

덴드론-선형 혼성 블록 고분자

정연욱 · 조병기

1. 서론

최근 기능성 고분자 개발의 새로운 대안으로 수소 결합, 이온간 상호작용, 반 데르 발스 상호작용과 같은 약한 분자들의 이차결합력을 통한 자기조립과정을 이용하고자 하는 시도들이 이루어지고 있다. 특히, 자기조립 과정을 통해 형성되는 초분자 구조는 빌딩 블록들의 크기 및 형태 조절을 통해 다양한 미세 패턴으로(30 nm 이하) 구현될 수 있기 때문에, 마이크로 일렉트로닉스에서 기존 리소그래피 방법의 한계를 뛰어넘는 차세대 기술로 여겨지고 있다. 또한, 기능적인 측면에서 분자 수준에서 얻을 수 없는 독특한 기능성을 발현한다는 측면에서 매우 흥미로운 연구분야라 할 수 있다. 따라서, 나노 초분자 구조의 크기나 형태를 조절하는 것은 새로운 재료 개발 측면에서 매우 중요한 과제라 할 수 있을 것이다. 유기 빌딩 블록의 분자 형태는 최종 나노 구조를 결정하는 매우 중요한 변수로 생각되어져 왔고, 다양한 나노 초분자 응집구조를 얻기 위하여 디스크, 막대, 선 모양의 분자 형태가 이용되어져 왔다.

매우 최근에는, 나무 형태의 덴드리머/덴드론 분자들이 새로운 분자 빌딩 블록으로 이용되고 있는데, 그들의 매우 규칙적인 브랜치 모양은 덴드리틱 구조의 가장 자리에서 볼록한 형태의 경계 면을 갖는 특징을 나타낸다(그림 1(a)).^{1,2} 따라서, 응집 나노 구조에서의 경계 면을 분자 수준에서 디자인할 수 있는 장점을 갖게 된다. 뿐만 아니라, 덴드리틱 코어와 덴드리머 외곽을 구성하는 부분(peripheries)에 화학적으로 상이한 그룹들을 도입할 경우, 매우 잘 정의된 자기조립 나노 구조를 형

성할 수 있는 기회를 제공하게 된다. 덴드리머/덴드론은 세대 수에 따라 형태가 부채꼴(taper) 및 콘(cone) 모양의 기하학적 구조를 갖는 것으로 알려져 있고, 이로 인하여 대부분의 경우 구 및 기둥형태의 나노 초분자 구조만을 보여왔다.³⁻⁵

선형의 코일-코일 블록 고분자는 분자구조의 단순함 때문에 이론적으로나 실험적으로 매우 많은 연구가 이루어져왔다.⁶⁻⁹ 선형 블록 고분자는 물리·화학적 성격이 다른 두 개의 코일이 공유결합으로 연결된 형태로서(그림 1(b)), 비가역적인 공유결합의 특성으로 인



정연욱

2005 단국대학교 화학과(학사)
2005 ~ 단국대학교 화학과(석사과정)
현재



조병기

1996 연세대학교 화학과(학사)
1998 연세대학교 화학과(석사)
2001 연세대학교 화학과(박사)
2001 ~ Cornell University, 재료공학과
2005 (Post-doc)
2005 ~ 단국대학교 화학과 전임강사
현재

Hybrid Block Copolymers Based on Dendron-Linear Coil Blocks

단국대학교 화학과 (Yeon-Wook Chung and Byoung-Ki Cho, Department of Chemistry, Institute of Nanosensor and Biotechnology, Dankook University, 147 Hannam-ro, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea) e-mail: chobk@dankook.ac.kr

해 초미세상 분리 현상이 일어나 나노 미터 크기를 갖는 초분자 구조를 형성하게 되는데, 이때 구조의 크기는 각각의 코일 블록의 분자량에 비례하게 된다. 선형 블록 고분자의 응집상에서 나타나는 나노 초분자 구조를 결정하는 분자 변수들 중에서 특히, 선형 블록의 부피비가 가장 큰 영향을 미치게 되는데, 초미세상 분리가 일어날 경우, 분자량에 관계없이 최종 나노 구조의 형태는 이 부피 비에 의존하는 것으로 알려져 있다. 형성된 나노 초분자 구조에 있어서, 코일의 형태 에너지를 안정화 시키기 위해 일반적으로 부피 비가 큰 블록은 응집구조의 외곽에, 부피비가 작은 블록은 안쪽에 위치하게 된다. 이제까지 연구된 이론 및 실험 결과에 따르면, 부피 비 변화에 따라 층, 네트워크 큐빅, 원기둥, 체심입방의 구 형태 나노 구조가 형성되는 것으로 알려져 있다(그림 2).

위에서 언급한 덴드리머와 선형 고분자는 분자의 생김새의 차이로 인하여 매우 다른 물리적 성질을 나타내게 된다.^{10,11} 특히, 동일한 분자량일 지라도, 점성도는 선형 고분자가 덴드리머에 비해 보다 큰 값을 나타내고, 또한 용액에서의 부피(hydrodynamic volume)에 있어서도, 선형 고분자가 큰 값을 나타내게 된다. 뿐

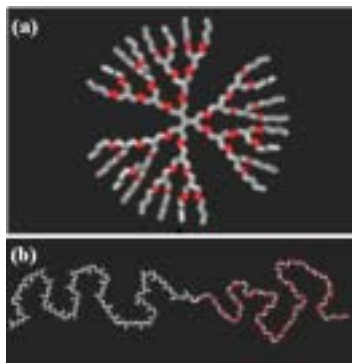


그림 1. (a) 블록화 된 덴드리머 및 (b) 선형 블록 고분자의 형태.

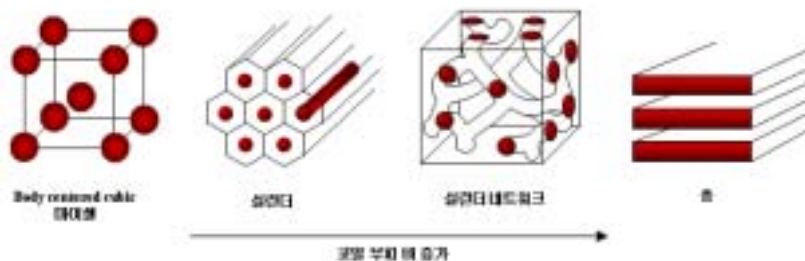


그림 2. 코일-코일 블록 고분자에서 나타나는 초분자 구조의 형태(Inverse 형태도 존재하나 본 그림에서는 생략).

만 아니라, 선형 고분자의 경우, 결정도가 높은 반면, 덴드리머의 경우는 대부분 비결정성을 띠게 된다.

과거 눈부신 고분자(macromolecule) 화학의 발전에도 불구하고 상이한 물리적인 성질을 띠는 덴드리머, 선형 고분자들을 하나의 분자계에 연결하고자 하는 시도는 활발히 이루어지지 않았다. 실제로, 대략 10년 전을 기점으로 합성에 초점을 맞춰 혼성 분자형태에 대한 연구가 시작되었다. 본 특집에서는 비록 현재까지도 많은 연구가 이루어지지 않았지만, 덴드리머의 특성과 선형 고분자의 특성을 공유하는 새로운 혼성 고분자 시스템에 대해 합성, 자기조립 나노 구조, 소재 응용 관점에서 간단히 소개하고자 한다.

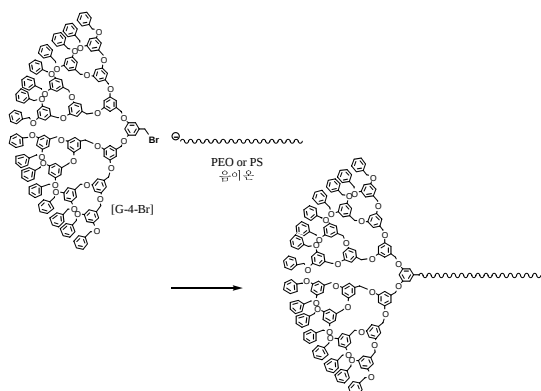
2. 덴드리머/덴드론 및 선형 고분자의 특성을 공유하는 혼성 고분자의 설계 및 합성

초기 혼성 고분자에 대한 연구는 주로 덴드론과 선형 고분자가 결합된 형태의 분자합성에 집중되어 진행되어왔다. 합성법은 덴드론 형태에 따른 convergent, divergent 합성법으로 구분되어 결정된다. 주로 convergent 방법을 통해 합성되는 에테르 결합 그룹을 갖는 벤질 에테르 및 지방족 에테르 덴드론의 경우, 우선 덴드론을 합성한 후 선형 고분자가 덴드론 끝 부분에 도입된다. 반면, divergent 방법을 통해 합성되는 poly(propylene imine) (PPI) 및 poly(amidoamine) (PAMAM)의 경우, 합성된 선형 고분자로부터 반응이 시작되게 된다.

벤질 에테르 덴드론은 여러 덴드론 형태 중에서 최근까지 가장 많이 사용되는 고분자 형태로서, 1990년 중반에서부터 본 벤질 에테르 덴드론의 끝 부분(focal point)에 PEO[poly(ethylene oxide)] 및 PS(poly-styrene)와 같은 선형 블록을 도입한 연구 결과가 발표되었다.^{12,13} 우선적으로 가장 간단한 합성 방법으로

는 음이온 중합 법을 통해 합성된, 분자량이 잘 조절된 PEO 및 PS를 bromide로 치환한 focal point를 갖는 benzyl ether 덴드론에 Williamson 반응을 통해 coupling 시키는 방법이다(반응식 1). PS 음이온의 경우, side 반응을 줄여주기 위해 1,1-diphenylethylene과의 반응을 통해 최종 음이온의 친핵성을 줄여주고, 동시에 최종 반응을 낮은 온도(-70 °C)에서 진행시킨다.

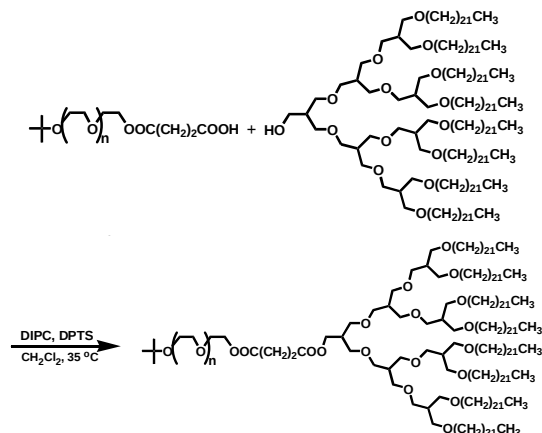
또 다른 커플링 방법으로, 최근 diisopropylcarbodiimide를 이용한 에스테르화 반응이 사용되었다.¹⁴ 이 경우에 있어서, 덴드론은 벤질 에테르 덴드론과는 다른 형태인 지방족 에테르 덴드론으로, Williamson 에스테르화 반응과 hydroboration/oxidation 반응으로 구성된 convergent 방법에 의해 합성된다.¹⁵ 합성된 덴드론의 focal point는 히드록실 그룹으로 구성되어있고, 첨가될 선형고분자로는 한쪽 말단이 카복실 산으로 치환된 PEO가 사용되었다(반응식 2).



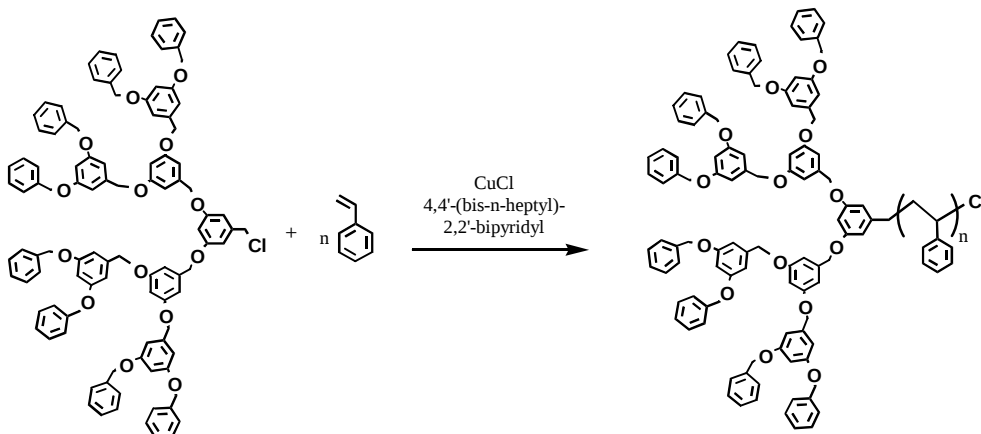
반응식 1. 벤질에테르 덴드론과 PEO 또는 PS 음이온과의 커플링 반응.

이러한 커플링 반응 외에도, 리빙 성격을 띠는 라디칼 중합법인 ATRP(atom transfer radical polymerization)와 NMP(nitroxide mediated polymerization) 방법들이 선형 고분자 도입에 사용되기도 하였다.^{16,17} 합성된 덴드론의 focal point에 ATRP를 수행하기 위해, 할로겐 원소를 도입하고, 메탈촉매를 이용하여 스티렌을 중합하였다(반응식 3). NMP를 이용할 경우에도, focal point에 nitroxide 그룹을 도입한 후, 스티렌 계열의 모노머를 분자량을 정교하게 조절하여 도입하였다(반응식 4).

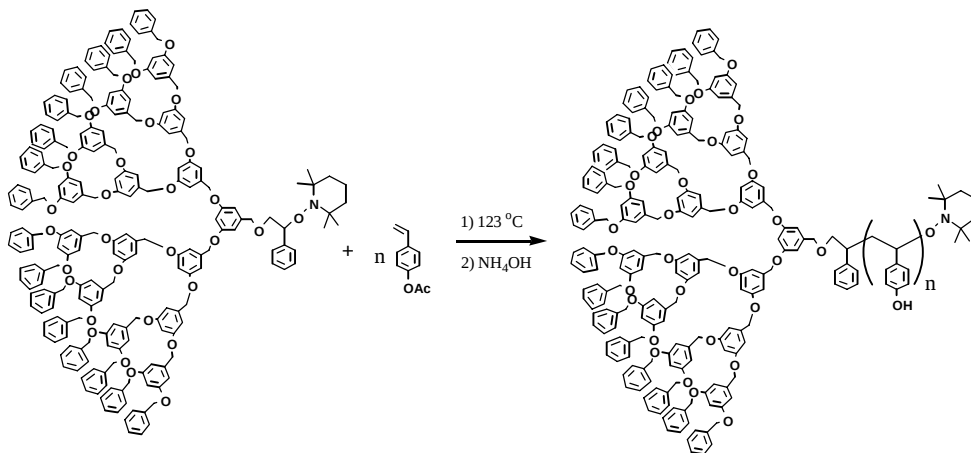
Divergent 방법을 통해 합성되는 PPI와 PAMAM이 함유된 혼성 고분자들이 경우, 미리 합성된 선형고분자인 PEO 및 PS에 아민 관능기를 도입시켜, 덴드론 모노머들과 반응하여 세대수가 조절된 혼성 고분자를 최종적으로 합성할 수 있다(반응식 5).^{18,19}



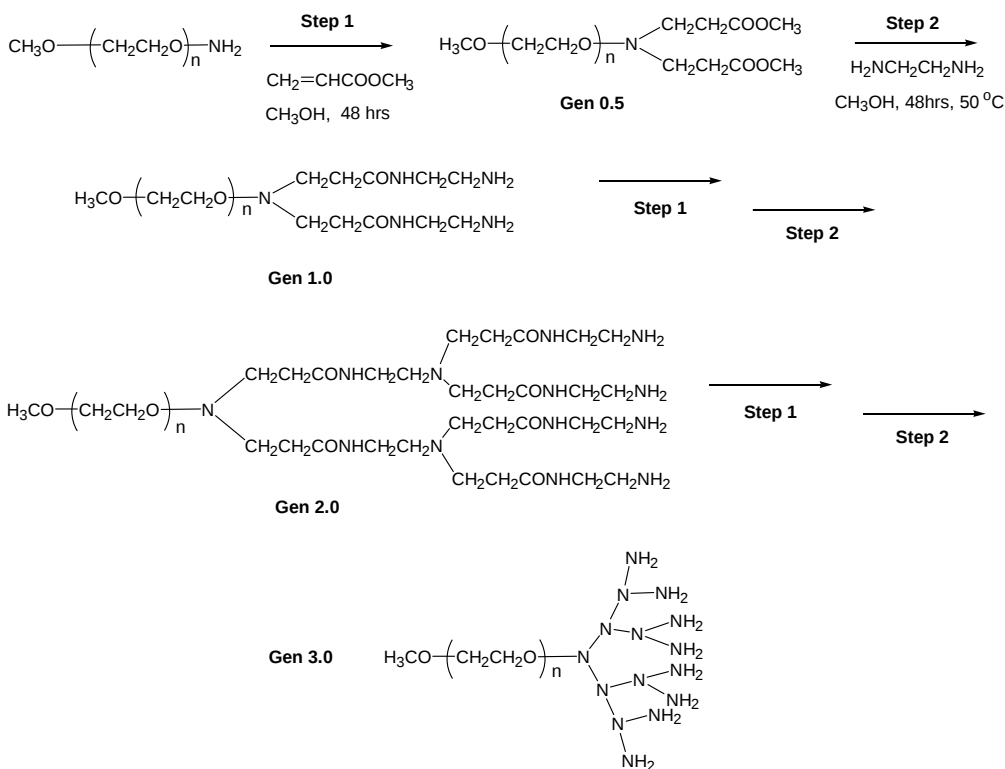
반응식 2. 에스테르화 반응을 이용한 혼성 고분자의 합성.



반응식 3. ATRP 반응을 이용한 혼성 고분자의 합성.



반응식 4. NMP를 이용한 혼성 고분자의 합성.



반응식 5. PEO-PAMAM 혼성 고분자의 합성과정.

3. 혼성 고분자들의 자기조립

앞서 소개한 혼성 고분자의 합성에 비해 자기조립을 통해 형성되는 나노 초분자 구조에 대한 연구는 매우 제한적으로 진행되어왔다.

아민을 기초로 하는 덴드론인 PPI 덴드론과 선형 고분자 PS를 갖는 혼성 고분자가 수용액 상에서 존

재할 경우(그림 3), PPI 덴드론은 PS에 비해 상대적으로 친수성 성격을 띠게되므로, 혼성 고분자는 비록 전하를 띠지 않는 중성일지라도 비누 분자(surfactant)와 같이 수용액 상에서 다양한 나노 구조를 형성할 수 있게 된다. 형성된 자기조립 구조들은 혼성 고분자의 형태, 좀 더 엄밀히 말하면 덴드론의 크기에 크게 의존하는 것으로 밝혀졌다.²⁰ 덴드론의 크기가 작

을 경우, vesicle 모양의 조립형태를 나타내었으며, 덴드론 크기가 증가함에 따라, 막대 형태의 마이셀, 구 형태의 마이셀로 변화되는 것이 관찰되었다.

한편, PPI는 응집상에서의 경우, PS와 미세상 분리 현상을 일으킬 만큼의 충분한 친수성을 나타내지 못한다. 따라서, 응집상에서 잘 배열된 나노 구조를 얻기 위해서는 친수성을 증가시키도록 분자를 변형하여야 한다. 일례로, PPI의 아민에 양성자를 첨가할 경우, 덴드론의 친수성이 커져, 미세상 분리현상이 일어나는 것이

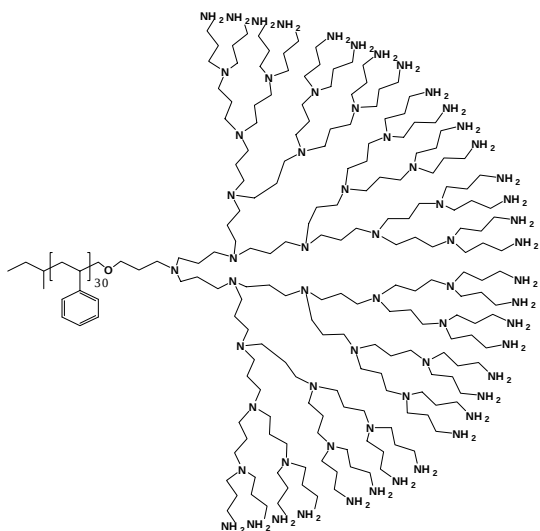


그림 3. PPI 덴드론과 PS로 구성된 혼성 고분자의 한 형태.

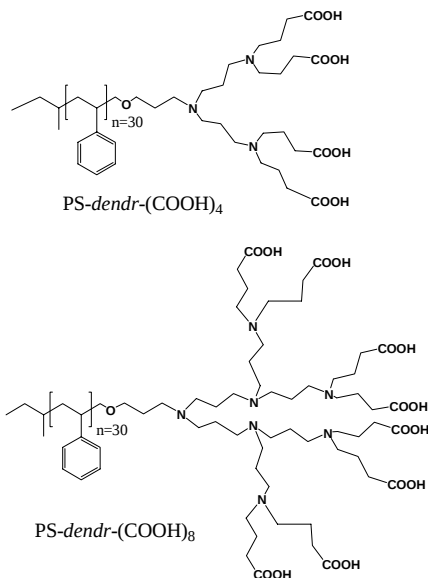
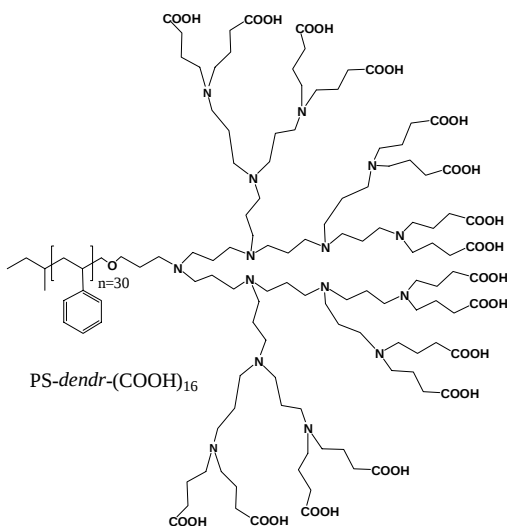


그림 4. PPI 덴드론 표면이 카복실 산으로 치환된 혼성 고분자들.

보고되었다.¹⁸ 또 다른 예로, 보다 친수성이 큰 카복실 산 기능기를 덴드론 외곽부분에 도입하는 시도도 이루어졌다(그림 4).²¹ 이럴 경우, 카복실 산 기능기로 인하여 고체상 상태에서 PS 상으로부터 덴드론들이 쉽게 분리되는 효과를 얻을 수 있게 된다. 덴드론의 크기에 따라 나노 구조의 형태가 어떻게 결정되는지에 대해서도 조사가 되었다. 이를 위해, 중합도가 30인 PS에 덴드론의 크기를 달리하여 [PS-dendr-(COOH)_n (n = 4, 8, 16)] 조사한 결과, 덴드론 크기가 작을 경우, 매트릭스를 PS가 차지하고 덴드론이 실린더를 구성하는 형태의 나노 초분자 구조가 형성되었고, 덴드론의 크기가 커질 경우, PS와 유사한 부피비를 갖기 때문에 층 구조가 형성됨이 관찰되었다.

벤질 에테르 덴드론과 PS와의 혼성 고분자의 응집상 경우에도, 자기조립 나노 초분자 구조에 대한 결과가 비교적 최근 보고되었다.¹⁷ 벤질 에테르 덴드론과 PS의 경우, 기본적인 반복 단위가 매우 유사하기 때문에, 미세상 분리현상이 일어나기 위해서 매우 큰 세대수인 6세대 덴드론이 필요하게 되고, 뿐만 아니라, PS 분자량 역시 약 4만 이상의 고분자량이 요구된다. PS 분자량에 따른 응집구조 형태는, PS 분자량이 상대적으로 작은 G6-PS-43K(뒤의 43는 PS의 질량을 나타냄)의 경우, 층 구조가 관찰되었고, 분자량이 큰 G6-PS-74K의 경우 실린더 형태가 관찰되었다. 이 같은 반복 단위가 유사한 덴드론과 선형 고분자로 구성된 혼성 고분자계에서 나타나는 미세상 분리현상은 덴



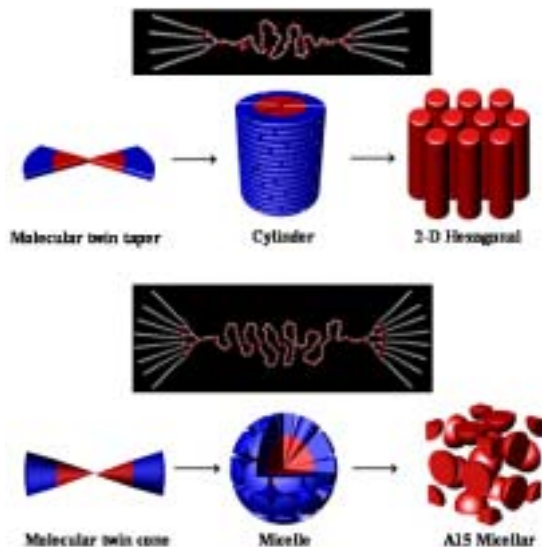


그림 5. 덴드론 세대수 증가 효과에 따른 혼성 고분자의 초분자 구조.

드론과 선형 블록간의 엔탈피 효과보다는 엔트로피 차이에 기인하는 것으로 설명된다.

위에서 언급한 PPI와 벤질 에테르 덴드론의 경우, 선형 고분자와의 비 양립성(incompatibility)이 작기 때문에, 미세상 분리현상이 일어나기 위해, 각각의 블록들이 큰 분자량이어야 하고, 또한 대부분 고체상에서 나노 응집구조를 나타내었다. 한편, 최근에 PEO 선형 고분자와 반복 단위(repeating unit)의 구성 원소가 거의 유사한 지방족 에테르를 이용하여 블록 고분자를 설계할 경우, 상대적으로 저 분자량을 갖는 혼성 고분자일지라도 나노 초분자 구조를 잘 형성할 수 있음이 밝혀졌다. 더군다나, PEO와 물리 화학적 성질이 매우 상이한 소수성의 알킬 사슬을 도입할 경우, 고체상뿐만 아니라, 액정상에서도 매우 잘 정의된 나노 응집구조가 형성된다. 혼성 고분자계의 액정 초분자 구조를 조절할 수 있는 분자 변수로는 크게 두 가지로 조사되었다.

첫째로, 덴드론의 세대 수(또는 크기)에 따른 초분자 구조 변화로서, 이를 일반화 시키기 위해서 덴드론 세대수 변화시, 친수성 코일들의 부피 비를 일정하게 유지하였다.²² 여기서 사용된 분자형태는 아령 형태를 선택하여, 덴드론 세대 수를 2세대에서 3세대로 변화시켰다(그림 5). 액정 초분자 구조의 경우, 2세대 덴드론을 함유하는 혼성 고분자의 경우, 응집 구조상에서 쌍둥이 부채꼴형태를 유지하고, 이들이 자기조립을 통해 실린더 형태의 나노 구조를 형성하는 것으로 해석이 되었으며, 반면 3세대 덴드론을 함유하는 혼성 고분자는

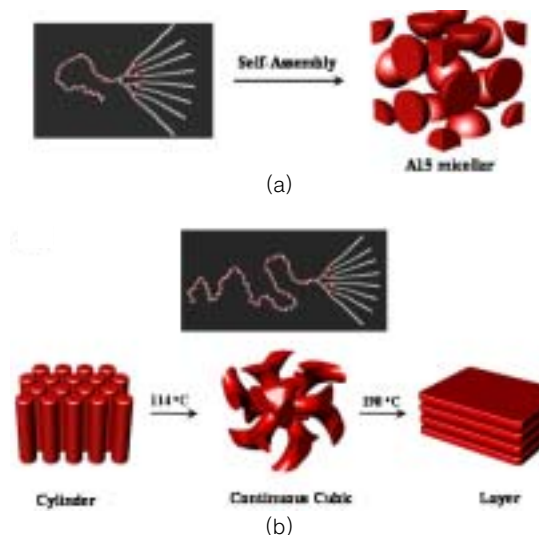


그림 6. (a) 길이가 짧은 PEO 코일을 갖는 혼성 고분자의 자기조립 초분자 구조, (b) 길이가 긴 PEO 코일을 갖는 혼성 고분자의 온도에 따른 초분자 구조의 변화.

덴드론 크기 증가로 인하여 더 이상 부채꼴 형태를 유지하지 못하고 보다 안정한 큰 형태로 전환되어 최종적으로 구 형태의 나노 구조를 형성하는 것으로 알려졌다.

선형 고분자인 PEO의 길이 변화를 통해 액정상에서 초분자 구조를 제어하기도 하였다.²³ 덴드론 크기 효과를 제거하기 위해, 3세대 덴드론을 선택하여 그 focal point에 길이가 다양한 PEO를 도입하였다. PEO 길이 변화에 따라, 각각의 액정 초분자 구조에서 나타내는 분자 쐐기(molecular wedge) 형태가 달라짐을 예상할 수 있고, 이와 같은 분자 형태 변화로 인하여 최종 초분자 구조의 기하학적 형태가 결정되어진다(그림 6). 본 분자계에서는 PEO 길이 및 온도 변화에 따라 A15 형태의 구, 실린더, 네트워크, 층 형태의 나노 초분자 구조가 관찰되었다. 특히, 본 연구에서 흥미로운 점은 네트워크 큐빅의 구조의 경우 최근까지 선형 블록 고분자에서만 관찰된 구조이며, A15 구 구조는 덴드리머/덴드론 분자에서만 관찰되었던 구조이다. 따라서, 본 연구 결과는 각각의 분자 계의 특성을 공유하는 혼성 고분자 설계를 통해 서로 상이한 초분자 구조 특성을 하나의 분자 계에서 제어할 수 있음을 보여주고 있다.

4. 혼성 고분자의 소재 응용으로의 접근

PEO와 PAMAM 덴드론을 함유하는 혼성 고분자들을 공기-물 경계 면에서 단일 층으로 배열시켜, 궁

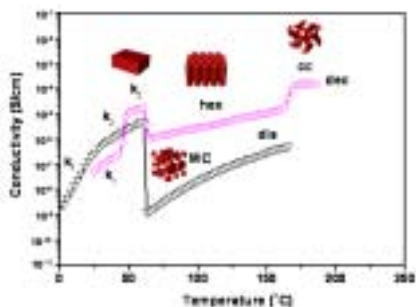


그림 7. 나노 초분자 구조변화에 따른 이온 전도도의 변화. 여기서 k는 결정상, MC는 마이셀, hex는 실린더, cc는 실린더 네트워크, dis는 액체상, dec는 열분해 온도를 나타냄 (역삼각형과 다이아몬드로 표시된 커브는 각각 짧은 PEO, 긴 PEO를 함유하는 혼성 고분자 도핑 물질로부터 얻은 것임.).

극적으로 나노 패터닝에 사용하고자 하는 연구가 시도되었다.²⁴ 보다 안정한 단일 층을 얻기 위해, 텐드론의 끝 부분을 소수성인 stearate 그룹을 도입시켜, 고분자의 양 친매성을 증가시켰다. 공기-물 경계 면에서 안정한 상태로 얻어진 단일 층은 소수성을 띠는 금 표면에 쉽게 전이할 수 있었다.

앞서 소개한 바와 같이, 지방족 에테르 텐드론을 함유하는 혼성 고분자 계의 경우, 액체상에서 친수성 부분으로 구성된 영 차원의 구, 일 차원의 실린더, 이 차원의 층, 삼 차원의 네트워크로 구성된 다양한 나노 초분자 구조들이 형성된다. 이러한 영 차원에서 삼 차원까지 친수성 응집구조 변화를 이용하여 이온들의 거동을 제어할 수 있음이 최근 밝혀졌다.²³ 친수성 부분의 리튬 이온 도핑을 통해 전도성 물질을 제조하였고, 전도도 실험을 통해 나노 구조상에서의 이온 거동을 결정하였다. 전도도는 친수성 응집구조 형태가 삼 차원인 네트워크 구조일 때, 가장 높은 값을 나타내었고, 영 차원인 구 형태일 경우 가장 낮은 값을 보여주었다(그림 7). 이는 리튬 이온을 전달하는 매개체인 친수성 부분의 연결 차원(connectivity dimensionality)이 크면 클수록 이온들의 장거리 운송을 보다 효과적으로 할 수 있음을 보여주는 결과이다.

지방족 에테르 텐드론과 PEO 코일을 함유하는 혼성 고분자를 이용하여 유기-무기 나노 복합체 제조에 대한 연구도 시도되었다.¹⁴ 이 경우, 텐드론의 굵은 형태로 말미암아 선형 블록 고분자(주로 무기 매트릭스에 유기 고분자로 이루어진 실린더로 구성, 따라서 제조된 나노 복합체는 유기용매에 용해되지 않음)에 비해서 손쉽게 개개의 실린더 형태의 나노체(nano-object)를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 나노 복합체의 구조는

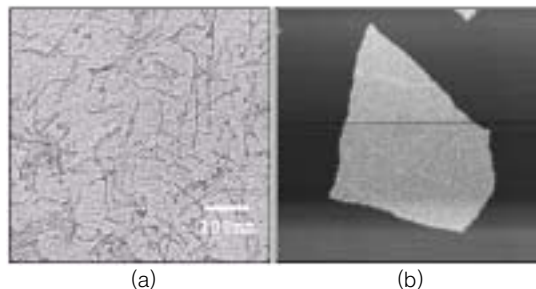


그림 8. 혼성 고분자를 이용하여 제조한 (a) 실린더 나노체의 TEM 사진과 (b) 판상 형태의 나노체의 AFM 사진.

첨가한 무기 모노머의 양이 증가함에 따라, 실린더 나노체에서 판상 형태의 나노체로 제어할 수 있음이 밝혀졌다(그림 8).

5. 맺음말

새로운 기능성을 나타내는 소재 개발의 방법으로 다양한 형태의 빌딩 블록들, 즉, 막대, 디스크, 선, 텐드리머를 하나의 분자에서 블록화하고 연결하고자 하는 시도들이 진행되고 있다. 이러한 시도들은 비록 현재까지는 많은 연구가 진행되지는 않았지만, 자기조립 고분자 소재의 개발 측면에서 분명 새로운 접근 방법으로 자리잡을 것으로 예상이 된다. 또한, 분자량 조절이 용이한 리빙 라디칼 및 음이온 중합법을 이용하여 보다 다양한 형태의 혼성 고분자를 설계·합성하고, 분자 수준에서 얻기 힘든 고분자 소재의 특성을 나노 수준에서 정교하게 제어할 수 있을 것으로 생각된다. 본 특집에서 다른 텐드리머/텐드론 및 선형 고분자의 특성을 공유하는 혼성 고분자 연구에 대한 연구는 새로운 이차 전지 고분자 전해질 및 연료전지의 막, 나노 촉매 등의 기능성 재료 개발에 또 하나의 접근 방법으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. F. W. Zeng and S. C. Zimmernerman, *Chem. Rev.*, **97**, 1681 (1997).
2. S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001).
3. H. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, and V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **278**, 449 (1997).

4. V. Percec, W.-D. Cho, P. E. Mosier, G. Ungar, and D. J. P. Yeardley, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11061 (1998).
5. J. H. Cameron, A. Facher, G. Lattermann, and S. Diele, *Adv. Mater.*, **9**, 398 (1997).
6. M. A. Hillmyer, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, A. J. Ryan, and J. P. A. Fairclough, *Science*, **271**, 976 (1996).
7. M. A. Hillmyer and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 6994 (1996).
8. M. Templin, A. Franck, A. D. Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, and U. Wiesner, *Science*, **278**, 1795 (1997).
9. M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 1091 (1996).
10. A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999).
11. T. M. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, and K. L. Wooley, *Macromolecules*, **25**, 2401 (1992).
12. I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **26**, 5621 (1993).
13. I. Gitsov and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **27**, 7309 (1994).
14. B.-K. Cho, A. Jain, S. Mahajan, H. Ow, S. M. Gruner, and U. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4070 (2004).
15. B.-K. Cho, A. Jain, J. Nieberle, S. Mahajan, U. Wiesner, S. M. Gruner, S. Türk, and H. J. Räder, *Macromolecules*, **37**, 4227 (2004).
16. M. R. Leduc, C. J. Hawker, J. Dao, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11111 (1996).
17. M. E. Mackay, Y. Hong, M. Jeong, B. M. Tande, N. J. Wagner, S. Hong, S. P. Gido, R. Vestberg, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, **35**, 8391 (2002).
18. J. C. M. van Hest, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Román, M. H. P. van Genderen, and E. W. Meijer, *Macromolecules*, **28**, 6689 (1995).
19. J. Iyer, K. Fleming, and P. T. Hammond, *Macromolecules*, **31**, 8757 (1998).
20. J. C. M. van Hest, D. A. P. Delnoye, M. W. P. L. Baars, M. H. P. Van Genderen, and E. W. Meijer, *Science*, **268**, 1592 (1995).
21. C. Román, H. R. Fischer, and E. W. Meijer, *Macromolecules*, **32**, 5525 (1999).
22. B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, and U. Wiesner, *Chem. Commun.*, 2143 (2005).
23. B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, and U. Wiesner, *Science*, **305**, 1598 (2004).
24. J. Iyer and P. T. Hammond, *Langmuir*, **15**, 1299 (1999).