

Definierte Nanofasern mit einstellbarer Morphologie aus sphärischen Kolloidbausteinen**

Markus B. Bannwarth,* Samuel W. Kazer, Sebastian Ulrich, Gunnar Glasser, Daniel Crespy und Katharina Landfester*

Lineare Strukturen wie Actinfilamente, Muskelfasern oder Haare finden sich in der Natur allgegenwärtig in verschiedenen Längenklassen und mit unterschiedlicher Morphologie und Periodizität. Diese linearen Strukturen zu imitieren, ist für viele Anwendungsgebiete attraktiv: von der Energieumwandlung^[1] und -speicherung^[2] über die Lebenswissenschaften^[3] bis hin zum Design von Oberflächen^[4] und für deren Beschichtung.^[5] Die lineare Struktur kann beispielhaft einen gerichteten Transport von Elektronen oder Hitze ermöglichen.^[6] Eine weitere Modifikation durch das Einbringen eines magnetischen Eisenoxidanteils in linearen Nanostrukturen ermöglicht ihre Nutzung für Hyperthermie-Behandlungen,^[7] als Hochleistungs-Lithiumspeicher^[8] oder zur Katalyse der Sauerstoffreduktion.^[9] Gewünschte Eigenschaften umfassen oft eine Größe im Nanometerbereich, eine vielfältige Markierung und Funktionalisierung, eine hohe Stabilität und Beladung mit magnetischen Bausteinen sowie deren homogene Verteilung. Um diese Kriterien zu erfüllen, werden organisch-anorganische Hybridmaterialien benötigt. Gängige Herangehensweisen, die heutzutage zur Produktion von linearen Nanostrukturen verwendet werden, umfassen das Elektrospinnen,^[10] das magnetfeldunterstützte Elektrospinnen,^[10c,d] die Selbstorganisation^[11] und Herstellungsmethoden unter Einsatz von Templates.^[12] Diese Ansätze weisen jedoch Nachteile auf, wenn es darum geht, Kombinationen der zuvor erwähnten gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Dagegen ist die Synthese von sphärischen Hybridnanopartikeln mit Multifunktionalität vergleichsweise einfach und wurde auf vielfältige Weise demonstriert.^[13] Eine Fülle von Polymerpartikeln kann für einen zweidimensionalen Filmbildungsprozess durch Zusammensintern der Partikel eingesetzt werden. Kürzlich wurden sowohl eindimensionale (1D) als

auch zweidimensionale (2D) Anordnungen von Mikropartikeln durch thermisches Ausheilen hergestellt.^[14] Mit Hilfe einer ausgefeilten Templatmatrix sind komplexere Anordnungen wie zum Beispiel Ringe möglich.^[15] Jedoch können mit einer Templatmatrix nur kleine Mengen produziert werden. Eine templatfreie Herstellung von polymeren Hybridnanofasern in Lösung mit definierter Architektur ist daher wünschenswert.

Hier beschreiben wir eine Methode, magnetische Polymerpartikel in wässriger Dispersion durch gerichtetes Sintern von linear selbstorganisierten magnetischen Nanopartikeln einfach und variabel zu fusionieren. Diese Strategie ermöglicht es somit, Polymer-anorganische Hybridnanofasern mit einstellbarer Oberflächenrauigkeit herzustellen. Die Partikel können linear angeordnet und vereint werden, indem ein externes Magnetfeld bei moderater Wasserströmung angelegt wird. Die Umgebungstemperatur wird so eingestellt, dass eine Polymerkettendiffusion ermöglicht wird. Somit können in direktem Kontakt stehende, benachbarte Partikel miteinander fusionieren.

Die axiale Fusion von magnetischen Polymerkolloiden zu Nanofasern kann mit einem einfachen Aufbau erreicht werden (Abbildung 1). Der Aufbau beinhaltet einen Ther-

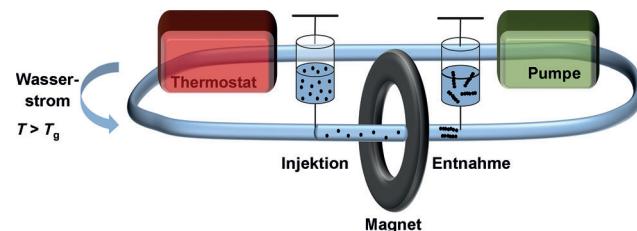


Abbildung 1. Experimenteller Aufbau zur Herstellung von Nanofasern durch magnetische Selbstorganisation und Fusion von magnetischen Polymerpartikeln in wässriger Dispersion.

mostaten und eine Pumpe, um die Temperatur beziehungsweise die Flussgeschwindigkeit zu kontrollieren. Die funktionalen Partikel werden injiziert und zu einem stationären Ringmagneten (Feldstärke 25–200 mT) transportiert. Das externe Magnetfeld induziert einen magnetischen Dipol in jedem der superparamagnetischen Nanopartikel. Aufgrund von Dipol-Dipol-Anziehung ordnen sich die Partikel auf lineare Weise an.^[16] Die Fusion eines Partikels wird erreicht, wenn die Umgebungstemperatur des wässrigen Mediums über der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers liegt. Die gebildeten Fasern können durch Erhöhung der Flussgeschwindigkeit, wodurch sie vom Magneten weggefördert

[*] M. B. Bannwarth, S. W. Kazer, S. Ulrich, G. Glasser, Dr. D. Crespy, Prof. Dr. K. Landfester
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: bannwart@mpip-mainz.mpg.de
landfester@mpip-mainz.mpg.de

M. B. Bannwarth
Graduate School Materials Science in Mainz
Staudinger Weg 9, 55128 Mainz (Deutschland)

[**] M.B.B. ist Stipendiat der Exzellenzinitiative (DFG/GSC 266). S.W.K. dankt für Unterstützung durch das RISE-Programm des DAAD. Wir danken Prof. G. Jakob für VSM-Messungen, M. Steiert für Hilfe bei der XRD und Dr. I. Lieberwirth für Hilfe mit der TEM-Bildgebung sowie Prof. H.-J. Butt, Dr. M. Kappl und Dr. K. Koynov für fruchtbare Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302133> zu finden.

werden, gesammelt werden. Die Vorteile des Prozesses bestehen in der schnellen Herstellung von Nanofasern (das Verschmelzen erfolgt im Millisekunden- bis Sekundenbereich), den einfachen Gerätschaften sowie der Tatsache, dass das Umgebungsmedium Wasser ist. Außerdem kann die Oberflächentopologie der Nanofasern kontrolliert werden, indem der Fusionsgrad der sphärischen Partikel variiert wird (Abbildung 2). Weil die Fusion hochgradig abhängig von der

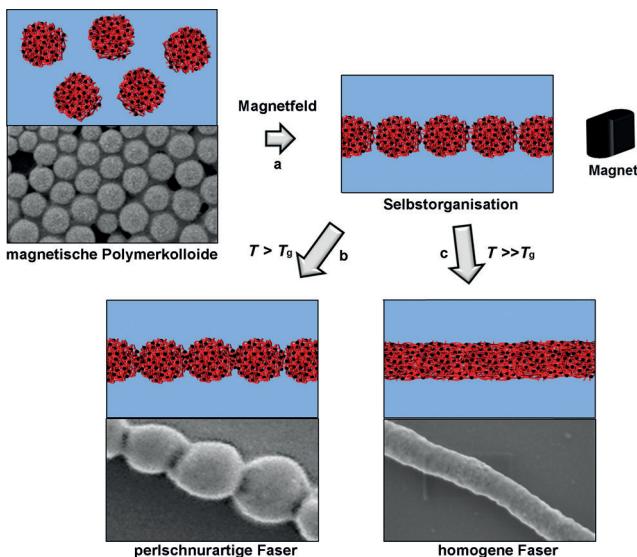


Abbildung 2. Magnetische Selbstorganisation (a) und Fusion (b,c) von magnetischen Polymerkolloiden in Wasser. Das Erhöhen der Temperatur über die Glasübergangstemperatur reicht aus, um eine genügend hohe Polymerkettenmobilität zu erreichen und ermöglicht einen linearen Sinterprozess. Temperaturen nahe an T_g führen zu einem geringen Fusionsgrad und einer Perlschnurmorphologie (b). Bei Temperaturen deutlich über T_g ist ein höheres Maß an Fusion zu beobachten und die vollständig verschmolzenen Partikel ergeben eine gleichmäßige Faser, welche homogen verteilte Eisenoxidnanopartikel beinhaltet (c).

Temperatur ist, werden der Grad der Fusion und somit auch die Oberflächentopologie durch die Temperatur des wässrigen Mediums bestimmt. Perlschnurartige Architekturen werden durch schwaches Fusionieren der Partikel gewonnen, während beinahe gleichförmige Nanofasern bei einem höheren Fusionsgrad entstehen. In letzterem Fall geht die Identität der einzelnen Nanopartikel verloren, sodass z.B. die ursprünglichen magnetischen Nanopartikel nicht mehr in den fertigen Nanofasern identifiziert werden können.

Superparamagnetische, mit Ölsäure modifizierte Magnetitnanopartikel wurden als magnetischer Bestandteil eingesetzt (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen für Details). Aufgrund ihrer superparamagnetischen Eigenschaften sind anziehende Kräfte zwischen den magnetischen Partikeln nur unter Einfluss eines externen Magnetfeldes vorhanden. Daher kann, nachdem sich die magnetischen Polymerkolloid-Fasern gebildet haben, keine Wechselwirkung zwischen den Fasern beobachtet werden, sobald das externe Magnetfeld entfernt wurde. Daraus ergibt sich, dass beim Zusammenschmelzen der Partikel eine dauerhafte Verbindung geschaffen werden muss. Durch Einfügen einer

Polymermatrix ermöglicht die Polymerkettenmigration mit steigender Temperatur eine solche Verbindung. Daher wurden Polystyrolnanopartikel mit eingeschlossenem Magnetit als Modellsystem zur Faserbildung benutzt. Für die Synthese wurden Miniemulsionströpfchen mit verteilten magnetischen Nanopartikeln als Keime für die Emulsionspolymerisation von Styrol verwendet. Die Wahl von Miniemulsionströpfchen ermöglicht eine einfache und vielfältige Modifikation durch das Einbringen von funktionalen Bestandteilen (z.B. Farbstoffe, anorganische Nanopartikel, funktionale Monomere) in die Tröpfchen und somit auch in die entstehenden Nanopartikel.^[13,17] Um die Durchführbarkeit eines linearen Sinters von selbstorganisierten Polymerpartikeln zu zeigen, haben wir zuerst Polystyrolnanopartikel mit homogen verteiltem Magnetit (PS-Mag-H) synthetisiert. Es wurde ein hoher Magnetitanteil gewählt (70 Gew.-%, bestimmt über eine thermogravimetrische Analyse (TGA)), um bei Anlegen des externen Magnetfeldes in jedem Partikel einen starken magnetischen Dipol zu erzeugen und somit auch starke Anziehungskräfte der Partikel untereinander zu erzielen.

Während die Anziehungskraft der Partikel untereinander durch den Magnetitanteil in den Hybridpartikeln eingestellt werden kann, ist der Prozess des Verschmelzens hauptsächlich gesteuert durch die Natur des Polymers in einer definierten kontinuierlichen Phase, in diesem Fall Wasser, sowie bei einer gegebenen Temperatur. Während des Vorgangs des Verschmelzens treten mehrere Ereignisse nacheinander auf: 1) Die Verformung der Partikel aufgrund der Minimierung der Grenzflächenenergie zwischen Polymer und Wasser führt zu einer vergrößerten Kontaktfläche zwischen benachbarten Partikeln. Diese Verformung ist stark von der Größe der Partikel abhängig.^[18] 2) Die Diffusion der Polymerketten ermöglicht einen Materialaustausch zwischen den Partikeln und vereinigt diese. Das Molekulargewicht der Polymerketten und ihre Polydispersität spielen eine sehr wichtige Rolle für die Kinetik der Kettendiffusion.^[19]

Die eingesetzten Nanopartikel (PS-Mag-H) haben einen hydrodynamischen Durchmesser von (127 ± 8) nm, der mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt wurde. Dieser relativ kleine Durchmesser ermöglicht einen großen Beitrag der elastischen Verformung zum Sinterprozess und unterstützt somit die Kolloidfusion.^[18] Zusätzlich bietet dies den Vorteil, dass die entstehenden Fasern ebenfalls einen kleinen Durchmesser und dementsprechend ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen. Um ein Verschmelzen der Hybridnanopartikel zu ermöglichen, wurde kein Vernetzer verwendet. Das durchschnittliche Molekulargewicht (M_w) des Polymers wurde auf 29400 g mol^{-1} bei einem Polydispersitätsindex (PDI) von 2.8 bestimmt. Das relativ geringe Molekulargewicht sorgt für eine schnelle Kettendiffusion, die durch den hohen PDI zusätzlich beschleunigt wird.^[19] Die T_g der Hybridpartikel wurde über dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)-Messungen auf 56°C bestimmt. Die T_g von reinem Polystyrol (ca. 100°C)^[20] wurde somit deutlich durch die Anwesenheit der Ölsäure (von Ölsäure bedeckten magnetischen Nanopartikeln) herabgesetzt (Abbildung S3). Um eine hohe Kolloidstabilität der Nanopartikel zu erzielen, wurde während der Polymerisation zusätzlich das geladene

Monomer Styrolsulfonat hinzugegeben, das eine kovalent gebundene, negative Oberflächenladung erzeugt. Die negativ geladene Oberfläche (Zetapotential von -51 mV) sorgt für eine zusätzliche Stabilisierung der Kolloide durch elektrostatische Abstoßung unter den Partikeln und verhindert dadurch deren Aggregation. Ohne das funktionale Monomer konnten die Polymerpartikel ebenfalls fusioniert werden, jedoch wurden hierbei große, nichtlineare Partikelaggregationen beobachtet.

Länge und Struktur der gebildeten Nanofasern wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Abbildung 3).

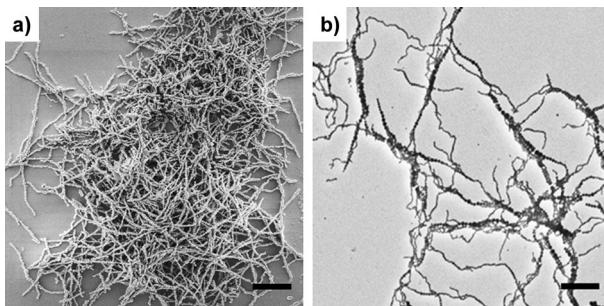


Abbildung 3. REM- (a) und TEM-Aufnahmen (b) von Nanofasern, die aus homogen mit Eisenoxid beladenen Polystyrolnanopartikeln gebildet wurden. Maßstabsbalken $2\text{ }\mu\text{m}$.

Unter typischen Bedingungen (Magnetfeld von 200 mT , $T=85^\circ\text{C}$, 10 s Fusionszeit) wurde die durchschnittliche Länge der Fasern auf $(6.4\pm2.5)\text{ }\mu\text{m}$ für PS-Mag-H bestimmt. Eine durchschnittliche Zahl von 55 ± 22 Nanopartikeln kann einer Einzelfaser zugeordnet werden. Die Durchschnittslänge der Fasern kann durch Variieren der Fusionszeit kontrolliert werden (Abbildung S4). Nach einem schnellen Längenanstieg bei andauernder Fusionszeit konvergiert die Länge gegen ein Maximum. Zusätzlich zeigte sich, dass die Stärke des Magnetfeldes einen Einfluss auf die Kettenlänge ausübt. Die Anwendung eines schwächeren Feldes von 25 mT führte zur Entstehung von kürzeren Fasern (20–50% kürzer). Eine Flussgeschwindigkeit im Bereich von $0.3\text{--}2\text{ mm s}^{-1}$ wurde als geeignet befunden. Sobald die Fasern gebildet sind, wird kein Brechen der Fasern unter mäßiger Ultraschallbehandlung oder heftigem Rühren beobachtet. In einer Tensidlösung bleibt die kolloidale Stabilität der Nanofasern für einige Stunden erhalten, und erst nach mehreren Tagen wird ein Ausfallen der Fasern beobachtet.

Durch Einstellen der Umgebungstemperatur oberhalb, jedoch nah an der T_g des Polymers, läuft das Verschmelzen der Nanopartikel langsam ab und ermöglicht so eine detailliertere Untersuchung der Verschmelzungskinetik (Abbildung 4). Der durchschnittliche interpartikuläre Durchmesser für PS-Mag-H wurde als eine Funktion der Verschmelzungszeit aufgezeichnet. Gemäß Frenkels Sintertheorie ist der Radius (oder Durchmesser) zwischen zwei Partikeln proportional zur Quadratwurzel der Sinterzeit.^[21] Da die Verschmelzungskinetik der Partikel PS-Mag-H durch diese

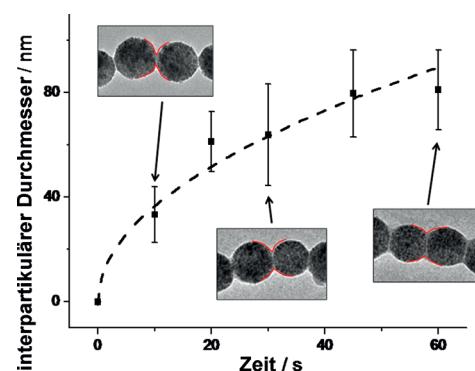


Abbildung 4. Zeitliche Entwicklung des interpartikulären Durchmessers beim Verschmelzen von PS-Mag-H-Partikeln.

Theorie beschrieben wird (Abbildung 4), kann der interpartikuläre Durchmesser kontrolliert und vorhergesagt werden.

Detaillierte Untersuchungen der inneren Fasermorphologie und der Verteilung der magnetischen Nanopartikel innerhalb der Polymermatrix wurden über TEM als bildgebendes Verfahren durchgeführt. Abbildung 5a zeigt die

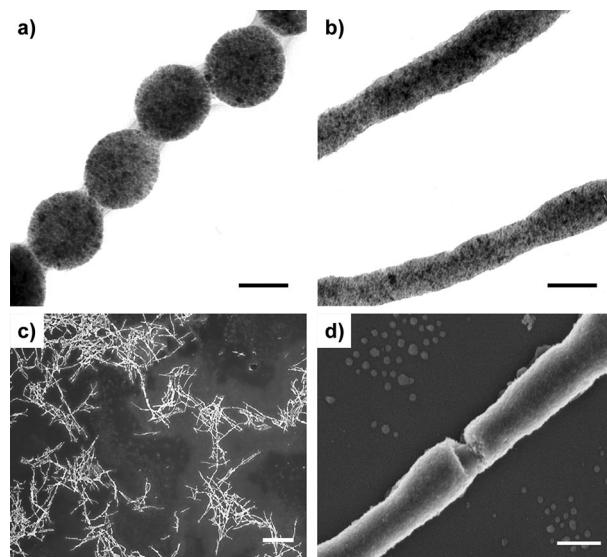


Abbildung 5. TEM-Aufnahmen von linear verschmolzenen, mit Eisenoxid beladenen Polystyrolnanopartikeln. Ein schwaches Verschmelzen von PS-Mag-H-Partikeln führt zu perlchnurartigen Strukturen (a), ein höheres Maß an Verschmelzung ergibt relativ glatte Nanofasern, in denen einzelne Partikel nicht mehr identifiziert werden können (b). SEM-Aufnahmen von kalzinierten und stark fusionierten PS-Mag-H-Nanofasern: Übersichtsbild (c) und Nahaufnahme (d). Maßstabsbalken: 100 nm (a,b,d); $5\text{ }\mu\text{m}$ (c).

TEM-Aufnahme einer perlchnurartigen Nanofaser mit schwach verschmolzenen Partikeln. Die Kontaktfläche zwischen den benachbarten Partikeln zeigt hauptsächlich Polystyrol und nur eine sehr geringe Menge an Magnetit. Die Form der Partikel ist entlang der Faserlängsachse leicht gestreckt (Aspektverhältnis 1.07:1.00). Bei komplett verschmolzenen Partikeln (Abbildung 5b), sind die anorganischen Nanopartikel homogen entlang der Polymerfaser ver-

teilt. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Mechanismus der Partikelverschmelzung in Abhängigkeit von der Temperatur aus mehreren Schritten zusammengesetzt ist: 1) Bei Temperaturen nahe an T_g führt die elastische Deformation der Partikel zu einer schwachen Überlappung der Partikel und einer leichten Partikelanisotropie. Die zwischen den Partikeln stattfindende Diffusion einzelner Polymerketten und Verhakungen dieser ermöglichen die Verbindung benachbarter Partikel. Das Eisenoxid verbleibt hauptsächlich stationär. 2) Bei höheren Fusionstemperaturen wird eine höhere Flexibilität und stärkere Deformation der Partikel beobachtet. Die starke Deformation erhöht den Kontakt mit benachbarten Partikeln, was zu einem vermehrten Austausch von Material zwischen den Partikeln führt. Zusätzlich erhöht sich die Polymerkettendiffusion und ermöglicht den Eisenoxidnanopartikeln, sich zusammen mit den Polymerketten zu verteilen. Als Konsequenz daraus erhält man Nanofasern mit homogen verteilten Eisenoxidnanopartikeln. Bei weiterem Ansteigen der Temperatur kann ein leichter Anstieg des durchschnittlichen Durchmessers der Fasern beobachtet werden. Dies kann der Verringerung der Grenzflächenenergie zwischen dem Hybridmaterial und Wasser durch Verringerung des Aspektverhältnisses des Nanofasern zugeschrieben werden.

Weiterhin können die Hybridfasern kalziniert werden, wodurch anorganische Nanofasern und Nanostäbe erhalten werden (Abbildung 5c,d). Wenn komplett verschmolzene PS-Mag-H-Partikel kalziniert werden, verhindern die gleichmäßig verteilten Eisenoxidnanopartikel ein Brechen der Fasern, und Eisenoxidnanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis (ca. 22) können erhalten werden (Abbildung S5). Jedoch führt die Kalzinierung an bestimmten Punkten in den Fasern zu Bruchstellen, woraus sich magnetische anorganische Nanostäbe ergeben. Ein dreidimensionales Eisenoxidnetzwerk wird erhalten. Aufgrund ihrer hohen Aspektverhältnisse, geringen Durchmessern und porösen Strukturen sind diese Eisenoxidnanostäbe vielversprechende Kandidaten, um als Bausteine für die Katalyse der Sauerstoffreduktion^[9] oder als Hochleistungs-Lithiumspeicher Verwendung zu finden.^[8]

Um noch einen Schritt weiterzugehen, synthetisierten wir Nanopartikel mit einer komplexeren Janus-Morphologie (PS-Mag-J) und wendeten dabei den zuvor beschriebenen Prozess an. Die Variation der Kolloidmorphologie kann zum Anordnen der Partikel im Zickzack oder auf noch kompliziertere Art und Weise unter Anlegung eines externen Magnetfeldes führen, wie bereits beschrieben.^[22] Die Bedingungen zum Verschmelzen von Januspartikeln sind, verglichen mit PS-Mag-H, herausfordernder. Gründe dafür sind die geringere Eisenoxidbeladung (34 Gew.-%), welche zu einer schwächeren Wechselwirkung der Partikel im Magnetfeld führt, der größere Partikeldurchmesser [(237 ± 27) nm], welcher die Partikeldeformation verlangsamt, und das höhere Molekulargewicht des Polymers ($M_w = 158\,000$ g mol⁻¹, PDI = 5.0), welches die Viskosität der erhitzten Partikel erhöht.

Dass die Januspartikel dennoch erfolgreich verschmolzen werden können, ist in Abbildung 6 gezeigt. Die entstandenen Zickzack-Architekturen haben eine Durchschnittslänge von (3.0 ± 1.1) µm mit einer durchschnittlichen Anzahl von 13 ± 4

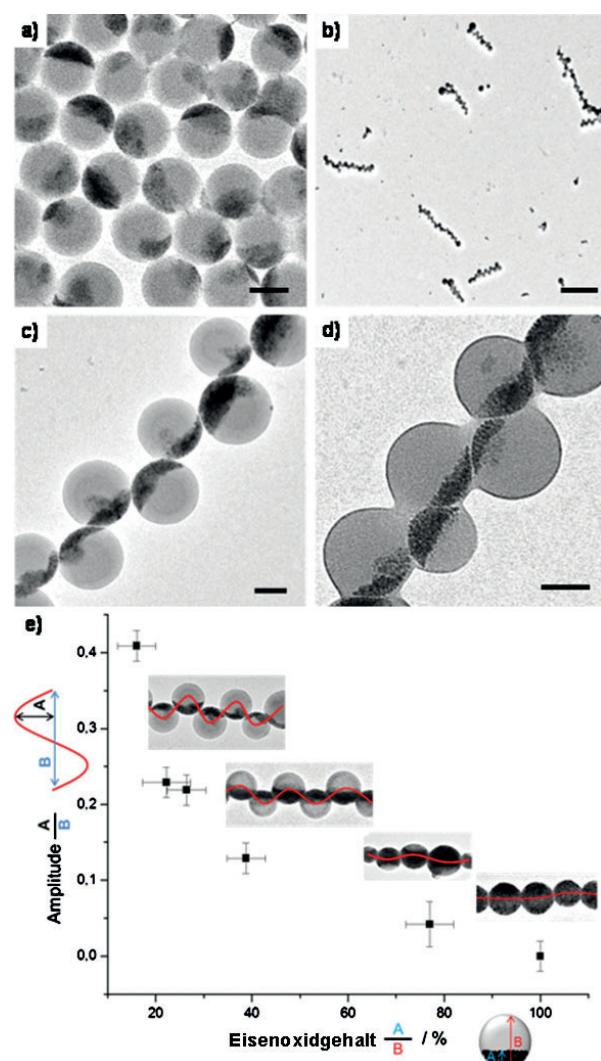


Abbildung 6. TEM-Aufnahmen von PS-Mag-J-Nanopartikeln (a) und Zickzack-Fasern (b,c,d). Schwächere (c) und stärkere (d) Fusion. Maßstabsbalken: 200 nm (a,c,d); 2 µm (b). Kontrolle der Zickzack-Amplitude durch Variation des Eisenoxidgehalts (e).

Partikeln pro Faser. Aufgrund der geringeren magnetischen Anziehungskraft und der komplizierten Zickzack-Anordnung sind die Zickzack-Fasern deutlich kürzer und bestehen aus weniger Partikeln als die Fasern mit PS-Mag-H. Diese Anordnung verlangt nicht nur die Diffusion der Partikel zu Linearstrukturen, sondern zusätzlich auch ihre Rotation in die richtige Orientierung. Die Partikel verschmelzen in einer zweidimensionalen Ebene und haben in dieser somit nur eine Orientierungsmöglichkeit. Für die Januspartikel kann, wie auch für PS-Mag-H, schwächere (c) und stärkere (d) Fusion beobachtet werden. Allerdings bilden die Partikel im Falle der starken Fusion keine glatten zylindrischen Fasern. Dieser Unterschied im Vergleich zu PS-Mag-H kann durch das signifikant höhere Molekulargewicht des Polymers in den Janus-Nanopartikeln und der daraus resultierenden höheren Viskosität der Polymerketten erklärt werden,^[23] was die Diffusion deutlich verlangsamt.

Des Weiteren kann die Zickzack-Amplitude durch das Verhältnis von Eisenoxid zu Polystyrol in den Januspartikeln

kontrolliert werden (Abbildung 6e). Ein Herabsetzen des Eisenoxidegehalts führt hierbei zu einer größeren Zickzack-Amplitude der Fasern.

Zusammenfassend haben wir eine neue Methode zur Herstellung von hybriden und anorganischen Fasern und Nanostäben in wässriger Umgebung gezeigt. Sphärische magnetische Bausteine aus Hybridnanopartikeln werden hierzu im wässrigen Fluss und unter einem externen Magnetfeld ohne jegliches Templat angeordnet. Die schnelle Fusion (binnen 0.5–50 s), die einfache Syntheseprozess und die wässrige Umgebung sind wichtige Vorteile dieses neuartigen Prozesses. Die Morphologie der gewonnenen Fasern, welche von perlchnurartig bis hin zu glatten und zylindrischen Strukturen reicht, z. B. mit einstellbarer Riffelung, kann durch Prozessparameter wie die Zeit für die Fusion, die Temperatur und die Morphologie der magnetischen Nanopartikel kontrolliert werden. Die Anordnung von Janus-Nanopartikeln ergibt Zickzack-Strukturen. Die Komplexität der 0D-Ausgangsstruktur wird somit genutzt, um eine Komplexität in der erhaltenen 1D-Struktur zu induzieren. Wir erwarten, dass mithilfe dieses Sinterprozesses noch weitere suprapartikuläre Anordnungen mit hoher Stabilität durch die Verwendung von sphärischen Bausteinen verschiedener Größen und Komplexität erzeugt werden können.

Eingegangen am 13. März 2013,
veränderte Fassung am 21. Mai 2013
Online veröffentlicht am 23. Juli 2013

Stichwörter: Hybridmaterialien · Nanofasern · Nanostäbe ·
Selbstorganisation · Superparamagnetismus

- [1] a) P. Reineck, G. P. Lee, D. Brick, M. Karg, P. Mulvaney, U. Bach, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4750–4755; b) D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 105–121.
- [2] a) D. H. Wang, R. Kou, D. Choi, Z. G. Yang, Z. M. Nie, J. Li, L. V. Saraf, D. H. Hu, J. G. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, M. A. Pope, I. A. Aksay, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1587–1595; b) S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, J. Roziere, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4761–4785.
- [3] a) Y. Z. Long, M. Yu, B. Sun, C. Z. Gu, Z. Y. Fan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4560–4580; b) G. F. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 1294–1301.
- [4] J. Y. Cheng, C. T. Rettner, D. P. Sanders, H. C. Kim, W. D. Hinsberg, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3155–3158.
- [5] S. Srinivasan, V. K. Praveen, R. Philip, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5834–5838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5750–5754.
- [6] S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. T. Zheng, G. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 251–255.
- [7] C. Huang, S. J. Soenen, J. Rejman, J. Trekker, L. Chengxun, L. Lagae, W. Ceelen, C. Wilhelm, J. Demeester, S. C. De Smedt, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2479–2486.
- [8] S. Yang, Y. Sun, L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 427.
- [9] Z. H. Wen, S. Q. Ci, F. Zhang, X. L. Feng, S. M. Cui, S. Mao, S. L. Luo, Z. He, J. H. Chen, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1399–1404.
- [10] a) A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770–5805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670–5703; b) D. Crespy, K. Friedemann, A. M. Popa, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1978–1995.
- [11] a) Z. Junfeng, M. Lingjie, F. Xinliang, Z. Xiaoke, L. Qinghua, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770–5805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8476–8479; b) A. J. Amali, P. Saravanan, R. K. Rana, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1354–1357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1318–1321; c) K. S. Khalil, A. Sagastegui, Y. Li, M. A. Tahir, J. E. S. Socolar, B. J. Wiley, B. B. Yellen, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 794; d) H. Singh, P. E. Laibinis, T. A. Hatton, *Langmuir* **2005**, *21*, 11500–11509; e) R. Sheparovich, Y. Sahoo, M. Moltornov, S. M. Wang, H. Luo, P. N. Prasad, I. Sokolov, S. Minko, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 591–593; f) K. Liu, Z. H. Nie, N. N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva, *Science* **2010**, *329*, 197–200.
- [12] a) L. Shi, C. J. Pei, Y. M. Xu, Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10328–10331; b) P. N. Martinho, T. Lemma, B. Gildea, G. Picardi, H. Muller-Bunz, R. J. Forster, T. E. Keyes, G. Redmond, G. G. Morgan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12161–12165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11995–11999.
- [13] K. Landfester, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4556–4576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4488–4507.
- [14] H. R. Vutukuri, J. Stiefelhagen, T. Vissers, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 412–416.
- [15] Y. N. Xia, Y. D. Yin, Y. Lu, J. McLellan, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 907–918.
- [16] a) Y. Lin, A. Boker, J. B. He, K. Sill, H. Q. Xiang, C. Abetz, X. F. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T. P. Russell, *Nature* **2005**, *434*, 55–59; b) C. B. Mao, D. J. Solis, B. D. Reiss, S. T. Kottmann, R. Y. Sweeney, A. Hayhurst, G. Georgiou, B. Iverson, A. M. Belcher, *Science* **2004**, *303*, 213–217; c) S. Y. Park, H. Handa, A. Sandhu, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 446–451; d) R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen, *Nature* **2009**, *457*, 999–1002.
- [17] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 231–279.
- [18] S. Mazur, R. Beckerbauer, J. Buckholz, *Langmuir* **1997**, *13*, 4287–4294.
- [19] M. Soleimani, S. Khan, D. Mendenhall, W. Lau, M. A. Winnik, *Polymer* **2012**, *53*, 2652–2663.
- [20] H. Gausepohl, *Kunststoff-Handbuch*, Hanser Verlag, München, **1996**.
- [21] R. E. Dillon, L. A. Matheson, E. B. Bradford, *J. Colloid Sci.* **1951**, *6*, 108–117.
- [22] a) D. Zerrouki, J. Baudry, D. Pine, P. Chaikin, J. Bibette, *Nature* **2008**, *455*, 380–382; b) J. Yan, M. Bloom, S. C. Bae, E. Luijten, S. Granick, *Nature* **2012**, *491*, 578–581.
- [23] W. M. Kulicke, R. Kniewske, *Rheol. Acta* **1984**, *23*, 75–83.