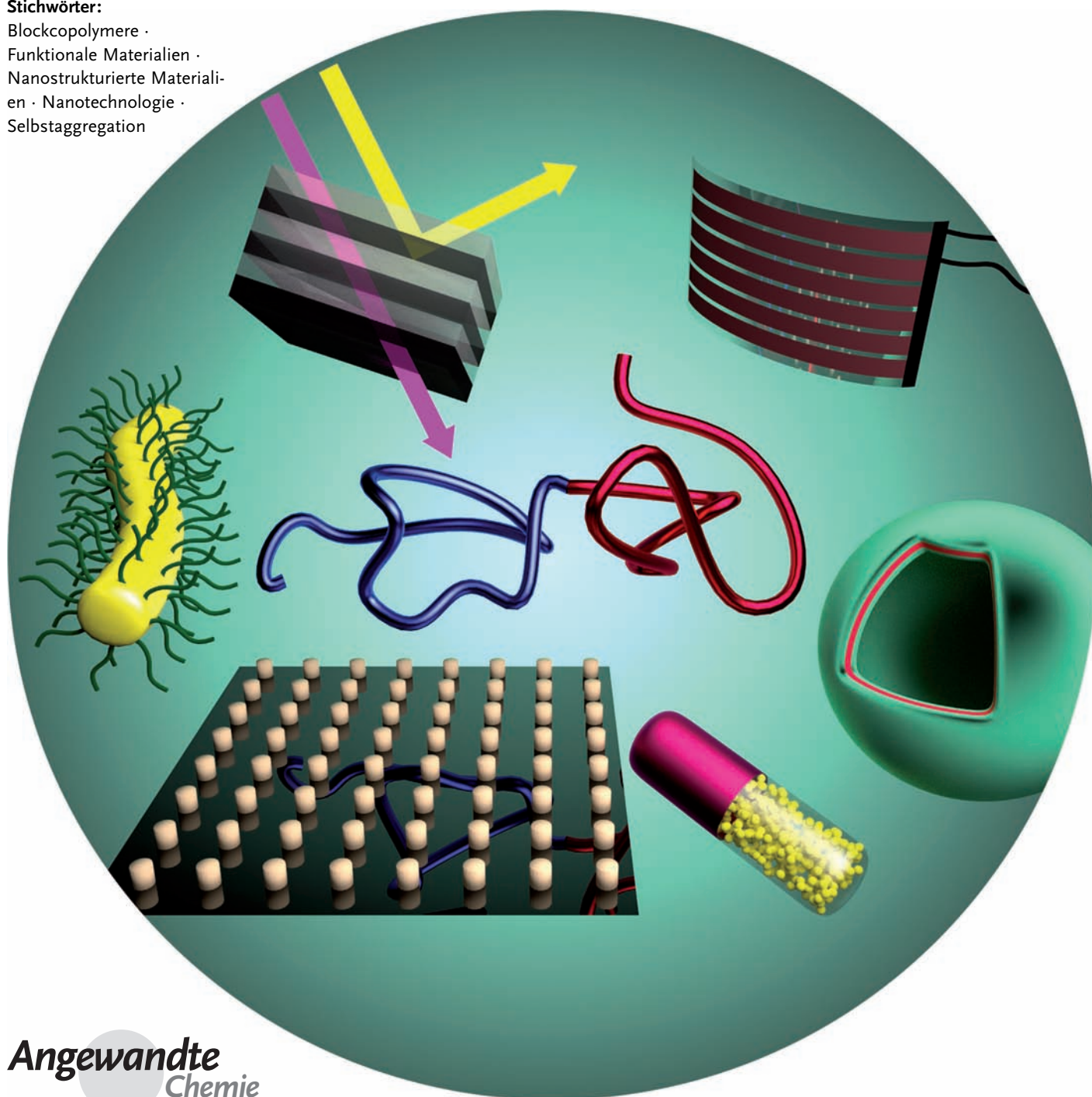


Funktionale Blockcopolymere: nanostrukturierte Materialien mit neuen Anwendungsmöglichkeiten

*Felix H. Schacher, Paul A. Rupar und Ian Manners**

Stichwörter:

Blockcopolymere ·
Funktionale Materialien ·
Nanostrukturierte Materiali-
en · Nanotechnologie ·
Selbstaggregation



Moderne Methoden der Polymersynthese eröffnen eine Vielzahl an Möglichkeiten zur zielgerichteten Herstellung von Blockcopolymeren mit maßgeschneiderter Funktionalität. Die Selbstaggregation solcher Makromoleküle in fester Phase oder in Lösung führt zur Bildung nanostrukturierter Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften und möglichen Funktionen. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Blockcopolymer-basierten Materialien und behandelt eine Auswahl sich entwickelnder Anwendungsfelder.

Aus dem Inhalt

| | |
|--|------|
| 1. Einleitung | 8021 |
| 2. Fortschritte in der Synthese von Blockcopolymeren | 8022 |
| 3. Anwendungen von Blockcopolymeren im Bulk und in dünnen Filmen | 8023 |
| 4. Anwendungen für Blockcopolymeren in Lösung | 8032 |
| 5. Zusammenfassung und Ausblick | 8039 |

1. Einleitung

Blockcopolymeren bestehen aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen Polymerketten, die an einem oder mehreren Punkten miteinander verknüpft sind, entweder durch kovalente oder nichtkovalente Bindungen (Abbildung 1 A).^[1] Da unterschiedliche Polymerketten in der Regel nicht miteinander mischbar sind, kommt es bei Blockcopolymeren in fester Phase oder in dünnen Filmen zur Mikrophasenseparation. Hierbei entstehen unterschiedliche Morphologien mit Domänengrößen von 10–100 nm (Abbildung 1 B,C). In selektiven Lösungsmitteln hingegen kommt es zur Bildung von Mizellen mit einer Vielzahl an möglichen Strukturen. Gene-

rell hängt die Mizell-Morphologie in Lösung von der Zusammensetzung des Blockcopolymeren sowie der Probenherstellung ab (Abbildung 1 D). Viele der gewünschten und interessanten Eigenschaften von Blockcopolymeren resultieren aus ihrer Fähigkeit, definierte Nanostrukturen mit verschiedenen Morphologien und einstellbaren Periodizitäten zu bilden. Dies stellt gleichermaßen die Hauptantriebskraft für die intensive Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet dar.

Die Bandbreite möglicher Anwendungen für Blockcopolymeren wächst schnell und beinhaltet multidisziplinäre Beispiele aus den Bereichen der Chemie, Physik, Materialwissenschaft, Biologie und der Medizin. Dieser Aufsatz soll einen Überblick über ausgewählte und repräsentative Entwicklungen, Trends und aufkommende Anwendungsfelder von funktionalen Blockcopolymeren geben.

Thermoplastische Elastomere auf der Basis von Blockcopolymeren werden bereits großtechnisch eingesetzt. Ein klassisches Beispiel hierfür ist das Triblockcopolymer Polystyrol-*block*-polybutadien-*block*-polystyrol (PS-*b*-PB-*b*-PS). Hier sorgt der PB-Block mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) für elastische Eigenschaften bei Raumtemperatur während der PS-Block mit einer höheren T_g als physikalischer Vernetzer dient.^[5] Diese und verwandte Polymere finden Anwendung in schlagzähnen Materialien, als Additive für Asphalt oder zur Anpassung der Viskosität. Polyurethane, Polyester und Polyamide (alle auf Blockcopolymer-Basis), die ebenfalls als thermoplastische Elastomere eingesetzt werden, funktionieren nach einem analogen Prinzip. Eine weitere kommerziell erfolgreiche Klasse an Blockcopolymeren sind die Poloxamere, Polyethylenoxid-*block*-polypropylenoxid-*block*-polyethylenoxid (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO). Diese werden als Detergentien, in Kosmetikartikeln

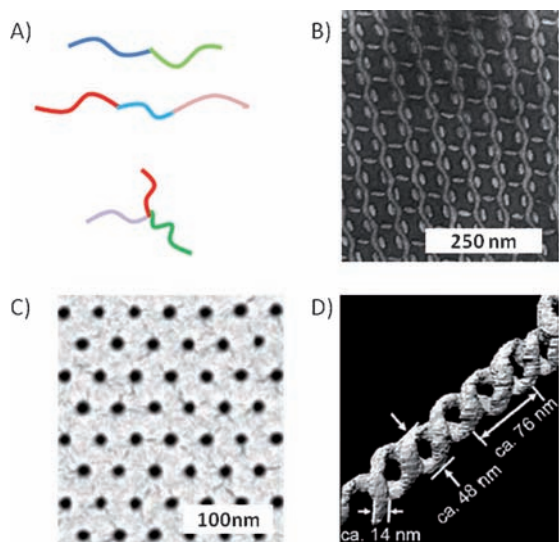


Abbildung 1. A) AB-Diblockcopolymer, ABC-Triblockterpolymer und μ -ABC-Miktoarmsterterpolymer (schematisch). B) TEM-Aufnahme eines „Strickmusters“, einer Festphasenmorphologie eines ABC-Triblockterpolymeren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [2]. C) TEM-Aufnahme eines dünnen Films mit einer dicht gepackten hexagonalen Struktur eines Diblockcopolymeren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [3]. Copyright American Association for the Advancement of Science. D) 3D-Rekonstruktion einer durch Selbstaggregation eines ABC-Triblockterpolymeren in Lösung gebildeten Doppelhelix mithilfe von TEM-Tomographie. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [4].

[*] Dr. P. A. Rupar, Prof. Dr. I. Manners
School of Chemistry, University of Bristol, Bristol (Großbritannien)
E-Mail: ian.manners@bristol.ac.uk
Jun.-Prof. Dr. F. H. Schacher
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie und
Jena Center for Soft Matter (JCSM)
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Humboldtstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)

und pharmazeutischen Produkten eingesetzt.^[6] Blockcopolymere wurden ebenso bereits zur Anpassung der Viskosität von Gleitmitteln verwendet.^[7] Alle diese Anwendungen sind wohl bekannt und werden hier nicht behandelt. Wir verweisen den Leser auf die entsprechende Literatur [5a,c,6,8].

Wir beginnen mit einer kurzen Beschreibung der gängigen Synthesemethoden von Blockcopolymeren. Hierbei konzentrieren wir uns hauptsächlich auf kürzlich erzielte Fortschritte, zum Beispiel polymeranaloge Reaktionen oder die Kombination verschiedener Synthesestrategien. Der größte Teil dieses Aufsatzes untersucht jedoch die Anwendung von funktionalen Blockcopolymeren, wobei hier eine Unterteilung nach dem Zustand vorgenommen wurde, in dem sich das Material befindet, also in fester Phase oder in Lösung. Diese beiden Abschnitte werden dann weiter in bestimmte Kategorien unterteilt, je nach Art des betrachteten Anwendungsfeldes. Wir weisen darauf hin, dass dieser Aufsatz in jedem Teilabschnitt lediglich einige ausgewählte Beispiele aufgreift und daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Zuletzt schließen wir mit einer kurzen Zusammenfassung sowie einem Ausblick auf künftige (zu erwartende) Entwicklungen im Bereich der Blockcopolymere.

2. Fortschritte in der Synthese von Blockcopolymeren

Die systematische Herstellung von Blockcopolymeren wurde erst durch die Entwicklung von kontrollierten/lebenden Polymerisationstechniken ermöglicht. Heutzutage können definierte Blockcopolymere mit einer Vielzahl an Methoden hergestellt werden, darunter ionische Polymerisationen (kationische,^[9] anionische,^[10] Gruppentransfer-),^[11] radikalische Techniken (radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP),^[12] reversible Additions-Fragmentierungs-Transferpolymerisation (RAFT),^[13] Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP)),^[14] Kettenwachstumspolykondensation^[15] sowie metallvermittelte Olefin-^[16] und Ringöffnungs-metathesen (ROMP).^[17] Außerdem können Blockcopolymere auch durch supramolekulare Wechselwirkungen, zum Beispiel durch Metall-Ligand-Koordination oder durch Wasserstoffbrücken gebildet werden.^[18] Die wichtigsten

Syntheseansätze zur Herstellung von Blockcopolymeren wurden bereits in einem Übersichtsartikel im Detail besprochen.^[19]

Neuere Entwicklungen im Bereich der Synthese von Blockcopolymeren konzentrieren sich hauptsächlich auf Methoden, die entweder die Herstellung völlig neuartiger Materialien ermöglichen oder aber existierende Techniken substantiell verbessern. Hierzu kann die Skalierbarkeit zählen, aber auch die Umweltverträglichkeit oder die breitere Anwendbarkeit einer Methode. Ein weiterer beobachtbarer Trend ist die Entwicklung von Systemen für eine automatisierte und gleichzeitig optimierte Herstellung von Polymeren und Blockcopolymeren.^[20] Dies gewährt Zugang zu Materialbibliotheken und ermöglicht dadurch die gezielten Suche nach gewünschten Eigenschaften oder spezifischen Wechselwirkungen mit Zielsubstraten. Zunehmendes Interesse gilt auch der Entwicklung photoinitierter Polymerisationen^[21] und kürzlich konnte dieses Konzept für die lebende anionische Polymerisation demonstriert werden.^[22]

Ein weiteres Thema ist die Verbesserung existierender Methoden zur Polymersynthese in Bezug auf Umweltaspekte.^[23] Dies kann z.B. durch deutlich kürzere Reaktionszeiten erreicht werden, wie für RAFT^[24] und kationische Ringöffnungspolymerisation (CROP)^[25] unter Mikrowellenbestrahlung gezeigt wurde. Als Alternative kann aber auch die benötigte Katalysatormenge bei ATRP-Reaktionen (zumeist Kupfer) auf wenige ppm reduziert werden, indem ein geeignetes Additiv zur Regenerierung des Katalysators zugesetzt wird (ARGET-Prozess).^[26] Es ist zudem erwähnenswert, dass sowohl NMP^[27] als auch RAFT^[28] kürzlich zur kontrollierten Polymerisation von Isopren verwendet werden konnten, was die Bandbreite an direkt zugänglichen Blockcopolymeren mit Isopren als einem der Segmente im Vergleich zur anionischen Polymerisation deutlich erweitert. In Bezug auf zuletzt genannte Technik konnte vor kurzem der direkte Übergang von oxoanionischen auf carbanionische Kettenenden durch die Einführung der „Carbanionen-Pumpe“ realisiert werden. Dies erweiterte sowohl die Anwendbarkeit der Polymerisationstechnik als auch die zugänglichen Monomersequenzen.^[29]

Oft können Blockcopolymere mit einer gewünschten Sequenz oder Zusammensetzung nicht direkt mit einer einzel-



Felix H. Schacher wurde 1980 in Lichtenfels (Deutschland) geboren. Nach dem Chemiestudium an der Universität Bayreuth und seiner Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Axel H. E. Müller über funktionelle nanostrukturierte Systeme aus Blockcopolymeren und Terpolymeren (Dissertation 2009) beschäftigte er sich als Postdoktorand mit DAAD-Stipendium in der Arbeitsgruppe von Prof. Ian Manners mit der Synthese und Selbstaggregation von metallorganischen Blockcopolymeren. Seit 2010 hat er eine W1-Juniorprofessur an der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Seine Forschungsinteressen sind Polymersynthese, Selbstaggregation sowie verschiedene Techniken zur Charakterisierung nanostrukturierter Systeme.



Paul A. Rupar wuchs in London (Ontario, Kanada) auf und studierte Chemie an der University of Western Ontario. In seiner Dissertation, die er unter Betreuung von Prof. Kim Baines anfertigte, beschäftigte er sich mit der Synthese neutraler und kationischer Germanium(II)-Komplexe. Im Jahre 2010 wechselte er mit einem Postdoktoranden-Stipendium des NSERC an die Universität Bristol. Zurzeit ist er als Marie-Curie-Stipendiat in der Arbeitsgruppe von Prof. Ian Manners tätig und untersucht die Selbstaggregation von metallhaltigen Blockcopolymeren. Im Herbst 2012 wird Paul eine Assistenzprofessur an der Universität von Alabama antreten. Seine Forschungsinteressen sind die Selbstaggregation von Blockcopolymeren, die Synthese neuartiger konjugierter Polymere sowie die Verwendung von Polymeren als Template für anorganische Materialien.

nen Methode hergestellt werden, was die Kombination verschiedener Techniken oder die Einführung geeigneter funktioneller Gruppen zum Wechsel der Polymerisationsmethode erfordert.^[30] Aktuelle Beispiele kombinieren kationische und anionische Polymerisation^[31] sowie kationische^[32] oder anionische Polymerisation^[33] mit ATRP. Als weitere Alternativen wurden Konzepte zur schrittweisen Kupplung lebender Kettenenden durch selektive difunktionale Reagentien^[34] oder zur Bildung von Hybrid-Blockcopolymeren entwickelt.^[35] Ebenso wurde bereits die Kombination von lebender anionischer Polymerisation und iterativen Verzweigungsreaktionen für den Aufbau von sternförmigen und dendritischen Architekturen verwendet.^[36]

Die polymeranaloge Umsetzung von Blockcopolymeren ist eine weitere Möglichkeit für die nachträgliche Einführung funktioneller Gruppen oder aber für die nachhaltige Stabilisierung ausgewählter Morphologien oder phasenseparierter Nanostrukturen. Letzteres kann durch die kontrollierte Vernetzung einzelner Domänen in Blockcopolymer-Nanostrukturen erreicht werden.^[37] Dies wurde unter anderem schon für ABC-Triblockterpolymere mit einem Polybutadien-Segment im Bulk^[38] sowie für den Kern^[39] oder die Corona/Schale^[40] von diskreten Mizellen in Lösung gezeigt.^[41]

Modulare chemische Transformationen mit kurzen Reaktionszeiten und hohen Umsätzen, so genannte „Klick-Reaktionen“, die wenige bis keine Nebenprodukte aufweisen und unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden können, haben das Feld der polymeranalogen Umsetzungen nachhaltig verändert.^[42] So wurde zum Beispiel die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin^[43] schon weitläufig zum Aufbau verschiedenster makromolekularer Architekturen verwendet.^[44] Die Thiol-En-Reaktion hingegen wurde als eine katalysatorfreie Alternative eingeführt und bereits vielfältig zur modularen Funktionalisierung von Polymermaterialien eingesetzt.^[45] Wurde Thiol-En-Chemie anfangs noch hauptsächlich für das Aufpfropfen niedermolekularer Substanzen auf Polybutadien-Rückgrate verwendet, so konnte dies bereits auf kurze Peptidsequenzen,^[46] zur Oberflächenfunktionalisierung sowie zur Netzbildung ausgedehnt werden.^[47] Das „Klicken“ von makromolekularen Bausteinen wird jedoch auch zur modularen Synthese von Blockcopolymeren genutzt.^[48]



Ian Manners wurde 1961 in London (England) geboren und promovierte an der Universität Bristol. Nach Postdoktoraten in Deutschland und den USA wurde er 1990 als Assistenzprofessor an die Universität Toronto berufen, wo er 1995 zum Professor aufstieg und 2001 einen Lehrstuhl erhielt. 2006 nahm er einen Ruf an seine Alma Mater als Professor für Anorganische, Makromolekulare und Materialchemie an. Unter seinen zahlreichen Auszeichnungen sind ein Alfred-P.-Sloan-Stipendium (1994), die Corday-Morgan-Medaille (1997), der Steacie-Preis (2001), eine Marie-Curie-Professur der Europäischen Union (2005) sowie der Humboldt-Forschungspreis (2011). Er ist Mitglied der Akademien der Wissenschaften von Kanada (FRSC, 2001) und England (FRS, 2011).

Fortschritte hinsichtlich der Synthese von Polymeren betreffen gleichermaßen das Gebiet „weicher“ anorganischer Materialien. Der Einbau anorganischer Elemente in Polymere kann zu äußerst nützlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie zu Funktionalitäten führen, die die rein organischen Polymere komplettieren.^[49] Polymere, die Hauptgruppenelemente oder Metalle enthalten, sind schwierig mit kontrollierten Polymerisationsmethoden herzustellen. Jedoch wurde die Synthese definierter anorganischer Polymere und Blockcopolymere durch Fortschritte bezüglich der Monomersynthese oder der Polymerisationstechnik ermöglicht.^[49c] Blockcopolymere, die einen anorganischen Block enthalten, wurden mittlerweile bereits durch lebende anionische Ringöffnungspolymerisation,^[50] durch photokontrollierte Ringöffnungspolymerisation,^[22] ROMP,^[51] anionische Olefin-ähnliche Kettenwachstumsreaktionen,^[52] kontrollierte radikalische Methoden^[53] oder durch kationische Polymerisation^[54] hergestellt. Zudem können anorganische Komponenten durch die Koordination an Polymerseitenketten^[55] oder polymeranaloge Reaktionen mit entsprechenden funktionellen Gruppen in der Seitenkette^[56] eingeführt werden. Weiterhin konnten bereits verschiedene Polymersegmente durch Metallzentren als supramolekulare Bindeglieder zusammengeführt werden.^[18b]

3. Anwendungen von Blockcopolymeren im Bulk und in dünnen Filmen

Im Bulk bilden Blockcopolymere durch Mikrophasenseparation definierte Nanostrukturen mit vorhersagbarer Domänengröße.^[57] Die letztendliche Morphologie hängt hierbei von zahlreichen Faktoren ab, beispielsweise von der Architektur des Materials (z. B. Diblock, Triblock, Mikroarmstern usw.), dem Polymerisationsgrad jedes einzelnen Segments, den Wechselwirkungen zwischen den Blöcken sowie den Wechselwirkungen der Segmente mit der Umgebung und der Verarbeitung der Probe. Im einfachsten Fall, für ein AB-Diblockcopolymer, werden gemeinhin kugelförmige, zylindrische und lamellare Strukturen sowie Gyroidstrukturen als thermodynamische stabile Morphologien gebildet. Werden allerdings Multiblock- oder verzweigte Architekturen betrachtet, so kann eine Vielzahl an komplexen Strukturen erwartet werden.^[57a] Die Entwicklung von neuartigen Blockcopolymer-Architekturen zur Realisierung bislang unbekannter Volumenmorphologien stellt immer noch ein aktives Forschungsfeld dar.

Die Materialeigenschaften von Blockcopolymeren werden maßgeblich durch die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Segmente bestimmt. Dies ermöglicht es, bestimmte Charakteristika durch Auswahl der Blöcke und Blocklängen zu beeinflussen.^[5a] Dieser Abschnitt befasst sich mit aktuellen Anwendungsmöglichkeiten für Blockcopolymere in fester Phase. Hierbei stehen sowohl Anwendungen im Fokus, die auf den chemischen Eigenschaften der Materialien beruhen als auch solche, die sich die Bildung nanostrukturierter Domänen durch Mikrophasenseparation zunutze machen.

3.1. Blockcopolymer als Template

Die Strukturierung von Bulk-Materialien auf der Nanometerskala kann zu völlig neuartigen Eigenschaften führen, unter anderem zu unerwarteten elektronischen Effekten oder sehr großen Oberflächen, was die Leistung von Katalysatoren drastisch verbessern kann. Die Vielzahl an funktionellen Gruppen sowie die Bildung von mikrophasenseparierten Strukturen machen Blockcopolymer zu idealen Masken für andere Materialien in „Top-down“-Ansätzen.

Die Verwendung nanostrukturierter Blockcopolymer als Masken wurde bereits auf verschiedene Weise getestet. Eine Strategie ist die Verwendung von AB-Diblockcopolymeren mit einem Segment, das auf kontrollierte Weise abgebaut werden kann, zum Beispiel Polylactid (PLA). PLA kann unter basischen Bedingungen entfernt werden, wodurch poröse Substrate entstehen, die je nach den Eigenschaften der zurückbleibenden Matrix als Masken verwendet werden können. Dieser Ansatz wurde zum Beispiel zur Herstellung von Hybridsolarzellen aus Poly(4-fluorstyrol)-*block*-poly(D,L-lactid)-Diblockcopolymeren (PFLS-*b*-PLA) verwendet, die im Bulk eine Gyroidstruktur bilden (Abbildung 2 A).^[58] Zusätzlich wurden hier die Auswirkungen verschiedener Substrate sowie die Auswirkungen eines äußeren elektrischen Feldes während der Probenpräparation untersucht.^[59] Durch die Substitution des PFLS-Blocks mit einem Polystyrol-Block, in dessen Seitenkette eine redoxaktive Triphenylamin-Gruppe vorhanden war, konnten mesoporöse Lochleitermasken erstellt werden.^[60] In einer vergleichbaren Arbeit gelangten Ho et al. zu anorganischen Gyroiden mit einem sehr niedrigen Brechungsindex. Hier wurde der PLA-Block aus PS-*b*-PLLA-Strukturen durch Hydrolyse entfernt und die entstehenden Poren mit SiO₂ aufgefüllt (Abbildung 2 A,D).^[61]

Die Coassemblierung von Blockcopolymeren und verschiedenen Additiven wurde von Ikkala et al. untersucht.

Hierbei wurde die Komplexbildung des polaren P4VP-Blocks in Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin)-Diblockcopolymeren (PS-*b*-P4VP) mit polaren Substanzen wie 4-Dodecanphenol genutzt. Durch die Einlagerung der Additive konnte der Volumenbruch des P4VP-Blocks und damit die Volumenmorphologie des AB-Systems exakt eingestellt und definierte Strukturen mit kugelförmiger oder zylindrischer Morphologie erhalten werden.^[62,63] Diese konnten danach als Gerüste zur Gasphasenabscheidung von Al₂O₃ genutzt werden, und eine nachgeschaltete Pyrolyse zur Entfernung des Blockcopolymer ermöglichte die Bildung von hohlen anorganischen Partikeln mit kugelförmiger oder zylindrischer Geometrie (Abbildung 2 C).^[62] Ein ähnlicher Ansatz wurde für die Coassemblierung von PS-*b*-P4VP mit einem Phenolharz beschrieben. Durch ein nachträgliches Vernetzen der Phenolmatrix und das Herauslösen des Blockcopolymer konnte eine poröse Struktur hergestellt werden, deren Porenwände mit Hydroxygruppen funktionalisiert waren.^[64]

Konjugierte Polymere sind faszinierende Materialien mit einer Vielzahl an möglichen Anwendungen in den Bereichen organische Elektronik, Solarzellen oder Biosensoren.^[65] Ein Problem, das jedoch mit vielen dieser Materialien in Verbindung gebracht wird, ist das Auftreten kristalliner Strukturen und, damit einhergehend, ihre Brüchigkeit. Durch die Verwendung von Blockcopolymeren als Masken konnten Matyjaszewski et al. flexible und leitfähige Filme aus Polyanilin herstellen.^[66] Hierzu wurden zuerst Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure)-*block*-polymethylacrylat-Diblockcopolymer (PAMPSA-*b*-PMA) durch RAFT hergestellt. Der PAMPSA-Block diente gleichzeitig zum Ansäuern und als Gerüst für die Modifikation von Polyanilin. Es konnten bis zu 30 % Polyanilin in die Filme eingelagert werden, wodurch eine Leitfähigkeit von 30 S cm⁻¹ erreicht wurde. Zudem konnte gezeigt werden, dass selbst die PAMPSA-*b*-PMA-Filme mit Polyanilin immer noch flexibel waren.

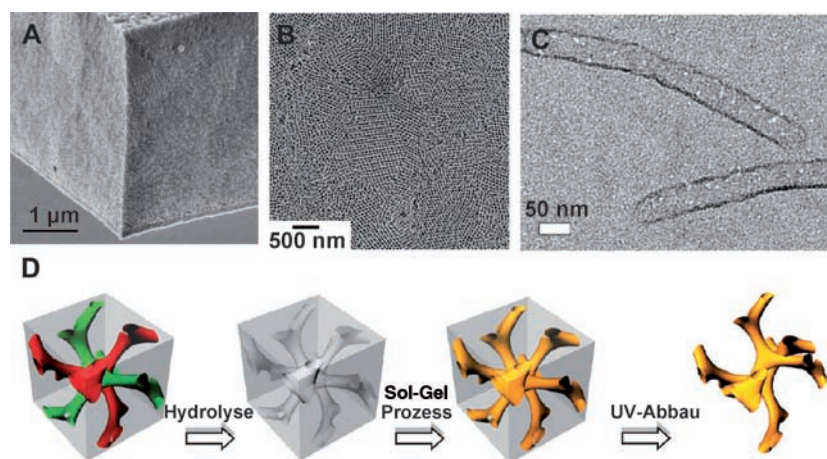


Abbildung 2. A) FE-REM-Aufnahme von nanoporösem SiO₂ nach dem Entfernen der PS-Matrix. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [61]. Copyright 2010 American Chemical Society. B) REM-Aufnahme von nanoporösem TiO₂, hergestellt mit PFLS-*b*-PLA-Template. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [58]. Copyright 2010 American Chemical Society. C) TEM-Mikrograph von hohlen Al₂O₃-Röhren, die durch die Abscheidung (ALD) von Metall auf PS-*b*-P4VP-Nanostrukturen hergestellt wurden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [62]. D) Synthese von nanoporösem SiO₂ mit einer Gyroidstruktur aus einer Blockcopolymer-Maske. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [61].

3.2. Membranen aus Blockcopolymeren

Membranen fungieren als selektive Barrieren zwischen zumindest zwei verschiedenen Kompartimenten und dienen der Regulation des Transports von Gasen, Flüssigkeiten oder Stoffen zwischen diesen. Sie lassen sich anhand der Porengröße in nichtporöse, mikroporöse (0–2 nm), mesoporöse (2–50 nm) und makroporöse (50–500 nm) Strukturen einteilen. Es gibt eine große Bandbreite an Membrantechnologien, bei denen Polymere oder Blockcopolymer eingesetzt werden. Heutige Schlüsselanwendungen für polymerbasierte Membranen sind Umkehrosmose, Dialyse oder größenselektive Stofftrennung.^[67]

Polymere sind bereits bei weitem die wichtigsten Membranmaterialien. Dies erklärt sich durch die Vielseitigkeit an funktionellen Gruppen sowie durch die Tatsache,

dass sich Polymere gut verarbeiten lassen. Eine weit verbreitete Technologie in der Membranherstellung wird nicht-lösungsmittelinduzierte Phasenseparation (NIPS) genannt und wurde vor kurzem das erste Mal auch für Blockcopolymer angewendet.^[68] Generell wird bei diesem schnellen und einfachen Prozess eine relativ konzentrierte Polymerlösung auf ein Substrat aufgebracht (z. B. durch Rakeln), und dieser Film wird danach in ein Fällbad eingetaucht, wo es zur Phasenseparation kommt. Werden nun Blockcopolymer verwendet, so kann es allerdings schon während des Aufbringens des Films durch ein Verdampfen des Lösungsmittels zur Mikrophasenseparation innerhalb der obersten Schicht des hergestellten Films („Protomembran“) kommen. Eine der wichtigsten Eigenschaften von Membranen, die durch NIPS hergestellt wurden, ist ihr asymmetrischer Querschnitt: Die Oberfläche bildet eine nanoporöse Trennschicht, die wiederum von einer grob-porösen Volumenstruktur gestützt wird. Diese Technik wurde bereits zur Herstellung von Membranen aus PS-*b*-P4VP (Abbildung 3 A)^[68] und Polystyrol-*block*-poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat) (PS-*b*-PDMAEMA, Abbildung 3 B)^[69] genutzt. In letzterem Fall konnte gezeigt

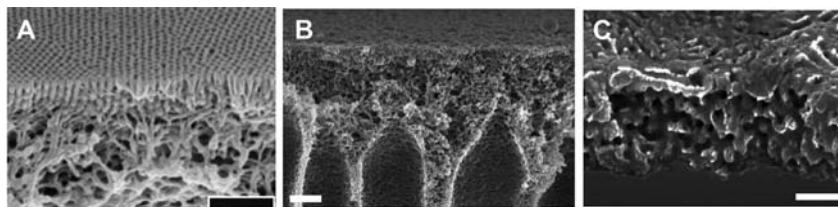


Abbildung 3. Asymmetrische Membran durch Anwendung des NIPS-Prozesses auf A) PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [68], Copyright 2007 Macmillan Publishers Ltd.) und B) PS-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [69a]). Maßstabsbalken: 500 nm. C) Gold-Replik eines mikrophasenseparierten dünnen PS-*b*-P2VP-Films. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [71]. Maßstabsbalken: 200 nm.

werden, dass die Membranen auf Änderungen von pH-Wert und Temperatur reagieren. Durch den schaltbaren PDMAEMA-Block, der die Porenwände bedeckt, konnten auf diese Weise sowohl der Wasserdurchfluss als auch die letztendliche Porengröße durch ein Quellen/Kollabieren der PDMAEMA-Ketten eingestellt werden.^[69a] Im Fall von PS-*b*-P4VP konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Metallionen die Kontrolle während der Porenbildung verbessert.^[70] Während für beide Fälle (PS-*b*-P4VP und PS-*b*-PDMAEMA) bereits wichtige Trends und verschiedene Faktoren aufgezeigt wurden, wie die Membranmorphologie (unsymmetrisch/symmetrisch) oder die Permeabilität, sind die Systeme noch längst nicht vollständig verstanden. Die Kombination aus einem AB-Diblockcopolymer und zumeist zwei verschiedenen Lösungsmitteln beim Aufbringen des Films führt zu sehr komplexen Phasendiagrammen.

In früheren Arbeiten zu Blockcopolymer-Membranen im Bulk wurden dicke (μm bis mm) Filme aus nichtselektiven Lösungsmitteln aufgebracht. Im Fall von Poly{4-[bis(trimethylsilyl)methyl]styrol}-*block*-poly(trimethylsilylhydroxyethylmethacrylat) (PBSMS-*b*-PTMSHEMA) führte das Ein-

legen der Filme in verdünnter Säure zu einer Abspaltung der TMS-Schutzgruppen des PTMSHEMA-Blocks und damit zu steifen und porösen Membranen mit einer siliciumhaltigen Matrix und hydroxyfunktionalisierten Porenwänden.^[72] Eine ähnliche Strategie wurde für das Quellen und die Orientierung von Polystyrolsulfonsäure-*block*-polymethylbutylen (PSS-*b*-PMB) in einer Atmosphäre mit hoher Luftfeuchtigkeit verfolgt.^[73] Wang und Steinhart erweiterten dieses Konzept auf die durch Quellen im Lösungsmitteldampf induzierte morphologische Rekonstruktion dünner PS-*b*-P2VP-Filme. Nach der Komplexierung des P2VP-Blocks mit Gold konnten nanoporöse Edelmetallrepliken der phasenseparierten dünnen Filme hergestellt werden.^[71]

Auch im Fall von Brennstoffzellen wird die Anwendung von Blockcopolymer-Membranen erprobt. So konnten Part et al. kürzlich zeigen, dass die Verwendung von Blockcopolymeren für Membranen in Protonenaustausch-Brennstoffzellen im Vergleich zu Homopolymeren zu einer deutlich gesteigerten Leitfähigkeit führt.^[74] Durch die Einlagerung von ionischen Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis in PSS-*b*-PMB-Festphasenstrukturen konnten Leitfähigkeiten bis 0.045 Scm^{-1} und eine thermische Stabilität bis 180°C realisiert werden. Die Autoren konnten ferner zeigen, dass die Leitfähigkeit von der Zusammensetzung des Blockcopolymer, dem Anteil an ionischer Flüssigkeit, dem Gegenion sowie der Temperatur beeinflusst wird.

3.3. Kompositmaterialien im Bulk

Die Verwendung von mikrophasenseparierten Blockcopolymeren als dirigierende Schablonen für Metallsalze oder Nanopartikel ist eine bequeme Herstellungsmethode für Hybridmaterialien im Bulk. Auf diese Weise können die Löslichkeit, die leichte Verarbeitbarkeit sowie die mechanischen Eigenschaften von Polymermaterialien mit den magnetischen, katalytischen oder elektronischen Eigenschaften der entsprechenden Metalle kombiniert werden.^[75] Der Unterschied zu den zuvor beschriebenen Templatansätzen (siehe Abschnitt 3.1) liegt darin, dass hier die Selbstaggregation des Blockcopolymer im Beisein der anorganischen Komponente stattfindet. In vielen Fällen wird dann das organische Material (Blockcopolymer) nach der Strukturbildung aus einem geeigneten Lösungsmittel durch Kalzinierung entfernt, was zu mesoporösen Materialien führt. Dies wurde bereits für Alumosilicate,^[76] Silicate,^[77] Silazan-basierte Polymere^[78] sowie für Platin-Nanopartikel gezeigt.^[79] In allen Fällen ist eine Selektivität der Metallkomponente für eine der Blockcopolymer-Domänen ausschlaggebend. Falls nötig, kann dies durch die Bedingungen während der Probenpräparation^[80] oder das Anbringen dirigierender Liganden an die entsprechenden Metallnanopartikel verstärkt werden.^[81]

3.4. Photonische Materialien

Photonische Kristalle sind dielektrische Materialien, die aus periodisch angeordneten Domänen mit hohen und niedrigen Brechungsindizes aufgebaut sind.^[82] Weil sie bestimmte Wellenlängen des Lichts durchlassen, absorbieren oder streuen, sind solche Strukturen für eine Vielzahl an potenziellen Anwendungen interessant, darunter optoelektronische Materialien, Laser, photonische Pigmente, Bildschirme sowie reflektierende Beschichtungen.^[82] Die Leistungsfähigkeit eines photonischen Kristalls wird hierbei von der Domänengröße, dem Brechungsindex-Unterschied sowie der Morphologie beeinflusst.

Die Fähigkeit, nanostrukturierte Systeme mit periodischer Geometrie in fester Phase zu bilden, macht es zu einer logischen Konsequenz, Blockcopolymere für die Herstellung von photonischen Kristallen zu nutzen.^[83] Allerdings werden sehr hohe Molekulargewichte (ca. 10^6 g mol^{-1}) benötigt, um die erforderlichen Domänengrößen von idealerweise mehreren hundert nm zu erreichen.^[84] Die Synthese definierter Blockcopolymere mit hohen Molekulargewichten ist nicht einfach, und die Selbstaggregation solcher Materialien ist in der Regel recht langsam. Dies kann jedoch umgangen werden, zum Beispiel kann das notwendige Molekulargewicht durch die Verwendung von Mischungen aus Blockcopolymeren und entsprechenden Homopolymeren reduziert werden.^[85]

So zeigten Thomas et al., dass amphiphile Blockcopolymere, die aus einem neutralen und einem geladenen Block (Polyelektrolyt) bestehen und eine lamellare Struktur bilden, zur Herstellung von gelartigen photonischen Kristallen verwendet werden können.^[86] Hierzu wurden Filme eines PS-*b*-P2VP-Blockcopolymers auf eine Glasplatte aufgebracht und danach einer Mischung aus Bromethan und Dibromethan ausgesetzt. Dies führte zu einer Quaternisierung und gleichzeitig zu einer teilweisen Vernetzung der P2VP-Domänen (Abbildung 4). Dabei konnte der Vernetzungsgrad durch das Verhältnis von Bromethan zu Dibromethan eingestellt werden. Die so erzeugten PS-*b*-P2VPq-Filme (P2VPq ist

quaternisiertes P2VP) konnten danach durch Luftfeuchtigkeit reversibel gequollen oder geschrumpft werden, was je nach Umgebungsbedingungen zu lamellaren Domänengrößen von 100–640 nm führte. Obwohl die Molekulargewichte hier für beide Blöcke ungefähr 190 kg mol^{-1} waren, konnten durch das Quellen der P2VP-Kompartimente Periodizitäten erreicht werden, die sonst nur durch ungleich höhere Molekulargewichte zugänglich sind. Die Unterschiede im Brechungsindex zwischen PS und P2VP waren in diesem Fall nicht ausreichend, um einen sichtbaren Unterschied hervorzurufen. Wurden die Filme jedoch in Wasser getaucht, so führte das Quellen der P2VP-Domänen sofort zu einer Färbung des Materials. Zudem konnte der letztendliche Quellungsgrad der Filme durch den Grad der Vernetzung kontrolliert werden. Die gequollenen Filme sprachen außerdem auf Änderungen des osmotischen Drucks an (Abbildung 4). In einer Lösung mit hohem NH_4Cl -Gehalt kollabierten die Gele, was zu einer Blauverschiebung der photonischen Bandlücke führte. Mithilfe ähnlicher PS-*b*-P2VP-Blockcopolymere konnten mittlerweile photonische Kristalle hergestellt werden, die auf äußere elektrische Felder,^[87] elektrochemische Signale^[88] oder auf Änderungen des pH-Wertes ansprechen.^[89]

Der Großteil an Blockcopolymeren wird durch möglichst kontrollierte Polymerisationsmethoden hergestellt und weist daher eng verteilte Molmassen (d. h. niedrige Polydispersitäten) auf. Es wurde jedoch kürzlich gezeigt, dass Blockcopolymere mit relativ hohen PDIs von ca. 2.0 durch Mikrophasenseparation Nanostrukturen mit weitaus größeren Domänen bilden als definierte Analoga mit ähnlicher Molmasse.^[16] So konnten Forscher der Firma Dow zeigen, dass olefinische Blockcopolymere wie ULDPE-*b*-LLDPE, ein Copolymer aus „Ultralow-Density“-Polyethylen und „Linear-Low-Density“-Polyethylen,^[90] mit einem PDI von ca. 2 und Molekulargewichten von 30–70 kg mol^{-1} Domänengrößen zwischen 120–200 nm bilden. Durch die großen Abstände zwischen den Kompartimenten konnten diese Materialien als photonische Kristalle zur Streuung von UV-Licht eingesetzt werden. Der hohe Unterschied im Brechungsindex zwischen ULDPE und

LLDPE ist durch die Kristallisation des LLDPE-Blocks bedingt. Dies führte auch dazu, dass die photonischen Kristalle aus ULDPE-*b*-LLDPE-Blockcopolymeren eine temperaturabhängige Lichtabsorption zeigten; bei hohen Temperaturen (ca. 100°C) verlieren die Strukturen ihre Farbe durch das Schmelzen der LLDPE-Kristallite. Beim Abkühlen hingegen führt die Kristallisation des LLDPE-Blocks umgehend zur Rückkehr der photonischen Eigenschaften.

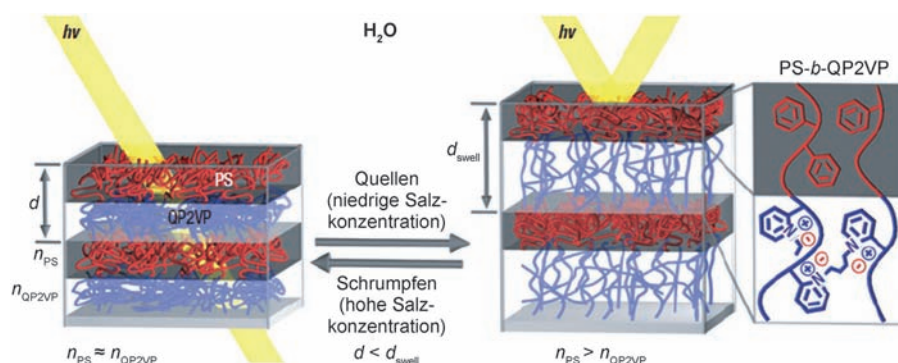


Abbildung 4. Durch Selbstaggregation eines PS-*b*-P2VP-Diblockcopolymers erhaltenes lamellares Gel.^[86] In einer Lösung mit hohem Salzgehalt kollabiert das Gel, der Domänenabstand wird verringert und gleichzeitig die Frequenz des reflektierten Lichts. Bei niedrigeren Salzkonzentrationen schwillt das Gel an, der Abstand vergrößert sich, und die Wellenlänge des reflektierten Lichts wird rotverschoben. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [86], Copyright 2007 Macmillan Publishers Ltd.

3.5. Solarzellen und Lichtemission

Es wird intensiv an Solarzellen geforscht, die auf organischen pho-

tovoltaischen Materialien basieren. Diese gelten als eine kostengünstige und effektive Alternative zu bestehenden anorganischen Festkörpertechnologien.^[91]

Organische Photovoltaik beruht auf einem Exziton-basierten Mechanismus.^[92] In einer vereinfachten Beschreibung führt die Absorption eines Photons zur Bildung eines Exzitons, einem Elektron-Loch-Paar. Das Exziton diffundiert dann zu einer Donor-Akzeptor-Grenzfläche und wird dort in die freien Ladungsträger aufgetrennt. Elektron und Loch, jetzt unabhängig voneinander, können nun zur jeweiligen Elektrode wandern und dort zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden.^[92]

Im Fall organischer Photovoltaik ist die Distanz, die ein Exziton zurücklegen kann, durch seine kurze Lebensdauer auf eine mittlere Strecke von ca. 10 nm begrenzt, daher können nur Exzitone genutzt werden, die sehr nahe an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche gebildet werden. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen und die Größe dieser Grenzfläche zu erhöhen, wurden „Bulk-Heterojunction“-Solarzellen (BHJ) entwickelt, die typischerweise aus einem elektronenreichen konjugierten Polymer (Donor) und einem elektronenarmen C₆₀-Derivat (Akzeptor) bestehen. Für die Herstellung einer BHJ-Solarzelle bilden solche Donor-Akzeptor-Paare dann idealerweise einander durchdringende nanoskopische Domänen. Die Optimierung solcher Strukturen hat schon zu Wirkungsgraden von über 7 % geführt,^[93] doch es ist weiterhin problematisch, die Domänengröße der Donor-Akzeptor-Paare zu kontrollieren und auf größeren Längenskalen aufrecht zu erhalten.

Die Fähigkeit von Blockcopolymeren, thermodynamisch stabile Nanostrukturen zu bilden, macht diese zu idealen Kandidaten für die Herstellung von BHJ-Solarzellen.^[94] Ein oftmals verwendeter Ansatz ist hier, sowohl Donor- als auch Akzeptoreinheiten kovalent an das Rückgrat eines Blockcopolymers anzubinden.^[94c] Beispielsweise wurden PvTPA-*b*-PPerAcr-Blockcopolymer (vTPA = Vinyltriphenylamin, PerAcr = Acrylat mit einer Perylendiimid-Seitenkette) hergestellt, bei denen eine Vinyltriphenylamin-Gruppe als Donor und eine Perylendiimid-Seitenkette als Akzeptor fungieren (Abbildung 5A).^[95] In dieser Studie wurde der

Wirkungsgrad einer BHJ-Solarzelle, die aus dem Blockcopolymer hergestellt wurde, mit einer entsprechenden Struktur verglichen, die aus den jeweiligen Homopolymeren aufgebaut war. Es wurde lediglich ein Wirkungsgrad von 0.07 % gefunden, doch dieser Wert war um das Zehnfache höher als entsprechenden Werte für Zellen aus PvTPA/PPerAcr-Homopolymeren. Dieser Unterschied konnte direkt auf die kontrollierte Mikrophasenseparation des Blockcopolymers zurückgeführt und durch einen Vergleich der Querschnitte beider Strukturen mithilfe von Elektronenmikroskopie gezeigt werden. Während das Blockcopolymer nanoskopische Domänen mit einer exzellenten Durchdringung aufwies, waren für die Mischung beider Homopolymere deutlich größere Kompartimente zu erkennen. In diesem Zusammenhang wurden ebenfalls Blockcopolymer mit einem konjugierten und einem C₆₀-basierten Segment hergestellt.^[96]

In einem anderen Fall wurden organische BHJ-Solarzellen aus P3HT-*b*-P4VP-Diblockcopolymeren hergestellt, wobei hier das Blockcopolymer mehreren Zwecken diente.^[97] P3HT fungierte als Lochleiter, während P4VP als Phasenvermittler für PCBM ([6,6]-Phenyl-C₆₁-Buttersäuremethylester, Abbildung 5B) eingesetzt wurde. Durch die Fähigkeit von Polyvinylpyridinen, elektronenarme Substanzen koordinativ zu binden, konnten bis zu 36 Vol.-% an PCBM eingelagert werden. Trotzdem wurde die Morphologie der Nanostrukturen noch durch den P3HT-Block dominiert. Für dieses System wurde bereits in ersten Versuchen ein Wirkungsgrad von 1.2 % erzielt, was den Schluss nahelegt, dass weitaus höhere Werte möglich sein könnten. Zudem zeigten die Anordnungen eine gute thermische Stabilität und hohe interne Quantenausbeuten, auch bei höheren Betriebstemperaturen.

Solarzellen mit einer relativ hohen Effizienz konnten durch den Einsatz von Blockcopolymer-basierten Nanodrähten hergestellt werden.^[98] Die Nanodrähte wurden durch die Selbstaggregation von komplett konjugierten Poly(3-butylthiophen)-*block*-poly(3-octylthiophen)-Diblockcopolymeren (P3BT-*b*-P3OT) in Lösung gebildet. (Die Selbstaggregation von Blockcopolymeren in Lösung wird zu Anfang von Abschnitt 4 ausführlicher behandelt.) Das Länge/Dicke-Verhältnis der Nanodrähte wurde durch das Verhältnis der

beiden Blöcke (P3BT, P3OT) zueinander beeinflusst, was eine gewisse Kontrolle über die Größe der Strukturen ermöglichte. Diese Nanodrähte wurden dann mit PC₇₁BM kombiniert, und die daraus erhaltenen BHJ-Solarzellen wiesen Wirkungsgrade bis 3.4 % auf, wobei die besten Ergebnisse für sehr lange Nanodrähte erzielt wurden. Die verbesserte Effizienz wurde auf eine Art Netzwerkbildung der längeren Nanodrähte zurückgeführt und eine dadurch gesteigerte Dissoziation der Exzitonen.^[98]

Blockcopolymer können aber auch gleichzeitig als Donor und als Maske in organischen Solarzellen dienen, wie bereits für P3HT-*b*-PLLA gezeigt wurde. Genauer gesagt stellte der P3HT-Block das Donormaterial, während das zweite

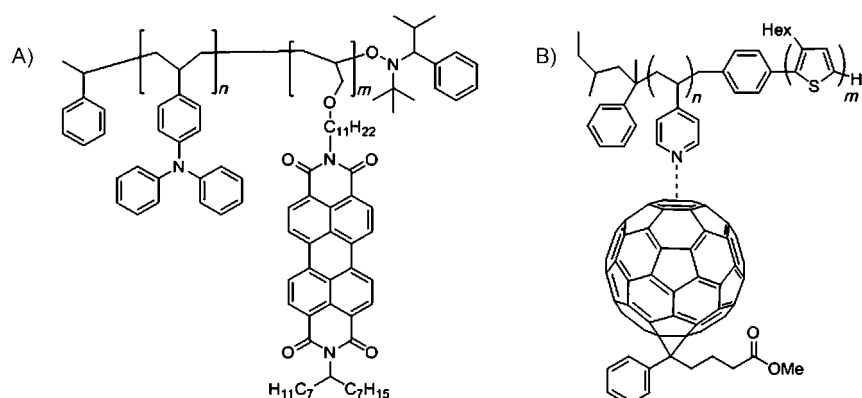


Abbildung 5. A) Strukturformeln eines PvTPA-*b*-PPerAcr-Diblockcopolymers (vTPA = Vinyltriphenylamin, PerAcr = Acrylat mit einem Perylendiimid in der Seitenkette).^[95a] B) Strukturformel eines P3HT-*b*-P4VP-Diblockcopolymers sowie die Wechselwirkungen zwischen P4VP und PCBM.^[97]

Segment, PLLA, im Nachhinein entfernt wurde. Die entstehenden Poren konnten durch ein wasserlösliches, mit Hydroxygruppen versehenes C_{60} -Derivat infiltriert werden.^[99] Auch in weiteren Beispielen sind Blockcopolymere bereits als Phasenvermittler^[100] oder als Masken^[58,101] eingesetzt worden.

Organische Leuchtdioden (OLEDs) funktionieren nach dem umgekehrten Prinzip organischer Solarzellen.^[94a,b,102] Hier werden Löcher und Elektronen von gegenüberliegenden Elektroden eingespeist, und bei der Rekombination entstehen Exzitonen innerhalb des Halbleitermaterials. Der Übergang der Exzitonen in den Grundzustand unter Fluoreszenz oder Phosphoreszenz sorgt dann für die gewünschte Elektrolumineszenz.

Durch die Arbeiten von Segalman et al. zeigte sich, dass die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren die Elektrolumineszenz eines Materials verstärken kann.^[103] Aus einem Polyphenylvinyl-*block*-polyvinylloxadiazol-Diblockcopolymer (PPV-*b*-POX), das im Bulk eine lamellenförmige Struktur mit einer Periodizität von ca. 15 nm bildet, wurde durch einfaches Aufschleudern aus Chloroform eine OLED gefertigt. Die Autoren konnten zeigen, dass die Effizienz der Blockcopolymer-OLED deutlich über derjenigen einer OLED mit den entsprechenden vermischten Homopolymeren PPV/POX liegt. Die höhere Effizienz bei der Elektrolumineszenz wurde durch die große Grenzfläche zwischen Elektronen- und Lochleitermaterial und die dadurch verbesserte Rekombination erklärt.^[103]

Fréchet et al. haben phosphoreszierende Iridium-haltige Blockcopolymere entwickelt, die eine weiße Elektrolumineszenz zeigen.^[104] Dazu wurden zwei Iridium-haltige Monomere auf Styrolbasis – eines mit blauer und eines mit roter Elektrolumineszenz – in Diblockcopolymere eingebaut. Den ersten Block bildete ein statistisches Copolymer aus einem Triarylamin (TPA) sowie dem Iridium-haltigen Monomer, das blaue Elektrolumineszenz aufwies. Der zweite Block setzte sich aus Oxadiazol sowie dem rot emittierenden Pendant zusammen, ebenfalls in Form eines statistischen Copolymers. Die Mikrophasenseparation der beiden Segmente führte zu einer Isolation der jeweiligen Emitter, und dadurch zu einem geringeren Energieaustausch zwischen den beteiligten Iridium-Zentren. Insgesamt resultierte dies in einer wesentlich höheren Leistung der kompletten Struktur.^[104]

Blockcopolymere wurden jedoch nicht nur als die Hauptkomponente in OLEDs eingesetzt sondern wurden auch schon zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit konjugierter Copolymere^[105] oder als Masken^[106] hierfür verwendet.

3.6. Blockcopolymere als Phasenvermittler

Das Mischen verschiedener Polymere kann zu Materialien mit deutlich verbesserten oder gar vollständig neuen Eigenschaften führen. Das Problem bei der Herstellung von Polymer-Blends ist jedoch, dass die meisten Polymere miteinander nicht mischbar sind, was zur Makrophasenseparation führt. Daher werden Phasenvermittler eingesetzt, die in der Lage sind, die gebildeten Polymer-Blends zu stabilisieren und dies wurde auch schon durch verschiedene Methoden

erreicht.^[107] Blockcopolymere hingegen sind hervorragende Kandidaten für neuartige Phasenvermittler, da sie als makromolekulare Tenside zur Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen einzelnen Polymerphasen eingesetzt werden können.^[5a,108]

Es gibt zwei generelle Ansätze, um Blockcopolymere in Polymer-Blends zu integrieren. Eine Möglichkeit ist die so genannte Reaktiv-Vermischung, bei der die einzelnen Segmente des zukünftigen Blockcopolymers getrennt zugegeben werden und dann in situ das gewünschte Material durch eine Kupplungsreaktion bilden.^[109] Diese Methode wurde zum Beispiel für Polymer-Blends aus Nylon-6 und PP oder PS, die jeweils mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert waren, genutzt. Die Anhydride sind in der Lage, kovalente Amidbindungen mit den Amingruppen von Nylon-6 zu knüpfen.^[110] Die Reaktiv-Vermischung ist nicht auf Blockcopolymere beschränkt: Es können ebenfalls Telechele eingesetzt werden, also difunktionelle Polymersegmente. Dies führt dann zur Bildung von Multiblock-Phasenvermittlern.^[111]

Bei der zweiten Methode wird das Blockcopolymer zuerst hergestellt und danach den gewünschten Polymeren beigegeben. So wurden zum Beispiel PI-*b*-PLLA-Diblockcopolymere als Phasenvermittler für Mischungen von Polylactid und Sojaöl verwendet, um nachhaltige und erneuerbare Polymermaterialien zu erzeugen.^[112] Hierbei konnte der Einsatz der Blockcopolymere den Gehalt an Sojaöl über 6 Gew.-% hinaus steigern, was die Obergrenze darstellte, sofern kein Phasenvermittler eingesetzt wurde. Die zielgerichtete Synthese des Phasenvermittlers war hierbei der Schlüssel zu einer Kontrolle der Morphologie der Mischungen. Geringe Gewichtsanteile von PLLA führten zwar zu einem höheren Gehalt an Sojaöl, jedoch kam es unterhalb eines kritischen Schwellenwertes zur kompletten Entmischung. Unter optimierten Bedingungen konnten bis zu 20 Gew.-% an Sojaöl in der PLLA-Matrix emulgiert werden.

In einem alternativen Ansatz konnten Müller et al. zeigen, dass sich kernvernetzte Janus-Partikel auf Blockcopolymer-Basis als Phasenvermittler für PS-PMMA-Blends eignen (Abbildung 6).^[113] Die Janus-Partikel bestanden aus

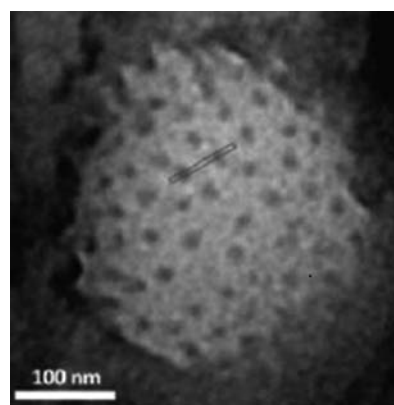


Abbildung 6. TEM-Aufnahme von Januspartikeln an der PS-PMMA-Grenzfläche eines entsprechenden Polymer-Blends. Die dunklen Punkte innerhalb der hellen PMMA-Domäne stellen die vernetzten Kerne der Janus-Partikel dar, und der Kontrast wird durch den Einbau von S_2Cl_2 während der Kaltvulkanisierung erzeugt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [113]. Copyright 2008 American Chemical Society.

PS-*b*-PB-*b*-PMMA-Triblockterpolymeren mit einem durch Kaltvulkanisierung mit S_2Cl_2 vernetzten mittleren PB-Block. Es wurden die Auswirkungen der beigefügten Menge solcher Janus-Partikel auf die Größe der PMMA-Domänen für eine Vielzahl an PS-PMMA-Mischungen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass solche Partikel eine drastische Verkleinerung der PMMA-Domäne bewirken, sogar deutlich stärker als im Fall linearer PS-*b*-PB-*b*-PMMA-Triblockterpolymere. In den entsprechenden TEM-Aufnahmen aus Dünnschnitten waren die Janus-Partikel nahezu ausschließlich an der PS-PMMA-Grenzfläche zu finden. Einige wenige der Strukturen befanden sich in der Matrix, was eine deutliche Verbesserung gegenüber herkömmlichen Phasenvermittlern darstellte. Die Autoren schlossen daraus, dass solche Janus-Strukturen, bedingt durch ihre hohe Grenzflächenaktivität, äußerst vielversprechende Kandidaten für derartige Anwendungen in naher Zukunft sind.

3.7. Blockcopolymere als Keramikvorstufen

Fortgeschrittene Synthesemethoden ermöglichen die Herstellung einer Vielzahl an Polymeren, die anorganische Elemente enthalten.^[49a,b,114] Solche Materialien, insbesondere siliciumhaltige Polymere, können als Keramikvorstufen eingesetzt werden.^[115] Einer der offensichtlichsten Vorteile hierbei ist, dass sich Polymere leicht verarbeiten und in bestimmte Formen und/oder Muster bringen lassen. Die nachgeschaltete Pyrolyse verläuft dann oft unter Erhaltung der jeweiligen Form. Besteht solch ein Material nun aus einem Blockcopolymer, lässt sich die endgültige Struktur der Keramik und damit des Produktes noch weitaus stärker beeinflussen. So können auf diese Weise hochporöse Keramiken mit einer großen inneren Oberfläche unter Verwendung der Mikrophasenseparation des zugrundeliegenden Blockcopolymers als Maske erstellt werden. Typischerweise wird in präkeramischen Blockcopolymeren der nichtkeramische Block als Opfermaterial deklariert, da er während der Pyrolyse in Form flüchtiger Nebenprodukte abgebaut wird.

Polynorbornen-*block*-polynorbornendecaboran-Diblockcopolymere (PNB-*b*-PDB) sind ausgezeichnete Vorstufen für Borcarbonitride und mesoporöse Bornitride (Abbildung 7 A).^[51] Die Polymerfilme wurden aus THF aufgebracht und 24 h bei 100 °C getempert, bevor die Umwandlung zur Keramik bei höheren Temperaturen durchgeführt wurde. Je nachdem, ob die Pyrolyse der Blockcopolymere in einer Stickstoff- oder Ammoniak-Atmosphäre durchgeführt wurde, entstanden Borcarbonitrid/Kohle oder Bornitrid-basierte Keramiken. Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Röntgenstreuung (SAXS) zeigten, dass die geordnete Struktur des PNB-*b*-PDB-Diblockcopolymers erhalten werden konnte, was zu keramischen Materialien mit großen Oberflächen (bis zu 950 m² g⁻¹) führte.

Kim et al. konnten zeigen, dass durch RAFT hergestellte Polyvinylsilazan-*block*-polystyrol-Diblockcopolymere (PVSZ-*b*-PS) exzellente Vorstufen für mesoporöse SiCN-Keramiken darstellen (Abbildung 7 B).^[116] Die PVSZ-*b*-PS-Materialien bildeten je nach den verwendeten Bedingungen zur Filmherstellung lamellare oder zylindrische Morphologi-

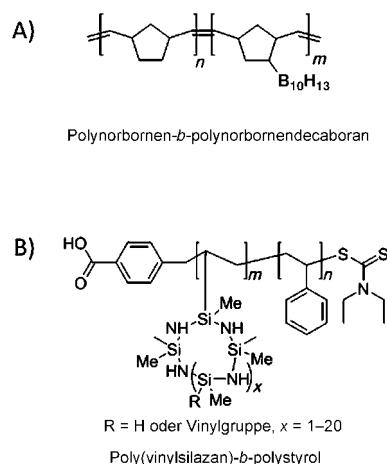


Abbildung 7. A) Strukturformel eines Polynorbornen-*block*-polynorbornendecaboran-Diblockcopolymers, aus dem Borcarbonitrid- oder mesoporöse Bornitrid-Keramiken hergestellt wurden.^[51] B) Strukturformel von Polyvinylsilazan-*block*-polystyrol, einer Vorstufe zu mesoporösen SiCN-Keramiken.^[119]

en. Das Aushärten der Filme bei 184 °C in Gegenwart von 1 % Dicumylperoxid führte zu einer simultanen Vernetzung von Vinyl- und Silangruppen. Dies wiederum sorgte dafür, dass die vormalige Nanostruktur der Filme bei der Pyrolyse äußerst gut erhalten blieb. Mesoporöse SiC-basierte Keramiken^[117] und keramische Dünnschichten^[118] wurden mit ähnlichen Methoden hergestellt. Ein Blockcopolymer, dessen eines Segment aus einem PMMA-basierten Photolack bestand, wurde ebenso bereits kürzlich zur Herstellung von SiCN-Keramiken verwendet.^[119]

Polyferrocenylsilane (PFS) sind ausgezeichnete Vorstufen für SiC/C-Keramiken, die zusätzlich katalytisch aktive Eisen-Nanopartikel enthalten.^[50a,120] Kürzlich konnten zudem durch PS-*b*-PFS-Diblockcopolymere (Abbildung 8) nanostrukturierte magnetische Materialien hergestellt werden.^[121] Hierzu

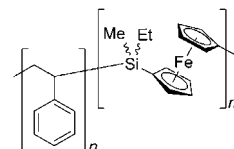


Abbildung 8. Strukturformel eines PS-*b*-PFS-Diblockcopolymers.

wurden Proben eines PS-*b*-PFS-Materials, das im Bulk eine zylindrische Morphologie bildete, auf 600 °C erhitzt, was zu einer Zersetzung der PS-Matrix und zur Bildung ausgerichteter magnetischer Nanozylinder führte. Diese behielten die zylindrische Struktur bei und wiesen eingebettete Eisen-Nanopartikel auf, deren Größe außerdem durch eine Änderung der Heizrate beeinflusst werden konnte.

3.8. Holographie

Photoadressierbare Materialien, die zum Beispiel Azobenzolgruppen enthalten, sind für die Entwicklung holographischer Datenspeicher interessant.^[122] Das zugrundeliegende Prinzip ist, dass die Azobenzoleinheiten bei einer Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge eine *cis-trans*-Isomerisierung durchlaufen. Das Einbringen solcher funktioneller Gruppen in ein Material ermöglicht die Bildung

eines Beugungsgitters, wenn ausgewählte Bereiche der Struktur mit den entsprechenden Wellenlängen bestrahlt werden.

Allerdings kann es bei der Verwendung azobenzolhaltiger Polymere für die holographische Datenspeicherung auch zu Problemen kommen.^[123] Zum Beispiel können sich während der Isomerisierung Oberflächen-Reliefgitter bilden, die die Auflösung des Hologramms verringern. Außerdem erfordert die Herstellung von Datenspeichern mit einer hohen Auflösung die Verwendung sehr dicker Proben, sodass sich die Adressierung des gesamten Probenvolumens aufgrund der typischerweise hohen Absorptionskoeffizienten der Azobenzolgruppen schwierig gestaltet.

Schmidt et al. haben in einer Reihe von Arbeiten eindrucksvoll gezeigt, dass diese Probleme durch die Verwendung von Blockcopolymeren mit Azobenzolsegmenten behoben werden können. Zuerst wurde eine Serie von PS-*b*-PB-Diblockcopolymeren hergestellt, und über polymeranaloge Reaktionen wurden Azobenzoleinheiten auf den PB-Block aufgepfropft.^[124] Es wurden verschiedene Blocklängenverhältnisse untersucht, wobei das funktionalisierte PB-Segment einen Gewichtsbruch von 2–25 % aufwies. TEM- und SAXS-Messungen zeigten, dass die PB-Blöcke entweder zylindrische oder kugelförmige Domänen bildeten (je nach Blocklänge) und in einer Matrix aus PS eingebettet waren. Im Unterschied zu anderen Systemen kam es hierbei nicht zur Bildung von Oberflächen-Reliefgittern während der Bestrahlung der Proben. Dies wurde durch die Lokalisierung der azobenzolhaltigen Segmente in nanoskopischen Domänen erklärt, was einen makroskopischen Materialtransport während der Isomerisierung verhindert.

Die so erhaltenen Systeme konnten weiter verbessert werden, indem der PB-Block mit einer statistischen Mischung aus Azobenzol- und Mesogen-Einheiten funktionalisiert wurde.^[125] Die Mesogene ordneten sich in kooperativer Weise mit den Azobenzolgruppen an und verstärkten somit den Effekt der Isomerisierung. Dadurch konnte der Gehalt an Azobenzol sowie gleichzeitig der Absorptionskoeffizient des Materials verringert werden, was wiederum die Herstellung dickerer Proben ermöglichte. Dadurch waren die Autoren in der Lage, hochgebündelte holographische Daten zu speichern und wieder auszulesen, wiederbeschreibbare Probenträger zu entwickeln und die Langzeitstabilität der gespeicherten Daten zu demonstrieren.^[125b] Andere Forschungsgruppen haben sich dieses Prinzip der Mischung von Azobenzolen und Mesogenen ebenfalls zunutze gemacht und über vergleichbare Ergebnisse berichtet.^[126]

3.9. Nanolithographie und Strukturierung in dünnen Filmen

In dünnen Filmen mit einer Dicke, die vergleichbar mit der Langperiode des phasenseparierten Materials im Bulk ist, zeigen Blockcopolymere oft ein verändertes Phasenverhalten. Dies kann einerseits auf die eingeschränkte konformelle Freiheit der Ketten in dieser 2D-Umgebung und andererseits auf konkurrierende Wechselwirkungen der einzelnen Segmente mit den umgebenden Grenzflächen (Substrat und Luft, beispielsweise) zurückgeführt werden.^[127]

Die Untersuchung dünner Filme zur Strukturierung von Oberflächen oder für Lithographiezwecke stellt eines der herausragenden Forschungsgebiete im Zusammenhang mit Blockcopolymeren dar. Das Hauptinteresse gilt hier der Fähigkeit dieser Materialien, Filme mit einer periodischen Anordnung von Nanostrukturen im Größenbereich von 5–50 nm zu bilden. Die Halbleiterindustrie lässt verlauten, dass solche Blockcopolymerfilme durchaus existierende Photolithografiertechniken ergänzen könnten.^[1d,127b,c,128] Während die Selbstaggregation von Blockcopolymeren in dünnen Filmen bereitwillig erfolgt, ist eine fehlerfreie Domänenbildung (oder auch die Korngröße der Struktur) über weite Strecken oft nur begrenzt möglich und gelingt nur für einige wenige Geometrien.

Wissenschaftler arbeiten derzeit an verschiedenen Techniken, um sowohl die Fernordnung zu verbessern als auch neuartige Strukturen in dünnen Filmen zu erzeugen.^[128a,129] Eine mögliche Methode stellt die Graphoeptaxie dar: Hierbei handelt es sich um eine beliebte Technik, bei der ein Substrat zuerst physikalisch strukturiert wird, bevor ein dünner Film eines Blockcopolymers darauf aufgebracht wird. Unter Verwendung von Dreiecken, Kreisen, Rechtecken oder ähnlichem wurde hierdurch eine Vielzahl sonst unzugänglicher Blockcopolymer-Muster realisiert.^[130] Buriak et al. konnten mithilfe dieser Technik Metallnanodrähte parallel oder in konzentrischen Kreisen anordnen.^[131] Zuerst wurden rechteckige oder scheibenförmige Furchen mit Elektronenstrahl-Lithographie auf einem Siliciumsubstrat eingraviert. In einem nachfolgenden Schritt wurde ein dünner Film eines PS-*b*-P2VP-Diblockcopolymers aufgebracht und danach einer sauren wässrigen Lösung von Metallsalzen (z. B. Na₂PtCl₄) ausgesetzt. Die Säure führte zu einer Protonierung und zum Quellen der P2VP-Segmente, die dadurch aus den umgebenden PS-Schichten hervortraten. Diese positiv geladenen Domänen wurden dann mit anionischen Metallkomplexen wie [PtCl₄]²⁻ oder [AuCl₄]⁻ beladen. Durch Einwirkung eines Sauerstoffplasmas wurde danach das Blockcopolymer entfernt und gleichzeitig die Bildung kontinuierlicher Metalldrähte ermöglicht. Dies alles geschah unter Erhaltung der vormaligen Mikrophasenstruktur des Blockcopolymers (Abbildung 9).

Die Arbeitsgruppen von Ross, Thomas und Berggren am MIT zeigten in einem anderen Fall von Graphoeptaxie, dass eine eher karge 2D-Maske zu einer exzellenten Fernordnung bei PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymeren, die kugelförmige Strukturen bilden, führen kann.^[132] Zuerst wurde ein 2D-Muster von Säulen durch Elektronenstrahl-Lithographie auf einem Siliciumsubstrat erstellt, das mit einer Silsesquioxan-Schicht (HSQ) bedeckt war. Sowohl die Säulen als auch das Siliciumsubstrat wurden entweder mit PDMS- oder mit PS-Ketten funktionalisiert und danach mit dem PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymer überzogen. Wurden die Säulen in der richtigen Höhe und mit dem passenden Abstand zueinander platziert, konnte eine ausgezeichnete Fernordnung für den Blockcopolymer-Film erzielt werden (Abbildung 10A,B). Vergleichbare Arbeiten haben gezeigt, dass derartige Säulentemplate auch die Selbstaggregation von PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymeren mit einer zylindrischen Morphologie steuern können.^[133] Wurden die Säulen durch parallele Stri-

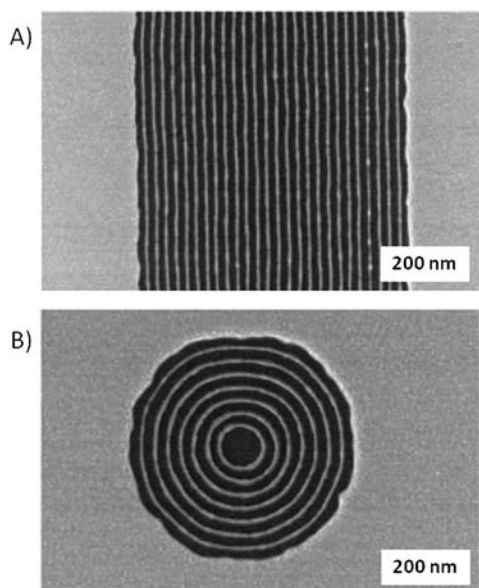


Abbildung 9. Platin-Nanodrähte durch Graphoepitaxie mit Masken aus dünnen PS-*b*-P2VP-Filmen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [131], Copyright 2007 Macmillan Publishers Ltd.

che oder durch Bögen ersetzt, führte dies zu komplexen Strukturen, bei denen jedoch die Ausrichtung und Orientierung der Zylinder äußerst gut kontrolliert werden konnten (Abbildung 10C).

Wie bereits anhand der Graphoepitaxie gezeigt, kann auch die chemische Strukturierung der Oberfläche eines Substrates die Selbstaggregation von Blockcopolymeren beeinflussen.^[134] So wurde ein hexagonales Muster durch Elektronenstrahl-Lithographie auf eine PS-funktionalisierte Silicioberfläche aufgebracht, was nach einer Behandlung mit Sauerstoffplasma zu einer chemisch strukturierten Oberfläche führte.^[3] Die Periodizitäten der lithographisch

erstellten Masken wurden so gewählt, dass sie entweder dem einfachen oder doppelten Domänenabstand verschiedener PS-*b*-PMMA-Diblockcopolymeren entsprachen. Das Aufbringen entsprechender dünner Filme auf die derart chemisch strukturierte Oberfläche mit nachgeschaltetem Tempern der Proben führte zu PMMA-Zylindern in einer PS-Matrix, wobei die PMMA-Domänen vorzugsweise auf den oxidierten Flächen des Substrates zu finden waren. Die Fernordnung der mikrophasenseparierten dünnen PS-*b*-PMMA-Filme war exzellent.

Für eine Kompatibilität mit den in der Industrie gebräuchlichen photolithographischen Prozessen wären nanoskopische tetragonale Muster bei weitem interessanter als die häufiger vorkommenden hexagonalen Strukturen bei Blockcopolymeren. Fredrickson und Hawker kreierten hierfür eine Mischung aus zwei kompatiblen Diblockcopolymeren mit zwei komplementären Segmenten zur Bildung von Wasserstoffbrücken (Donor = Phenol, Akzeptor = Vinylpyridin; Abbildung 11 A).^[135] Dünne Filme von Mischungen aus PEO-*b*-P(S-*r*-4HS) und P(S-*r*-4VP)-*b*-PMMA zeigten eine tetragonale Struktur (Abbildung 11 B). Die supramolekularen Wechselwirkungen zwischen den 4VP- und den 4HS-Einhei-

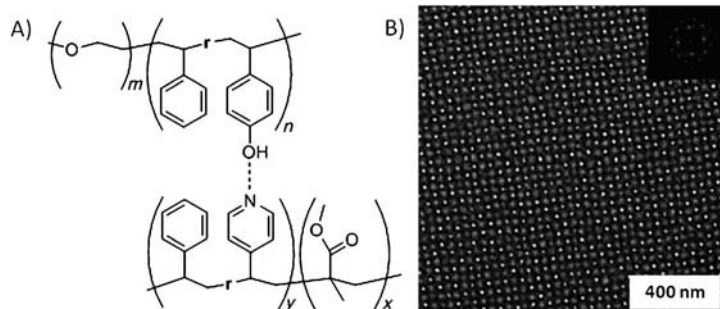


Abbildung 11. A) Strukturformel einer supramolekularen Mischung von PEO-*b*-P(S-*r*-4HS)- und P(S-*r*-4VP)-*b*-PMMA-Diblockcopolymeren. B) TEM-Aufnahme der tetragonalen Struktur, die durch Selbstaggregation der Mischung aus (A) entstanden ist. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [135a], Copyright American Association for the Advancement of Science.

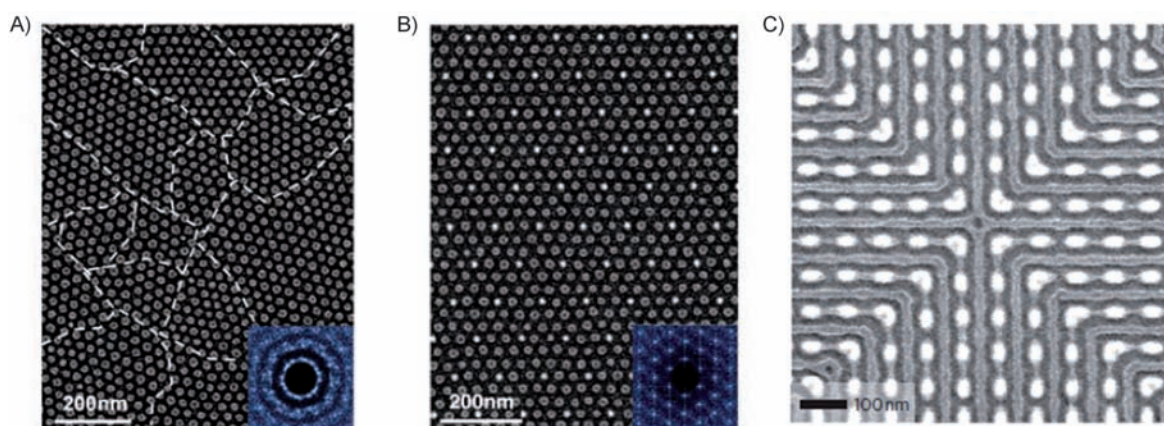


Abbildung 10. A) Dünner Film eines PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymeren mit einer kugelförmigen Morphologie, die Korngrenzen sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. B) Dünner Film eines PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymeren mit einer kugelförmigen Morphologie auf einem 2D-Gitter aus Silsesquioxan-Säulen (weiße Punkte), die mit PDMS-Bürsten funktionalisiert wurden; beide Einschübe zeigen die entsprechenden Fourier-Transformationen der Muster. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [133], Copyright American Association for the Advancement of Science. C) Dünner Film eines PS-*b*-PDMS-Diblockcopolymeren mit zylindrischer Morphologie auf einer Maske aus Strichen und Bögen, die ebenfalls mit PDMS-Bürsten funktionalisiert sind. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [132], Copyright 2010 Macmillan Publishers Ltd.

ten führten dazu, dass sich die Mischung zweier binärer Systeme wie ein ternäres System verhielt. Die beobachtete Fernordnung mit Korngrößen bis $5 \times 5 \mu\text{m}$ der dünnen Filme war bemerkenswert.

Eisen- und siliciumhaltige PFS-basierte Materialien zeigen im Vergleich zu den meisten organischen Polymeren einen hohen Ätzwiderstand gegenüber Sauerstoffplasma und eignen sich daher sehr gut zur Übertragung eines nanoskopischen Musters aus mikrophasenseparierten Blockcopolymer-Filmen auf das zugrundeliegende Substrat. Durch Entfernen des PS-Blocks aus dünnen PS-*b*-PFS-Filmen konnten so Anordnungen magnetischer Cobalt-Nanopartikel mit sehr hoher Dichte^[136] oder silberbasierte Strukturen für oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)^[137] erzeugt werden. Kürzlich wurde auch über die Herstellung tetragonal gepackter Strukturen durch die Selbstaggregation von PI-*b*-PS-*b*-PFS-Triblockterpolymeren auf durch Graphoepitaxie modifizierten Substraten berichtet.^[138]

4. Anwendungen für Blockcopolymere in Lösung

Die Selbstaggregation von Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln stellt eine vielseitige Plattform für die Herstellung nanoskopischer Partikel mit definierter und kontrollierbarer Geometrie, Größe und Funktionalität dar. Typischerweise beeinflusst die Struktur des eingesetzten Blockcopolymers direkt die Form der Partikel (Volumenbrüche von löslichen/unlöslichen Segmenten), die Größe der Aggregate (Molekulargewicht) sowie die Funktionalität der gebildeten Strukturen. Solche Blockcopolymer-basierten Kern-Schale/Corona-Mizellen verkörpern weiche Nanopartikel mit einstellbarer Oberflächenchemie.^[139]

Das Einbringen von Blockcopolymeren in selektive Lösungsmittel hat schon zur Bildung von Mizellen mit verschiedener Geometrie geführt, darunter sphärische,^[140] zylindrische^[141] oder plättchenförmige Strukturen^[142] sowie Vesikel,^[143] Helices,^[4] Toroide^[144] oder Hockeypuck-Mizellen^[145] (Abbildung 12). Die Mizellbildung in organischen Lösungsmitteln ist hauptsächlich ein enthalpisch getriebener Prozess.^[1c] In Wasser hingegen kann dies auch durch entropische Faktoren, bedingt durch Solvatationsänderungen der beteiligten Kettensegmente, ausgelöst werden. Die Faktoren, die letzten Endes die Morphologie der Mizellen bestimmen,

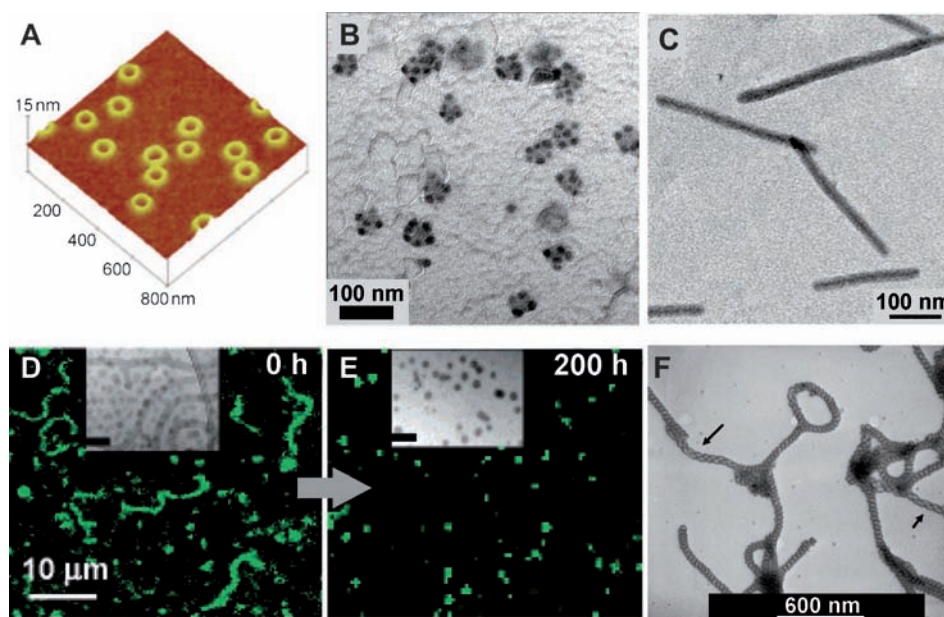


Abbildung 12. A) 3D-AFM-Höhenbild von PI-*b*-P2VP-Mizellen mit Toroidstruktur. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [144a]. B) TEM-Aufnahme kernvernetzter PB-*b*-P2VP-*b*-PtBMA-Triblockterpolymer-Mizellen aus THF als nichtselektivem Lösungsmittel. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [39b]. Copyright 2009 American Chemical Society. C) TEM-Aufnahme von zylindrischen PI-*b*-PFS-Mizellen mit einer vernetzten PI-Schale. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [152b]. Copyright 2008 American Chemical Society. D, E) Abbau von wurmartigen PEO-*b*-PCL-Mizellen durch Hydrolyse, gezeigt anhand von Kryo-TEM- und Fluoreszenzmikroskopie. Maßstabsbalken jeweils 100 nm. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [155]. Copyright 2005 American Chemical Society. F) TEM-Aufnahme von Poly(*n*-butylacrylat)-block-polyzimsäuremethacrylat-block-poly(*tert*-butylacrylat)-Mizellen (PBMA-*b*-PCMA-*b*-PtBA), die eine Doppelhelix bilden. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [4].

sind komplex und oft nicht nur durch einfache Solvophilie oder Solvophobie zu erklären. Spezifische Wechselwirkungen mit Additiven,^[146] die Kristallisation des unlöslichen Blocks,^[147] das Vernetzen bestimmter Kompartimente^[148] sowie die Polymerarchitektur^[149] selbst können die Morphologie der Strukturen maßgeblich beeinflussen.

Die Selbstaggregation von Triblockterpolymeren in Lösung führt zur Bildung komplexer und kompartmentierter Partikel. Es wurde schon über eine Vielzahl an Strukturen berichtet, beispielsweise Mizellen, deren Kern oder Schale weiter unterteilt waren (Multikompartiment-Mizellen),^[150] Kern-Corona-Mizellen und Zylinder^[39b] oder aber außergewöhnliche Geometrien wie „Hamburger“-Strukturen.^[148, 149] Eine andere Klasse an Blockcopolymer-basierten Aggregaten sind Vesikel oder Polymersome. Wegweisende Arbeiten zu dieser Partikelklasse stammen von Eisenberg et al., die sich hauptsächlich mit PS-*b*-PAA beschäftigt haben.^[143]

Die nachgeschaltete Vernetzung einzelner Domänen in Blockcopolymer-Mizellen, wie am Beispiel des Kerns^[39b, 151] oder der Schale/Corona^[40b, 152] gezeigt wurde, ermöglicht es, die gebildete Struktur auch in nichtselektiven Lösungsmitteln zu erhalten und führt so zu robusten weichen Nanopartikeln.^[41a] Die Entschützung oder Umwandlung funktioneller Gruppen in Kern oder Schale sowie das Anbringen von Bindegliedern stellen weitere mögliche Modifikationen solcher Strukturen dar.^[153] Morphologische Veränderungen^[154] oder ein Auflösen der Partikel im Laufe der Zeit können aber auch durch den gezielten Abbau eines der Blockcopolymer-

Segmente ausgelöst werden. Dies kann als ein zusätzlicher, oftmals externer Auslöser für Änderungen der Größe, der Form oder der Löslichkeit polymerbasierter Nanoobjekte betrachtet werden.^[155]

Durch das komplexe Zusammenspiel verschiedener Faktoren kann es zu einer weiteren Kompartimentierung mizellarer Strukturen kommen. Hierzu zählen beispielsweise die Unmischbarkeit lipophiler und fluorophiler hydrophober Blöcke in wässriger Umgebung,^[156] elektrostatische Wechselwirkungen (siehe auch Abschnitt 4.3), die Polymerarchitektur^[149] sowie die Selbstaggregation teilkristalliner metallorganischer Blockcopolymer.^[142,157] So konnten komplexe Vesikel mit asymmetrischen Membranen durch die Selbstaggregation von Triblockterpolymeren,^[158] Blockionomeren,^[159] durch Zuckerderivate funktionalisierten Diblockcopolymeren^[160] oder aus Mischungen letzterer hergestellt werden.^[161] Solch kompartimentierte Strukturen sind auch als Bausteine für hierarchisch strukturierte Materialien im Gespräch. Zudem ist die lokale Nähe nanoskopischer Domänen mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften oder Polaritäten zueinander für die Verwendung zur kontrollierten Aufnahme und Freigabe von verschiedenen Gastmolekülen von großem Interesse.

4.1. Medizinische Anwendungen

Bereits 1975 wurde die Verwendung von Polymeren und Blockcopolymeren für medizinische Zwecke durch Ringsdorf erwähnt.^[162] Vor allem Mizellen aus amphiphilen Blockcopolymeren werden intensiv für eine Anwendung im Bereich des Wirkstofftransports untersucht. Der hydrophobe Kern solcher Strukturen kann wasserunlösliche Wirkstoffe aufnehmen, die Größe der Strukturen (50–100 nm) verhindert eine Ausscheidung durch die Nieren, die Form der Partikel kann die Zirkulationszeit erhöhen,^[163] und die Schale solcher Mizellen kann aus biokompatiblen Polymeren aufgebaut werden.^[8b,164] Zusätzlich können sowohl die Schale als auch der Kern der Aggregate funktionalisiert werden, um Wechselwirkungen zwischen den Mizellen und Zellmembranen zu beeinflussen oder die Aufnahme/Freisetzung von Wirkstoffen zu optimieren. Für eine ausführliche Behandlung dieses Gebietes verweisen wir auf aktuelle und spezialisierte Literatur;^[164b,165] hier stellen wir nur einige wenige Beispiele vor.

In In-vivo-Experimenten zeigen Blockcopolymer-Mizellen sehr großes Potenzial für den selektiven Transport von Krebsmedikamenten in Tumorgewebe, und zahlreiche wirkstoffbeladene Nanostrukturen befinden sich derzeit in klinischen Testphasen.^[165a,d,166] Eine wichtige Voraussetzung für die effiziente Verwendung solcher Systeme ist ein Phänomen, das als der EPR-Effekt („erhöhte Permeabilität und Retention“) bekannt ist.^[167] Dieser führt zu einer erhöhten (passiven) Anreicherung von Makromolekülen in bestimmten Tumoren, was auch Blockcopolymer und deren Mizellen einschließt.^[167] Zusätzlich zu diesem Effekt können die entsprechenden Strukturen aber auch noch weiter funktionalisiert werden, um die Zielgenauigkeit und die Selektivität zu erhöhen. Beispielsweise wurden PEG-*b*-PLA-Mizellen mit Liganden versehen, die $\alpha_v\beta_3$ -Integrin binden, einen Rezeptor,

der sich an der Oberfläche von Zellen befindet.^[168] Die funktionalisierten Strukturen wurden dann mit Doxorubicin (einem Antitumorwirkstoff) sowie superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln beladen. Die Autoren der Studie zeigten daraufhin eine exzellente Aufnahme von Nanopartikeln und Doxorubicin durch die entsprechenden Tumorzellen.

Ein weiteres Anwendungsfeld ist die kontrollierte Freisetzung von biologisch aktiven Gasen unter physiologischen Bedingungen. In diesem Zusammenhang wurde von Hubbel et al. über Blockcopolymer-Mizellen berichtet, die aus einem piperazinhaltigen Kern und einem Poly(*N*-acryloylmorpholin)-Block in der Corona aufgebaut waren.^[169] Diese Mizellen konnten Stickstoffmonoxid (NO) freisetzen. Unter basischen Bedingungen reagieren die Piperazin-Einheiten mit NO zu *N*-Diazodiolaten, welche wiederum in der Lage sind, unter physiologischen Bedingungen mit einer Halbwertszeit von 7 Tagen NO freizusetzen. Diese verzögerte Freisetzung ist gewünscht, da die meisten anderen molekularen NO-Quellen viel zu hohe NO-Bildungsgeschwindigkeiten aufweisen. Dieselbe Arbeitsgruppe konnte kürzlich auch Mizellen herstellen, die Kohlenmonoxid (CO) freisetzen. Die Anbindung von CO gelang über Rutheniumzentren in den Mizellkernen.^[170]

Mizellen aus PAA-*b*-PS-Diblockcopolymeren konnten zur Verkapselung von sowohl Ag^+ -Ionen als auch Silber-Carben-Komplexen verwendet werden.^[171] Hierzu wurden die Schalen der Mizellen (PAA) zuerst vernetzt, und im Anschluss konnte dann Silber in Form von AgNO_3 oder als Carbenkomplex hinzugefügt werden. Im Fall von AgNO_3 wurde angenommen, dass die Ag^+ -Ionen durch die anionischen PAA-Gruppen koordiniert werden (Abbildung 13), im Fall der Carbenkomplexe wurde dagegen vermutet, dass diese in den hydrophoben PS-Kern der Strukturen eingelagert werden (Abbildung 13). Unabhängig von der letztendlich verwendeten Methode zeigten die mit Silber beladenen Partikel eine außerordentlich hohe antimikrobielle Aktivität gegen *E. coli*- und *P. aeruginosa*-Bakterien in vitro.

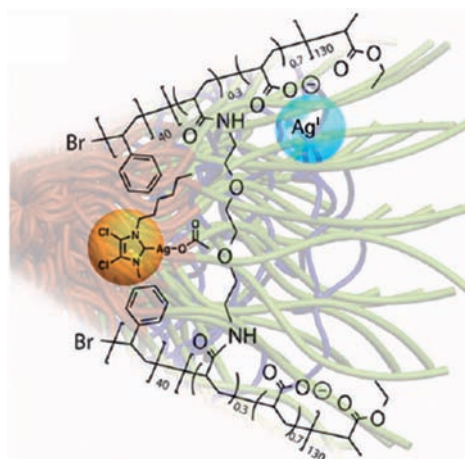


Abbildung 13. Darstellung einer Mizelle mit vernetzter Schale und eingelagerten Silber-Ionen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [171]. Copyright The Royal Society of Chemistry.

Es können jedoch nicht nur niedermolekulare Substanzen, sondern auch Biomakromoleküle in den Kernen von Mizellen eingelagert werden. So konnten Kataoka et al. zeigen, dass PEO-SS-P[Asp(DET)]-Mizellen (SS ist eine Disulfidbrücke zwischen den beiden Blöcken und P[Asp(DET)] ist ein kationisches Polymer: Poly(asparaginsäureamid), das mit *N*-(2-aminoethyl)-2-aminoethyl funktionalisiert wurde) sehr gute Genvektoren darstellen und nur eine geringe Zytotoxizität aufweisen.^[172] Der kationische Block des Materials bildet einen Polyplex mit negativ geladener DNA, und die Disulfidbrücken können innerhalb der Zellen in reduzierender Umgebung gespalten werden. Außerdem wurden Blockcopolymer-Mizellen auch schon als Überträger von siRNA^[173] und Proteinen^[174] eingesetzt.

4.2. Nanoreaktoren

Es besteht ein großes Interesse darin, chemische Reaktionen auf definierte nanoskalige Volumina zu begrenzen.^[175] Der Vorteil so genannter Nanoreaktoren liegt darin, dass hier Reaktionsbedingungen geschaffen werden können, die sich signifikant von denen der äußeren Umgebung unterscheiden. Empfindliche Katalysatoren können auf diese Weise geschützt werden, und in manchen Fällen führt dies auch zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten oder Selektivitäten. Die Mizellen und Vesikel (auch Polymersome) amphiphiler Blockcopolymere sind interessante Kandidaten für den Aufbau von Nanoreaktoren, da hier die Zusammensetzung sowie die vorhandenen funktionellen Gruppen eingestellt werden können und der Aufbau nanostrukturierter Systeme durch Selbstaggregation gelingt.

Die Verwendung von Blockcopolymer-Mizellen als Nanoreaktoren wurde bereits von Weberskirch et al. demonstriert. Die hydrophoben Segmente amphiphiler Blockcopolymere auf Polyoxazolin-Basis wurden hier mit Liganden versehen und für metallkatalysierte Transformationen genutzt. Dadurch gelangen asymmetrische Hydrierungen^[176] und auch komplexere Kaskadenreaktionen^[177] in wässriger Umgebung. Ebenso konnte gezeigt werden, dass PEO-*b*-HPP-*b*-PEO-Mizellen (HPP = Hexa-*p*-phenylen) als supramolekulare Reaktoren für Palladium-vermittelte Suzuki-Kupplungen zwischen Arylhalogeniden und Boronsäuren eingesetzt werden können.^[178] Die Reaktionen laufen ohne organische Lösungsmittel und mit geringen Katalysatormengen ab und umfassen auch Kupplungen mit Arylchloriden. Es wurde vermutet, dass es zu einer Anreicherung der aromatischen Substrate in den HPP-Regionen der Mizellen kommt und dass dies die Reaktionen beschleunigt.

Mizellen aus sternförmigen Polymeren sind ebenfalls vielseitige Nanoreaktoren, wie für Strukturen mit einem vernetzten und mit Azidgruppen funktionalisierten Kern aus PS und einer PEO-Corona gezeigt wurde.^[179] Der Kern konnte durch „Klick-Chemie“ weiter mit verschiedenen Alkinen modifiziert werden. Danach wurde ein sekundäres Amin zugegeben, und die Mizellen waren in der Lage, Knoevenagel-Kondensationen zu katalysieren. In einem anderen Fall wurden diese Strukturen mit Sulfonsäuren versehen, und eine Mischung beider Nanoreaktoren (sekundäre Amine

sowie Sulfonsäuren) konnte zur Durchführung von Tandemreaktionen verwendet werden. Gleichzeitig konnten auf diese Weise unerwünschte Nebenreaktionen zwischen der Sulfonsäure und den Aminen vermieden werden.

In anderen Ansätzen wird versucht, Enzyme entweder in der Membranwand oder im Inneren von Vesikeln einzuschließen. Beispielsweise konnten sowohl Bacteriorhodopsin als auch eine F_0F_1 -ATP-Synthase in den Membranen von Vesikeln aus Poly(2-ethylloxazolin)-*block*-PDMS-*block*-poly(2-ethylloxazolin)-Triblockcopolymeren (PEtOx-*b*-PDMS-*b*-PEtOx) immobilisiert werden.^[180] Wurden die Strukturen mit Licht bestrahlt, so pumpte Bacteriorhodopsin Protonen durch die Membran und senkte daher den pH-Wert im Inneren der Partikel. Durch den so entstehenden Gradienten in der Protonenkonzentration war die ATP-Synthase in der Lage, ATP aus ADP herzustellen. So konnte ein komplexer zellulärer Prozess in einem Multikomponentensystem realisiert werden. Durch die Kombination der drei Enzyme Glukose-Oxidase, Lipase B und Meerrettichperoxidase konnte bereits ein dreistufiger Prozess in Vesikeln durchgeführt werden.^[181]

Ein Problem, das in Verbindung mit polymerbasierten Nanoreaktoren auftaucht, ist der langsame Stofftransport der Reaktanten und Produkte in die Partikel oder heraus. Verschiedene Ansätze zur Verbesserung der Stoffpermeabilität solcher Membranen wurden daher erprobt.^[182] So wurde über Vesikel berichtet, die aus Mischungen von PEG-*b*-PS und PEG-*b*-polystyrolboronsäure (PEG-*b*-PSBA) bestanden. Die Membran wurde hier aus PS und PSBA gebildet, und wenn entweder der pH-Wert erhöht oder aber Glukose zugegeben wurde, entstanden Poren (Abbildung 14).^[183] In beiden Fällen lässt sich diese Beobachtung durch eine erhöhte Wasserlöslichkeit der PEG-*b*-PSBA-Diblockcopolymere erklären, die aus der Membranwand herausgelöst werden und dabei Poren hinterlassen. Ein weiterer Ansatz war, porenbildende Proteine in die Wand von Vesikeln einzubauen.^[184]

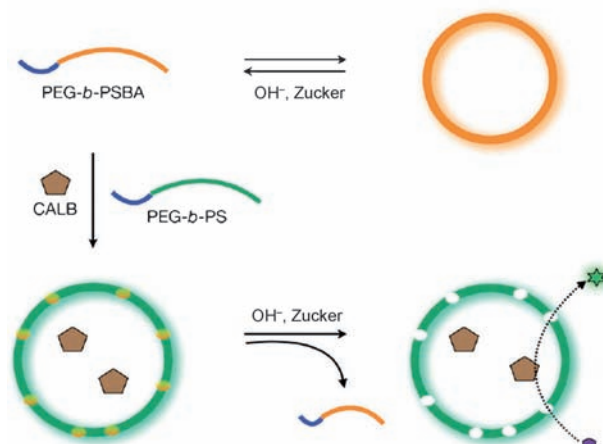


Abbildung 14. Die Selbstaggregation von PEG-*b*-PS und PEG-*b*-PSBA führt zu vesikulären Nanoreaktoren mit eingekapselter *Candida-antarctica*-Lipase B (CALB). Durch eine Senkung des pH-Wertes und die Zugabe von Zucker können die PEG-*b*-PSBA-Ketten entfernt und Poren generiert werden. Die verkapselte CALB kann nun die Hydrolyse von Estern innerhalb des Nanoreaktors katalysieren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [183].

4.3. Blockcopolymer als Template in Lösung und in Hybridmaterialien

Die Verwendung von Blockcopolymer-basierten Nanostrukturen als Template oder zur Herstellung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien stellt ein sehr breites Feld dar. Bei einer Anwendung als Template wird die Struktur des Blockcopolymers verwendet, um die Strukturbildung eines anderen Materials zu kontrollieren und typischerweise danach entfernt. Hybridmaterialien hingegen versuchen, die Eigenschaften der Polymerkomponente (Verarbeitbarkeit, Skalierbarkeit usw.) mit denen anorganischer Materialien zu kombinieren. Auch hier möchten wir nur eine Auswahl an wichtigen und gangbaren Konzepten für Blockcopolymer-Hybridmaterialien herausstellen. Für eine ausführlichere Behandlung verweisen wir auf aktuelle Literatur zum Thema.^[185]

Im Fall der Template wird zumeist versucht, die durch Selbstaggregation in Lösung gebildete Morphologie von Blockcopolymeren auf Metalle zu übertragen. Hierzu werden intermediäre Hybridpartikel gebildet und der Polymeranteil im Nachgang (zum Beispiel durch Pyrolyse) entfernt. So konnte die hohe Affinität von Polyoxometallaten gegenüber der P2VP-Corona von amphiphilen Blockcopolymeren zur Bildung sphärischer^[186] oder zylindrischer^[187] Polyoxometallat-Blockcopolymer-Hybridpartikel genutzt werden. Die

Bildung dicker Filme aus den zylindrischen Hybriden mit nachfolgender Kalzinierung führte dann zu mesoporösen Keramiken aus metallischen Stäbchen. Ein anderer Ansatz von Müller et al. führte zur Bildung metallischer Nanodrähte aus zylindrischen Polymerbürsten. Hierzu wurden amphiphile Blockcopolymer ausgehend von einem, viele Initiatoren tragenden Polymerrückgrat weggepfropft, und die dabei entstehenden Polymerbürsten konnten mit verschiedenen Metallkationen beladen werden. Eine Reduktion (und gegebenenfalls Kalzinierung) ergab dann Te- oder TiO₂-Nanodrähte (Abbildung 15 A).^[188]

Dieser Ansatz konnte durch die Verwendung von Monomeren, die Silsesquioxan-Vorstufen in der Seitenkette trugen, zur Bildung von Siliciumdrähten^[189] oder -röhren^[190] verwendet werden. Dazu wurden die Silsesquioxan-Monomere entweder als innerer oder äußerer Block solcher zylindrischer Polymerbürsten genutzt, gefolgt von einer Vernetzung während der Bildung des Silsesquioxan-Netzwerks. Wurmartige Strukturen auf der Basis von „Preußischblau“ wurden von MacLachlan et al. durch die Modifizierung der Seitenkette in PS-*b*-PHEMA-Diblockcopolymeren hergestellt.^[191] Andere Beispiele, in denen bereits assemblierte Blockcopolymer-Nanostrukturen als Template in Lösung genutzt wurden, umfassen die CaCO₃-Mineralisation zwischen Langmuir-Blodgett-Monoschichten amphiphiler Poly(*n*-butylmethacrylat)-*block*-PDMAEMA-Blockcopolymer

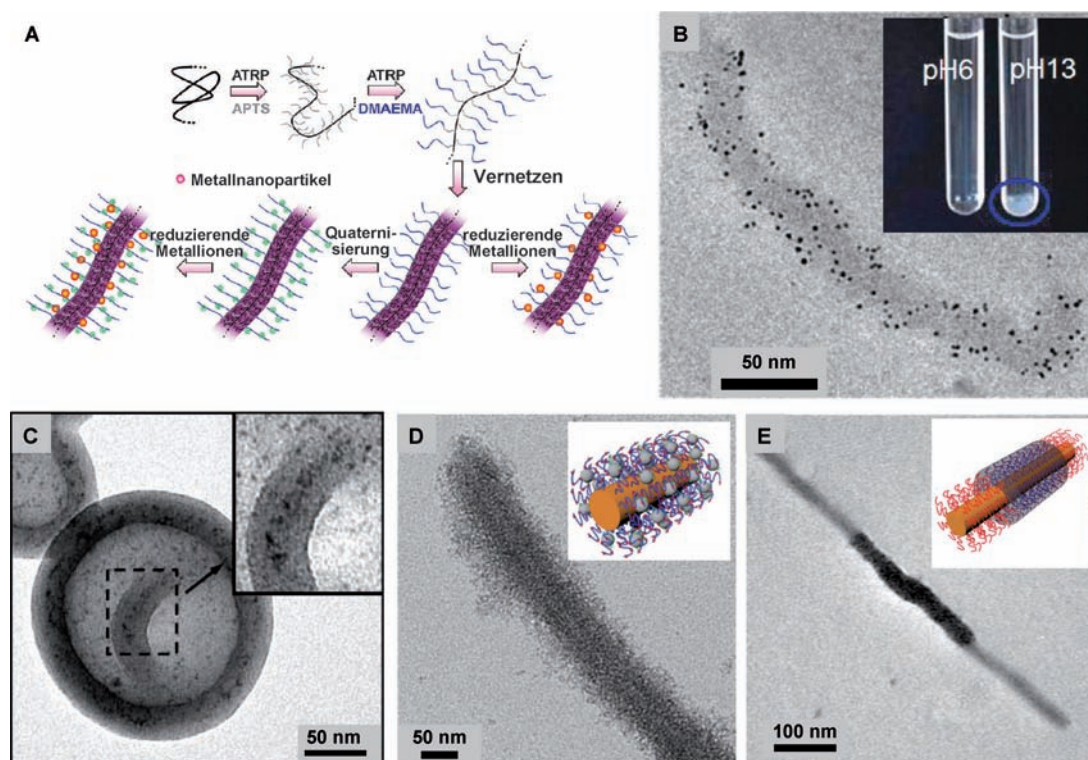


Abbildung 15. A) Synthese von zylindrischen Kern-Schale-Bürsten und deren nachgeschaltete Beladung mit Metallionen. B) Kryo-TEM-Aufnahme kationischer zylindrischer Kern-Schale-Bürsten mit einer PDMAEMA-Corona und Platin-Nanopartikeln. Das eingefügte Foto zeigt die pH-abhängige Löslichkeit der Nanohybride. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [201]. Copyright 2010 American Chemical Society. C) TEM-Aufnahmen von PS-*b*-PAA-Vesikeln nach der Einlagerung von Gold-Nanopartikeln in die Membran. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [204]. Copyright 2010 American Chemical Society. D) TEM-Aufnahme von Fe₃O₄-Nanopartikeln nach Immobilisierung in der Corona von stäbchenförmigen PFS-*b*-P2VPq-Mizellen. E) Segmentierte zylindrische Mizellen mit TiO₂ im mittleren Kompartiment. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [205].

(*PnBMA-*b*-PDMAEMA*),^[192] die Bildung von Siliciumdioxid-Partikeln aus *PEO-*b*-PEI*-Mizellen^[193] sowie die Anordnung kleiner kugelförmiger Mizellen auf größeren zylindrischen Strukturen, ausgelöst durch elektrostatische Wechselwirkungen.^[194]

Die Immobilisierung in Blockcopolymer-Gerüsten kann zur Stabilisierung einzelner Metallpartikel oder nanoskaliger Metall-Legierungen in Umgebungen führen, in denen normalerweise Aggregation oder Sedimentation der Partikel zu erwarten wäre. Dadurch können gewünschte Eigenschaften der Metallnanopartikel erhalten werden, wie deren katalytische Aktivität oder aber ihre Funktion als chemische oder spektroskopische Sensormaterialien. Zumeist wird hierfür die Fähigkeit bestimmter Polymermaterialien ausgenutzt, Metallsalze (oder die entsprechenden Nanopartikel) anzuziehen, zu stabilisieren oder zu binden, was schon zur Bildung verschiedenster Strukturen geführt hat. Geeignete Polymere sind oft Polyelektrolyte (diese werden im nächsten Abschnitt detaillierter behandelt) wie Polyvinylpyridine (PxVPs),^[195] PEI^[196] und PMAA^[51,197] oder auch amin- und amidhaltige Materialien wie Polyvinylpyrrolidon (PVP),^[198] Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAAm),^[199] PDMAEMA^[200] oder die entsprechenden quaternisierten Strukturen.^[201]

Die bereits zuvor im Rahmen der Template beschriebene Strategie zur Herstellung zylindrischer Polymerbürsten wurde in diesem Zusammenhang auch schon zur Bildung von Halbleiter-^[202] oder superparamagnetischen^[203] Hybriddrähten mit einer *PnBA*-Schale genutzt. Letztere führte dazu, dass diese Strukturen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln molekular gelöst werden konnten. In diesen Fällen befanden sich die Metallnanopartikel in der inneren Schale der Polymerbürsten, wohingegen die Beladung von Organosiliciumoxid-Hybriddrähten mit einer PDMAEMA-Schale zu pH- und temperaturresponsiven Materialien führte (Abbildung 15A,B).^[201] In einer anderen Studie demonstrierten Eisenberg et al. eine Methode für die äußerst präzise Einlagerung von Metallnanopartikeln in Blockcopolymer-basierte Nanostrukturen: Sie waren in der Lage, Gold-Nanopartikel in der Mitte der Membran von Vesikeln zu platzieren. Dies gelang durch das Anbringen einer Blockcopolymer-Schale auf den Gold-Nanopartikeln, wobei diese dieselbe Struktur und ein ähnliches Molekulargewicht wie das Material hatte, das die Vesikel bildete (Abbildung 15C).^[204] Weiterhin konnten segmentierte und auch kontinuierliche Metalloxid-Nanodrähte durch die Abscheidung von Metallsalzen in der P2VP-Corona von zylindrischen PFS-*b*-P2VP-Mizellen hergestellt werden. Hier machte man sich die außergewöhnliche Eigenschaft von PFS-basierten Mizellen zu Nutze, durch kristallisationsgetriebene lebende Mizellisierung Coronakompartimentierte Nanostrukturen zu bilden (Abbildung 15D,E).^[205] Wurde der PFS-Kern der Zylinder jedoch zuvor oxidiert, konnten auch innerhalb des Kerns Silber-Nanopartikel gebildet werden.^[152b]

4.4. Polyelektrolyte und Interpolyelektrolytkomplexe

Polyelektrolyte sind Polymerketten, die eine hohe Zahl an Ladungen entlang des Polymerrückgrats aufweisen. Sie

werden generell in starke oder schwache, sowie anionische oder kationische Polyelektrolyte unterteilt. Schwache Polyelektrolyte wie PMAA zeigen eine pH-abhängige Dissoziation und Ladung, wohingegen starke Polyelektrolyte (wie Polystyrolsulfonat, PSS, oder Poly(1-methyl-2-vinylpyridinium), P2VPq) permanent geladen sind. Sind in einem Diblockcopolymer oder Triblockterpolymer sowohl schwache kationische als auch anionische Segmente vorhanden, spricht man von Polyampholyten,^[206] handelt es sich jeweils um starke Polyelektrolyte, so werden die Materialien als Zwitterionen bezeichnet.^[207] Es gibt nur wenige Beispiele für metallhaltige Blockcopolymere, die einen Polyelektrolyt-Block enthalten: Eine Möglichkeit zu ihrer Synthese stellt die polymeranaloge Umsetzung von PDMS-*block*-poly(ferrocenylmethylchlorpropylsilan) (PDMS-*b*-PFMCPS) dar, das nach einer Umsetzung mit Dimethylaminopyridin in der Lage ist, metallorganische Polykationen zu bilden.^[120d]

Das Interesse an schwachen Polyelektrolyten lässt sich auf das pH-abhängige Lösungsverhalten dieser Materialien zurückführen (siehe auch Abschnitt 4). Die Komplexbildung zwischen gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten hingegen kann auch zum kontrollierten Aufbau von Mizellen, Vesikeln oder anderen mehrschaligen Architekturen genutzt werden. Das bekannteste Beispiel in diesem Zusammenhang ist sicherlich die „Layer-by-Layer“-Technik, die 1997 eingeführt wurde.^[208] Bei dieser Methode werden wechselweise Schichten positiv und negativ geladener Polyelektrolyte sequenziell auf einer Oberfläche adsorbiert und überschüssige Polymerketten durch Waschzyklen entfernt. Solche Komplexe werden zumeist als Interpolyelektrolytkomplexe (IPEKs) oder Blockionomer-Komplexe bezeichnet (BIKs; hier werden speziell Systeme aus Blockcopolymeren benannt, die aus einem geladenen und einem ungeladenen Segment bestehen). Für stöchiometrische Mischungen aus Polykation und Poly-anion werden hydrophobe Strukturen erhalten. Werden jedoch große Mengen an Salz zugesetzt, so werden die Ladungen der beteiligten Ketten abgeschirmt und die IPEKs lösen sich wieder auf.^[209] In einem Versuch, den „Layer-by-Layer“-Ansatz auf definierte mizellare Systeme zu erweitern, wurden mehrschalige mizellare IPEKs durch die Zugabe von Polykationen und kationischen Blockcopolymeren zu negativ geladenen Multikompartimentmizellen hergestellt.^[210] Ein weiterer faszinierender Aspekt ist, dass IPEKs in der Lage sind, Ketten untereinander auszutauschen.^[211] Kataoka et al. konnten sogar zeigen, dass solche Systeme fähig sind, die Kettenlänge der Polyelektrolyte zu erkennen.^[212] Das wirtschaftliche Interesse an solchen Strukturen liegt in den Erfolgen bei der selektiven Verkapselung und Freisetzung pharmazeutisch aktiver Substanzen sowie in der möglichen Biokompatibilität der Partikel begründet.^[213] Zudem ermöglicht der gesteuerte und sequenzielle Aufbau von Multischalenstrukturen in der Zukunft vielleicht die simultane Verkapselung mehrerer Gastmoleküle.

Werden Blockcopolymere mit einem geladenen und einem ungeladenen hydrophilen Block (ionisch-*block*-nicht-ionisch) mit gegensätzlich geladenen Homopolymeren oder weiteren ionisch-*block*-nichtionischen Blockcopolymeren vermischt, so entstehen Mizellen, bei denen der entstehende IPEK den Kern bildet. Für eine detaillierte Übersicht dieses

Gebietes, das auch als „Bottom-up“-Strukturierung von Mizellen bezeichnet werden kann, verweisen wir auf eine aktuelle Übersicht von Gohy et al.^[214] Sind ausschließlich identische nichtionische Segmente beteiligt, so entstehen Partikel mit einer homogenen Corona. Setzt sich letztere jedoch aus mehreren unterschiedlichen Blöcken zusammen, so kann die Corona kompartmentiert, gemischt oder als Janus-Struktur vorliegen. Dies wurde für Mizellen gezeigt, die durch die Komplexbildung zwischen positiv geladenen P2VP-*b*-PEO und negativ geladenen PAA-*block*-polyacrylamid-Diblockcopolymeren (PAA-*b*-PAAm) entstanden sind. Hier konnte die Existenz von Janus-Strukturen demonstriert werden, und die Mizellen wurden als komplexe Coazervate bezeichnet.^[215] In weiteren Arbeiten wurden durch Austausch von PAAm gegen PNIPAAm temperaturschaltbare Partikel erhalten.^[216] Ein weiterer wichtiger Aspekt solcher Systeme ist die Länge des nichtionischen Blocks und deren Auswirkungen auf die Stabilität der gebildeten Strukturen. Dies wurde durch Adams et al. für Mischungen aus PEO-*block*-poly(*N,N*-diethylaminoethylmethacrylat) (PEO-*b*-PDEAEMA) und PEO-*block*-polyaspartamsäure (PEO-*b*-PASP) untersucht.^[217] Die Wechselwirkungen Blockcopolymer-basierter Mizellen mit gegensätzlich geladenen Tensiden wurden ebenfalls bereits untersucht und es konnte gezeigt werden, dass sich, je nach der Struktur der Mizellen sowie der Wahl des Tensides, Schichtstrukturen bilden.^[218]

4.5. Schaltbare Materialien

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über Blockcopolymer-basierte Nanostrukturen, die in der Lage sind, eine oder mehrere physikalische Eigenschaften als Reaktion auf äußere Stimuli hin zu verändern. Auslöser können Änderungen des pH-Wertes oder der Temperatur sein, die Zugabe von Additiven oder die Bestrahlung mit Licht einer definierten Wellenlänge. Einige dieser Möglichkeiten wurden bereits in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt, um beispielsweise die Funktion oder die Herstellung einer bestimmten Struktur zu beschreiben, wie anhand des pH-abhängigen Wasserdurchflusses durch eine Membran^[69b] oder für das Vernetzen von Mizellen durch UV-Licht gezeigt wurde.^[148] Oft werden diese Materialien auch als „intelligent“ bezeichnet, und eine Vielzahl von Anwendungen in Lösung, auf Oberflächen oder in fester Phase sind denkbar oder bereits realisiert worden.^[219] Wir beschränken uns hier auf spezifische Eigenschaften makromolekularer Bausteine, die auf diese Weise manipuliert werden können: Löslichkeit, Ladung, Oxidationszustand, die Verbindung einzelner Segmente, aber auch multiresponsive Systeme, die in der Lage sind, auf mehrere Auslöser anzusprechen.

Die Löslichkeit entsprechender Polymere in Wasser wird durch die Umgebungstemperatur beeinflusst. In diesem Zusammenhang wurden zwei Phänomene beobachtet: eine untere (LCST) und eine obere kritische Entmischungstemperatur (UCST). Im Fall der LCST tritt ein enthalpisch induzierter Übergang von hydrophilem zu hydrophobem Verhalten bei Erwärmen einer wässrigen Polymerlösung über eine bestimmte Temperatur auf. Dies wurde schon für eine

Vielzahl an Polymermaterialien beschrieben. Typischerweise zeigen nichtionische wasserlösliche Polymere LCST-Verhalten, wie bereits für PEO,^[220] Polyvinylalkohol (PVA),^[221] Poly(hydroxyethylmethacrylat) (HEMA),^[222] PNIPAAm,^[223] Poly(*N,N*-diakylaminoethylmethacrylate) (PDMAEMA^[224] und PDEAEMA^[225]), Poly(oligoethylenglycolmethacrylat) (POEGMA)^[226] und Polyalkyloxazoline (POX)^[227] gezeigt wurde. Ein UCST-Verhalten hingegen wird deutlich seltener beobachtet, und Beispiele hierfür sind Poly(*N*-acryloylasparaginsäureamid),^[228] Blockcopolymere auf Prolinbasis (Abbildung 16A)^[229] oder quaternisiertes PDMAEMAq in Gegenwart mehrwertiger Metallionen.^[230]

Der pH-Wert ist eine weitere Stellschraube zur Änderung der Löslichkeit bestimmter Polymere und Blockcopolymere. Schwache Polyelektrolyte dissoziieren in Abhängigkeit des pH-Werts der umgebenden Lösung, und somit variiert auch die Zahl der vorhandenen Ladungen (siehe auch Abschnitt 4.4). Der Einbau solcher Segmente in Blockcopolymer-basierte Nanostrukturen in Lösung führt zu pH-abhängiger Stabilität und Aggregationsverhalten. Dies wurde zum Beispiel für das Quellen der P2VP-Schale von Kern-Schale-Corona-Mizellen aus PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-Triblockterpolymeren,^[231] für die Löslichkeit der PMAA-Corona von PB-*b*-P2VP-*b*-PMAA-Multikompartiment-Mizellen^[206b] sowie die Corona (löslich, $\text{pH} < \text{pK}_a$)/Schale (unlöslich $\text{pH} > \text{pK}_a$) von Strukturen aus PCL-*b*-PEO-*b*-P2VP-Triblockterpolymeren beobachtet. Andere Arbeiten nutzten die pH-abhängige Löslichkeit der PDMAEMA-Segmente in PDMAEMA-*block*-polypentafluorystyrol-Diblockcopolymeren^[232] (PDMAEMA-*b*-PPFS) oder μ -PS-*b*-PEO-*b*-PDMAEMA-Miktoarmsternen.^[233] Über eine weitere Möglichkeit wurde von Hawker et al. berichtet: Hierbei handelte es sich um einen „maskierten“ hydrophoben Block. Doppelt hydrophile Blockcopolymere, die ein Segment mit einer Phosphat-Seitenkette beinhalteten, wurden durch Zugabe eines Enzyms in amphiphile Systeme mit einem Poly(4-hydroxystyrol)-Block (P4HS) umgewandelt.^[234]

Durch den Einbau von Metallatomen in die Polymerkette können metallhaltige Blockcopolymere Oxidations-Reduktions-Zyklen durchlaufen (im Idealfall vollständig reversibel). Dies wiederum ermöglicht es, die Eigenschaften und die Löslichkeit der jeweiligen Materialien zu beeinflussen sowie Ladungen entlang des Polymerrückgrats zu erzeugen. So konnte zum Beispiel gezeigt werden, dass die selektive Oxidation der PFS-Segmente von PS-*b*-PFS-Diblockcopolymeren in organischen Lösungsmitteln zu einer reversiblen redoxkontrollierten Mizellisierung führt (Abbildung 16D).^[235] Durch die Oxidation wird die Polarität des PFS-Blocks erhöht, was dann die Selbstaggregation der Blockcopolymere in z. B. Dichlormethan auslöst. Bei Verwendung geeigneter, nicht nukleophiler Gegenionen ist der Prozess vollständig reversibel, und es konnte kein Abbau der PFS-Segmente beobachtet werden.^[235b] Zhang et al. zeigten, dass selenhaltige Blockcopolymere in Lösung Mizellen bilden und dass sich diese durch Oxidation kontrolliert abbauen lassen. Hierbei handelt es sich zwar um einen irreversiblen Prozess, allerdings könnte dieser in Zukunft zur gezielten Freisetzung eingekapselter Wirkstoffe eingesetzt werden.^[236]

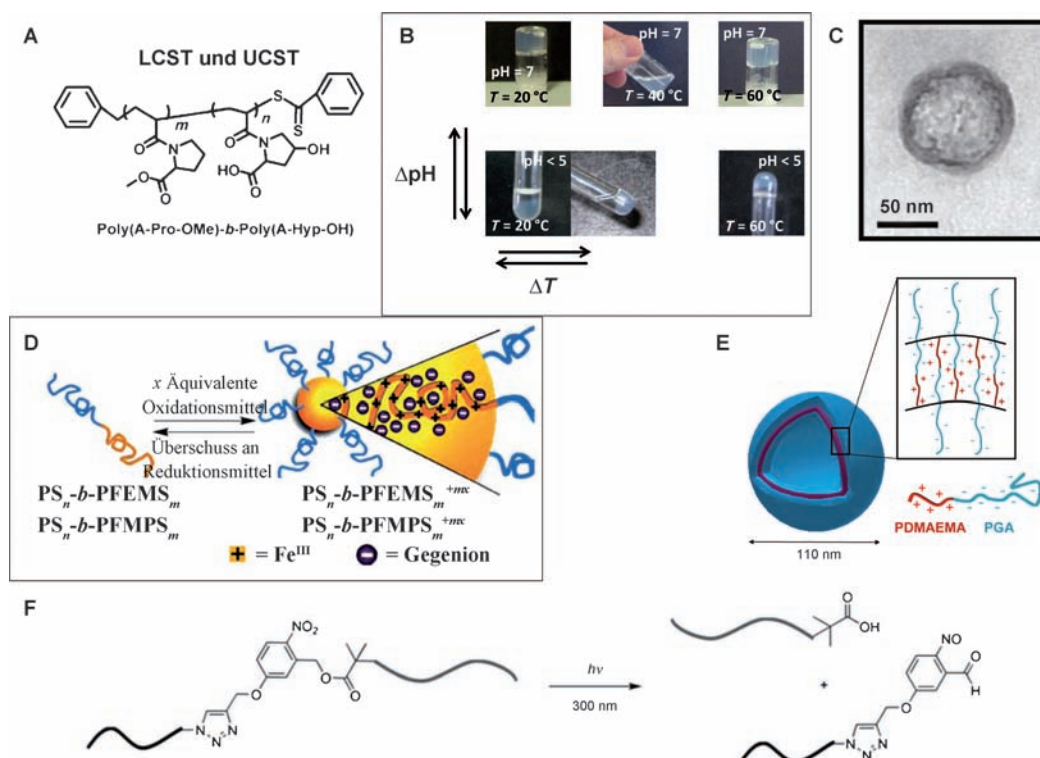


Abbildung 16. A) Doppelt schaltbare Blockcopolymer: Systeme auf Prolinbasis, die sowohl LCST- als auch UCST-Verhalten zeigen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [229]. Copyright 2010 American Chemical Society. B) pH- und temperaturabhängige Gelbildung einer 18%-igen wässrigen Lösung von P2VP-*b*-PEO-*b*-P(MGE-*co*-EGE)-Triblockterpolymeren. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [241]. Copyright The Royal Society of Chemistry. C) TEM-Aufnahme eines PDMAEMA-*b*-PGA-Vesikels. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [244]. Copyright 2010 American Chemical Society. D) Redoxvermittelte reversible Selbstaggregation von metallorganischen PS-*b*-PFS-Diblockcopolymeren.^[235a] E) Skizze der Struktur eines Vesikels aus (C). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [244]. F) UV-induzierte Spaltung eines PS-*b*-PEO-Diblockcopolymers, das durch eine *o*-Nitrobenzylgruppe verknüpft ist. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [238]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Ein weiterer Bereich, der starkes Interesse hervorruft, ist der Einbau von Segmenten in Blockcopolymer, die sich durch Lichteinwirkung schalten lassen.^[123b] Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von Azobenzol-Einheiten in einem der Kompartimente. Diese können bei Bestrahlung mit Licht der entsprechenden Wellenlänge ihre Konformation und dadurch die Löslichkeit ändern, was zu Aggregation oder aber auch zur Auflösung von Aggregaten führen kann. Dies wurde zum Beispiel für Poly(azobenzolmethacrylat)-*block*-P₄BA (PAZMA-*b*-P₄BA) gezeigt.^[237] Ein unkomplizierter Ansatz für die Synthese von Blockcopolymeren, deren Segmente durch eine UV-spaltbare Gruppe miteinander verbunden sind, wurde kürzlich von Gohy et al. vorgestellt. Hierbei handelt es sich um PS-*b*-PEO-Diblockcopolymer, die durch eine photolabile *o*-Nitrobenzylgruppe verknüpft sind (Abbildung 16F).^[238] Eine ähnliche Strategie wurde auch schon zum schnellen und lichtinduzierten Abbau („Platzen“) von PEO-*block*-poly(nitrobenzylurethan)-*block*-PEO-Triblockcopolymeren verwendet.^[239]

Verstärktes Augenmerk liegt auch darauf, mehrere Stimuli in einem Material zu vereinen. Dies würde einerseits die Anwendbarkeit erhöhen und zudem die Ausweitung solcher Effekte auf neuartige Systeme oder Lösungsmittel ermöglichen. So haben Lodge et al. kürzlich über sowohl LCST- als

auch UCST-Verhalten für PEO-*b*-PNiPAAm-Diblockcopolymer in ionischen Flüssigkeiten berichtet.^[240] Die Kombination verschiedener Stimuli wurde aber auch schon für andere Systeme demonstriert: Schmalz et al. zeigten, dass P2VP-*b*-PEO-*b*-poly(methylglycidylether-*co*-ethylglycidylether)-Triblockterpolymer (P2VP-*b*-PEO-*b*-P(MGE-*co*-EGE)) pH- und temperaturschaltbare Hydrogele bilden (Abbildung 16B).^[241] Wurde der P2VP-Block zudem quaternisiert und zusätzlich superparamagnetische Maghemit-Nanopartikel in die entsprechenden Gele eingelagert, so sprachen die Strukturen sowohl auf Änderungen der Temperatur als auch auf äußere Magnetfelder an.^[242] Theato et al. stellten Blockcopolymer her, die temperatur- und lichtschaltbare Einheiten beinhalten. Dies gelang durch eine teilweise polymeranaloge Umsetzung von PEO-*b*-poly(pentafluorbenzylacrylat)-Diblockcopolymeren (PEO-*b*-PPFPA) mit Aminoethyl-funktionalisierten Azobenzolderivaten. Der Rest der Seitenketten von PPFPA wurde hiernach durch Isopropylamin abgesättigt.^[243] Außerdem demonstrierten Lecommandoux et al., dass PDMAEMA-*block*-polyglutaminsäure-Diblockcopolymer (PDMAEMA-*b*-PGA) durch Selbstaggregation Vesikel bilden, die sowohl auf Änderungen des pH-Wertes als auch der Temperatur reagieren können (Abbildung 16C,E).^[244]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Entdeckung der lebenden anionischen Polymerisation in den 1950er Jahren war die Initialzündung für das Feld der synthetischen Blockcopolymerie. In den letzten Jahrzehnten, vor allem aber in den 90er Jahren, wurde diese Methode durch verschiedene kontrollierte Techniken ergänzt, zum Beispiel durch die kontrollierten radikalischen Polymerisationen. Diese bemerkenswerten Fortschritte ermöglichen die Herstellung von vielfältigen und komplexen makromolekularen Architekturen und tragen maßgeblich zur weiteren Entwicklung dieses Forschungsfeldes bei. So können wir heute ein breites Spektrum an Blockcopolymeren mit maßgeschneiderter chemischer Funktionalität und gleichermaßen organischen wie anorganischen Komponenten herstellen. Dies führt unter anderem dazu, dass Blockcopolymerie nicht mehr nur den Spezialisten vorbehalten sind, sondern Wissenschaftlern aus verschiedensten multidisziplinären Feldern zur Verfügung stehen, darunter Chemie, Physik, Ingenieur- und Materialwissenschaften sowie Biologie und Medizin.

Trotz dieser bedeutenden Fortschritte stellt die Anwendung lebender/kontrollierter Polymerisationsmethoden auf bestimmte Systeme immer noch eine große Herausforderung dar. Dazu gehören beispielsweise konjugierte Systeme oder redoxempfindliche Metallzentren. In bestimmten Bereichen wären zudem höhere Molekulargewichte oder auch niedrigere Polydispersitäten von Vorteil. Ein weiteres faszinierendes Problem ist die Entwicklung vorhersagbarer Nukleierungs- oder Wachstumsprozesse,^[245] die die Bildung supramolekularer Blockcopolymeranaloge ermöglichen. Hier gilt es unter anderem, bereits bestehende Erkenntnisse, die kürzlich für Homopolymere und supramolekulare Systeme etabliert werden konnten, zu erweitern.^[142,246] Es bestehen auch noch offene Fragen, was die optimale Verarbeitung von Blockcopolymeren und verwandten Materialien angeht. Hier gilt es stets, die Bildung gewünschter Morphologien in Selbstaggregationsprozessen zu steuern, eine gezielte Orientierung der Strukturen zu erreichen sowie die Fernordnung in beispielsweise dünnen Filmen zu verbessern.

Blickt man jedoch auf das breite Spektrum an interdisziplinär aktiven Forschungsgruppen, die sich mit solchen Materialien beschäftigen, und auf das allgegenwärtige Interesse an neuartigen Blockcopolymeren für verschiedenste Anwendungen (unter anderem die in diesem Aufsatz vorgestellten), so lässt sich eine strahlende Zukunft für dieses Forschungsfeld erahnen.

F.H.S. bedankt sich beim DAAD für ein Postdoktoranden-Stipendium, beim Verband der chemischen Industrie (VCI) für ein Hochschullehrernachwuchs-Stipendium sowie beim Thüringer Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (TMBWK; Projekt Nr. B514-09051, NanoConSens und Nr. B515-10065, ChaPoNano) für finanzielle Unterstützung. P.A.R. bedankt sich bei NSERC (Kanada) für ein Postdoktoranden-Stipendium sowie bei der Europäischen Union für ein Marie-Curie-Stipendium. I.M. dankt der Europäischen Union für einen ERC Advanced Investigator Grant sowie bei der

Royal Society of Chemistry (RSC) für einen Wolfson-Merit-Award.

Eingegangen am 12. Januar 2012

Online veröffentlicht am 16. Juli 2012

- [1] a) V. Abetz, P. F. W. Simon, *Block Copolymers I*, Vol. 189 (Hrsg.: V. Abetz), Springer, Berlin, **2005**, S. 125–212; b) N. A. Lynd, A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 875–893; c) I. W. Hamley, *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*, Wiley, Chichester, **2005**; d) H. C. Kim, S. M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177; e) M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [2] U. Breiner, U. Krappe, R. Stadler, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 567–575.
- [3] R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science* **2008**, *321*, 936–939.
- [4] J. Dupont, G. Liu, K.-i. Niihara, R. Kimoto, H. Jinnai, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6260–6263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6144–6147.
- [5] a) A.-V. Ruzette, L. Leibler, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 19–31; b) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, D. Hucul, S. F. Hahn, *AIChE J.* **2001**, *47*, 762–765; c) K. Knoll, N. Nießner, *Macromol. Symp.* **1998**, *132*, 231–243.
- [6] V. N. Nace, *Nonionic Surfactants, Polyoxyalkylene Block Copolymers*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [7] a) M. Müller, K. Topolovec-Miklozic, A. Dardin, H. A. Spikes, *Tribol. Trans.* **2006**, *49*, 225–232; b) R. Zheng, G. Liu, M. Devlin, K. Hux, T.-c. Jao, *Tribol. Trans.* **2010**, *53*, 97–107.
- [8] a) I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter: Synthetic and Biological Self-Assembling Materials*, Wiley, Chichester, **2007**; b) A. V. Kabanov, V. Y. Alakhov, *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* **2002**, *19*, 1–72; c) J. G. Drobný, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, William Andrew Publishing Norwich, New York, **2007**.
- [9] a) G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1938**, 246–253; b) S. Aoshima, S. Kanaoka, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5245–5287; c) Y. Kwon, R. Faust, *New Synthetic Methods*, Vol. 167, Springer, Berlin, **2004**, S. 247–255.
- [10] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [11] a) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706–5708; b) O. W. Webster in *New Synthetic Methods*, Vol. 167, Springer, Berlin, **2004**, S. 257–266.
- [12] a) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723; b) M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050; c) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615; d) K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [13] a) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562; b) A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 283–351.
- [14] a) E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 529–534; b) G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*, 909–914; c) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688; d) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [15] a) T. Yokozawa, M. Ogawa, A. Sekino, R. Sugi, A. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15158–15159; b) A. P. Soto, I. Manners, *Macromolecules* **2009**, *42*, 40–42; c) H. R. Allcock,

- S. D. Reeves, J. M. Nelson, C. A. Crane, I. Manners, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2213–2215.
- [16] A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer* **2010**, *51*, 2927–2946.
- [17] a) M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604; b) R. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907–915.
- [18] a) C. A. Fustin, P. Guillet, U. S. Schubert, J. F. Gohy, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1665–1673; b) A. O. Moughton, R. K. O'Reilly, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 37–52.
- [19] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *189*, 1–124.
- [20] a) F. Wurm, D. Wilms, J. Klos, H. Löwe, H. Frey, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1106–1114; b) J. Klos, F. Wurm, H. M. König, A. F. M. Kilbinger, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7827–7833; c) C. Becer, U. S. Schubert, *Polymer Libraries*, Vol. 225 (Hrsg.: M. A. R. Meier, D. C. Webster), Springer, Berlin, **2009**, S. 17–62.
- [21] Y. Yagci, S. Jockusch, N. J. Turro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6245–6260.
- [22] M. Tanabe, G. W. M. Vandermeulen, W. Y. Chan, P. W. Cyr, L. Vanderark, D. A. Rider, I. Manners, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467–470.
- [23] a) N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270–2299; b) M. Semsarilar, S. Perrier, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 811–820.
- [24] D. Roy, A. Ullah, B. S. Sumerlin, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7701–7708.
- [25] R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 368–386.
- [26] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789–1791.
- [27] M. K. Georges, G. K. Hamer, N. A. Listigovers, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9087–9089.
- [28] V. Jitchum, S. Perrier, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1408–1412.
- [29] M. R. K. Sheikh, K. Tharanikkarasu, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4384–4389.
- [30] Y. Yagci, M. Atilla Tasdelen, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1133–1170.
- [31] N. Martinez-Castro, M. G. Lanzendörfer, A. H. E. Müller, J. C. Cho, M. H. Acar, R. Faust, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6985–6994.
- [32] C. R. Becer, R. M. Paulus, S. Höppener, R. Hoogenboom, C. A. Fustin, J. F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5210–5215.
- [33] G. Wang, B. Hu, J. Huang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6939–6942.
- [34] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1415–1421.
- [35] M. Kwak, A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8754–8768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8574–8587.
- [36] T. Higashihara, K. Sugiyama, H.-S. Yoo, M. Hayashi, A. Hirao, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1031–1059.
- [37] C. F. van Nostrum, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3246–3259.
- [38] a) F. H. Schacher, T. Rudolph, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *Nanoscale* **2011**, *3*, 288–297; b) A. Walther, A. Gödel, A. H. E. Müller, *Polymer* **2008**, *49*, 3217–3227.
- [39] a) A. D. Ievins, X. Wang, A. O. Moughton, J. Skey, R. K. O'Reilly, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2998–3006; b) F. Schacher, A. Walther, M. Ruppel, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3540–3548.
- [40] a) E. S. Read, S. P. Armes, *Chem. Commun.* **2007**, 3021–3035; b) X. Wang, K. Liu, A. C. Arsenault, D. A. Rider, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5630–5639.
- [41] a) R. K. O'Reilly, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1068–1083; b) G. Sun, N. S. Lee, W. L. Neumann, J. N. Freskos, J. J. Shieh, R. B. Dorshow, K. L. Wooley, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3422–3429.
- [42] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [43] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 329–337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 321–328.
- [44] D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1369–1380.
- [45] a) J. Justynska, H. Schlaad, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1478–1481; b) J.-F. Lutz, H. Schlaad, *Polymer* **2008**, *49*, 817–824.
- [46] Y. Geng, D. E. Discher, J. Justynska, H. Schlaad, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7740–7743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7578–7581.
- [47] M. J. Kade, D. J. Burke, C. J. Hawker, *J. Polym. Sci. Part A* **2010**, *48*, 743–750.
- [48] P. L. Golas, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1338–1354.
- [49] a) G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188; b) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712–1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602–1621; c) X. Wang, R. McHale, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 331–350; d) S. J. Clarson, J. A. Semlyen, *Siloxane Polymers*, PTR Prentice Hall Englewood Cliffs, New Jersey, **1993**; e) I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1586–1589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1565–1568.
- [50] a) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174–5197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104; b) D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, I. Manners, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5152–5173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5060–5081; c) T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2830–2837; d) J. C. Saam, D. J. Gordon, S. Lindsey, *Macromolecules* **1970**, *3*, 1–4.
- [51] P. R. L. Malenfant, J. L. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 43–46.
- [52] a) K. J. T. Noonan, D. P. Gates, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7429–7432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7271–7274; b) K. J. T. Noonan, D. P. Gates, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1961–1965; c) K. Sakamoto, K. Obata, H. Hirata, M. Nakajima, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7641–7643.
- [53] F. Cheng, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3717–3719.
- [54] a) V. Blackstone, A. J. Lough, M. Murray, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3658–3667; b) H. R. Allcock, C. A. Crane, C. T. Morrissey, J. M. Nelson, S. D. Reeves, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7740–7747.
- [55] a) R. B. Grubbs, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4323–4336; b) R. Shunmugam, G. N. Tew, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1355–1362.
- [56] a) C. Cui, E. M. Bonder, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1810–1812; b) L. Ren, C. G. Hardy, C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8874–8875; c) P. Chadha, P. J. Ragona, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5301–5303.
- [57] a) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32–38; b) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557; c) F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898–905.
- [58] E. J. W. Crossland, M. Kamperman, M. Nedelcu, C. Ducati, U. Wiesner, D.-M. Smilgies, G. E. S. Toombes, M. A. Hillmyer, S. Ludwigs, U. Steiner, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2807–2812.
- [59] E. J. W. Crossland, S. Ludwigs, M. A. Hillmyer, U. Steiner, *Soft Matter* **2010**, *6*, 670–676.
- [60] E. J. W. Crossland, P. Cunha, S. Scroggins, S. Moratti, O. Yurchenko, U. Steiner, M. A. Hillmyer, S. Ludwigs, *ACS Nano* **2010**, *4*, 962–966.
- [61] H.-Y. Hsueh, H.-Y. Chen, M.-S. She, C.-K. Chen, R.-M. Ho, S. Gwo, H. Hasegawa, E. L. Thomas, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4994–5000.

- [62] R. H. A. Ras, M. Kemell, J. de Wit, M. Ritala, G. ten Brinke, M. Leskelä, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 102–106.
- [63] W. van Zoelen, G. A. van Ekenstein, E. Polushkin, O. Ikkala, G. ten Brinke, *Soft Matter* **2005**, *1*, 280–283.
- [64] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykänen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 201–205.
- [65] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 135–190.
- [66] L. A. McCullough, B. Dufour, C. Tang, R. Zhang, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7745–7747.
- [67] a) M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, *47*, 2217–2262; b) W. A. Phillip, B. O'Neill, M. Rodwogin, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 847–853.
- [68] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nature Mater.* **2007**, *6*, 992–996.
- [69] a) F. Schacher, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1040–1045; b) F. Schacher, T. Rudolph, F. Wieberger, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1492–1503.
- [70] S. P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D. H. Anjum, A. R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio, K.-V. Peinemann, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8079–8085.
- [71] Y. Wang, C. He, W. Xing, F. Li, L. Tong, Z. Chen, X. Liao, M. Steinhart, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2068–2072.
- [72] H. Ito, A. Taenaka, Y. Nagasaki, K. Kataoka, M. Kato, T. Tsuruta, *Polymer* **1996**, *37*, 633–637.
- [73] M. J. Park, A. J. Nedoma, P. L. Geissler, N. P. Balsara, A. Jackson, D. Cookson, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2271–2277.
- [74] S. Y. Kim, S. Kim, M. J. Park, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 88–92.
- [75] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195–217.
- [76] M. Templin, A. Franck, A. Du Chesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schädler, U. Wiesner, *Science* **1997**, *278*, 1795–1798.
- [77] Y. Wan, D. Y. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- [78] M. Kamperman, M. A. Fierke, C. B. W. Garcia, U. Wiesner, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8745–8752.
- [79] S. C. Warren, L. C. Messina, L. S. Slaughter, M. Kamperman, Q. Zhou, S. M. Gruner, F. J. DiSalvo, U. Wiesner, *Science* **2008**, *320*, 1748–1752.
- [80] M. J. Park, K. Char, J. Park, T. Hyeon, *Langmuir* **2006**, *22*, 1375–1378.
- [81] Z. Li, H. Sai, S. C. Warren, M. Kamperman, H. Arora, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5578–5584.
- [82] a) J. P. Ge, Y. D. Yin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1530–1561; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492–1522; b) J. H. Moon, S. Yang, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 547–574.
- [83] A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege, C. X. Chen, T. M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L. J. Fetters, J. D. Jannopoulos, Y. Fink, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 421–425.
- [84] a) A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1850–1853; b) J. Yoon, W. Lee, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4582–4584; c) Y. Xia, B. D. Olsen, J. A. Kornfield, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18525–18532.
- [85] A. Urbas, R. Sharp, Y. Fink, E. L. Thomas, M. Xenidou, L. J. Fetters, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 812–814.
- [86] Y. Kang, J. J. Walsh, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 957–960.
- [87] Y. J. Lu, H. W. Xia, G. Z. Zhang, C. Wu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5952–5955.
- [88] J. J. Walsh, Y. Kang, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3078–3081.
- [89] a) H. W. Xia, J. P. Zhao, C. Meng, Y. Wu, Y. J. Lu, J. X. Wang, Y. L. Song, L. Jiang, G. Z. Zhang, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4156–4159; b) E. Kim, C. Kang, H. Baek, K. Hwang, D. Kwak, E. Lee, Y. Kang, E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1728–1732.
- [90] P. D. Hustad, G. R. Marchand, E. I. Garcia-Meitin, P. L. Roberts, J. D. Weinhold, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3788–3794.
- [91] a) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924–1945; b) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.
- [92] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4688–4698.
- [93] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.
- [94] a) I. Botiz, S. B. Darling, *Mater. Today* **2010**, *13*, 42–51; b) R. A. Segalman, B. McCulloch, S. Kirmayer, J. J. Urban, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9205–9216; c) M. Sommer, S. Huettner, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10788–10797; d) S. B. Darling, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1266–1273; e) M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 520–535.
- [95] a) S. M. Lindner, S. Hüttner, A. Chiche, M. Thelakkat, G. Krausch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3442–3446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3364–3368; b) R. Charvet, S. Acharya, J. P. Hill, M. Akada, M. Liao, S. Seki, Y. Honsho, A. Saeki, K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18030–18031.
- [96] a) U. Stalmach, B. de Boer, C. Videlot, P. F. van Hutten, G. Hadzioannou, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5464–5472; b) S. Miyaniishi, Y. Zhang, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6723–6725; c) M. Dante, C. Yang, B. Walker, F. Wudl, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1835–1839; d) S. Barrau, T. Heiser, F. Richard, C. Brochon, C. Ngov, K. van de Wetering, G. Hadzioannou, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2701–2710.
- [97] N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. Lévêque, J. N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadzioannou, R. Mezzenga, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 763–768.
- [98] G. Ren, P.-T. Wu, S. A. Jenekhe, *ACS Nano* **2011**, *5*, 376–384.
- [99] I. Botiz, S. B. Darling, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8211–8217.
- [100] a) K. Sivula, Z. T. Ball, N. Watanabe, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 206–210; b) S. Rajaram, P. B. Armstrong, B. J. Kim, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1775–1777.
- [101] a) E. J. W. Crossland, M. Nedelcu, C. Ducati, S. Ludwigs, M. A. Hillmyer, U. Steiner, H. J. Snaith, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2813–2819; b) siehe Lit. [58]; c) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3380–3382; d) M. C. Lechmann, S. A. L. Weber, J. Geserick, N. Hüsing, R. Berger, J. S. Gutmann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7765–7770.
- [102] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdahl, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121–128.
- [103] Y. Tao, B. Ma, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7152–7159.
- [104] D. A. Poulsen, B. J. Kim, B. Ma, C. S. Zonté, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 77–82.
- [105] D. B. Romero, M. Schaer, L. Zuppiroli, B. Cesar, G. Widawski, B. Francois, *Opt. Eng.* **1995**, *34*, 1987–1992.
- [106] M. Zorn, W. K. Bae, J. Kwak, H. Lee, C. Lee, R. Zentel, K. Char, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1063–1068.
- [107] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 707–757.
- [108] a) S. Lyu, T. D. Jones, F. S. Bates, C. W. Macosko, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7845–7855; b) P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 457–463; c) A. Ajji, L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 1574–1585; d) H. R. Brown, U. Krappe, R. Stadler, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6582–6588.
- [109] G. Jiang, H. Wu, S. Guo, *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 2273–2286.
- [110] F. Ide, A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 963–974.

- [111] E. Ashcraft, H. Ji, J. Mays, M. Dadmun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2163–2173.
- [112] K. Chang, M. L. Robertson, M. A. Hillmyer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2390–2399.
- [113] A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1167–1178.
- [114] G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439–3468.
- [115] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805–1837.
- [116] Q. D. Nghiem, D. Kim, D.-P. Kim, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2351–2354.
- [117] a) K. Matsumoto, J. Nakashita, H. Matsuoka, *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 4696–4707; b) K. Matsumoto, H. Matsuoka, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 3778–3787.
- [118] J. Peng, A. G. Marcos, S. J. Jeong, H. Frey, D. H. Kim, *Chem. Commun.* **2009**, 1091–1093.
- [119] C. T. Nguyen, P. H. Hoang, J. Perumal, D.-P. Kim, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3484–3486.
- [120] a) L. Cao, J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, S. Riethmüller, F. Banhart, J. P. Spatz, M. Möller, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 271–276; b) M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460–1463; c) M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3878–3891; d) D. A. Rider, I. Manners, *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 165–195; e) J. Q. Lu, T. E. Kopley, N. Moll, D. Roitman, D. Chamberlin, Q. Fu, J. Liu, T. P. Russell, D. A. Rider, I. Manners, M. A. Winnik, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2227–2231; f) K. N. Power-Billard, R. J. Spontak, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1280–1284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1260–1264; g) C. Hinderling, Y. Keles, T. Stöckli, H. F. Knapp, T. De los Arcos, P. Oelhafen, I. Korczagin, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 876–879.
- [121] D. A. Rider, K. Liu, J. C. Eloji, L. Vanderark, L. Yang, J. Y. Wang, D. Grozea, Z. H. Lu, T. P. Russell, I. Manners, *ACS Nano* **2008**, *2*, 263–270.
- [122] a) C. J. Barrett, J. I. Mamiya, K. G. Yager, T. Ikeda, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1249–1261; b) Y. Zhao, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3647–3657.
- [123] a) Y. Zhao, J. He, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2686–2693; b) J.-M. Schumers, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1588–1607.
- [124] C. Frenz, A. Fuchs, H.-W. Schmidt, U. Theissen, D. Haarer, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1246–1258.
- [125] a) M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, C. Frenz, H.-W. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1722–1727; b) M. Häckel, L. Kador, D. Kropp, H. W. Schmidt, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 227–231.
- [126] a) H. Yu, Y. Naka, A. Shishido, T. Ikeda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7959–7966; b) H. Yu, A. Shishido, T. Ikeda, T. Iyoda, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1594–1598; c) P. Forcén, L. Oriol, C. Sánchez, F. J. Rodríguez, R. Alcalá, S. Hvilsted, K. Jankova, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3292–3300.
- [127] a) A. P. Marencic, R. A. Register, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, Vol. 1, Annual Reviews, Palo Alto, **2010**, S. 277–297; b) I. W. Hamley, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1161–1210; c) J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4769–4792.
- [128] a) S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1152–1204; b) K. Galatsis, K. L. Wang, M. Ozkan, C. S. Ozkan, Y. Huang, J. P. Chang, H. G. Monbouquette, Y. Chen, P. Nealey, Y. Botros, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 769–778.
- [129] a) J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505–2521; b) Q. W. Hong, X. Gu, J. Huh, S. Xiao, T. P. Russell, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 2855–2860.
- [130] Y. S. Jung, W. Jung, C. A. Ross, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2975–2981.
- [131] J. Chai, D. Wang, X. Fan, J. M. Buriak, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 500–506.
- [132] I. Bita, J. K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, K. K. Berggren, *Science* **2008**, *321*, 939–943.
- [133] J. K. W. Yang, Y. S. Jung, J.-B. Chang, R. A. Mickiewicz, A. Alexander-Katz, C. A. Ross, K. K. Berggren, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 256–260.
- [134] a) S. Ouk Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Nature* **2003**, *424*, 411–414; b) M. P. Stoykovich, M. Müller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science* **2005**, *308*, 1442–1446.
- [135] a) C. Tang, E. M. Lennon, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Science* **2008**, *322*, 429–432; b) C. Tang, K. Sivanandan, B. C. Stahl, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *ACS Nano* **2010**, *4*, 285–291.
- [136] a) J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1174–1178; b) I. Korczagin, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, S. Golze, G. J. Vancso, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *200*, 91–118.
- [137] J. Lu, D. Chamberlin, D. A. Rider, M. Liu, I. Manners, T. P. Russell, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5792–5796.
- [138] a) V. P. Chuang, J. Gwyther, R. A. Mickiewicz, I. Manners, C. A. Ross, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4364–4369; b) J. G. Son, J. Gwyther, J.-B. Chang, K. K. Berggren, I. Manners, C. A. Ross, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2849–2855.
- [139] R. C. Hayward, D. J. Pochan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3577–3584.
- [140] J.-F. Gohy in *Block Copolymers II*, Vol. 190 (Hrsg.: V. Abetz), Springer, Berlin, **2005**, S. 65–136.
- [141] a) I. Korczagin, M. A. Hempenius, R. G. Fokkink, M. A. Cohen Stuart, M. Al-Hussein, P. H. H. Bomans, P. M. Frederik, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2306–2315; b) J. Qian, M. Zhang, I. Manners, M. A. Winnik, *Trends Biotechnol.* **2010**, *28*, 84–92.
- [142] T. Gädt, N. S. Jeong, G. Cambridge, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 144–150.
- [143] D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967–973.
- [144] a) H. Huang, B. Chung, J. Jung, H.-W. Park, T. Chang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4664–4667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4594–4597; b) D. J. Pochan, Z. Chen, H. Cui, K. Hales, K. Qi, K. L. Wooley, *Science* **2004**, *306*, 94–97.
- [145] 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.
- [146] H. Cui, Z. Chen, S. Zhong, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Science* **2007**, *317*, 647–650.
- [147] a) M. Lazzari, M. A. López-Quintela, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1785–1791; b) L. Cao, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8258–8260.
- [148] J. Dupont, G. Liu, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3654–3661.
- [149] Z. Li, E. Kesselman, Y. Talmon, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Science* **2004**, *306*, 98–101.
- [150] J. Du, S. P. Armes, *Soft Matter* **2010**, *6*, 4851–4857.
- [151] R. Zheng, G. Liu, X. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15358–15359.
- [152] a) Y. Li, I. Akiba, S. Harrison, K. L. Wooley, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 551–559; b) H. Wang, X. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12921–12930; c) X. Xu, J. D. Flores, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1327–1334; d) K. L. Wooley, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1397–1399.
- [153] P. Guillet, C. Mugemana, F. J. Stadler, U. S. Schubert, C.-A. Fustin, C. Bailly, J.-F. Gohy, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3409–3411.
- [154] N. Saito, C. Liu, T. P. Lodge, M. A. Hillmyer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1907–1912.
- [155] Y. Geng, D. E. Discher, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12780–12781.

- [156] a) S. Kubowicz, J.-F. Baussard, J.-F. Lutz, A. F. Thünemann, H. von Berlepsch, A. Laschewsky, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5397–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5262–5265; b) K. Skrabania, H. v. Berlepsch, C. Böttcher, A. Laschewsky, *Macromolecules* **2010**, *43*, 271–281.
- [157] X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, M. A. Winnik, *Science* **2007**, *317*, 644–647.
- [158] R. Stoenescu, W. Meier, *Chem. Commun.* **2002**, 3016–3017.
- [159] S. Schrage, R. Sigel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1417–1420.
- [160] H. Schlaad, L. You, R. Sigel, B. Smarsly, M. Heydenreich, A. Manton, A. Masic, *Chem. Commun.* **2009**, 1478–1480.
- [161] L. Luo, A. Eisenberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1001–1004.
- [162] H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci. Part C* **1975**, 135–153.
- [163] Y. Geng, P. Dalhaimer, S. Cai, R. Tsai, M. Tewari, T. Minko, D. E. Discher, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 249–255.
- [164] a) R. Duncan, J. K. Coatsworth, S. Burtles, *Hum. Exp. Toxicol.* **1998**, *17*, 93–104; b) E. V. Batrakova, A. V. Kabanov, *J. Controlled Release* **2008**, *130*, 98–106.
- [165] a) C. Oerlemans, W. Bult, M. Bos, G. Storm, J. Nijssen, W. Hennink, *Pharm. Res.* **2010**, *27*, 2569–2589; b) Z. L. Tyrrell, Y. Shen, M. Radosz, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1128–1143; c) X.-B. Xiong, A. Falamarzian, S. M. Garg, A. Lavasanifar, *J. Controlled Release* **2011**, *155*, 248–261; d) K. Miyata, R. J. Christie, K. Kataoka, *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 227–234; e) A. Blanz, S. P. Armes, A. J. Ryan, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 267–277.
- [166] a) H. Cabral, K. Kataoka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 014109; b) Y. Matsumura, *Jpn. J. Clin. Oncol.* **2008**, *38*, 793–802.
- [167] H. Maeda, J. Wu, T. Sawa, Y. Matsumura, K. Hori, *J. Controlled Release* **2000**, *65*, 271–284.
- [168] N. Nasongkla, E. Bey, J. Ren, H. Ai, C. Khemtong, J. S. Guthi, S.-F. Chin, A. D. Sherry, D. A. Boothman, J. Gao, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2427–2430.
- [169] Y. S. Jo, A. J. van der Vlies, J. Gantz, T. N. Thacher, S. Antonijevic, S. Cavadini, D. Demurtas, N. Stergiopoulos, J. A. Hubbell, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14413–14418.
- [170] U. Hasegawa, A. J. van der Vlies, E. Simeoni, C. Wandrey, J. A. Hubbell, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18273–18280.
- [171] Y. Li, K. Hindi, K. M. Watts, J. B. Taylor, K. Zhang, Z. Li, D. A. Hunstad, C. L. Cannon, W. J. Youngs, K. L. Wooley, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 121–123.
- [172] S. Takae, K. Miyata, M. Oba, T. Ishii, N. Nishiyama, K. Itaka, Y. Yamasaki, H. Koyama, K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6001–6009.
- [173] H. Shimizu, Y. Hori, S. Kaname, K. Yamada, N. Nishiyama, S. Matsumoto, K. Miyata, M. Oba, A. Yamada, K. Kataoka, T. Fujita, *J. Am. Soc. Nephrol.* **2010**, *21*, 622–633.
- [174] a) A. Kishimura, A. Koide, K. Osada, Y. Yamasaki, K. Kataoka, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6197–6200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6085–6088; b) Y. Lee, T. Ishii, H. Cabral, H. J. Kim, J.-H. Seo, N. Nishiyama, H. Oshima, K. Osada, K. Kataoka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5413–5416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5309–5312; c) C. P. O’Neil, T. Suzuki, D. Demurtas, A. Finka, J. A. Hubbell, *Langmuir* **2009**, *25*, 9025–9029.
- [175] a) D. M. Vriezema, M. Comellas Aragonès, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445–1490; b) K. T. Kim, S. A. Meeuwissen, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1445–1489; c) K. Renggli, P. Baumann, K. Langowska, O. Onaca, N. Bruns, W. Meier, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1241–1259; d) T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 247–262.
- [176] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228–3234.
- [177] B. Gall, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1152–1159.
- [178] a) M. Lee, C.-J. Jang, J.-H. Ryu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8082–8083; b) J.-H. Ryu, C.-J. Jang, Y.-S. Yoo, S.-G. Lim, M. Lee, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8956–8962.
- [179] V. Rodionov, H. Gao, S. Scroggins, D. A. Unruh, A.-J. Avestro, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2570–2572.
- [180] H.-J. Choi, C. D. Montemagno, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2538–2542.
- [181] a) S. F. M. van Dongen, M. Nallani, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1107–1114; b) D. M. Vriezema, P. M. L. García, N. Sancho Oltra, N. S. Hatzakis, S. M. Kuiper, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, J. C. M. van Hest, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7522–7526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7378–7382.
- [182] D. M. Vriezema, J. Hoogboom, K. Velonia, K. Takazawa, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 796–800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 772–776.
- [183] K. T. Kim, J. J. L. M. Cornelissen, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2787–2791.
- [184] a) M. Kumar, M. Grzelakowski, J. Zilles, M. Clark, W. Meier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20719–20724; b) P. Broz, S. Driamov, J. Ziegler, N. Ben-Haim, S. Marsch, W. Meier, P. Hunziker, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2349–2353.
- [185] a) L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3208–3214; b) C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [186] W. Bu, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8431–8434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8281–8284.
- [187] R. S. Yelamanchili, A. Walther, A. H. E. Müller, J. Breu, *Chem. Commun.* **2008**, 489–491.
- [188] a) J. Yuan, Y. Lu, F. Schacher, T. Lunkenbein, S. Weiss, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4146–4154; b) J. Yuan, H. Schmalz, Y. Xu, N. Miyajima, M. Drechsler, M. W. Möller, F. Schacher, A. H. E. Müller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 947–952.
- [189] J. Yuan, Y. Xu, A. Walther, S. Bolisetty, M. Schumacher, H. Schmalz, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 718–722.
- [190] M. Müllner, J. Yuan, S. Weiss, A. Walther, M. Förtsch, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16587–16592.
- [191] X. Roy, J. K. H. Hui, M. Rabnawaz, G. Liu, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1635–1640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1597–1602.
- [192] M. Junginger, K. Kita-Tokarczyk, T. Schuster, J. Reiche, F. Schacher, A. H. E. Müller, H. Cölfen, A. Taubert, *Macromol. Biosci.* **2010**, *10*, 1084–1092.
- [193] L. Kind, A. Shkilnyy, H. Schlaad, W. Meier, A. Taubert, *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 1645–1650.
- [194] K. Zhang, H. Fang, Z. Li, J. Ma, S. V. Hohlbauch, J.-S. A. Taylor, K. L. Wooley, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3585–3589.
- [195] A. Walther, J. Yuan, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2026–2030.
- [196] a) Y. Lu, Y. Mei, M. Schrinner, M. Ballauff, M. W. Möller, J. Breu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7676–7681; b) L. Bai, H. Zhu, J. S. Thrasher, S. C. Street, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2304–2311.
- [197] K. Liu, S. Fournier-Bidoz, G. A. Ozin, I. Manners, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1781–1783.
- [198] D. K. Park, S. J. Lee, J.-H. Lee, M. Y. Choi, S. W. Han, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 254–257.
- [199] M. Ballauff, Y. Lu, *Polymer* **2007**, *48*, 1815–1823.
- [200] M. Schrinner, M. Ballauff, Y. Talmon, Y. Kauffmann, J. Thun, M. Möller, J. Breu, *Science* **2009**, *323*, 617–620.

- [201] J. Yuan, F. Schacher, M. Drechsler, A. Hanisch, Y. Lu, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2626–2634.
- [202] Q. D. Nghiem, D. P. Kim, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3735–3739.
- [203] M. Zhang, C. Estournès, W. Bietsch, A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 871–882.
- [204] Y. Mai, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10078–10084.
- [205] H. Wang, A. J. Patil, K. Liu, S. Petrov, S. Mann, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1805–1808.
- [206] a) E. Giebler, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3815–3825; b) F. Schacher, A. Walther, A. H. E. Müller, *Langmuir* **2009**, *25*, 10962–10969.
- [207] C.-D. Vo, S. P. Armes, D. P. Randall, K. Sakai, S. Biggs, *Macromolecules* **2007**, *40*, 157–167.
- [208] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [209] V. A. Kabanov, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 3–20.
- [210] a) F. Schacher, E. Betthausen, A. Walther, H. Schmalz, D. V. Pergushov, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2095–2102; b) C. V. Synatschke, F. H. Schacher, M. Fortsch, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1714–1725.
- [211] a) P. S. Chelushkin, E. A. Lysenko, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, A. V. Kabanov, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8419–8425; b) P. S. Chelushkin, E. A. Lysenko, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, A. V. Kabanov, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7732–7738.
- [212] A. Harada, K. Kataoka, *Science* **1999**, *283*, 65–67.
- [213] Y. Lee, K. Kataoka, *Soft Matter* **2009**, *5*, 3810–3817.
- [214] N. Lefèvre, C.-A. Fustin, J.-F. Gohy, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1871–1888.
- [215] 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, M. A. Cohen Stuart, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6825–6828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6673–6676.
- [216] I. K. Voets, P. M. Moll, A. Aqil, C. Jérôme, C. Detrembleur, P. de Waard, A. de Keizer, M. A. C. Stuart, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10833–10840.
- [217] D. J. Adams, S. H. Rogers, P. Schuetz, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 448–456.
- [218] a) G. Koutalas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Eur. Phys. J. E* **2004**, *15*, 457–464; b) S. V. Solomatin, T. K. Bronich, A. Eisenberg, V. A. Kabanov, A. V. Kabanov, *Langmuir* **2007**, *23*, 2838–2842.
- [219] M. A. Cohen-Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- [220] F. E. Bailey, R. W. Callard, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *1*, 56–62.
- [221] B. Briscoe, P. Luckham, S. Zhu, *Proc. R. Soc. A* **1999**, *455*, 737–756.
- [222] J. V. M. Weaver, I. Bannister, K. L. Robinson, X. Bories-Azeau, S. P. Armes, M. Smallridge, P. McKenna, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2395–2403.
- [223] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163–249.
- [224] F. A. Plamper, M. Ruppel, A. Schmalz, O. Borisov, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8361–8366.
- [225] A. Schmalz, M. Hanisch, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Polymer* **2010**, *51*, 1213–1217.
- [226] J.-F. Lutz, Ö. Akdemir, A. Hoth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13046–13047.
- [227] R. Hoogenboom, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8122–8138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7978–7994.
- [228] S. Glatzel, A. Laschewsky, J.-F. Lutz, *Macromolecules* **2011**, *44*, 413–415.
- [229] H. Mori, I. Kato, S. Saito, T. Endo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1289–1298.
- [230] F. A. Plamper, A. Schmalz, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14538–14539.
- [231] J.-F. Gohy, N. Willet, S. Varshney, J.-X. Zhang, R. Jérôme, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3314–3316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3214–3216.
- [232] B. H. Tan, C. S. Gudipati, H. Hussain, C. He, Y. Liu, T. P. Davis, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1002–1008.
- [233] C. Liu, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Langmuir* **2009**, *25*, 13718–13725.
- [234] R. J. Amir, S. Zhong, D. J. Pochan, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13949–13951.
- [235] a) D. A. Rider, M. A. Winnik, I. Manners, *Chem. Commun.* **2007**, 4483–4485; b) J.-C. Eloi, D. A. Rider, G. Cambridge, G. R. Whittell, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8903–8913.
- [236] N. Ma, Y. Li, H. Ren, H. Xu, Z. Li, X. Zhang, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1609–1614.
- [237] G. Wang, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8911–8917.
- [238] J.-M. Schumers, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 161–163.
- [239] D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2011**, *44*, 437–439.
- [240] H.-N. Lee, Z. Bai, N. Newell, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9522–9528.
- [241] S. Reinicke, J. Schmelz, A. Lapp, M. Karg, T. Hellweg, H. Schmalz, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2648–2657.
- [242] S. Reinicke, S. Döhler, S. Tea, M. Krekhova, R. Messing, A. M. Schmidt, H. Schmalz, *Soft Matter* **2010**, *6*, 2760–2773.
- [243] a) F. D. Jochum, P. Theato, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6717–6719; b) F. D. Jochum, L. zur Borg, P. J. Roth, P. Theato, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7854–7862.
- [244] W. Agut, A. Brûlet, C. Schatz, D. Taton, S. Lecommandoux, *Langmuir* **2010**, *26*, 10546–10554.
- [245] D. Zhao, J. S. Moore, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471–3491.
- [246] a) T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolffs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754; b) F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546; c) W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, T. Aida, *Science* **2011**, *334*, 340–343.