

마이크로캡슐형 자가치유 고분자

Microcapsule-type Self-Healing Polymers

송영규 · 김동민 · 정찬문 | Young-Kyu Song · Dong-Min Kim · Chan-Moon Chung

Department of Chemistry, Yonsei University
1 Yonseidae-gil, Wonju, Gangwon-do 220-710, Korea
E-mail: cmchung@yonsei.ac.kr

1. 서론

자가치유 소재는, 소재 자체가 손상 부위를 치유하는 기능을 갖는 intrinsic형과, 치유물질을 함유한 미세 용기(container)를 소재 매트릭스에 분산시킴으로써 자가치유 기능을 갖게 되는 extrinsic형으로 나눌 수 있다. Extrinsic형 자가치유에 사용되는 미세 용기는 마이크로캡슐, 중공섬유(hollow fiber), 관다발(vascular) 등이 있다. 이러한 미세 용기들이 분산되어 있는 소재가 손상을 입으면 치유물질을 함유하고 있는 미세 용기가 깨지면서 치유물질이 흘러나와 손상된 곳을 채우면서 치유하게 된다(그림 1a).¹⁻³

중공섬유 또는 관다발을 사용한 자가치유 시스템은 다량의 치유물질을 저장할 수 있고 이미 치유된 곳에 손상이 다시 발생해도 재 치유가 가능하다는 장점이 있는 반면,^{4,5} 구조물 제작이 어렵고, 비용이 많이 든다는 단점이 있다.⁶ 그에 비하여 마이크로캡슐형 자가치유 소재는 제작이 비교적 용이하고, 다양한 매트릭스 소재에 적용할 수 있어서 가장 널리 연구되고 있다. 캡슐이 함유된 자가치유 소재가 손상을 입으면 캡슐이 깨지면서 치유물질이 흘러나와 손상 부위의 캡슐이 소모되기 때문에 한 손상 부위에서는 일반적으로 단 한번의 치유만 가능하지만,⁷ 최근 연구결과에 의하면 반복적인 치유사례가 보고되고 있다.⁸ 본 총설에서는 마이크로캡슐 합성 기술 및 마이크로캡슐 기반 자가치유 고분자에 대하여 소개하기로 한다.

2. 본론

2.1 마이크로캡슐화 기술

반응성 물질을 캡슐화 하는 방법이 다양한 산업 분야에서 다수 개발되어 있다. 캡슐화 방법은 캡슐막을 생성하는 메커니즘에 따라 *in situ*법, 계면법, coacervation법, meltable dispersion법, 기타 물리적 방법 등으로 분류할 수 있다.

Author



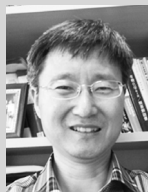
송영규

2008 연세대학교 화학및의화학과 (학사)
2010 연세대학교 화학과 (석사)
2010-현재 연세대학교 화학과 (박사과정)



김동민

2013 연세대학교 화학및의화학과 (학사)
2013-현재 연세대학교 화학과 (석사과정)



정찬문

1984 연세대학교 화학공학과 (학사)
1986 연세대학교 화학공학과 (석사)
1991 Department of Synthetic Chemistry, Tokyo University (박사)
1991-1992 Department of Chemistry, Cornell University (Post-Doc.)
1993-1997 한국과학기술연구원 (KIST) 고분자연구부 선임연구원
1997-현재 연세대학교 화학 및 의화학과 조교수, 부교수, 교수

자가치유 소재 제조에 일반적으로 사용되는 캡슐화 방법으로는 *in situ*법, 계면법, melttable dispersion법 등이다. *In situ*법과 계면법은 멜라민-포름알데히드,^{9,10} 우레아-포름알데히드,¹¹⁻¹³ 멜라민-우레아-포름알데히드,¹⁴ 페놀-포름알데히드,¹⁵ 폴리우레탄¹⁶, 또는 아크릴레이트¹⁷ 등의 반응에 의해 진행되며, oil-in-water(o/w) 에멀전 액적 계면에서 고분자 막이 형성된다. 이중 가장 보편적으로 사용되는 우레아-포름알데히드(UF) 고분자 캡슐막의 생성 반응을 그림 2에 나타내었다. 우레아와 포름알데히드가 반응하여 메틸을 화합물

이 생성되고 이어지는 축합반응에 의하여 UF 가교고분자가 생성되어 캡슐막을 이룬다. Melttable dispersion법을 이용한 캡슐화는 용융 중합체에 반응성 코어 물질을 분산시킴으로써 수행된다. 용융 중합체가 에멀전화된 후 온도변화 혹은 용매 제거에 의해 고화된다.¹⁸ 역 에멀전(water-in-oil),¹⁹ 다중에멀전,²⁰ Pickering 안정화,²¹ 및 역 Pickering 안정화²²에 의해서도 캡슐이 제조될 수 있다.

2.2 마이크로캡슐 기반 자가치유

현재까지 보고된 마이크로캡슐형 자가치유 시스템의 연구 사례들은 크게 5가지로 구분할 수 있다(그림 3).²³ (a) Capsule-catalyst형: 소재 내에 치유물질 함유 마이크로캡슐과 촉매가 분산되어 있는 시스템. (b) Multicapsule형: 소재 내에 서로 반응할 수 있는 2가지 이상의 치유물질을 각각 함유한 마이크로캡슐이 분산되어 있는 시스템. (c) Latent functionality형: 매트릭스 소재와 상호작용(반응 포함)할 수 있는 치유물질을 함유한 마이크로캡슐이 분산되어 있는 시스템. (d) Phase separation형: 치유물질이 소재 매트릭스 내에 상분리되어 있는 시스템. (e) Catalyst-free single capsule형: 소재 내에 치유물질을 함유한 단일 종류의 마이크로캡슐만 분산되어 있는 형태로 매트릭스 소재 내 다른 물질의 도움 없이 치유반응이 진행된다. 본 총설에서는 이들 다섯 종류의 마이크로캡슐형 자가치유의 연구동향을 중심으로 소개하고자 한다.

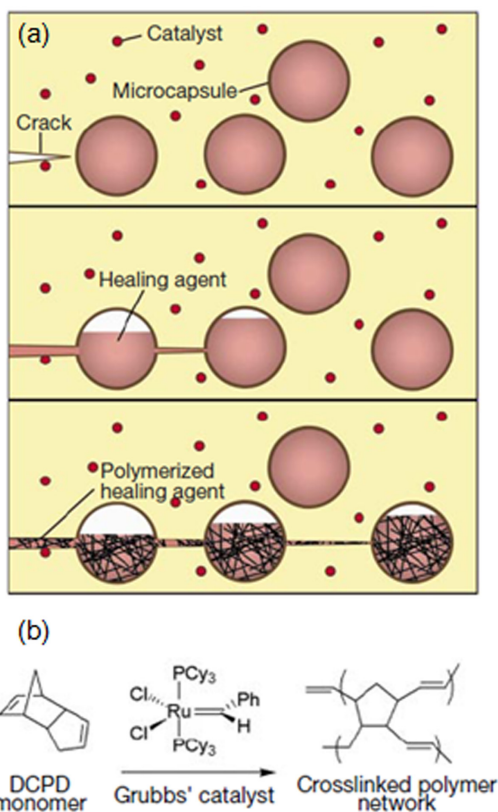
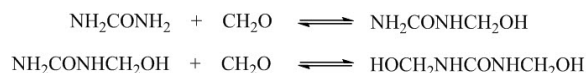
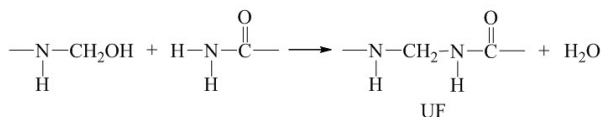


그림 1. 마이크로캡슐 기반 자가치유 개념: (a) 치유물질을 함유한 캡슐과 함께 촉매가 소재 매트릭스에 분산된 자가치유 시스템. 균열이 발생하면 균열이 지나가는 자리의 캡슐이 깨지면서 치유물질이 흘러나와 촉매와 접촉하여 중합함으로써 치유가 이루어짐. (b) 루테늄 기반 Grubbs 촉매가 치유물질인 dicyclopentadiene (DCPD)의 개환 metathesis 중합을 일으킴.²⁴



(a) The reaction scheme of the formation of UF prepolymer



(b) The reaction scheme of the formation of UF

그림 2. 우레아-포름알데히드(UF) 고분자 캡슐막의 생성 반응.

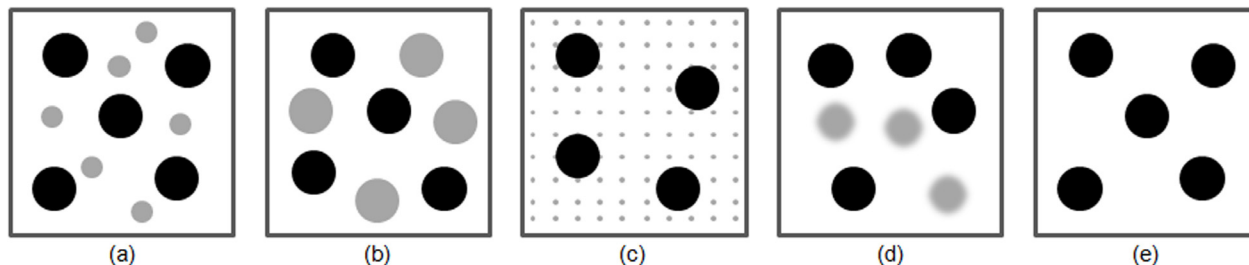


그림 3. 캡슐 기반 자가치유 고분자의 분류: (a) capsule-catalyst형, (b) multicapsule형, (c) latent functionality형, (d) phase separation형, (e) catalyst-free single capsule형.²³

2.2.1 Capsule-Catalyst형

액체상의 치유물질이 캡슐화되고, 이 캡슐이 촉매 입자와 함께 매트릭스 소재에 분산된 형태이다(그림 1a 및 그림 3a). White 등의 캡슐-촉매 시스템은 제1세대 자가치유 시스템으로서, dicyclopentadiene (DCPD)-Grubbs 촉매의 조합을 사용하였다. 이 시스템의 치유과정은 Grubbs 촉매에 의하여 DCPD의 환구조가 열리면서 진행되는 개환복분해 중합(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)을 기반으로 하고 있다(그림 1b).²⁴ Brown 등은 UF 고분자로 캡슐화된 DCPD 치유물질과 Grubbs 촉매를 사용한 높은 치유효율의 자가치유를 보고하였다.²⁵ DCPD-Grubbs 촉매 자가치유 시스템은 에폭시계^{24,35} 및 열가소성-탄성 블록 공중합체³⁶ 등의 매트릭스에 적용되었다. 이러한 DCPD-Grubbs 촉매 자가치유 시스템 및 관련 메커니즘이 계산에 의해 연구된 바 있다.^{24,37,38} Wilson 등은 다양한 촉매에 대해 실험을 하였고,^{39,40} Liu 등은 자가치유 가능성에 대한 실험을 다이엔 단량체들에 대하여 실시하였다.⁴¹ Moll 등은 유리강화섬유 에폭시 복합체에 DCPD 캡슐과 파라핀 왁스로 코팅된 Grubbs 촉매를 혼합하여 자기밀봉(self-sealing) 소재를 개발하였다.³⁰ Rong 등은 에폭시 수지가 함유되어 있는 캡슐을 열적으로 활성화된 이미다졸 촉매상이 함유되어 있는 에폭시 소재에 혼합하였고,⁴² Yin 등은 복합소재에 이 연구를 확장시켰다.⁴³⁻⁴⁶

Wilson 등은 dimethylnorbornene ester(DNE)와 DCPD 혼합물의 UF 캡슐을 분산시킨 자가치유 시스템을 제조하여 실험한 결과, DCPD 단일 성분을 사용했을 때 보다 자가치유 성능이 우수하였고, 이는 DNE의 비공유성 접촉촉진 효과에 의한 것으로 판단하였다.⁴⁷

Coope 등은 Lewis산 촉매(scandium(III) triflate)와 에폭시 치유물질 캡슐이 분산된 자가치유 시스템을 제조하여 치유효과를 평가하였다. 기존의 Grubbs 촉매와 DCPD 시스템에 비해 경제적이며, 치유효율이 좋다.⁴⁸

2.2.2 Multicapsule형

서로 반응할 수 있는 2가지 이상의 치유물질을 각각 함유한 마이크로캡슐이 매트릭스 소재 내에 분산되어 있는 시스템이다(그림 3b). Keller 등은 vinyl 말단기 PDMS와 백금 촉매의 혼합물을 함유한 캡슐과 hydrosiloxane 개시제를 함유한 캡슐을 혼합하여 탄성체의 자가치유를 실현하였다(그림 4).¹⁰ Vinyl 말단기 PDMS의 백금 촉매에 의한 hydrosilylation 반응에 의하여 치유가 이루어진다. Beiermann 등은 PDMS 매트릭스 내에 캡슐화된 주석 촉매인 di-*n*-butyltin dilaurate 및 캡슐화된 PDMS 수지를 분산시킴으로써 자기밀봉(self-sealing) 라미네이트 복합체를 제조하였다.⁴⁹ Cho 등은 에폭시 코팅에 PDMS 캡슐과 dimethyldiiododecanoate tin 촉매 캡슐을 혼합하여 PDMS 멀티캡슐 치유를 내부식성 코팅에 응용하였다.⁴⁹ 앞의 시스템은 50 °C로 가열해야 치유가 일어나는 반면, 보다 낮은 온도인 실온에서 PDMS의 점도를 최적화하여 캡슐을 제조하여 효과적인 자가치유가 달성되었다.⁵⁰ Beiermann 등은 PDMS 매트릭스 내에 캡슐화된 주석 촉매인 di-*n*-butyltin dilaurate 및 캡슐화된 PDMS 수지를 분산시킴으로써 자기밀봉(self-sealing) 라미네이트 복합체를 제조하였다.⁵¹ Xiao 등은 boron trifluoride diethyl etherate[(C₂H₅)₂O·BF₃] 및 에폭시 수지가 각각 포함된 캡슐을 사용하여 양이온 연쇄 중합에 의한 치유를 증명하였다.⁵² Yuan 등은 에폭시 및 메르캅탄 경화제로 구성된 멀티캡슐 시스템을 개발하여 에폭시 수지의 치유에 적용하였다.¹²

2.2.3 Latent Functionality형

이 자가치유 소재는 치유물질이 캡슐화되거나 입자상으로 매트릭스 중에 분산되며, 손상이 발생하면 치유물질이 매트릭스 소재에 작용(반응 포함)하여 치유된다(그림 3c). 이러한 잠재 시스템의 예로 Caruso 등은 용매 함유 캡슐에 의한 치유 방법을 제시하였다.⁵³ 동 연구팀은 용매 만에 의한 치유에 비하여 에폭시 단량체와 용매를 함유한 캡슐을 사용하면 치유효율이 향상됨을 증명하였다(그림 5a).⁵⁴ 5-20 wt%의 캡슐을 함유한 자가치유 시료(그림 5b)는 fracture test에서 거의 100% 수준의 물성 회복을 나타냈고(그림 5c), 캡슐 함량이 높을수록 치유 효율이 증가하였다(그림 5d). Neuser 등은 ethyl phenyl acetate가 함유된 마이크로캡슐을 사용한 에폭시 수지의 자가치유에 대하여 연구하였다.⁵⁵ Odom은 용매(hexyl acetate)의 UF 마이크로캡슐을 이용한 전도성 실버잉크 회로의 자가치유성을 전압측정 등을 통하여 확인하였다.⁵⁶ Zako 등은 에폭시 입자를 치유물질로서 글래스/에폭시 복합재료에 분산시킨 시스템을 개발했다.⁵⁷

2.2.3 Latent Functionality형

Jackson 등은 광학적으로 투명한 열가소성 고분자에 대하여 가소제에 의한 자가치유 연구를 진행하였다. Dibutyl phthalate(DBP) 가소제가 함유된 UF 캡슐을 PMMA 매트릭스에 분산시켜 필름을 제조하였다. 이 필름에 손상을 가하면 DBP가 캡슐로부터 흘러나와 손상부위가 치유된다.⁵⁸ Yao 등은 reversible addition-fragmentation chain transfer

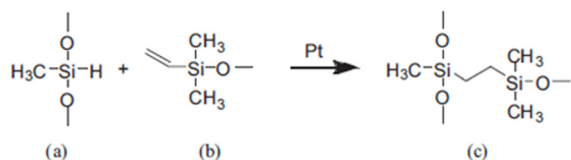


그림 4. Vinyl 말단기를 가진 PDMS의 백금 촉매에 의한 hydrosilylation 치유반응: (a) hydrosiloxane 개시제 화합물, (b) vinyl 말단기를 가진 PDMS, (c) 생성되는 가교 고분자.¹⁰

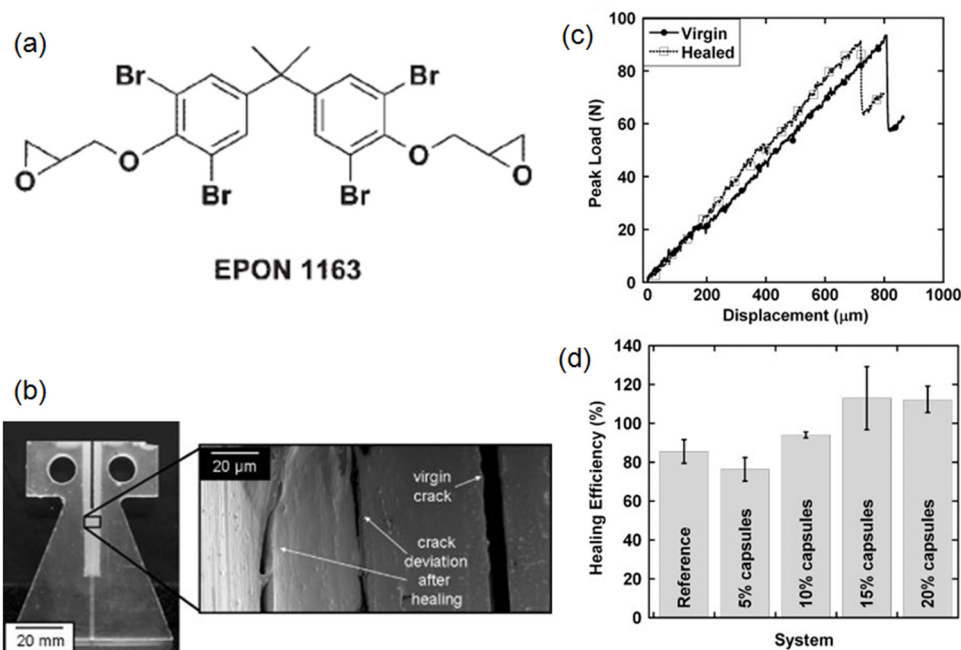


그림 5. (a) Brominated epoxy 치유물질, (b) 에폭시-용매 캡슐을 함유한 short groove tapered double cantilever beam 시료의 사진, 최초 균열 및 치유 후 형성시킨 균열의 SEM 이미지, (c) 자가치유 시료의 load-displacement curve, (d) 자가치유 시료의 캡슐 함량에 따른 치유 효율.⁵⁴

(RAFT) 중합을 이용하여 합성된 매트릭스에 글리시딜 메타크릴레이트 함유 캡슐을 분산시킨 자가치유 시스템을 개발하였다.⁵⁹ Pratama 등은 열경화성인 에폭시-아민 수지와 multimaleimide(MMI)를 이용한 자가치유 소재를 개발하였다. 이 시스템에서의 자가치유는 열경화성 수지와 MMI 간의 Diels-Alder반응에 기인한다.⁶⁰

2.2.4 Phase Separation형

치유물질이 소재 매트릭스 내에서 상분리되어 있는 시스템이다(그림 3d). Cho 등은 바이닐 에스터 매트릭스에 하이드록실 말단기 polydimethylsiloxane(HOPDMS)와 polydiethoxysiloxane(PDES) 혼합물을 상분리시키고 di-*n*-butyltin dilaurate¹⁶ 또는 dimetyldineodecanoate tin⁴⁹ 촉매의 캡슐을 분산시킨 시스템을 개발했다. 이 시스템의 코팅은 금속의 부식을 효과적으로 방지하였고(그림 6a, b), SEM(그림 6c, d)과 전기화학적 분석(그림 6e, f)에 의해서 자가치유 기능이 확인되었다. 이전 연구에선 효과적인 자가치유는 50 °C에서 달성되었지만 실온에서도 치유가 가능한 PDMS의 점도와 촉매 활성 효과에 대하여 연구가 수행되었다.⁵⁰

2.2.5 Catalyst-Free Single Capsule형

이 시스템은 매트릭스 내에 치유물질을 함유한 단일 종류 캡슐만 분산되어 있는 형태로, 금속촉매나 경화제를 사용하지 않고 공기, 수분, 햇빛 등에 의한 치유반응을 이용한다(그림 3e). Suryanarayana 등은 캡슐화된 린시드유를 적용시켜

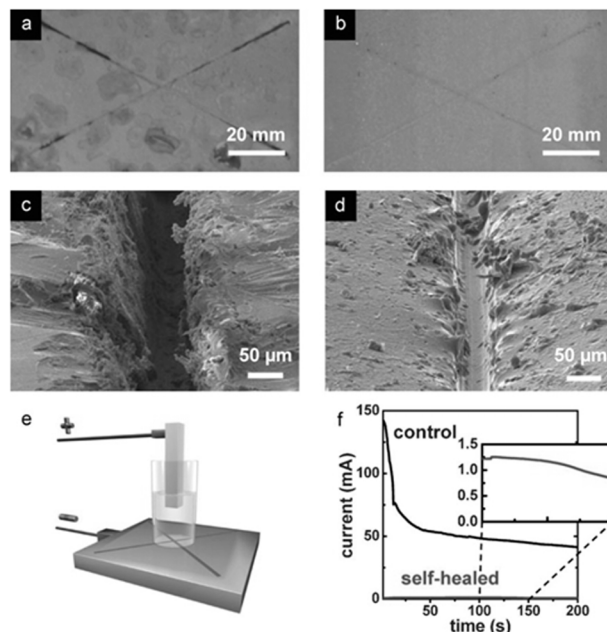


그림 6. 자가치유 코팅의 평가: (a) 소금물에 120시간 담근 후의 control 시료의 사진, (b) 매트릭스 소재, 촉매 캡슐, 상분리된 PDMS 치유물질로 구성된 자가치유 코팅의 동일한 처리 후의 사진, (c) control 코팅의 스크래치 형성 후 SEM 사진, (d) 자가치유 코팅의 치유 후 SEM 사진, (e) 전기화학적 평가의 모식도, (f) control 및 자가치유 시료의 current versus time 그래프.⁴⁹

린시드유의 대기 중 산소에 의한 산화반응에 의해 금속의 부식피해를 방지하기 위한 자가치유 필름을 제조하였다.⁶¹ Kumar는 시판 페인트에 치유물질 또는 부식방지제 함유 캡슐을 함유시켰고, 손상에 의해 치유물질이 배출이 되었을 때

철판 부식이 감소됨을 증명하였다.⁶²

Huang 등은 대기 중 수분에 의해 고분자로 전환될 수 있는 hexamethylene diisocyanate 를 함유한 마이크로캡슐을 합성하였다.⁶³ 금속 표면에 이 캡슐이 함유된 내부식성 자가치유 코팅을 제조하여 스크래치에 대한 자가치유 성능을 조사하였다. Wang 등은 isophorone diisocyanate 함유 마이크로캡슐이 분산된 alkyd varnish 코팅의 자가치유 특성을 조사하였고, 물에 의한 반복적인 자가치유 메커니즘을 확인하였다.⁶⁴

Song 등은 실록산-메타크릴레이트 프리폴리머를 캡슐화하여 실록산계 매트릭스 소재에 분산시켜 콘크리트 보호코팅재로 적용하였다(그림 7).⁶⁵ 태양광을 이용하여 균열을 치유한 후 염소이온투과 및 투수도 시험을 실시하여 자가치유 성능을 확인하였다. Song 등은 또한 기존의 마이크로캡슐을 사용한 자가치유 시스템의 단점인 1회성 치유를 극복하고 반복적 치유를 가능하게 할 목적으로 광반응성 실록산-신나마이드 프리폴리머를 캡슐화하여 금속 보호코팅재에 적용하였다.⁸ 스크래치 형성 후 빛을 이용하여 균열을 치유하였고, 치유된 부분에 다시 스크래치를 형성시켰을 때 재 치유되는 것을 SEM 분석, 부식실험 및 전기화학실험을 통해 입증하였다(그림 8).

Sauvant-Moynot 등은 철판의 보호 필름에 $MgSO_4$ 용액 또는 수용성 자기경화형 에폭시-아민 부가 생성물 캡슐을 혼입시켰다.⁶⁶ Grigoriev는 mesoporous SiO_2 입자 내에 부식 억제제인 benzotriazole을 캡슐화하였고 이 입자들을 sol-gel 코팅에 도입하였다.⁶⁷

2.2.6 기타

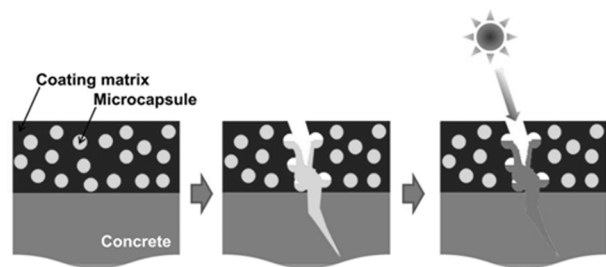


그림 7. 콘크리트 보호코팅재의 햇빛에 의한 자가치유 개념도.⁶⁵

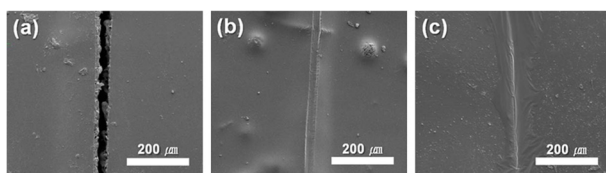


그림 8. 반복 치유가 가능한 자가치유 고분자의 SEM 이미지: (a) control coating, (b) 첫 번째 스크래치 형성 후 자가치유된 모습, (c) 치유된 부분이 스크래치를 다시 가한 후 재치유된 모습.⁸

여기에서는, 특별한 화학구조의 치유물질에 대한 마이크로캡슐화 및 외부자극에 의하여 캡슐막이 분해되는 자극응답성 마이크로캡슐에 대하여 소개하기로 한다.

McIlroy 등은 반응성 아민을 함유하는 마이크로캡슐을 제조하였다. 이 과정에서 안정한 피막의 형성을 위해서 역상 Pickering 에멀전과 isocyanate를 이용하였다.⁶⁸

Esser-Kahn 등은, 자가치유 용도의 마이크로캡슐로부터 치유물질이 나오게 하는 원인 작용을 기계적인 파괴뿐만 아니라 물리적 및 화학적인 작용에까지 확장시켰다(그림 9). 즉, 캡슐막이 특정 화학적 작용에 의하여 self-immolative 고분자로 작용할 수 있도록 프로그래밍시킨다는 개념이다. 캡슐막 고분자에 존재하는 Boc 또는 Fmoc 트리거 작용기를 제거하면 head-to-tail 해중합이 일어나 캡슐막이 분해되어(그림 9b) 심물질이 방출되는 것을 증명하였다.⁶⁹

Lv 등은 전도성 polyaniline과 polypyrrole 막으로 구성되어 산화-환원 반응성을 가진 나노캡슐을 미니어멀전 유체의 계면을 이용하여 합성하였다.⁷⁰ 이러한 유형의 캡슐은 내부식성 응용 분야에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

Park 등은 치유물질의 coaxial electrospinning에 의한 자가치유 코팅 시스템 제작에 대한 새로운 접근 방법을 제안하였고 이 시스템의 자가치유 특성을 증명하였다.⁷¹

Kratz 등은 CdSe 나노입자와 오일의 혼합물을 고분자 계면활성제로 안정화시킨 마이크로캡슐이 재료 표면의 손상을 치유하는 'repair-to-go' 개념을 제시하였다.⁷² 유연한 성질을 가진 캡슐막 때문에 표면의 균열 틈에 캡슐이 끼게 되고, 나

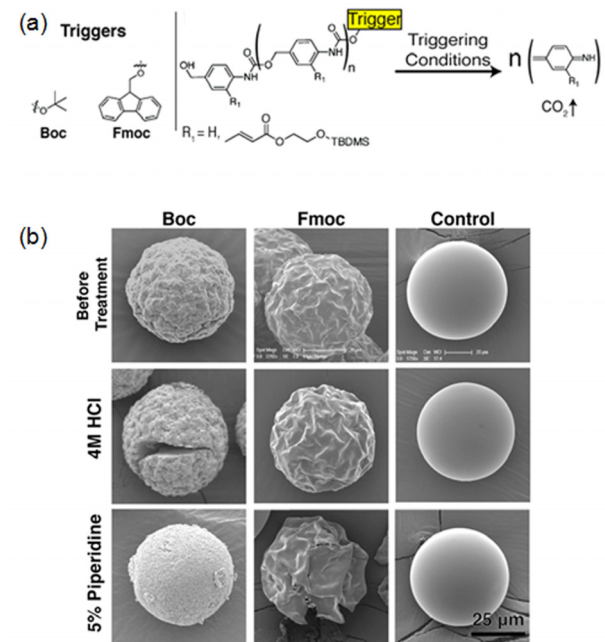


그림 9. (a) Self-immolative polymer의 화학구조 및 분해 반응식, (b) triggering 용액에 48시간 노출시켰을 때의 캡슐막 형태 변화.⁶⁹

노입자와 균열 표면 간의 소수성-소수성 상호작용에 의해 나노입자가 방출된다.

3. 결론

지난 10 여년 동안 마이크로캡슐형 자가치유 고분자에 대한 연구는 높은 성과를 달성해 오고 있다. 향후 이 분야의 지속적인 발전과 산업적 응용을 위해서는 몇 가지 중요한 도전적 과제들이 있다. 예를 들면, 자가치유 재료가 오랜 시간 동안 노출된 환경에서 기능을 유지할 필요가 있다. 또한, 매트릭스 소재에 대한 유해한 작용과 비용을 최소화하면서 치유 효율을 극대화하기 위해 치유물질의 분배가 타겟화 및 국소화될 수 있도록 연구가 더 수행되어야 할 것이다.²³ 이러한 연구들을 토대로, 표면보호 기능, 전기전도성, 광학적 성질의 회복 등에 대한 산업적 요구를 만족시키기 위한 연구가 전개되어야 할 것이다.

참고문헌

1. M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, **22**, 5424 (2010).
2. M. Q. Zhang and M. Z. Rong, *Self-Healing Polymers and Polymer Composites*, Wiley, New York, 2011.
3. S. K. Ghosh, in *Self-Healing Material: Fundamentals, Design Strategies and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
4. C. Dry, *Smart Mater.*, **3**, 118 (1994).
5. R. S. Trask and I. P. Bond, *Smart Mater.*, **15**, 704 (2006).
6. S. van der Zwaag, *Self Healing Materials: An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, Springer Series in Materials Science, Dordrecht, **100**, 2007.
7. K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, and S. R. White, *Nature Mater.*, **6**, 581 (2007).
8. Y.-K. Song and C.-M. Chung, *Polym. Chem.*, **4**, 4940 (2013).
9. Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, B. Chen, G. C. Yang, and X. M. Li, *Macromolecules*, **41**, 5197 (2008).
10. L. Yuan, G. Z. Liang, J. Q. Xie, and S. B. He, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 781 (2009).
11. M. W. Keller, S. R. White, and N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2399 (2007).
12. C. L. Mangum, A. C. Mader, N. R. Sottos, and S. R. White, *Polymer*, **51**, 4063 (2010).
13. S. Cosco, V. Ambrogio, P. Musto, and C. Carfagna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1400 (2007).
14. X. Liu, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Macromol. Res.*, **19**, 1056 (2011).
15. R. S. Jadhav, D. G. Hundiware, and P. P. Mahulikar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2911 (2011).
16. S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **18**, 997 (2006).
17. D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Polymer*, **50**, 560 (2009).
18. J. D. Rule, E. N. Brown, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *Adv. Mater.*, **17**, 205 (2005).
19. C. K. Yeom, S. B. Oh, J. W. Rhim, and J. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1645 (2000).
20. A. R. Abate and D. A. Weitz, *Small*, **5**, 2030 (2009).
21. S. D. Mookhoek, B. J. Blaiszik, H. R. Fischer, N. R. Sottos, S. R. White, and S. van der Zwaag, *J. Mater. Chem.*, **18**, 5390 (2008).
22. D. J. Voorn, W. Ming, and A. M. van Herk, *Macromolecules*, **39**, 2137 (2006).
23. B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **40**, 179 (2010).
24. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
25. E. N. Brown, S. R. White, and N. R. Sottos, *Exp. Mech.*, **42**, 372 (2002).
26. A. J. Patel, N. R. Sottos, E. D. Wetzel, and S. R. White, *Composites A*, **41**, 360 (2010).
27. M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, *Composites A*, **34**, 743 (2003).
28. K. Sanada, I. Yasuda, and Y. Shindo, *Plast. Rubber Compos.*, **35**, 67 (2006).
29. M. R. Kessler and S. R. White, *Composites A*, **32**, 683 (2001).
30. J. L. Moll, S. R. White, and N. R. Sottos, *Compos. Mater.*, **44**, 2573 (2010).
31. E. L. Kirkby, J. D. Rule, V. L. Michaud, N. R. Sottos, S. R. White, and J. A. E. Manson, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2253 (2008).
32. J. D. Rule, N. R. Sottos, and S. R. White, *Polymer*, **48**, 3520 (2007).
33. E. L. Kirkby, V. J. Michaud, J. A. E. Manson, N. R. Sottos, and S. R. White, *Polymer*, **50**, 5533 (2009).
34. A. S. Jones, J. D. Rule, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, *Soc. Interface*, **4**, 395 (2007).
35. G. O. Wilson, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, and H. M. Andersson, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 44 (2008).
36. M. D. Chipara, M. Chipara, E. Shansky, and J. M. Zaleski, *Adv. Technol.*, **20**, 427 (2009).
37. S. Maiti and P. H. Geubelle, *Eng. Fract. Mech.*, **73**, 22 (2006).
38. S. Maiti, C. Shankar, P. H. Geubelle, and J. Kieffer, *Eng. Mater. Technol. Trans.*, **128**, 595 (2006).
39. G. O. Wilson, M. M. Caruso, N. T. Reimer, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Chem. Mater.*, **20**, 3288 (2008).
40. G. O. Wilson, K. A. Porter, H. Weissman, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1817 (2009).
41. X. Liu, J. K. Lee, S. H. Yoon, and M. R. Kessler, *Appl. Polym.*, **101**, 1266 (2006).
42. M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and W. Zhang, *Adv. Compos. Lett.*, **16**, 167 (2007).

43. T. Yin, L. Zhou, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Smart Mater.*, **17**, 1 (2008).
44. T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and G. C. Yang, *Compos. Sci.*, **67**, 201 (2007).
45. T. Yin, M. Z. Rong, J. S. Wu, H. B. Chen, and M. Q. Zhang, *Composites*, **39**, 1479 (2008).
46. T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and J. Q. Zhao, *Smart Mater. Struct.*, **18**, 1 (2009).
47. G. O. Wilson, M. M. Caruso, S. R. Schelkopf, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3072 (2011).
48. T. S. Coope, U. F. J. Mayer, D. F. Wass, R. S. Trask, and I. P. Bond, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4624 (2011).
49. B. A. Beiermann, M. W. Keller, and N. R. Sottos, *Smart Mater. Struct.*, **18**, 1 (2009).
50. S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
51. S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Chem. Mater.*, **24**, 4200 (2012).
52. D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Polymer*, **51**, 2967 (2009).
53. M. M. Caruso, D. A. Delafuente, V. Ho, N. R. Sottos, J. S. Moore, and S. R. White, *Macromolecules*, **40**, 8830 (2007).
54. M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, S. R. White, N. R. Sottos, and J. S. Moore, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1898 (2008).
55. S. Neuser and V. Michaud, *Polym. Chem.*, **4**, 4993 (2013).
56. S. A. Odom, S. Chayanupatkul, B. J. Blaiszik, O. Zhao, A. C. Jackson, P. V. Braun, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *Adv. Mater.*, **24**, 2578 (2012).
57. M. Zako and N. Takano, *Mater. Syst. Struct.*, **10**, 836 (1999).
58. A. C. Jackson, J. A. Bartrlt, and P. V. Braun, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 4705 (2011).
59. L. Yao, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and Y. C. Yuan, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9060 (2011).
60. P. A. Pratama, M. Sharifi, A. M. Peterson, and G. R. Palmese, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 12425 (2013).
61. C. Suryanarayana, K. C. Rao, and D. Kumar, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 72 (2008).
62. A. Kumar, L. Stephenson, and J. Murray, *Prog. Org. Coat.*, **55**, 244 (2006).
63. M. Huang and J. Yang, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11123 (2011).
64. W. Wang, L. Xu, X. Li, Z. Lin, Y. Yang, and E. An, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 1914 (2014).
65. Y.-K. Song, Y.-H. Jo, Y.-J. Lim, S.-Y. Cho, H.-C. Yu, B.-C. Ryu, S.-I. Lee, and C.-M. Chung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1378 (2013).
66. V. Sauvant-Moynot, S. Gonzalez, and J. Kittel, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 307 (2008).
67. D. O. Grigoriev, K. Kohler, E. Skorb, D. G. Shchukin, and H. Mohwald, *Soft Mater.*, **5**, 1426 (2009).
68. D. A. Mellroy, B. J. Blaiszik, M. M. Caruso, S. R. White, J. S. Moore, and N. R. Sottos, *Macromolecules*, **43**, 1855 (2010).
69. A. P. Esser-Kahn, N. R. Sottos, S. R. White, and J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 10266 (2010).
70. L. P. Lv, Y. Zhao, N. Vilbrandt, M. Gallei, A. Vimalanandan, M. Rohwerder, K. Landfester, and D. Crespy, *J. Chem. Soc.*, **135**, 14198 (2013).
71. J. H. Park and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **22**, 496 (2010).
72. K. Kratz, A. Narasimhan, R. Tangirala, S. C. Moon, R. Revanur, S. Kundu, H. S. Kim, A. J. Crosby, T. P. Russell, T. Emrick, G. Kolmakov, and A. C. Balazs, *Nature Nanotechnol.*, **7**, 87 (2012).