선.

2B). 이는 인장 시험을 통해서도 확인할 수 있다(그림 2C). 1 wt%의 그라프트 블록 공중합체를 블렌드에 첨가한 후 인장 시험을 진행하였을 때 파단 연신율과 파단 강도 모두 증가하였음을 응력-변형률 곡선을 통해 확인할 수 있다.

2.2 폴리우레탄 접착제를 활용한 폴리올레핀의 기계적 재활용

Yokoyama 연구팀에서는 무극성과 극성 마디를 모두 가지는 폴리우레탄을 합성하고, 이를 폴리올레핀의 표면에 접착시켜 무극성인 폴리올레핀과 극성을 가지는 다른 고분자 소재와의 상용성을 증대시키는 연구를 수행했다.⁹ 그림 3A는 폴리올레핀 기판 위에 해당 폴리우레탄 용액을 코팅하여 두 물질의 계면에서 일어나는 변화를 나타낸 모식도이다. 상온에서는 두 상의 계면이 뚜렷하게 관찰되지만, 온도가 증가함에 따라 폴리우레탄 사슬이 폴리에틸렌 영역으로 확산되어 혼합층이 생성된다. 이때, 폴리에틸렌의 용융 온도인 120 °C 이하에서는 폴리에틸렌 결정으로 인해 폴리우레탄의 확산 영역이 제한되어 있다. 120 °C 이상의 온도에서는 폴리에틸렌의 결정들의 용융으로 인해 혼합층이 확대되며, 이후 냉각 과정에서 혼합층에 존재하는 폴리에틸렌의 재결정화로 인해 두 물질간 접착력이 크게 증대된다.

이때, 폴리우레탄 내 무극성 마디의 함량이 폴리올레핀과의 혼화성을 결정하는 중요한 요소가 된다. 무극성 마디가 폴리우레탄의 89%인 경우, 혼합층이 크게 형성되어 넓은

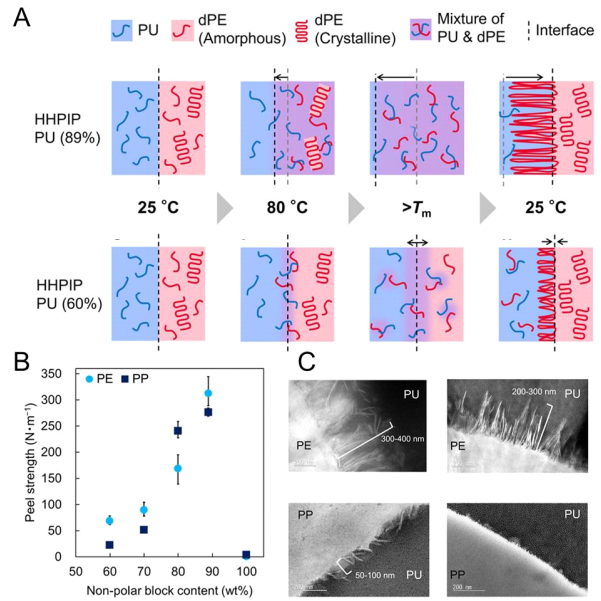


그림 3. (A) 온도에 따른 폴리올레핀과 폴리에틸렌의 계면에서의 변화 모식도, (B) 무극성 마디 함량에 따른 폴리올레핀과 폴리우레탄 사이의 박리강도 변화, (C) 폴리우레탄으로 코팅된 폴리올레핀의 단면; 무극성 마디 89 wt%(왼쪽 2개), 무극성 마디 60 wt%(오른쪽 2개).

영역에 걸쳐 폴리에틸렌 결정이 형성된다(그림 3A). 이와 달리 무극성 마디가 60%인 폴리우레탄의 경우 폴리에틸렌과 혼화성이 낮아 혼합층의 영역이 작았고, 그 결과 폴리에틸렌 결정이 상대적으로 작은 영역에서 형성되었다. 이는 박리 시험과 TEM 사진을 통해 입증되었다. 폴리에틸렌 기판 위에 폴리우레탄을 코팅한 뒤 폴리에틸렌테레프탈레이트를 접착하여 180도 박리 시험을 진행했을 때 무극성 마디의 함량이 더 높은 폴리우레탄을 사용한 시험이 더 큰 박리강도를 보였다. 또한 폴리에틸렌에 폴리우레탄을 코팅한 시편의 단면을 TEM으로 관측했을 때 무극성 마디가 89 wt%인 폴리우레탄을 사용한 단면에서 길이 300~400 nm의 폴리에틸렌 결정을 관찰할 수 있었던 반면, 무극성 마디가 60 wt%인 경우 결정의 길이가 200~300 nm로 나타났다. 폴리올레핀과 상용성이 좋은 무극성 마디 함량이 높은 폴리우레탄일수록 폴리올레핀과 접착력이 증가함을 실험적으로 확인할 수 있었다.

폴리우레탄의 무극성 마디 함량뿐만 아니라 폴리올레핀의 종류에 따라 폴리우레탄과의 혼화성이 달라진다. 폴리에틸렌을 사용한 시편의 단면은 TEM으로 관측 시 폴리에틸렌 결정이 200 nm 이상이었지만, 폴리프로필렌을 사용한 경우 결정이 50~100 nm로 상대적으로 짧은 결정이 생겼다. 특히 폴리우레탄의 무극성 마디 함량이 60 wt%일 때는 혼합층에서의 결정이 관찰되지 않았다. 폴리우레탄 접착제가 폴리프로필렌과 혼화성이 낮은 이유는 용해도 파라미터로 설명할 수 있다. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 용해도 파라미터는 각각 8.0과 8.6이며, 폴리우레탄 내 무극성 마디의 용해도 파라미터는

8.2이다. 폴리에틸렌의 경우 폴리우레탄 내 무극성 마디의 용해도 파라미터 범위에 속하여 두 물질간 상용성이 좋지만, 폴리프로필렌의 경우 해당 용해도 파라미터 범위에서 벗어나 상용성이 감소하였다.

2.3 수소 분해(hydrogenolysis)를 이용한 폴리올레핀의 화학적 재활용

폴리올레핀의 화학적 재활용은 일반적으로 열분해(pyrolysis) 방식을 통해 400~900 °C의 고온 공정 하에서 이루어진다. 높은 요구 온도로 공정에 소모되는 에너지가 높고, 제어가 어려운 열분해 방식의 특성상 생성물을 타겟팅 할 수 없어서 분류나 정제에 추가적인 후공정 설계를 필요로 한다. 또, 생성물은 대부분 작은 유기 화합물로 고부가 가치로의 적용이 어렵다. 이러한 한계를 극복하기 위해 비교적 낮은 온도에서 반응이 진행될 수 있고, 생성물의 선택성이 높은 화학적 재활용 방식에 대한 지속적인 연구가 이루어지고 있다. 그 중, 루테늄 기반의 촉매를 사용한 폐폴리올레핀의 수소 분해 연구가 활발하다.

루테늄 촉매를 이용한 탄소-탄소 결합의 수소 분해는 리그닌이나 짧은 길이의 알케인을 대상으로 적용되어 왔으나, 최근에는 높은 분자량을 갖는 폴리올레핀계 물질에 적용되었다. Roman 연구 그룹은 옥타데칸(*n*-octadecane)을 이용한 선행 실험으로 루테늄 기반 촉매가 탄소-탄소 결합에 대해 높은 반응성을 보여 이를 수소 분해 할 수 있음을 입증했다.¹⁰ 체계화된 연구를 통해 200~250 °C 사이의 온도 범위에서 5 wt%의 루테늄 촉매를 사용하고, 20 bar의 수소 압력 하에서 수소 분해를 진행하는 것이 가장 적합한 조건임을 확인했다. 실험을 진행한 샘플은 총 3가지로 분자량 4 kDa의 저분자량 폴리에틸렌, 용융 지수 25 g/10 min의 폴리에틸렌(LDPE),

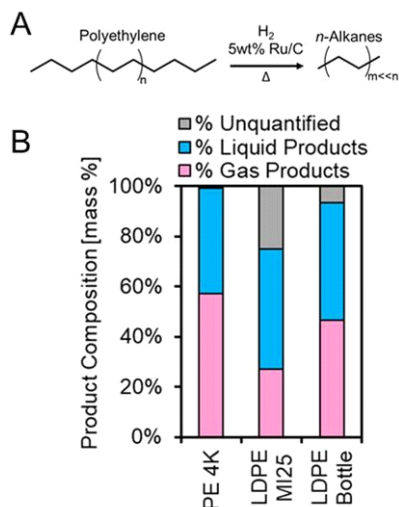


그림 4. (A) 폴리에틸렌의 루테늄 촉매를 이용한 수소 분해 모식도, (B) 수소 분해가 이루어진 폴리에틸렌의 생성물 분포.

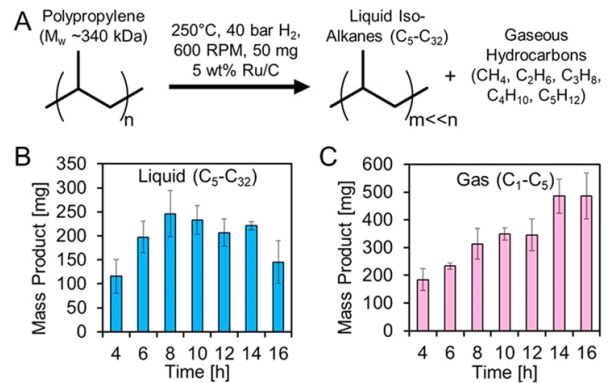


그림 5. (A) 루테늄 촉매를 이용한 폴리프로필렌 수소 분해 모식도, 시간에 따른 폴리프로필렌의 (B) 액체 및 (C) 기체 분해 생성물의 수득률 분포.

폐폴리에틸렌 용기이다(그림 4A). 실험 결과, 모든 생성물은 액체와 가스 상태의 탄화수소로 전환되었다(그림 4B). 폐폴리에틸렌 용기는 반응 시간이 2시간이 지나면 액체 상태와 가스 상태의 알케인이 혼합되어 있는 상태로 얻어지는데, 반응 시간을 16시간으로 늘리게 되면 순수한 기체 상태의 메탄(CH₄)으로 100% 전환할 수 있다.

후속 연구로 루테늄 촉매 기반 수소 분해 시스템을 폴리프로필렌에 적용하였다.¹¹ 분자량 340 kDa의 폴리프로필렌을 250 °C의 온도에서 5 wt%의 루테늄 촉매와 40 bar의 수소 압력 하에서 분해하였다(그림 5A). 폴리에틸렌과 비교하여 폴리프로필렌의 수소 분해는 더 가혹한 조건에서 진행되었는데, 이는 폴리프로필렌이 더 많은 탄소-탄소 결합을 가지고 있기 때문이다. 폴리프로필렌 역시 액체와 가스 상태의 탄화수소로 모두 전환됨을 확인할 수 있었다(그림 5B,C).

루테늄 기반의 촉매를 이용한 폐폴리올레핀의 수소 분해는 비교적 낮은 온도의 공정 조건에서 이루어졌으며, 사용을 마친 폐폴리올레핀 및 혼합물에도 적용이 가능함을 확인했다. 또한, 루테늄 촉매는 분해 반응 후 회수가 가능하고 재사용이 가능하여 지속가능한 형태로 화학적 재활용이 이루어질 수 있음을 시사하였다.¹¹

2.4 탠덤 촉매 작용(Tandem catalysis)을 이용한 폴리올레핀의 화학적 재활용

탠덤 촉매 작용은 같은 반응기에 둘 이상의 서로 다른 촉매를 사용하여 단일 반응으로는 얻을 수 없었던 생성물을 얻을 수 있는 연속적인 화학 반응이다. 각 반응 사이에 추가적인 정제가 필요하지 않고, 반응의 효율성이 높기 때문에 다양한 분야에서 활용되고 있다.¹² Scott 연구팀에서는 탠덤 촉매 작용을 폴리에틸렌의 해중합에 적용하여 프로필렌 단량체로 전환하는 연구를 수행하였다.¹³ 탠덤 촉매 작용을 활용한 폴리에틸렌의 해중합은 올레핀 메타세시스(metathesis)

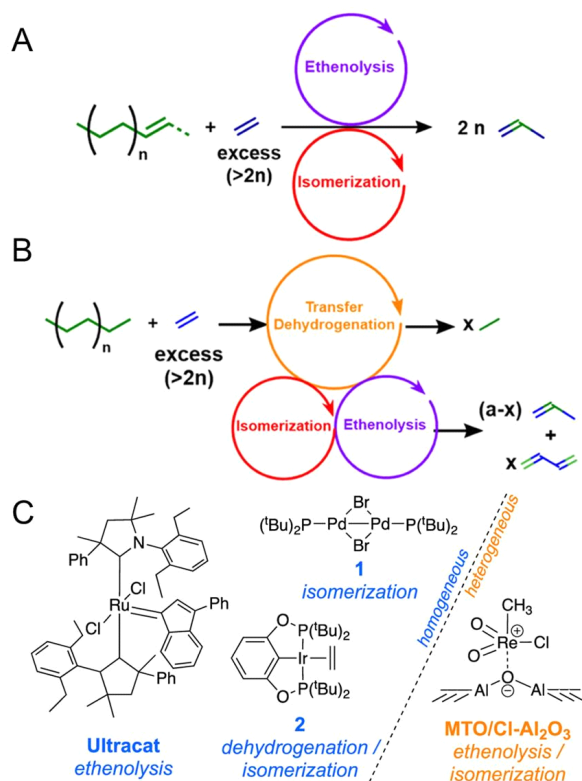


그림 6. (A) 불포화 및 (B) 포화 폴리에틸렌의 탠덤 촉매 작용을 통한 분해 모식도, (C) 폴리에틸렌의 탠덤 분해 반응에 사용된 촉매와 역할.

반응과 이성질체화(isomerization) 반응이 결합된 형태로 진행됐다. 단일불포화된 폴리에틸렌의 경우 에테놀리시스(ethenolysis)-이성질체화 반응이 연속적으로 일어나면서 프로필렌을 생성하고(그림 6A), 포화된 폴리에틸렌의 경우 먼저 탈수소화(dehydrogenation) 반응을 통해 C=C 이중 결합을 생성하는 반응이 선행된 후에 에테놀리시스-이성질체화 반응이 진행된다(그림 6B). 균일 촉매인 울트라캣(Ultracat)과 불균일 촉매인 MTO(methyltrioxohenium)/Cl-Al₂O₃가 에테놀리시스를 수행하기 위한 촉매로 사용되었으며, 이성질체화 반응을 위한 팔라듐 촉매와 수소 전달/공급을 위한 이리듐 촉매가 균일 촉매로서 사용되었다(그림 6C).

먼저, 단일불포화된 폴리에틸렌을 프로필렌으로 분해하기 위해 울트라캣 촉매와 팔라듐 기반의 촉매를 사용하여 탠덤 촉매 반응을 진행했다. 그 결과, 27 wt%의 PE 전환율과 1.9 mmol/h의 프로필렌 생산 속도를 보였으며, 94 mol%의 높은 프로필렌 선택성을 보였다(그림 7A). 그러나 균일 촉매는 가격이 비싸고, 열 안정성이 낮다는 단점이 있기 때문에 이를 극복하기 위해 같은 역할을 수행할 수 있는 불균일 촉매에 대한 연구가 진행되었다. 선정된 촉매로 MTO/Cl-Al₂O₃가 사용되었으며, 30 wt%의 PE 전환율과 7.0 mmol/h의 높은 프로필렌 생산 속도를 보였다. 또한, 95 mol%의 높은 프로필렌 선택성을 보이면서 우수성을 증명했다(그림 7B). 포화된

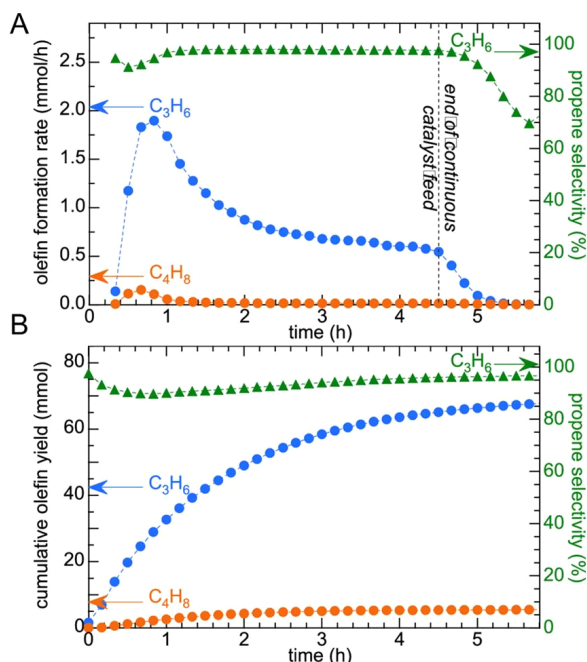


그림 7. (A) 울트라캣 및 팔라듐 기반 촉매 및 (B) MTO/Cl-Al₂O₃ 촉매를 활용한 폴리에틸렌 분해 반응의 수득률 및 선택성 분포.

폴리에틸렌에 대한 추가적인 실험이 진행되었으나, 에테놀리시스-이성질체화 반응에서 매우 저조한 전환율을 보였다. Scott연구 팀은 이에 대한 이유로 이리듐 기반의 촉매가 반응성이 낮아 탈수소화 반응이 매우 적은 비율로 이루어졌기 때문이라고 예상했다. 따라서 이리듐 기반의 촉매를 대체할 수 있는 더 효과적인 촉매를 찾는 것이 본 연구에서 앞으로 이루어야 할 성과로 지목됐다.¹³

3. 결론

본 특집에서는 폴리올레핀의 기계적/화학적 재활용에서의 최신 연구 동향을 소개하였다. 기계적 재활용은 폐플라스틱의 재가공을 통해 이루어지며 낮은 가격과 잘 구축된 인프라로 인해 현재 가장 널리 사용되는 재활용 방법이다. 본 특집에서 다른 상용화제와 접착제를 활용해 물리화학적 성질이 비슷한 폐폴리올레핀을 선행 분류 없이 직접적으로 재활용하는 방법은 경제성 면에서 큰 이점이 된다. 그러나 폴리올레핀 종류에 따른 맞춤형 제작을 필요로 하므로 폴리올레핀의 종류에 구애받지 않는 블록 공중합체와 접착제의 발전이 이루어지면 이를 상용화할 수 있을 것으로 예상된다. 또한, 화학적 재활용은 폐플라스틱으로부터 높은 선택성을 갖는 부가 가치의 산물을 생산하여 플라스틱 산업 내의 탄소 순환을 가능케 한다. 이와 같은 이점으로 본 특집에서 서술한 폴리올레핀뿐만 아니라 다른 범용 플라스틱을 대상으로 한 연구도 활발히 진행되고 있다. 화학적 재활용은 고분자의

종류에 따라 탄화수소 배열과 이중 원자의 유무가 다르기 때문에 각기 다른 메커니즘으로 이루어진다. 현재 이와 같은 기술은 상용화 전 단계에 있지만, 플라스틱 종류에 따른 효율적인 분해 방법과 산업적인 반응 스케일에서 안정적으로 반응이 이루어지는지에 대한 평가가 적립되면 플라스틱 흐름의 완전한 순환 시스템이 실현될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, *Sci. Adv.*, **3**, e1700782 (2017).
2. I. A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, *ChemSusChem*, **7**, 1579 (2014).
3. S. D. A. Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, and M. K. Aroua, *Energy Conv. Manage.*, **115**, 308 (2016).
4. B. Kunwar, H. N. Cheng, S. R. Chandrashekar, and B. K. Sharma, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **54**, 421 (2016).
5. Y. Pietrasanta, Jean-Jaques Robin, N. Torres, and B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 142 (1999).
6. J. M. Eagan, J. Xu, R. Di Girolamo, C. M. Thurber, C. W. Macosko, A. M. LaPointe, F. S. Bates, and G. W. Coates, *Science*, **355**, 814 (2017).
7. J. Xu, J. M. Eagan, S. S. Kim, S. Pan, B. Lee, K. Klimovica, K. L. Jin, T. W. Lin, M. J. Howard, C. J. Ellison, A. M. LaPointe, G. W. Coates, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **51**, 8585 (2018).
8. K. Klimovica, S. S. Pan, T. W. Lin, X. Y. Peng, C. J. Ellison, A. M. LaPointe, F. S. Bates, and G. W. Coates, *ACS Macro Lett.*, **9**, 1161 (2020).
9. Y. Shiraki, M. Saito, N. L. Yamada, K. Ito, and H. Yokoyama, *Macromolecules*, **56**, 2429 (2023).
10. J. E. Rorrer, G. T. Beckham, and Y. Roman-Leshkov, *J. Am. Chem. Soc. Au*, **1**, 8 (2021).
11. J. E. Rorrer, C. Troyano-Valls, G. T. Beckham, and Y. Roman-Leshkov, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**, 11661 (2021).
12. J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, and G. C. Bazan, *Chem. Rev.*, **105**, 1001 (2005).
13. N. M. Wang, G. Strong, V. DaSilva, L. J. Gao, R. Huacuja, I. A. Konstantinov, M. S. Rosen, A. J. Nett, S. Ewart, R. Geyer, S. L. Scott, and D. Guironnet, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 18526 (2022).