

비공유결합을 이용한 고분자 구조 및 물성 제어

Non-covalent Engineering for Polymers

박치영 | Chiyoung Park

Carbon Composite Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
92 Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Korea
E-mail: cp@kist.re.kr

1. 서론

복잡계 내의 여러 분자들이 열역학적으로 안정한 상태로 수렴하는데 있어서 중요한 요인 중의 하나는 비공유결합의 역할이다. 단일 결합으로는 매우 약하지만, 시스템의 '제어'와 '안정화'라는 측면에서 비공유결합이 하는 역할은 상당히 크다고 할 수 있다. 이는 자연계의 여러 현상에서 우리가 주지하는 사실이다. 단순한 고분자 재료 시스템을 고려해도, 비공유결합과 연계되는 고분자의 입체 구조, 사슬 간 상호작용, 사슬 내 상호작용 등은 고분자의 물성에 큰 영향을 미친다. 대표적인 예로 나일론(nylon)은 아마이드(amide) 관능기간의 수소결합에 의해 유도되는 결정성 등으로 인해 강도 및 관련 물성이 매우 뛰어나다. 폴리에틸렌(polyethylene)은 van der Waals 힘에 의해 aliphatic chain 들의 결정화가 이루어지며, 결정성의 정도에 따라 그 물성 또한 달라지게 된다. 이와 같이 다양한 고분자 재료들이 이미 잘 정돈된 비공유결합을 통해 구조 및 물성 제어가 되고 있다. 그럼에도 불구하고, 새로운 기능성 고분자 재료를 설계하는데 있어서, 여전히 비공유결합, 초분자 상호작용(supramolecular interaction)을 엄밀하게 고려하는 것은 간과되는 측면이 없지 않다.

초분자성 고분자는 단분자 혹은 올리고머(oligomer), 고분자(polymer)등이 비공유결합에 의해 점도나 반복 단위가 높아지면서 고분자와 유사한 구조나 물리적 거동을 지닌다. 이와 같이 비공유결합을 다루는 초분자화학(supramolecular chemistry)은 1987년 Lehn, Cram, Peterson 등이 공동으로 노벨상을 수상한 전후로 현재까지 광범위한 범위에서 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹ 고분자와 연관지어 연구되기 시작한 것은 1990년대 초반 Lehn 등이 초분자성 고분자(supramolecular polymer)의 개념을 보고하면서 시작되었다고 볼 수 있다.² 이후 1990년 후반 네덜란드의 E. W. Meijer 등이 *Science*지에 이에 대한 개념과 물리적 특성에 대한 체계적인 결과를 내기 시작하면서 활발한 연구가 이루어졌고, 최근에는 초분자성 고분자의 개념은 구조적으로는 다차원으로 확장되었고, 물성 측면에서는 기존의 고분자에서 이룰 수 없던 다양한 특성을 보여주고 있다.^{3,4} 초창기의 초분자성 고분자가 비공유결합 상호작용이 가능한 관능기가 고분자의 양 말단에 달린 telechelic polymer(혹은 oligomer) 형태가 주를 이루었다면, 이제는 개념적으로 다양한 형태의 초분자성 고분자가 보고되고 있으며, 2차원, 3차원 형태의 고분자들도 초분자 화학을 기반으로 하여 설계/합성되고 있다.⁴⁻⁶

본 특집에서는 초분자화학과 고분자화학의 조화를 통해 형성되는 다양한 형태의 고분자들을 한정적으로 소개

Author



박치영

2003 인하대학교 화공고분자생물공학부 (학사)
2005 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2008 인하대학교 고분자공학과 (박사)
2008-2013 동경대학교 (그룹리더/Post-Doc.)
2013-2015 UNIST 선임연구원
2015-현재 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 선임연구원

하였다. 특히 기존의 잘 알려진 고분자나 상용 고분자를 제외하고, 새로운 기능성 고분자나 초분자성 고분자(supramolecular polymer)를 위주로 입체구조와 주도적인 비공유결합 등의 역할에 초점을 맞추어 최신 연구들을 소개하고자 한다. 또한 기존에 잘 연구되지 않던 단일 고분자 사슬 내의 상호작용에 의한 접힘(folding) 현상에 대한 연구 등을 소개한다.

2. 본론

2.1 복합적인 초분자성 고분자

잘 알다시피 DNA는 서로 상보적인 염기들이 수소결합에 의해 짝을 이루며, 각각의 고분자 사슬은 염기쌍의 입체적인 수소결합에 의해 이중나선 등으로 복합체를 형성하게 된다. 실제 자연계의 고분자는 여러 분자들의 상호작용에 의해 형성되는 복합체가 다수 존재한다. 그 동안의 초분자성 고분자는 이러한 관점에서 설계된 형태가 상당수를 이루었다고 볼 수 있다.

최근 미국 Northwestern 대학의 Samuel Stupp 교수의 연구진은 이런 관점에서 더 나아가 공유결합으로 이루어진 브러쉬(brush) 형태의 거대 고분자와 브러쉬 사이에 비공유결합(수소결합 및 van der Waals 힘)에 의해 새롭게 손님 분자들이 들어와 상보적으로 자기조립하는 특이한 형태의 하이브리드(hybrid) 고분자를 소개하였다(그림 1).⁶ 예를 들어 A블록과 B블록으로 구성된 AB형 블록 공중합체에 비유하면, 이는 공유결합에 의해 이루어진 A블록과 비공유결합에 의해 이루어진 B블록으로 구성된 AB형 초분자성 고분자로 표현할 수도 있겠다. 순수하게 초분자 형태로 이루어진 AB형 초분자성 고분자는 Ian Manners 등에 의해 보고된 cylindrical co-micelle이 시초라고 볼 수 있다. 이는 실린더(cylinder) 형태

로 자기조립 가능한 polyferrocenylsilane(PFS)에 기반한 블록 공중합체를 기반으로 seed micelle을 만든 후, polyferrocenylsilane (PFS)에 기반한 다른 블록 공중합체를 추가로 넣어 epitaxial growth 과정을 통해 seed micelle로부터 다른 마이셀을 성장시키는 개념이다.⁷ 이후 이 개념을 바탕으로 Manners 등은 기존에 구현하기 어려운 매우 복잡한 형태의 co-micelle들을 다양하게 실현하였다. 일본 동경대학교의 Takuzo Aida 교수의 연구진은 이러한 개념을 단분자를 이용하여 실현한 바 있다.⁸

조금 다른 형태로, 다양한 소수성 분자를 포획 가능한 사이클로덱스트린(cyclodextrin)과 자기조립이 가능한 양친성의 덴드론(amphiphilic dendron)으로 구성된 조합은 서로 상호작용하여 나노튜브 형태의 초분자성 고분자로 성장한다는 결과도 보고된 바 있다.⁹ 여기서 사용된 양친성 덴드론은 focal point에 pyrene 분자가 부착되며, 사이클로덱스트린이 존재하지 않는 상태에서는 베시클(vesicle) 구조를 이룬다. 하지만, 상당히 덩치가 큰 수용성의 사이클로덱스트린 분자가 존재하면, pyrene과 사이클로덱스트린 분자 사이에 host-guest interaction이 일어나 궁극적으로 새로운 분자 재배열이 일어나게 된다. 이는 결과적으로 베시클-나노튜브의 구조변환을 유도하게 되었다. 이 개념을 바탕으로 다른 관능기들을 지니는 사이클로덱스트린들을 이용하게 되면, 다양한 형태의 기능성 나노튜브 제조가 용이하게 된다.¹⁰

이상에서 살펴본 바와 같이 초분자화학의 도입은 특이한 형태의 하이브리드 고분자의 탄생을 가능하게 하였고, 기존에 보지 못한 물성 변화도 유도 가능케 할 것으로 기대된다.

2.2 고분자 입체 구조 제어와 상호작용

고분자 사슬의 측쇄에 달린 관능기의 입체적 위치에 따라 atactic, syndiotactic, isotactic 등으로 분류한다. 이러한 tacticity는 고분자 재료의 물성과도 상당한 연관성을 지니고, 궁극적으로 이는 고분자 사슬 간의 van der Waals 힘 등에 기인한 물성 향상으로 볼 수 있다. 흥미롭게도 가지상의 polyethylene이나 isotactic polypropylene 같은 경우 physical gel이 형성된다. 하지만, 각각의 고분자 사슬들은 fiber 형태보다는 spherulite 형태로 자기조립하고, 이들은 3차원 네트워크를 이루며 gel을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{11,12} 또한 poly(lactic acid), poly(methyl methacrylate) (PMMA) 등도 유사한 방식으로 gel을 형성하며, 이들은 모두 van der Waals 힘에 기인하여 물성 향상을 이룬다.¹³⁻¹⁹ PMMA의 경우는 isotactic과 syndiotactic PMMA를 동시에 섞을 경우 fiber 구조를 이루며 gel을 형성하기도 한다.

일본 동경대학교의 Takuzo Aida 교수 연구진은 palladium diimide 촉매 반응 자리가 azobenzene에 의해 적절한 거리를 두고 감싸진 환형(cyclic)의 Brookhart type 촉매를 설계

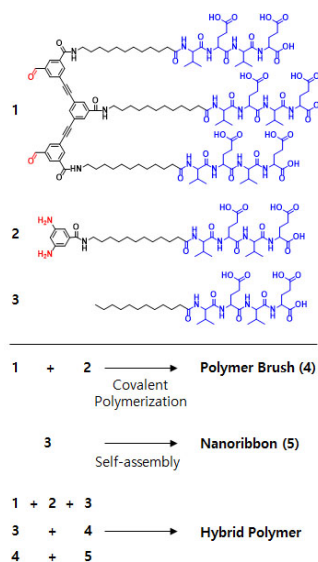


그림 1. 공유결합에 의한 고분자 브러쉬와 비공유결합에 의해 자기조립된 나노구조체가 복합화된 하이브리드 고분자 합성에 사용된 단량체 및 구조 제어.

하였는데, 이는 isopropylidene diallylmalonate의 입체 특이적 cyclopolymerization을 유도하여 측쇄에 dialkyl Meldrum's acid 관능기를 지니는 *threo*-disyndiotactic 고분자의 합성을 유도하였다(그림 2).²⁰ 반면에 측쇄 반응 자리가 노출된 일반적인 측쇄는 *threo*-diisotactic의 합성을 유도하였다. 흥미로운 점은 *threo*-disyndiotactic 고분자는 용액에서 나노파이버(nanofiber)로 자기조립되는 거동을 보였고, 이는 입체적으로 잘 배열된 측쇄 관능기들에 의해 각각의 고분자 사슬들끼리 서로 맞물리면서 자기조립 되기 때문인 것으로 판단된다. 즉, van der Waals 힘과 입체적 구조가 자기조립과 구조 안정화를 유도하는 것이다. 이보다 다소 앞서, 미국 UCSB의 Craig Hawker 교수 연구진에서는 ketene moiety를 지니는 polystyrene 유사체나 polynorbornene 유사체 등을 보고하였다.²¹ 이들은 입체특이성을 지니지 않는 무정형 고분자로, 측쇄 관능기인 Meldrum's acid가 열을 가하면 thermolysis를 통해 acetone과 CO₂가 분해되어 떨어져나와 ketene 형성이 일어난다. 반응성이 있는 ketene 들은 dimerization을 통해 cyclobutanedione 형태로 변형되어 고분자 가교를 유도한다. 이러한 방법은 나노 패튼을 만드는 데도 유용하게 접목이 되었다. Aida 교수와 Hawker 교수의 연구진은 이를 바탕으로 dialkyl Meldrum's acid pendant를 지니는 *threo*-disyndiotactic 고분자를 이용하여, 나노패튼을 만들고, 열가교를 유도하였다(그림 3).²² 흥미로운 점은 이러한 고분자에 의해 만들어진 나노패튼은 240 °C로 가열하거나, 유기용매에 노출하여도 그 구조가 그대로 유지되는 것을 볼 수 있었다. 반면, *threo*-diisotactic 고분자나 Hawker 교수의 연구진에서 합성된 polystyrene이나 polynorbornene

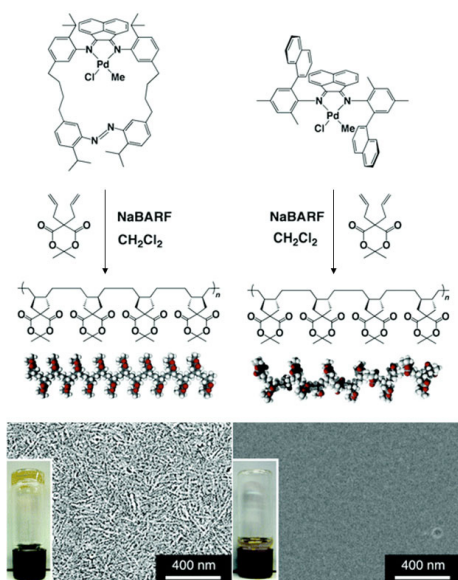


그림 2. 측쇄 구조에 의한 입체 특이적 중합과 자기조립.²⁰ Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2010) American Chemical Society.

의 유사체로 만들어진 나노패튼은 고온 안정성뿐 아니라, 유기 용매에 대한 안정성이 훨씬 떨어지는 것을 볼 수 있었다(그림 3). 즉, 고분자 사슬이 파이버 형태로 다발처럼 잘 적층되어 자기조립한 경우, 입체적으로도 서로 안정하게 맞물릴 뿐 아니라, 열가교도 효과적으로 일어나, 높은 온도나 유기용매 노출에도 구조적 안정성을 유지하는 것으로 보인다. 이러한 결과는 구조적 물성이 뛰어난 고분자 재료를 만드는데 있어 고분자 사슬의 입체 구조와 비공유결합에 의한 자기조립의 역할이 상당히 중요하다는 것을 시사한다.

2.3 관능기와 계면 특성 제어

앞서에서는 관능기의 입체적 배열이 물성에 끼치는 영향에 대해 논하였다면, 여기서는 관능기가 지니는 표면에너지(surface energy) 특성과 multivalent 효과 등에 대해 논한다.

2003년 일본의 Takuzo Aida 교수의 연구진은 상온에서 무정형의 이온액체(ionic liquid: imidazolium 기반 이온액체)와 탄소나노튜브(carbon nanotube)를 함께 grinding하면 탄소나노튜브의 표면에서 이온액체 분자들이 자기조립을 하게 되어, 결과적으로 physical gel이 형성된다는 결과를 보고하였다(그림 4).²³ 여기서 이온액체들은 탄소나노튜브를 템플레이트(template)로 하여 일종의 초분자성 고분자 형태를 이루고 있다고 볼 수 있으며, 이온액체의 imidazolium moiety는 탄소나노튜브의 표면과 cation- π , CH- π interaction 등을 하고 있다. 더구나 이온액체 들의 표면장력은 약 35-45 mN/m 수준으로, 이는 Jonathan Coleman등이 제기한 탄소나노튜브나 그래핀(graphene)을 분산시키기 위해 용매의 표면장력 값과 거의 일치한다.²⁴ 따라서, 이온액체와의 grinding에 의해 탄소나노튜브가 잘 박리되고, 이온액체 분자들이 탄소나노튜브 표면에서 잘 정돈되는 자기조립 현상이 유도되는 것은 합리적이라고 볼 수 있다. 이후 이러한 재료는 새로운 전도성 재료로서 여러 가지 방식으로 사용이 되었다.

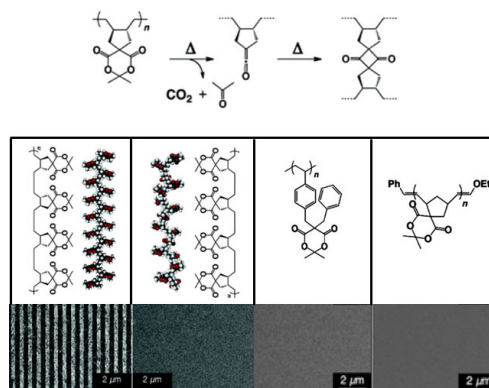


그림 3. 가열에 의한 ketene 형성과 가교(위), Meldrum's acid 측쇄 관능기를 가지는 고분자들의 나노패튼의 열안정성 비교결과(아래).²² Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2011) American Chemical Society.

본 연구자는 헤테로 원소(heteroatom)를 지니는 이온액체들이 전기적 성질이 뛰어난 탄소나노튜브의 표면에서 초분자성 고분자 형태로 잘 배열하는 현상에 주목하고, 이를 열가교함으로써 전기 촉매로 사용하는 방안을 고안하였다.²⁵ 우선 이온액체의 탄화효율을 높이기 위해 탄소나노튜브와 이온액체의 physical gel에 tetraethoxysilane을 첨가하고 산을 첨가함으로써 silica의 gel화를 유도하였다(그림 4). 이렇게 얻어진 복합화된 gel을 탄화시키면, 헤테로 원소가 도핑된 다공성의 탄소층으로 둘러싸인 탄소나노튜브를 대량으로 손쉽게 얻어낼 수 있다. 특히 이 방식으로 헤테로 원소가 도핑된 탄소나노튜브는 비금속계 촉매로는 매우 뛰어난 oxygen reduction 효과를 보였고, 실제 이를 이용한 연료전지의 성능도 매우 우수함을 확인할 수 있었다.²⁵ 즉, 나노재료와의 계면 특성이 뛰어난 관능기의 효과적인 배열이 탄화과정을 통한 효과적인 분자 간 가교를 유도하고, 탄소나노튜브 표면 위에서 촉매 반응을 위한 효과적인 자리로 작용하는 것이다.

하지만, 탄소나노튜브의 경우와는 대조적으로 graphite를 일반적인 이온액체로 grinding에 의해 박리(exfoliation)해서 그래핀을 얻는 것은 매우 비효율적이다. 이는 그래핀 간 마주하는 표면적이 탄소나노튜브에 비해 월등히 높고, 이에 상응하는 그래핀 간의 상호작용도 강하기 때문이다. 본 연구자와 Takuzo Aida 교수의 연구진은 그래핀과의 표면 상호작용을 증폭시키고 안정적인 결합상태를 유도하기 위해 imidazolium의 개수를 늘린 올리고머 형태의 이온액체를 설계하고 합성하였다(그림 5).²⁶ 이렇게 합성된 올리고머 형태의 이온액체는 표면장력이 40 mN/m 수준으로 탄소나노재료와의 계면 특성이 적정한 것으로 판단되었다. Imidazolium의 개수가 늘어났기에 그래핀과의 상호작용도 증폭되는 multivalent interaction을 기대할 수 있다. 이렇게 합성된 이온액체를 이

용하여 일반적인 초음파 분산법을 적용하였을 때, 기존의 이온액체나 유기용매를 이용하여 그래핀을 박리해내는 수준(수 mg/mL)을 수십 배 상회하는 결과를 가져왔다. 박리 방법을 달리하여, microwave를 사용하면, 30분 이내에 약 90% 가량의 그래핀이 단층 그래핀으로 박리되는 놀라운 결과를 얻을 수 있었다.²⁶ 이 과정에서 이온액체의 counter anion이 분해되면서 HF등이 생성되고, 이는 박리효과를 더 촉진시키는 것으로 판단되고 있다. 올리고머 형태의 이온액체를 이용한 graphite 박리는 기존의 용액상 초음파 박리에서 보이는 문제점인 그래핀의 분해 및 다층 그래핀 생성 등과 같은 문제점을 대부분 극복하는 것으로 보인다. 이상에서 본 것과 같이, 관능기의 적절한 설계는 다른 나노 재료와의 표면 상호작용을 효과적으로 증폭할 뿐 아니라, 적정 에너지 이상을 가하게 될 때, 새로운 시너지 효과도 기대할 수 있다. 탄소나노튜브나 넓은 표면적을 지니는 단층 그래핀이 이온액체와 적절하게 조화를 이룰 때, 이들은 공히 점탄성이 있는 것으로 확인되었다.^{23,26} 결국 헤테로 원자를 지니는 이온액체들이 전도성을 지니는 탄소나노재료의 표면에 잘 배열되어 있는 것으로 생각할 수 있다.

이상에서 단일 imidazolium을 지니는 이온액체와 다수의 imidazolium을 지니는 올리고머 형태의 이온액체는 그래핀의 표면과 상호작용하는 결과가 극명하게 다를 수 있었다. 하지만, 이들이 실제 표면에서 어떤 식으로 실시간 상호작용하는지에 대한 정보는 명확하지 않다. 네덜란드의 Jurriaan Huskens 교수의 연구진은 이러한 의문을 풀기 위해, 우선 사이클로텍스트린으로 촘촘하게 배열된 monolayer를 준비하였고, 이와 host-guest interaction이 가능한 adamantane 분자가 사슬의 한쪽 말단에 위치하고, 형광 염료가 반대 말단에 달린 사슬 분자를 준비하였다.²⁷ 특히 multivalent interaction을 관찰하기 위해 adamantane의 개수가 2개, 3개인 가지상의 분자들도 준비하였다. Fluorescence spectroscopy를 이용하여 이를 관찰한 결과, 다수의 adamantane 말단 분자들을 지닌 사슬들은 walking, hopping, flying 등의 복잡한 거동을 보이며 surface diffusion이 되는 것을 볼 수 있다. 즉,

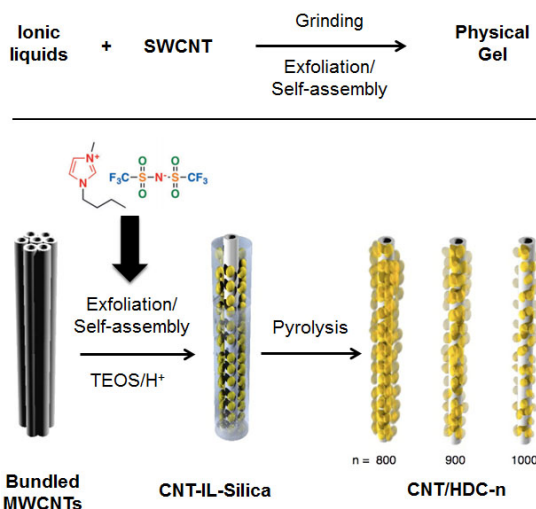


그림 4. 이온액체에 의한 탄소나노튜브의 박리와 자기조립현상(위). 탄화과정에 의한 이온액체의 표면 기능화 방법(아래).

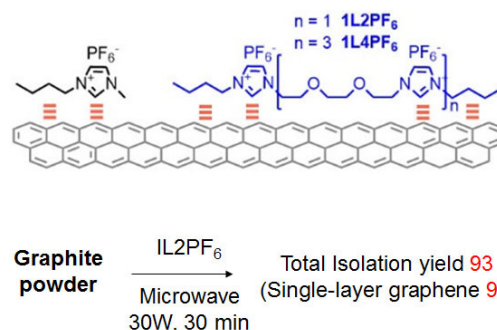


그림 5. 상용 이온액체와 올리고머 형태의 이온액체의 그래핀 표면과 상호작용(위), IL2PF₆ 이온액체와 microwave를 이용한 그래핀 박리(아래).

거시적 측면에서 monovalent한 분자의 거동이 multivalent 분자보다 diffusion rate가 훨씬 빠른 것은 이와 같은 복잡한 거동을 따르지 않기 때문으로 보인다.

2.4 단일 고분자 사슬의 접힘

단일 고분자 사슬의 접힘(folding) 현상은 자연계에서는 쉽게 볼 수 있지만, 합성 고분자의 경우는 이를 제어하기가 용이하지 않았다. 공유결합에 의해 고분자 사슬 하나가 접히는 시스템은 Hawker 교수가 제안한 바 있으며, Lutz 교수는 고분자 사슬 하나를 정교하게 cyclization 가능한 방법을 고안하여 다양한 형태의 환형 고분자를 제안하였다.^{28,29} 대조적으로 네덜란드의 Meijer 교수는 수소결합에 의해 유도되는 단일 고분자 사슬의 접힘 현상에 대해 수 차례 보고하였다.^{30,31} 특히 최근에는 이러한 단일 고분자 사슬에 촉매 분자도 도입하여, 일종의 nanoreactor로서의 응용가능성도 제시하였다.³¹ 하지만, 이들이 구조재나 윤활제 등 다양한 분야에 응용 가능한지에 대한 타당성은 아직 시도되지 않아, 여지가 많은 분야로 기대된다.

3. 결론

지금까지 고분자나 초분자성 고분자의 구조 및 물성 제어에 있어서 비공유결합의 역할에 대해 일부 연구결과를 바탕으로 소개하였다. 고분자 재료에서 비공유결합의 역할은 고강도 슈퍼 섬유 등에서 그 중요성이 인지도된 바 있다. 이상에서 소개한 바와 같이, 비공유결합에 의해 고분자나 초분자성 고분자 등을 구조적으로나 물성 측면에서 조절할 수 있는 여지는 무궁무진하다. 따라서 이를 바탕으로 기존에 보지 못했던, 유리와 같은 광학 특성과 플라스틱의 연성 등을 동시에 지닌 물질의 개발이나, 재활용과 재생형이 동시에 용이한 재료 개발 등 기존 산업계의 문제도 해결 가능한 방안을 제시할 것이다.

참고문헌

1. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 1304 (1990).
2. C. Fouquey, J.-M. Lehn, and A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, **2**, 254 (1990).
3. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, and E. W. Meijer, *Science* **278**, 1601 (1997).
4. T. Aida, E. W. Meijer, and S. I. Stupp, *Science*, **335**, 813 (2012).
5. J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, and A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1030 (2009).
6. Z. Yu, F. Tantakitti, T. Yu, L. C. Palmer, G. C. Schatz, and S. I. Stupp, *Science*, **351**, 497 (2016).
7. X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, and M. A. Winnik, *Science*, **317**, 644 (2007).
8. W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, and T. Aida, *Science*, **334**, 340 (2011).
9. C. Park, I. H. Lee, S. Lee, Y. Song, M. Rhue, and C. Kim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **103**, 1199 (2006).
10. C. Park, M. S. Im, S. Lee, J. Lim and C. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **120**, 10070 (2008).
11. H. Matsuda, T. Inoue, M. Okabe, and T. Ukaji, *Polym. J.*, **19**, 323 (1987).
12. H. Matsuda, R. Kashiwagi, and M. Okabe, *Polym. J.*, **20**, 189 (1988).
13. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **40**, 6699 (1999).
14. H. Tsuji, *Macromol. Biosci.*, **5**, 569 (2005).
15. E. Schomaker and G. Challa, *Macromolecules*, **22**, 3337 (1989).
16. J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Okoshi, H. Kusanagi, and E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5348 (2007).
17. J. Kumaki, T. Kawauchi, K. Ute, T. Kitayama, and E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6373 (2008).
18. J. R. Quintana, R. B. Stubbersfield, C. Price, and I. A. Katime, *Eur. Polym. J.*, **25**, 973 (1989).
19. J. R. Quintana, R. Stubbersfield, C. Price, and I. Katime, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **28**, 1565 (1990).
20. Y. Miyamura, K. Kinbara, Y. Yamamoto, V. K. Praveen, K. Kato, M. Takata, A. Takano, Y. Matsushita, E. Lee, M. Lee, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3292 (2010).
21. F. A. Leibfarth, M. Kang, M. Ham, J. e Kim, L. M. Campos, N. Gupta, B. Moon and C. J. Hawker, *Nat. Chem.* **2**, 207 (2010).
22. Y. Miyamura, C. Park, K. Kinbara, F. A. Leibfarth, C. J. Hawker, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2840 (2011).
23. T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, and T. Aida, *Science*, **300**, 2072 (2003).
24. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, *Nat. Nanotech.*, **3**, 563 (2008).
25. Y. J. Sa, C. Park, H. Y. Jeong, S.-H. Park, Z. Lee, K. T. Kim, G.-G. Park, and S. H. Joo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4102 (2014).
26. M. Matsumoto, Y. Saito, C. Park, T. Fukushima, and T. Aida, *Nat. Chem.*, **7**, 730 (2015).
27. A. Perl, A. Gomez-Casado, D. Thompson, H. H. Dam, P. Jonkheijm, D. N. Reinhoudt, and J. Huskens, *Nat. Chem.*, **3**, 317 (2011).
28. E. Harth, B. Van Horn, V. Y. Lee, D. S. Germack, C. P. Gonzales, R. D. Miller, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8653 (2002).
29. B. Schmidt, N. Fechner, J. Falkenhagen, and J. Lutz, *Nat. Chem.*, **3**, 234 (2011).
30. E. J. Foster, E. B. Berda, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6964 (2009).
31. T. Terashima, T. Mes, T. F. A. De Greef, Martijn A. J. Gillissen, P. Besenius, A. R. A. Palmans, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4742 (2011).