

Kondensationsmuster: Erzeugung, Funktionalisierung und Anwendungen

Hua Bai, Can Du, Aijuan Zhang und Lei Li*

Dünne Filme · Kondensationsmuster · Musterbildung ·
Poröse Materialien · Selbstorganisation

Kondensationsmuster (*breath figures; BFs*) sind Anordnungen von Wassertröpfchen, die sich bilden, wenn Luftfeuchtigkeit (z. B. Atemluft) mit einer kalten Oberfläche in Kontakt kommt. Solche Muster haben in den letzten zwei Jahrzehnten vielseitige Anwendung als weiches Templat zur Herstellung von porösen Polymerfilmen gefunden. Die in den Polymerfilmen angeordneten Poren, die über ein solches Verfahren gebildet werden, werden entsprechend als Kondensationsmusterarrays bezeichnet. Mehrere unkonventionelle BF-Verfahren wurden entwickelt, um poröse Filme mit spezifischer Morphologie oder aus besonderen Ausgangsmaterialien herzustellen. Verschiedene Funktionalisierungstechniken wurden ebenfalls eingeführt, um die Eigenschaften von Polymerfilmen erheblich zu verbessern, was zu einigen neuen Anwendungen z. B. als Template, Biosensoren und Trennmembranen geführt hat. Diese Ergebnisse werden in diesem Kurzaufsatz beschrieben.

1. Einführung

Ein Kondensationsmuster (*breath figure; BF*) ist der Beischlag, der sich beim Anhauchen einer kalten Oberfläche bildet. Die Bildung von BFs wurde zuerst 1893 von Aitken und später (1911) von Lord Rayleigh untersucht.^[1] Je nach Benetzungseigenschaften der Oberfläche kann die kondensierte Flüssigkeit entweder einen einheitlichen Film bilden, der dunkel erscheint (schwarzes BF), oder eine Anordnung von Tröpfchen, die das Licht streuen und weiß erscheinen (graues BF).^[2] BFs werden seit langem als einfaches und wirksames Werkzeug zur Feststellung von Ölverschmutzungen auf Glasoberflächen genutzt, bekannt vor allem im Zusammenhang mit der photographischen Nassplattentechnik.^[2a,3] Natürlich ist die Bildung von BFs nicht auf Atemhauch beschränkt und erfolgt mit jedem übersättigten Dampf, der mit einem kalten (festen oder flüssigen) Substrat, das Platz für die Kondensation bietet, in Kontakt kommt. Ein Beispiel eines derartigen Phänomens ist die Bildung von Tau.

BFs wurden lange als lästige natürliche Erscheinung angesehen, die es im Labor oder bei technischen Prozessen möglichst zu unterdrücken gilt.

Erst in jüngerer Zeit (1994) entdeckten François et al. die Bildung eines geordneten porösen Polymerfilms, als ein Tropfen einer Lösung von sternförmigem Polystyrol (PS) und Schwefelkohlenstoff (CS_2) einem Strom feuchter Luft ausgesetzt wurde.^[4] Die Poren in Mikrometergröße wiesen nach Entfernung der oberen Schicht dieser Filme eine sehr regelmäßige hexagonale Anordnung auf, die an Bienenwaben erinnerte. Rasch wurde der Zusammenhang zwischen den Arbeiten von Lord Rayleigh und François erkannt: Die porösen Filme mit Wabenstruktur resultierten aus den BFs auf der Lösungsoberfläche. Deshalb erhielten die im Polymerfilm angeordneten Poren, die mit einem derartigen Verfahren erzeugt wurden, die Bezeichnung Kondensationsmusterarray (*breath figure array; BFA*). Im Vergleich zu anderen Templat- und Lithographieverfahren, die breite Anwendung bei der Erzeugung von geordneten Strukturen in Polymerfilmen finden, zeigt sich der Vorteil des BF-Verfahrens darin, dass Wassertröpfchen als „Opfer“-Template verwendet werden, deren Entfernung von selbst erfolgt. Außerdem können die Form und Größe der kondensierten Tröpfchen flexibel eingestellt werden, was günstig für die Steuerung der sich ergebenden Strukturen ist. Somit eröffnet dieses einfache Verfahren neue Perspektiven auf dem Gebiet der porösen Filme, mit den technischen Vorteilen einer kostengünstigen und umfassenden Anwendbarkeit.

[*] Dr. H. Bai, C. Du, A. Zhang, Prof. L. Li
College of Materials, Xiamen University
Xiamen 361005 (P. R. China)
E-Mail: lilei@xmu.edu.cn

Seit der bahnbrechenden Arbeit von François wurden unterschiedliche Polymertypen eingesetzt, um BFA-Filme mit kontrollierter Porengröße, die von einigen 100 nm bis in den μm -Bereich reicht, herzustellen. Außerdem wurden der entsprechende Mechanismus des BF-Verfahrens und der Einfluss der Versuchsbedingungen, wie Polymerstruktur, Lösungsmittel, Substrat, Temperatur und Feuchtigkeitswert, auf die BFA-Bildung ausführlich zusammengefasst und erörtert.^[5] In diesem Kurzaufsatz konzentrieren wir uns auf die neuesten Fortschritte bei der Erzeugung von BFAs mithilfe neu entwickelter Verfahren und Materialien. Wir behandeln außerdem die Funktionalisierung von BFAs sowie Anwendungen von BFAs in der Lithographie, der Stofftrennung, der Biomaterialentwicklung, als Template und in optoelektronischen Bauelementen.

2. Bildung von Kondensationsmusterarrays

Aus praktischer Sicht ist die Bildung von BFAs ganz einfach. Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 1a dargestellt. Typischerweise wird ein festes Substrat in eine feuchte Umgebung gebracht, und eine Polymerlösung wird auf dieses Substrat gegossen. Nachdem das gesamte Lösungsmittel verdampft ist, verbleibt ein BFA-Polymerfilm auf dem Substrat. In Abhängigkeit von der Methode, mit der die feuchte Umgebung erzeugt wird, kann man zwischen dynamischem und statischem BF-Verfahren unterscheiden. Im dynamischen BF-Verfahren wird die Feuchtigkeit durch einen über das Substrat blasenden Gasstrom geliefert, während im statischen BF-Verfahren das Substrat in einem mit Wasserdampf gesättigten Gefäß verschlossen ist. Die Mechanismen der Bildung von BFAs wurden früher erörtert^[6] und sind in neueren Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[5] Die allge-

mein anerkannten Prinzipien umfassen die folgenden Vorgänge (Abbildung 1b): 1) Verdampfen des organischen Lösungsmittels mit niedrigem Siedepunkt, was zum Abkühlen der Lösung führt; 2) Kondensation von Wasserdampf auf der kalten Lösungsoberfläche unter Bildung von Wassertröpfchen; 3) kontinuierliche Kondensation von Wasserdampf, die zum Wachstum und zur Selbstorganisation der Wassertröpfchen zu einer geordneten Tröpfchenanordnung führt; 4) vollständiges Verdampfen des organischen Lösungsmittels und anschließend der Wassertröpfchen unter Erzeugung der BFAs. Die Bildung von polymeren BFAs weist zwei deutliche Unterschiede zur Bildung von Beschlag auf einer kalten Fensterscheibe auf: Die Lösungsoberfläche ist weich, daher können die Wassertröpfchen auf der Lösung schwimmen oder in die Lösung sinken, wodurch sich ein einlagiger oder mehrlagiger BFA ergibt; der gelöste Stoff kann die Bildung und Stabilität der Wassertröpfchen stark beeinflussen, weil die Adsorption oder Abscheidung des gelösten Stoffs an der Tröpfchen/Lösung-Grenzfläche unvermeidbar ist. Folglich hat der scheinbar einfache Prozess komplexe thermodynamische und kinetische Grundlagen, die noch nicht vollständig verstanden sind, was zu vielen Debatten und Unsicherheiten bezüglich dieses Bildungsmechanismus geführt hat.

Der Nichtgleichgewichtscharakter des BF-Verfahrens macht es empfindlich gegen die Versuchsbedingungen. Zu beachten ist außerdem, dass die Herstellung von BFAs bisher stets in selbstgebauten Vorrichtungen erfolgte und sich die erhaltenen Muster daher in vielen strukturellen Details von einander unterschieden. Demzufolge stimmen die Daten von verschiedenen Gruppen nicht überein, was zu Unsicherheiten beim Verständnis des Bildungsmechanismus geführt hat. So berichteten Qiao et al., dass die Porendurchmesser mit steigendem Molekulargewicht abnehmen,^[7] während bei Stenzel et al. höhere Molekulargewichte zu größeren Poren führten.^[8]



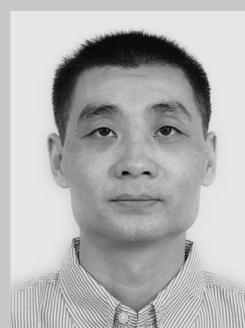
Hua Bai erhielt 2004 seinen BS in Chemie an der Tsinghua University und promovierte 2009 bei Prof. Gaoquan Shi. Von 2009 bis 2011 war er Postdoktorand am Department of Chemical Engineering an der Tsinghua University. Derzeit ist er Associate Professor am College of Materials der Xiamen University. Seine Forschungsinteressen gelten konjugierten organischen Materialien und Graphen.



Aijuan Zhang erhielt 2008 ihren BE an der Xiamen University und 2011 ihren MS an der Nankai University. Gegenwärtig promoviert sie am College of Materials der Xiamen University bei Prof. Lei Li über makromolekulare Selbstorganisation und poröse Materialien.



Can Du erhielt 2011 seinen BE am College of Materials der Xiamen University. Derzeit ist er Master-Student bei Prof. Lei Li und forscht über poröse Materialien.



Lei Li promovierte 2001 an der der China Textile University. Nach einem Postdoktorat an der Peking University schloss er sich 2003 als NEDO Research Fellow und JSPS Research Fellow dem National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan an. 2007 wechselte er als Full Professor an das College of Materials der Xiamen University. Seine Forschungen gelten der lebenden radikalischen Polymerisation, funktionellen Polymeren und porösen Materialien.

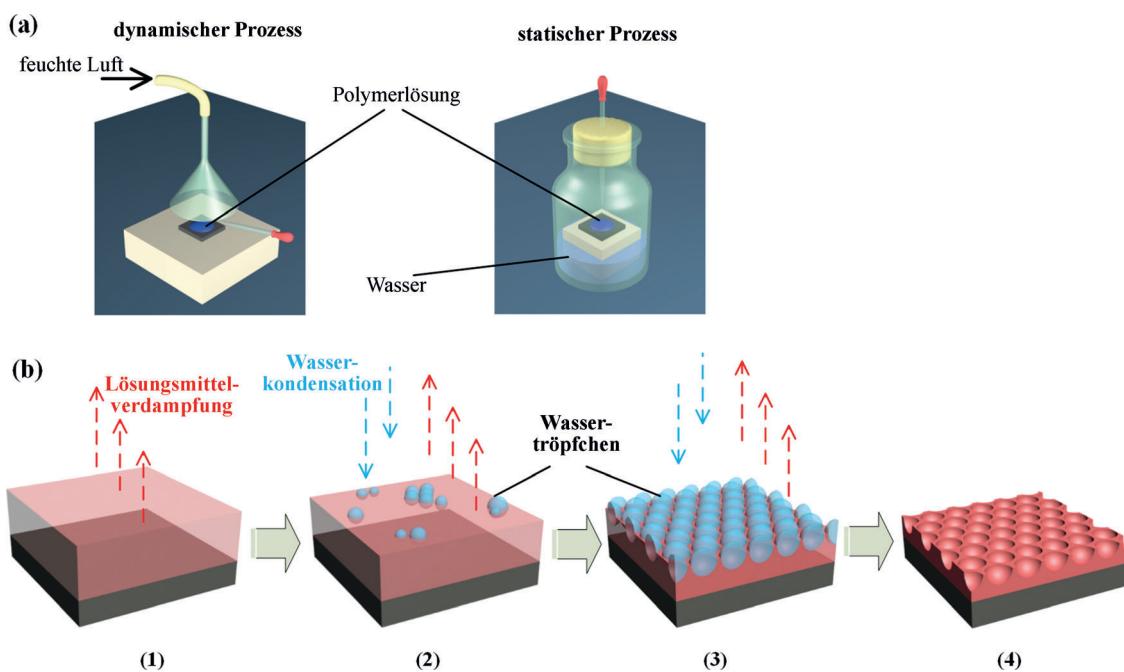


Abbildung 1. a) Prinzip der dynamischen und statischen BF-Verfahren zur Herstellung von BFAs. b) Mechanismus der BFA-Bildung.

Der Verfahrensaufbau hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die BFA-Bildung. Gewöhnlich gelten unpolare lineare Polymere nicht als gute Kandidaten für das BF-Verfahren, da sie, anders als Sternpolymere, keine feste Polymerhülle bilden können, um so das Koaleszieren von Wassertröpfchen an der organisch/wässrigen Grenzfläche zu verhindern.^[8,9] Demzufolge führte lineares Polystyrol in einem dynamischen BF-Verfahren nur unter sehr spezifischen Bedingungen zu gleichmäßigen Filmen, und der Vorgang hing sehr empfindlich vom Molekulargewicht und dem Gießlösungsmittel ab.^[10] In einem statischen BF-Verfahren konnten wir jedoch zeigen, dass lineares Polystyrol ohne polare Endgruppe ebenfalls gut definierte BFAs bildet, wobei ein breiter Temperatur-, Konzentrations- und Molekulargewichtsbereich toleriert wurde.^[11] Um den Mechanismus der Bildung polymerer BFAs eindeutig zu klären, sind deshalb systematische Versuche und „sichtbare Beobachtungen“ erforderlich, wie kürzlich François und Yunus demonstrierten.^[6c,12] Einige neu entwickelte Verfahren, wie die BFA-Bildung auf einem nichtplanaren Substrat, könnten es erleichtern, die BFA-Bildung während der Lösungsmittelverdampfung zu beobachten (siehe Abschnitt 3).

3. Unkonventionelle Erzeugung von BFAs

Bei einem konventionellen BF-Verfahren, wie es oben beschrieben wurde, wird eine Polymerlösung auf ein flaches Substrat in der feuchten Umgebung gegossen, wodurch Polymerfilme mit geordneten Poren erhalten werden. In den letzten Jahren wurde nun mehrfach über modifizierte Verfahren zur Erzeugung von BFAs berichtet, auch aus anderen Materialien als Polymeren. Diese unkonventionellen Verfahren liefern nicht nur BFAs mit vielversprechenden An-

wendungen, sondern geben auch Aufschluss über den Mechanismus der BFA-Bildung.

3.1. Perforierte BFAs

Polymerfilme mit gleichmäßiger Perforation können als Trennmembranen und Masken fungieren. In den meisten Fällen werden BFA-Filme auf festen Substraten gebildet, und es befindet sich dann immer eine Bodenschicht unter der Porenstruktur. Durch Abscheidung einer verdünnten Lösung eines amphiphilen Polymers auf einer Wasseroberfläche wurde auch ein selbsttragendes Wabengitter gebildet. Dieses Verfahren der „Ausbreitung auf Wasser“ wurde von Shimomura et al. entwickelt.^[13] Berechnungen von Wan et al. zeigen, dass die Grenzflächenspannung des weichen Substrats für die Bildung von perforierten BFAs äußerst wichtig ist.^[14] Beim Verdampfen des Lösungsmittels wird der Polymerfilm dünner als der Durchmesser der Wassertröpfchen. Infolgedessen bildet sich ein Meniskus unter dem Wassertröpfchen, sodass Wassertröpfchen und Substratflüssigkeit durch einen dünnen Polymerfilm getrennt sind (Abbildung 2, Einschub). Der Druckunterschied, der durch die Grenzflächenspannung der Substratflüssigkeit über dem Meniskus während des Verdampfens von Wassertröpfchen erzeugt wird, sollte größer sein als der kritische Druck, bei dem der dünne Polymerfilm reißt, sodass eine Porenbildung möglich ist (Abbildung 2a,b). So können z. B. auf der Oberfläche von Glycerin und Ameisensäure, die eine hohe Grenzflächenspannung haben, Poren gebildet werden, während dies auf Flüssigkeiten mit niedriger Grenzflächenspannung, wie Essigsäure, Tetraethylorthosilicat, Ethylacetat, Ethanol, Isopropylalkohol oder Methanol, nicht möglich ist. Mit dem gleichen Verfahren erzeugten Hao et al. auch monomolekulare Filme aus Do-

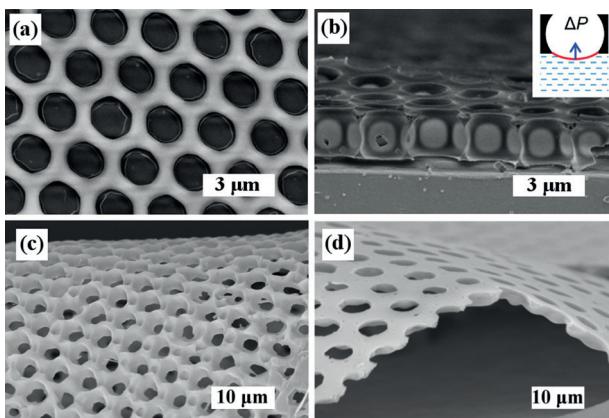


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahmen von wabenförmigen Membranen mit durchgehendem Porenmoser. Die Herstellung erfolgte mit a,b) Polystyrol-*b*-Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) an einer Luft/Eis-Grenzfläche^[14] und c,d) Polystyrol-*b*-Polyisopren-*b*-Polystyrol auf einem Glassubstrat.^[16] a,c) Draufsicht; b,d) Querschnitt. Der Einschub in (b) veranschaulicht den Bildungsmechanismus der Poren. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [14,16]. Copyright 2012 und 2013 American Chemical Society.

decanthiol-stabilisierten Goldnanopartikeln.^[15] Vor kurzem entwickelte unsere Gruppe ein vielseitiges Verfahren zur Herstellung perforierter BFA-Filme auf einem festen Substrat (Abbildung 2c,d).^[16] Der Schlüsselschritt besteht darin, die überschüssige Lösung unterhalb des Array schwimmender Tröpfchen schnell auszusaugen. Mit der absinkenden Lösungsoberfläche kommen die schwimmenden Tröpfchen mit dem Substrat in Kontakt und werden von diesem zusammengedrückt, was zum Reißen der dünnen Polymerzwischenschicht führt. Als Ergebnis haften die Wassertröpfchen am Substrat, und nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels und des Wassers erscheinen Strukturen mit durchgehendem Porenmoser.

3.2. BFAs in nichtwässrigen Dämpfen

Der Einfluss der Dampfatmosphäre auf die Bildung und Morphologie der BFAs findet eher selten Beachtung. Fast alle BFAs werden unter Wasserdampf erzeugt, zumal angenommen wird, dass organische Dämpfe wegen ihrer Mischbarkeit mit den gängigen Lösungsmitteln (üblicherweise CS₂ oder CHCl₃) nicht geeignet für die BFA-Bildung sind. Die erste Untersuchung einer BFA-Bildung mit dem Blockcopolymer Polystyrol-*b*-Polydimethylsiloxan (PS-*b*-PDMS) unter Methanol- und Ethanoldampf wurde von unserer Gruppe beschrieben.^[17] In beiden Alkoholdampfatmosphären wurde die Bildung geordneter BFAs beobachtet (Abbildung 3). Bei der BFA-Bildung in einer Wasseratmosphäre befanden sich die kugelförmigen Poren im Inneren der Filme, somit waren die Größen der Öffnungen kleiner als die maximalen Durchmesser der Poren (Abbildung 3a). Die unter Methanol dampf erzeugten BFAs zeigten hingegen zylinderförmige Poren mit U-förmigem Querschnitt, die durch dünne Wandungen getrennt waren (Abbildung 3c). Mit Ethanoldampf wurden ellipsenförmige Poren beobachtet (Abbildung 3e). Die Form

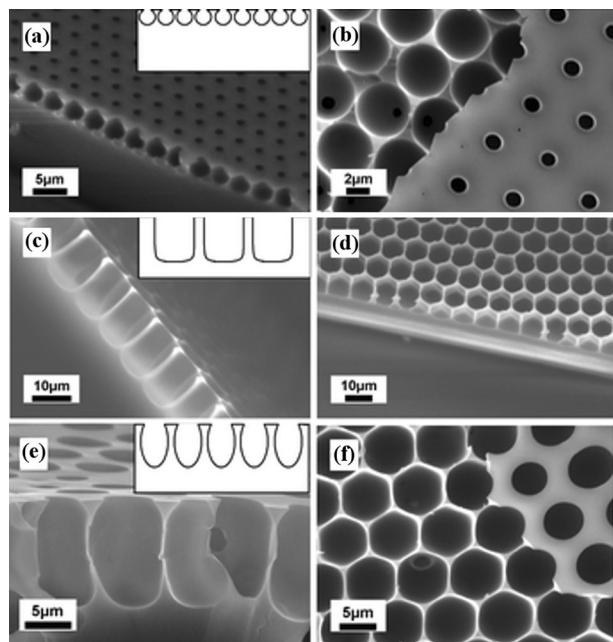


Abbildung 3. SEM-Aufnahmen von perforierten Polymerfilmen, die in unterschiedlichen Dampfatmosphären hergestellt wurden. a,c,e) Querschnittaufnahmen von Filmen, die in einer Wasser- (a), Methanol- (c) und Ethanolatmosphäre (e) erzeugt wurden. Die Einschübe zeigen die schematischen Umrisse der Poren. b,d,f) Blick von oben auf das Wabenmuster der drei Filme nach dem Ablösen der oberen Schicht.^[17] Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

der Poren wird durch den gemeinsamen Einfluss der Grenzflächenspannung, des Auftriebs und der Schwere der Temperatroröpfchen bestimmt. Flüssigkeitströpfchen mit kleiner Oberflächenspannung, wie Methanoltröpfchen, werden durch Auftrieb und Schwere gedehnt, und es ergeben sich anamorphe Poren. Die BFAs zeigen außerdem unterschiedliche Porengrößen, im umgekehrten Verhältnis zur Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels in der Atmosphäre. Sicherlich kann der Einfluss der chemischen Beschaffenheit des Polymers auf die BFA-Bildung beim BF-Verfahren mit nichtwässrigem Dampf nicht ausgeschlossen werden. Wir nehmen jedoch an, dass die gezielte Anwendung einer Dampfatmosphäre einen neuen Ansatz darstellt, die Morphologie und Porengröße von BFAs gezielt einzustellen.

3.3. BFAs auf nichtplanaren Substraten

Die Musterbildung auf einem nichtplanaren Substrat ist nach wie vor eine Herausforderung in der Lithographie. Neuere Untersuchungen zeigten, dass die BF-Technik ein einfaches Verfahren zur Erzeugung von Mikrostrukturen auf nichtplanaren Substraten bieten kann.^[18] Die erste systematische Studie wurde von Qiao et al. mit einer Serie vernetzter Sternpolymere (CSPs, cross-linked star polymers) durchgeführt. PDMS wurde auf dem Gitter eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) und auf anderen nichtplanaren Oberflächen abgeschieden (Abbildung 4a,b).^[18b-e] Nur die CSPs mit einer Glasübergangstemperatur T_g unter 48°C

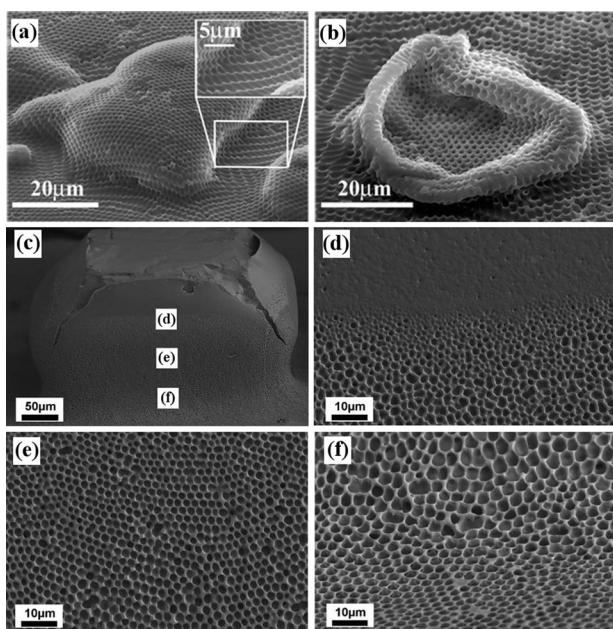


Abbildung 4. a) SEM-Aufnahmen eines Zuckerkristalls, der mit einem wabenförmigen Film aus sternförmigem PDMS und überzogen ist; b) Struktur nach Auflösen des Zuckerkristalls.^[18c] c)–f) SEM-Aufnahmen eines porösen Films aus PS-*b*-PDMS auf einem Zuckerkristall, hergestellt mit dem statischen BF-Verfahren. c) Panoramaansicht des mit dem porösen Film aus PS-*b*-PDMS überzogenen Kristalls. d)–f) Vergrößerte Aufnahmen der indizierten Bereiche in (c).^[17] Abdruck aus Lit. [17, 18c] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

können homogene BFAs auf nichtplanaren Substraten bilden, während die anderen CSPs mit höherer T_g nur einen rissigen Film ohne geordnete Poren ergeben. Bei diesem Polymer kann sich der Film an die Oberfläche anpassen, ohne dass die darunterliegende Topographie verlorenginge; dies ist möglicherweise auf die leichte Relaxierung der Filme mit sehr niedriger T_g zurückzuführen. Kürzlich wurde weiterhin nachgewiesen, dass die Elastizität der CSPs ein wichtigerer Faktor als T_g ist.^[18d]

Wir haben jedoch gezeigt, dass bei einem statischen BF-Verfahren weder die Molekültopographie noch die T_g der Polymere der Schlüsselfaktor für die Bildung gleichmäßiger BFAs auf nichtplanaren Substraten war.^[18a] Sowohl lineare Polystyrole als auch Blockcopolymeren [Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure (PS-*b*-PAA) oder das kommerziell erhältliche Triblockcopolymer Polystyrol-*b*-Polysisopren-*b*-Polystyrol (SIS)] bildeten in einem statischen BF-Verfahren nichtplanare Substrate ideal nach.^[18a,f] Um zu erklären, wie sich ein spröder Polymerfilm an die gekrümmten Strukturen anpassen kann, wurde eine Hypothese aufgestellt, die die Plastifizierung des Polymers durch das Lösungsmittel während des BF-Verfahrens beinhaltet. Die drastisch plastifizierte Polymerbeschicht hat einen fluidartigen Charakter und kann sich an das nichtplanare Substrat anpassen, ohne zu reißen.

Für mechanistische Untersuchungen ist insbesondere die Beobachtung von BFAs auf nichtplanaren Substraten mit senkrechten Wandungen hilfreich (Abbildung 4c–f).^[18a,f] Anders als bei einem flachen Substrat wird beim Verdampfen des Lösungsmittels eine Kapillarkraft zwischen der sinkenden

Lösungsoberfläche und der vertikalen Wandung erzeugt. Infolgedessen werden die auf der Lösungsoberfläche schwimmenden BFAs zur vertikalen Wandung gezogen und überziehen diese. Mit sinkendem Spiegel der Polymerlösung können die BFAs in verschiedenen Stadien auf unterschiedlichen Höhen an die Wandung fixiert werden. In unserem Versuch wurde eine Zunahme der Porengröße und des Ordnungsgrades beobachtet, während die Lösung vom oberen Ende der senkrechten Wandung absank (Abbildung 4c–f).

3.4. BFAs mit hierarchischer Ordnung

Bei vielen technologischen Funktionseinheiten, die aus organischen Materialien aufgebaut sind, ist es wünschenswert, vorteilhaft und oft erforderlich, die hierarchischen Strukturen dieser Materialien auf mehreren Größenskalen zielgerichtet beeinflussen zu können. Eine Hierarchiestufe kann hexagonale BFA-Strukturen bilden. Eine andere Stufe kann mit mikrophasenseparierten Diblockcopolymeren^[19] oder Nanopartikeln^[20] in kleinerem Maßstab oder mit externen Templatens in größerem Maßstab erzielt werden.^[18a,21] Hayakawa und Horiuchi synthetisierten ein Semi-Rod-Coil-Blockcopolymer, das in den Seitenketten ein mesogenes Oligothiophen enthielt.^[19d] Drei Hierarchiestufen vom Ångström- bis zum Mikrometerbereich wurden in einem Polymerfilm erhalten, und zwar eine flüssige Kristallphase, phasenseparierte, von Blockcopolymeren gebildete Nanodomänen und eine geordnete Wabenstruktur aus dem BF-Verfahren (Abbildung 5). Andere hierarchisch geordnete BFAs wurden mithilfe von Templatens erzeugt. Mit einem TEM-Gitter als nichtplanares Substrat für die BFA-Bildung wurde ein geordnetes Netzwerk mit einer Weite von 10 bis mehreren 100 μm erhalten (Abbildung 6a) und damit hierarchisch geordnete Polymerfilme erzeugt.^[21a,b] Alternativ wurden auch zwei andere Verfahren beschrieben: 1) Postphotovernetzung von BFAs in Gegenwart einer Photomaske und Auflösen der nicht vernetzten Teile unter Bildung einer hierarchisch geordneten Struktur (Abbildung 6b);^[21d] und 2) Platzieren eines Gitters auf der Oberfläche der verdampfenden Lösung, wodurch nur im Bereich des Gittergeflechts BFAs gebildet wurden (Abbildung 6c,d).^[21e]

3.5. BFAs auf aus nichtpolymeren Materialien

Obwohl BFAs gewöhnlich aus Polymerlösungen erzeugt werden, können prinzipiell auch andere Materialien verwendet werden. Jeder gelöste Stoff, der Wassertropfchen stabilisieren und einen zusammenhängenden Film bilden kann, kann anstelle von Polymeren genutzt werden, und eine Reihe solcher nichtpolymeren Materialien wurde bereits zur Erzeugung von BFAs eingesetzt. Vor allem drei Materialien wurden verwendet: Nanopartikel (insbesondere Metall/Metall-Chalkogene),^[22] Kohlenstoffmaterialien^[23] und kleine organische Moleküle.^[21d,24]

Am attraktivsten sind Nanopartikel wegen ihrer besonderen photischen, elektronischen und katalytischen Ei-

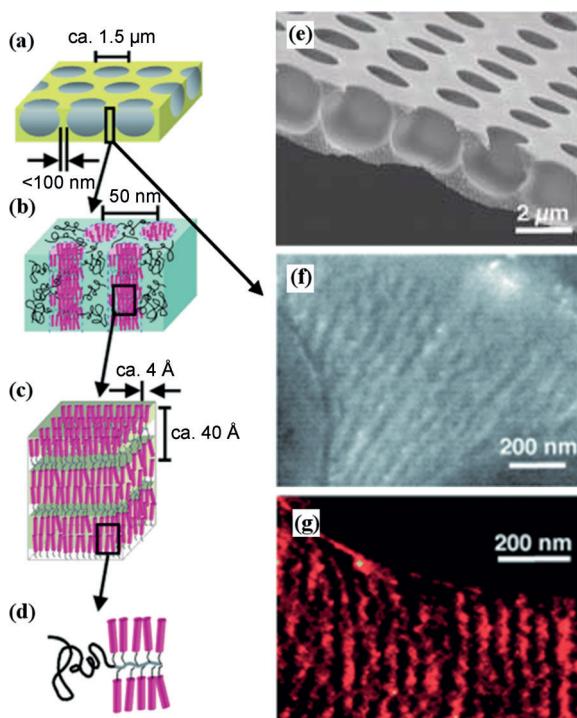


Abbildung 5. a-d) Selbstorganisierte hierarchische Struktur des Semi-Rod-Coil-Blockcopolymers: a) poröse Struktur in Mikrometergröße; b) nanoskalige phasenseparierte Struktur von Polystyrol und den Oligothiophen-modifizierten Seitenketten (POTI); c) Oligothiophen mit molekular orientierter Flüssigkristallstruktur in der smektischen A-Phase in nanophasenseparierten POTI-Domänen; d) molekulare Struktur des Semi-Rod-Coil-Blockcopolymers. e) SEM-Aufnahme der selbstorganisierten mikroporösen Struktur, f) TEM-Aufnahme eines senkrechten Querschnitts des mikroporösen Films und g) entsprechende Aufnahme der Schwefelverteilung.^[19d] Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [19d].

genschaften. Eine wichtige Eigenschaft für die Bildung von BFAs aus Metallnanopartikeln ist deren Amphiphilie. Die Nanopartikel müssen im organischen Lösungsmittel dispergierbar sein und außerdem eine entsprechende Hydrophilie besitzen, damit sie sich an der Wasser/Lipid-Grenzfläche ansammeln, um die Wassertröpfchen zu stabilisieren. Deshalb werden Nanopartikel meistens mit grenzflächenaktiven Substanzen oder hydrophoben Alkylgruppen ummantelt. Auf diese Weise wurden BFAs aus Gold^[22a,c-e], SiO₂, TiO₂ und CdS^[22f] erzeugt. Beispielsweise wurden Gold-BFAs aus Di-octadecyltrimethylammoniumchlorid-modifizierten Goldnanopartikeln hergestellt,^[22a] und CdS-BFAs wurden aus einer Dispersion von CdS-Nanopartikeln, die mit einem Thiol (C_nH_{2n+1}SH) modifiziert waren, in Chloroform erzeugt. Die Länge der Alkylkette der grenzflächenaktiven Substanz wurde als wichtiger Faktor beschrieben, der die Morphologie des BFA-Films bestimmt. Bei den thiolmodifizierten CdS-Partikeln sind Thiole mit $n = 10-12$ optimal; nur mit derartigen Thiole modifizierte CdS-Partikel können einen geordneten BFA-Film hervorbringen, weil sie eine geeignete Löslichkeit und Hydrophilie besitzen.^[22f] Wenn die Nanopartikel thermisch beständig sind, können die grenzflächenaktiven Substanzen in Nanopartikel-BFA-Filmen durch Kalzinierung

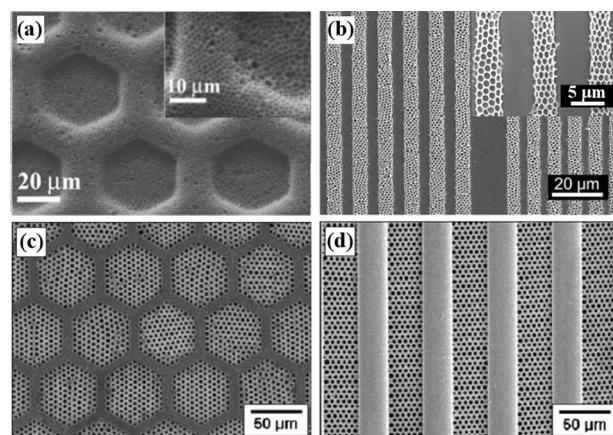


Abbildung 6. SEM-Aufnahmen a) eines Films mit Wabenstruktur, gebildet auf der Oberfläche eines hexagonalen TEM-Gitters von 600 mesh;^[21b] b) der lithographisch erzeugten Wabenstrukturlinien;^[21d] c,d) der hierarchischen Strukturen, die durch Platzieren eines hexagonalen Gitters (c) oder eines parallelen Gitters (d) auf der Oberfläche der verdampfenden Lösung erhalten wurden.^[21e] Die Einschübe in (a) und (b) zeigen vergrößerte Ausschnitte. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [21b,d,e].

entfernt werden, ohne dass die Struktur der BFAs zerstört wird. Man erhält auf diese Weise rein anorganische BFAs.^[22f]

Kohlenstoffmaterialien, einschließlich Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Graphen, wurden kürzlich ebenfalls zur Erzeugung von BFAs eingesetzt.^[23] Ähnlich wie Metallnanopartikel erfordern CNTs und Graphen eine kovalente oder nichtkovalente Modifizierung, damit sie in organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind. So wurden mit einem Polymer bedeckte Plättchen von Graphenoxid (GO) in Benzol dispergiert, und daraus wurde ein BFA-Film hergestellt.^[23a] In einer anderen Studie wurde GO mit einem Phasentransferverfahren nichtkovalent mit Dimethylidioctadecylammonium (DODA) modifiziert und dadurch lipodispersierbar gemacht.^[23b] Mit derart modifiziertem GO wurde mittels CHCl₃ als Lösungsmittel eine selbsttragende BFA-Folie erhalten. Diese GO-BFAs konnten durch Pyrolyse^[23a] oder durch Reduktion mit Hydrazin^[23b] weiter in Graphen-BFAs umgewandelt werden (Abbildung 7a). Nakashima et al. berichteten über die Erzeugung von CNT-BFAs auf Glas und einer biegsamen PET-Folie unter Verwendung eines verkürzten, einwandigen CNT-Lipid-Konjugats und mit

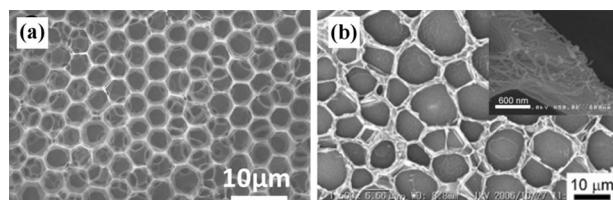
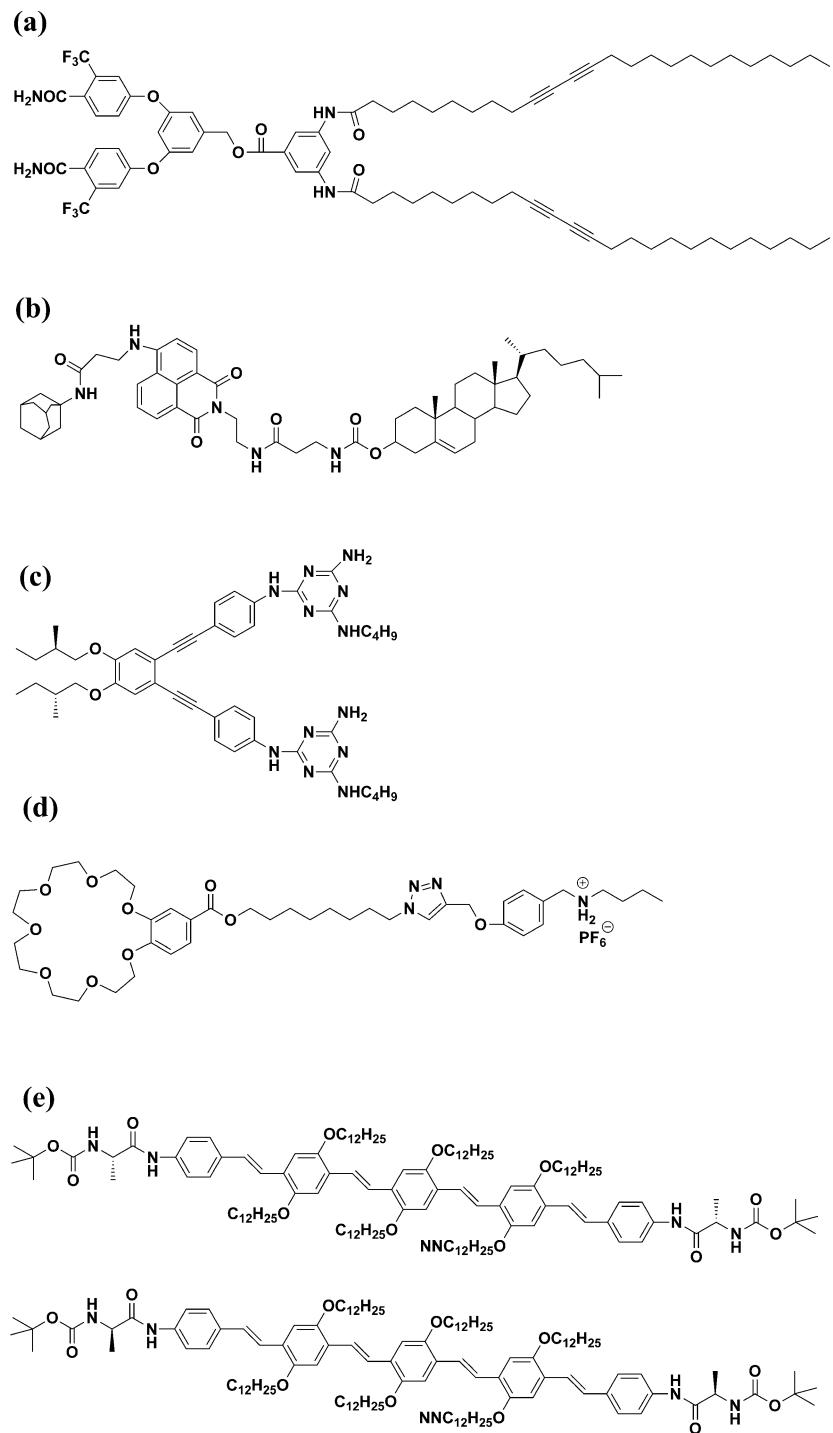


Abbildung 7. SEM-Aufnahmen a) eines Films aus reduziertem Graphenoxid (GO), erzeugt durch Reduktion eines GO/DODA-BFA mit Hydrazin,^[23b] und b) eines CNT-BFA, hergestellt mit CHCl₃ als Lösungsmittel, nach Ionenaustausch.^[23d] Der Einschub in (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt (Maßstab: 600 nm). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [23b,d].

nachfolgender Entfernung des Lipids mit einem Ionenaustauschverfahren (Abbildung 7b).^[23c,d] Diese Kohlenstoffmaterialien sind leitfähig und biologisch verträglich, somit gibt es für die daraus hergestellten BFAs potenzielle Anwendungen in der Elektrochemie und der Gewebezüchtung.

Kleine organische Moleküle sind bei der Stabilisierung von Wassertröpfchen meistens unwirksam und werden daher selten als Ausgangsmaterialien für BFAs eingesetzt. In jüngster Zeit wurde jedoch gefunden, dass die supramoleku-

laren Aggregate verschiedener kleiner Moleküle, deren Strukturen in Schema 1 dargestellt sind, Wassertröpfchen wirksam stabilisieren und BFAs bilden konnten.^[21d,24] So erzeugten z. B. Ajayaghosh et al. BFA-Filme unter Verwendung von Aggregaten kleiner amphiphiler Moleküle (Schema 1 e).^[24c] Diese Moleküle konnten über Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen supramolekulare Aggregate bilden, was zu einem faserartigen Netzwerk führte und die Wassertröpfchen während des BF-Verfahrens stabilisierte.



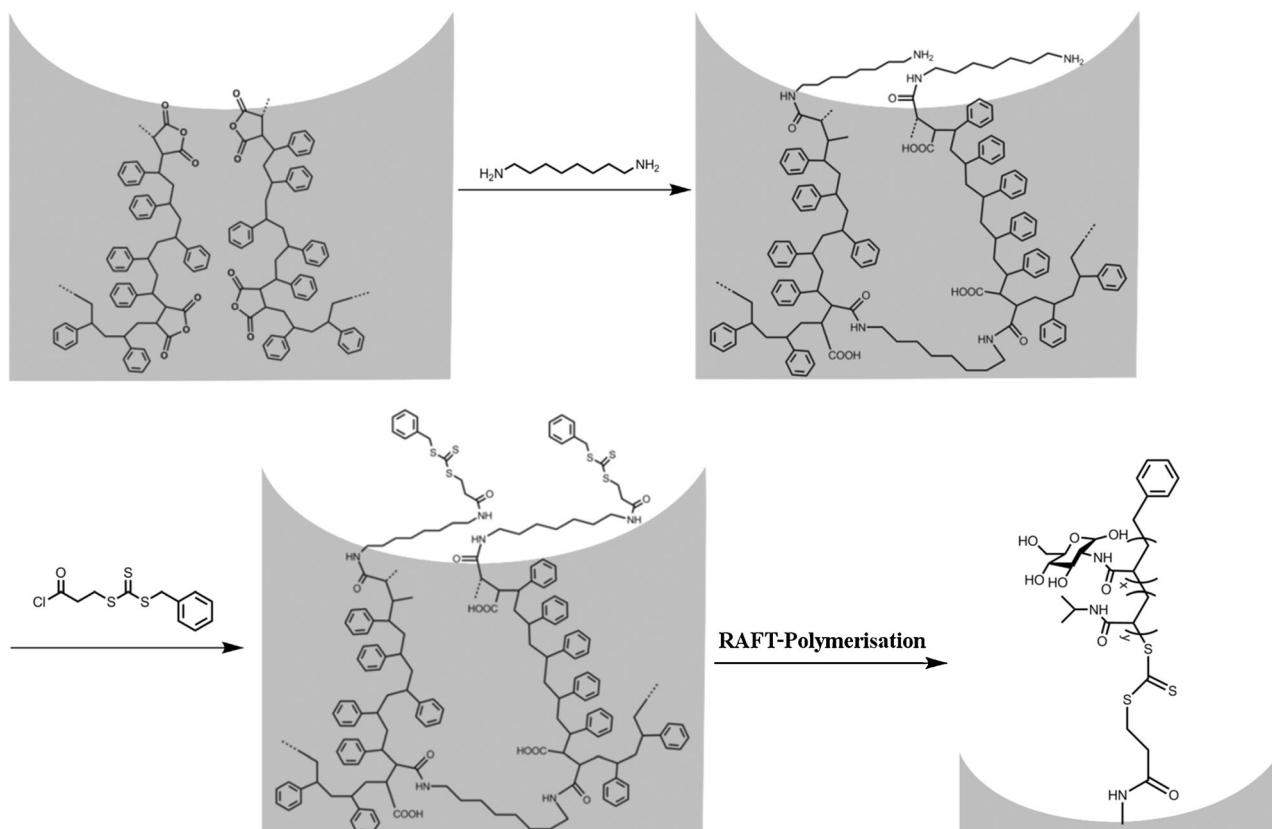
Schema 1. Molekülstrukturen von kleinen organischen Molekülen, die als Blocking-Materialien zur Herstellung von BFAs verwendet werden. [21d, 24]

4. Chemische Reaktionen und Funktionalisierungen von BFAs

Die Beeinflussung von Oberflächeneigenschaften und chemischen Funktionen ist eines der grundlegenden Ziele bei der Entwicklung poröser Materialien. Obwohl das BF-Verfahren mit verschiedenen funktionellen Materialien kompatibel ist, sind in vielen Fällen chemische Reaktionen erforderlich, um die Materialeigenschaften nach Wunsch zu verbessern. Während des BF-Verfahrens werden die polaren funktionellen Gruppen der Polymerketten durch die Wassertröpfchentemplate in das Poreninnere der BFAs ausgerichtet.^[12,25] Auch in einem Polymer/Nanopartikel-Gemisch reicherten sich die zugegebenen Nanopartikel aufgrund des Pickering-Effekts selektiv an den Porenwandungen an.^[26] Diese spontane chemische Heterogenität kann für weitere Oberflächenfunktionalisierungen genutzt werden. Außerdem können Licht, Wärme oder Vulkanisation die Vernetzungsreaktionen in den Polymerfilmen herbeiführen, wodurch sich die thermische und chemische Beständigkeit sowie die Oberflächenbenetzbarkeit der BFA-Filme erheblich verändern. Die neuesten Entwicklungen bei der chemischen Funktionalisierung von BFAs sind im Folgenden zusammengefasst.

4.1. Oberflächenmodifizierung

Eine Oberflächenmodifizierung ist bei BFA-Filmen mit speziellen Anwendungen erforderlich.^[25b,d,27] So wurde beispielsweise eine fluorierte und rauhe Oberfläche, die hervorragende superhydrophobe Eigenschaften aufwies, durch Ätzen mit CF_4 erzeugt.^[27a] Eine Oberflächen-Pfropfpolymerisation kann durch kontrollierte/lebende radikalische Polymerisation erzielt werden. Wie oben erwähnt, sammeln sich hydrophile Segmente, die als Pfropfstelle fungieren, stets an der Innenfläche der Poren an; die hydrophoben Segmente aggregieren im Inneren des Films und in der oberen Schicht des Films. Deshalb kann die Innenfläche der Poren selektiv modifiziert werden. Wan et al. wendeten die oberflächeninitiierte Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) an, um die Innenfläche von BFA-Poren unter Erzeugung von Kohlenhydrat-Mikroarrays zu funktionalisieren, die eine spezifische Erkennung von Lectin ermöglichen.^[25d] Durch einen reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT) verankerten Stenzel et al. nacheinander die thermoresponsiven Monomere *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) und *N*-Acryloylglucosamin (AGA) an BFA-Filmen (Schema 2).^[27b,c] Die Filme zeigten umschaltbare hydrophile/hydrophobe Eigenschaften und fungierten als Thermoschalter für die selektive Erkennung von Biomolekülen. Auch eine Klick-Reaktion wurde genutzt, um Seitenketten an Cellulose-BFAs zu verankern.^[28]



Schema 2. Herstellung von vernetzten BFA-Filmen aus Poly(styrol-*co*-maleinsäureanhydrid) und anschließendes Pfropfen der thermoresponsiven Glycopolymere PNIPAAm-*ran*-PAGA mittels RAFT-Polymerisation in den Poren.^[27c]

4.2. Vernetzung

Vernetzung ist ein wirksames Verfahren zur Verbesserung der thermischen und chemischen Beständigkeit von polymeren BFAs für Anwendungen in einem neuen Umfeld. Mittels Moleküldesign können vernetzbare Gruppen leicht in das Polymergerüst oder in die Seitenketten eingeführt werden. Vernetzungsreaktionen können durch Wärme,^[29] UV-Licht^[11, 18b, 30] oder Chemikalien^[18f, 31] ausgelöst werden.

In der Regel wird die thermische Behandlung zwangsläufig dazu führen, dass die polymere Mikrostruktur vollkommen oder teilweise zusammenfällt, bevor sich die temperaturempfindlichen Gruppen völlig vernetzen. Um dies zu verhindern, entwickelten Galeotti und Mitarbeiter eine zweistufige thermische Behandlung.^[29a] Zuerst wurde eine flüssige PDMS-Vorstufe in die BFAs gegossen und bei einer Temperatur unter der T_g der Polymermatrix erstarren gelassen. Durch Temperaturerhöhung wurde die thermische Vernetzung in der Polymermatrix eingeleitet, und das PDMS-Elastomer, das die Oberfläche überzog und die Poren des Films füllte, wirkte als „gespeicherte“ Maske zur Beibehaltung der Mikrostruktur der BFAs. Nach dem Abkühlen war der vernetzte Film lösungsmittelbeständig, und seine Oberflächenstruktur war vollständig erhalten.

Die photochemische Vernetzung ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Vernetzung dünner Polymerfilme. Polymere mit Doppelbindungen sind ideale Kandidaten für die photochemische Vernetzung. Shimomura et al. erzeugten Reliefstrukturen durch selektive UV-Bestrahlung von wabenförmigen Filmen aus Poly(1,2-butadien) durch eine Photomaske.^[30d] Nach Wärmebehandlung war der unvernetzte Film geschmolzen, und das zurückgebliebene Muster wies einen sehr ausgeprägten Rand auf, bei einem Auflösungsfehler von 4% (Abbildung 8). Durch UV-Bestrahlung wird nicht nur die Robustheit der Filme verbessert, sondern auch die Oberflächenbenetzbartigkeit von hydrophob zu hydrophil verändert. Deshalb ist die mit UV-Licht bestrahlte Oberfläche des BFA von Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polystyrol (SBS) mit einer Porengröße nahe 3 μm eine bessere Matrix für die Zelladhäsion und -verteilung als eine im Handel erhältliche Kulturschale.^[30c]

Lineares Polystyrol und Blockcopolymere, die Polystyrol enthalten, können ebenfalls photochemisch vernetzt werden, wenn auch der Mechanismus, der in Schema 3 dargestellt ist, noch umstritten ist.^[32] In dieser Photoreaktion werden die Radikale an der α -Position des Polymergerüstes gebildet und wandern entlang der Polymerkette. Wenn sich zwei Radikale nahe zueinander befinden, kann die Vernetzung erfolgen. Die vernetzten PS-BFA-Filme sind beständig gegen viele organische Lösungsmittel und gegen Temperaturen bis zu 250 °C. Noch wichtiger ist, dass durch UV-Bestrahlung vernetztes PS-*b*-PAA eine Verkohlungsausbeute von 40% bei 450 °C aufweist und somit als strukturdirigierende Substanz beim Aufbau von CNT-Arrays und Arrays von ZnO-Nanostäbchen wirken kann (siehe Abschnitt 5).

Stenzel et al. schlugen vor, dass die chemische Vernetzung zu einer erhöhten Stabilität der wabenförmigen Filme führen sollte.^[31b] Karthaus et al. erzeugten aus Poly(styrol-*co*-maleinsäureanhydrid) mesoporöse Filme mit Wabenstruktur.^[31a]

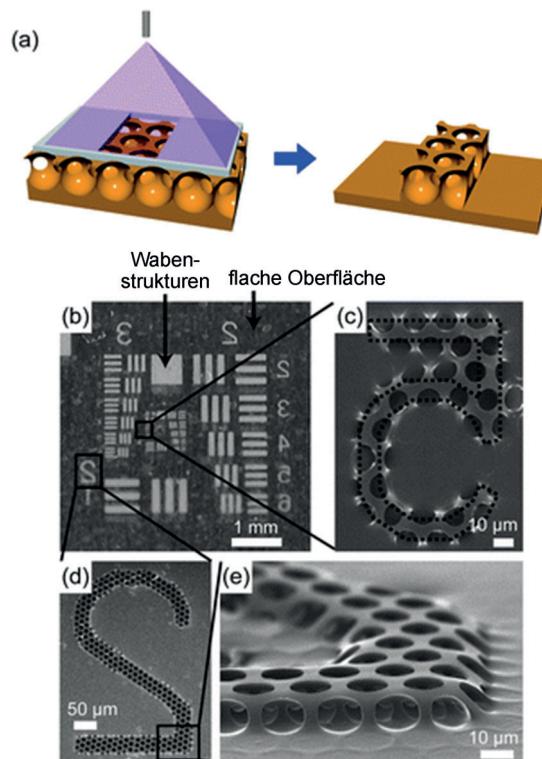
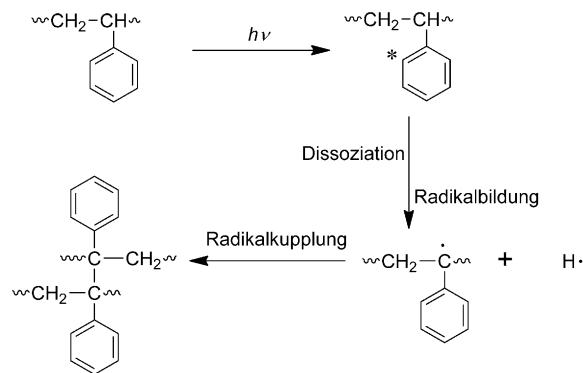


Abbildung 8. a) Herstellung eines strukturierten Films mit Wabenstruktur. Links: Vernetzung von Polybutadien durch UV-Bestrahlung durch eine Photomaske. Rechts: Bildung von Wabenstrukturen durch Schmelzen der unvernetzten Strukturen. b) Photographie und c–e) SEM-Aufnahmen des strukturierten Films mit Wabenstruktur^[30d] (die gestrichelten Linien markieren den Umfang der Maske). Abdruck aus Lit. [30d] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.



Schema 3. Möglicher Mechanismus der Vernetzung von Polystyrol unter Bestrahlung im tiefen UV-Bereich.

Die Vernetzung wurde durch Eintauchen in eine ethanolische Lösung eines α, ω -Alkyldiamins erreicht. Die vernetzte Wabenstruktur war bis zu 350 °C stabil, 150 K höher als unvernetzte Filme. Wir verwendeten S_2Cl_2 -Dampf zum Vulkanisieren des SIS-BFA-Films und konnten auf diese Weise dessen mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit beträchtlich erhöhen.^[31c] Der Sulfidgehalt ist von der Vulkanisationszeit abhängig.

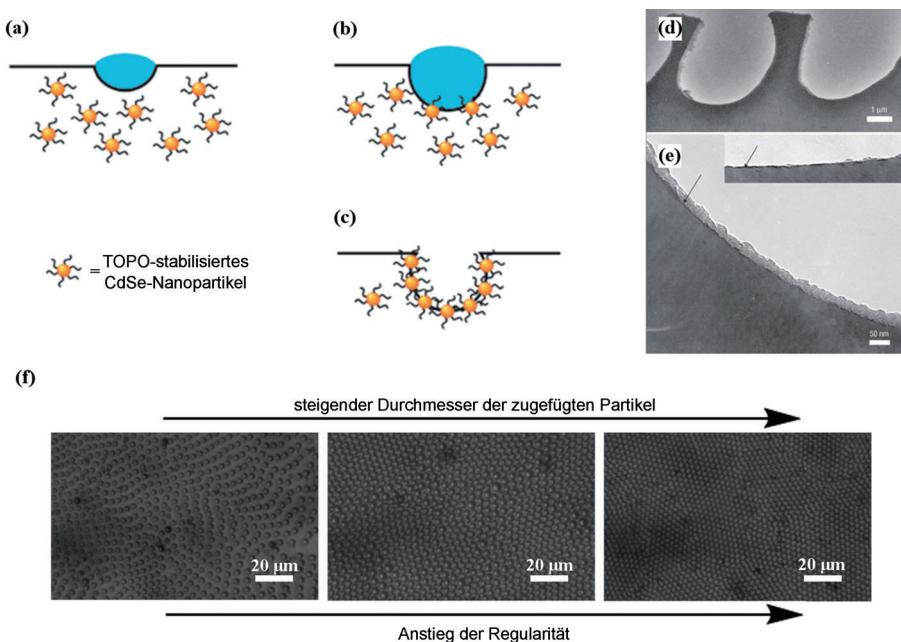


Abbildung 9. a)–c) Prinzip der Bildung von Hybrid-BFAs. Die Partikel scheiden sich beim Eintrocknen der Lösung an der Lösung/Wasser-Grenzfläche ab. d) Mikrometergroße Poren. e) Vergrößerte Ansicht der Polymer/Luft-Grenzfläche; die CdSe-Nanopartikel sind als dünne schwarze Schicht zu sehen (Pfeil). Der Einschub zeigt eine andere Stelle an der Polymer/Luft-Grenzfläche in einer der Poren.^[26] Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [26]. Copyright 2004, Nature Publishing Group. f) Lichtmikroskopaufnahmen von PS-BFA-Filmen, die aus Lösungen hergestellt wurden, die SiO₂-Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm, 200 nm bzw. 1000 nm (von links nach rechts) enthielten.^[20a] Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [20a]. Copyright 2008 American Chemical Society.

4.3. Hybrid-BFAs

Durch die Hybridisierung von organischen Materialien mit anorganischen Bestandteilen können die Vorteile beider Komponenten vereint werden, z.B. können anorganische Spezies den Hybridmaterialien zusätzliche Reaktivität verleihen. Hybrid-BFAs mit anorganischen Komponenten wurden erzeugt, die neuartige Funktionalitäten besitzen. Zur Herstellung solcher Hybrid-BFAs wird die anorganische Nanokomponente mit einer Polymerlösung vermischt und die Mischung durch ein übliches BF-Verfahren vergossen. Erwähnenswert ist, dass Nanopartikel an der Grenzfläche zwischen Polymerlösung und Wassertröpfchen durch Selbstorganisation aggregieren und die Stabilisierung der Wassertröpfchen begünstigen können (Pickering-Effekt).^[20a, 26, 33] Die Gesamtänderung der freien Energie beim Übergang eines Partikels von einer Polymerlösung an die Lösung/Wasser-Grenzfläche wird durch Gleichung (1) beschrieben.

$$\Delta G = -\pi r^2 \gamma_{O/W} (1 + \cos \theta_{O/W})^2 \quad (1)$$

Hierin ist r der Partikelradius, $\gamma_{O/W}$ die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl und $\theta_{O/W}$ der Kontaktwinkel an der Wasser/Öl-Grenzfläche.^[34] Solange das Partikel amphiphil ist ($0 < \theta_{O/W} < 180$), ist die Änderung der freien Energie ΔG negativ, und die Ansammlung von Partikeln an der Grenzfläche erfolgt spontan (wenn jedoch $|\Delta G|$ so klein wie kT ist, wird die Partikelablösung von der Grenzfläche zu einem leichten Prozess, angetrieben durch die Brownsche Molekularbewegung). Russell et al. nutzten konvokale

Fluoreszenzmikroskopie, TEM und SEM, um die bevorzugte Segregation der ligandenstabilisierten CdSe-Nanopartikel an der Polymerlösung/Wasser-Grenzfläche nachzuweisen (Abbildung 9 a–e).^[26] Aus Gleichung (1) kann außerdem abgeleitet werden, dass $|\Delta G|$ mit der Partikelgröße schnell abfällt. Dies wurde durch Ji et al. bestätigt, die zeigen konnten, dass größere Nanopartikel eine deutlich bessere grenzflächenstabilisierende Wirkung haben und zu regulärer aufgebauten BFAs führen (Abbildung 9 f).^[20a] Es wurde berichtet, dass andere Nanomaterialien wie CNTs,^[35] hydrophiler Nano-Ton,^[36] alkylstabilisierte Metalle,^[33a] tensidverkapselte Polyoxometallate,^[37] farbstoffbeladene Zeolith-L-Kristalle^[33c] und sogar nichtmodifiziertes Metall^[33b] Wassertröpfchen stabilisieren und Hybrid-BFAs bilden können. Darauf hinaus können Hybrid-BFAs auch durch direkte Anlagerung von anorganischen Materialien an Polymere über nichtkovalente Wechselwirkungen erzeugt werden.^[38]

5. Anwendungen von BFAs

Es wurden große Anstrengungen unternommen, um BFAs für praktische Anwendungen nutzbar zu machen. Das Hauptmerkmal von BFAs ist die geordnete Porenstruktur auf einem weichen Film mit einstellbarer Größe und Form. BFA-Filme finden deshalb breite Anwendung als Template für die gezielte Bildung anderer Materialien. Das BF-Verfahren ist mit vielen Polymerarten und Materialien verschiedenster Funktionen kompatibel. Andere Anwendungen von BFAs nutzen vor allem das Muster oder die Poren der BFAs. In den

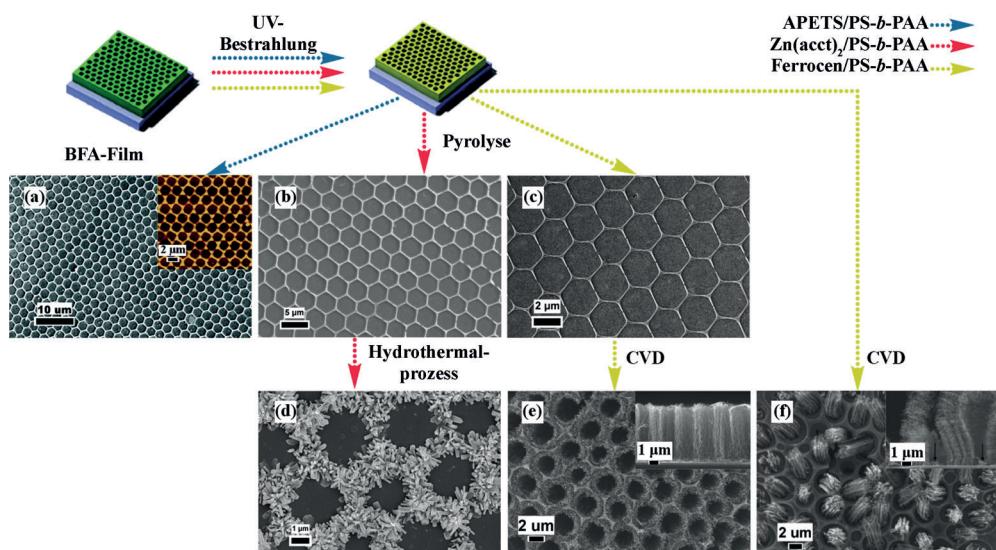


Abbildung 10. Verfahren zur Erzeugung von Wabenstrukturen aus a) SiO_2 , b) ZnO und c) Fe_2O_3 durch Pyrolyse von BFAs des Komposit aus vernetztem PS-*b*-PAA und der Vorstufe. d) ZnO -Nanostäbchen und e) ausgerichtete CNTs, die durch ein Hydrothermalverfahren bzw. durch CVD auf den Strukturen in (b) und (c) erzeugt wurden. f) SEM-Aufnahme von CNT-Bündeln, synthetisiert aus den PS-*b*-PAA/Ferrocen-BFAs durch CVD.^[45,46] Die Einschübe zeigen AFM-Aufnahmen der Wabenstruktur von SiO_2 bzw. SEM-Querschnitte von ausgerichteten CNT-Strukturen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [45] und [46]. Copyright 2009 und 2010 American Chemical Society.

folgenden Abschnitten sind einige wichtige Anwendungen von BFAs zusammengefasst.

5.1. Template

Zu den wichtigsten Verwendungen von BFAs gehört die Anwendung als Templat. Dieser Ansatz ermöglicht die Umwandlung polymerer BFAs in andere wabenförmige Materialien, die nicht direkt durch BF-Verfahren erzeugt werden können. Im Vergleich zu anderen verbreiteten Templaten, wie Kolloidkristallen und Blockcopolymerstrukturen, sind BFAs besonders vielseitig und kostengünstig, da sich ihre Porengröße gezielt einstellen lässt und ihre Herstellung einfach ist. BFAs wurden mit anderen Verfahren wie In-situ-Pyrolyse, Hydrolyse,^[39] Dampfabscheidung,^[40] stromlose Abscheidung,^[41] regioselektive Selbstorganisation^[42] und Kristallwachstum^[43] kombiniert. Einige repräsentative Arbeiten werden im Folgenden erörtert.

Eine polymere BFA-Matrix kann als strukturdireigierende Substanz fungieren, um die gezielte Bildung von anorganischen Mikrostrukturen ausgehend von einer anorganischen Vorstufe zu ermöglichen.^[44] Normalerweise muss die polymere BFA-Matrix vor der Pyrolyse vernetzt werden, um das Aufschmelzen und Zusammenfallen der Wabenstruktur zu verhindern, es gibt aber auch Fälle, in denen die anorganische Vorstufe selbst die Mikrostruktur stabilisieren kann.^[44a] Während des Pyrolysevorgangs zerstetzt sich die organische Polymermatrix, und gleichzeitig wird die anorganische Vorstufe innerhalb der vernetzten Polymermatrix in eine anorganische Mikrostruktur umgewandelt. So hat unsere Gruppe gezeigt, dass aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), Zinkacetylacetat ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) oder Ferrocen als Vorstufen durch Pyrolyse der entsprechenden BFAs aus vernetztem PS-

-PAA und der Vorstufe Wabenstrukturen von SiO_2 , ZnO und Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3) erzeugt werden können (Abbildung 10a–c).^[45] Die resultierende wabenförmige anorganische Mikrostruktur kann die Rolle eines Katalysators oder eines Keimbildungszentrums einnehmen und so das Anwachsen weiterer Materialien vermitteln.^[45,46] Wabenförmige Mikrostrukturen von ZnO -Nanostäbchen (Abbildung 10d) wurden durch ein Hydrothermalverfahren auf dem obigen ZnO -Wabenmuster erzeugt. In einem anderen Fall wurden mit der Fe_2O_3 -Wabenstruktur (Abbildung 10c) als Katalysator ausgerichtete CNT-Wabenstrukturen durch chemische Dampfabscheidung (CVD) hergestellt (Abbildung 10e).^[45,46] Wenn ein PS-*b*-PAA/Ferrocen-BFA-Film im CVD-Verfahren direkt als Katalysator verwendet wurde, wuchs die CNT-Anordnung aufgrund der Anreicherung von Ferrocen an der Wasser/Polymerlösung-Grenzfläche aus den Poren des BFA-Films heraus (Abbildung 10f).^[46] In einigen speziellen Fällen wurden die Polymere selbst als Vorstufen anorganischer Materialien genutzt, und in diesem Fall können anorganische Wabenstrukturen ohne zusätzliche Reaktanten erzeugt werden.^[47] Zwei Beispiele derartiger Polymere sind hyperverzweigtes Polyphenylenvinyl (PPV)^[47b] und PS-*b*-PDMS;^[47c] die auf diesen Polymeren basierenden BFAs können durch Pyrolyse in Kohlenstoff bzw. SiO_2 jeweils mit Wabenstruktur umgewandelt werden.

Ein anderes weitverbreitetes Verfahren zur Erzeugung von mikrostrukturierten Filmen ist das Replikat-Gießen, bei dem BFAs häufig als Template eingesetzt werden. Das Verfahren wird meistens zur Herstellung von polymeren Mikrostrukturen verwendet. Beim Replikat-Gießen wird entweder eine Polymerlösung oder ein Präpolymer auf den BFA-Film gegossen und die Mikroporenanordnung damit ausgefüllt. Nach dem Trocknen oder Härteln kann ein Polymerfilm mit einer Mikrostruktur vom BFA-Film abgelöst werden. Als

Replika erhält man je nach Porenform des BFA-Films Anordnungen von Mikrokugeln oder Mikrosäulen. PDMS findet wegen seiner niedrigen Oberflächenenergie breite Anwendung beim Replikat-Gießen mit BFAs. Kombiniert mit weicher Lithographie können unter Verwendung von PDMS-Replikas verschiedenste Strukturen gedruckt werden. Galeotti et al. erzeugten beispielsweise eine Anordnung von PDMS-Mikrosäulen, die von PS-BFAs abgeformt war, und setzten diese weiter als Stempel zur Herstellung von Quantenpunktstrukturen mit der Technik der weichen Lithographie ein.^[48] Auch andere Materialien wie Polypyrrol, Seide und Polymethylmethacrylat (PMMA) wurden für das Replikat-Gießen mit BFAs verwendet.^[49] Zu erwähnen ist, dass die Form und Anordnung der BFA-Poren durch Strecken der BFA-Filme verändert werden kann; ausgehend von solchen deformierten BFA-Filmen lassen sich unregelmäßige Replikate erhalten.^[50]

In jüngster Zeit hat sich ein neues Verfahren, das Breath-Figure-Lithographie (BFL) genannt wird, als eine einfache Methode zur Erzeugung von Mikrostrukturen auf Substraten im Zentimetermaßstab etabliert. Zur Durchführung der BFL wird zunächst mittels BFA eine Maske mit Wabenmuster hergestellt, danach wird das Muster durch Ätzen auf Substrate übertragen.^[51] Normalerweise kann die obere Schicht des BFA-Films – eine dünne Membran mit geordneten perforierten Poren – abgezogen und als Maske für den Ätzvorgang verwendet werden.^[51a,d] Eine strukturierte Metallschicht, die durch Sputtern auf einem BFA-Film erzeugt wird, erwies sich ebenfalls als eine gute Maske.^[51b,c] Die strukturierten Metallschichten können auf zweierlei Weise hergestellt werden: 1) Sputtern senkrecht zu den BFAs, Abziehen der oberen Schicht und Auflösen der Polymermatrix, wodurch geordnete kreisförmige Metallstrukturen auf dem Substrat verbleiben;^[51c] und 2) „schräges“ Sputtern und Auflösen der Polymermatrix, wodurch eine metallische Wabenstruktur auf dem Substrat zurückbleibt.^[51b] Bei Verwendung der beiden oben erwähnten Masken werden unterschiedliche Mikrostrukturen auf SiO₂-Substrate übertragen.

5.2. Biosensoren und Biomaterialien

In den letzten Jahren wurden zahlreiche biokompatible und biologisch abbaubare Polymere als Bausteine für BFAs zum Aufbau von Biopolymergerüsten verwendet, einschließlich Poly- ϵ -caprolacton, Poly-L-lactid, Poly-alkylcyanoacrylat, Glycopolymere, DNA und verschiedener Copolymeren.^[52] Im Vergleich zu den unstrukturierten Polymeren weisen diese biokompatiblen Polymerfilme verbesserte Eigenschaften bezüglich Zelladhäsion, Zellspreizung und Zellproliferation auf.^[50b,52d,f,53] Porengröße und -form haben dabei einen erheblichen Einfluss auf das Zellverhalten: Mit kleinerer Porengröße sind die verbesserten Eigenschaften in der Zelladhäsion, Zellspreizung und Zellproliferation stärker ausgeprägt.^[50b,54] Für die Zelladhäsion scheint ein Schwellenwert der Porengröße zu existieren, der von den chemischen Eigenschaften des Polymers abhängt;^[55] wenn die Filme gestreckt werden, proliferieren die Zellen entlang der Längsachse der Mikroporen.^[50] Außerdem spielen auch die

chemischen Eigenschaften des Films und der Oberfläche eine wichtige Rolle beim Zellverhalten.^[56] Es wurde gezeigt, dass eine zunehmende Hydrophilie günstig für die Zelladhäsion an porösen Filmen mit Wabenstruktur ist.^[27b,52c,57] In einer anderen Studie wurden Protein-BFAs nach selektiver Anbindung von Proteinerkennungseinheiten an der Oberfläche der Poren erzeugt.^[58] Wie oben erwähnt, sammeln sich die hydrophilen Sequenzen an der Innenfläche der Poren an und dienen als Bindungszentren für Proteine, die selektiv in den Poren immobilisiert werden und auf diese Weise hexagonal angeordnete Proteinmikrovertiefungen bilden.

BFAs von Biomaterialien werden außer für die Zellzüchtung auch für andere biomedizinische Anwendungen verwendet. John und Mitarbeiter fanden, dass wabenförmige Filme aus Poly(milchsäure-*co*-glycolsäure) (PLGA) höhere Freisetzungsgeschwindigkeiten zeigen als unstrukturierte Filme.^[52b] Wan et al. stellten Glucosesensorfilme auf der Basis von Phenylboronsäure(PBA)-Gruppen her, die an den Porenwandungen eines BFA segregiert wurden.^[59] Alizarinrot S (ARS) wurde als Fluoreszenzsonde an die PBA-Gruppen gekuppelt, und die hohe Glucose-Sensitivität des funktionalisierten BFA wurde in Experimenten mit einer Quarzkristallmikrowaage aufgezeigt (Abbildung 11). Auch Enzyme wurden in BFA-Poren immobilisiert, um poröse biokatalytische Filme mit hoher Aktivität zu erzeugen.^[60] Für die Anwendung eines Materials in der Zellzüchtung und anderen biomedizinischen Bereichen werden oftmals antibakterielle Eigenschaften gefordert. Kürzlich demonstrierten Chen et al. eine antibakterielle Aktivität von BFAs aus Graphen und Dimethyldioctadecylammonium.^[23b]

5.3. Optik und Optoelektronik

Periodische Mikrostrukturen weisen gewöhnlich interessante optische Eigenschaften auf. Tatsächlich lässt sich anhand des Erscheinens einer Farbe aufgrund von Lichtbeugung beurteilen, ob geordnete BFAs in einem Polymerfilm vorliegen. Auch andere Funktionen von BFAs wurden für optische und optoelektronische Funktionseinheiten genutzt. So wurden die geordneten Strukturen von BFAs genutzt, um mikrooptische Felder zu erzeugen, und die rauere Oberfläche von BFAs wurde genutzt, um Lichtreflexionen zu verringern und Lichtausbeuten zu erhöhen.

Mikrolinsenarrays (MLAs) sind von besonderer Bedeutung bei vielen praktischen Anwendungen, z.B. in der optischen Telekommunikation, für Festkörperbeleuchtungen und für Displays. Sphärische Mikroporen eines BFA sind perfekte Template für die Erzeugung eines MLA. In den meisten Fällen wird ein Abgießverfahren für die Erzeugung eines MLA aus einem BFA genutzt. So erzeugten Shimomura et al. zwei PDMS-MLAs mit sphärischen und semisphärischen Mikrolinsen durch Abformung von einem unbeladenen BFA-Film bzw. von einem BFA-Film, bei dem die obere Schicht abgezogen war (Abbildung 12).^[61] Diese MLAs waren in der Lage, miniaturisierte Bilder zu projizieren. Es wurde beschrieben, dass ein auf einer organischen Leuchtdiode (OLED) aufgesetzter PDMS-MLA deren Lichtintensität bei 30–60° erhöhte.^[62] Chari und Mitarbeiter modifi-

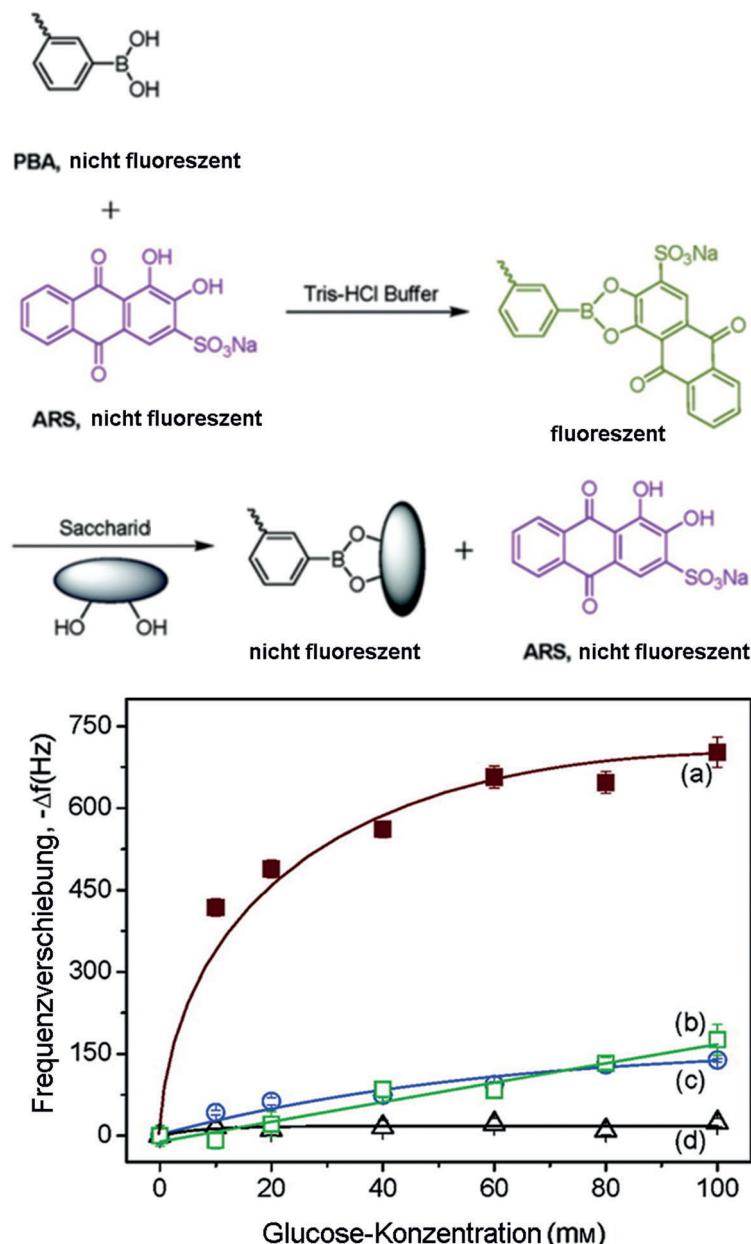


Abbildung 11. Wechselwirkung zwischen ARS, Saccharid und PBA. Messungen mittels Quarzkristallmikrowaage (QCM) von verschiedenen Filmen, die einer Glucoselösung ausgesetzt wurden. Poröse Filme mit Wabenstruktur aus PS₁₄₁-b-P(AA_{0.5}-co-AAPBA_{13.5}) a) nach vorheriger Benetzung mit Ethanol und b) ohne Benetzung; c) dichte Filme. d) Poröse Filme mit Wabenstruktur aus PS₁₄₁-b-PAA₁₄ nach Benetzung mit Ethanol.^[59] Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [59]. Copyright 2011 American Chemical Society.

zierten das oben beschriebene Verfahren und erzeugten unter Verwendung von UV-härtbarem Urethanmethacrylat anamorphe MLAs mit höherer mechanischer Festigkeit und höherem Lichtbrechungsindex.^[63] Der anamorphe ellipsoide MLA wurde von einem gestreckten BFA-Film mit elongierten Mikroporen abgeformt. Der anamorphe MLA ist in der Lage, die Winkelverteilung der Leuchtdichte zu modulieren.

Eine andere Mikrofunktionseinheit auf BFA-Basis sind OLED-Arrays, für die es eine potenzielle Anwendung in hochauflösenden Displays gibt. Zwei Verfahren wurden entwickelt, um OLED-Arrays mit einem BFA-Templat zu erzeugen. In beiden Verfahren wird zunächst ein MLA-artiger,

von einem BFA abgeformter PDMS-Film als elastischer Stempel hergestellt. Mit diesem PDMS-Stempel und einer elektrolumineszenten Polymerlösung druckten Bolognesi et al. eine lichtemittierende Schicht aus OLED-Punkten.^[64] Die Lumineszenzflecke im Array hatten Durchmesser von etwa 1 μm und sollten eine Displayauflösung von 640 000 Pixel mm^{-2} ergeben. Bradley et al. untersuchten die Herstellung einer gemusterten Lochleiterschicht (HTL, hole transport layer) mit einem MLA-artigen PDMS-Stempel.^[65] Die aktive Schicht und weitere Schichten wurden auf der gemusterten HTL abgeschieden. Die Autoren fanden, dass der OLED-Mikroarray eine höhere Leistung als gewöhnliche Arrays mit

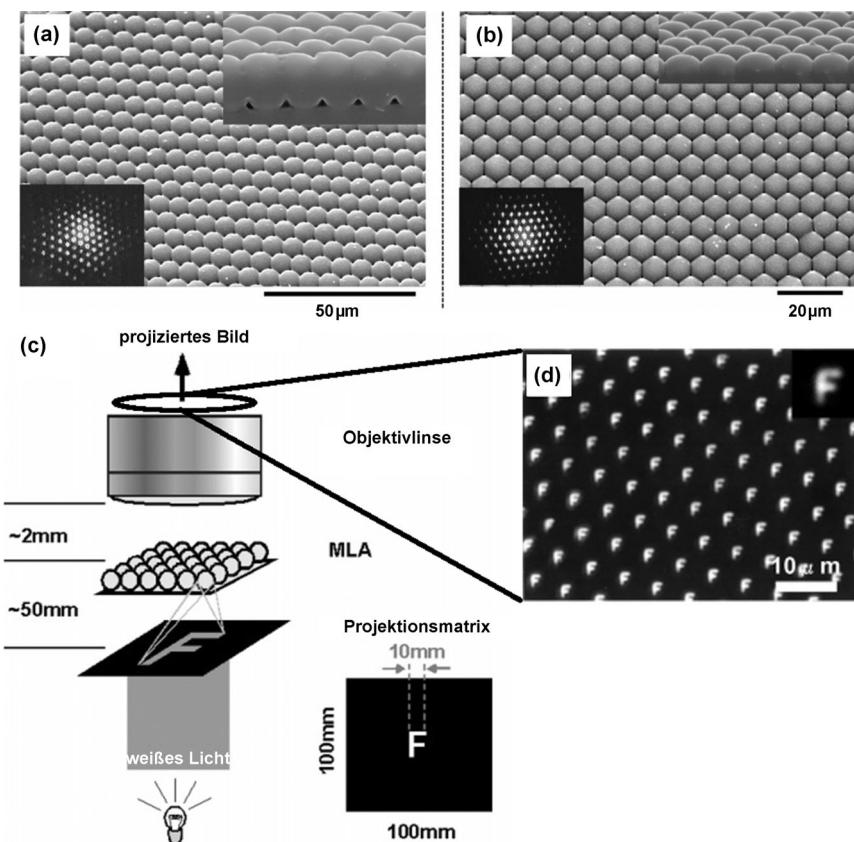


Abbildung 12. SEM-Aufnahmen a) eines sphärischen MLA und b) eines semisphärischen MLA. Die Laserbeugungsmuster und Querschnittaufnahmen sind jeweils an der linken bzw. rechten oberen Ecke der SEM-Bilder eingefügt. c) Experimenteller Aufbau des Projektionsexperiments. d) Lichtmikroskopaufnahme der mit dem semisphärischen MLA projizierten Aufnahmen.^[61] Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [61]. Copyright 2005 American Chemical Society.

kontinuierlicher Struktur zeigte. Es wurde angenommen, dass eine verbesserte Lichtextraktion durch die Mikrostruktur die Hauptursache für die hohe Leistung war.

Bei vielen optischen Funktionseinheiten spielt die Verringerung der Lichtreflexion oder die Erhöhung der Lichtausbeute eine große Rolle. Als eine technische Lösung haben BFA-Schichten hier Anwendung gefunden. Normalerweise wird Licht an der Luft/Feststoff- und Feststoff/Feststoff-Grenzfläche reflektiert, und ein üblicher Weg zur Verringerung der Reflexion ist die destruktive Auslöschung der ursprünglichen und die konstruktive Bildung einer neuen Grenzfläche. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des einfallenden Lichts kann der Mechanismus der Reflexionsreduktion durch die BFA-Schicht verschieden sein. Kim und Park erzeugten durch ein modifiziertes BF-Verfahren mit einem mehrschichtigen BFA einen Film aus Celluloseacetatbutyrat (CAB) und stellten fest, dass die BFA-Schicht bei geeigneter Dicke das Reflexionsvermögen von Glas im nahen Infrarot (NIR) von über 4 % auf unter 1 % verringern kann.^[66] Es zeigte sich, dass die Porengrößen in unterschiedlichen BFA-Schichten ungleich waren, wodurch der Brechungsindex von oben bis zum Glassubstrat graduell anstieg. Dieser graduelle Anstieg des Brechungsindex führte dazu, dass eine destruktive Interferenz im NIR-Breitband auftrat. Bei sichtbarem Licht und UV-Licht ist das aber anders, weil in diesem Fall das BFA-Muster gewöhnlich größer als die Wellenlänge

des Lichts ist. Im Vergleich zu einer glatten Oberfläche kann die rauhe Oberfläche des BFA im Inneren der Mikroporen das Licht wiederholt reflektieren, wodurch die Lichtausbeute durch Mehrfachabsorption verbessert wird.^[23b,38d,67] So zeigten Photodetektoren mit Wabenstruktur unter den gleichen Bedingungen aufgrund des Antireflexionseffekts des BFA einen höheren Photostrom als entsprechende planare Detektoren.^[67]

5.4. Stofftrennung

Größenbasierte Trennprozesse sind ein wichtiger Anwendungsbereich von porösen Polymermembranen. BFAs mit durchgehendem Poren muster sind für Anwendungen als Mikrosiebe exzellent geeignet. Cong et al. stellten perforierte BFA-Filme aus bromiertem Polyphenylenoxid mit Porengrößen von 4.5 bis 1.0 μm her und konnten dabei die Porengröße über die Konzentration der Lösung regulieren. Es wurde ein maximaler Wasserdurchfluss von $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ unter einem Druck von 0.13 MPa erzielt.^[68] Wan et al. stellten einen BFA-Film mit perforierten Poren aus Polystyrol-*b*-Poly-(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PS-*b*-PDMA-EMA) auf einem weichen Substrat mit einer Porengröße von 3 μm her.^[14] Der Film ermöglicht eine hochauflösende Trennung von Polystyrolpartikeln mit einer bimodalen Größen-

verteilung bei Peaks von 2.0 und 5.0 μm . Leider ist die Festigkeit des linearen Copolymers gering, und die Filtermembran musste mit einem Stahldrahtgewebe gestützt werden. Vor kurzem hat unsere Gruppe gezeigt, dass vulkanisierte SIS-BFA-Filme mit perforierten Poren gute mechanische Eigenschaften und eine hervorragende chemische und thermische Beständigkeit aufweisen.^[16] Die Poren im Mikrosieb sind hochgeordnet und einstellbar und reichen von 1 bis 7 μm . Aufgrund der vernetzten chemischen Struktur ist diese Art von Mikrosieb gegen viele organische Lösungsmittel sowie saure, basische und heiße wässrige Lösungen beständig. Mit dem Mikrosieb aus vulkanisiertem SIS können Mikropartikel in heißem Wasser und Tetrahydrofuran (THF) erfolgreich getrennt werden. Dieses Verhalten macht dieses zu einem idealen Mikrosieb, für das es potenzielle Anwendungen in der Industrie gibt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Inspiriert durch eine alltägliche natürliche Erscheinung hat sich das Breath-Figure-Verfahren zu einer stabilen Methode für die Herstellung von Mikro- und Submikrostrukturen entwickelt. Die jüngsten Fortschritte bei der Herstellung von unkonventionellen Breath-Figure-Arrays, darunter perforierte BFAs, BFAs auf nichtplanaren Substraten und BFAs aus nichtpolymeren Materialien, haben das Gebiet signifikant vorangebracht. Auch zahlreiche Anwendungen von BFAs wurden inzwischen vorgestellt, z. B. als Template, Biosensoren und Biomaterialien sowie in der Optoelektronik und Stofftrennung. Trotz dieser praktischen Fortschritte konnte bisher jedoch kein allgemeiner Bildungsmechanismus etabliert werden. Es ist schwierig, die Porenbildung und Morphologie eines BFA präzise vorherzusagen. Indessen können Nichtgleichgewichtszustände vorteilhaft genutzt werden, um Strukturen aufzubauen, die im Gleichgewichtszustand nicht zugänglich sind. Eine größere empirische Datenbasis wird die Entwicklung eines Satzes von Regeln ermöglichen.

Aus unserer Sicht besteht die zukünftige Herausforderung aus den folgenden drei Punkten:

- 1) Herstellung von defektfreien großskaligen BFAs. Defekte wie uneinheitliche Porengrößen, Domänengrenzen und verschobene Porenarrays werden insbesondere in großflächigen BFA-Filmen häufig beobachtet. Die Minimierung von Defekten ist entscheidend für die praktische Anwendung von BFAs. Es wurden mehrere Theorien aufgestellt, um die Bildung von Defekten in BFA-Filmen zu erklären. Eine mögliche Ursache für eine breite Porengrößenverteilung ist, dass die Wassertröpfchen nicht wirksam stabilisiert werden und dann vor allem am Beginn des BF-Verfahrens koaleszieren. Domänengrenzen können entstehen, wenn aufgrund der zunehmenden Viskosität der Lösung während der Lösungsmittelverdampfung die Anordnung der Wassertröpfchen mangelhaft wird.^[69] Fehlende Löcher in BFAs, die Defekte bewirken, können dadurch entstehen, dass Wassertröpfchen in die Polymerlösung sinken und von der Polymerschicht

bedeckt werden.^[70] Es müssen neue Strategien entwickelt werden, um diese Fehlordnungen zu verhindern.

- 2) Eindeutige Aufklärung des Bildungsmechanismus von BFAs. Wie oben erörtert, beruht die Entwicklung neuer BFAs derzeit noch stark auf der Empirie. Die Aufklärung von Bildungsmechanismen wird zweifellos die weitere Entwicklung des BF-Verfahrens fördern.
- 3) Entwicklung neuer Funktionen und Anwendungen von BFAs. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen neue Materialien für BFAs sowie neue Verfahren zur Funktionalisierung von BFAs gefunden werden. Das BF-Verfahren hat kürzlich auch das Interesse der Industrie geweckt, wie ein Patent der Fa. Fujifilm zeigt.^[71]

Wir glauben, dass das BF-Verfahren eine rasante Entwicklung nehmen wird und es in naher Zukunft wichtige Durchbrüche sowohl bei den theoretischen als auch praktischen Aspekten des BF-Verfahrens geben wird.

L.L. dankt der National Natural Science Foundation of China (Nr. 21174116, 51035002 und 20974089) und dem Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education.

Eingegangen am 27. April 2013
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013
Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz

- [1] a) L. Rayleigh, *Nature* **1912**, *90*, 436–438; b) L. Rayleigh, *Nature* **1911**, *86*, 416–417.
- [2] a) T. J. Baker, *Philos. Mag.* **1922**, *44*, 752–765; b) J. Aitken, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1893**, *20*, 94.
- [3] R. Merigoux, *Rev. Opt.* **1937**, *9*, 281–296.
- [4] G. Widawski, M. Rawiso, B. François, *Nature* **1994**, *369*, 387–389.
- [5] a) U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 973–989; b) M. H. Stenzel, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 239–243; c) H. Ma, J. Hao, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5457–5471; d) P. Escalé, L. Rubat, L. Billon, M. Save, *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1001–1025; e) M. Hernández-Guerrero, M. H. Stenzel, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 563–577.
- [6] a) A. Steyer, P. Guenoun, D. Beysens, C. Knobler, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1086–1089; b) C. T. Kuo, Y. S. Lin, T. K. Liu, H. C. Liu, W. C. Hung, I. M. Jiang, M. S. Tsai, C. C. Hsu, C. Y. Wu, *Opt. Express* **2010**, *18*, 18464–18470; c) O. Pitois, B. François, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 574–578; d) B. Zhao, J. Zhang, X. Wang, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 509–513; e) H. Ma, L. Kong, X. Guo, J. Hao, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1187–1189.
- [7] L. A. Connal, P. A. Gurr, G. G. Qiao, D. H. Solomon, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1286–1292.
- [8] M. H. Stenzel-Rosenbaum, T. P. Davis, A. G. Fane, V. Chen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3536–3540; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3428–3432.
- [9] a) B. François, Y. Ederlé, C. Mathis, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2362–2363; b) K. H. Wong, M. Hernández-Guerrero, A. M. Granville, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 213–223.
- [10] a) J. Peng, Y. Han, Y. Yang, B. Li, *Polymer* **2004**, *45*, 447–452; b) L. Cui, J. Peng, Y. Ding, X. Li, Y. Han, *Polymer* **2005**, *46*, 5334–5340.
- [11] L. Li, Y. Zhong, J. Li, C. Chen, A. Zhang, J. Xu, Z. Ma, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7222–7227.
- [12] S. Yunus, A. Delcorte, C. Poleunis, P. Bertrand, A. Bolognesi, C. Botta, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1079–1084.

- [13] T. Nishikawa, R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara, M. Shimomura, *Langmuir* **2002**, *18*, 5734–5740.
- [14] L. S. Wan, J. W. Li, B. B. Ke, Z. K. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 95–98.
- [15] H. Ma, J. Cui, A. Song, J. Hao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1154–1156.
- [16] C. Du, A. J. Zhang, H. Bai, L. Li, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 27–30.
- [17] J. Y. Ding, A. J. Zhang, H. Bai, L. Li, J. Li, Z. Ma, *Soft Matter* **2013**, *9*, 506–514.
- [18] a) J. Ding, J. Gong, H. Bai, L. Li, Y. Zhong, Z. Ma, V. Svrcek, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *380*, 99–104; b) L. A. Connal, R. Vestberg, C. J. Hawker, G. G. Qiao, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3315–3322; c) L. A. Connal, G. G. Qiao, *Soft Matter* **2007**, *3*, 837–839; d) Z. Zhang, T. C. Hughes, P. A. Gurr, A. Blencowe, X. Hao, G. G. Qiao, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4327–4330; e) L. A. Connal, R. Vestberg, P. A. Gurr, C. J. Hawker, G. G. Qiao, *Langmuir* **2008**, *24*, 556–562; f) L. Li, Y. Zhong, J. Gong, J. Li, C. Chen, B. Zeng, Z. Ma, *Soft Matter* **2011**, *7*, 546–552.
- [19] a) A. Muñoz-Bonilla, E. Ibarboure, E. Papon, J. Rodriguez-Hernandez, *Langmuir* **2009**, *25*, 6493–6499; b) K. H. Wong, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Polymer* **2007**, *48*, 4950–4965; c) P. Escalé, M. Save, A. Lapp, L. Rubat, L. Billon, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3202–3210; d) T. Hayakawa, S. Horiuchi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2387–2391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2285–2289.
- [20] a) W. Sun, J. Ji, J. Shen, *Langmuir* **2008**, *24*, 11338–11341; b) S. I. Matsushita, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Shimomura, *Synth. Met.* **2004**, *147*, 237–240.
- [21] a) Z. Zhang, X. J. Hao, P. A. Gurr, A. Blencowe, T. C. Hughes, G. G. Qiao, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1186–1190; b) L. A. Connal, G. G. Qiao, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3024–3028; c) T. Ohzono, T. Nishikawa, M. Shimomura, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 2243–2247; d) J. H. Kim, M. Seo, S. Y. Kim, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4130–4133; e) J. S. Park, S. H. Lee, T. H. Han, S. O. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2315–2320.
- [22] a) H. Ma, J. Hao, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 655–660; b) D. Fan, X. Jia, P. Tang, J. Hao, T. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3406–3409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3342–3345; c) P. S. Shah, M. B. Sigman, C. A. Stowell, K. T. Lim, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 971–974; d) J. Li, J. Peng, W. Huang, Y. Wu, J. Fu, Y. Cong, L. Xue, Y. Han, *Langmuir* **2005**, *21*, 2017–2021; e) X. M. Cai, K. W. Cheng, C. C. Oey, A. B. Djurišić, W. K. Chan, M. H. Xie, P. C. Chui, *Thin Solid Films* **2005**, *491*, 66–70; f) Y. Sakatani, C. Boissière, D. Gross, L. Nicole, G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1049–1056.
- [23] a) S. H. Lee, H. W. Kim, J. O. Hwang, W. J. Lee, J. Kwon, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, S. O. Kim, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10282–10286; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10084–10088; b) S. Yin, Y. Goldovsky, M. Herzberg, L. Liu, H. Sun, Y. Zhang, F. Meng, X. Cao, D. D. Sun, H. Chen, A. Kushmaro, X. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2972–2978; c) N. Wakamatsu, H. Takamori, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 311–316; d) H. Takamori, T. Fujigaya, Y. Yamaguchi, N. Nakashima, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2535–2539.
- [24] a) Y. Yu, Y. G. Ma, *Soft Matter* **2011**, *7*, 884–886; b) M. Zhang, S. Sun, X. Yu, X. Cao, Y. Zou, T. Yi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3553–3555; c) S. S. Babu, S. Mahesh, K. K. Kartha, A. Ajayaghosh, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 824–829; d) J. Z. Chen, X. Z. Yan, Q. L. Zhao, L. Li, F. H. Huang, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 458–462.
- [25] a) A. S. de Leon, A. del Campo, M. Fernandez-Garcia, J. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz-Bonilla, *Langmuir* **2012**, *28*, 9778–9787; b) A. S. de Leon, J. Rodriguez-Hernandez, A. L. Cortajarena, *Biomaterials* **2013**, *34*, 1453–1460; c) F. Galeotti, V. Calabrese, M. Cavazzini, S. Quici, C. Poleunis, S. Yunus, A. Bolognesi, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2764–2769; d) B. B. Ke, L. S. Wan, Z. K. Xu, *Langmuir* **2010**, *26*, 8946–8952.
- [26] A. Böker, Y. Lin, K. Chiapperini, R. Horowitz, M. Thompson, V. Carreon, T. Xu, C. Abetz, H. Skaff, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 302–306.
- [27] a) P. S. Brown, E. L. Talbot, T. J. Wood, C. D. Bain, J. P. S. Badyal, *Langmuir* **2012**, *28*, 13712–13719; b) M. Hernández-Guerrero, E. Min, C. Barner-Kowollik, A. H. E. Müller, M. H. Stenzel, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4718–4730; c) E. H. Min, S. R. S. Ting, L. Billon, M. H. Stenzel, *J. Polym. Sci. Part A* **2010**, *48*, 3440–3455.
- [28] W. Z. Xu, X. Y. Zhang, J. F. Kadla, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 350–357.
- [29] a) A. Bolognesi, F. Galeotti, J. Moreau, U. Giovanella, W. Porzio, G. Scavia, F. Bertini, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1483–1488; b) B. Erdogan, L. Song, J. N. Wilson, J. O. Park, M. Srinivasarao, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3678–3679.
- [30] a) H. Yabu, M. Kojima, M. Tsubouchi, S.-y. Onoue, M. Sugitani, M. Shimomura, *Colloids Surf. A* **2006**, *284*–285, 254–256; b) L. Li, C. Chen, A. Zhang, X. Liu, K. Cui, J. Huang, Z. Ma, Z. Han, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 446–452; c) L. Li, C. Chen, J. Li, A. Zhang, X. Liu, B. Xu, S. Gao, G. Jin, Z. Ma, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2789–2796; d) Y. Nakamichi, Y. Hirai, H. Yabu, M. Shimomura, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3884–3889; e) O. Karthaus, Y. Hashimoto, K. Kon, Y. Tsuriga, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 962–965; f) L. Wang, S. H. Maruf, D. Magliano, Y. F. Ding, *Polymer* **2012**, *53*, 3749–3755.
- [31] a) T. Kabuto, Y. Hashimoto, O. Karthaus, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3569–3573; b) K. H. Wong, M. H. Stenzel, S. Duvall, F. o. Ladouceur, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1878–1891; c) L. Li, Y. Zhong, J. Gong, J. Li, J. Huang, Z. Ma, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 758–764.
- [32] B. G. Rånby, J. F. Rabek, *Photodegradation, photo-oxidation, and photostabilization of polymers: principles and applications*, Wiley, New York, **1975**.
- [33] a) H. Ma, J. Cui, J. Chen, J. Hao, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 655–660; b) X. L. Jiang, X. F. Zhou, Y. Zhang, T. Z. Zhang, Z. R. Guo, N. Gu, *Langmuir* **2010**, *26*, 2477–2483; c) V. Vohra, A. Bolognesi, G. Calzaferri, C. Botta, *Langmuir* **2009**, *25*, 12019–12023; d) W. Sun, Z. Shao, J. Ji, *Polymer* **2010**, *51*, 4169–4175; e) C. Deleuze, C. Derail, M. H. Delville, L. Billon, *Soft Matter* **2012**, *8*, 8559–8562.
- [34] R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100*–102, 503–546.
- [35] a) M. H. Nurmawati, R. Renu, P. K. Ajikumar, S. Sindhu, F. C. Cheong, C. H. Sow, S. Valiyaveettil, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2340–2345; b) J. Zou, H. Chen, A. Chunder, Y. Yu, Q. Huo, L. Zhai, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3337–3341.
- [36] X. Xu, L. P. Heng, X. J. Zhao, J. Ma, L. Lin, L. Jiang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10883–10888.
- [37] H. Sun, H. Li, L. Wu, *Polymer* **2009**, *50*, 2113–2122.
- [38] a) K. H. Wong, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 539–543; b) J. Wang, C.-F. Wang, H.-X. Shen, S. Chen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7376–7378; c) H. Tsai, Z. Xu, R. K. Pai, L. Wang, A. M. Dattelbaum, A. P. Shreve, H.-L. Wang, M. Cotlet, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 759–761; d) J. Wang, H. X. Shen, C. F. Wang, S. Chen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4089–4096; e) L. A. Connal, G. V. Franks, G. G. Qiao, *Langmuir* **2010**, *26*, 10397–10400; f) S. H. Lee, J. S. Park, B. K. Lim, C. B. Mo, W. J. Lee, J. M. Lee, S. H. Hong, S. O. Kim, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2343–2346.
- [39] X. Li, L. Zhang, Y. Wang, X. Yang, N. Zhao, X. Zhang, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3736–3739.
- [40] a) Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijiro, M. Shimomura, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2298–2300; b) B. d. Boer, U. Stalmach, H. Nijland, G. Hadzioannou, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1581–1583.

- [41] a) D. Ishii, H. Yabu, M. Shimomura, *Colloids Surf. A* **2008**, *313*–*314*, 590–594; b) Y. Hirai, H. Yabu, M. Shimomura, *Colloids Surf. A* **2008**, *313*–*314*, 312–315; c) H. Yabu, Y. Hirai, M. Shimomura, *Langmuir* **2006**, *22*, 9760–9764.
- [42] B. B. Ke, L. S. Wan, P. C. Chen, L. Y. Zhang, Z. K. Xu, *Langmuir* **2010**, *26*, 15982–15988.
- [43] M. Tanaka, K. Yoshizawa, A. Tsuruma, H. Sunami, S. Yamamoto, M. Shimomura, *Colloids Surf. A* **2008**, *313*–*314*, 515–519.
- [44] a) H. Zhao, Y. Shen, S. Zhang, H. Zhang, *Langmuir* **2009**, *25*, 11032–11037; b) K. Kon, C. N. Brauer, K. Hidaka, H.-G. Löhnemannsröben, O. Karthaus, *Langmuir* **2010**, *26*, 12173–12176.
- [45] L. Li, Y. Zhong, C. Ma, J. Li, C. Chen, A. Zhang, D. Tang, S. Xie, Z. Ma, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4977–4983.
- [46] a) C. Ma, Y. Zhong, J. Li, C. Chen, J. Gong, S. Xie, L. Li, Z. Ma, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2367–2374; b) J. Gong, L. Sun, Y. Zhong, C. Ma, L. Li, S. Xie, V. Svrcek, *Nanoscale* **2012**, *4*, 278–283.
- [47] a) B. C. Englert, S. Scholz, P. J. Leech, M. Srinivasarao, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 995–1000; b) H. Ejima, T. Iwata, N. Yoshie, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9846–9848; c) L. Li, J. Li, Y. Zhong, C. Chen, Y. Ben, J. Gong, Z. Ma, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5446–5453.
- [48] F. Galeotti, W. Mróz, A. Bolognesi, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3832–3836.
- [49] a) F. Galeotti, A. Andicsova, S. Yunus, C. Botta, *Soft Matter* **2012**, *8*, 4815–4821; b) Y. Q. Han, Q. Zhang, F. L. Han, C. X. Li, J. F. Sun, Y. Lu, *Polymer* **2012**, *53*, 2599–2603.
- [50] a) T. Nishikawa, M. Nonomura, K. Arai, J. Hayashi, T. Sawadaishi, Y. Nishiura, M. Hara, M. Shimomura, *Langmuir* **2003**, *19*, 6193–6201; b) X. H. Wu, S. F. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4966–4975.
- [51] a) Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijiro, M. Shimomura, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10804–10808; b) L. Li, Y. Zhong, J. Li, J. Gong, Y. Ben, J. Xu, X. Chen, Z. Ma, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 192–197; c) M. Haupt, S. Miller, R. Sauer, K. Thonke, A. Mourran, M. Moeller, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 3065–3069; d) Y. Hirai, H. Yabu, Y. Matsuo, K. Ijiro, M. Shimomura, *Macromol. Symp.* **2010**, *295*, 77–80.
- [52] a) M. Tanaka, M. Takebayashi, M. Shimomura, *Macromol. Symp.* **2009**, *279*, 175–182; b) T. Ponnusamy, L. B. Lawson, L. C. Freytag, D. A. Blake, R. S. Ayyala, V. T. John, *Biomatter* **2012**, *2*, 77–86; c) Y. Fukuhira, E. Kitazono, T. Hayashi, H. Kaneko, M. Tanaka, M. Shimomura, Y. Sumi, *Biomaterials* **2006**, *27*, 1797–1802; d) H. Sunami, E. Ito, M. Tanaka, S. Yamamoto, M. Shimomura, *Colloids Surf. A* **2006**, *284*–*285*, 548–551; e) H. Sun, W. Li, L. Wu, *Langmuir* **2009**, *25*, 10466–10472; f) X. Li, Y. Wang, L. Zhang, S. Tan, X. Yu, N. Zhao, G. Chen, J. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 253–259.
- [53] a) Y. Zhu, R. Sheng, T. Luo, H. Li, J. Sun, S. Chen, W. Sun, A. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2487–2495; b) T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S.-I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, M. Shimomura, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8*–*9*, 495–500.
- [54] D. Beattie, K. H. Wong, C. Williams, L. A. Poole-Warren, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1072–1082.
- [55] T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S.-I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, M. Shimomura, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *10*, 141–146.
- [56] S. Duan, X. P. Yang, J. F. Mao, B. Qi, Q. Cai, H. Shen, F. Yang, X. L. Deng, S. G. Wang, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2013**, *101A*, 307–317.
- [57] X. Wang, C. A. Ohlin, Q. Lu, J. Hu, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *78A*, 746–754.
- [58] a) F. Galeotti, I. Chiusa, L. Morello, S. Gianì, D. Breviario, S. Hatz, F. Damin, M. Chiari, A. Bolognesi, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3027–3034; b) S. R. S. Ting, E. H. Min, P. Escalé, M. Save, L. Billon, M. H. Stenzel, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9422–9434; c) Y. Zhang, C. Wang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 913–916; d) E. Min, K. H. Wong, M. H. Stenzel, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3550–3556; e) Y. Y. Ma, J. Liang, H. Sun, L. X. Wu, Y. Q. Dang, Y. Q. Wu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 526–531.
- [59] P. C. Chen, L. S. Wan, B. B. Ke, Z. K. Xu, *Langmuir* **2011**, *27*, 12597–12605.
- [60] L. S. Wan, Q. L. Li, P. C. Chen, Z. K. Xu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4417–4419.
- [61] H. Yabu, M. Shimomura, *Langmuir* **2005**, *21*, 1709–1711.
- [62] F. Galeotti, W. Mroż, G. Scavia, C. Botta, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 212–218.
- [63] K. Chari, C. W. Lander, R. J. Sudol, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 111916.
- [64] A. Bolognesi, C. Botta, S. Yunus, *Thin Solid Films* **2005**, *492*, 307–312.
- [65] M. Pintani, J. Huang, M. C. Ramon, D. D. C. Bradley, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 016203.
- [66] M. S. Park, J. K. Kim, *Langmuir* **2005**, *21*, 11404–11408.
- [67] L. Heng, J. Zhai, Y. Zhao, J. Xu, X. Sheng, L. Jiang, *Chem.-PhysChem* **2006**, *7*, 2520–2525.
- [68] H. L. Cong, J. L. Wang, B. Yu, J. G. Tang, *Soft Matter* **2012**, *8*, 8835–8839.
- [69] Y. Xu, B. Zhu, Y. Xu, *Polymer* **2005**, *46*, 713–717.
- [70] H. Ma, Y. Tian, X. Wang, *Polymer* **2011**, *52*, 489–496.
- [71] S. Washizu, H. Yamazaki, J. Yamanouchi, H. Naruse (FUJI FILM Corporation), EP20060010988, **2012**.