

Polymere Janus-Partikel

Frederik Wurm und Andreas F. M. Kilbinger*

Diblockcopolymere · Janus-Partikel · Kolloide ·
Terpolymere · Unsymmetrische Partikel

Seit de Gennes in seinem Nobelvortrag im Jahr 1991 den Begriff „Janus-Partikel“ prägte, ist die Forschung an solchen asymmetrischen Partikeln entbrannt. Hierbei unterscheidet man makroskopische, mikroskopische und nanoskopische Partikel, deren Oberfläche in chemischer Zusammensetzung, Polarität, Farbe oder einer anderen Eigenschaft inhomogen gestaltet ist. Sowohl sphärische, zylindrische und scheibenförmige Strukturen als auch solche mit Schneemann-, Hamburger- oder Himbeer-Form auf der Basis von organischen, anorganischen oder Hybridmaterialien wurden detailliert untersucht. Die Synthesestrategien für solche Partikel reichen von einfachen Polymermischungen über Mikrophasentrennung von Terblockpolymeren in Substanz bis hin zu Immobilisierungsmethoden ausgehend von symmetrischen Partikeln. Polymere Janus-Partikel im Speziellen sind wegen ihrer kostengünstigen und oft hochskalierbaren Synthese vielversprechende Kandidaten für Anwendungen in vielen Bereichen.

1. Einleitung

Den Begriff Janus-Partikel findet man vermehrt in der Fachliteratur der vergangenen Jahre. Diese Partikel sind benannt nach Janus, dem doppelgesichtigen römischen Gott der Türen und Tore, der auch dem Januar, dem ersten Monat eines jeden neuen Jahres, den Namen gab.

Als Janus-Partikel werden in natürlichen Systemen^[1] wie auch in den Materialwissenschaften unsymmetrische Teilchen mit zwei unterschiedlichen Seiten bezeichnet. Die am weitesten verbreiteten Janus-Partikel sind Kügelchen, in denen eine Seite zum Beispiel mit polaren und die andere mit unpolaren Gruppen modifiziert wurde. Einige Übersichten mit Fokus auf der Synthese^[2] und Selbstorganisation^[3] von Janus-Partikeln wurden bereits in den letzten Jahren veröffentlicht; hierbei besonders hervorzuheben ist die Selbstanordnung von amphiphilen Terblockpolymeren.^[3,4] Eine Frage, die jedoch noch unbeantwortet bleibt, ist, ob Janus-Partikel auf Polymerbasis nur eine Laborkuriosität darstellen oder ob sie für

zukünftige Anwendungen geeignet sind. Dieser Kurzaufsatz behandelt deshalb ausschließlich Janus-Partikel, die gänzlich oder partiell aus organischen Makromolekülen aufgebaut sind.

Bereits 1985, lange bevor verstärkte Forschungsbemühungen einsetzten, findet man den ersten Bericht über eine Janus-Struktur, in dem Lee und Mitarbeiter unsymmetrische Polystyrol-Polymethacrylat-Latizes beschreiben, die sie aus einer Emulsionspolymerisation (seeded emulsion polymerization) erhielten.^[5]

Casagrande und Veyssié berichteten einige Jahre später über physikochemische Untersuchungen an Janus-Glaskugeln mit partiell hydrophober Oberfläche. Die Kugeln mit etwa 50–90 µm Durchmesser wurden von einer Seite her mit einem Celluloselack geschützt, bevor die offene Seite mit Octadecyltrichlorsilan hydrophobisiert wurde (vergleiche Abschnitt 4).^[6,7] Die Kugeln wurden im Hinblick auf ihre Anordnung an der Öl-Wasser-Grenzfläche untersucht, und ihre Fähigkeit zur Stabilisierung von Emulsionen wurde von Beginn an als bemerkenswert eingestuft (siehe Abschnitt 3.2 für aktuelle Beispiele), da sie ein völlig anderes Verhalten im Emulsionsprozess zeigten als ihre homogenen Analoga. Einige Jahre später untersuchten Binks und Flechter das Verhalten von Janus-Partikeln und ihre Benetzbarkeit an Grenzflächen genauer.^[8] Sie kamen zu dem Ergebnis, dass homogene Partikel stark oberflächenaktiv sind, jedoch keinerlei Amphiphilie zeigen, wohingegen Janus-Partikel beide Eigenschaften in sich vereinen.

In seinem Nobelvortrag im Jahr 1991 machte de Gennes den Begriff „Janus-Partikel“ populär und bekräftigte die einzigartigen Vorteile solcher Teilchen, die bei dichter Selbstorganisation an Flüssig-flüssig-Phasengrenzen weiter-

[*] Dr. F. Wurm, Dr. A. F. M. Kilbinger
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Organische Chemie
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-392-6106
E-Mail: akilbing@uni-mainz.de
Homepage: <http://www.kilbinger.net>

hin Materialtransport durch kleine Öffnungen zwischen den amphiphilen Partikeln ermöglichen.^[9,10] Seitdem findet man vermehrt Berichte über Janus-Partikel mit verschiedensten Formen und Größen: Anorganische Materialien,^[11–14] einzelne organische Moleküle wie Dendrimere,^[15–21] Cyclodextrine,^[22] Flüssigkristalle^[23,24] und Polymere wurden verwendet, um asymmetrische Janus-Teilchen herzustellen. Die Selbstanordnung in Lösung oder Substanz ist der generelle Zugang zu Janus-Strukturen im Nanometerbereich, während oft technische Ansätze wie Mikrofluidikverfahren^[25,26] oder die Modifizierung von Materialoberflächen (Templaten)^[27,28] angewendet werden, um Janus-Teilchen im Mikrometerbereich zu erhalten. Ferner wurden Simulationen zu Janus-Partikeln angestellt, und ihre Aggregation wurde mithilfe von Monte-Carlo-Methoden berechnet.^[29]

Dieser Kurzaufsatz unterteilt sich in drei Abschnitte, in denen verschiedene Mechanismen für die Herstellung von Janus-Partikeln dargelegt werden: Abschnitt 2 schildert verschiedene Ansätze (Beschränkung von Freiheitsgraden in Polymersmischungen, Elektrosponnen, Mikrofluidik) wie aus Homopolymeren unsymmetrische, amphiphile Partikel erzeugt werden können. Im folgenden Abschnitt 3 werden Blockcopolymere behandelt, die durch Selbstanordnung in Lösung oder in Substanz unsymmetrische Janus-Partikel verschiedener Architektur erzeugen. Im Abschnitt 4 behandeln wir dann diverse Strategien, um aus symmetrischen Teilchen durch gezielte Immobilisierung unsymmetrische Partikel herzustellen.

2. Von Homopolymeren zu Janus-Partikeln

Der wünschenswerteste und preisgünstigste Ansatz für die Herstellung von polymeren Janus-Partikeln ist die Verwendung von (kommerziell erhältlichen) Homopolymeren durch Mischung („Polymerblends“). Die Selbstanordnung von Blockcopolymeren wird im Abschnitt 3 behandelt und ist begründet in der kovalenten Bindung von zwei nicht mischbaren Blöcken A und B. Die Fülle von Blockstrukturen mit solchen unterschiedlichen Segmenten wird hierbei im Wesentlichen durch die Synthesemöglichkeiten beschränkt. So sind zum Beispiel Blockcopolymere auf Basis von Stufenwachstumspolymeren nur schwer erhältlich, und deshalb stellen Mischungen aus Homopolymeren für die Erzeugung komplexer Materialien den unabdingbaren Weg dar.

Ein innovativer Ansatz für die Herstellung unsymmetrischer Partikel wurde erst kürzlich von Okubo und Mitarbeitern vorgestellt.^[30] Beim Verdampfen einer Mischung von Toluollösungen von Polymethacrylat- (PMMA) und Polystyrol (PS) in Gegenwart eines Emulgators wurden Phasentrennung und die Bildung von unsymmetrischen Kügelchen beobachtet. Die Partikel wurden mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) visualisiert; dabei wurde ein interessanter Zusammenhang der Morphologien mit dem Molekulargewicht der Polymere festgestellt (Abbildung 1). Da

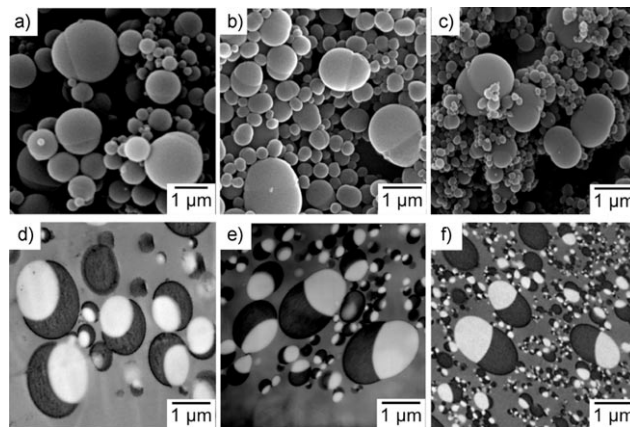


Abbildung 1. Synthese von Janus-Partikeln durch Mischen von Homopolymeren nach der Technik von Okubo et al. a–c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PS-PMMA-Kompositpartikeln mit verschiedenen Molekulargewichten (2.1×10^4 – 1.0×10^6 g mol⁻¹) und d–f) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von dünnen Schnitten der Partikel in (a)–(c). Der PS-Teil wurde jeweils selektiv mit RuO₄ angefärbt. (aus Lit. [30])

die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Polymeroberflächen mit steigendem Molekulargewicht zunimmt, die Oberflächenspannung zum Emulgator hin jedoch fast gleich bleibt, schlossen die Autoren auf eine thermodynamische Kontrolle der Teilchenmorphologie. Mögliche Nachteile dieser Methode sind die recht breite Größenverteilung der Partikel und die Tatsache, dass der Emulgator stets an der Oberfläche der Teilchen haftet und nachträglich entfernt werden muss.

Die Emulsionspolymerisation stellte einen Schlüsselschritt für die Untersuchung von Janus-Partikeln dar; einige



Andreas Kilbinger wurde 1971 in Mainz geboren. Er erhielt sein Diplom an der Freien Universität Berlin (1996) und promovierte 1999 an der University of Durham (Großbritannien) bei Prof. W. J. Feast in Polymerchemie. Anschließend war er als Feodor-Lynen-Stipendiat bei Prof. R. H. Grubbs am California Institute of Technology (USA) tätig. 2007 habilitierte er in organischer Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, wo er zurzeit in der Gruppe von Prof. Holger Frey unabhängigen Forschungen nachgeht.



Frederik Wurm wurde 1981 in Wiesbaden geboren. Er erhielt sein Diplom im Jahr 2006 an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz und promovierte im Jahr 2009 dort unter Anleitung von Prof. Holger Frey über anionische Polymerisationen und neuartige Makromolekül-Architekturen.

Autoren untersuchten die Bildung von unsymmetrischen Partikeln bei einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines zuvor hergestellten Polymers.^[1,31]

Der komplexe Bildungsprozess solcher heterogener Teilchen im Zuge der Emulsionspolymerisation wird theoretisch sowohl durch geometrische als auch thermodynamische Ursachen, welche die Teilchenform bestimmen, begründet.^[32] Hier sei als Beispiel die Herstellung von Janus-Partikeln mit etwa 130 nm Durchmesser aus Poly(*n*-butylacrylat) (PnBA) und PMMA durch die sukzessive MMA-Polymerisation in Gegenwart des anderen Polymers genannt.^[31]

Im Jahr 2003 berichteten Landfester et al. über die elegante Synthese von heterogenen Zweikomponententeilchen durch einen Miniemulsionsansatz.^[33] Miniemulsionen aus fluoreszierenden Homopolymerblends von Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (PF2/6) und einem Poly(*para*-phenylen)-Leiterpolymer (m-LPPP) resultierten in sphärischen Partikeln. Photolumineszenzspektren wiesen auf die Inhomogenität der Partikel hin: Die relativen Signalintensitäten der m-LPPP-Emission bei 463 nm verhielten sich im Vergleich zur Emission von PF2/6 bei 422 nm bei Partikeln mit 149 nm Durchmesser wie 1.1:1, während bei Partikeln mit 64 nm Durchmesser ein Verhältnis von 4.4:1 gefunden wurde. Diese stärkere Emission veranlasste die Autoren zu dem Rückschluss, dass beide Polymere nicht homogen in den Partikeln verteilt sind, sondern diskrete Phasen bilden. Der Prozess der Phasentrennung hingegen wurde nicht im Detail untersucht, die Autoren begründeten denselben mit Vorgängen beim Verdampfen des Lösungsmittels. Dieser Ansatz könnte von enormer Bedeutung sein, sollte ähnliches Verhalten für andere Polymermischungen beobachtet werden, doch bei der Untersuchung von nichtfluoreszierendem Material könnte die Charakterisierung erschwert sein. Der kürzlich berichtete Streufaktor für Janus-Teilchen, ein allgemein gültiger Ansatz für die Kleinwinkelneutronenstreuung, könnte in diesem Zusammenhang hilfreich sein.^[34]

Eine weitere Synthesestrategie für inhomogene Partikel aus Homopolymeren beruht auf dem Elektrosplennen von zwei Polymerlösungen. Lahann et al. präsentierten die Synthese von zweiphasigen Teilchen aus wässrigen Lösungen von Polyethylenoxid (PEO) und Natrium-Polystyrolsulfonat (PSSNa) durch elektrohydrodynamische Strömung („jetting“) von parallel fließenden Polymerlösungen unter dem Einfluss eines elektrischen Felds.^[35] Beide Lösungen konnten separat mit Biomolekülen oder Farbstoffen beladen werden, und die anschließende Untersuchung mit TEM oder konfokaler Mikroskopie wies die anisotrope Verteilung der Gastmoleküle nach.

Ferner soll in diesem Zusammenhang die kommerzielle Herstellung von zweifarbigen Kugeln für elektronisches Papier^[36] erwähnt werden; diese entstehen beim Aufbrechen zweiphasiger Wachsstrahlen, die wiederum von der Kante einer rotierenden Scheibe erzeugt werden.^[37] Die nach diesem Verfahren erhaltenen Partikel neigen allerdings zu starker Polydispersität.

Größere Mengen an Janus-Kugeln wurde von einigen Arbeitsgruppen mithilfe von Mikrofluidikverfahren hergestellt. Der grundlegende Ansatz geht in den meisten Fällen von Y-förmigen Kanälen aus, in denen ein zweiphasiger

Monomerfluss mit planarem Mantelstrom erzeugt wird. Der Monomerfluss wird entweder durch Bestrahlung^[38] zu Kugeln vernetzt oder in einem weiteren Mischer mit Wasser zu einzelnen zweiphasigen Tropfen aufgespalten, die anschließend erst vernetzt werden (Abbildung 2).^[25,39–41] Der Aufbau des

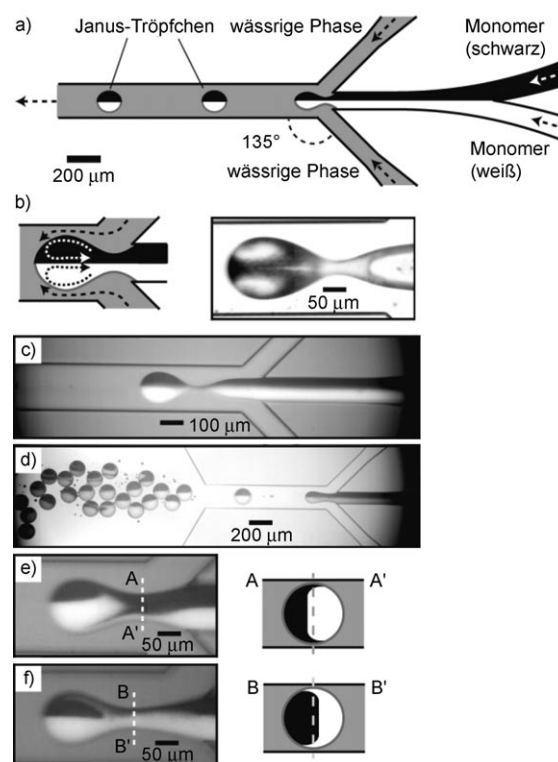


Abbildung 2. Bildung von zweifarbigen Janus-Tröpfchen in einem Mikrofluidiksystem. a) Schema des Systems. b) Konvektionen im Kopf des Flusszylinders. c) Abtrennen eines zweiphasigen Tropfens beim Kontakt mit Wasser. d) Sammeln der Janus-Tröpfchen. e, f) Zusammensetzung der Janus-Partikel bei verschiedenen Viskositäten. (aus Lit. [25])

Mikrofluidiksystems wurde in diversen Publikationen variiert, ausgehend von einem einzelnen Kanal bis hin zu 128 Kanälen. Überdies konnten so Janus-Partikel mit verschiedenen Formen, Größen und Farben sowie unterschiedlichen chemischen oder physikalischen Eigenschaften auf den entgegengesetzten Seiten erzeugt werden.

3. Von Blockcopolymeren zu Janus-Partikeln

Die Phasentrennung von Blockcopolymeren in diskrete Domänen in Lösung oder in Substanz gehört zu den am meisten genutzten Eigenschaften solcher Materialien.^[42] Ferner übt die Phasentrennung in Polymermischungen und Kompositmaterialien einen starken Einfluss auf die Mikrostrukturen von polymeren Materialien aus.^[43,44] Die meisten bekannten Morphologien von Diblockcopolymeren sind jedoch zentrosymmetrisch; lediglich besondere Polymerarchitekturen (z.B. Blockcopolymere mit dendritischen^[45] oder sehr steifen Segmenten^[46,47]) bilden weniger symmetrische

Aggregate. Die Bildung spezieller mikrophasengetrennter Strukturen, wie Kugeln, Zylinder, Lamellen oder Gyroide, lässt sich über das Blocklängenverhältnis und die Mischbarkeit der beiden Blöcke einstellen.^[48] Eine wesentlich größere Auswahl an möglichen Mikrostrukturen erhält man für ABC-Terblockcopolymeren mit verschiedenen Volumenanteilen der einzelnen Segmente. Grundlegende Arbeiten zu ABC-Blockcopolymeren wurden in den 1990er Jahren von Stadler und Mitarbeiter ausgeführt.^[49]

Der Schlüsselschritt bei der Herstellung von Janus-Partikeln aus Blockcopolymeren mithilfe der Phasentrennung ist das „Einfrieren“ eines Teil der Micelle oder der Festkörperstruktur. Ein weiterer Weg zu unsymmetrischen Partikeln aus Blockcopolymeren oder Polymermischungen liegt in der räumlichen Begrenzung („confinement“ oder „frustration“) eines bestimmten Segments, um eine gewünschte Struktur zu erzwingen.^[50]

Zwei aktuelle Beispiele aus der Arbeitsgruppe von Shimomura belegen die große Zahl an Mikrostrukturen, die auf der Grundlage herkömmlicher Blockcopolymeren durch „Frustration“ einer bestimmten Polymerphase zugänglich sind.^[51] Symmetrische Blockcopolymeren aus Polyisopren und Polystyrol, die lamellare Strukturen im Film einnehmen, konnten zur Bildung diverser geordneter Strukturen gezwungen werden: In Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Blockcopolymeren wurden Janus-Partikel sowie Tennisball-, Pilz-, Rad- oder Schraubenkopf-Strukturen gefunden. Die Nanopartikel, die einen abgegrenzten dreidimensionalen

Raum darstellen, werden vom Polymer selbst gebildet, während das Lösungsmittel verdampft und das Polymer ausfällt (Abbildung 3).

3.1. Selbstanordnung in Lösung

ABC-Terblockcopolymeren sind die am weitesten verbreiteten Materialien für die Synthese von Janus-Partikeln auf Polymerbasis. Der grundlegende Ansatz ist hier das Einfrieren des mittleren Blocks B durch kovalente oder nicht-kovalente Vernetzung, während sich die miteinander nicht mischbaren Blöcke A und C trennen und in verschiedene Richtungen weisen.

Im Folgenden wird zuerst die kinetisch kontrollierte Selbstanordnung in Lösung behandelt, bevor die thermodynamisch kontrollierte Phasentrennung in Substanz besprochen wird. Zhu und Mitarbeiter berichteten kürzlich über unimolekulare Janus-Partikel, die durch Vernetzung des mittleren Blocks in dem ABC-Terpolymer Polystyrol-*block*-poly(2-vinylpyridin)-*block*-polyethylenoxid (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO) mit 1,4-Dibrombutan hergestellt wurden. Zu bemerken ist hier, dass die Massenzunahme nach Vernetzung der Micellen in Lösung nur gering ist. Eine solche Massenzunahme ist ansonsten eine wesentliche Eigenschaft für die Bildung von Janus-Partikeln, die hier jedoch nicht erfüllt wird. Ferner wurde die Bildung von Übermicellen erst bei Erhöhung der Polymerkonzentration von 0.01 g L^{-1} (lediglich einzelne

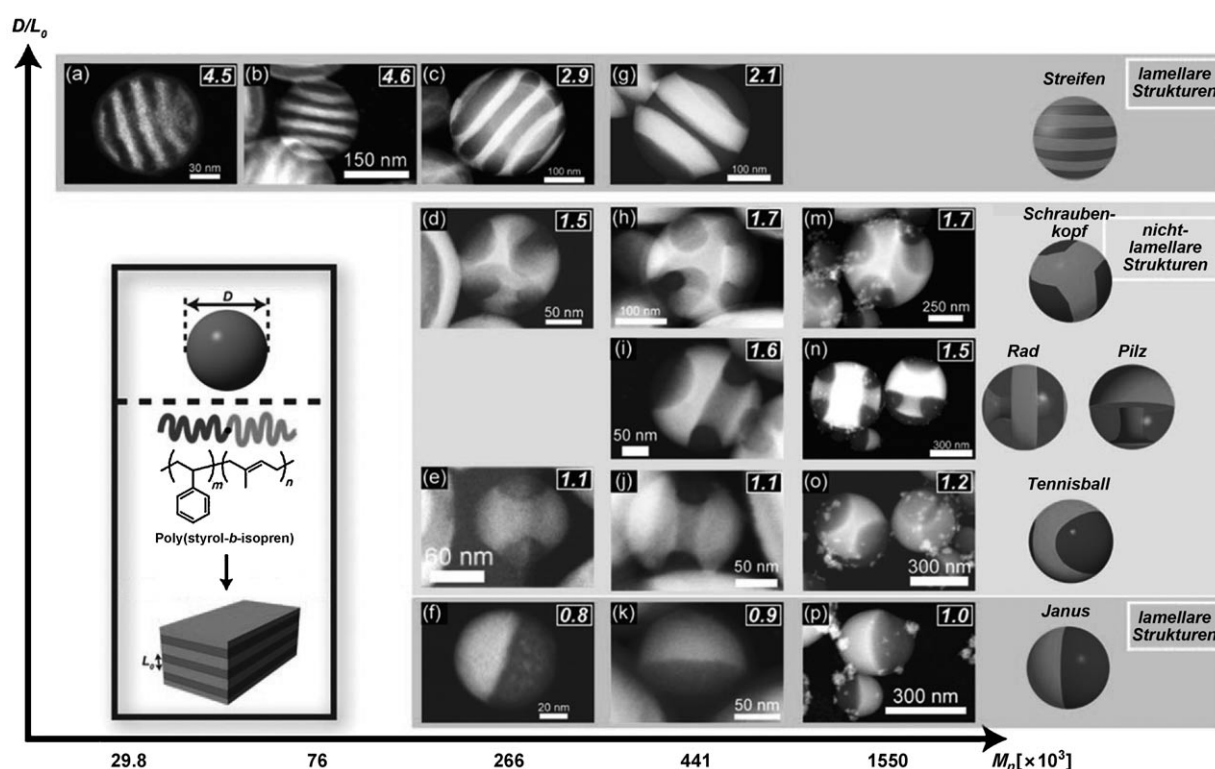


Abbildung 3. Strukturen, die durch Mikrophasentrennung in Nanopartikeln erhalten wurden, als Funktion des Molekulargewichts und des Verhältnisses D/L_0 zwischen dem Teilchendurchmesser D und dem Abstand L_0 der Schichten im dünnen Film. STEM-Bilder von a) PS-PI-30, b) PS-PI-76, c) PS-PI-266, c-f) PS-PI-412, m-p) PS-PI-1550. Das Verhältnis D/L_0 ist in jedem STEM-Bild rechts oben verzeichnet. (aus Lit. [51])

Micellen) auf 0.25 g L^{-1} beobachtet.^[52] Eine weitere Arbeit dieser Gruppe behandelt die Bildung von Janus-Partikeln durch Mischen von zwei Diblockcopolymeren: Polyethylenoxid-*block*-polyacrylsäure (PEO-*b*-PAA) und Poly(2-naphthalin)-*block*-polyacrylsäure (P2VN-*b*-PAA). Eine ABC-Struktur wurde durch Salzbildung der Polyacrylsäureblöcke mit 1,2-Propandiamin erzeugt, die so den Micellkern bilden. Beim Absenken des pH-Werts der wässrigen Lösung auf 3.1 wurde die intramolekulare Komplexierung des PAA-Kerns durch die PEO-Schale beobachtet, d.h. intramolekulare Phasentrennung und Bildung eines Janus-Partikels mit hydrophobem P2VN-Bereich auf der einen und hydrophilem PEO/PAA-Komplex auf der anderen Seite. Diese amphiphilen unimolekularen Micellen aggregieren weiter zu röhrenförmigen Überstrukturen, die wiederum durch Ultraschallbehandlung in trapezförmige oder halbrunde Nanoblätter zerkleinert werden konnten.^[53] Janus-Partikel ähneln also in ihrer makromolekularen Struktur mehrarmigen Sternpolymeren, die über einen vernetzten Kern verfügen; Tsao et al. veröffentlichten im Jahr 2005 eine Monte-Carlo-Simulation über die intramolekulare Phasentrennung unter Bildung von Janus-Strukturen in Sternpolymeren mit verschiedenartigen Armen.^[54]

Eine elegante ähnliche Arbeit zur nichtkovalenten Verknüpfung von zwei Diblockcopolymeren zu Janus-Teilchen wurde von Voets und Mitarbeitern beschrieben.^[55] Nach dem Mischen von wässrigen Lösungen von Polyacrylsäure-*block*-polyacrylamid (PAA₄₂-*b*-PAA₄₁₇) und Poly(2-methylvinylpyridiniumiodid)-*block*-polyethylenoxid (P2MVP₄₂-*b*-PEO₄₄₆) wurden durch nichtkovalente Wechselwirkung des Polyacrylsäureblocks mit dem Polymethylvinylpyridiniumblock Janus-Partikel erhalten. Eine detaillierte Untersuchung der Aggregate durch Streuungsmethoden und Visualisierung mit TEM wies eine ungewöhnliche Scheibenstruktur von ca. $(20 \pm 2) \text{ nm}$ Durchmesser und $(7 \pm 2) \text{ nm}$ Dicke mit geringer Polydispersität nach. Vor kurzem berichtete unsere Gruppe über die Bildung von Janus-Micellen nach einer Olefinmetathese eines Polyethylenoxid-*block*-polypropylenoxid-Diblockcopolymers (PEO-*b*-PPO) mit Vinylether-Endgruppe mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation. Bei dieser Olefinmetathese wird das Kettenende mit dem metallorganischen Komplex durch die Bildung eines stabilen Fischer-Carbens modifiziert, das zu keiner weiteren Metathese im Stande ist.^[56] Diese modifizierten Polyether bildeten in Wasser Janus-Strukturen, die mithilfe von TEM visualisiert wurden; wie für Janus-Partikel typisch, konnten sowohl unimolekulare Micellen erhalten werden als auch Übermicellen mit breiter Größenverteilung, die nach längerer Äquilibration in geordnete Überstrukturen übergehen. Wahrscheinlich wird der Rutheniumkomplex kinetisch im Micellkern des PPO-Blocks gefangen, was zu Trennung in Janus-Strukturen und anschließender Bildung von Überstrukturen führt (Abbildung 4).

Lodge und Hillmyer untersuchten die Bildung von komplexen Micellen durch Mischung von Sternpolymeren mit unterschiedlichen Armen mit einem AB-Diblockcopolymer. Bei den verwendeten Sternpolymeren handelte es sich um μ -Polyethylethylen-polyethylenoxid-polyperfluorpropylenoxid (μ -EOF) mit variabler Länge des PEO-Segments.^[57–59] (Po-

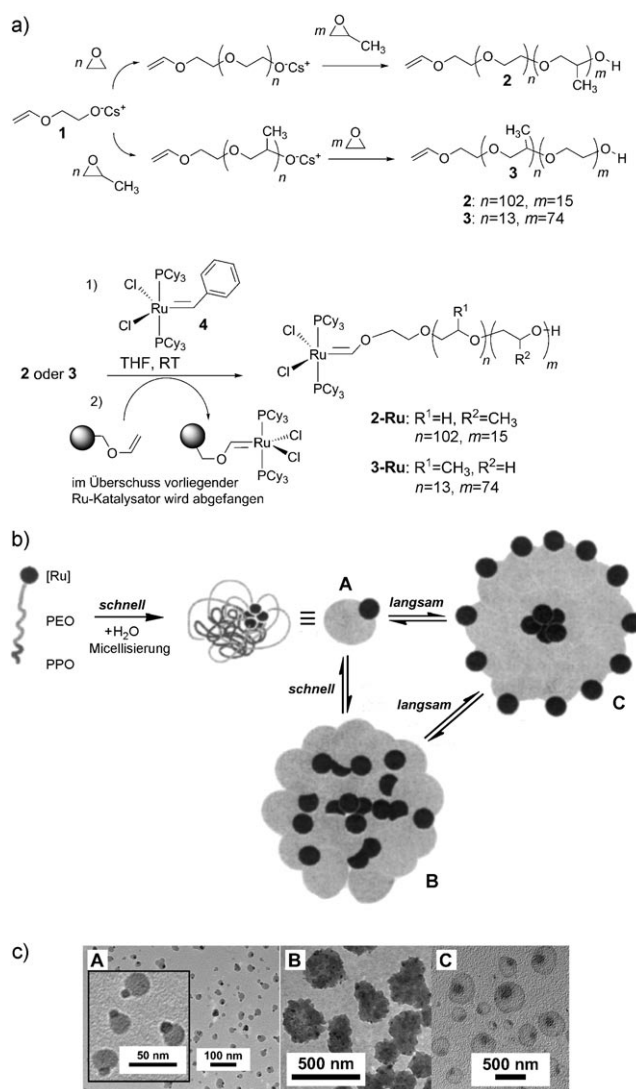


Abbildung 4. a) Synthese von Polyether-Blockcopolymeren und anschließende Modifizierung mit dem Grubbs-Katalysator. b) Modell für die Aggregation der modifizierten Blockcopolymeren in Janus-Micellen und deren Überstrukturen. c) TEM-Aufnahmen der modifizierten Blockcopolymeren aus einer THF-Wasser-Lösung ($c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$). A) Janus-Micellen nach 30 min Äquilibration. B) Schlecht definierte Überstrukturen der Janus-Micellen nach 30 min Äquilibration. C) Definierte Überstrukturen der Janus-Micellen nach 3 h Äquilibration. (aus Lit. [56])

lyethylethylen wird durch Hydrierung von 1,2-Polybutadien (PB) erhalten.) Wässrige Lösungen der Sternpolymere μ -EOF zeigen längliche zylindrische Micellen mit breiter Größenverteilung, deren Form mit der Länge des PEO-Blocks variiert. Im Unterschied hierzu erhielten die Autoren nach Mischen von μ -EOF mit einem Polyethylenoxid-*block*-Polyethylethylen-Diblockcopolymer Überstrukturen mit einer sehr engen Größenverteilung. Bei sehr langsamem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Bildung von „Hamburger“-Micellen beobachtet, in denen eine innere Scheibe aus dem perfluorierten Polypropylenoxid durch die beiden anderen Polymerstränge als äußere Hälften umgeben ist. Die Bildung dieser ungewöhnlichen Überstrukturen wurde von

den Autoren mit Fragmentierungen der länglichen, zylindrischen Micellen durch Zugabe der Diblockcopolymerlösung und anschließender Spaltung zu kürzeren Aggregaten erklärt. Durch Stöße und Verschmelzen von Kugelmicellen des AB-Diblockcopolymers mit den größeren Aggregaten werden schließlich „Hamburger“-Micellen mit enger Größenverteilung beobachtet; jedoch erkennt man zusätzlich unsymmetrische Überstrukturen aus einzelnen „Hamburgern“, die durch diese wiederholten Stöße und Verschmelzungen erklärt werden (Abbildung 5).^[59]

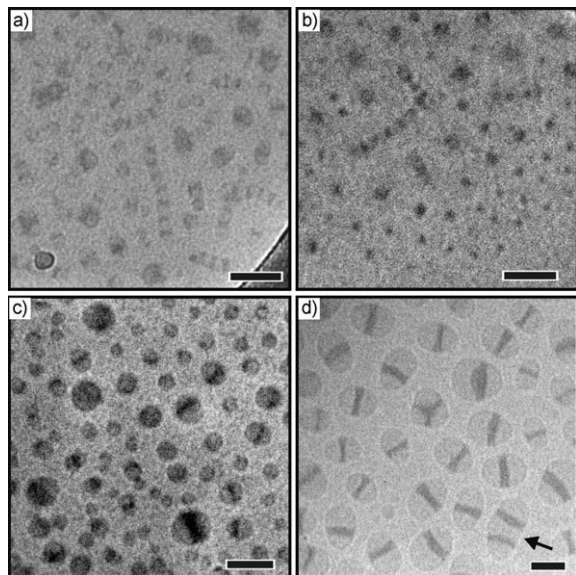


Abbildung 5. Kryo-TEM-Aufnahmen einer 1%-igen wässrigen Lösung von a) μ -EOF-(2-9-2)-Sternpolymer und b) eine Woche nach dem Mischen mit EO(2-9) und c,d) nach 15 Wochen. Maßstäbe 50 nm. (aus Lit. [59])

Ähnliche Strukturen wurden kürzlich auch von Fang et al. für ein Poly(*tert*-butoxyethyl)-*block*-PB-*block*-poly(*tert*-butylmethacrylat)-Terpolymer gefunden, bei dem der PB-Block im Anschluss an die Polymerisation mit Perfluoralkylseitenketten versehen wurde.^[60]

Ein anderer Ansatz, um Janus-Partikel zu erzeugen, beruht auf der Verwendung von amphiphilen Blockcopolymer-Bürsten.^[16,61–63] Derartige Makromoleküle ordnen sich in selektiven Lösungsmitteln für den jeweiligen Block typischerweise zu stabförmigen Aggregaten an, in denen die aufgepfropften Polymerseitenketten individuelle Domänen bilden.

3.2. Selbstanordnung in Substanz

In der Vergangenheit wurden die möglichen Überstrukturen für ABC-Terblockcopolymere mit drei chemisch unterschiedlichen Blöcken theoretisch^[64] wie auch experimentell^[65] untersucht. Die enorme Vielfalt an hochgeordneten Strukturen, die so zugänglich sind, macht ABC-Terblockcopolymere zu idealen Ausgangsverbindungen für die Synthese von strukturierten Nanopartikeln, z. B. den hier vorgestellten

Janus-Teilchen, die lediglich auf der mangelnden Mischbarkeit der einzelnen Blöcke beruht.

Schon 1999 wurden erste Berichte über Mischungen von ABC-Terblockcopolymere mit AB-Diblockcopolymere veröffentlicht, um nichtzentrosymmetrische Nanostrukturen zu erzeugen.^[49] Nur zwei Jahre später findet man die ersten Arbeiten zur Herstellung von Janus-Partikeln unter Nutzung der phasengetrenten Festkörperstruktur von ABC-Terblockcopolymere. Zwei unterschiedliche Ansätze wurden damals verfolgt: 1) Die Arbeitsgruppe von Ishizu nutzte die Festkörperstruktur des ABC-Terblockcopolymer Polystyrol-*block*-polyvinylpyridin-*block*-poly(*tert*-butylacrylat) (PS-*b*-PVP-*b*-PtBA) in einer hexagonal gepackten Form und vernetzte den Mittelblock durch Einleiten von 1,4-Diiodbutan-Gas. Die Synthese kann somit verglichen werden mit dem Ansatz von Zhu et al. in Lösung (Abschnitt 3.1). 2) Gleichzeitig haben Müller und Mitarbeiter eine elegante Herstellungsmethode für Janus-Partikel durch kovalente Vernetzung des Mittelblocks in PS-*b*-PB-*b*-PMMA vorgestellt, die bis heute in verschiedenen Arbeiten erweitert wurde. Der Umweg über die Phasentrennung im Festkörper liefert so den Zugang zu Janus-Teilchen verschiedenster Form und Größe durch Variation der Blocklängen im Terblockcopolymer. Die erste Arbeit beschreibt die Synthese eines Blockcopolymer durch klassische anionische Polymerisation mit einem Blocklängenverhältnis 51:6:43, das in Is-Geometrie phasensepariert.^[66] In dieser Festkörperstruktur wurden die kugelförmigen PB-Domänen vernetzt, und nach anschließendem Auflösen der Matrix wurden sphärische Janus-Partikel erhalten, die im Gleichgewicht mit größeren Überstrukturen vorlagen. Die Partikel konnten weiterhin durch Verseifen der Methylester im PMMA-Block modifiziert werden, um pH-empfindliche Materialien mit wasserlöslichen Polyacrylsäure-Bereichen zu erhalten.^[67] Die so erzeugten Janus-Partikel haben ein wesentlich größeres Molekulargewicht als ihre linearen Ausgangsverbindungen; dies war ein klarer Unterschied zu den Teilchen, die Zhu et al. durch Vernetzen in Lösung erhielten.

Ein interessanter Aspekt der Teilchen ist ihr Verhalten an Grenzflächen; detaillierte Untersuchungen wurden zur Wasser-Luft-Grenzfläche veröffentlicht (Abbildung 6).^[68] Die Ja-

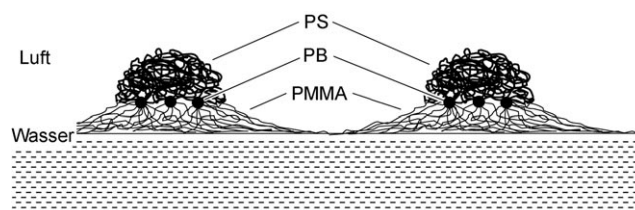


Abbildung 6. Selbstanordnung von vernetzten ABC-Terpolymeren (Janus-Partikel) an der Luft-Wasser-Grenzfläche. (aus Lit. [68])

nus-Partikel ordnen sich als getrennte nanometergroße Strukturen auf der Wasseroberfläche an, und die gebildeten Objekte sind mit 16–18 nm Höhe und 70–80 nm Durchmesser wesentlich größer als in einer vergleichbaren Monoschicht des linearen ABC-Terblockcopolymer (etwa 3 nm Höhe und

40 nm Durchmesser). Die Aufnahme einer Oberflächen-druck-Fläche-Isotherme stützt das in Abbildung 6 gezeigte Modell, dem zufolge die hydrophoben PB- und PS-Domänen kollabiert sind, während die PMMA-Bereiche auf der Oberfläche gespreizt vorliegen.

In diesem Zusammenhang sei eine aktuelle Publikation erwähnt, die über die Anwendung von Janus-Partikeln als Stabilisatoren für die Emulsionspolymerisation berichtet.^[69] Die Effizienz von Janus-Partikeln wurde mit herkömmlichen Emulgatoren verglichen, und man konnte feststellen, dass ein Janus-Partikel eine wesentlich größere Oberfläche stabilisiert als übliche Stabilisatoren. Demnach sollten sich Janus-Partikel auch eignen, um Polymerblends zu stabilisieren.^[70,71] In diesem Zusammenhang berechneten Balazs und Mitarbeiter das Verhalten von Janus-Partikeln in Lipidschichten. Die Teilchen ordnen sich an den Rändern der Poren in den Doppelschichten an und stabilisieren diese dadurch. Das amphiphile Verhalten der Janus-Partikel ist für diese Aufgabe unabdingbar, da sie sowohl mit der hydrophoben Membran als auch mit dem sie umgebenden wässrigen Milieu kompatibel sein müssen, sodass wiederverschließbare Poren in der Membran entstehen.^[72] In weiteren Publikationen von Müller und Mitarbeitern wird die Herstellung von Janus-Zylindern^[73,74] und -Scheiben^[75] nach demselben Konzept vorgestellt.

Nonomura und Mitarbeiter konnten zuvor die Adsorptionsenergie von stark oberflächenaktiven Janus-Scheiben berechnen.^[76] Für die Synthese von zylindrischen Janus-Partikeln wurden ABC-Terblockcopolymere (PS-*b*-PB-*b*-PMMA) mit Blocklängenverhältnissen von 44:20:36 und 41:14:45 hergestellt und im Festkörper mit Dischwefeldichlorid vernetzt. Auflösen der Partikel nach Vernetzen des mittleren Blocks führte zu zylindrischen Aggregaten, die jedoch keine weiteren Überstrukturen bildeten (Abbildung 7).

Janus-Scheiben wurden auf demselben Weg hergestellt aus PS-*b*-PB-*b*-PtBA-Terblockcopolymeren mit Blocklängenverhältnissen von 42:10:48 oder 45:5:50. Nach Vernetzen der Polybutadiendomänen in der lamellaren Festkörper-

struktur mussten die Janus-Scheiben jedoch durch Ultraschallbehandlung in Lösung gebracht werden (Abbildung 8). Die Bildung von Übermicellen wurde beobachtet, und eine Untersuchung der Grenzflächenaktivität an der Luft-Wasser-

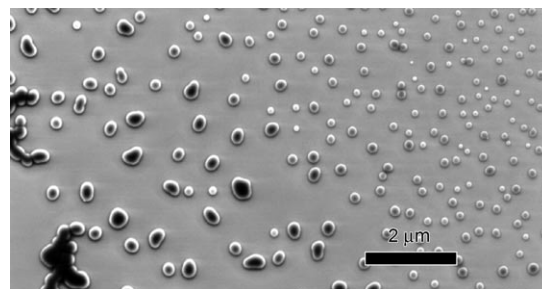


Abbildung 8. SEM-Aufnahmen von Janus-Scheiben ($c = 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ in Chloroform, nach Ultraschallbehandlung; aus Lit. [75]).

Phasengrenze zeigte eine wesentlich geringere Oberflächenspannung als für die linearen Vorstufen, die ferner abhängig vom Durchmesser der Partikel war.

Aus der großen Vielfalt der Festkörperstrukturen von ABC-Terblockcopolymeren sind somit zahlreiche Janus-Partikel hervorgegangen, die alle auf der Fixierung des mittleren Blocks – und somit auf der Erzeugung von Asymmetrie – beruhen. Eine Hochskalierung der Synthesen ist für diese Systeme sicher machbar. Die Vernetzung von PB- und PVP-Domänen wurde in einigen Arbeiten vorgestellt, und die Form der Teilchen konnte über die Zusammensetzung des entsprechenden linearen Terblockcopolymers eingestellt werden. Zukünftige Arbeiten werden sicherlich diesen grundlegenden Ansatz auf neue Copolymersysteme und Polymerisationsmethoden, wie kontrollierte radikalische Polymerisation oder Ringöffnungspolymerisation, ausweiten. Auch lassen andere hocheffiziente Vernetzungsmechanismen wie Klick-Chemie oder Hydrosilylierungen nur auf sich warten.

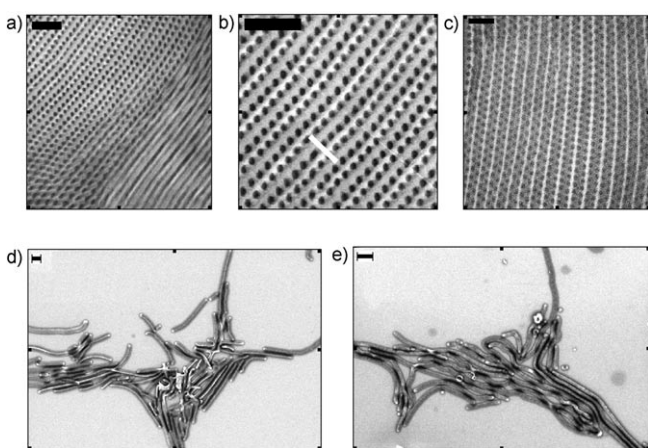


Abbildung 7. TEM-Aufnahmen der Festkörperstruktur eines linearen ABC-Terblockcopolymers vor (a,b) und nach dem Vernetzen (c). SEM-Aufnahmen der Janus-Zylinder aus Blockcopolymeren mit verschiedenen Blockverhältnissen nach Auftropfen aus THF-Lösung auf Siliciumwafern: d) 44:20:36 und e) 41:14:45. (aus Lit. [73])

4. Symmetriebruch durch Immobilisierung

Die Herstellung nichtsymmetrischer Partikel kann durch diverse Immobilisierungsstrategien an Oberflächen, Flüssigflüssig- und Flüssig-gasförmig-Grenzflächen erreicht werden. Ziel ist es, eine Seite des isotropen Partikels selektiv zu blockieren, um anschließend die freie Seite chemisch zu modifizieren.^[77] Der einfachste Weg, sphärische Teilchen zu immobilisieren, ist ihre Anheftung an eine (feste) Oberfläche in Form einer Monoschicht. Hierzu eignen sich neben flachen Oberflächen auch Dispersionen, die kleinere Tröpfchen enthalten, und so eine viel größere zugängliche Oberfläche haben, an der die Teilchen anhaften können.

Gangwal et al. berichteten über die Synthese von Janus-Partikeln mit einer metallischen und einer dielektrischen Seite. Dazu verwendeten sie PS-Partikel, die sie auf einer Glasoberfläche zu einer Monoschicht anordneten, bevor sie deren dem Glas abgewandte Oberfläche mit Gold bedampften. Die so erhaltene geordnete Monoschicht von Janus-Par-

tikeln wurde bei unterschiedlichen elektrischen Feldern und Frequenzen auf ihr Verhalten untersucht.^[78] Monoschichten ähnlicher mit Gold bedampfter PS-Kugeln wurden überdies mit Biotin funktionalisiert und anschließend mit Lösungen von Avidin vereinigt; solche Partikel konnten als Sensoren für Avidin eingesetzt werden.^[79] Auch Paunov und Mitarbeiter verwendeten eine Monoschicht von PS-Partikeln auf einer Glasoberfläche, die sie durch Mikrokontaktdruck mit PDMS-Stempeln mit kleineren PS-Latexpartikeln modifizierten. Die kleinen Latexpartikel wurden elektrostatisch an den größeren Teilchen gebunden, sodass Partikeldoublets oder „Himbeer“-förmige Addukte erhalten werden konnten.^[80] Die Arbeitsgruppe von Hatton nutzte 5 nm große Magnetit-Nanopartikel, die sie mit ATRP-Initiatoren funktionalisierten, um anschließend Polyacrylsäure aufzupolymerisieren. Diese homogen modifizierten Nanopartikel mit negativer Ladung wurden dann auf positiv geladene Siliciumdioxidkugeln mit 600 nm Durchmesser aufgebracht. Die von der Siliciumdioxidoberfläche abgewandten, freien Carboxygruppen der Polyacrylsäure wurden schließlich mit Amin-terminierten Polymeren (Polystyrolsulfonat (PSSNa) oder Poly(*N*-isopropylacrylamin) (PNIPAM)) gekuppelt, um Janus-Partikel zu erhalten.^[81] Temperatur- (PNIPAM) oder pH-abhängige Aggregation der Teilchen wurde beobachtet.

Gramm-Mengen an Janus-Partikeln sind sehr elegant über Pickering-Emulsionen erhältlich.^[82] Solche durch Teilchen stabilisierte Emulsionen verbinden einen günstigen und einfachen Zugang zu teilweise geschützten Nanopartikeln mit einer sehr hohen Oberfläche der dispergierten Teilchen. Dieser Prozess wurde in der Arbeitsgruppe von Granick perfektioniert, wenngleich deren Fokus nicht auf Polymerpartikeln lag.^[83] In ihrem Ansatz werden Siliciumdioxidpartikel in geschmolzenem Wachs dispergiert, das anschließend mit Wasser vermischt wird. Die Siliciumdioxidpartikel stabilisieren dabei die Emulsion und bedecken die Oberfläche der Wachströpfchen. Sobald die Temperatur unter den Schmelzpunkt des Waxes sinkt, werden die Siliciumdioxidpartikel im erstarrten Wachs fest gebunden (Colloidosom), und ihre freie Halbseite kann chemisch modifiziert werden (Abbildung 9). Durch Zugabe von Tensiden zur Mischung konnte die Eindringtiefe der Partikel (und so die zugängliche Fläche) eingestellt werden („Janus Balance“).^[84,85] später wurde auch eine lösungsmittelfreie Strategie vorgestellt.^[86] Ho und Mitarbeiter präsentierten ein weiteres Verfahren zur Einstellung der Eindringtiefe der Partikel, bei dem sie elektroversponnene Fasern auf Basis von PMMA und P4VP als immobili-

sierende Matrix verwendeten und die Temperatur variierten.^[87] Der grundlegende Ansatz des Abschirmens einer Seite von Nano- oder Mikropartikeln findet vermehrt Anwendung und wird sicherlich in naher Zukunft noch weiter ausgedehnt werden.

Die Gruppe von Stamm verwendete den Ansatz von Granick für die Herstellung von responsiven Nanopartikeln, die mit Polymeren beschichtet sind.^[88] Aminfunktionalisierte Siliciumdioxidpartikel wurden zu Colloidosomen umgesetzt, und an den freien Aminfunktionen auf der zugänglichen Partikelseite wurden selektiv ATRP-Initiatoren eingeführt. Den Autoren zufolge waren etwa 20–25 % der Aminfunktionen im Wachs geschützt, was außerdem eine Steigerung gegenüber nichtfunktionalisierten Partikeln, die lediglich zu etwa 10 % bedeckt sind, darstellt. Die so desymmetrisierten Partikel wurden durch ein sequenzielles Propfverfahren („grafting from – grafting to“) mit Polymeren versehen. Auf diese Weise konnten pH-empfindliche Partikel erhalten werden, die je nach dem pH-Wert der umgebenden Lösung zu geordneten Überstrukturen aggregierten.

Eine Ähnlichkeit mit dem Ansatz von Granick kann auch bei Arbeiten von Paunov ausgemacht werden, der PS-Latexpartikel an der Öl-Wasser-Grenzfläche ausbreitete. Da die wässrige Phase Gellan enthielt, erstarrte sie beim Abkühlen; nach Entfernen der organischen Phase und Ersetzen durch eine PDMS-Schicht konnte man teilweise geschützte PS-Partikel an der Grenzfläche des nachträglich vernetzten PDMS erhalten. Nun wurde die freie Seite der Partikel mit Gold bedampft, um so partiell mit Gold beschichtete PS-Janus-Partikel zu erhalten.^[89,90]

Yang und Mitarbeiter vermieden die Anwendung einer „gefrorenen“ Pickering-Emulsion. Sie verwendeten Siliciumdioxidpartikel, die mit Benzylchloriden funktionalisiert waren, um eine Wasser-Toluol-Emulsion zu stabilisieren. In der wässrigen Phase wurde zusätzlich Acrylamid und in der organischen Phase Styrol gelöst; eine simultane ATRP auf beiden Halbseiten der Siliciumdioxid-Nanopartikel, die an der Grenzfläche lokalisiert waren, ergab Janus-Partikel in nur einem Schritt.^[91] Die Partikel bedurften keiner weiteren Stabilisierung, weil sie aufgrund ihrer Amphiphilie während der Polymerisation stabil thermodynamisch ausgerichtet waren.

Wang et al. präsentierten ein Herstellungsverfahren für Janus-Goldnanopartikel. Sie ließen dazu Thiol-terminiertes PEO lamellar kristallisieren, sodass verbleibende SH-Gruppen an der Oberfläche der Kristallite zu finden waren.^[92] Auf dieser Oberfläche wurden anschließend Goldnanopartikel abgeschieden, deren freie Halbseite mit ATRP-Initiatoren für die Polymerisation von MMA modifiziert wurde. Nach der Polymerisation und dem Auflösen des kristallinen PEO-Templats wurden Janus-Goldnanopartikel mit PMMA auf der einen und PEO auf der anderen Halbseite erhalten. Die Gruppe von Chen nutzte eine andere Immobilisierungstechnik auf einer festen Oberfläche: Yttriumhydroxid-Nanoröhren wurden mit PEO-b-P4VP beschichtet, wobei der hydrophobe P4VP-Block selektiv über Wasserstoffbrücken an die Nanoröhren bindet. So erhält man Nanoröhren mit Überzug, die in wässriger Lösung durch den PEO-Block stabilisiert sind. Anschließend wurden ein Radikalstarter (AIBN) und

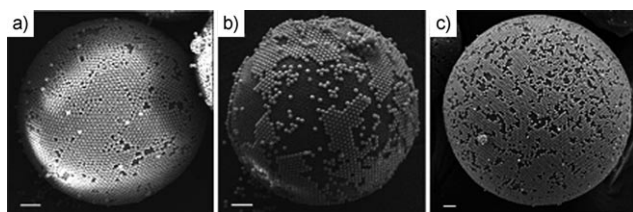


Abbildung 9. Beispiele für Pickering-Emulsionen. SEM-Aufnahmen von Colloidosomen nach Granick et al. a) Colloidosom vor chemischer Behandlung; b) Modifizieren durch lösungsmittelbasierte Methoden.^[85] c) Modifizieren durch Aufdampfen.^[86] Maßstäbe: 10 µm. (aus Lit. [83])

Divinylbenzol zugegeben, was Polydivinylbenzol(PDVB)-Kugeln, die in der P4VP-Matrix stabilisiert wurden, ergab. Im nächsten Schritt wurde *N*-Isopropylacrylamid an die freien Seiten der PDVB-Kugeln aufgefropft, um polymere Janus-Teilchen zu bilden. Die Janus-Partikel wurden mit TEM untersucht, und wiederum wurden typische Überstrukturen gefunden (Abbildung 10).^[93]

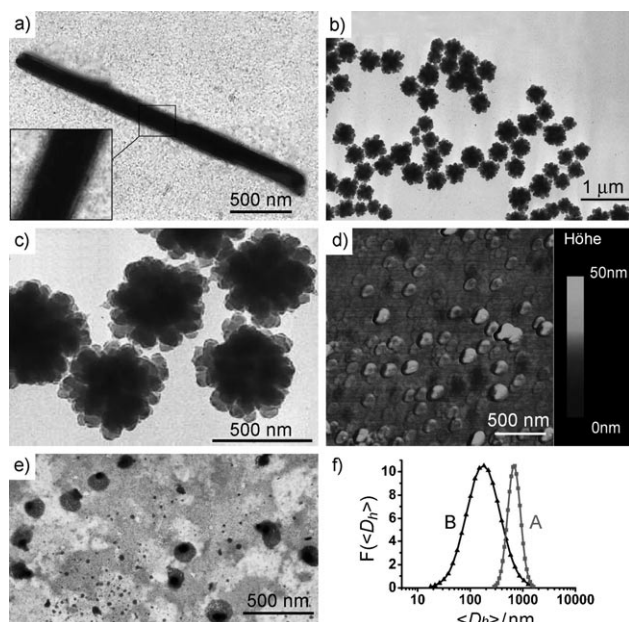


Abbildung 10. a) TEM-Aufnahme eines Polymer-Nanoröhren-Hybrids; die Vergrößerung zeigt den adsorbierten Polymerfilm auf der Oberfläche; b) TEM-Aufnahme der Überstrukturen; c) TEM-Aufnahme der Überstrukturen aus (b) bei höherer Vergrößerung; d) AFM-Aufnahme von Janus-Partikeln auf Glimmer; e) TEM-Aufnahme einzelner Janus-Partikel nach Anfärben mit RuO₄; f) Größenverteilungen für die Janus-Partikel (B) und ihre Überstrukturen (A). (aus Lit. [93])

Mikrokügelchen aus vernetztem PS wurden durch Emulsionspolymerisation erhalten und durch Kompression einer Langmuir-Schicht zu einer dicht gepackten Monoschicht angeordnet. Diese Monoschicht wurde mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik auf ein festes Substrat übertragen. Eine ebenfalls komprimierte Monoschicht eines fluorierten Polyacrylats wurde anschließend wiederum mithilfe der Langmuir-Blodgett-Technik auf die Monoschicht der PS-Latizes aufgetragen. Der Janus-Charakter der Mikrokugeln konnte leicht durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) der Ober- und Unterseite der Latex-Kugeln nachgewiesen werden.^[94]

Ein weiterer Ansatz, der Emulsionspolymerisation verwendet, wurde von Ravaine und Mitarbeitern vorgestellt, die Styrol in Gegenwart von mit Acrylatgruppen versehenen Siliciumdioxidpartikeln (Durchmesser 50–150 nm) im Gramm-Maßstab polymerisierten. Unter den beschriebenen Bedingungen wurden vorwiegend (zu 85 %) Partikeldubletts mit „Schneemann“-Form gebildet; Siliciumdioxidpartikel ohne PS oder Hybridpartikel mit mehreren PS-Kugeln wurden kaum beobachtet.^[95] Ein ähnlicher Ansatz wurde erst kürzlich

von Zhao et al. vorgestellt, die eine simultane radikalische Polymerisation von Styrol und Natriummethacrylat in Wasser-Styrol-Emulsionen in Gegenwart von modifizierten Siliciumdioxidpartikeln ausführten. Die erhaltenen Partikel wurden mit TEM untersucht, und die asymmetrische Oberflächenmodifizierung wurde bestätigt; ferner neigten die Partikel zur Aggregation.^[96]

Alle hier vorgestellten Immobilisierungsstrategien beruhen auf der partiellen Abschirmung von sphärischen Partikeln in einer Matrix (z. B. Wachs beim Ansatz von Granick). Leider findet man in den meisten Quellen wenige Angaben über die Effizienz von Kupplungs- oder Polymerisationsschritten, im Allgemeinen jedoch sollte es möglich sein, mit den meisten dieser Strategien Gramm-Mengen an Material zu erzeugen. Eine industrielle Anwendung könnte im Vergleich zu den in Abschnitt 3.2 dargestellten Selbstanordnungsstrategien gleichwohl erschwert sein, weil eine größere Zahl an Reaktionsschritten erforderlich ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Kurzaufsatz zeigt, wie viele grundsätzlich verschiedene Ansätze heute existieren, um nichtsymmetrische Nano- und Mikropartikel zu erzeugen. Die Synthese von Janus-Partikeln und die Untersuchung ihrer Aggregation in Lösung, an Grenzflächen oder in elektrischen Feldern ist sicher ein wachsendes Feld der akademischen Forschung. Eine wichtige Eigenschaft von Janus-Partikeln, die bereits von de Gennes klar formuliert wurde, ist jedoch ihre Verwendung als hochaktive Stabilisatoren in Emulsionen. Müller und Mitarbeiter konnten dies für die Emulsionspolymerisation oder für die Stabilisierung von Polymerblends nachweisen (Pickering-Effekt). Außerdem sind Janus-Partikel denkbare Nanosonden oder Sensoren; zweifarbige Janus-Partikel werden in elektronischem Papier und in Bildschirmen verwendet.

Um jedoch für kommerzielle Anwendungen interessant zu sein, werden einfache und effiziente Synthesewege benötigt, und es müssen Wege gefunden werden, die Verfahren hochzuskalieren. Die zu Beginn des Beitrags beschriebenen Mikrofluidik-Ansätze bieten die Möglichkeit, die Produktmenge durch Automatisierung und Herstellung im kontinuierlichen Fluss zu steigern. Ansätze, die auf der Aggregation von Blockcopolymeren in Lösung beruhen, erfordern oft eine zu hohe Verdünnung, um große Mengen an Janus-Partikeln zu erzeugen. Dagegen könnte der Umweg über die Festkörperaggregation mit anschließender Vernetzung der geeignete Weg sein, um die benötigten Mengen an Janus-Partikeln ohne Einsatz großer Lösungsmittelmengen zu erhalten. Die Prozedur könnte prinzipiell durch Extrusion des entsprechenden Terblockcopolymers mit anschließender Äquilibrierungs- und Vernetzungszone automatisiert werden. Janus-Partikel könnten auch für medizinische Anwendungen interessant werden, z. B. für den kombinierten Transport und die kontrollierte Freisetzung eines Wirkstoffs in einem Material; für diese Anwendungen würden Janus-Partikel benötigt, die gänzlich aus biokompatiblen Polymeren, wie PEO oder PDMS, aufgebaut sind. Ein weiterer interessanter Ansatz wären orthogonale Modifikationen an den A- und C-Blöcken

eines löslichen ABC-Terpolymer mit anschließender Vernetzung des B-Blocks.

Vom industriellen Blickwinkel aus betrachtet, mögen jedoch Mischungen aus kommerziell erhältlichen Polymeren der gewünschte Weg für eine Hochskalierung sein. Die Teilchen könnten nachträglich noch durch die Zugabe eines Vernetzers stabilisiert werden. Dies sind nur einige Ansätze, die hier exemplarisch betrachtet werden sollen. Mit Sicherheit ist davon auszugehen, dass die Probleme, die heute noch die Synthesen erschweren, schon in naher Zukunft überwunden sein werden.

Wir danken Prof. Müller, Prof. Okubo, Prof. Chen, Prof. Higuchi, Prof. Hillmyer und Prof. Granick für die Übersendung von hochaufgelösten Bildern. F.W. bedankt sich bei „POLYMAT“ in der „Graduiertenschule der Exzellenz MAINZ“ für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 31. März 2009

Online veröffentlicht am 1. Oktober 2009

- [1] H. J. Hektor, K. Scholtmeijer, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 434–439.
- [2] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745–3760.
- [3] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663–668.
- [4] C.-A. Fustin, V. Abetz, J.-F. Gohy, *Eur. Phys. J. E* **2005**, *16*, 291–302.
- [5] I. Cho, K. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 1903–1926.
- [6] C. Casagrande, M. Veyssié, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1988**, *306*, 1423–1425.
- [7] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veyssié, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 251–255.
- [8] a) B. P. Binks, P. D. I. Flechter, *Langmuir* **2001**, *17*, 4708–4710; b) B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21–41.
- [9] P.-G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645–648.
- [10] P.-G. de Gennes, *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 833–836.
- [11] H. Gu, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5664–5665.
- [12] T. Teranishi, Y. Inoue, M. Nakaya, Y. Oumi, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9914–9915.
- [13] Y. Lu, H. Xiong, X. Jiang, Y. X. Prentiss, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12724–12725.
- [14] J. C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 891–894.
- [15] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1287–1297.
- [16] Z. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2540–2542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2370–2372.
- [17] V. Percec, M. R. Imam, T. K. Bera, V. S. K. Balagurusamy, M. Peterca, P. A. Heiney, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4817–4823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4739–4745.
- [18] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11496–11505.
- [19] X. Feng, D. Taton, E. Ibarboure, E. L. Chaikof, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11662–11676.
- [20] S. Fuchs, A. Pla-Quintana, S. Mazères, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4751–4754.
- [21] M. Yang, W. Wang, I. Lieberwirth, G. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6283–6292.
- [22] B. Hamelin, L. Jullien, A. Laschewsky, C. Hervé du Penhoat, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 546–556.
- [23] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4869–4877.
- [24] I. M. Saez, J. W. Goodby, *Chem. Commun.* **2003**, 1726–1727.
- [25] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1152–1156.
- [26] S.-H. Kim, S.-J. Jeon, W. C. Jeong, H. S. Park, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4129–4134.
- [27] Y. Yin, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 771–772.
- [28] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8718–8729.
- [29] A. G. Vanakaras, *Langmuir* **2006**, *22*, 88–93.
- [30] T. Tanaka, R. Nakatsuru, Y. Kagari, N. Saito, M. Okubo, *Langmuir* **2008**, *24*, 12267–12271.
- [31] a) H. R. Sheu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A* **1990**, *28*, 653–667; b) A. Pfau, R. Sander, S. Kirsch, *Langmuir* **2002**, *18*, 2880–2887.
- [32] a) Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1049–1063; b) Y. Duda, F. Vazquez, *Langmuir* **2005**, *21*, 1096–1102.
- [33] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner, U. Scherf, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 408–412.
- [34] T. Fütterer, G. A. Vliegthart, P. R. Lang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8407–8413.
- [35] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759–763.
- [36] N. K. Sheridan, M. A. Berkovitz, *Dig. Tech. Pap. Soc. Inf. Disp. Int. Symp.* **1977**, *8*, 114.
- [37] N. K. Sheridan, E. A. Richley, J. C. Mikkelsen, D. Tsuda, J. M. Crowley, K. A. Orah, M. E. Howard, M. A. Rodkin, R. Swidler, R. Sprague, *J. Soc. Inf. Disp.* **1999**, *7*, 141–144.
- [38] D. Dendukuri, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Langmuir* **2007**, *23*, 4669–4674.
- [39] Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9408–9412.
- [40] R. F. Shepherd, J. C. Conrad, S. K. Rhodes, D. R. Link, M. Marquez, D. A. Weitz, J. A. Lewis, *Langmuir* **2006**, *22*, 8618–8622.
- [41] T. Nisisako, T. Torii, *Lab Chip* **2008**, *8*, 287–293.
- [42] a) L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617; b) M. Almgren, W. Brown, S. Hvidt, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 2–15; c) H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217–1229; d) G. Riess, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1975**, *57*, 262–271; e) B. Chu, G. Wu, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 55; f) B. Chu, T. Liu, C. Wu, Z. Zhou, V. M. Nace, *Macromol. Symp.* **1997**, *118*, 221–227.
- [43] D. R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, **1978**.
- [44] a) I. W. Hamley, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) S. Koizumi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6532–6540.
- [45] a) H. Frauenrath, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 325–384; b) F. Wurm, H. Schüle, H. Frey, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9602–9611.
- [46] H. M. König, T. Gorelik, U. Kolb, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 704–708.
- [47] T. W. Schleuss, R. Abbel, M. Gross, D. Schollmeyer, H. Frey, M. Maskos, R. Berger, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3036–3042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2969–2975.
- [48] A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.
- [49] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, L. Leibler, *Nature* **1999**, *398*, 137–139.
- [50] a) G. M. Grason, *Phys. Rep.* **2006**, *433*, 1–64; b) Z. Li, S. Qu, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, M. Tolan, M. S. Turner, J. Wang, S. A. Schwarz, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8410–8419; c) P. Lambooy, T. P. Russel, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, P. D. Gallagher, S. K. Satija, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2899–2902.

- [51] T. Higuchi, A. Tjima, K. Motoyoshi, H. Yabu, M. Shimomura, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8164–8166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8044–8046.
- [52] L. Cheng, G. Hou, J. Miao, D. Chen, M. Jiang, L. Zhu, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8159–8166.
- [53] L. Cheng, G. Zhang, L. Zhu, D. Chen, M. Jiang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10325–10328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10171–10174.
- [54] Y. Chang, W. C. Chen, Y. J. Sheng, S. Jiang, H. K. Tsao, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6201–6209.
- [55] a) I. K. Voets, A. de Keizer, P. de Waard, P. M. Frederik, P. H. H. Bomans, H. Schmalz, A. Walther, S. M. King, F. A. M. Leermakers, S. M. A. Cohen Stuart, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6825–6828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6673–6676; b) I. K. Voets, R. Fokkink, T. Hellweg, S. M. King, P. de Waard, A. de Keizer, M. A. Cohen Stuart, *Soft Matter* **2009**, *5*, 999–1005.
- [56] F. Wurm, H. M. König, S. Hilf, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5876–5877.
- [57] Z. Li, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8933–8940.
- [58] Z. Li, E. Kesselman, Y. Talmon, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Science* **2004**, *306*, 98–101.
- [59] Z. Li, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2006**, *39*, 765–771.
- [60] B. Fang, A. Walther, A. Wolf, Y. Xu, J. Yang, A. H. E. Müller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2921–2924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2877–2880.
- [61] K. Ishizu, J. Sato, K. Toyoda, A. Sogabe, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 4295–4300.
- [62] D. Lanson, M. Schappacher, R. Borsali, A. Deffieux, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9503–9509.
- [63] D. Lanson, M. Schappacher, R. Borsali, A. Deffieux, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5559–5565.
- [64] a) H. Nakazawa, T. Ohta, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5503–5511; b) W. Zheng, Z. G. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7215–7223.
- [65] a) R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. G. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080–3097; b) C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2171–2174; c) U. Krappe, R. Stadler, I. G. Voigt-Martin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4558–4561; d) S. Brinkmann, R. Stadler, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6566–6572.
- [66] R. Erhardt, A. Böker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1069–1075.
- [67] R. Erhardt, M. Zhang, A. Böker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3260–3267.
- [68] H. Xu, R. Erhardt, V. Abetz, A. H. E. Müller, W. A. Goedel, *Langmuir* **2001**, *17*, 6787–6793.
- [69] A. Walther, M. Hoffmann, A. H. E. Müller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 723–726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 711–714.
- [70] A. Walther, A. H. E. Müller, *PMSE Prepr.* **2009**, *100*, 245–246.
- [71] A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1167–1178.
- [72] A. Alexeev, W. E. Uspal, A. C. Balazs, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1117–1122.
- [73] Y. Liu, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7894–7898.
- [74] A. Walther, M. Drechsler, S. Rosenfeldt, L. Harnau, M. Ballauff, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4720–4728.
- [75] A. Walther, X. André, M. Drechsler, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6187–6198.
- [76] Y. Nonomura, S. Komura, K. Tsujii, *Langmuir* **2004**, *20*, 11821–11823.
- [77] K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara, H. Kawaguchi, *Langmuir* **1999**, *15*, 4630–4635.
- [78] S. Gangwal, O. J. Cayre, O. D. Velez, *Langmuir* **2008**, *24*, 13312–13320.
- [79] M. Himmelhaus, H. Takei, *Sens. Actuators B* **2000**, *63*, 24–30.
- [80] O. Cayre, V. N. Paunov, O. D. Velez, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2445–2450.
- [81] T. Isojima, M. Lattuada, J. B. Vander Sande, T. A. Hatton, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1799–1806.
- [82] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 2001–2021.
- [83] L. Hong, S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2006**, *22*, 9495–9499.
- [84] S. Jiang, S. Granick, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 161102.
- [85] S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2008**, *24*, 2438–2445.
- [86] S. Jiang, J. Schulz, Q. Chen, J. S. Moore, S. Granick, *Langmuir* **2008**, *24*, 10073–10077.
- [87] C.-C. Ho, W.-S. Chen, T.-Y. Shie, J.-N. Lin, C. Kuo, *Langmuir* **2008**, *24*, 5663–5666.
- [88] S. Berger, A. Synytska, L. Ionov, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9669–9676.
- [89] V. N. Paunov, *Langmuir* **2003**, *19*, 7970–7976.
- [90] V. N. Paunov, O. J. Cayre, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 788–791.
- [91] B. Liu, W. Wie, X. Qu, Z. Yang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4037–4039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3973–3975.
- [92] B. Wang, B. Li, B. Zhao, C. Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11594–11595.
- [93] L. Nie, S. Liu, W. Shen, D. Chen, M. Jiang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6437–6440; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6321–6324.
- [94] K. Nakahama, H. Kawaguchi, K. Fujimoto, *Langmuir* **2000**, *16*, 7882–7886.
- [95] A. Perro, S. Reculosa, F. Pereira, M.-H. Delville, C. Mingotaud, E. Dugué, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Chem. Commun.* **2005**, 5542–5543.
- [96] J. Zhang, J. Jin, H. Zhao, *Langmuir* **2009**, *25*, 6431–6437.