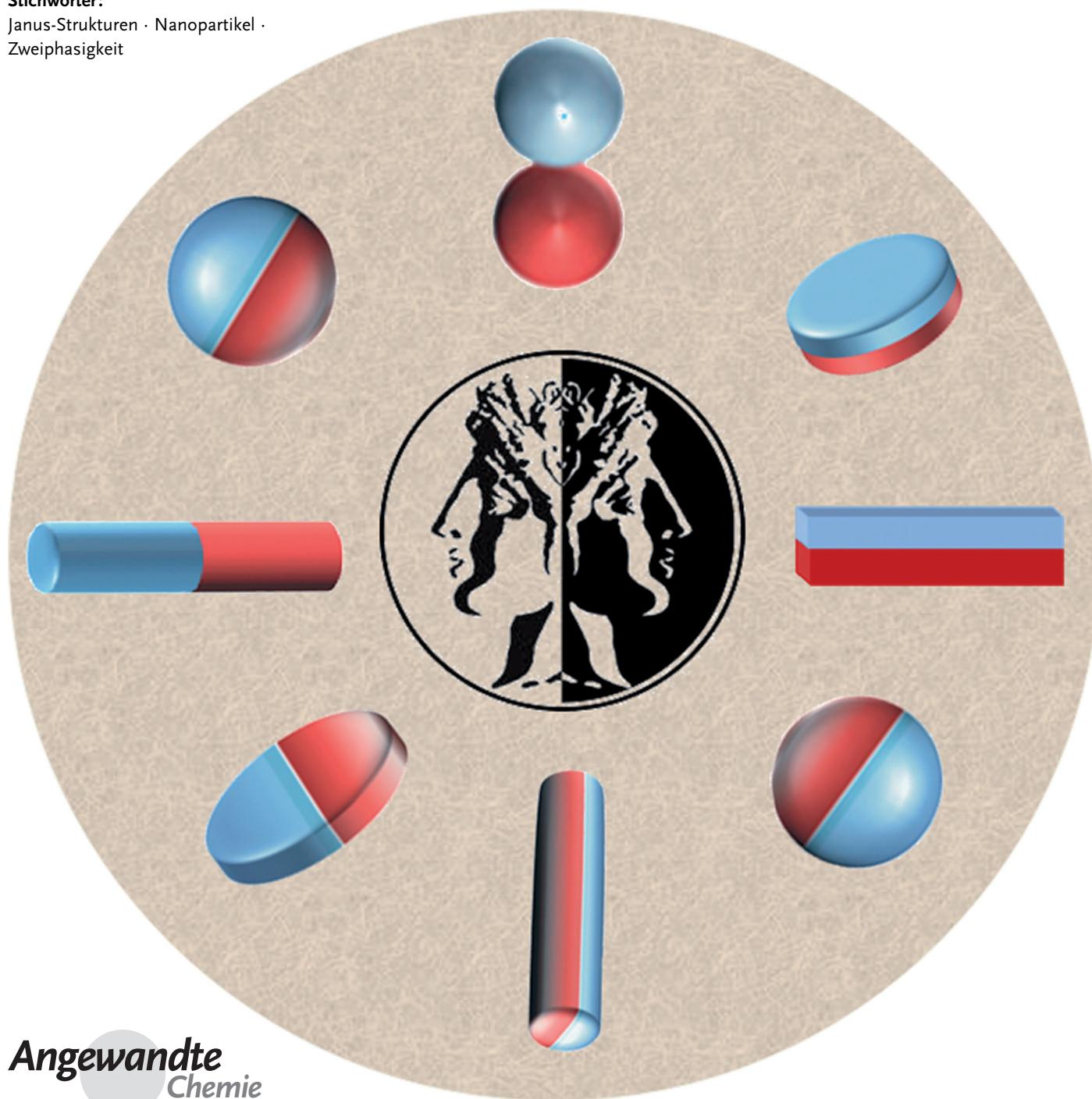


Streng zweiphasige weiche und harte Janus-Strukturen – Synthese, Eigenschaften und Anwendungen

Xinchang Pang, Congshan Wan, Mengye Wang und Zhiqun Lin*

Stichwörter:

Janus-Strukturen · Nanopartikel · Zweiphasigkeit



Janus-Strukturen, die nach dem antiken zweigesichtigen römischen Gott Janus benannt sind, bestehen aus zwei Halbstrukturen (z. B. Halbkugeln) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Funktionalitäten. In den letzten Jahren wurde eine intensive Erforschung von Janus-Strukturen aufgrund der faszinierenden Eigenschaften und vielversprechenden potenziellen Anwendungen dieser ungewöhnlich geformten Materialien beobachtet. Dieser Aufsatz diskutiert die neuesten Fortschritte bei der Synthese, den Eigenschaften und den Anwendungen streng zweiphasiger Janus-Strukturen, die symmetrische Strukturen aufweisen, aber aus verschiedenen Materialien bestehen. Je nach chemischer Zusammensetzung können zweiphasige Janus-Strukturen in weiche, harte und hybride weiche/harte Janus-Strukturen unterschiedlichen Aufbaus – kugelförmig, stabförmig, scheibenförmig oder andersförmig – klassifiziert werden. Die wichtigsten Synthesewege zu weichen, harten und hybriden weichen/harten Janus-Strukturen werden zusammengefasst und ihre besonderen Eigenschaften und Anwendungen vorgestellt. Außerdem werden die Perspektiven der zukünftigen Forschung und Entwicklung aufgezeigt.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	5631
2. Synthese streng zweiphasiger Janus-Strukturen	5632
3. Eigenschaften und Anwendungen streng zweiphasiger Janus-Strukturen	5640
4. Zusammenfassung und Ausblick	5642

1. Einführung

Janus-Strukturen sind Objekte im Mikro- oder Nanometerbereich mit nichtzentrosymmetrischem Aufbau. Den Begriff „Janus-Partikel“ prägte de Gennes in seinem Nobelpreisvortrag 1991.^[1] In der römischen Mythologie wird Janus gewöhnlich mit zwei an den Rückseiten zusammengefügten Köpfen dargestellt, sodass er gleichzeitig in entgegengesetzte Richtungen schauen kann.^[2] Janus-Strukturen zeigen ein ähnliches Verhalten wie grenzflächenaktive Stoffe, die entgegengesetzte Funktionalitäten tragen.^[3–7] In den letzten Jahren haben Janus-Struktur wachsende Aufmerksamkeit erfahren. Potenzielle Anwendungen finden sich in den Bereichen Grenzflächenstabilisierung, Biosensoren, Wirkstofftransport, elektronisches Papier, Nanomotoren, optische Bildgebung und Katalyse.^[8,9] So wurden vor kurzem in einer einfachen mikrofluidischen Vorrichtung einheitliche difunktionelle Janus-Suprakugeln bestehend aus fluoreszierenden CdS- und magnetischen Fe₃O₄-Halbkugeln mit hervorragendem Fluoreszenzvermögen und magnetischem Ansprechverhalten hergestellt.^[10] Ein auf Basis derartiger Janus-Suprakugeln entwickelter magnetgesteuerter Fluoreszenzschalter ermöglicht das freie Schreiben in einem Magnetfeld.^[10] Diese Arbeit gewährt Einblick in die Herstellung von flexiblen Displays mit Janus-Suprakugeln. Kürzlich wurde die katalytische Aktivität von zweiphasigen TiO₂/Au-Janus-Nanopartikeln bei der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit Natriumborhydrid nachgewiesen, die zu 99 % Umsetzung innerhalb von 6 min führte.^[11]

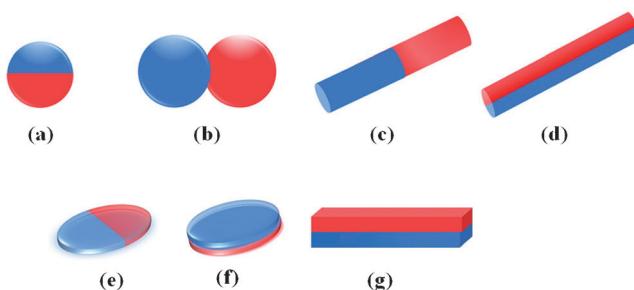
Für die Herstellung von Janus-Strukturen wurden viele Syntheseverfahren entwickelt, wie Selbstorganisation,^[12–17] Mikrofluidik,^[18–20] zweiphasiges Jetting,^[21–23] Alkenmetathese,^[24] Protonierungs-Deprotonierungs-Zyklen^[25] und andere mehr.^[26–29] Es existieren mehrere Übersichtsartikel, in denen

Syntheseverfahren, Eigenschaften und Anwendungen von Janus-Strukturen aus unterschiedlichen Blickwinkeln beschrieben werden.^[8,26,30–36] Die Schwerpunkte liegen auf der Diskussion von Herstellungsverfahren und der Selbstorganisation von polymeren Janus-Partikeln,^[35,37,38] auf Synthesestrategien und der Selbstorganisation von sowohl polymeren als auch anorganischen Janus-Partikeln^[2,8,26,30] oder auf der Entwicklung und Herstellung von Janus-Strukturen mit unterschiedlicher Morphologie (z. B. ungleichmäßige, ellipsoide, „schneemannförmige“ Strukturen, Multikompartimentstrukturen usw.). Es ist bemerkenswert, dass keiner dieser Artikel auf perfekt zweiphasige Janus-Strukturen, die aus zwei völlig unterschiedlichen Materialien bestehen, ausgerichtet ist.^[26,30–34]

Je nach Zusammensetzung können streng zweiphasige Janus-Strukturen in drei Kategorien gegliedert werden: weiche (d. h. polymere) Janus-Strukturen, harte (d. h. anorganische) Janus-Strukturen und hybride weiche/harte Janus-Strukturen. Basierend auf dem Aufbau und der Dimensionalität können sie außerdem klassifiziert werden in kugelförmige Janus-Strukturen (J-1, Schema 1a), hantelförmige Janus-Strukturen (J-2, Schema 1b), zylinderförmige Janus-Strukturen (J-3, Schema 1c, und J-4, Schema 1d), scheibenförmige Janus-Strukturen (J-5, Schema 1e, und J-6, Schema 1f) und plattenförmige oder bandförmige Janus-Struktu-

[*] Dr. X. Pang, C. Wan, M. Wang, Prof. Z. Lin
School of Materials Science and Engineering
Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332 (USA)
E-Mail: zhiqun.lin@mse.gatech.edu

M. Wang
Department of Chemistry
College of Chemistry and Chemical Engineering
Xiamen University, Xiamen 361005 (China)



Schema 1. Übersicht streng zweiphasiger Janus-Strukturen. a) Kugelförmige Janus-Strukturen (J-1), b) hantelförmige Janus-Strukturen (J-2), c, d) zylinderförmige Janus-Strukturen (J-3 (links/rechts) und J-4 (oben/unten)), e, f) scheibenförmige Janus-Strukturen (J-5 (links/rechts) und J-6 (oben/unten)) und g) plattenförmige oder bandförmige Janus-Strukturen (J-7).

ren (J-7, Schema 1 g). In diesem Aufsatz sollen die Herstellungsmethoden streng zweiphasiger Janus-Strukturen zusammengefasst und ihre besonderen Eigenschaften und Anwendungen aufgezeigt werden.

2. Synthese streng zweiphasiger Janus-Strukturen

In diesem Abschnitt werden neuere Arbeiten über Synthesestrategien zur Herstellung von drei Arten streng zweiphasiger Janus-Strukturen behandelt – weiche, harte und hybride weiche/harte Janus-Strukturen, die aus chemisch unterschiedlichen Materialien aufgebaut sind.

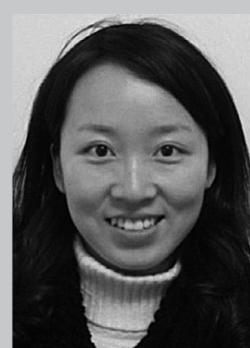
2.1. Weiche Janus-Strukturen

Weiche (d.h. polymere) Janus-Strukturen haben in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erlangt aufgrund ihrer potenziellen Anwendungen in chemischen und biologischen Sensoren, kolloidalen Tensiden, Display-Materialien für elektronisches Papier, Systemen zur abgestuften Abgabe und kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen usw.^[8] Zur Herstellung von weichen Janus-Partikeln sind viele ausgeklügelte Verfahren verfügbar, darunter Phasentrennung,^[48,49] Mikrofluidik^[39–42] und gleichzeitiges elektrodynamisches Co-Jetting.^[34,92–96]

Das praktikabelste Verfahren zum Aufbau polymerer Janus-Strukturen basiert auf der Phasentrennung, für die drei Arten von Wechselwirkungen oder Kräften herangezogen werden können: a) die Wechselwirkung zwischen Polymeren und „fremden“ Monomeren,^[43–46] b) die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Polymeren,^[47] c) die Grenzflächenspannung zwischen Polymerpartikeln und Wasser.^[15,48,49] Für die Phasentrennung existieren drei interessante Methoden. Die erste Methode beruht auf der Anwendung der Emulsionspolymerisation, die den Einsatz von Impfspezies umfasst.^[43–46] Die Bildung von Janus-Strukturen wurde unter Impfbedingungen in Gegenwart eines vorher hergestellten Polymers untersucht.^[43,50,51] Der komplexe Wachstumsprozess von streng zweiphasigen polymeren Janus-Strukturen wurde durch theoretische Studien mittels geometrischer und thermodynamischer Argumente erklärt.^[52,53] So wurde kürzlich ein geeignetes Verfahren zur Herstellung anisotroper nichtsphärischer Partikel aus Polystyrol (PS) und Polybutylmethacrylat (PBMA) (hantelförmig; J-2, Schema 1 b) mit gut steuerbaren Formen veröffentlicht (Abbildung 1).^[47] Im ersten Schritt wurden kugelförmige Partikel aus vernetztem Polystyrol (CPS, crosslinked polystyrene) als Impfparti-



Xinchang Pang ist Research Scientist in der Gruppe von Prof. Zhiqun Lin am Georgia Institute of Technology. Er promovierte 2008 in Macromolecular Science an der Fudan University in Shanghai (China). Seine Forschungsinteressen gelten Polymeren mit komplexer Struktur, Verfahren der lebenden Polymerisation, anorganischen Nanostrukturen und organisch-anorganischen Nanokompositen.



Mengye Wang ist Doktorandin am College of Chemistry and Chemical Engineering der Xiamen University. Sie erhielt 2010 ihren B.Sc. in Chemie an der Xiamen University. Derzeit ist sie Gastdoktorandin in der Gruppe von Prof. Zhiqun Lin am Georgia Institute of Technology. Ihre Forschungsinteressen gelten dem photokatalytischen Abbau organischer Verunreinigungen, der Wasserspaltung, der Anwendung von Janus-Nano-partikeln in der Photokatalyse, farbstoffsensibilisierten Solarzellen und polymeren Solarzellen.



Congshan Wan erhielt 2013 ihren B.Sc. in Materials Science and Engineering an der University of Illinois at Urbana-Champaign. Gegenwärtig ist sie Doktorandin in der Gruppe von Prof. Zhiqun Lin am Georgia Institute of Technology. Ihre Forschungsinteressen gelten der Synthese, den Eigenschaften und den Anwendungen von Janus-Nanostrukturen (Nanopartikel, Nanostäbe und Nanoscheiben).



Zhiqun Lin ist Professor an der School of Materials Science and Engineering am Georgia Institute of Technology. Er promovierte 2002 in Polymer Science and Engineering an der University of Massachusetts in Amherst. Seine Forschungsinteressen gelten Janus-Strukturen, Solarzellen, organisch-anorganischen Halbleitern, Photokatalyse, Quantenpunkten (Stäbe), Polymeren, hierarchischen Strukturen und multifunktionellen Nanokristallen. Er erhielt einen NSF Career Award.

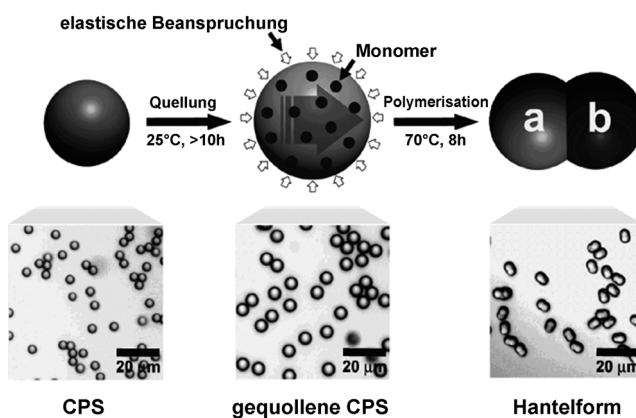


Abbildung 1. Synthese anisotroper hantelförmiger Partikel mit dem Impfpolymerisationsverfahren. Die Helligfeldaufnahmen zeigen die hantelförmigen PS/PBMA-Partikel. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [47].

kel durch Impfpolymerisation unter Verwendung von Divinylbenzol (DVB) als Vernetzungsmittel synthetisiert. Um hantelförmige PS/PBMA-Janus-Partikel zu erzeugen, wurde die Impfpolymerisation wiederum mit CPS-Partikeln als Impfpartikeln und BMA als Monomer durchgeführt. Nach Erwärmen der Partikel aus BMA-Monomer und gequollenem CPS führte die elastische Beanspruchung, die durch die Entropieänderung der gequollenen Netzwerke bewirkt wurde, zur Phasentrennung. Schließlich bildeten die BMA-Monomere eine an die CPS-Impfpartikel gebundene Knette. Die Umwandlung von BMA-Monomeren in PBMA lieferte hantelförmige PS/PBMA-Janus-Partikel. Somit bestehen die hantelförmigen Janus-Partikel schließlich aus zwei Knollen: Eine Knette enthält die ursprünglichen PS-Impfpartikel, während die andere Knette die polymerisierten Materialien enthält.

Es sollte erwähnt werden, dass durch Anwendung dieser Methode auch andere hantelförmige Janus-Partikel (z. B. aus PS/PMMA) hergestellt werden können.^[47] Bei der Herstellung von zweiphasigen nichtsphärischen Partikeln war die elastische Schrumpfung der gequollenen Polymerpartikel, die durch steigende Polymerisationstemperatur hervorgerufen wurde, beim Phasentrennungsprozess entscheidend. Zukoski et al. dehnten diese Methode auf Kolloide mit Ladungsanisotropie aus.^[54,55] Landfester et al. entwickelten einen einfachen Weg zu Zweikomponenten-Partikeln durch Verwendung einer Miniemulsion.^[56] Die aus einem fluoreszierenden Homopolymergemisch aus Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) und einem leiterförmigen Poly(*para*-phenylen) (m-LPPP) gebildeten Miniemulsionen führten zu kugelförmigen Partikeln. Photolumineszenzspektren zeigten eindeutig, dass jedes Partikel ein symmetrisches zweiphasiges Gemisch aus beiden Polymeren enthält (Abbildung 2).

Die zweite Phasentrennungsmethode beruht auf der Phasentrennung zwischen unterschiedlichen Homopolymeren im Polymergemisch. Vor kurzem wurden PS/PMMA-Janus-Strukturen durch Dispergieren von in Toluol gelöstem PMMA und PS in einer wässrigen Lösung des Tensids Polyoxyethylenmonoxyphenylether (E911) hergestellt (J-1, Schema 1a).^[57] Während das Toluol verdampft, trennen sich die

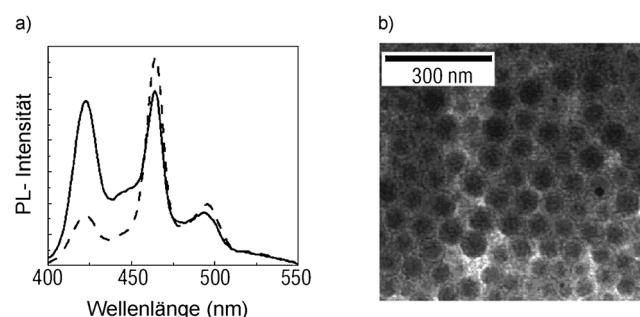


Abbildung 2. Energieübertragung in Zweikomponenten-Nanopartikeln. a) Photolumineszenzspektren von Nanokugeln, die m-LPPP (gestrichelte Linie) und Poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-diyl) (durchgehende Linie) im Gewichtsverhältnis 1:1 enthalten. b) TEM-Aufnahme von Zweikomponenten-Nanopartikeln. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [56].

Phasen in den kugelförmigen Tröpfchen aus PS- und PMMA-Homopolymer. Dadurch werden polymere Janus-Partikel mit unterschiedlichen Halbkugeln erhalten (Abbildung 3). Entscheidend ist, dass die Morphologie durch Veränderung der Molekulargewichte (MWs) der Polymere gesteuert werden kann. Mit der Erhöhung der MWs von PS und PMMA steigt

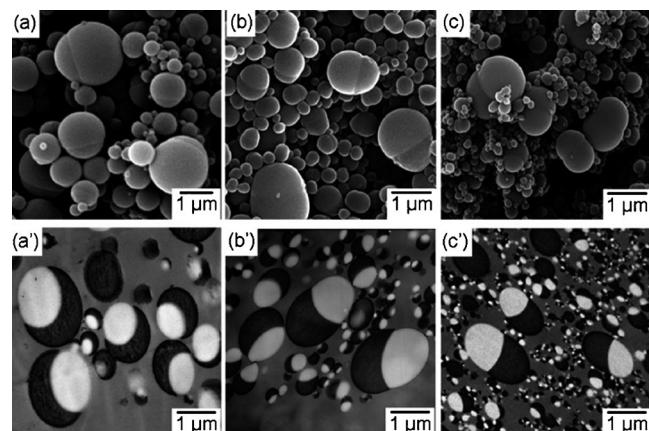


Abbildung 3. a–c) SEM-Aufnahmen von PS/PMMA-Verbundpartikeln, hergestellt durch Freisetzung von Toluol aus Tröpfchen von Polymer/Toluol (1:12, w/w). a'–c') TEM-Aufnahmen von ultradünnen Schnitten von Polymerpartikeln. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [57].

die Grenzflächenspannung zwischen PS und PMMA, folglich ist die Morphologie der gebildeten PS/PMMA-Verbundpartikel thermodynamisch kontrolliert.^[57] Die größten Nachteile dieser Methode sind die breite Größenverteilung der Janus-Partikel und das Vorliegen von Tensidmolekülen auf den Janus-Partikeln, wodurch einige potenzielle Anwendungen eingeschränkt werden.

Virgilio et al. untersuchten die morphologische Ausbildung von Modellsystemen quaternärer Homopolymergemische, die aus zwei Hauptphasen aus Niederdruckpolyethylen (HDPE) und Polypropylen (PP) und zwei Nebenphasen aus PS und PMMA zusammengesetzt waren (Abbildung 4).^[58] Axialsymmetrische Janus-Verbundtröpfchen aus PS- und

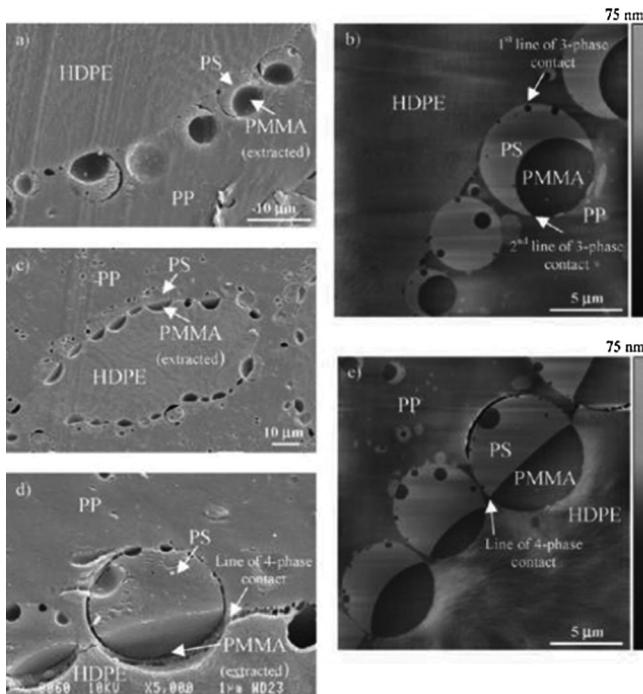


Abbildung 4. a) SEM-Aufnahme und b) FIB-AFM-Aufnahme eines unmodifizierten Gemisches aus HDPE/PP/PS/PMMA (45:45:5:5) nach Tempern über 30 min. Asymmetrische PS/PMMA-Janus-Verbundträpfchen werden an der HDPE/PP-Grenzfläche beobachtet, sie zeigen jedoch kein amphiphiles Verhalten. Es sind auch zwei Dreiphasenlinien des Kontakts zu sehen. c–e) Quaternäres Gemisch, modifiziert mit 2 % PE-*b*-PMMA (entsprechend dem PMMA-Gehalt) und getempert über 30 min. Die PS/PMMA-Verbundträpfchen haben eine Janus-Struktur und zeigen amphiphiles Verhalten aufgrund der PS-Phase neben der PP-Phase und der PMMA-Phase neben der HDPE-Phase. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [58].

PMMA-Halbkugeln (J-1, Schema 1a) wurden durch Schmelzbehandlung quaternärer HDPE/PP/PS/PMMA-Homopolymergemische (45/45/5/5, in Vol.-%) erzeugt. Die Bildung von Mikrostrukturen wurde auf die Kombination aus teilweiser und vollständiger Benetzung, die zwischen unterschiedlichen Phasen erfolgte, zurückgeführt.^[58] In dem unmodifizierten Gemisch sind die aus PS- und PMMA-Halbkugeln bestehenden Janus-Tröpfchen grenzflächenaktiv und ordnen sich an der HDPE/PP-Grenzfläche an. Die PS-Halbkugel hat mit allen anderen drei Phasen Kontakt, während die PMMA-Halbkugel nur mit der PP- und PS-Phase Kontakt hat. Als Folge davon weisen diese Partikel eine Janus-artige Struktur auf, verhalten sich aber aufgrund der stärkeren Affinität von PS und PMMA zu PP wie homogene Partikel.^[58] Nach Modifizierung des HDPE/PP/PS/PMMA-Gemisches durch den Zusatz des Diblockcopolymeren PE-*b*-PMMA befindet sich die PMMA-Halbkugel aufgrund der Grenzflächenaktivität der Blockcopolymeren ausschließlich an der HDPE-Phase, während die PS-Halbkugel nur mit der PP-Phase Kontakt hat.^[58] Somit können strenger zweiphasige

PS/PMMA-Janus-Strukturen erzeugt werden. Diese Vorgehensweise wurde auch angewendet, um andere polymere Janus-Strukturen erfolgreich herzustellen, wie Polystyrol/Polysisopren (PS/PI), PS/PMMA, Polystyrol/Polypropylencarbonat.^[59–61]

Die Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung oder fester Form ist die dritte Phasentrennungsmethode zur Erzeugung von Janus-Nanostrukturen. Blockcopolymeren gehen in fester Form oder in selektiven Lösungsmitteln spontan Phasenseparation in verschiedene Domänen ein.^[62–66] Von allen Blockcopolymeren werden ABC-Triblockcopolymeren am meisten zur Herstellung perfekt zweiphasiger polymerer Janus-Strukturen verwendet. Das allgemeine Verfahren kann folgendermaßen zusammengefasst werden: Verfestigen des mittleren B-Blocks durch kovalente oder nichtkovalente Vernetzung, während A- und C-Block, die nicht miteinander kompatibel sind, in unterschiedliche Richtungen aggregieren, unter Bildung von Janus-Strukturen.^[8,26,35] In Abbildung 5 ist das Herstellungsverfahren schematisch dargestellt.^[67] Müller et al. bereiteten 2001 den Weg für die Anwendung der Selbstorganisation von Triblockcopolymeren zur Herstellung vernetzter polymerer Janus-Nanopartikel.^[68,69] Unterschiedlichste Morphologien mit einem hohen Grad an räumlicher Kontrolle können durch Selbstorganisation von Triblockcopolymeren während des Foliengießens spontan erhalten werden.^[8] So wurden beispielsweise PS/PMMA-Janus-Partikel (J-1, Schema 1a) durch Selbstorganisation des Triblockcopolymeren Polystyrol-*b*-Polybutadien(PB)-*b*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PB-*b*-PMMA) hergestellt. Zuerst bildete PS-*b*-PB-*b*-PMMA mit einem sehr begrenzten Polydispersitätsindex alternierende PS- und PMMA-Lamellen, wobei sich PB-Kugeln zwischen den Lamellen befanden.^[68] Der PB-Block wurde dann entweder durch Vulkanisation oder durch Verwendung von Azobisisobutyronitril (AIBN) mit einem Polythiol ver-

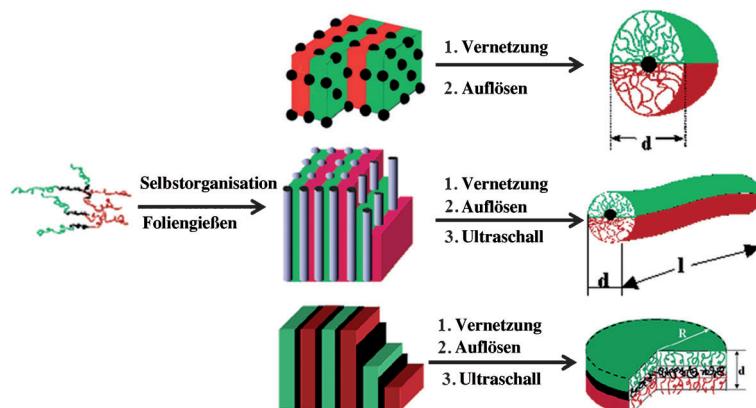


Abbildung 5. Herstellung von Janus-Nanostrukturen aus einem Triblockcopolymer. Der Prozess beginnt mit der Herstellung des Triblockcopolymeren durch Foliengießen. Danach wird der mittlere Block vernetzt, und die phasenseparierte Folie wird mit einem geeigneten Lösungsmittel und Ultraschallbehandlung aufgelöst. In Abhängigkeit von der Struktur und dem Molekulargewicht des Triblockcopolymeren wird durch das Foliengießen eine Matrix mit unterschiedlichen Morphologien erzeugt, dadurch werden nach dem Auflösen Janus-Nanostrukturen mit unterschiedlichen Formen gebildet: kugelförmige, zylinderförmige und scheibenförmige. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [67, 71, 114].

netzt.^[70] Nach Auflösen der Folien mit einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Chloroform) wurden PS/PMMA-Janus-Partikel des Typs J-1 erhalten. Durch Veränderung der MWs verschiedener Blöcke können auch Lamellen-Zylinder und vollständig lamellare Strukturen erzielt werden (Abbildung 5).^[71–73] Auf ähnliche Weise wurden nach Auflösen der Folien zylinderförmige polymere Janus-Strukturen (J-4, Schema 1 d) und scheibenförmige polymere Janus-Strukturen (J-6, Schema 1 d) erhalten. Dieses Verfahren wurde später auf die Herstellung amphiphiler kugelförmiger Janus-Micellen (Typ J-1) ausgedehnt.^[14] Basierend auf dem gleichen Verfahren konnten außerdem aus dem speziellen Triblockcopolymer Poly(tert-butoxystyrol)-*b*-Polybutadien-*b*-Poly(*tert*-butylmethacrylat) (PtBSt-*b*-PB-*b*-PtBMA) durch Beeinflussung der Phasenumwandlungen auch perfekt zweiphasige polymere Janus-Platten und Janus-Bänder (J-7, Schema 1 f) erzeugt werden.^[74] Unter Verwendung von S_2Cl_2 als Vernetzungsmittel wurden mithilfe eines Kaltvulkanisationsverfahrens zweidimensionale Janus-Platten erhalten. Wenn ein Gemisch aus Decan und Acetonitril (1:1, in Vol.-%) als Hilfslösungsmittel zur Auflösung der vernetzten phasenseparierten Strukturen verwendet wird, können durch Verknüpfung von zwei unterschiedlichen Zylindern (d.h. PtBSt und PtBMA) entlang ihrer Hauptachsen über eine dünne vernetzte PB-Schicht Janus-Bänder gebildet werden (Abbildung 6).^[74]

Die Methode der Selbstorganisation von Blockcopolymeren wurde auch von anderen Arbeitsgruppen erforscht, um weiche und streng zweiphasige Janus-Strukturen herzustellen. Sfika et al. synthetisierten aus dem in Wasser bei niedrigem pH-Wert gelösten Triblockcopolymer Poly(2-vinylpyridin)-*b*-Polymethylmethacrylat-*b*-Polyacrylsäure (P2VP-*b*-PMMA-*b*-PAA) zweiphasige polymere Janus-Micellen. Der PMMA-

Block bildete den Kern, während die beiden hydrophilen Blöcke (d.h. P2VP und PAA) auf der Oberfläche unter Bildung von zwei symmetrischen Phasen phasensepariert wurden (Typ J-1).^[48] Voets et al. erzeugten durch Mischen von zwei Diblockcopolymeren – Poly(2-methylvinylpyridinium-iodid)-*b*-Polyethylenoxid (P2MVP-*b*-PEO) und Polyacrylsäure-*b*-Polyacrylamid (PAA-*b*-PAAm) – polymere Janus-Micellen (Typ J-6).^[15,49] Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen negativ geladenen PAA-Blöcken und positiv geladenen P2MVP-Blöcken wurde zuerst der komplexe Koazervatkern (PAA und P2MVP) gebildet. Danach wurden die PEO- und PAAm-Blöcke am Kern phasensepariert, wodurch sich scheibenförmige Janus-Strukturen bildeten, die aus PEO- und PAAm-Halbkugeln aufgebaut waren (Typ J-6). Außerdem können durch Mischen von zwei unterschiedlichen Diblockcopolymeren (d.h. P2VP-*b*-PEO und P2VP-*b*-PNIPAm) auch perfekt zweiphasige polymere PEO/PNIPAm-Janus-Micellen erhalten werden.^[75] Neben den oben erwähnten polymeren Janus-Strukturen wurden mit anderen Materialien ebenfalls zweiphasige weiche Janus-Strukturen erzielt, wie das PEO/Poly(2-aminoethylmethacrylat)(PAMA)-System (Typ J-1).^[76]

Die Phasentrennungsstrategie ist von Vorteil, da das gesamte Verfahren einfach und günstig ist. Sie ermöglicht die Herstellung vieler streng zweiphasiger polymerer Janus-Strukturen unterschiedlicher Morphologie über einen großen Längenbereich (von hunderten Nanometern bis zu einigen Mikrometern). Die drei auf Phasentrennung basierenden Methoden, die oben erörtert wurden, sind jedoch noch mit einigen Einschränkungen verbunden: 1) Die Größe der mit der Emulsionspolymerisationsmethode gebildeten perfekt zweiphasigen Janus-Strukturen ist schwer zu steuern, und die durch Mischen unterschiedlicher Homopolymere erzeugten Janus-Strukturen weisen gewöhnlich eine breite Größenverteilung auf.^[37] 2) Die Konzentration an Janus-Partikeln, die durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung gebildet werden, ist oft zu gering, um große Mengen an Janus-Strukturen liefern zu können.

Neben der Phasentrennung hat sich die mikrofluidische Synthese zu einer gängigen Strategie zur Herstellung streng zweiphasiger polymerer Janus-Strukturen entwickelt. Sie funktioniert mit einem Y-förmigen Kanal, um einen Zweiphasen-Monomerstrom mit der planaren Geometrie der Mantelströmung zu erzeugen. Der Monomerstrom wird entweder mit abgeblendetem Blitzlicht vernetzt oder mit einem wässrigen Strom vereinigt, damit zweiphasige Tröpfchen gebildet werden.^[39–42] Kürzlich wurde ein zweidimensionales mikrofluidisches Verfahren entwickelt, um als Vorstufe Janus-Tröpfchen (Typ J-1) zu erzeugen, die anschließend zu streng zweiphasigen polymeren Janus-Partikeln vernetzt wurden (Abbildung 7).^[77] Diese monodispersen zweifarbigem Halbkugeln mit asymmetrischer Ladungsverteilung konnten elektrisch aktiviert werden. Auch die Herstellung in großem Maßstab durch Einbindung mehrerer Kanäle wurde aufgezeigt.^[77] Außerdem konnten unter Anwendung des mikrofluidischen Verfahrens auch ternäre Partikel (d.h. symmetrisch kugelförmig vom A/B/A-Typ) mit zwei scharfen Grenzflächen zwischen den A-Phasen und der B-Phase aus im Wesentlichen nicht mischbaren Flüssigkeiten hergestellt

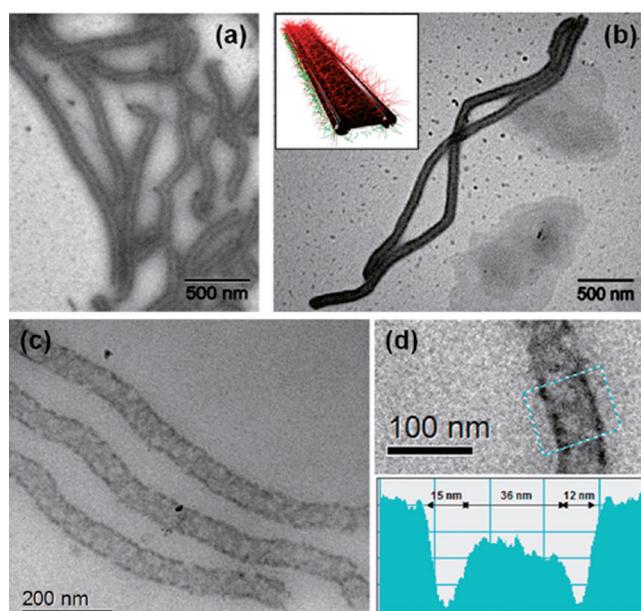


Abbildung 6. a, b) TEM-Aufnahmen von getrockneten Janus-Bändern. Der Einstich in (b) zeigt ein Janus-Band. c, d) Kryo-TEM-Aufnahmen in glasartig erstarrtem Toluol. Der Einstich in (d) zeigt eine Querschnittsanalyse. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [74].

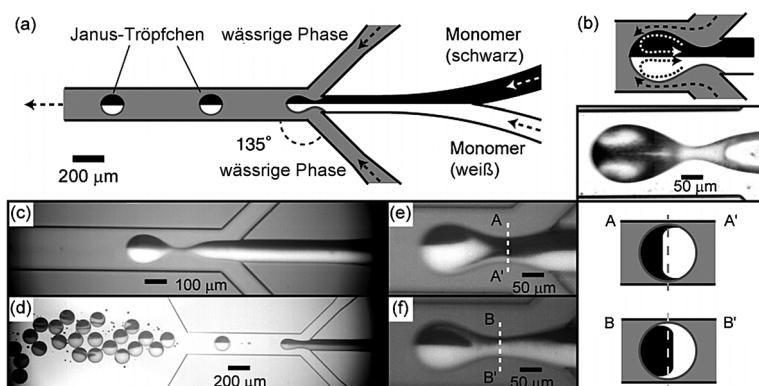


Abbildung 7. Bildung zweifarbiger Janus-Tröpfchen in einer mikrofluidischen Vorrichtung. a) Aufbau, b) Konvektion am oberen Ende eines organischen fluidischen Zylinders, c) Ablösung eines zweiphasigen Tröpfchens nach Kontakt mit dem wässrigen Strom, d) Ansammlung von Janus-Tröpfchen und e, f) Bildung von Janus-Partikeln bei unterschiedlichen relativen Geschwindigkeiten der schwarzen und weißen Monomere. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [77].

werden.^[78] In einer anderen Arbeit in der Literatur wurde die Geometrie von mikrofluidischen Vorrichtungen variiert, sie reichte von einem einzigen Strömungsrohrchen bis zu 128 Strömungsrohrchen.^[35]

Außer Janus-Partikeln wurden andere Morphologien wie Janus-Stäbe (Typ J-3) beschrieben, die mit einem mikrofluidischen Verfahren auf Basis der Photolithographie synthetisiert wurden.^[79] Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der herkömmlichen Lithographie^[80,81] liegt im kontinuierlichen Charakter des Verfahrens, wodurch polymere Partikel mit hohem Durchsatz erzeugt werden können ($400\,000$ Partikel h^{-1}) (Abbildung 8).^[79] Werden bei der Herstellung von Janus-Strukturen anstatt reiner Polymere Komposite von Polymer und anorganischen Nanopartikeln verwendet, können Janus-Strukturen mit unterschiedlichen Halbstrukturen aus Polymer und anorganischen Nanopartikeln resultieren. So wurden beispielsweise mit einer einfachen mikrofluidischen Vorrichtung Janus-Suprakugeln (Typ J-1) mit supermagnetischen Nanopartikeln (Fe_3O_4) in der einen Halbkugel und Quantenpunkten (QDs, CdS) in der anderen Halbkugel gebildet.^[10] Derartige Janus-Partikel, bei denen magnetisches und fluoreszierendes Material jeweils auf eine Halbkugel beschränkt ist, bewirken innerhalb einer anisotropen Struktur eine Fluoreszenzreaktion und eine magnetische Reaktion.^[10]

Weiche Janus-Strukturen können auch durch elektrodynamisches Co-Jetting von Polymerlösungen hergestellt werden.^[21,82–86] Lahann und Mitarbeiter untersuchten den Bildungsmechanismus von zweiphasigen Janus-Partikeln, wobei die Anisotropie über das elektrodynamische Co-Jetting von zwei flüssigen Lösungen nicht mischbarer Polymere eingestellt werden kann.^[21] Die grundlegende Form der erhaltenen Partikel ist kugelförmig (Typ J-1). In diesem Verfahren können verschiedene Polymerpaare verwendet werden, und es wurden Janus-Partikel erzeugt, in denen unterschiedliche Farbstoffe eingebettet waren, um ihre Trennung zu verbessern (Abbildung 9). Wichtig ist, dass auch ein Modell erstellt wurde, um die Form und Größe der gebildeten Janus-Strukturen vorherzusagen. Durch behutsame Steue-

rung der zwei konkurrierenden Faktoren – der Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Polymerlösungen und der Verfestigungsgeschwindigkeit beim Verdampfen des Lösungsmittels – können zweiphasige polymere Partikel gebildet werden.^[21] Von derselben Forschungsgruppe wurden durch elektrohydrodynamisches Co-Jetting zweier fast identischer wässriger Polymerlösungen – eine mit einem Farbstoff, die andere mit Goldnanopartikeln versetzt – und anschließende thermische Vernetzung polymere Janus-Partikel im Submikrometerbereich hergestellt.^[87] Interessanterweise wurden kürzlich durch Co-Jetting von zwei unterschiedlichen Lösungen von PAAm-*b*-PAA auch Janus-Nanopartikel (Typ J-1) mit räumlich kontrollierter Affinität zu Zellen erzeugt.^[88] Wir erwähnen, dass neben den drei Hauptstrategien zur Herstellung streng zweiphasiger polymerer Janus-Strukturen andere Verfah-

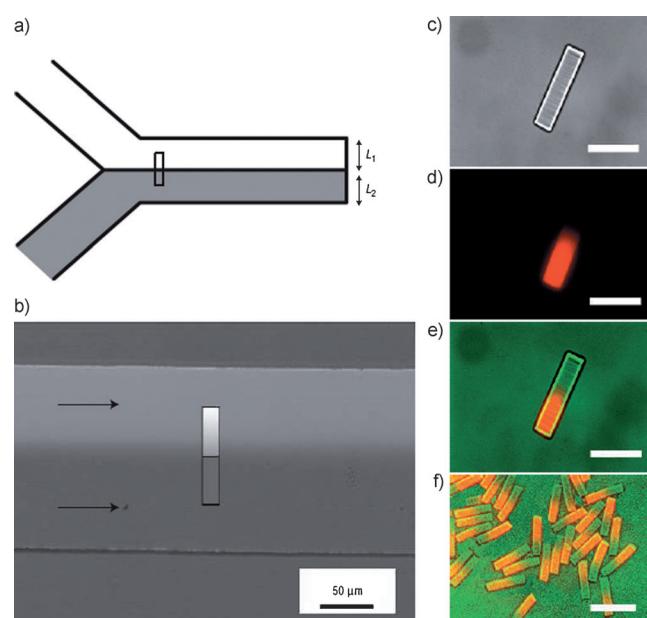


Abbildung 8. Synthese von Janus-Strukturen. a) Schematische Darstellung, die die Synthese zweiphasiger Janus-Strukturen veranschaulicht. b) Zwei Ströme, die PEG-DA (grau) bzw. PEG-DA und Rhodamin-markierten Vernetzer (weiß) enthalten, werden gleichzeitig durch einen Kanal geführt. Schematische Darstellung der Bildung eines stabförmigen Partikels von $130\ \mu\text{m}$ Länge und $20\ \mu\text{m}$ Breite. c) DIC-Aufnahme eines Janus-Partikels. d) Fluoreszenzbild des Partikels von (c). Der Rhodamin-markierte Teil ist rot zu sehen. e) Eingeblendetes Bild des gesamten Partikels, das sowohl den fluoreszenzmarkierten (orange) Teil als auch den nichtmarkierten (grünen) Teil zeigt. Die Maßstabsleiste in (c) bis (e) entspricht $50\ \mu\text{m}$. f) Mehrere Janus-Partikel mit dem fluoreszierenden orangen Teil. Maßstabsleiste = $100\ \mu\text{m}$. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [79].

ren wie Lithographie, Templatverfahren, oberflächenkontrollierte Keimbildung usw. existieren.^[89–95] Die letzteren Verfahren unterliegen jedoch vielen Einschränkungen, beispielsweise der Erfordernis komplizierter Ausrüstung, schwierige Herstellung von Nanostrukturen, nicht steuerbare

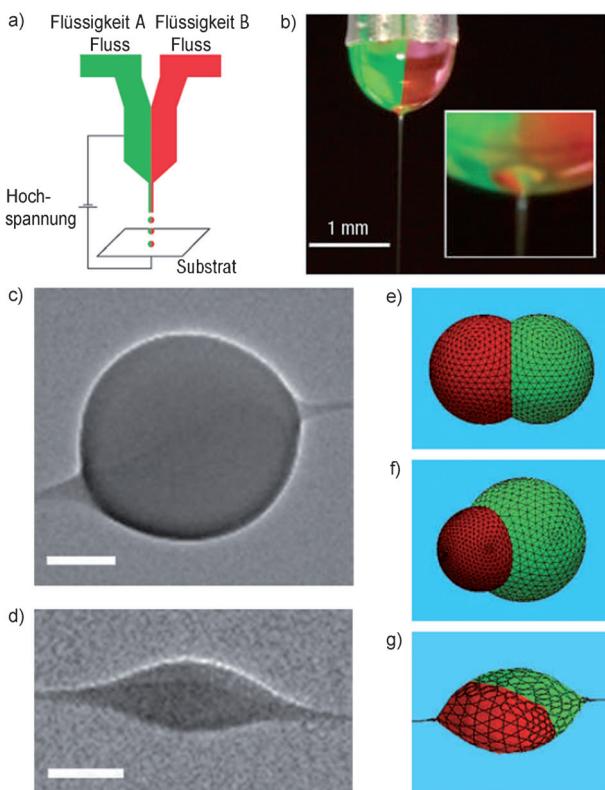


Abbildung 9. a, b) Co-Jetting über zwei nebeneinander angeordnete Kapillaren. Zweiphasige Anisotropie, untersucht mit TEM (c, d) und Erstellung eines Modells (e–g). Maßstabsleiste = 100 nm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [21].

Größe und Struktur, Eignung nur für bestimmte Materialien usw., und sind deshalb schwer zu verallgemeinern.

Offensichtlich kann die Phasentrennungsstrategie genutzt werden, um weiche zweiphasige Janus-Strukturen günstig zu entwickeln und zu erzeugen. Die verwendeten mikrofluidischen Verfahren und das elektrohydrodynamische Co-Jetting können leicht auf größere Maßstäbe übertragen werden, um in kontinuierlichen Verfahren größere Mengen an Janus-Strukturen herzustellen. Die Größe der mit mikrofluidischen Verfahren erzeugten weichen Janus-Strukturen ist jedoch oft auf etwa 5–100 µm begrenzt; der Druckverlust und das Zusetzen der Rohrleitung während des Herstellungsprozesses führen gewöhnlich zu schwankenden Verhältnissen der beiden nicht mischbaren Phasen in Janus-Strukturen. Auf der anderen Seite scheint das elektrohydrodynamische CO-Jetting nur für leitfähige Polymere geeignet zu sein.

2.2. Harte Janus-Strukturen

Die Kombination mehrerer Eigenschaften in einem einzigen Material ist für ein breites Spektrum von Anwendungen interessant, z.B. in der Elektronik, Katalyse oder Diagnostik.^[31] Eine harte (d.h. anorganische) Janus-Struktur, die aus zwei unterschiedlichen anorganischen Materialien aufgebaut ist, bietet exzellente Möglichkeiten für die Verknüpfung verschiedener Eigenschaften (z.B. magnetische, elektrische,

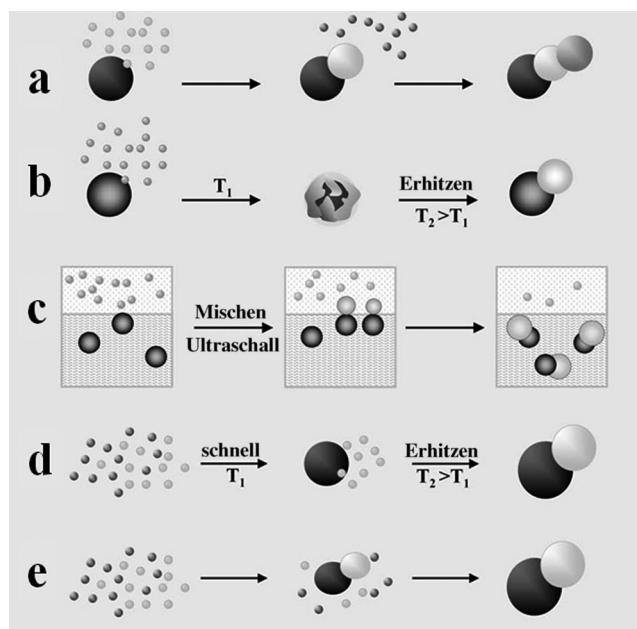


Abbildung 10. Bildungsmechanismen hybrider oligomerer Nanokristalle: a) direkte heterogene Keimbildung; b) nichtepitaxiale Abscheidung und nachfolgende thermisch bewirkte Koaleszenz/Kristallisation und/oder Festkörperdiffusion von Atomen; c) Reaktionen an flüssig/flüssig-Grenzflächen und d, e) selbstgesteuerte homogene/heterogene Keimbildung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [97].

halbleitende, optische, optoelektronische und katalytische Eigenschaften) auf engstem Raum.^[26] In Abbildung 10 sind die Bildungsmechanismen anorganischer Janus-Strukturen zusammengefasst: direkte heterogene Keimbildung, nicht-epitaxiale Abscheidung mit anschließender Koaleszenz/Kristallisation, Reaktionen an flüssig/flüssig-Grenzflächen und selbstgesteuerte homogene bzw. heterogene Keimbildung.^[96,97] Trotz der Tatsache, dass basierend auf den oben erwähnten Reaktionsmechanismen beachtliche anorganische Janus-Strukturen synthetisiert wurden, wurden in der Literatur nur wenige Beispiele zur Herstellung streng zweiphasiger anorganischer Janus-Strukturen veröffentlicht.

Ein Au/Fe₃O₄-Janus-System (Typ J-2) wurde durch epitaxiales Wachstum des Fe₃O₄-Partikels auf der Oberfläche des Au-Partikels synthetisiert. Der Prozess kann über die Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen des zweiten Partikels gesteuert werden.^[98] Symmetrische hantelförmige Au/Fe₃O₄-Nanopartikel wurden durch die Zersetzung von Nanopartikeln aus [Fe(CO)₅] auf Au und anschließende Oxidation in 1-Octadecen gebildet.^[98] Die Bildung der Au/Fe₃O₄-Hanteln verlief über das epitaxiale Wachstum von Fe₃O₄ auf Au-Impfkristallen (Abbildung 11), wobei das Wachstum durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst werden konnte. Die gebildete Janus-Struktur zeigte die charakteristische Oberflächenplasmonenabsorption von Au und die magnetischen Eigenschaften von Fe₃O₄. Sie eignet sich daher als Sonde für die magnetische Bildgebung, eine eine Wirkstofffreisetzung verfolgen zu können. Beide Eigenschaften werden durch die Wechselwirkung zwischen Au und Fe₃O₄ bestimmt. Zum Beispiel werden die Elektronen der Au-Nanopartikel in einer kleinen Goldmetallhülle abgefängt.

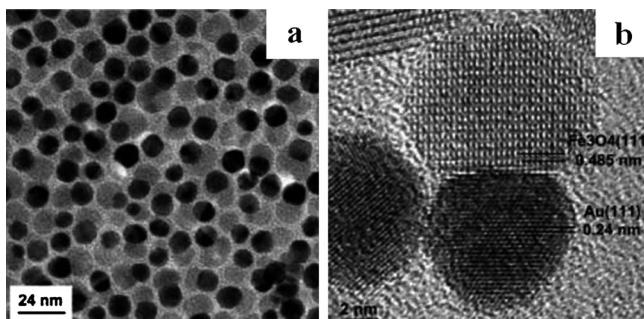


Abbildung 11. a) TEM-Aufnahme und b) hochauflösende TEM-Aufnahme hantelförmiger Au/Fe₃O₄-Nanopartikel. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [98].

gen und zeigen eine charakteristische kollektive Oszillationsfrequenz, die eine Plasmonenresonanzbande bei 520 nm zur Folge hat.^[99] Nach Anlagerung von Fe₃O₄ verschiebt sich die Plasmonenabsorption der Au-Nanopartikel nach 538 nm, da die Au-Partikel in der Hantelstruktur eine Ladungsänderung erfahren.^[98] Aus früheren Studien ist bekannt, dass überschüssige Elektronen in Au-Nanopartikeln die Plasmonenabsorption zu kleineren Wellenlängen verschieben, während Elektronenmangel eine Absorptionsverschiebung zu größeren Wellenlänge bewirkt.^[99] Die Rotverschiebung der Oberflächenplasmonenspektren der Hantelstruktur deutet darauf hin, dass die Grenzflächenwechselwirkung zwischen Au und Fe₃O₄ zu einer ungenügenden Elektronenbesetzung auf der Oberfläche von Au-Nanopartikeln führt.^[98] Die Bildung der streng zweiphasigen Au/Fe₃O₄-Janus-Strukturen (Typ J-2) wird dadurch ermöglicht, dass die beiden Kristallgitter inkompatibel sind. Wenn das erste Partikel als Impfkristall fungiert, dann erschwert die Inkompatibilität der Gitter gewöhnlich die Bildung einer stabilen Kern/Hülle-Struktur aus dem zweiten Material, daher ist die Bildung einer zweiphasigen anorganischen Janus-Struktur energetisch begünstigt.^[98,100,101] Die zu homogener Keimbildung führenden Reaktionsbedingungen können durch Absenken der Temperatur vermieden werden, da die homogene Keimbildung bei genügend hoher Temperatur dominierend würde.^[102]

Auf die gleiche Weise können auch andere streng zweiphasige anorganische Janus-Strukturen aus zwei unterschiedlichen Materialien erzeugt werden.^[101] So wurden hantelförmige Janus-Partikel (Typ J-2) aus FePt/Ag und Au/Ag hergestellt.^[101] FePt- und Au-Nanopartikel wurden als Impfpartikel verwendet und dazu in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z.B. Dichlorbenzol, Dichlormethan, Hexan oder Diocylether) dispergiert, bevor sie in eine wässrige Lösung von Silbernitrat gegeben wurden. Die Ag-Kationen wurden schnell und im Wesentlichen auf der Impfpartikeloberfläche reduziert (Abbildung 12). Es ist bemerkenswert, dass zwar verschiedene Methode zur Herstellung anorganischer Janus-Strukturen existieren (nichtepitaxiale Abscheidung, Reaktionen an flüssig/flüssig-Grenzflächen, homogene und heterogene Keimbildung),^[96,97] außer den hantelförmigen Janus-Partikeln (Typ J-2) aber keine Beispiele für die erfolgreiche Erzeugung streng zweiphasiger anorganischer Janus-Strukturen beschrieben wurden.

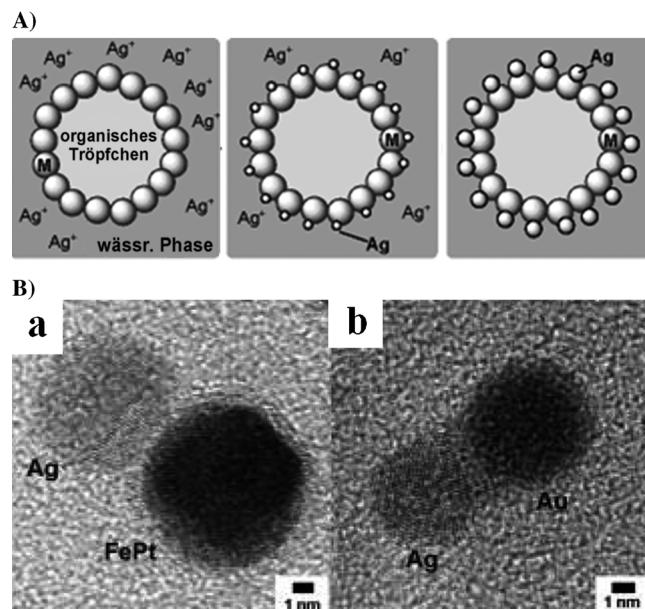


Abbildung 12. A) Keimbildung und Wachstum von Ag-Kolloiden auf dem Partikel M auf der Oberfläche eines Ölropfchens, M = FePt- oder Au-Nanopartikel. B) TEM-Aufnahmen von a) FePt/Ag und b) Au/Ag. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [101].

Ein interessantes, neu entwickeltes Verfahren zur Herstellung streng zweiphasiger anorganischer Janus-Strukturen (magnetische SiO₂/Fe₂O₃-Janus-Nanopartikel, Typ J-1) ist die Flammensynthese (Abbildung 13).^[103] Das einstufige Herstellungsverfahren wird durch die Entzündung eines Gemisches aus der Eisen- und Siliciumvorstufe in Methanol, das nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Brennstoff fungiert, eingeleitet. Während der Verbrennung erfolgt eine Phasentrennung zwischen Eisenoxid und Siliciumdioxid, wodurch sich Janus-Nanopartikel bilden, während sich die beiden Stoffe noch in der flüssigen Phase befinden. Diese Janus-Partikel weisen eine eindeutig definierte Morphologie, aber eine breite Größenverteilung auf.

2.3. Hybride weiche/harte Janus-Strukturen

Weiche/harte Janus-Strukturen vereinen die Eigenschaften von weichen (d.h. polymeren) und harten (d.h. anorganischen) Bestandteilen. Sie können in funktionellen Beschichtungen oder Folien und in biomedizinischen Anwendungen genutzt werden, aber auch als Bausteine für neue Funktionseinheiten und Materialien dienen.

Mehrere streng zweiphasige hybride polymere/anorganische Janus-Strukturen konnten durch gesteuerte Oberflächenkeimbildung von Latexpartikeln auf anorganischen Nanopartikeln erzeugt werden. Diese Methode leitet sich von der Emulsionspolymerisation mit anorganischen Partikeln als Impfkristallen ab. Da anorganische Impfkristalle nicht verformbar und nicht durch Monomere quellbar sind, ist nur eine Oberflächenwechselwirkung mit organischen Monomeren möglich (d.h. Oberflächenkeimbildung von Latexpartikeln).^[2,104] Um günstige Wechselwirkungen zu fördern, muss

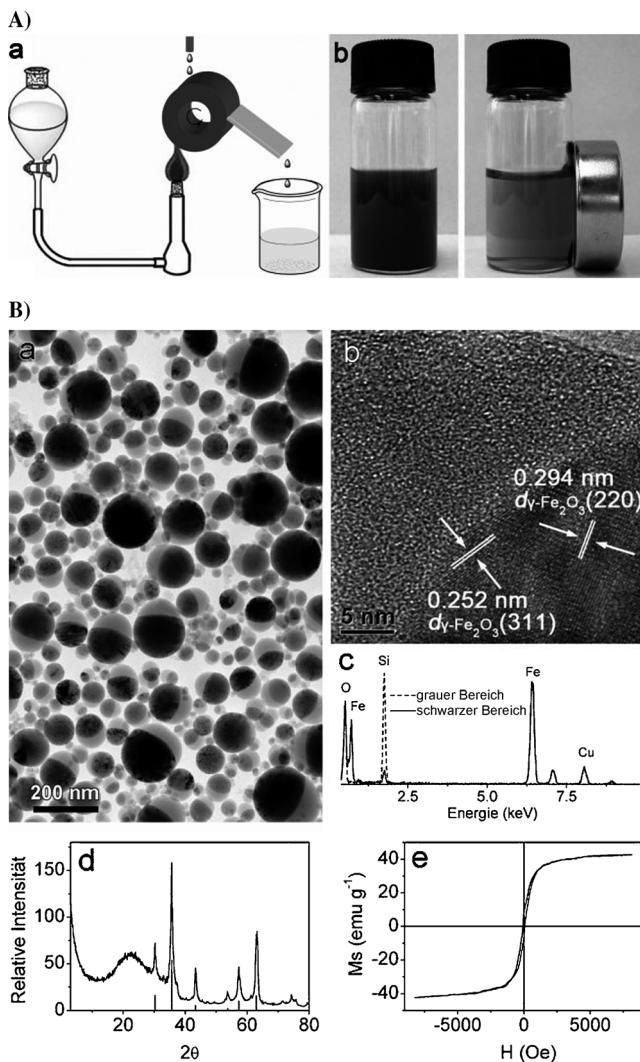


Abbildung 13. A-a) Apparatur zur Herstellung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Janus-Partikeln. A-b) Aufnahmen einer wässrigen Dispersion von Janus-Partikeln, bevor die Dispersion einem Permanentmagneten ausgesetzt wurde (links) und 4 h nach der Einwirkung eines Permanentmagneten (0.2 T) (rechts). B-a) TEM-Aufnahme, B-b) HREM-Aufnahme, B-c) EDS, B-d) Pulver-Röntgenbeugung und B-e) M_s -H-Kennlinie. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [103].

die Impfkristalloberfläche zur Einbettung von anorganischen Partikeln durch Polymerbeschichtung im Emulsionspolymerisationsverfahren mit molekularen Agentien modifiziert werden.^[2] Wenn die Oberfläche des anorganischen Impfpartikels nur leicht modifiziert wird, können organische Monomere oder oligomere Radikalspezies durch die anorganische Oberfläche abgefangen werden, aber die Latexpartikel würden selbstständig wachsen. Beispielsweise wurden streng zweiphasige hybride polymere/anorganische Janus-Strukturen (Typ J-2) aus Siliciumdioxid- und Polystyrolpartikeln durch hydrophobe Modifizierung der Siliciumdioxidpartikel mit einer polymerisierbaren Einheit und anschließende Impfpolymerisation von Styrolmonomer erhalten (Abbildung 14).^[104]

Auf ähnliche Weise wurden zweiphasige polymere/anorganische PS/SiO₂-Janus-Partikel (Typ J-1) erhalten, in denen

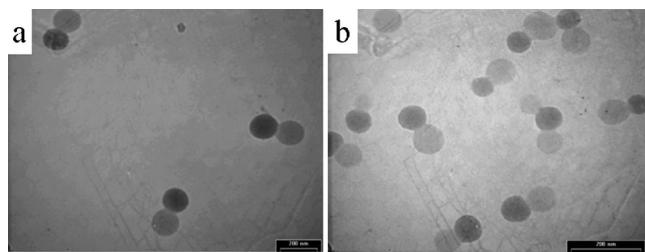


Abbildung 14. TEM-Aufnahmen von hantelförmigen SiO₂/PS-Janus-Partikeln (Typ J-2), erhalten durch Keimbildung von Latexpartikeln auf der Oberfläche von SiO₂-Partikeln (hellgrau: PS-Partikel; dunkelgrau: SiO₂-Partikel). Die Polymerisationszeit des Styrols betrug a) 60 min und b) 120 min. Längenskalierung: 200 nm. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [104].

Siliciumdioxid nach hydrolytischer Kondensation die eine Halbkugel bildete und PS nach der Styrolpolymerisation die andere.^[105] Die Janus-Mikrokugeln zeigten aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Halbkugeln Amphiphilie.^[105] Kürzlich wurden Magnetit-PS/SiO₂-Janus-Nanopartikel (Typ J-2) durch Miniemulgieren von Styrol in Gegenwart von Magnetit und TEOS mit Natrium-dodecylsulfat (SDS) als Tensid synthetisiert. Die Magnetit-PS-Komposite bildeten die eine Halbkugel, die Siliciumdioxid-Nanopartikel die andere.^[106] Die Polymerisation wurde durch Ultraschallbehandlung ausgelöst, wobei die Phasentrennung zwischen TEOS und PS erfolgte. Nach Zugabe von Ammoniak während der Ultraschallbehandlung wurden magnetische PS/SiO₂-Janus-Partikel erhalten (Abbildung 15). Auch magnetische polymere/anorganische Janus-

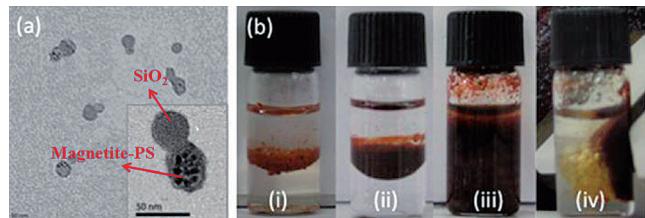


Abbildung 15. a) TEM-Aufnahme von Magnetit-PS/SiO₂-Janus-Partikeln. Längenskalierung: 50 nm (Einschub: 50 nm). b) Aufnahmen unterschiedlicher Arten von Systemen aus Toluol/Wasser und Janus-Partikeln: i) Grenzflächenverhalten bei geringem Gehalt an Magnetit-Janus-Partikeln; ii) Grenzflächenverhalten bei hohem Gehalt an Magnetit-Janus-Partikeln im Zweiphasensystem Wasser/Toluol; iii) Öl/Wasser-Emulsion von (ii) mit unsymmetrischen Magnetit-Janus-Partikeln und iv) magnetische Janus-Partikel von (iii) unter Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [106].

Partikel wurden in der Literatur beschrieben.^[107] Hierzu wurden Ferrofluid-Öl-Nanotropfen mit Styrolmonomer gequollen, und die Polymerisation bewirkte die Phasentrennung von Magnetit und PS.

Ein interessantes Verfahren zur einfachen Herstellung von Polymerpartikeln durch selbstorganisierte Abscheidung (SORP) wurde kürzlich entwickelt.^[108] Bei diesem Verfahren verdampft ein gutes Lösungsmittel aus der Polymerlösung, die auch ein schlechtes Lösungsmittel für das Polymer ent-

hält. Nach dem vollständigen Verdampfen des guten Lösungsmittels werden die Polymere als kugelförmige Partikel abgeschieden. Eine breite Vielfalt von Polymerpartikeln konnte auf diese Weise hergestellt werden, wie konjugierte Polymere, technische Kunststoffe und biologisch abbaubare Polymere.^[109] Die Größe der Partikel kann über die Herstellungsbedingungen, z.B. über die Lösungskonzentration oder das Mischungsverhältnis von gutem und schlechtem Lösungsmittel, vom Nanometer- bis zum Mikrometerbereich gesteuert werden. Die Methode wurde genutzt, um perfekt zweiphasige hybride polymere/anorganische Janus-Partikel (Typ J-1) aus PI in der einen Halbkugel und PS/ γ -Fe₂O₃ in der anderen Halbkugel zu erzeugen.^[110] Nach dem Verdampfen von Tetrahydrofuran (THF) aus einer Lösung, die PS-*b*-PAA-stabilisierte γ -Fe₂O₃-Nanopartikel, PS, PI und Wasser enthielt, wurde eine wässrige Dispersion der Janus-Mikropartikel erhalten, wobei die γ -Fe₂O₃-Nanopartikel selektiv in der PS-Phase abgeschieden waren (Abbildung 16).^[110]

3. Eigenschaften und Anwendungen streng zweiphasiger Janus-Strukturen

Ihre besondere Form, Zusammensetzung und Funktionalität verleiht Janus-Nanostrukturen interessante und einzigartige Eigenschaften. In den letzten Jahren wurden insbesondere die Amphiphilie sowie die optischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften streng zweiphasiger Janus-Strukturen und die damit verbundenen Anwendungen erforscht.

3.1. Janus-Strukturen als Tenside

Janus-Strukturen können als Substanzen zur Stabilisierung von Emulsionen genutzt werden. de Gennes postulierte, dass Janus-Partikel an flüssig/flüssig- oder flüssig/Luft-Grenzflächen unter Bildung einer Monoschicht adsorbieren würden.^[111] Homogene Partikel mit geeigneter Oberflächenchemie können ebenfalls an Grenzflächen adsorbieren, bei sehr kleinen Partikeln (< 10 nm) wird jedoch die Adsorptionsenergie an einer flüssig/flüssig-Grenzfläche vergleichbar mit der thermischen Energie, sodass eine leichte Ablösung von der Grenzfläche erfolgt.^[111,112] Janus-Strukturen können Emulsionen weitaus besser stabilisieren, da sie viel stärker an flüssig/flüssig-Grenzflächen adsorbieren. Theoretische Studien zeigen, dass Janus-Strukturen mit geeigneter Oberflächenchemie eine bis zu dreifach höhere Adsorptionsenergie als homogene Strukturen erreichen können.^[112] Der Einfluss der Zusammensetzung von Janus-Partikeln auf ihre hydrophilen bzw. lipophilen Eigenschaften wurde ebenfalls untersucht.^[113]

Im Vergleich zu herkömmlichen Stabilisatoren übersteigt die von einem Janus-Partikel stabilisierte Oberflächengröße den Partikelquerschnitt um das Mehrfache, was auf eine hervorragende Eignung von Janus-Partikeln in der Emulsionspolymerisation schließen lässt.^[114] Streng zweiphasige polymere PS/PMMA-Janus-Partikel wurden in industriellen Emulsionspolymerisationen eingesetzt.^[114] Die Emulsions-

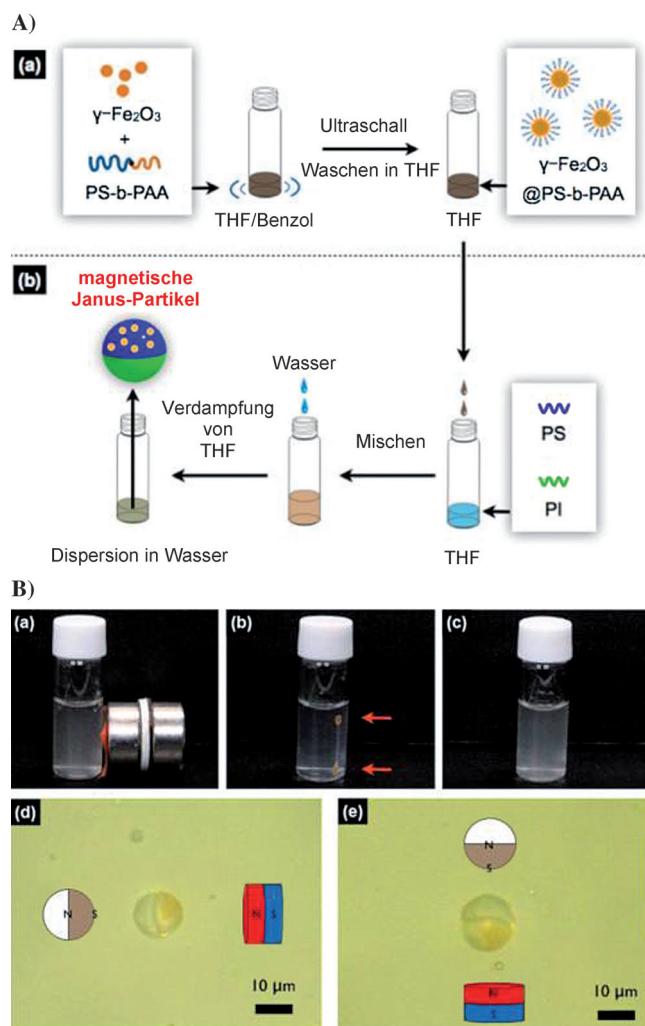


Abbildung 16. A) Schematische Darstellung a) der Stabilisierung von γ -Fe₂O₃-Nanopartikeln mit PS-*b*-PAA und b) der Herstellung magnetischer Janus-Partikel. B) Bilder einer wässrigen Dispersion magnetischer Janus-Partikel: a) vor dem Aufsammeln mit einem Neodym-Magnet, b) nach dem Aufsammeln mit einem Neodym-Magnet, c) re-dispergierte Dispersion. d, e) Optische Mikroaufnahmen der Ausrichtung eines magnetischen Janus-Partikels entlang dem Magnetfeld. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [110].

polymerisation kann in diesem Fall ohne Tenside durchgeführt werden.^[115] Die gebildeten Latex-Dispersionen weisen eine gut kontrollierte Partikelgröße mit äußerst geringer Polydispersität auf (Abbildung 17), wodurch sie für die Grundlagenforschung und zukünftige industrielle Anwendungen geeignet erscheinen.^[114] Die Partikelgröße nimmt mit steigender Menge an stabilisierenden Janus-Partikeln ab. Eine umfassende Untersuchung der Oberflächenbedeckung von Latexpartikeln zeigte eine unzusammenhängende Bedeckung durch Janus-Partikel.^[115]

Darüber hinaus sind die amphiphilen Eigenschaften streng zweiphasiger Janus-Strukturen vielversprechend für ihre Verwendung in größenabhängigen semipermeablen Membranen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Derartige Membranen können als Schwimmkörper von in Wasser schwimmenden Mikromaschinen, superhydrophobe

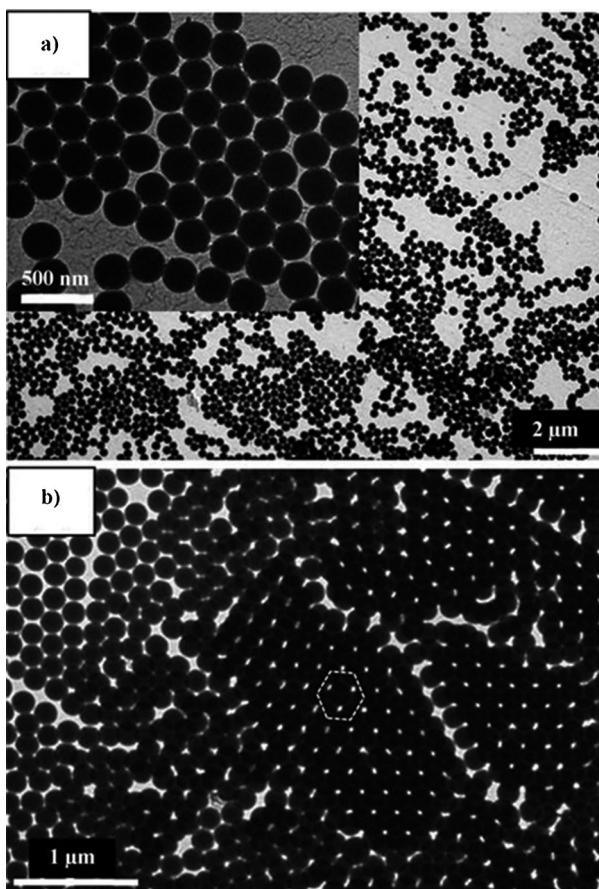


Abbildung 17. TEM-Aufnahmen von PS-Latexpartikeln mit einem Stabilisatorgehalt von a) 0,5 Gew.-% und b) 4 Gew.-%. In (b) ist eine Doppelschicht von Partikeln zu sehen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [114].

Beschichtungen usw. genutzt werden.^[116] Janus-Partikel mit einer superhydrophoben und einer hydrophilen Halbkugel können als hochflexible superhydrophobe Barriere wirken (Abbildung 18).^[116] Janus-Partikel können auch zur Bildung von magnetisch steuerbaren Flüssigkeitsskugeln verwendet werden.^[117]

3.2. Optische Eigenschaften

Janus-Strukturen können aufgrund der unmittelbaren Nähe von zwei verschiedenen Materialien über einzigartige optische Eigenschaften verfügen.^[118] Eine potentielle Anwendung, die auf den optischen Eigenschaften von Janus-Strukturen basiert, ist ihre Nutzung als rheologische Sonde zur Untersuchung lokaler rheologischer Eigenschaften der Umgebung. Bei zweiphasigen Metall/Metallocid-Janus-Partikeln hängen die optischen Eigenschaften von der Oberflächenplasmonenresonanz der Metallnanopartikel ab, die Strahlung im sichtbaren Bereich absorbieren. Janus-Partikel dieses Typs, die optisch aktive Spezies enthalten, sind für Anwendungen als Sensoren geeignet. Beispielsweise zeigen zweiphasige Au/Fe₃O₄-Janus-Partikel (Typ J-2) bei der UV/

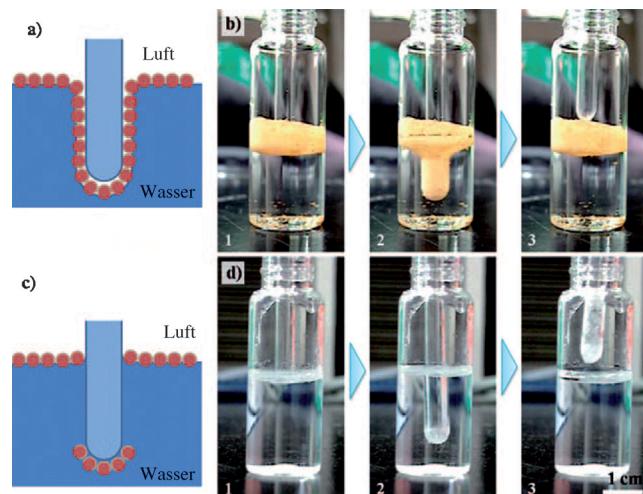


Abbildung 18. a) Verhalten einer monomolekularen Schicht aus Janus-Mikrokugeln beim Eintauchen eines hydrophilen Stäbchens. Die monomolekulare Schicht kann als flexible Barriere an der Luft/Wasser-Grenzfläche wirken. b) Sequenzielle Aufnahmen einer Luft/Wasser-Grenzfläche, die mit einer monomolekularen Schicht aus Janus-Mikrokugeln mit poröser Oberfläche geschützt ist. c) Beim Eintauchen eines anderen, nicht hydrophilen Stäbchens bildet sich keine monomolekulare Schicht aus Janus-Mikrokugeln. d) Die Aufnahmen zeigen, dass keine Schutzschicht aus Janus-Mikrokugeln gebildet wird. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [117].

Vis-Absorption eine Rotverschiebung von etwa 18 nm im Vergleich zu reinen Au-Nanopartikeln.^[99,98]

3.3. Magnetische Eigenschaften

Janus-Partikel, die aus magnetischen Komponenten bestehen, können als Sonden für die magnetische Bildgebung, als magnetisch rezyklierbare Katalysatoren, für den Wirkstofftransport und für Immunassays verwendet werden.^[26] Superparamagnetische Janus-Partikel können eine exzentrische Drehbewegung in einem äußeren Magnetfeld vollführen.^[119–122] So wurden vor kurzem komplexe magnetische Janus-Partikel aus γ-Fe₂O₃ und SiO₂ beschrieben, die für ferngesteuerte Operationen geeignet sind.^[123]

Wie in Abschnitt 1 erwähnt, können streng zweiphasige Janus-Partikel, die aus fluoreszierenden CdS-Quantenpunkten und magnetischem Fe₃O₄ zusammengesetzt sind, für magnetgesteuerte Fluoreszenzschalter und flexible Kugel-Displays genutzt werden.^[10] Janus-Partikel wurden in die hochgeordneten Vertiefungen einer Platinplatte eingebettet (Abbildung 19). Über das äußere Magnetfeld kann zwischen einem Aus-Zustand mit nach oben ausgerichteten Halbkugeln aus Fe₃O₄-Nanopartikeln und einem An-Zustand mit nach oben ausgerichteten CdS-Quantenpunkten geschaltet werden (Abbildung 19a). Sind die Fe₃O₄-Halbkugeln nach oben gerichtet, zeigt das Display Platinplatte bei Tageslicht eine rotbraune Färbung (Abbildung 19b) und bei UV-Licht eine schwarze Färbung. Sind die CdS-Halbkugeln nach oben gerichtet, zeigt das Display bei Tageslicht eine weiße Färbung (Abbildung 19c) und bei UV-Licht eine hellblaue Färbung (Abbildung 19d). Die magnetisch gesteuerte Drehung der Janus-

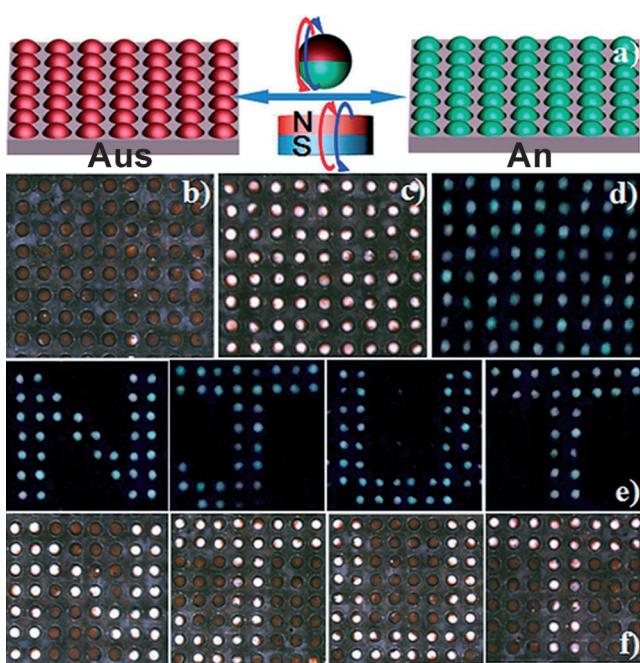


Abbildung 19. a) Prinzip eines Fluoreszenzschalters auf Basis von Janus-Partikeln, der über die Richtung eines äußeren Magnetfeldes gesteuert wird. b–f) Optische Aufnahmen eines magnetisch gesteuerten Kugel-Displays, hergestellt aus Janus-Partikeln: b, c, f) bei Tageslicht; d, e) bei UV-Bestrahlung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [10].

Partikeln ermöglicht das freie Schreiben mit einer magnetischen Spitze auf dem flachen Display.

3.4. Katalyse

Katalytische zweiphasige Janus-Strukturen können zum Abbau organischer Verunreinigungen, für die Synthese organischer Verbindungen, in Brennstoffzellen, beim antibakteriellen Schutz usw.^[124, 125] verwendet werden. Wie in Abschnitt 1 erwähnt, bewirkten z. B. zweiphasige TiO₂/Au-Janus-Nanopartikel bei der Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit Natriumborhydrid 99% Umsatz innerhalb von 6 min.^[11] Es wurde gefunden, dass Janus-Nanostrukturen die Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit katalysieren wie blanke kugelförmige Au-Nanopartikel im ersten Anwendungszyklus. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass der freiliegende Goldkern auf der einen Seite der Janus-Katalysatoren den direkten Zugang zu 4-Nitrophenol ermöglicht. Außerdem können Janus-Katalysatoren über fünf Zyklen ohne signifikanten Aktivitätsrückgang wiederverwendet werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Seitdem de Gennes 1991 den Begriff „Janus-Körner“ (Janus grains) prägte, hat sich die Forschung auf diesem Gebiet rasant entwickelt. Trotz dieser Vielzahl von Studien über Janus-Strukturen unterschiedlicher Größe, Form, Zusammensetzung und Eigenschaften wurden jedoch nur

wenige streng zweiphasige Janus-Strukturen realisiert. Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt daher auf den neuesten Entwicklungen bei Synthesestrategien, Eigenschaften und Anwendungen streng zweiphasiger Janus-Strukturen. Drei Arten von streng zweiphasigen Janus-Strukturen wurden erörtert: weiche (d. h. polymere) Janus-Strukturen, harte (d. h. anorganische) Janus-Strukturen und hybride weiche/harte (d. h. polymere/anorganische) Janus-Strukturen. Diese können mit verschiedenen Verfahren wie Phasentrennung, Mikrofluidik, Oberflächenkeimbildung usw. erzeugt werden. Insbesondere das Verfahren der Phasentrennung bietet mehrere Vorteile, da es einfach ist und einen breiten Partikelgrößenbereich (nm bis µm) zugänglich macht. Phasentrennung wird hauptsächlich zur Herstellung von polymeren und polymeren/anorganischen Janus-Strukturen genutzt. Ein Nachteil ist, dass es aufgrund der Verwendung verdünnter Lösungen und der breiten Partikelgrößenverteilung nicht in größerem Maßstab eingesetzt werden kann. Mikrofluidische Verfahren sind hingegen sehr gut für die Herstellung großer Mengen polymerer und polymerer/anorganischer Janus-Strukturen geeignet. Aufgrund der relativ großen Kanäle von Mikrofluidiksystemen werden normalerweise recht große Janus-Partikel gebildet, und die Erzeugung von Nanokolloiden (10–100 nm) ist schwierig. Zudem ist die Auswahl an verfügbaren Materialien begrenzt.

Der Aufbau aus unterschiedlichen Komponenten verleiht Janus-Partikeln faszinierende Eigenschaften, wie z. B. amphiphile, optische, magnetische und katalytische Eigenschaften, sowie die Fähigkeit zur Selbstorganisation, was sie für Anwendungen als Oberflächenmodifikatoren, Grenzflächenstabilisatoren, wasserabweisende Beschichtungen, optische Sensoren, schaltbare Displays, Nanomotoren und Wirkstofftransportsysteme geeignet macht.

Zukünftige Arbeiten zum rationalen Design und zur Synthese streng zweiphasiger Janus-Strukturen sowie daran anschließende Studien ihrer faszinierenden Eigenschaften und Anwendungen werden voraussichtlich folgende Ausrichtungen beinhalten: 1) Die derzeitigen Synthesestrategien für Janus-Strukturen sind nicht ausreichend, insbesondere für großskalige Synthesen. Es sollten weitere Anstrengungen zur Entwicklung einfacher, universeller und zuverlässiger Verfahren für die Erzeugung streng zweiphasiger Janus-Strukturen von hoher Qualität in großem Maßstab unternommen werden. 2) Da die zwei Komponenten in hybriden weichen/harten (d. h. polymeren/anorganischen) Janus-Strukturen eine vollkommen unterschiedliche Chemie haben, ermöglichen sie die Kombination völlig verschiedener Eigenschaften weicher und harter Bestandteile. Mögliche Anwendungen solcher hybrider Janus-Strukturen, die erforscht werden sollten, sind der Einsatz als funktionelle Beschichtungen oder Folien und in der Biomedizin. 3) Die meisten bisher beschriebenen Janus-Partikel sind als Prototypen anzusehen, die das Ergebnis der Entwicklung neuer Syntheseverfahren waren. Eine Aufgabe für die Zukunft ist es, eine größere Vielfalt von Janus-Strukturen für reale Anwendungen herzustellen. Faszinierende Kombinationen von superparamagnetischen, fluoreszierenden, biokompatiblen, photokatalytischen, mechanischen, elektrischen und stimuliresponsiven Eigenschaften stehen hierfür in Aussicht. 4) Obwohl in den

bisherigen Arbeiten eine Vielzahl von potenziellen Anwendungen genannt wurde, blieb es zumeist nur bei Konzeptstudien. Damit gibt es genügend Raum für die Erforschung des Zusammenhangs von Struktur, Eigenschaften und Anwendungen von Janus-Strukturen.

Die Autoren danken dem Air Force Office of Scientific Research (FA9550-13-1-0101 und MURI FA9550-14-1-0037) für die finanzielle Unterstützung. Teile des Vortitels wurden aus Lit. [8a] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen.

Eingegangen am 26. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 1. April 2014

Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz

- [1] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645–648.
- [2] A. Perro, S. Reculosa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745–3760.
- [3] S. Pradhan, L. Xu, S. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2385–2392.
- [4] H.-R. Jiang, N. Yoshinaga, M. Sano, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 268302.
- [5] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Langmuir* **2008**, *24*, 621–625.
- [6] D. Nagao, K. Goto, H. Ishii, M. Konno, *Langmuir* **2011**, *27*, 13302–13307.
- [7] Y. K. Takahara, S. Ikeda, S. Ishino, K. Tachi, K. Ikeue, T. Sakata, T. Hasegawa, H. Mori, M. Matsumura, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6271–6275.
- [8] a) A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663–668;
b) A. Walther, A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194–5261.
- [9] E. Duguet, A. Desert, A. Perro, S. Ravaine, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 941–960.
- [10] S.-N. Yin, C.-F. Wang, Z.-Y. Yu, J. Wang, S.-S. Liu, S. Chen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2915–2919.
- [11] Z. W. Seh, S. Liu, S.-Y. Zhang, M. S. Bharathi, H. Ramanarayanan, M. Low, K. W. Shah, Y.-W. Zhang, M.-Y. Han, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10322–10325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10140–10143.
- [12] H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo, D. Y. Kim, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 274–277.
- [13] Z. Li, D. Lee, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7876–7879.
- [14] R. Erhardt, M. Zhang, A. Böker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3260–3267.
- [15] I. K. Voets, R. Fokkink, T. Hellweg, S. M. King, P. d. Waard, A. d. Keizer, M. A. C. Stuart, *Soft Matter* **2009**, *5*, 999–1005.
- [16] T. Chen, M. Yang, X. Wang, L. H. Tan, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11858–11859.
- [17] L. H. Tan, S. Xing, T. Chen, G. Chen, X. Huang, H. Zhang, H. Chen, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3469–3474.
- [18] D. Dendukuri, P. S. Doyle, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4071–4086.
- [19] R. F. Shepherd, J. C. Conrad, S. K. Rhodes, D. R. Link, M. Marquez, D. A. Weitz, J. A. Lewis, *Langmuir* **2006**, *22*, 8618–8622.
- [20] S. Torza, S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 67–83.
- [21] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759–763.
- [22] K.-H. Roh, M. Yoshida, J. Lahann, *Langmuir* **2007**, *23*, 5683–5688.
- [23] S. Hwang, K.-H. Roh, D. W. Lim, G. Wang, C. Uher, J. Lahann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11894–11899.
- [24] F. Wurm, H. M. König, S. Hilf, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5876–5877.
- [25] X. Li, H. Yang, L. Xu, X. Fu, H. Guo, X. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 297–302.
- [26] J. Hu, S. Zhou, Y. Sun, X. Fang, L. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4356–4378.
- [27] S. Xing, Y. Feng, Y. Y. Tay, T. Chen, J. Xu, M. Pan, J. He, H. H. Hng, Q. Yan, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9537–9539.
- [28] T. Chen, G. Chen, S. Xing, T. Wu, H. Chen, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3826–3828.
- [29] Y. Feng, J. He, H. Wang, Y. Y. Tay, H. Sun, L. Zhu, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2004–2007.
- [30] S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. S. Schweizer, S. Granick, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1060–1071.
- [31] M. Lattuada, T. A. Hatton, *Nano Today* **2011**, *6*, 286–308.
- [32] G. Loget, A. Kuhn, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15457–15474.
- [33] J. Du, R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2402–2416.
- [34] D. Rodríguez-Fernández, L. M. Liz-Marzán, *Part. Part. Syst. Charact.* **2013**, *30*, 46–60.
- [35] F. Wurm, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8564–8574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8412–8421.
- [36] H. Wang, L. Chen, Y. Feng, H. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1636–1646.
- [37] J. Yoon, K. J. Lee, J. Lahann, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8502–8510.
- [38] Y. Chen, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2619–2631.
- [39] S. Seiffert, M. B. Romanowsky, D. A. Weitz, *Langmuir* **2010**, *26*, 14842–14847.
- [40] C.-H. Chen, R. K. Shah, A. R. Abate, D. A. Weitz, *Langmuir* **2009**, *25*, 4320–4323.
- [41] D. Dendukuri, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Langmuir* **2007**, *23*, 4669–4674.
- [42] T. Nisisako, T. Torii, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1489–1493.
- [43] H. R. Sheu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A* **1990**, *28*, 629–651.
- [44] W. Wang, E. Metwalli, J. Perlich, K. Troll, C. M. Papadakis, R. Cubitt, P. Müller-Buschbaum, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 114–119.
- [45] K. Chen, Y. Zhu, Y. Zhang, L. Li, Y. Lu, X. Guo, *Macromolecules* **2011**, *44*, 632–639.
- [46] M. Hoffmann, Y. Lu, M. Schrinner, M. Ballauff, L. Harnau, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14843–14850.
- [47] J.-W. Kim, R. J. Larsen, D. A. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14374–14377.
- [48] V. Sfika, C. Tsitsilianis, A. Kiriy, G. Gorodyska, M. Stamm, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9551–9560.
- [49] I. K. Voets, A. de Keizer, P. de Waard, P. M. Frederik, P. H. H. Bomans, H. Schmalz, A. Walther, S. M. King, F. A. M. Leermakers, M. A. C. Stuart, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6825–6828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6673–6676.
- [50] H. J. Hektor, K. Scholtmeijer, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 434–439.
- [51] J. H. Youk, M.-K. Park, J. Locklin, R. Advincula, J. Yang, J. Mays, *Langmuir* **2002**, *18*, 2455–2458.
- [52] Y.-C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1049–1063.
- [53] Y. Duda, F. Vázquez, *Langmuir* **2005**, *21*, 1096–1102.
- [54] E. B. Mock, C. F. Zukoski, *Langmuir* **2010**, *26*, 13747–13750.
- [55] E. B. Mock, H. De Bruyn, B. S. Hawkett, R. G. Gilbert, C. F. Zukoski, *Langmuir* **2006**, *22*, 4037–4043.
- [56] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Guntner, U. Scherf, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 408–412.
- [57] T. Tanaka, R. Nakatsuru, Y. Kagari, N. Saito, M. Okubo, *Langmuir* **2008**, *24*, 12267–12271.

- [58] N. Virgilio, B. D. Favis, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5850–5856.
- [59] T. Higuchi, A. Tajima, H. Yabu, M. Shimomura, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1302–1305.
- [60] A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1167–1178.
- [61] T. Kietzke, D. Neher, M. Kumke, O. Ghazy, U. Ziener, K. Landfester, *Small* **2007**, *3*, 1041–1048.
- [62] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.
- [63] M. Almgren, W. Brown, S. Hvilstedt, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 2–15.
- [64] H. A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217–1229.
- [65] B. Chu, G. Wu, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 55–67.
- [66] B. Chu, T. Liu, C. Wu, Z. Zhou, V. M. Nace, *Macromol. Symp.* **1997**, *118*, 221–227.
- [67] A. Walther, X. André, M. Drechsler, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6187–6198.
- [68] R. Erhardt, A. Böker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1069–1075.
- [69] H. Xu, R. Erhardt, V. Abetz, A. H. E. Müller, W. A. Goedel, *Langmuir* **2001**, *17*, 6787–6793.
- [70] A. Walther, A. Göldel, A. H. E. Müller, *Polymer* **2008**, *49*, 3217–3227.
- [71] Y. F. Liu, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7894–7898.
- [72] A. Walther, M. Drechsler, S. Rosenfeldt, L. Harnau, M. Ballauff, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4720–4728.
- [73] A. Walther, M. Drechsler, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2009**, *5*, 385–390.
- [74] A. Wolf, A. Walther, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9221–9229.
- [75] R. Ma, B. Wang, Y. Xu, Y. An, W. Zhang, G. Li, L. Shi, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1062–1069.
- [76] J. Du, S. P. Armes, *Soft Matter* **2010**, *6*, 4851–4857.
- [77] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1152–1156.
- [78] Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9408–9412.
- [79] D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 365–369.
- [80] A. B. D. Brown, C. G. Smith, A. R. Rennie, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 951–960.
- [81] J. C. Love, D. B. Wolfe, H. O. Jacobs, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2001**, *17*, 6005–6012.
- [82] J. Lahann, *Small* **2011**, *7*, 1149–1156.
- [83] X. Lu, C. Wang, Y. Wei, *Small* **2009**, *5*, 2349–2370.
- [84] S. Bhaskar, K. M. Pollock, M. Yoshida, J. Lahann, *Small* **2010**, *6*, 404–411.
- [85] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6796–6797.
- [86] A. Kazemi, J. Lahann, *Small* **2008**, *4*, 1756–1762.
- [87] D. W. Lim, S. Hwang, O. Uzun, F. Stellacci, J. Lahann, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 176–182.
- [88] M. Yoshida, K.-H. Roh, S. Mandal, S. Bhaskar, D. Lim, H. Nandivada, X. Deng, J. Lahann, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4920–4925.
- [89] J. P. Rolland, B. W. Maynor, L. E. Euliss, A. E. Exner, G. M. Denison, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10096–10100.
- [90] T. J. Merkel, K. P. Herlihy, J. Nunes, R. M. Orgel, J. P. Rolland, J. M. DeSimone, *Langmuir* **2010**, *26*, 13086–13096.
- [91] S. Badaire, C. Cottin-Bizonne, J. W. Woody, A. Yang, A. D. Stroock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 40–41.
- [92] G. Acharya, C. S. Shin, M. McDermott, H. Mishra, H. Park, I. C. Kwon, K. Park, *J. Controlled Release* **2010**, *141*, 314–319.
- [93] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5770–5805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670–5703.
- [94] K. J. Lee, S. Hwang, J. Yoon, S. Bhaskar, T.-H. Park, J. Lahann, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 431–437.
- [95] M. Pan, L. Yang, B. Guan, M. Lu, G. Zhong, L. Zhu, *Soft Matter* **2011**, *7*, 11187–11193.
- [96] M. Casavola, R. Buonsanti, G. Caputo, P. D. Cozzoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 837–854.
- [97] L. Carbone, P. D. Cozzoli, *Nano Today* **2010**, *5*, 449–493.
- [98] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379–382.
- [99] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [100] H. Gu, R. Zheng, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5664–5665.
- [101] H. Gu, Z. Yang, J. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 34–35.
- [102] J.-s. Choi, Y.-w. Jun, S.-I. Yeon, H. C. Kim, J.-S. Shin, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15982–15983.
- [103] N. Zhao, M. Gao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 184–187.
- [104] S. Reculusa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3338–3344.
- [105] J. Zhang, M. Wu, Q. Wu, J. Yang, N. Liu, Z. Jin, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 206–207.
- [106] B. M. Teo, S. K. Suh, T. A. Hatton, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Langmuir* **2011**, *27*, 30–33.
- [107] M. M. Rahman, F. Montagne, H. Fessi, A. Elaissari, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1483–1490.
- [108] H. Yabu, T. Higuchi, K. Ijiro, M. Shimomura, *Chaos* **2005**, *15*, 047505–047507.
- [109] H. Yabu, *Polym. J.* **2013**, *45*, 261–268.
- [110] H. Yabu, M. Kanahara, M. Shimomura, T. Arita, K. Harano, E. Nakamura, T. Higuchi, H. Jinnai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3262–3266.
- [111] B. P. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6298–6299.
- [112] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, *17*, 4708–4710.
- [113] S. Jiang, S. Granick, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 161102–161104.
- [114] A. Walther, M. Hoffmann, A. H. E. Müller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 723–726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 711–714.
- [115] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21–41.
- [116] S. K. Das, S. S. Mandal, A. J. Bhattacharyya, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1391–1399.
- [117] S.-H. Kim, S. Y. Lee, S.-M. Yang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2589–2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2535–2538.
- [118] E. Shavit, O. Schubert, M. Alves-Santos, G. Goldoni, R. Di Felice, F. Vallée, N. Del Fatti, U. Banin, C. Sönichsen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4712–4719.
- [119] K. P. Yuet, D. K. Hwang, R. Haghgoorie, P. S. Doyle, *Langmuir* **2010**, *26*, 4281–4287.
- [120] C.-H. Chen, A. R. Abate, D. Lee, E. M. Terentjev, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3201–3204.
- [121] S. K. Smoukov, S. Gangwal, M. Marquez, O. D. Velev, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1285–1292.
- [122] B. Ren, A. Ruditskiy, J. H. Song, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2012**, *28*, 1149–1156.
- [123] S.-H. Kim, J. Y. Sim, J.-M. Lim, S.-M. Yang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3874–3878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3786–3790.
- [124] N. Chaturvedi, Y. Hong, A. Sen, D. Velegol, *Langmuir* **2010**, *26*, 6308–6313.
- [125] G. Volpe, I. Buttini, D. Vogt, H.-J. Kummerer, C. Bechinger, *Soft Matter* **2011**, *7*, 8810–8815.