

Helixförmige Packung von Nanopartikeln, eingeschlossen in zylindrische Domänen einer selbstorganisierten Blockcopolymerstruktur**

Sunita Sanwaria, Andriy Horechyy,* Daniel Wolf, Che-Yi Chu, Hsin-Lung Chen, Petr Formanek, Manfred Stamm, Rajiv Srivastava und Bhanu Nandan*

Abstract: Anhand theoretischer Modelle lässt sich vorhersagen, dass eine Vielzahl von durch Selbstorganisation gebildeten Strukturen dicht gepackter kugelförmiger Partikel entstehen kann, wenn diese in zylindrischen Räumen eingeschlossen werden. In der vorliegenden Arbeit demonstrieren wir zum ersten Mal, dass polymerbeschichtete Nanopartikel, die in den selbstorganisierten zylindrischen Domänen eines Blockcopolymer eingeschlossen sind, sich in einer helixförmig gepackten Morphologie anordnen. Es gelang uns, einzelne mit helixförmig angeordneten Nanopartikeln gefüllte Fasern zu isolieren. Dieses Ergebnis eröffnet einzigartige Möglichkeiten sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die anwendungsorientierte Forschung.

Die Selbstorganisation von Blockcopolymeren (BCP) ist bereits seit mehr als zwei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungen. Das Interesse an solchen Polymeren beruht in erster Linie auf deren Fähigkeit zur Selbstorganisation zu verschiedenartigen periodischen Nanostrukturen, die abhängig von der Zusammensetzung und den Blockverhältnissen der BCP ist.^[1] Die auf der Nanometerskala geordneten Morphologien, die von den Blockcopolymeren gebildet werden, und die chemische Charakteristik der Blöcke, aus denen die Copolymere bestehen, ermöglichen deren Verwendung als Template zur matrixunterstützten Organisation von Zusatzstoffen wie anorganischen Nanopartikeln (NP). Viele Studien, sowohl im theoretischen, als auch im experimentellen Bereich, wurden bereits mit dieser Ausrichtung

durchgeführt, wobei ein Schwerpunkt auf der gesteuerten Anordnung der Nanopartikel in der durch Mikrophasenseparation bestimmten Struktur der Blockcopolymere lag.^[2] Obwohl eine Vielzahl von Methoden zur Herstellung der NP/BCP-Kompositen und zur Steuerung der Nanopartikelpositionen innerhalb der BCP-Matrix in der Literatur bekannt und ausführlich beschrieben sind, wird im Großteil der Veröffentlichungen keinerlei Augenmerk auf die durch die Nanopartikel selbst gebildeten Strukturen gerichtet. Dabei wird in den meisten Fällen eine zufällige Anordnung der Partikel innerhalb der Wirtdomäne der selbstorganisierten BCP-Matrix festgestellt. In theoretischen Arbeiten zu NP/BCP-Systemen wurde jedoch vorausgesagt, dass kugelförmige Nanopartikel mit stärkerer Anziehung zum Minoritätsblock der BCP sich tatsächlich innerhalb der Wirtdomäne selbstorganisieren können und dabei eine Vielzahl ein-, zwei- oder dreidimensionaler geordneter Morphologien bilden.^[3] Eine der interessanten vorhergesagten Morphologien ist die helixförmige Packung von Nanopartikeln in zylindrischen Domänen der Blockcopolymere, welche jedoch noch nie in Experimenten beobachtet wurde. Die helixförmige Anordnung von Nanopartikeln ist deshalb von Interesse, da sich in solchen Materialien die Nanopartikeleigenschaften mit denen überlagern, welche aus der helixförmigen Symmetrie der Struktur herrühren. Beispielsweise liefern sowohl experimentelle als auch theoretische Studien den eindeutigen Nachweis dafür, dass in helixförmigen Strukturen plasmonischer Nanopartikel ein optischer Zirkulardichroismus (CD) auftritt,^[4] welcher oft bei chiralen Molekülen beobachtet wird. Hier berichten wir über die experimentelle Beobachtung helixförmiger Packungen von Silber-Nanopartikeln (AgNP), welche in den zylindrischen Domänen von Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin)-Diblockcopolymeren (PS-*b*-P4VP) eingeschlossen sind. Unserer Kenntnis nach ist dies das erste Mal, dass solche helixförmigen Überstrukturen von Nanopartikeln in den selbstorganisierten Domänen von Blockcopolymeren vorgefunden wurden.

Die durch die Polystyrolschale stabilisierten AgNP haben einen mittleren Kerndurchmesser von ungefähr 6.9 nm, wie durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelt wurde. Das verwendete PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer besitzt eine Molmasse von 59000 g mol⁻¹, wobei der Volumenanteil des PS-Blockes rund 0.3 beträgt. Die Zusammensetzung des Blockcopolymer entspricht der zylindrischen Morphologie im Blockcopolymer-Phasendiagramm mit PS-Zylindern, die in die P4VP-Matrix eingebettet sind. Die AgNP/PS-*b*-P4VP-Komposite wurden durch Mischung beider Bestandteile in Chloroform gelöst, und durch sehr langsames Verdunsten des Lösungsmittels wurden daraus die Proben hergestellt.

[*] S. Sanwaria, Prof. Dr. R. Srivastava, Prof. Dr. B. Nandan
Department of Textile Technology
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi 110016 (Indien)
E-Mail: nandan@textile.iitd.ac.in

Dr. A. Horechyy, Dr. P. Formanek, Prof. Dr. M. Stamm
Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Hohe Straße 6, 01069 Dresden (Deutschland)
E-Mail: horechyy@ipfdd.de

Dr. D. Wolf
Institut für Strukturphysik, Triebenberglabor
Technische Universität Dresden, 01062 Dresden (Deutschland)

Dr. C.-Y. Chu, Prof. Dr. H.-L. Chen
Department of Chemical Engineering
National Tsing-Hua University
Hsinchu 30013 (Taiwan)

[**] Das vorliegende Forschungsprojekt wurde durch ein Stipendium des Department of Science and Technology, Indien (RP02799) sowie durch die DFG und das BMBF gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403565> zu finden.

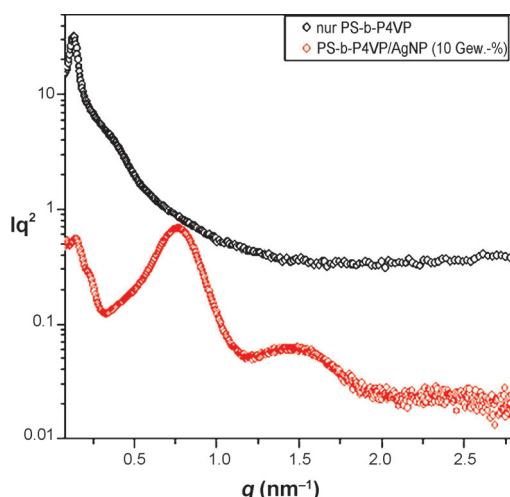


Abbildung 1. SAXS-Intensitätsprofile des reinen PS-b-P4VP-Blockcopolymeren und der AgNP/PS-b-P4VP-Probe mit 10 Gew.-% AgNP.

Abbildung 1 veranschaulicht die Ergebnisse der Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) für eine aus Chloroform hergestellte reine PS-b-P4VP-Probe sowie für eine Probe mit 10 Gew.-% AgNP. Das SAXS-Intensitätsprofil des reinen Blockcopolymeren zeigt einen stark ausgeprägten Hauptpeak bei $q \approx 0.13 \text{ nm}^{-1}$ sowie einen Peak höherer Ordnung. Das Verhältnis der beiden Peakpositionen beträgt $1:\sqrt{7}$, was auf eine hexagonal gepackte zylindrische Morphologie mit aus dem PS-Minoritätsblock gebildeten Zylindern hinweist. Das SAXS-Intensitätsprofil der AgNP/PS-b-P4VP-Probe lässt zwei schwache Peaks im Bereich kleiner Streuvektoren q erkennen, welche der zylindrischen Morphologie des BCP zugeschrieben werden können, wie später durch die TEM-Untersuchungen bestätigt wird. Aufgrund des Quellens der Domänen nach Aufnahme der Nanopartikel verschob sich der erwartete und intensivere Hauptpeak des reinen BCP, der von der zylindrischen Morphologie herrührt, zu solch einem niedrigen q -Wert, der außerhalb des Messbereichs des verwendeten Instruments liegt. Trotzdem ist das Verhältnis der beiden im SAXS-Profil beobachteten Peakpositionen beträgt aber $\sqrt{3}:\sqrt{7}$, was bedeutet, dass die hexagonal gepackte zylindrische Morphologie des BCP aufrechterhalten bleibt, wie später durch TEM nachgewiesen wird. Des Weiteren trat bei $q \approx 0.74 \text{ nm}^{-1}$ ein zusätzlicher starker Streupeak auf, welcher sich plausibel auf die dichte Packung der Nanopartikel innerhalb der PS-Zylinder zurückzuführen lässt. Schließlich resultieren die breiten Peaks im Bereich der hohen q -Werte aus der Intrapartikel-Streuung einzelner Nanopartikel.

Abbildung 2 zeigt die TEM-Bilder von mittels Ultramikrotom präparierten Dünnschnitten der AgNP/PS-b-P4VP-Proben in paralleler und senkrechter Orientierung zur Polystyrol-Zylinderachse. Wegen der Existenz einer stabilisierenden PS-Schale wird erwartet, dass sich die Nanopartikel in den Zylinderdomänen des Minoritäten-PS-Blocks befinden. Tatsächlich ist in den TEM-Bildern klar erkennbar, dass die AgNP fast ausschließlich in den Zylinderdomänen zu finden sind. Die interessanteste Beobachtung war jedoch die dicht gepackte Struktur der AgNP innerhalb des Zylinders, in denen sich die NP in einer geordneten Symmetrie anordnen.

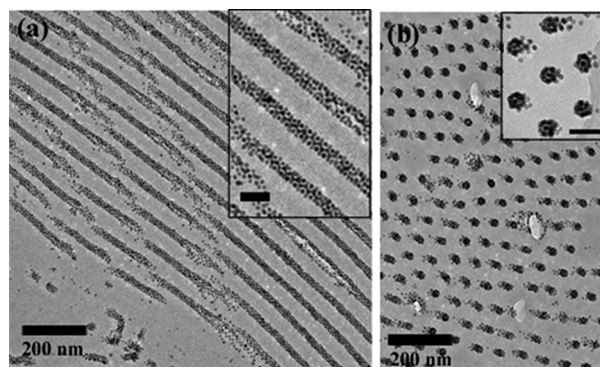


Abbildung 2. TEM-Abbildungen selbstorganisierter Strukturen, welche sich in einer AgNP/PS-b-P4VP-Probe mit 10 Gew.-% AgNP herausgebildet haben: a) Ansicht entlang der Ebene der PS-Zylinder-Achse. b) Ansicht senkrecht zur Ebene der PS-Zylinder-Achse. Maßstabsbalken in den Einschüben: 50 nm.

Um die dicht gepackten Strukturen der AgNP besser aufzulösen, wurden die mit AgNP gefüllten zylindrischen PS-Domänen als einzelne Nanofasern (NF) isoliert, wobei die Probe mit einem P4VP-selektiven Lösungsmittel (Methanol) behandelt wurde. Über die Details des Verfahrens wurde in unseren vorangehenden Arbeiten berichtet.^[5] Abbildung 3 zeigt das TEM-Bild einer isolierten NF mit im PS-Kern integrierten AgNP und einer Schale aus kollabierten P4VP-Ketten.

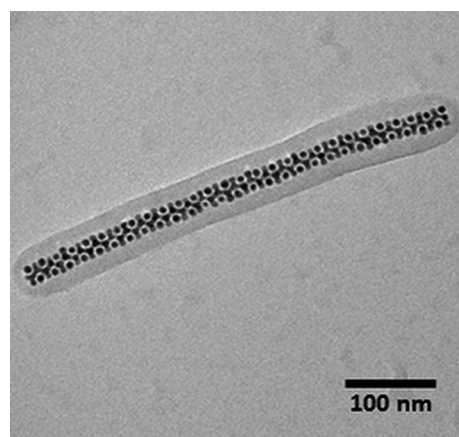


Abbildung 3. TEM-Abbildung einer einzelnen NF, die aus dem AgNP/PS-b-P4VP-Probe isoliert wurde. Die dicht gepackte geordnete Struktur der AgNP ist deutlich erkennbar.

Die dicht gepackte geordnete Struktur der AgNP in den isolierten Nanofasern ist relativ klar zu identifizieren. Der genaue Aufbau der geordneten dreidimensionalen (3D) Struktur wurde an solchen isolierten mit AgNP gefüllten NF durch Anwendung von TEM in Kombination mit elektronentomographischen Methoden^[6] analysiert (Abbildung 4).

Die 3D-Rekonstruktion der AgNP-Packung innerhalb der Nanofaser offenbart eine zentrale Kette des AgNP entlang der NF-Längsachse, welche von Ringen aus jeweils fünf Nanopartikeln umgeben ist, wobei aneinander angrenzende

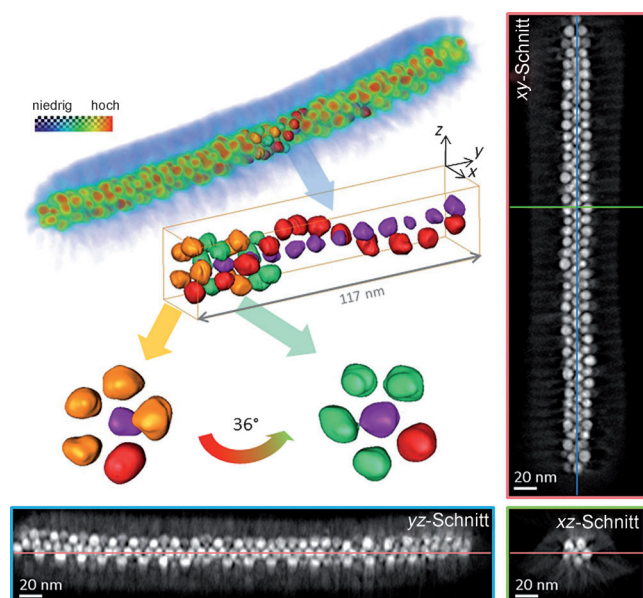


Abbildung 4. Mittels Tomographie erhaltene 3D-Rekonstruktion der AgNP-Packung innerhalb einer NF, die aus einem PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer (BCP) gebildet wurde. Die 3D-Volumenansicht zeigt die gesamte Struktur, worin die rekonstruierte Dichte entsprechend dem Farbbalken kodiert ist, d. h. die AgNP erscheinen in rot (hohe Dichte) und die BCP in blau (geringe Dichte). Einige der AgNP aus dem Tomogramm wurden segmentiert, um ihre spiralförmige Anordnung zu verdeutlichen. Die Grauwertdarstellungen entsprechen Schnittebenen durch die Mitte des 3D-Volumens in den drei Raumrichtungen. Die auffällige Schattierung in den Schnitten ist ein Artefakt der tomographischen Rekonstruktion aus einem unvollständigen Kippwinkelbereich, da der Aufbau des Experiments lediglich einen Kippbereich von 144° statt 180° erlaubte.

Ringe 36° gegeneinander verdreht sind. Solch eine Verdrillung angrenzender Partikelschichten verursacht eine spiral- oder helixförmige Anordnung der NP, wobei die zentrale Nanopartikelkette von fünf helixförmigen Ketten umgeben ist: Eine dieser Ketten ist in Abbildung 4 rot hervorgehoben. Die helixförmige Packung der Nanopartikel wurde über ein breites Spektrum von AgNP-Konzentration von 2 bis 15 Gew.-% in Bezug auf das Blockcopolymer beobachtet.

Es ist gut bekannt, dass in NP/BCP-Kompositen die Verteilung der NP von einem komplexen Zusammenspiel zwischen den enthalpischen und entropischen Faktoren abhängt, die mit der Polymer-NP-Wechselwirkung und mit der Ketten deformation zur Positionierung der Nanopartikel in einer Domäne zusammenhängen. Die bevorzugte Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln und einem einzigen Block ist die enthalpische Kraft, wodurch sich diese ausschließlich in einer der Domänen anordnen. Die Größe der Nanopartikel sowie die Eigenschaften der partikelstabilisierenden Polymerschale (chemische Eigenschaften, Molmasse, Polymer-Pfropfdichte usw.) geben vor, ob die Nanopartikel homogen im Bereich der Wirtdomäne verteilt werden, sich an der Domänenschnittstelle anordnet oder Aggregate innerhalb der Polymermatrix bildet. Daher tendieren kleinere Nanopartikel dazu, sich homogen innerhalb der BCP-Wirtdomäne zu verteilen oder sich an der Domänengrenze anzuordnen, während

sich größere Nanopartikel in Richtung der Mitte der Domäne absondern, um den Entropieverlust zu verringern, welches mit dem Strecken der Ketten wegen des Umgehens der NP begleitet ist. Balazs und Mitarbeiter^[3] trafen die theoretische Vorhersage, dass die Nanopartikel-Absonderung auch in der Herausbildung einer weiteren Ebene von Überstrukturen resultieren kann, welche durch die Nanopartikel selbst innerhalb der selbstorganisierten BCP-Domänen geschaffen wird. Trotz allem wurden solche Überstrukturen noch nicht experimentell in den bisher untersuchten NP/BCP-Kompositen gefunden. Dies ist nicht so überraschend, da laut Balazs und Mitarbeitern^[3] diese Überstrukturen nur in einem extrem engen Bereich von der BCP-Zusammensetzung vorzukommen scheinen. Darüber hinaus wurde postuliert, dass diese Überstrukturen in einem metastabilen oder gar instabilen Zustand auftreten können und daher schwer experimentell zu beobachten sein könnten, es sei denn, die betreffenden metastabilen Phasen sind langlebig.

Im hier vorliegenden System organisieren sich die AgNP in einer geordneten Überstruktur selbst, und, was von noch größerer Bedeutung ist, ihre Packung führt zu einer helixförmigen Morphologie. Die Bildung der NP-Überstrukturen entsteht als Ergebnis des Zusammenwirkens mehrerer Parameter, welche die Nanopartikel zur helixförmigen Packung bringen. Erstens liegt der Volumenanteil des zylinderbildenden PS-Minoritätsblocks (ca. 0.3) in dem Bereich, welcher auch für die Existenz der selbstorganisierten helixförmigen Strukturen von Nanopartikeln vorhergesagt wurde.^[3] Zweitens ist das Verhältnis des Nanopartikeldurchmessers (ca. 9 nm, Ag-Kern + PS-Schale) zum Durchmesser der zylindrischen PS-Domäne (ca. 40 nm) größer als 0.2, womit der theoretisch vorhergesagte Grenzwert für die Lokalisierung der Nanopartikel in der Mitte der Domäne erfüllt wird. Unsere vorangegangenen Experimente belegen keinerlei Helixbildung, wenn die NP-Größe reduziert wird. Dasselbe gilt, wenn die Domänengröße des PS-Wirtzylinders reduziert wird, was eher zur Bildung unregelmäßiger NP-Aggregate, als geordneter Überstrukturen führt (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Eine weitere Reihe von Parametern hängt mit den Eigenschaften der AgNP-stabilisierenden Schale zusammen. Das Vorhandensein einer dichten PS-Schale ist erforderlich, um mögliche Wechselwirkungen zwischen freiliegenden AgNP-Oberflächen und P4VP-Ketten abzuschirmen und die Nanopartikel zur Mitte der PS-Mikrodomänen zu verschieben.^[7] Daher kann man erwarten, dass mit der Abnahme der PS-Pfropfdichte die Nanopartikel in die PS-P4VP-Zwischenphase und weiter in die P4VP-Phase getrieben werden. Des Weiteren kann eine reduzierte PS-Pfropfdichte zu einer NP-Aggregation bereits in der Lösung führen, was wiederum die BCP-Morphologie in der Nähe großer Aggregate stört und die Bildung gut geordneter helixförmiger Strukturen behindert. Die Molmasse gefropfter Polymere würde auch die Helixbildung beeinflussen. Beispielsweise wird in NP/Homopolymer-Mischungen eine gleichmäßige Dispersion am besten erreicht, wenn Nanopartikel mit langen gefropften Ketten vorhanden sind („Wet-Brush“-Regime), während in NP/BCP-Kompositen kurze gefropfte Ketten bevorzugt sind, um die Nanopartikelaggregation zu verhindern.^[8] Schließlich sind die Auswir-

kungen der Herstellungsbedingungen auf die Bildung von NP-Überstrukturen nicht zu vernachlässigen.

In der Vergangenheit wurde die Bildung helixförmiger Strukturen in reinen ABC-Triblockcopolymeren und zylindrisch eingeschlossenen Diblockcopolymeren beobachtet.^[9] Die helixförmige Packung der NP im vorliegenden Fall kann in noch geeigneterer Weise mit der theoretisch vorhergesagten helixförmigen Packung von in zylindrischer Geometrie eingeschlossenen kugelförmigen Strukturen gleichgesetzt werden. Pickett et al.^[10] und kürzlich Mughal und Chan^[11] demonstrierten, dass das Füllen gleichmäßiger sphärischer Partikel in Hohlzylinder zu bemerkenswerten sequenziellen Strukturen von dicht gepackten Kugeln führen kann, wenn das Verhältnis von Zylinder-Durchmessers zu dem der Kugeln variiert wird. Zu diesen Strukturen zählen einfache ketten- oder zickzackförmige Partikelanordnungen ebenso wie breites Spektrum chiraler und achiraler Partikelanordnungen. Experimentelle Nachweise für solche Packungen von Kugeln wurden bei Kolloiden in Mikrokanälen und bei Fullerenen in Nanoröhren entdeckt.^[12–15] Jedoch stellt die in unsere Arbeit vorgefundene helixförmige Packung von NP die erste experimentelle Beobachtung chiraler Packungen von NP dar, welche in Mikrodomänen von Blockcopolymeren eingeschlossen sind. Obwohl für eine solche Packungssymmetrie theoretische Vorhersagen vorhanden und unsere experimentellen Ergebnisse für ein bestimmtes NP/BCP-System gut reproduzierbar sind, ist der genaue Einfluss vielgestaltiger Parameter, sowohl thermodynamischer, als auch kinetischer Art, welche im vorliegenden Fall zur Helixbildung führen, für uns noch nicht vollständig erklärbar. Weiterführende Studien, die zum besseren Verständnis plausibler Mechanismen erforderlich sind, sind gegenwärtig in Arbeit. Wir schlagen vor, dass bei vernünftiger Variation von spezifischen Parametern bezüglich der Nanopartikel und/oder des Blockcopolymer auch weitere ähnliche Überstrukturen von NP zu entdecken sind, welche den gepackten Strukturen für den vorhergesagten Fall harter Kugeln in zylindrischem Einschluss ähneln.

Im Ergebnis berichten wir hier von der ersten experimentellen Beobachtung helixförmiger Überstrukturen dicht gepackter AgNP in den zylindrischen Domänen von selbstorganisierten Blockcopolymer-Matrizen. Die gegenwärtige Arbeit eröffnet Möglichkeiten zur Entdeckung neuartiger hierarchischer Strukturen in NP/BCP-Kompositen und deren Anwendung entsprechender Materialien im Bereich der Nanotechnologie.

Experimentelles

PS-*b*-P4VP-BCP ($M_n(\text{PS}) = 18\,500 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_n(\text{P4VP}) = 40\,500 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.10) wurde von Polymer Source, Inc (Kanada) bezogen. Die berechneten Volumenanteile der PS- und der P4VP-Blöcke betrugen jeweils 0.3 und 0.7. PS-stabilisierte Silber-Nanopartikel wurden mittels bekannter Vorgehensweisen^[16] synthetisiert (hinsichtlich aller Details zur AgNP-Synthese und -Charakterisierung – siehe die Hintergrundinformationen). Die AgNP/PS-*b*-P4VP-Kompositen wurden durch Mischen der Bestandteile in Chloroform hergestellt, woraufhin das Lösungsmittel einer langsamen Verdunstung ausgesetzt wurde. Zur Isolierung der einzelnen AgNP-besetzten Nanofasern mit PS-Kern und P4VP-Schale wurde die Massenprobe in

Methanol, einem P4VP-selektiven Lösungsmittel, dispergiert.^[5] Nach 15-minütiger Ultraschallbehandlung wurde die NF-Dispersion in Methanol zu weiteren Analysen durch Rotationsbeschichtung/Auf-tropfen auf ein Siliciumsubstrat oder ein Kupfergitter aufgetragen.

Die Messung mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) wurde mithilfe eines Bruker-Nanostar-SAXS-Instruments ausgeführt. Die Röntgenstrahlenquelle, ein mit einer Kupferröhre ausgerüsteter 1,5-kW-Röntgengenerator (Kristalloflex 760), wurde mit 35 mA und 40 kV betrieben. Die Streuintensitäten und -muster wurden durch einen zweidimensionalen Positionsdetektor (Bruker AXS) mit 512×512 Kanälen ermittelt. Die Streuungsintensitäten wurden mit der Intensität eines leeren Referenzstrahls normiert und die Ansprechvermögen jedes Pixels des Flächendetektors korrigiert. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und energiegefilterter TEM (EFTEM) wurde an einen mit einem Omega-Energiefilter ausgestatteten Zeiss-Libra200 Instrument durchgeführt, welches bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben wurde. Bei der TEM-Bildgebung wurden die Proben nicht „eingefärbt“ (stained). Die EFTEM-Tomographie-Experimente erfolgten an einem Philips CM200 FEG Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV unter Benutzung eines Gatan Imaging Filter 678 (siehe die Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 24. März 2014

Online veröffentlicht am 2. Juli 2014

Stichwörter: Blockcopolymere · Helixförmige Packung · Nanoobjekte · Nanopartikel · Selbstorganisation

- [1] a) I. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**; b) L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617; c) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32–38.
- [2] a) M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1331–1349; b) A. Haryono, W. H. Binder, *Small* **2006**, *2*, 600–611; c) M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605; d) J. Kao, K. Thorkelsson, P. Bai, B. J. Rancatore, T. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2654–2678; e) Y. Lin, A. Boker, J. B. He, K. Sill, H. Q. Xiang, C. Abetz, X. F. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T. P. Russell, *Nature* **2005**, *434*, 55–59; f) A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, *Science* **2006**, *314*, 1107–1110; g) J. J. Chiu, B. J. Kim, E. J. Kramer, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5036–5037; h) J. Kao, P. Bai, J. M. Lucas, A. P. Alivisatos, T. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1680–1683; i) A. Horechyy, B. Nandan, N. E. Zafeiropoulos, P. Formanek, U. Oertel, N. C. Bigall, A. Eychmüller, M. Stamm, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 483–490.
- [3] a) J. Huh, V. V. Ginzburg, A. C. Balazs, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8085–8096; b) R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, A. C. Balazs, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1060–1071; c) R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, A. C. Balazs, *Science* **2001**, *292*, 2469–2472.
- [4] a) Z. Y. Fan, A. O. Govorov, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2580–2587; b) A. Guerrero-Martínez, B. Auguie, J. L. Alonso-Gomez, Z. Dzolic, S. Gómez-Grana, M. Zinic, M. M. Cid, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5613–5617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5499–5503; c) A. Kuzyk, R. Schreiber, Z. Y. Fan, G. Pardatscher, E. M. Roller, A. Hoge, F. C. Simmel, A. O. Govorov, T. Liedl, *Nature* **2012**, *483*, 311–314; d) S. Droulias, V. Yannopapas, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1130–1135.
- [5] J. Pal, S. Sanwaria, R. Srivastava, B. Nandan, A. Horechyy, M. Stamm, H. L. Chen, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25102–25107.
- [6] P. A. Midgley, R. E. Dunin-Borkowski, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 271–280.

- [7] B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, E. J. Kramer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4108–4114.
- [8] a) C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, D. E. Millkie, J. M. Kikkawa, R. J. Composto, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1219–1228; b) C. Xu, K. Ohno, V. Ladmiral, R. J. Composto, *Polymer* **2008**, *49*, 3568–3577.
- [9] U. Krappe, R. Stadler, I. Voiget-Martin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4558–4561; b) P. Dobriyal, H. Xiang, M. Kazuyuki, J.-T. Chen, H. Jinnai, T. P. Russell, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9082–9088.
- [10] G. T. Pickett, M. Gross, H. Okuyama, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3652–3655.
- [11] a) A. Mughal, H. K. Chan, D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 115704; b) H. K. Chan, *Phys. Rev. E* **2011**, *84*, 050302; c) H. K. Chan, D. Weaire, S. Hutzler, A. Mughal, *Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 051305.
- [12] Y. D. Yin, Y. N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2048–2049.
- [13] M. Tymczenko, L. F. Marsal, T. Trifonov, I. Rodriguez, F. Ramiro-Manzano, J. Pallares, A. Rodriguez, R. Alcubilla, F. Meseguer, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2315–2318.
- [14] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 245507.
- [15] L. X. Jiang, J. W. J. de Folter, J. B. Huang, A. P. Philipse, W. K. Kegel, A. V. Petukhov, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3448–3452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3364–3368.
- [16] H. Hiramatsu, F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2509–2511.