

Hyperverzweigte polymere ionische Flüssigkeiten mit zwiebelartiger Topologie als Transporter und kompartimentierte Systeme**

Fabian Schüler, Benjamin Kerscher, Fabian Beckert, Ralf Thomann und Rolf Mülhaupt*

Innerhalb der rasch expandierenden Familie der ionischen Flüssigkeiten (ILs)^[1] bieten amphiphile polymere Elektrolyte mit IL-Strukturelementen in Rückgrat oder Seitenkette attraktive Möglichkeiten für molekulares Design von neuen Nano- und Mesophasenmaterialien sowie von kompartimentierten ionischen Systemen. Polymere ionische Flüssigkeiten (PolyILs) vereinen die Eigenschaften von ILs wie vernachlässigbaren Dampfdruck, geringe Brennbarkeit und Ionenleitfähigkeit mit den für Polymere typischen Merkmalen, insbesondere hohe Beständigkeit, geringe Toxizität sowie die Möglichkeit zum einfachen Aufbau hoch multifunktionaler Systeme durch vielseitige Formgebungsverfahren. Dispersionen, Filme und Formmassen können hergestellt werden, ohne die bei der Verarbeitung von niederviskosen ILs mit kleineren Molmassen bekannten Leckageprobleme in Kauf nehmen zu müssen.^[2] Potenzielle Anwendungen reichen von Elektrolyten bis hin zu Lösungsmitteln, Sorbentien, flüssigen Trennmedien, Trägern für Katalysatoren, Dispergiernmitteln und kompartimentierten Fluiden als Nano- oder Mikroreaktoren zur Partikelherstellung und als Transporter zum Transfer verschiedenster funktioneller Materialien. Ein wichtiges Forschungsziel ist die Entwicklung von vielseitigen und hochskalierbaren Synthesewegen für das Maßschneidern von molekularen Architekturen und das Einstellen von Polaritäten von PolyILs, ohne eine aufwändige Mehrstufensynthese und Reinigung erforderlich zu machen. Um sich als Additive für die Schmelzverarbeitung von Kunststoffen zu eignen, müssen PolyILs äußerst robust sein und thermische Stabilität oberhalb von 200°C sowie hohe Beständigkeit gegen Schereinwirkungen aufweisen.

Die jüngsten Entwicklungen im Bereich der PolyILs konzentrierten sich zunehmend auf die Bildung von Nano-

strukturen. Heute ist eine Vielzahl nanostrukturierter Polyelektrolyte, mesoporöser Polymere und Nanopartikel durch Polymerisation von IL-Monomeren zugänglich. Hoch geordnete PolyIL-Nanopartikel mit multilamellären oder unilamellären vesikulären, Liposom-ähnlichen Strukturen wurden durch Fällungspolymerisation in Wasser hergestellt.^[3] Darüber hinaus wurde die Selbstorganisation ionischer Blockcopolymeren^[4] und ionischer flüssigkristalliner Polymere^[5] zur Herstellung von PolyIL-Nanostrukturen für Elektronik-Anwendungen genutzt. Der Einbau von dreidimensional geordneten Makroporen in PolyILs führte zu einer neuen Generation „intelligenter“ Materialien („Smart Materials“) als schaltbare photonische Kristalle, elektrooptische Schalter und funktionelle Oberflächen.^[6] PolyILs sind als äußerst effektive Phasentransfermedien für den Transport von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) aus der wässrigen in organische Phasen bekannt.^[7] PolyIL/CNT-Nanohybride wurden als elektroaktive Materialien eingesetzt.^[8] Über hochverzweigte PolyILs als Kaskadenmoleküle mit micellartiger Architektur ist hingegen weitaus weniger bekannt. Diese bieten dank ihrer deutlich geringeren Viskosität sowie von Scherung und pH-Wert unabhängigen Konformation, verbunden mit ihrer Multifunktionalität, eine vielversprechende Alternative zu linearen PolyILs. Komplexe dendritische PolyILs wurden in aufwändigen Mehrstufenreaktionen hergestellt^[9] und zu zylindrischen Nanoobjekten organisiert.^[10] Im Hinblick auf ihre industriellen Anwendungsmöglichkeiten eröffnet die Synthese hyperverzweigter PolyILs („HyperILs“) einen deutlich einfacheren Zugang zu hochverzweigten PolyILs. Ein prominentes Beispiel ist das kommerziell erhältliche, durch kationische Aziridin-Polymerisation leicht verfügbare, hyperverzweigte Polyethylenimin. Durch Funktionalisierung entstehen multifunktionelle Nanopartikel, maßgeschneidert für verschiedenartige Anwendungen, z. B. als Mikrobiocide.^[11] Ein anderer Weg zu HyperILs führt über Ionene, wie die Poly(N-Alkylierung) von Lutidinderivaten.^[12] Obwohl diese hyperverzweigten Ionene als Kern für micellartige HyperILs fungieren könnten, ist es besser, die inversen Strukturen mit IL-Gruppen als Schale aufzubauen. Durch Anbringen von IL-Substituenten an einen flexiblen nichtionischen hochverzweigten Polymerkern sind die funktionellen Gruppen besser zugänglich. Die Erweichungstemperaturen und Viskositäten können so erheblich abgesenkt werden und nähern sich denen konventioneller ILs an. Die ersten HyperILs dieser Art wurden durch die Veresterung von Polyglycidol mit ω -Bromacylchlorid und die Alkylierung tertiärer Amine erhalten. Die entstandenen HyperILs mit Pyridinium- oder Imidazolium-Resten in der Schale wurden als Träger für wieder verwendbare Katalysatoren verwendet.^[13] Ähnliche HyperILs wurden durch die Tosylierung von Polyglycidol und an-

[*] Dr. F. Schüler, B. Kerscher, F. Beckert, Dr. R. Thomann,

Prof. Dr. R. Mülhaupt

Freiburger Materialforschungszentrum

und

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 31, 79104 Freiburg (Deutschland)

E-Mail: rolfmuellhaupt@web.de

Homepage: <http://www.fmf.uni-freiburg.de>

[**] Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, SFB 428, während der sehr frühen Phase dieses Projekts sowie durch das Freiburger Materialforschungszentrum. Die Arbeiten an funktionalisierten Graphendispersionen wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung als ein Teil des „FUNgraphen“-Projekts unterstützt (Fkz: 03X0111A).

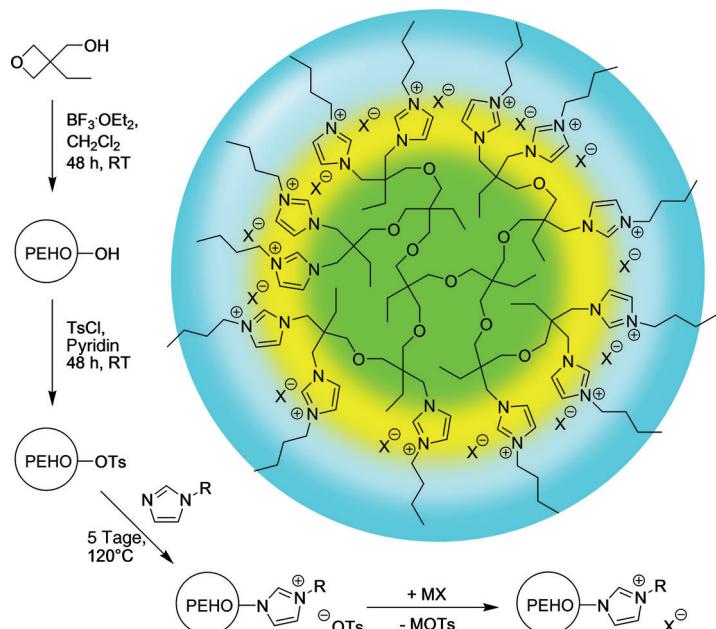
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details inklusive der analytischen Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205130> zu finden.

schließende Substitution der Tosylgruppen durch 1-Methylimidazol synthetisiert.^[14]

Die Herstellung amphiphiler HyperILs auf Basis dieser Polymere durch den Aufbau einer hydrophoben äußeren Schale ist möglich, jedoch weisen die meisten dieser HyperILs eine nur sehr beschränkte thermische und thermooxidative Stabilität auf. Aus diesem Grund entwickelten wir eine neue Familie von HyperILs mit einer zwiebelartigen Topologie, bestehend aus einem hyperverzweigten Poly(3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan)-Kern (PEHO), einer inneren Schale aus kovalent gebundenen Imidazoliumkationen mit variablen Gegenionen und einer äußeren Schale aus *n*-Alkylketten variabler Länge. Im Unterschied zu Polyglycidol, das primäre sowie weniger reaktive sekundäre Hydroxygruppen trägt, weist das PEHO nur primäre Hydroxygruppen auf. Zudem enthält PEHO keine β-ständigen Wasserstoffatome und besteht ausschließlich aus sterisch abgeschirmten 1,3-Diethergruppen. Die Verbesserung der thermischen und chemischen Stabilität unter harschen Bedingungen ist essenziell für den angestrebten Einsatz z.B. als Elektrolyte in Batterien, als Reaktionsmedien und als Additive in der Schmelzverarbeitung von Kunststoffen.

Die in Schema 1 dargestellte ringöffnende kationische Polymerisation von 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan erfolgt in Anlehnung an die von Bednarek et al. berichtete Methode,^[15] wobei hyperverzweigte Polyoxetane mit zahlenmittleren Molmassen von 1800–2400 g mol⁻¹, Polydispersitäten von 1.5–2 und Verzweigungsgraden von 50% erhalten werden (detaillierte Informationen befinden sich in den Hintergrundinformationen). Anschließend werden die Hydroxygruppen tosyliert. Durch die Reaktion der Tosylate mit 1-(*n*-Alkyl)imidazol werden HyperImOTs (Im = Imidazolium) mit *N*-Methyl-, *N*-Butyl-, *N*-Dodecyl- und *N*-Octadecyl-substituierten Imidazoliumkationen und Tosylatanionen leicht zugänglich gemacht. Aufgrund der nahezu vollständigen Umsetzung bei diesen beiden polymeranalogen Reaktionen werden HyperILs mit Modifizierungsgraden von üblicherweise > 90% erhalten. Die Tosylatanionen können, wie in Tabelle 1 gezeigt, über sehr effiziente Anionenaustauschreaktionen durch eine Vielzahl anderer Anionen substituiert werden.

Es wurden zwei Strategien zur Solubilisierung des wasserlöslichen *N*-Methyl-substituierten C1HyperImOTs in organischen Lösungsmitteln entwickelt. Zum einen wurde die *n*-Alkylkettenlänge zur Hydrophobierung der HyperImOTs erhöht, was sich in einer sehr geringen Wasserlöslichkeit und einer hervorragenden Toluollöslichkeit im Falle der Octadecylsubstitution widerspiegelt (C18HyperImOTs). Es ist zu erwähnen, dass die gängigen Polyelektrolyte, niedermolekulare ionische Tenside^[16] und sogar die entsprechende niedermolekulare IL 1-Methyl-3-octadecylimidazoliumtosylat (C1C18ImOTs) sehr geringe Löslichkeiten in Toluol aufweisen. Zum anderen wurde die äußere Schale durch Austausch des Tosylatanions gegen hydrophobe Anionen wie 4-Dodecylbenzolsulfonat (DBS) modifiziert. Das erhaltene C1HyperImDBS ist das einzige methylsubstituierte C1HyperIm, das sich in Chloroform löst. Die Variation von sowohl der *n*-



Schema 1. Syntheseweg zu nanostrukturierten HyperILs mit zwiebelartiger Topologie und Polaritätsdesign. Ts = *p*-Toluolsulfonyl (Tosyl).

Tabelle 1: HyperILs mit verschiedenen Alkylketten und Anionen.

CnHyperImX	Alkyl-substituent	Anion ^[a]	T _g ^[b] [°C]	T _m ^[b] [°C]
C1HyperImOTs	Methyl	OTs	25	–
C1HyperImOTf	Methyl	OTf	14	–
C1HyperImBF ₄	Methyl	BF ₄	16	–
C1HyperImPF ₆	Methyl	PF ₆	41	–
C1HyperImNTf ₂	Methyl	NTf ₂	–2	–
C1HyperImDBS	Methyl	DBS	18	–
C4HyperImOTs	<i>n</i> -Butyl	OTs	18	–
C4HyperImOTf	<i>n</i> -Butyl	OTf	–3	–
C4HyperImBF ₄	<i>n</i> -Butyl	BF ₄	0	–
C4HyperImPF ₆	<i>n</i> -Butyl	PF ₆	19	–
C4HyperImNTf ₂	<i>n</i> -Butyl	NTf ₂	–12	–
C12HyperImOTs	<i>n</i> -Dodecyl	OTs	31	–
C18HyperImOTs	<i>n</i> -Octadecyl	OTs	–	37

[a] OTs = Tosylat, OTf = Triflat, NTf₂ = Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, DBS = 4-Dodecylbenzolsulfonat. [b] T_g = Glasübergangstemperatur, T_m = Schmelztemperatur.

Alkylkettenlänge als auch des Gegenions ermöglicht eine hervorragende Steuerung der Polarität, die so an diejenige von Fluiden und sogar von Polymeren angepasst werden kann. Ein detaillierter Überblick über den Einfluss von *n*-Alkylsubstitution und Anion der HyperIL auf die Löslichkeit in Wasser und verschiedenartigen organischen Lösungsmitteln ist in den Hintergrundinformationen enthalten.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Mehrzahl der HyperIL-Tosylate amorph, mit einem Glasübergang im Bereich der Raumtemperatur. Lediglich C18HyperImOTs kristallisiert bei 37°C, was auf die Kristallisation der Octadecylgruppen zurückzuführen ist. Dies gewährleistet eine leichte Handhabbarkeit solcher festen Materialien bei der Polymerverarbeitung. In Abhängigkeit von der Substitution ist es auch möglich, den Glasübergang deutlich unter Raumtemperatur abzusenken. Thermogravimetrische Untersuchungen

zeigen, dass ein Aufheizen auf bis zu 300°C zu keinerlei Masseverlusten führt. Alle HyperImOTs erweisen sich als bemerkenswert robust und eignen sich somit bestens für den angestrebten Einsatz als Kunststoffadditive.

Die neuen organophilen HyperIL-Tosylate (C18HyperImOTs) mit einer äußerer unpolaren Octadecylschale und einer inneren Imidazoliumschale sind hocheffektive Phasentransferreagentien und Transporter. Dies lässt sich anhand des Transfers des wasserlöslichen Lebensmittelfarbstoffs Brillantblau FCF (E133), eines blauen Triphenylmethan-Farbstoffs, in Chloroform- und sogar unpolare Polypropylen(PP)-Phasen zeigen. Wie Abbildung 1 illustriert, wird

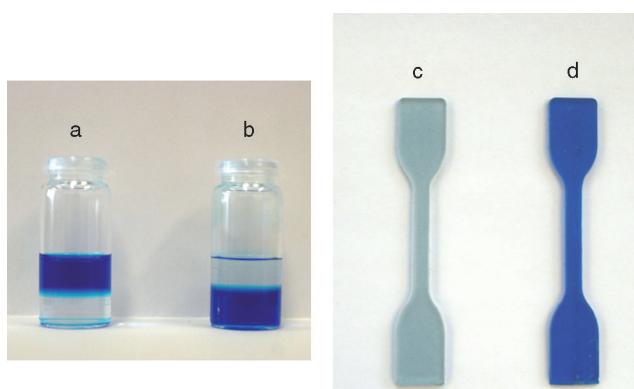


Abbildung 1. C18HyperImOTs als Phasentransferreagens und Transporter für den wasserlöslichen Farbstoff E133 in Chloroform/Wasser (links; b) und PP (rechts; d). Zum Vergleich ist E133 ohne C18HyperImOTs in Wasser/Chloroform (a) und PP (c) gezeigt.

E133 vollständig und augenblicklich mit der Zugabe von C18HyperImOTs aus der wässrigen in die Chloroformphase transferiert. Die C18HyperIL kann auch mit dem Farbstoff beladen werden. Diese beladene C18HyperIL wurde PP während der Schmelzextrusion bei 200°C beigemischt. Wie in Abbildung 1 gezeigt, bewirkt sogar ein geringer Anteil von 0.11 Gew.-% E133 und 0.50 Gew.-% C18HyperImOTs eine intensive Blaufärbung des PP. Ohne C18HyperImOTs wird hingegen eine sehr schlechte Dispergierung des hydrophilen Farbstoffs in der unpolaren PP-Matrix beobachtet. Der Farbstofftransport mit C18HyperIL erfolgt nicht durch den für dendritische Polymere angenommenen Wirt-Gast-Transport nach dem Bild der „molekularen Flasche“. Der Farbstoff ist zu groß, um in ein einziges C18HyperIL-Makromolekül zu passen. Eine nähere Betrachtung der Morphologie der C18HyperImOTs/PP-Blends durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) zeigt das Vorliegen einheitlich verteilter C18HyperIL-Nanotröpfchen (Abbildung 2). Die durchschnittliche Größe der Tröpfchen steigt mit höher werdendem C18HyperImOTs-Gehalt von 121 nm bei 0.25 Gew.-% bis zu 163 nm bei 2.0 Gew.-%, ohne dass eine Veränderung hinsichtlich Form und Einheitlichkeit der Verteilung auftritt. Im Vergleich hierzu bildet das weniger kompatible *N*-Butyl-substituierte C4HyperImOTs deutlich größere Phasen von 489 nm bei 0.25 Gew.-% bis hin zu 1453 nm bei 2.0 Gew.-%. Die mit steigendem C4HyperIL-Gehalt beobachtete Verschiebung der durchschnittlichen Phasengröße in den Mi-

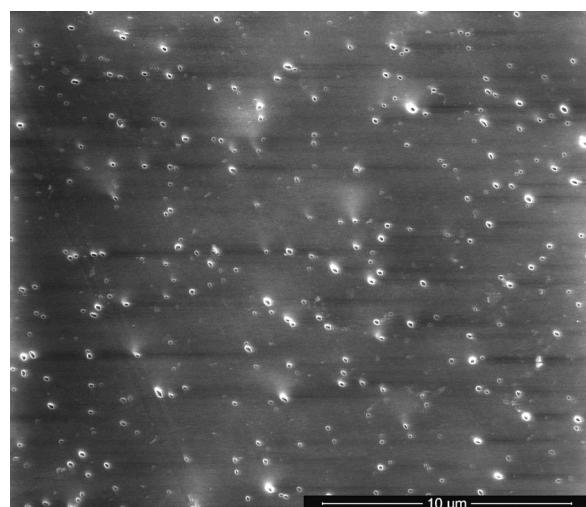


Abbildung 2. SEM-Aufnahme von PP, schmelzkompondiert mit 2.0 Gew.-% C18HyperImOTs.

krometermaßstab geht zudem mit einer Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung einher. Die durchschnittlichen Partikelgrößen des C18HyperImOTs reichen von 120 bis 160 nm, und die Farbe entsteht hier ausschließlich durch Lichtabsorption. Im Unterschied dazu wird die Lichtdurchlässigkeit im Falle des C4HyperImOTs durch Streuung an den viel größeren, im Mikrometerbereich befindlichen Partikeln gemindert. Das zu Vergleichszwecken verwendete niedermolekulare Analogon zum C18HyperImOTs, die IL C1C18ImOTs, bewirkte eine sehr inhomogene Verteilung des E133 in PP. Weitere Informationen dazu sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

C18HyperImOTs ist ein hocheffektives Dispergiermittel und Transporter für viele andere (Nano)materialien, z.B. Graphene. Durch thermische Reduktion von Graphitoxid hergestelltes, funktionalisiertes Graphen (FG) lässt sich durch Hochdruckhomogenisierung in Wasser und anderen polaren Lösungsmitteln in Form einzelner FG-Nanoplättchen gut dispergieren.^[17] In der Gegenwart von C18HyperImOTs bilden sich auch in unpolaren Medien wie Toluol stabile FG-Dispersionen, während sich FG in reinem Toluol rasch absetzt. Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, werden die Graphennanoplättchen bei Zugabe von C18HyperImOTs (Masenverhältnis von 10:1 bezogen auf FG) zu Toluol aus der wässrigen in die organische Phase transferiert. Die Fähigkeit des C18HyperImOTs zur Stabilisierung von FG in organischen Lösungsmitteln kann eingesetzt werden, um Graphennanoplättchen in Polystyrol (PS) zu dispergieren. Durch Lösen von PS in durch C18HyperIL stabilisierten FG-Dispersionen in Toluol werden schmelzverarbeitbare PS/Graphen-Nanokomposite erhalten. Bei 2.5 Gew.-% Graphengehalt führt die Zugabe der gleichen Menge von C18HyperImOTs zu einem 20-fachen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit (von 3.6×10^{-5} auf $7.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$) gegenüber der des Nanokompositen, der 2.5 Gew.-% Graphen, aber keine HyperIL enthält. Wie Abbildung 3 zeigt, wird in Gegenwart von C18HyperImOTs eine sehr effektive Dispergierung der FG-Nanoplättchen unter Bildung leitfähiger Netzwerke er-

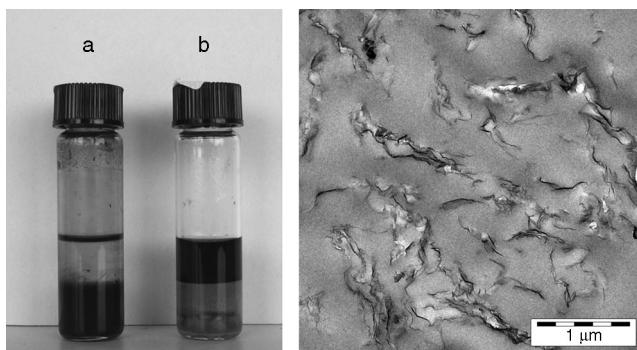


Abbildung 3. Links: FG in Wasser/Toluol nach Behandlung mit Ultraschall a) ohne und b) mit C18HyperImOTs. Rechts: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines schmelzkompoundierten PS-Nanokompositen mit 2.5 Gew.-% FG und 2.5 Gew.-% C18HyperImOTs.

reicht. Es ist zu vermuten, dass sich das C18HyperImOTs an der Graphenoberfläche anlagert und seine Konformation in Oktopus-artiger Weise ändert, dabei ultradünne C18HyperIL-Schichten auf den FG-Nanolättchen bildet und dadurch eine sehr effektive sterische und elektrostatische Stabilisierung ohne Verhinderung der Perkolation bewirkt.

Wir haben eine einfache Route zur Synthese einer neuen Familie hyperverzweigter polymerer ionischer Flüssigkeiten mit zwiebelartiger Topologie entwickelt. Diese HyperILs bestehen aus einem hyperverzweigten Poly(1,3-diether)-Kern, einer polaren inneren Schale aus Imidazoliumkationen und einer unpolaren äußeren *n*-Alkylschale. Hohe thermische Stabilitäten bis zu 300°C und eine außergewöhnliche Robustheit ermöglichen die Verwendung in unterschiedlichen Reaktionsmedien, Dispergierungsprozessen und sogar unter den harschen Verarbeitungsbedingungen von Kunststoffschmelzen. Die Polarität lässt sich in Abhängigkeit von der *n*-Alkylkettenlänge und der Art des Gegenions steuern, was eine hocheffektive Dispergierung von HyperILs in Fluiden und sogar in unpolaren Kunststoffschmelzen wie PP ermöglicht. Die durchschnittliche Größe der dispersierten C18HyperImOTs-Nanophasen in PP variiert zwischen 120 und 160 nm und wird allein durch den HyperIL-Gehalt bestimmt. Solche HyperIL-Nanophasen stellen vielversprechende Kompartimente für Anwendungen als Nanoreaktoren und Träger für eine Vielzahl funktioneller Materialien dar. Die HyperILs sind sehr effektive Phasentransfersysteme und ermöglichen die Extraktion von Nanomaterialien aus wässriger Phase und deren Dispergierung in einer Vielzahl von Fluiden und Polymeren. Diese Kombination aus Robustheit, Phasentransferaktivität und Kompartimentierung bietet einzigartige Möglichkeiten zum Design neuer funktioneller Materialien und Polymernanokomposite für verschiedenste Anwendungen im Bereich hochentwickelter Materialien und Systeme.

Eingegangen am 30. Juni 2012,
veränderte Fassung am 31. August 2012
Online veröffentlicht am 4. November 2012

Stichwörter: Graphen · Hyperverzweigte Polymere · Ionische Flüssigkeiten · Nanokomposite · Transporter

- [1] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084; c) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576; d) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; e) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A* **2010**, *373*, 1–56.
- [2] a) O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 339–360; b) J. Lu, F. Yan, J. Texter, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 431–448; c) J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469–1482.
- [3] J. Yuan, S. Soll, M. Drechsler, A. H. E. Müller, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17556–17559.
- [4] a) C. M. Stancik, A. R. Lavoie, J. Schütz, P. A. Achurra, P. Lindner, A. P. Gast, R. M. Waymouth, *Langmuir* **2004**, *20*, 596–605; b) K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299–6308.
- [5] a) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148–4204; b) Y. Hamamoto, Y. Kusakabe, M. Nanasawa, S. Ujiie, S. Mang, C. Schwarzwaldar, A. B. Holmes, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1393–1397; c) P. Y. Vuillaume, J.-C. Galin, C. G. Bazuin, *Macromolecules* **2001**, *34*, 859–867; d) K. Hoshino, M. Yoshio, T. Mukai, K. Kishimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Polym. Sci. Part A* **2003**, *41*, 3486–3492.
- [6] J. Huang, C.-a. Tao, Q. An, W. Zhang, Y. Wu, X. Li, D. Shen, G. Li, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 967–969.
- [7] R. Marcilla, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, M. T. Martínez, I. Loinaz, H. Grande, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *Small* **2006**, *2*, 507–512.
- [8] a) T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Yamamoto, T. Aimiya, S. Notazawa, T. Takigawa, T. Inabe, T. Aida, *Small* **2006**, *2*, 554–560; b) B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4845–4848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4751–4754.
- [9] N. Tomioka, D. Takasu, T. Takahashi, T. Aida, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1531–1534.
- [10] M. R. Imam, M. Peterca, U. Edlund, V. S. K. Balagurusamy, V. Percec, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 4165–4193.
- [11] I. Yudovin-Farber, N. Beyth, E. Weiss, A. Domb, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 591–603.
- [12] S. Monmoton, H. Lefebvre, F. Costa-Torro, A. Fradet, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2382–2389.
- [13] E. Schwab, S. Mecking, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 4609–4617.
- [14] M. Tamaki, T. Taguchi, Y. Kitajyo, K. Takahashi, R. Sakai, T. Kakuchi, T. Satoh, *J. Polym. Sci. Part A* **2009**, *47*, 7032–7042.
- [15] M. Bednarek, T. Biedron, J. Helinski, K. Kaluzynski, P. Kubisa, S. Penczek, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 369–372.
- [16] J. M. Pollard, A. J. Shi, K. E. Göklen, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 230–236.
- [17] F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1136–1144.