

Synthese, Vernetzung und Charakterisierung thermorensponsiver 1-vinylimidazolbasierter Polymere

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt

der Fakultät der Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

von

Meike Roth, M. Sc.

Geboren am 29.09.1988 in Witten

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Kuckling

Prof. Dr. phil. habil. René Wilhelm

Eingereicht am: 29.09.2017

Tag der Verteidigung: 16.11.2017

Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling, sowohl für die Bereitstellung des Themas als auch für die fachliche Betreuung. Herrn Prof. phil. René Wilhelm danke ich für die freundliche Bereitschaft das Zweitgutachten zu übernehmen.

Für die Möglichkeit der Kooperation mit dem B CUBE möchte ich mich bei Herrn Dr. Schier und Frau Dr. Christiane Jungnickel bedanken.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren gilt mein Dank Frau Karin Stolte und für deren Diskussion bedanke ich mich bei Herrn Dr. Hans Egold. Frau Andrea Harbarth danke ich für die Aufnahme meiner zahlreichen IR-Spektren. Für die massenspektrometrischen Untersuchungen danke ich Herrn Dr. Weber, Frau Mariola Zukowski und Frau Rudica Knaup.

Ein Dank geht an Herrn Dr. Wolfgang Birnbaum und besonders an Herrn Dr. Artjom Herberg für die Skat-Runden, die fachlichen Diskussionen und die Hilfsbereitschaft bei all meinen Fragen. Weiter möchte ich ein Danke an meine Bürokollegen Marie Pickert, Patrik Berg und Carsten Schmiegel für die angenehme und lustige Zeit auf J3 senden. In diesem Rahmen möchte ich allen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe danken, für die tolle Zeit im Labor und all die Hilfe bei kleineren und größeren Laborproblemen organisatorischer wie auch synthetischer Natur. Nicht zu vergessen sei hier Herr Tarik Rust, der mich in der letzten Zeit meiner Promotion in neuartiger fast kreativer Musik unterrichtet hat und stets hilfsbereit und motiviert Probleme des Laboralltags mit mir auf K3.13 gemeistert hat.

Die schönste Zeit eines Arbeitstages sind die Pausen, die man sich ab und zu gönnt. Hier möchte ich Maren Muntzeck, Milan Milutinovic und Benedikt Sieland ganz besonders danken für all die gemeinsamen Mensa-Gänge, arbeitsfernen Diskussionen und all die Maumau-Spiele, die ich gewinnen und verlieren durfte. Danke euch Dreien für die schöne Zeit! Milan, it is a long lane that has no turning.

Der Weg von Beginn meines Studiums bis zur Fertigstellung dieser Arbeit war lang und steinig. Ohne die Hilfe und Unterstützung meiner Eltern und nicht zuletzt meines Großvaters hätte ich diesen Weg wohl kaum gemeistert. Einen lieben Dank sende ich auch an meine Schwester und ihrer Familie, die mir in der Zeit die Möglichkeit gaben, mich von der Arbeit zu erholen und neue Orte dieser Welt kennenzulernen. Für das Mitfiebern, für all den Zuspruch den ich brauchte und für viele schöne Momente, möchte ich im Abschluss meinem Freund Ingo danken.

“Arrows of insight have to be winged by the feathers of speculation.”

Bernard Cornwell, aus dem Roman *“The Saxon Stories: The Last Kingdom”*

Abstract

During the last decades the scientific attention on smart polymers has increased, as such materials offer new applications in drug-delivery-systems or in sensor technology. In particular, thermoresponsive polymers are in the focus of science.

These polymers can be divided into LCST systems (lower critical solution temperature) and UCST systems (upper critical solution temperature). LCST systems show a phase transition from a soluble state to an insoluble state with increasing temperature, while UCST-systems show a phase transition from an insoluble state to a soluble state with increasing temperature. Up to now LCST-systems are well-studied, while there is still a lack of knowledge of UCST-systems.

Recently a study on a UCST system based on 1-vinylimidazole has been published. Imidazole-containing polymers are hydrophilic and have a great importance in many applications e.g. pharmaceutical processes or removing ions in fuel cells. By using the hydrophilic property and a hydrophobic compound as comonomer it is possible to synthesize polymers with UCST behavior.

To extend potential applications these polymers can be crosslinked to form hydrogels. In general, there are many ways to crosslink polymers. One of them is to use crosslinkable groups at the polymer side chains. This polymers can be used to establish highly defined hydrogels in order to form two-dimensional and three-dimensional structures. Another possibility to crosslink polymers uses multifunctional crosslinkable monomers to form bulk gels.

In the present work 1-vinylimidazole based thermoresponsive copolymers were synthesized and modified with crosslinkable 2,3-dimethylmaleimid groups. These polymers can show UCST behavior in polymer thinlayers. In addition bulk gels were synthesized and their thermoresponsive swelling behavior has been studied. To extent the application of thermoresponsive hydrogels, novel methods for generating high defined patterned thermoresponsive structures were studied.

Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren haben smarte Polymere für die Entwicklung von Wirkstoffträgern oder in der Sensorik immer mehr an Aufmerksamkeit gewonnen. Hierbei stehen vor allem thermoresponsive Polymere im Fokus. Diese Polymere können unterteilt werden in LCST-Systeme und UCST-Systeme. LCST-Systeme zeigen einen Phasenübergang von löslichen in den unlöslichen Zustand bei steigender Temperatur und sind weitreichend literaturbekannt, UCST-Systeme verhalten sich gegensätzlich und haben bislang nur wenig Beachtung in der Forschung gefunden. Ein bekanntes UCST-System basiert auf 1-Vinylimidazol. Imidazol-basierende Polymere sind hydrophil und haben eine große Bedeutung in pharmazeutischen Anwendungen sowie in Brennstoffzellen zur Entfernung von Metallionen. Durch Copolymerisation ist es möglich ein auf 1-Vinylimidazol-basierendes UCST-System zu generieren. Die Vernetzung von so einem System führt zu einer Vergrößerung des Anwendungspotentials. Hierbei sind verschiedene Synthesen zur Vernetzung möglich. Dabei können Copolymere mit vernetzbaren Seitenketten generiert werden, welche nachträglich photochemisch vernetzt werden können. Diese Polymere können genutzt werden, um hochdefinierte und zwei- und drei-dimensionale Hydrogele zu generieren. Eine weitere Methode Hydrogele herzustellen, ist die Vernetzung aus Monomeren mit einem multifunktionellem Vernetzermolekül zu sogenannten Bulkgele.

Im Rahmen dieser Arbeit werden 1-Vinylimidazol-basierende thermoresponsive Copolymere hergestellt und mit einer vernetzenden 2,3-Dimethylmaleimid-Gruppe modifiziert. Diese Copolymere können in Form einer Polymer-Dünnschicht thermoresponsives UCST-Verhalten zeigen. Zudem werden thermoresponsive Bulkgele mit UCST-Verhalten hergestellt und hinsichtlich ihrer Quellung untersucht. Zur Erweiterung der Anwendung von thermoresponsiven Polymeren werden neuartige Methoden zur Generierung von hochdefinierten strukturierten thermoresponsiven Hydrogelen untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Problemstellung	1
1.2.	Zielstellung	2
1.3.	Aufgabenstellung	3
2.	Theoretische Grundlagen	5
2.1.	Smarte Polymere	5
2.1.1.	Allgemeines	5
2.1.2.	pH-sensitive Polymere	7
2.1.3.	Thermoresponsive Polymere	10
2.1.4.	Generierung von UCST-Verhalten	13
2.2.	Literaturbekannte thermoresponsive Polymere in Lösung	15
2.2.1.	UCST-Polymere.....	15
2.2.2.	Imidazol-basierte thermoresponsive Polymere.....	18
2.3.	Vernetzung von Polymeren.....	22
2.3.1.	Physikalische Vernetzung	27
2.3.2.	Chemische Vernetzung	28
2.3.3.	Photochemische Vernetzung.....	32
2.3.4.	Strukturierung von Polymeren.....	37
2.3.5.	Einflussgrößen auf das Quellverhalten von Hydrogelen	39
2.3.6.	Allgemeines Quellverhalten.....	40
2.3.7.	Messmethoden zur Untersuchung des Quellverhaltens	41
2.4.	Literaturbekannte vernetzte sensitive Polymersysteme	46
3.	Experimenteller Teil.....	49
3.1.	Chemikalien	49

3.1.1.	Verwendete Chemikalien	49
3.1.2.	Verwendete Lösungsmittel	50
3.1.3.	Deuterierte Lösungsmittel.....	51
3.2.	Verwendete Methoden	52
3.2.1.	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	52
3.2.2.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	52
3.2.3.	Massenspektrometrie (MS).....	52
3.2.4.	UV/VIS-Spektroskopie	53
3.2.5.	Infrarot-Spektroskopie (IR)	53
3.2.6.	SPR-Spektroskopie	54
3.2.7.	2-Photonen-Polymerisation.....	59
3.3.	Synthesen	61
3.3.1.	Niedermolekulare Verbindungen.....	61
3.3.2.	Synthese makromolekularer Verbindungen.....	72
3.3.3.	Synthese makroskopischer Hydrogele	80
4.	Auswertung und Diskussion.....	83
4.1.	Synthese niedermolekularer Verbindungen	83
4.1.1.	Synthese des Monomers HVim	83
4.1.2.	Synthese des Monomers DMIPA.....	84
4.1.3.	Synthese des Haftvermittlers für Goldoberflächen	85
4.1.4.	Synthese eines wasserlöslichen Photo-Initiators.....	87
4.1.5.	Synthese von polymerisierbaren Derivaten des 2,3-Dimethylmaleimid-Photovernetzters.....	87
4.1.6.	Synthese eines Acrylamid-Derivats des Photovernetzters 2,3-Dimethylmaleimid	91
4.2.	Synthese makromolekularer Verbindungen.....	93
4.2.1.	Synthese thermoresponsiver Polymere	93
4.2.2.	Synthese vernetzbarer Terpolymere.....	96

4.2.3.	Polymeranaloge Modifikation der Copolymere mit dem Chromophor auf Basis von 2,3-Dimethylmaleimid	101
4.2.4.	Synthese von P(NIPAAm-co-DMIAAm).....	114
4.2.5.	Synthese von P(DMAAm-co-DMIAAm).....	115
4.2.6.	Synthese von makroskopischen Hydrogelen	116
4.3.	Untersuchung smarterer Polymere.....	122
4.3.1.	Thermoresponsivität von Polymeren in Lösung	122
4.3.2.	Thermoresponsivität dünner Polymerfilme	130
4.3.3.	Quellverhalten thermoresponsiver Makrogele.....	143
4.3.4.	Strukturierung thermoresponsiver Polymere	153
5.	Zusammenfassung	167
6.	Ausblick	171
7.	Abkürzungsverzeichnis	173
8.	Literatur	175

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Polymere, die ihre makroskopischen Eigenschaften wie Größe oder Löslichkeit abhängig von äußeren Einflüssen (Temperatur, pH-Wert, Licht) ändern, haben in den letzten Jahrzehnten an Aufmerksamkeit in der Forschung gewonnen.^[1] Diese smarten Polymere werden in Anwendungsgebieten wie *drug-delivery*-Systemen^[2] in Form von Wirkstoffträgern oder in chemosensitive Prozessen als Aktoren oder Sensoren verwendet.^[3]

Eine Unterklasse der smarten Polymere sind die thermoresponsiven Polymersysteme. Diese Polymere ändern ihr Löslichkeit abhängig von der Temperatur. Dabei muss zwischen zwei Systemen differenziert werden:

- 1) LCST-Systeme (*lower critical solution temperatur*) können in Lösung eine Phasenseparation vom Solvens mit steigender Temperatur zeigen. Einer der bekanntesten Vertreter dieser LCST-Systeme ist Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm).
- 2) UCST-Systeme (*upper critical solution temperature*) verhalten sich gegensätzlich zu LCST-Systemen und gehen bei hohen Temperaturen in Lösung. Die bekanntesten UCST-Systeme gehören der Stoffklasse der Poly(acrylamide) an. Ein gut erforschtes UCST-Polymer ist das Poly(*N*-acryloylglycinamid) (PNAGA).

Die Phasenübergangstemperatur von thermoresponsiven Homopolymeren ist fest mit dem System verbunden, und kann nur durch Zugabe niedermolekularer Substanzen oder durch ihre Konzentration im Lösungsmittel variiert werden. Thermoresponsive Copolymere hingegen besitzen eine Phasenübergangstemperatur welche vom Anteil der Monomere im Copolymer zueinander abhängt. Daher kann die Temperatursensitivität von Copolymeren durch ihre Zusammensetzung beeinflusst werden.^[4] Diese Eigenschaft bietet eine flexible Anwendungsmöglichkeit bei verschiedensten Temperaturen.

Bekannt thermoresponsive Copolymere sind häufig auf Basis von Acrylamiden hergestellt. Ein Nachteil dieser Systeme ist die Toxizität ihre Monomere.^[5] Polymere auf Basis von Imidazol hingegen sind biokompatibel und umweltverträglich.^[6] Daher sind für Polymere auf Basis von Imidazol Medizin und Pharmazie vielversprechende Anwendungsgebiete.^[7]

Ein anderes Anwendungsgebiet bietet die Vernetzung von thermoresponsiven Copolymeren zu Hydrogelen. Diese thermoresponsiven Hydrogele besitzen Quelleigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur.^[8] Thermoresponsive Hydrogele können in Form dünner Schichten oder in zwei- oder drei-dimensionalen Strukturen synthetisiert werden.

Ein Großteil derzeit bekannter thermoresponsiver Hydrogele basiert auf LCST-Systemen, während Hydrogele auf Basis von UCST-Systemen weitestgehend unerforscht sind. Die Kombination aus Imidazol-basierten vernetzbaren Copolymeren und UCST-Verhalten ist somit eine interessante und neuartige Form von thermoresponsiven Materialien mit Potential zur vielseitigen Anwendung in verschiedensten Bereichen wie Sensorik^[9], Diagnostik^[10] oder Biotechnologie.^[11]

1.2. Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Generierung eines vernetzbaren UCST-Copolymersystems auf Basis von 1-Vinylimidazol (Vim). Hierbei sollen verschiedene Methoden zur Herstellung vernetzbarer Copolymere untersucht und optimiert werden. In weiteren Schritten soll eine geeignete Charakterisierungsmethode für die synthetisierten Polymere entwickelt werden und das thermoresponsive Verhalten in Lösung wie auch als vernetztes System untersucht werden. Folgend sollen neben den nachträglich vernetzbaren Polymeren auch eine Möglichkeit zur Bulkgel-Synthese entwickelt werden. Durch anschließende Quelluntersuchungen soll das thermoresponsive Verhalten der Gele gezeigt werden. Die Verwendung von vernetzbarem PNIPAAm soll im Prozess der 2-Photonen-Polymerisation eingesetzt und optimiert werden, um hochdefinierte thermoresponsive Polymerstrukturen generiert werden.

1.3. Aufgabenstellung

Die Synthese der vernetzbaren thermoresponsiven Polymere auf Basis von Vim soll entwickelt und optimiert werden. In diesem Rahmen soll ein Monomer entwickelt werden, welches strukturell dem Polymer-Bausteinen ähnelt und mittels einer 2,3-Dimethylmaleimid-Funktionalität über eine photochemische [2+2]-Cycloaddition vernetzende Eigenschaften besitzt. Folgend soll eine Synthese entwickelt werden, welche den Zugang zu vernetzbaren Imidazol-basierten Copolymeren erlaubt.

Die erhaltenen Polymere sollen charakterisiert werden und das UCST-Verhalten in Lösung mittels UV/VIS-Spektroskopie gezeigt werden.

In weiteren Schritten soll die Vernetzung untersucht werden. Hierbei soll durch Anwendung des Spincoating-Prozesses Polymer-Dünnschichten generiert werden, welche mittels SPR-Spektroskopie auf ihr thermoresponsives Verhalten untersucht werden sollen.

Anschließend soll das Vim-basierende System in Form von Bulkgele synthetisiert werden. Hierfür soll eine Synthese entwickelt werden, welche es ermöglicht Bulkgele herzustellen. Diese Hydrogele sollen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und des Quellverhaltens bei verschiedenen Temperaturen in wässrigen Medien untersucht werden. Durch den Vergleich mit dem thermoresponsiven Verhalten der freien Polymerketten in Lösung sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgedeckt werden.

Abschließend soll die Anwendungsmöglichkeit von thermoresponsiven Materialien in Form von vernetzbarem PNIPAAm zur Herstellung von strukturierten Hydrogelen gezeigt werden. Hierbei soll die 2-Photonen-Polymerisation eingesetzt werden und Prozessoptimierungen durchgeführt werden. Anschließend soll gezeigt werden, dass verschiedene vernetzbare Polymere mit unterschiedlichen Leistungsanforderungen in einem Prozess angewendet werden können. Es soll die Thermoresponsivität der erhaltenen Strukturen untersucht werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Smarte Polymere

2.1.1. Allgemeines

Unter smarten Polymeren versteht man stimuli-sensitive Polymere, welche bei externen Stimuli eine große physikalische (mechanisch, elektrisch)^[12] oder chemische (Nucleophilität, Basizität) Eigenschaftsänderung vorweisen. Aufgrund der Reversibilität des stimuli-sensitiven Verhaltens werden diese Systeme als „smart“ bezeichnet. Der zugefügte externe Stimulus hat somit direkten Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten wie auch zwischen Polymerketten und Lösungsmittelmolekülen und kann physikalischer, chemischer oder biochemischer Natur sein (Tabelle 1).^[13]

Tabelle 1: Zusammenfassung möglicher externer Stimuli und ihre Induzierung

Art des externen Stimuli	Induzierung des Stimuli
physikalisch	Licht, Temperatur, Magnetismus, Ionenstärke
chemisch	pH-Wert, Ionen-Zugabe, Reagenzien
biochemisch	Enzyme, biochemische Stoffe

Die chemischen und biochemischen Reize können direkt Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten ausüben. Die physikalischen Stimuli beeinflussen die Polymersysteme ab einem bestimmten Grenzwert. Diese Änderungen auf molekularer Ebene können sich makroskopisch in verschiedenen Dimensionen zeigen (Abbildung 1).

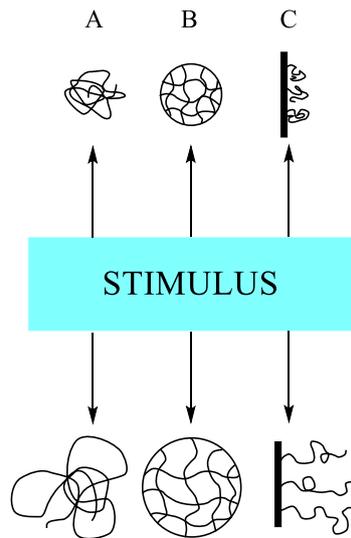


Abbildung 1: Klassifizierung der Polymere nach ihrer physikalischen Form durch einen externen Stimuli, (A) lineare Polymere in Lösung, (B) Gele, (C) oberflächengebundene Polymere

Hierbei findet bei Polymeren in Lösung einer Phasenseparation statt, welche meist als Trübung der Lösung beobachtet werden kann. Bei oberflächengebundenen Polymeren und bei Gelen kommt es zum Kollaps bzw. zur Entquellung, da das durch die gebundenen Polymerketten (Polymer-Bürsten), die Polymerschicht oder des Gels gespeicherte Solvens abgegeben wird.

Der Kollabierungsprozess eines Gels ist zunächst langsam. Hier wirkt die Flexibilität der elastischen Ketten dem Entquellungsprozess entgegen. Durch weitere Verdrängung des Lösungsmittels aus dem Gel können sich die Ketten untereinander stärker anziehen und zum Prozess der Verdrängung des Lösungsmittels beitragen. Die Anziehungskräfte der Polymerketten nehmen so lange zu, bis die Polymerketten sich gegenseitig zusammen gelagert haben und kein Solvens weiter verdrängt werden kann. Dieses nennt man auch den „Schneeballeffekt“.^[14] Die charakteristischen Eigenschaften der linearen Polymere in dem gegebenen Lösungsmittel lassen sich meistens auch in den korrespondierenden Gelen finden. KUHN^[15] und BREITENBACH^[16] konnten 1949 bereits Stimuli-basierende Änderungen von Polymeren in Wasser erkennen.

Hierbei sind neben dem Bereich der Sensorik^[17] und der Beschichtungs-Technologie^[18] vor allem die Bereiche des Wirkstofftransports (*drug delivery*)^[19], der Diagnostik^[10], sowie der Biotechnologie^[11] interessant. Von besonderem Interesse sind hierbei stimuli-sensitive Polymere in wässrigen Medien, da Wasser nicht nur als preiswertes und sicheres Lösungsmittel gilt, sondern auch die Basis für biologische Systeme ist. Im Weiteren werden pH-sensitive wie auch thermosensitive Polymere betrachtet.

2.1.2. pH-sensitive Polymere

Die pH-sensitiven Polymere können klassifiziert werden in Biopolymere und synthetische Polymere. Für Biopolymere ist das pH-sensitive Verhalten grundlegend für ihre Kornformation und somit für ihre Reaktivität. Peptid-Konformationen werden insbesondere von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Ladungsanziehung) bestimmt. Protonierung und Deprotonierung haben somit einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktivität. Weitere Biomakromoleküle neben Peptiden bilden ionisierbare Polysaccharide, wie Chitosan^[20] oder Alginat.^[21] Synthetische pH-sensitive Polymere sind wie Peptide ionisierbar, in dem sie aus der Lösung Protonen aufnehmen oder abgeben können. Sie haben funktionelle Gruppen mit einer Protonierungs- und Deprotonierungsmöglichkeit in einem pH-Bereich von 4 – 8. Maßgeblich für die pH-Sensitivität ist der pK_a -Wert der funktionellen Gruppe des Polymers. Aus einer Annäherung des pH-Wertes der Lösung an den pK_a -Wert der funktioneller Gruppe resultiert eine große Änderung des Ionisierungsgrades und somit zur Eigenschaftsänderung des Polymers.

Allgemein können pH-sensitive Polymere in Polybasen und Polysäuren unterteilt werden. Polybasen verfügen üblicherweise über Stickstoffatome an den Polymer-Seitenketten, welche bei niedrigem pH-Werten protoniert werden können und im basischem Milieu neutral vorliegen.^[22] Polysäuren hingegen verfügen typischerweise über Carboxylgruppen, welche im basischen Medium deprotoniert und im sauren Medium neutral vorliegen.^[23] Somit verhalten sich Polybasen gegensätzlich zu Polysäuren. Bekannte Vertreter für Polybasen sind unter anderem Poly(2-vinylpyridin) (P2VP)^[24], Poly(4-vinylpyridin) (P4VP)^[25] und Poly(1-vinylimidazol) (PVim).^[22] Als Polysäuren sind Poly(acrylsäure) (PAAc) und ihre Derivate bekannt (Abbildung 2).

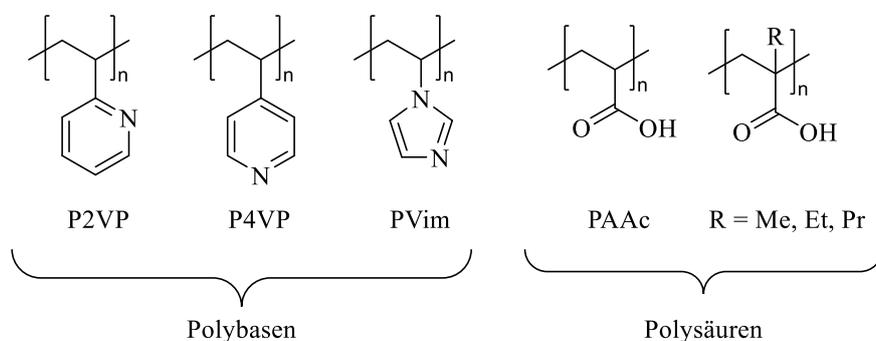


Abbildung 2: Beispiele für Polybasen und Polysäuren

Interessant sind pH-sensitive Polymere vor allem in der Biomedizin. Im menschlichen Körper ist eine große Bandbreite von pH-Werten vorhanden. Dabei weist der Magen einen sehr geringen pH-Wert von 1 auf^[26], während im Darmbereich pH-Werte bis 8,2 vorliegen.^[27] Desweiteren wurde in medizinischen Studien festgestellt, dass unterschiedliche Tumorarten bestimmte pH-Werte vorweisen. Somit kann eine Wirkstofffreisetzung mittels pH-sensitivem Polymerträgern gezielt am erkrankten Gewebe erfolgen.^[28]

Häufig können Systeme neben einer pH-Wert-Sensitivität auch eine Thermoresponsivität aufweisen. Ein Beispiel dafür bildet das System von SMITH *et al.*^[29] Dieser beschreibt Blockcopolymere aus Diethylaminoethylmethacrylat (DEAMA) und *N*-Isopropylacrylamid NIPAAm (Abbildung 3). DEAMA zeigt als Polymer in Lösung ein pH-sensitives Verhalten, NIPAAm ist als thermoresponsives Polymer bekannt, welches bei Temperaturen unter 32 °C in Lösung vorliegt und sich bei Temperaturerhöhung vom Lösungsmittel phasensepariert.

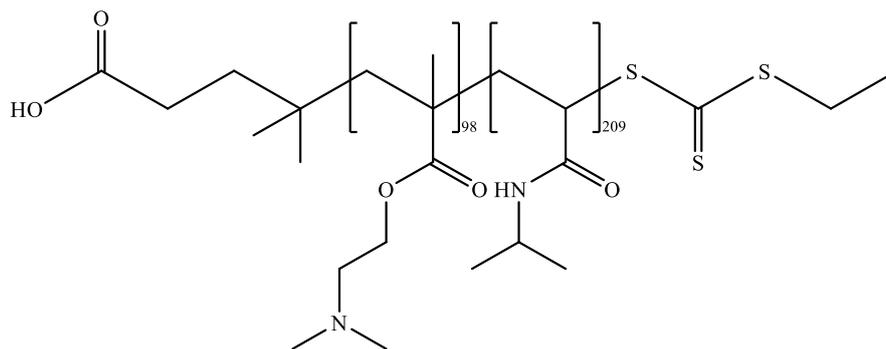


Abbildung 3: Struktur des Blockcopolymers Poly(*N,N* diethylaminoethylmethacrylat-*b*-*N*-isopropylacrylamid) (*P*(DEAMA-*b*-NIPAAm))

Das Blockcopolymer kann unter Anregung eines Stimulus Mizellen in Lösung formen. Hierbei hängt der Aufbau der Mizellen vom Stimulus ab. Bei Erhöhung des pH-Wertes formen die DEAMA-Einheiten den Kern der Mizelle mit einer äußeren Schale bestehend aus NIPAAm. Bei gleichbleibenden niedrigen pH-Wert aber Erhöhung der Temperatur wird der Kern der Mizelle aus NIPAAm gebildet, die äußere Schale der Mizelle bilden somit die DEAMA-Einheiten (Abbildung 4).

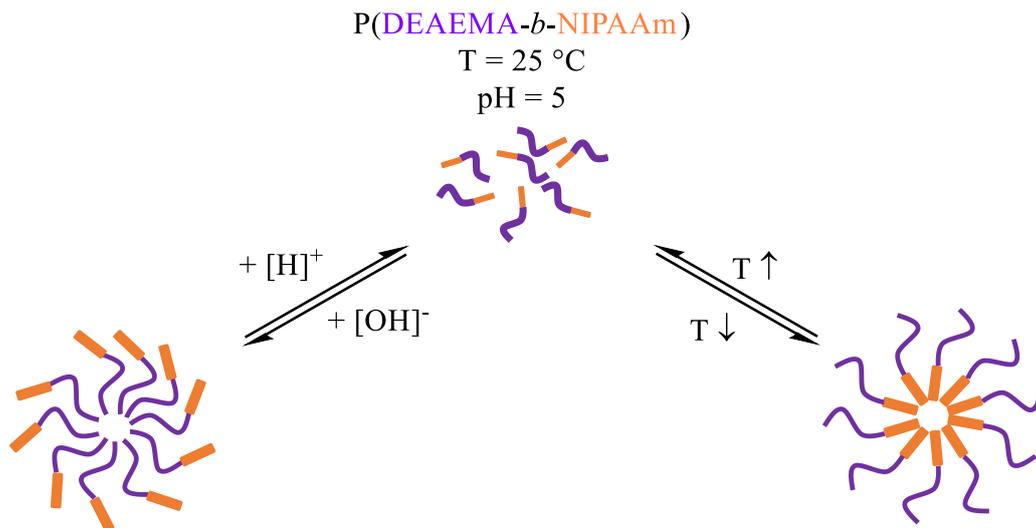


Abbildung 4: Mizellenbildung des P(DEAEMA-*b*-NIPAAm) in Abhängigkeit des pH-Wertes und in Abhängigkeit der Temperatur

Die physikalischen Grundlagen der Thermoresponsivität sowie die Darstellung weiterer Systeme mit thermoresponsivem Verhalten sollen in den nächsten Kapiteln besprochen werden.

2.1.3. Thermoresponsive Polymere

Thermoresponsive Polymere besitzen in der Literatur unter anderem wegen ihrer Einsatzmöglichkeiten, in der Sensorik^[30] und Aktorik, sowie in „*drug delivery*“-Systemen^[19] und in der Biotechnologie^[11], eine große Aufmerksamkeit. Zudem ist die Temperatursensibilität sinnvoll für den Einsatz in *in vitro*- und *in vivo*-Systemen.^[31] Das thermoresponsive Verhalten kann mittels eines isobaren Phasendiagramms der Temperatur gegen die Konzentration des Polymers beschrieben werden (Abbildung 5). Hierbei wird unterschieden in *lower critical solution temperature* (LCST) Systeme und *upper critical solution temperature* (UCST) Systeme.

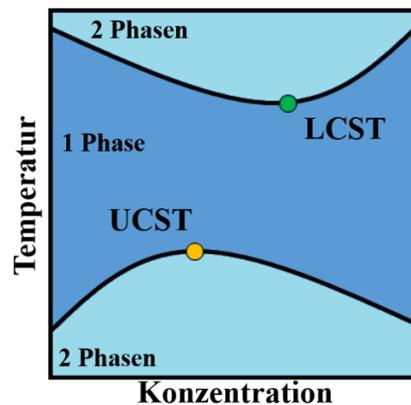


Abbildung 5: Phasendiagramm des temperatur- und konzentrationsabhängigen thermoresponsiven Verhaltens eines Polymers mit der Darstellung der UCST und LCST^[32]

Die Binodalen des Diagramms beschreiben dabei die zugeordnete Konzentration zur gegebenen Temperatur an dem der Phasenübergang stattfindet. Für UCST-Systeme besteht eine Mischlücke unterhalb der entsprechenden Binodalen, für LCST-Systeme oberhalb der jeweiligen Binodalen. Der UCST-Punkt beschreibt auf der Binodalen somit ein Maximum. Der LCST-Punkt hingegen ist das Minimum der zugehörigen Binodalen. Alle anderen Punkte des jeweiligen Graphen stellen sogenannte *cloud points* (Trübungspunkte) dar. Die *cloud points* werden in der Literatur auch oft als *demixing points* (Entmischungspunkte) beschrieben.^[33]

Thermoresponsives Verhalten kann in organischen und wässrigen Medien vorkommen. Überwiegend sind in der Literatur thermoresponsive Materialien in wässrigen Medien beschrieben. Diese sind von besonderem Interesse, da das thermoresponsive Verhalten für medizinische Anwendungen und im Bereich der „*drug delivery*“-Systeme große Anwendung findet.^[34,35]

Wasser als Lösungsmittel ist sehr komplex, da es eine dipolare Molekülstruktur besitzt und sich im Raum durch Wasserstoffbrückenbindungen anordnet. Dieses Verhalten ist maßgeblich für thermoresponsive Materialien.

Beim Lösungsprozess eines Polymers in Wasser wird die Anordnung der Wassermoleküle gestört, da die polaren Gruppen im Polymer mit den Wassermolekülen interagieren und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Hydrophobe Bereiche des Polymers werden von einem Käfig aus Wasser-Molekülen umschlossen. Hierbei sind die Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Gruppen des Polymers zum Wasserkäfig viel schwächer als die Wasserstoffbrückenbindungen zu den polaren Gruppen des Polymers oder zu anderen Wassermolekülen. Bei einem zu hohen Anteil an hydrophoben Gruppen im Polymer separiert sich das Polymer vom Solvens.

Im Generellen ist die Mischungsentropie von Polymeren deutlich geringer als die eines kleinen Moleküls. Hierbei besteht eine Abhängigkeit zwischen dem molekularen Gewicht des Polymers zur Mischungsentropie, welche bei steigendem Molekulargewicht des Polymers sinkt. Je höher das Molekulargewicht des Polymers, desto sensitiver wird das Polymermolekül für weitere Wechselwirkungen im Lösungsmittel. Betrachtet man den Lösungsprozess des Polymers thermodynamisch, muss die Gibbs-Energie des Prozesses negativ sein.^[32]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gleichung 1}$$

mit: ΔG_m = Lösungs-Gibbs-Energie [J]
 ΔH_m = Lösungsenthalpie [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$]
 ΔS_m = Lösungsentropie [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}$]
 T = Temperatur [K]

Im Trübungspunkt gilt:

$$T_{cp} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit: T_{cp} = Trübungspunkt-Temperatur [K]
 ΔH = Lösungsenthalpie [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$]
 ΔS = Lösungsentropie [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}$]

Das bedeutet, dass der Trübungspunkt T_{cp} durch ΔH und ΔS bestimmt wird. Dieses kann unter anderem durch Copolymerisation wie auch durch die Zugabe von Salzen in Lösung geschehen.^[36]

Bei der Bestimmung des Phasenüberganges ist zudem zu beachten, dass der Prozess des Lösens eines Polymers deutlich langsamer verläuft als die Separation. Beim Lösungsprozess muss die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen Polymer und Wasser wieder hergestellt werden. Dabei muss sich ein Käfig aus Wassermolekülen um die hydrophoben Anteile des Polymers ausbilden.

Für Polymere mit UCST-Verhalten wird die Gibbs-Energie somit unterhalb des Trübungspunkt positiv, bei LCST-Systemen oberhalb des Punktes, da die Abstoßung von Wasser-Molekülen des Polymers die Entropie des Systems beeinflusst, welche die Enthalpie der Wasserstoff-Brückenbindungen der polaren Gruppen überwiegt.

Eine Möglichkeit das Lösungsverhalten eines thermoresponsiven Polymers zu beeinflussen ist die Zugabe von Alkohol. Hierbei können drei unterschiedliche Effekte auftreten. Bei einem sogenannten *Co-Solvency*-Prozess^[37] wird das Polymer im Alkohol gelöst. Dabei fungiert der Alkohol als „Lösungsvermittler“, dieser umschließt das Polymer-Molekül mit einem Käfig aus Alkohol-Molekülen, welche wiederum Wasserstoffbrückenbindungen zum Wasser ausbilden können. Somit ist es möglich durch die Zugabe von Alkohol eine Löslichkeit des Polymers zu generieren. Bei der zweiten Möglichkeit, kann das Polymer weder mit den Alkohol-Molekülen noch mit dem Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen interagieren. Das Polymer fällt aus und die Interaktion von Alkohol- und Wasser-Molekül ist bevorzugt. Diesen Prozess wird gemeinhin als *Non-Solvency*-Prozess bezeichnet. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen wird dann bevorzugt. Ein weiterer Effekt von Polymeren in Alkohol/Wasser-Gemischen ist der *Co-non-solvency*-Prozess.^[38] Hierbei kann das thermoresponsive Verhalten durch die definierte Menge an Alkohol in Wasser gesteuert werden. Der Alkohol wie auch das Wasser kann mit der Polymerkette interagieren. Somit entsteht eine Konkurrenz zwischen Wasser und Alkohol zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Polymer. Dabei entsteht eine Polymerstruktur welche als *coil-globule-coil*-Struktur beschrieben wird.^[39]

LCST-Systeme werden in der Literatur häufiger erwähnt, da sie aufgrund umfangreicher Forschungen sehr gut bekannt sind. Hierbei sind im Vergleich zu LCST-Systemen UCST-Systemen deutliche unbekannter. Aufgrund der Thermodynamik des UCST-Verhaltens, sind Systeme schwieriger zu generieren und zu kontrollieren. Deshalb sind UCST-Systeme nur wenig literaturbekannt.^[40]

Ein theoretischer Phasenübergang existiert für viele Polymere erst über 100 °C, dieser ist dann aufgrund der Siedeeigenschaften von Wasser nicht mehr möglich zu bestimmen.^[41] Neben den Systemen, welche aufgrund ihrer Struktur thermoresponsives Verhalten zeigen, kann dieses Verhalten auch durch Zugabe von Reagenzien oder chemische Modifizierung des Systems induziert werden. Im folgenden Kapitel werden Möglichkeiten zur Generierung des UCST-Verhaltens in Lösung erläutert.

2.1.4. Generierung von UCST-Verhalten

Es ist möglich, in bekannten nicht stimuli-sensitiven Polymeren UCST-Verhalten zu induzieren. Diese Induzierungen sind chemischer oder physikalischer Natur und erfolgen meist durch die Zugabe von externen Substanzen, Reaktionen am Polymer oder durch Änderung von physikalischen Parametern wie die Einstrahlung von Licht.

Erste Forschungen zu externen Einflüssen auf das UCST-Verhalten von Polymeren präsentierten FLORY *et al.*^[42] Diese untersuchten thermoresponsives Verhalten von teilweise deprotonierter Poly(acrylsäure)-Lösungen (PAAc) (Abbildung 6). Durch die Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) zur Polymer-Lösung konnte UCST-Verhalten generiert werden. In weiteren Studien konnte zudem gezeigt werden das neben dem monovalenten Natrium-Ionen auch bivalente Kupfer-Ionen und bivalente Calcium-Ionen thermoresponsives Verhalten induzieren können.

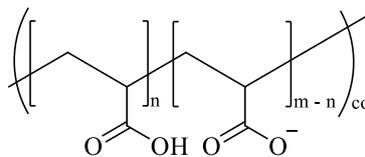


Abbildung 6: partiell deprotonierte PAAc

Durch die Konzentration an zugegebenen Ionen kann das UCST-Verhalten gesteuert werden. Die Generierung von thermoresponsiven Verhalten auf Basis von ionischen Wechselwirkungen kann auch mit der Zugabe von Anionen zu einem kationischen Polymer stattfinden.

BISWAS *et al.*^[43] zeigten, dass Poly(triphenyl-4-4-vinylbenzylphosphoniumchlorid) (Abbildung 7) in wässrigen Lösungen kein UCST-Verhalten zeigt.

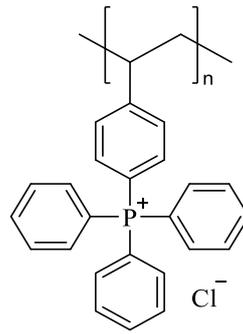


Abbildung 7: Struktur des Poly(triphenyl-4-4-vinylbenzylphosphoniumchlorid)

Durch die Zugabe von Natriumhalogenid-Salzen (Chlorid, Bromid, Iodid) zeigte das Polymer thermoresponsives Verhalten. Hierbei war das thermoresponsive Verhalten abhängig von der Polymerkonzentration, der Salzkonzentration und des Molekulargewichtes des Polymers. Um ein thermoresponsives Verhalten bei Raumtemperatur zu induzieren wurde somit bei Verwendung von Natriumbromid eine 20 millimolare Lösung benötigt. Durch eine Natriumiodid-Lösung konnte das selbe Verhalten bei einer Verwendung von lediglich einer 2 millimolaren Lösung gezeigt werden. Natriumpseudohalogenide (Cyanid, Thiocyanat) hingegen zeigen keinen Effekt und können kein thermoresponsives Verhalten erzeugen.

Neben der Zugabe von Salzen, kann eine Thermoresponsivität auch durch Redoxreaktionen hervorgerufen werden. Ein bekanntes durch Redoxreaktion gesteuertes System ist das von BERTRAND *et al.*^[44] Sie zeigten, dass die Oxidation von Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxylmethacrylat) (PTEMPOMA) (Abbildung 8) zur Verringerung der Phasenübergangstemperatur (*phase transition temperature*, PTT) führte.

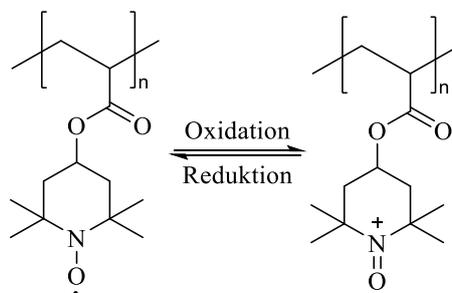


Abbildung 8: Redoxreaktion von PTEMPOMA

Eine weitere Möglichkeit zur Generierung von UCST-Verhalten bildet die Zugabe eines Hexacyanocobalt(III)-Komplexes zu Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA). In Forschungen von PLAMPER *et al.*^[45] konnte UCST-Verhalten in diesem System festgestellt werden. Das induzierte thermoresponsive Verhalten konnte jedoch durch Bestrahlung wieder unterdrückt werden. Durch Bestrahlung findet ein Liganden-Austausch im Komplex statt wobei ein Cyanid-Ion durch ein Wasser-Molekül ausgetauscht wurde (Abbildung 9). Aufgrund dieses Liganden-Austausches ist es möglich das UCST-Verhalten wieder zu unterdrücken.

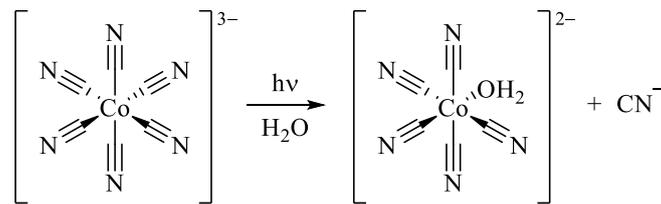


Abbildung 9: Ionenaustausch des Hexacyanocobalt Komplexes durch Bestrahlung

Die vorgestellten Systeme zeigen durch Zugabe externer Reagenzien UCST-Verhalten. In wässrigen Lösungen sind alle hier vorgestellten Systeme löslich. Von besonderer Interesse sind jedoch Systeme, welche ohne Zugabe externer Reagenzien UCST-Verhalten zeigen. Diese Systeme werden im folgenden Kapitel betrachtet.

2.2. Literaturbekannte thermoresponsive Polymere in Lösung

2.2.1. UCST-Polymere

UCST-Verhalten kann durch ionische Wechselwirkungen oder durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erzeugt werden. Die bekanntesten UCST-Systeme, welche auf Basis von Coulomb-Wechselwirkungen ein thermoresponsives Verhalten aufweisen, sind Poly(betaine).^[46] Eine bekannte Klasse der Poly(betaine) bilden die Sulfobetaine.

Diese sind strukturell aus einem Ammonium-Kation und einem sulfonischen Anion, welche über eine Alkylkette verbunden sind, aufgebaut. Ein bekannter Vertreter ist das Poly(3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammoniumpropansulfonat (PDMAPS) (Abbildung 10).

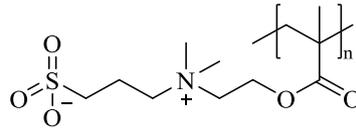


Abbildung 10: Struktur des PDMAPS

SCHULZ *et al.*^[47] konnten zeigen, dass PDMAPS ein thermoresponsives Verhalten aufweist, welches vom Molekulargewicht des Polymers wie auch der Konzentration und Art des Salzes abhängig ist. Jedoch eignet sich dieses System nicht für physiologische Anwendungen, da mit steigender Salzkonzentration eine Steigerung der Viskosität erfolgt und die Polymere nicht mehr in Lösung als freie Ketten vorliegen. Um eine Anwendung im physiologischen Bereich zu ermöglichen, wird jedoch ein System benötigt, welches konzentrationsunabhängig ist und durch Elektrolyte nicht beeinflusst wird.

Bei nichtionischen UCST-Systemen wird das thermoresponsive Verhalten durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und der Hydrophobie des Systems gesteuert. Die Beeinflussung des Systems durch externe Reagenzien ist dadurch weniger stark ausgeprägt.

PNAGA ist das erste thermoresponsive nichtionische Polymer, welches UCST-Verhalten zeigt. Dieses wurde bereits 1964 von HAAS und SCHULER^[48] synthetisiert, jedoch nicht hinsichtlich seines UCST-Verhaltens untersucht.

Es wurde lediglich eine Gelierung des Polymers, die durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Carbonyl- und den Amid-Gruppen erfolgte, bei hochkonzentrierten wässrigen Lösungen beobachtet. Diese Wechselwirkungen und somit die Gelierung, konnten allerdings durch die Zugabe von Thiocyanaten unterbunden werden. Die Charakterisierung des thermoresponsiven Verhaltens von PNAGA erfolgte unter anderem durch SEURING *et al.* im Jahr 2010.^[4] Durch Copolymerisation mit *N*-Acetylacrylamid (NAAcAm) konnte thermoresponsives Verhalten in Lösung variiert werden (Abbildung 11).

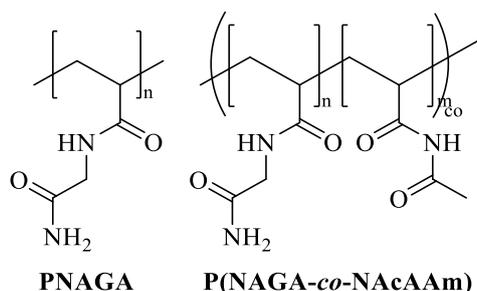


Abbildung 11: Struktur von PNAGA und dem Copolymer P(NAGA-co-NAcAAM)

Die hierbei bestimmte PTT beschreibt die Temperatur, bei der das Polymer phasensepariert wird oder aber gelöst wird. Die PTT konnte durch das Verhältnis der Monomere eingestellt werden und war auch in Puffer-Lösungen existent. Dabei konnten Copolymere mit einer PTT zwischen 5 – 21 °C hergestellt werden. Je größer der Anteil an NAGA (75 – 100 %) im Copolymer, desto höher ist die PTT.

In weiteren Arbeiten zeigten LIU *et al.*^[49] die Möglichkeiten der kontrollierten radikalischen Polymerisation von PNAGA. Durch die aktiven Kettenenden ist das *grafting-on* an Oberflächen möglich. Ein weiterer Vorteil dieser Methode bildet die Möglichkeit zur Block-Copolymer-Synthesen.

Ein anderes auf der Struktur von Acrylamiden basierendes System der UCST-Copolymere bildet das Copolymer Poly(acrylnitril-*co*-acrylamid) (P(AN-*co*-AAM)), welches im Jahr 2012 von SEURING *et al.*^[41] publiziert worden ist (Abbildung 12).

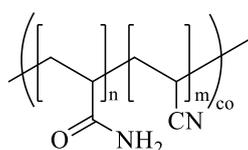


Abbildung 12: Struktur des thermoresponsiven Copolymers P(AN-*co*-AAm)

Polymere mit UCST-Verhalten auf Basis von Acrylamiden sind umfangreich publiziert. Die Grundbausteine der Polymere weisen jedoch nur eine geringe Biokompatibilität auf und sind für biologische Systeme toxisch.^[5] Zur medizinischen oder pharmazeutischen Anwendung würden sich thermoresponsive Polymere eignen, welche in ihrer Grundstruktur Biomakromolekülen nachempfunden sind und somit eine höhere Biokompatibilität aufweisen.

2.2.2. Imidazol-basierte thermoresponsive Polymere

Die Verwendung von Imidazolen als Bausteine für thermoresponsive Materialien ist nur wenig dokumentiert. OKHAPKIN *et al.* zeigten den Einsatz eines Copolymers aus NIPAAm und Vim als katalytisches System zur Hydrolyse von *para*-Nitrophenylacetat.^[50] Der Einsatz von Vim hatte Einfluss auf das LCST-Verhalten von PNIPAAm. Hierbei wurde durch die Copolymerisation eine höhere Hydrophilie im Polymer erzeugt, welche die PTT von PNIPAAm steigerte. Im Weiteren diente Vim als Katalysator, welcher die Hydrolyse des *para*-Nitrophenylacetat erst ermöglichte.

Ein weiteres thermoresponsives System, welches ein Imidazol-Derivat als Baustein verwendet, ist ein System von JAIN *et al.*^[51] Hierbei wird ein Imidazoliumsalz mit NIPAAm über freie radikalische Polymerisation copolymerisiert (Abbildung 13).

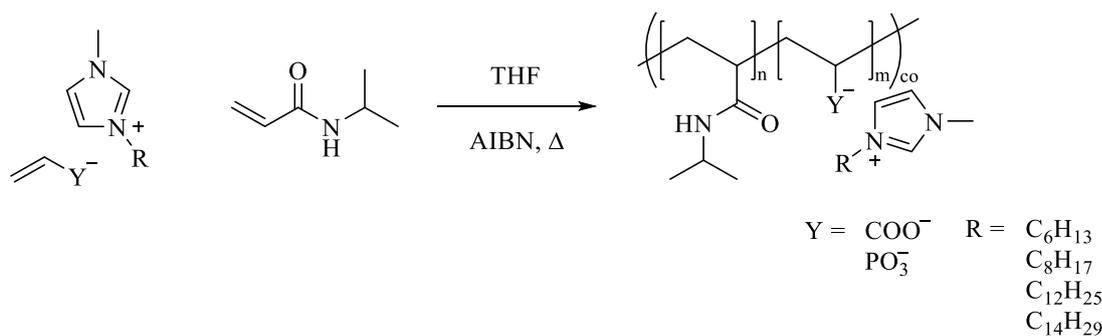


Abbildung 13: Herstellung des Polymers mit Imidazoliumsalzen

Das thermoresponsive Verhalten von PNIPAAm wurde hierbei durch die Variation an Alkylresten am Imidazol-Ring und dem Einsatz unterschiedlicher korrespondierender Anionen beeinflusst. Die LCST wurde durch längere Alkylketten am Imidazol-Ring und der damit steigenden Hydrophobie der ionischen Flüssigkeit verringert.

Imidazol ist ein essentieller Baustein für Biomakromoleküle. Dadurch ist es für pharmazeutische und medizinische Anwendungen von enormer Wichtigkeit.^[52,53] Die Herstellung von Imidazol-basierenden Copolymer-Systemen wurden von MEISWINKEL *et al.*^[54] 2013 publiziert.

Während Poly(1-vinylimidazol) (PVim) ein hydrophiles Polymer ohne thermoresponsives Verhalten ist, besteht das System von MEISWINKEL *et al.* aus Vim und 1-Vinyl(2-hydroxymethyl)imidazol (HVim) (Abbildung 14), welches durch die Umsetzung von Vim mit Paraformaldehyd synthetisiert werden konnte. Dadurch konnte ein Copolymer generiert werden, welches thermoresponsives Verhalten aufweist.

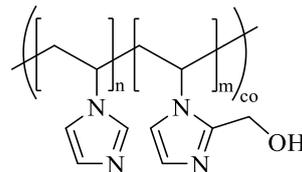


Abbildung 14: Struktur des P(Vim-co-HVim) von MEISWINKEL *et al.*^[54].

Poly(1-vinylimidazol-co-1-vinyl(2-hydroxymethyl)imidazol) (P(Vim-co-HVim)) wurde mittels freier radikalischer Polymerisation in deionisiertem Wasser hergestellt (Abbildung 15). Als Initiator wurde das wasserlösliche 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (VA-044) verwendet.

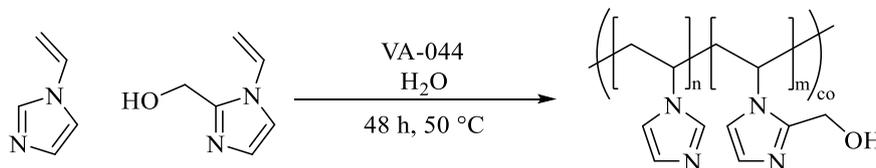


Abbildung 15: Synthese des P(Vim-co-HVim) nach MEISWINKEL *et al.*^[54]

Das Copolymer ist nur in wenigen organischen Lösungsmitteln wie Methanol (MeOH) und Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich. Durch das thermoresponsive Verhalten ist eine Löslichkeit in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben. Hierbei konnte mittels Trübungsmessungen im UV/VIS-Bereich ein UCST-Verhalten beobachtet werden, welches abhängig von dem Verhältnis zwischen Vim und HVim ist. So konnten MEISWINKEL *et al.* zeigen, dass bei einem Verhältnis von 1 zu 1,5 HVim zu Vim ein Copolymer mit einer PTT von 19 °C erhalten werden konnte, bei einer Erhöhung des HVim-Anteils zu einem Verhältnis von 1 zu 1 wurde ein Copolymer mit einer PTT von 41 °C synthetisiert. Im Weiteren konnte dem thermoresponsiven Verhalten eine pH-Wert-Abhängigkeit nachgewiesen werden.

Dabei zeigte sich, dass mit steigendem pH-Wert die PTT stieg, im sauren Milieu hingegen konnte kein Phasenübergang mehr festgestellt werden (Abbildung 16). Dieses wurde unter anderem durch die Eigenschaft des Imidazols als Protonenakzeptor (Brønsted-Base) erklärt.

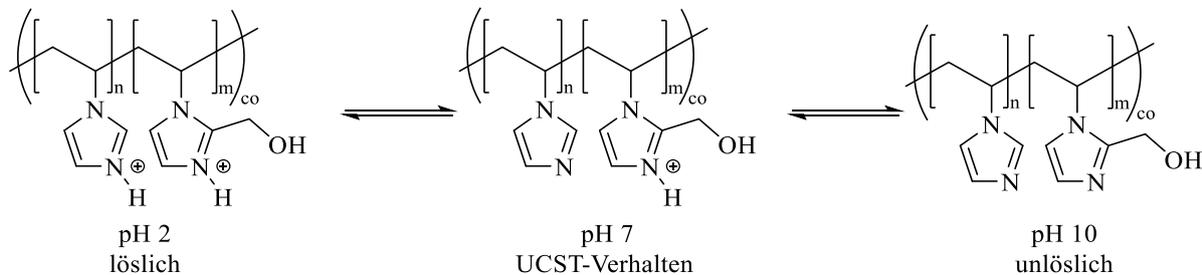


Abbildung 16: pH-Abhängigkeit des UCST-Verhaltens von *P(Vim-co-HVim)* in wässrigen Lösungen

Die Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Hydroxygruppen und den Stickstoffatomen kann durch die Protonierung nicht mehr erfolgen, weshalb das Polymer löslich ist und kein thermoresponsives Verhalten mehr aufweist. Durch die komplette Deprotonierung der Stickstoffatome im basischen Milieu, ist das Polymer in Lösung in der Lage besonders viele Wasserstoff-Brückenbindungen zu erzeugen, somit steigt die PTT signifikant und kann zu einer letztendlichen Unlöslichkeit des Polymers führen.

In weiteren Arbeiten konnten MEISWINKEL *et al.*^[55] zeigen, dass dieses System nicht nur durch chemische Änderungen wie pH-Wert oder Ionenstärke gesteuert werden kann, sondern auch durch die Terpolymerisation stoffverwandter Monomere. Hierbei konnte durch die Funktionalisierung von HVim mit 1-Adamantylisocyanat ein *Host/Guest*-System gestaltet werden, welches durch die Zugabe von teilmethyliertem Cyclodextrin (mCD) die PTT in wässrigen Medien stark beeinflussen kann (Abbildung 17).^[55] Die PTT sank bei steigender Konzentration an mCD. Die Komplexierung des hydrophoben Adamantan-Restes mit dem hydrophilen mCD führt zu einer steigenden Löslichkeit des Polymers.

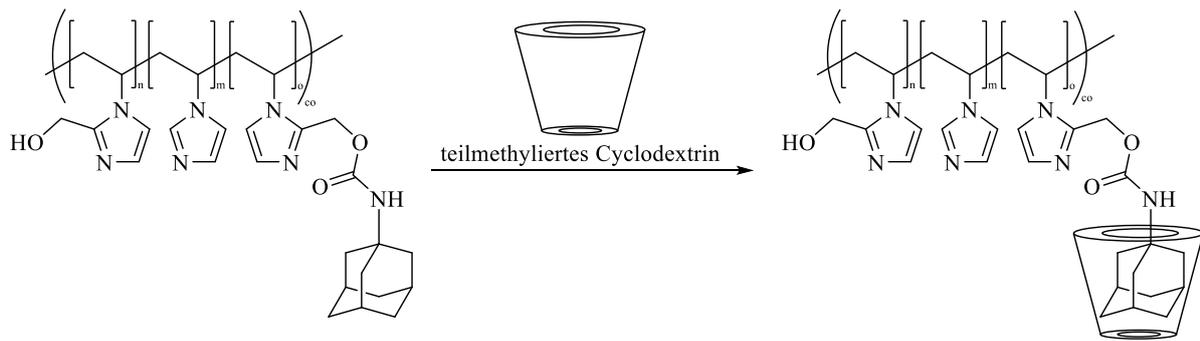


Abbildung 17: Abschirmung des Terpolymers nach MEISWINKEL *et al.* mittels mCD

In einem weiteren System zeigten MEISWINKEL *et al.*^[56] zudem, dass dieses System neben einem UCST-Verhalten bei Veretherung der Hydroxy-Funktion vom HVim auch ein LCST-Verhalten aufweisen kann (Abbildung 18).^[56] Das Homopolymer des alkylierten HVims zeigt LCST-Verhalten mit einer PTT von 24 °C, welche nicht pH-Wert abhängig ist. Das thermoresponsive Verhalten beruht lediglich auf der Hydrophobie der Alkylkette. Durch die Copolymerisation mit Vim steigt LCST durch die steigende Hydrophilie des Polymers mit steigendem Anteil an Vim.

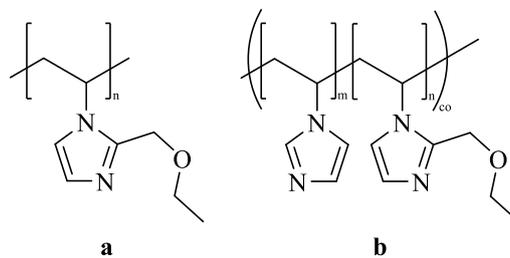


Abbildung 18: (a) Struktur des Homopolymers des alkylierten HVims und (b) Struktur des Copolymers mit Vim

Wie die vorgestellten Systeme zeigen, besitzt das UCST-System aus Vim und HVim ein hohes Potential als smartes System. Hierbei sind vor allem die weitreichenden Modifikationsmethoden eine Möglichkeit, weitere Systeme mit thermoresponsivem Verhalten basierend auf Vim zu generieren. Alle von MEISWINKEL *et al.* vorgestellten Systeme liegen nur als lineare Polymere in Lösung vor.^[54–56] Dadurch ist der Anwendungsbereich eingeschränkt. Das Potential ließe sich durch die Möglichkeit der massiv steigern.

Die Theorie und Anwendung vernetzter Polymersysteme wird in den folgenden Kapiteln erörtert und diskutiert.

2.3. Vernetzung von Polymeren

In den voran gegangenden Kapiteln wurde darauf eingegangen, dass sensitive Polymere als Gel, Polymer-Bürsten, Dünnschichten und in Lösung vorliegen können. Dabei wurde weitestgehend das Verhalten von Systemen in Lösung betrachtet. Die Gelbildung, und damit Vernetzung wird folgenden diskutiert und vorgestellt.

Makromolekulare Verbindungen, wie Polymere, können trotz ihres hohen Molekulargewichtes in Lösung gebracht werden.^[57] Hierbei können sowohl organische als auch wässrige Lösungsmittel verwendet werden. Die Löslichkeit der Polymere hängt von ihrer Struktur^[58], ihrer Zusammensetzung^[59], wie auch von ihrem Molekulargewicht ab.^[60]

Polymere können neben löslichen linearen Ketten auch als unlösliche dann quellbare dreidimensionale Netzwerke vorliegen. Hierzu müssen die Polymerketten untereinander verbunden sein. In dieser Form können Polymere durch Diffusion Lösungsmittel aufnehmen und ihr Volumen sowie Gewicht erhöhen. Dieser Zustand des Polymernetzwerkes nennt sich Gel.^[61] Der Vorgang der Lösungsmittelaufnahme wird gemeinhin als Quellung bezeichnet. Findet dieser Prozess in wässrigen Medien (Puffer-Lösung, Säure oder Basen) statt, nennt man diese Gele im speziellen Hydrogele.^[62] Bei Anwendung anderer Lösungsmittel bezeichnet man die Gele als Lyogele.^[63] Das verwendete Lösungsmittel bildet das Quellmedium. Ein Polymer-Netzwerk besteht aus verschiedenen Strukturmustern und Kenngrößen (Abbildung 19).

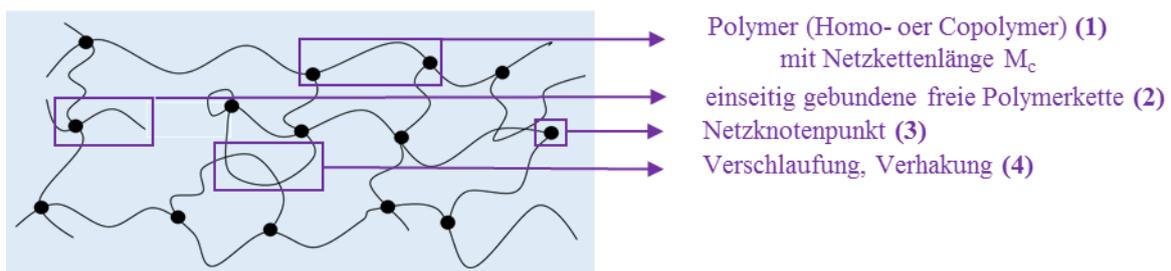


Abbildung 19: Kenngrößen eines Polymernetzwerkes

Ein Polymer-Netzwerk ist durch Netzketten mit einer von der Anzahl der Monomere abhängigen Netzkettenlänge M_c (1), welche über Netzknotenpunkte (3) miteinander verbunden sind, aufgebaut. Das Netzwerk kann theoretisch als einzelnes makroskopisches Polymer-Molekül betrachtet werden.

Die Netzknotenpunkte beschreiben dabei in einem Netzwerk kovalente Bindungen. Desweiteren können im Netzwerk Verhakungen oder Verschlaufungen auftreten.

Diese Form der Vernetzung ist physikalischer Natur und beschreibt die Interaktion zweier Polymerketten, welche „verknoten“ ohne kovalente Bindungen auszubilden.

Hydrogele können durch verschiedene Parameter klassifiziert werden. Hierbei unterscheidet man beispielsweise zwischen der Herstellungsmethode, Ionenladung, der Struktur des Geles und der Art der Vernetzung.^[64] Bei der Herstellungsmethode kann unterschieden werden, aus wie vielen Monomeren ein Hydrogel besteht (Abbildung 20).

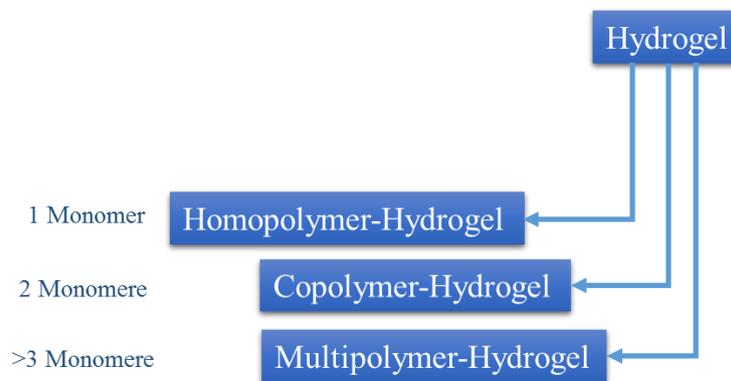


Abbildung 20: Klassifizierung eines Hydrogel nach den Bestandteilen

Bei dem Grundgerüst eines Homopolymer-Hydrogels bestehen die Netzketten aus einem meist hydrophilen Monomer. Durch Verhakung, Verschlaufung oder durch die Zugabe eines Vernetzers kann sich ein Netzwerk ausbilden. Hierbei kann der Vernetzer bi- oder multifunktional sein und muss nicht der Stoffklasse des Monomers angehören.

Durch den Einsatz eines Vernetzers können Netzknoten ausgebildet werden, um das Gel chemisch zu vernetzen oder aber aufgrund von Verhakungen und Verschlaufungen ein Netzwerk bilden.^[65]

Chemisch vernetzte Gele werden unter anderem als „drug delivery“-System^[66] sowie und in der Herstellung von Kontaktlinsen genutzt.^[67] Ein bekannter Vertreter der Homopolymer-Hydrogele bildet Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA). Dieses kann über verschiedene Vernetzer-Moleküle zu einem Homopolymer-Hydrogel vernetzt werden.^[68]

Copolymer-Hydrogele können durch den Einsatz von zwei Monomeren in der Netzkette mit einem Vernetzer generiert werden. Diese Hydrogele finden wie die Homopolymer-Hydrogele Anwendung in „*drug delivery*“-Systemen^[66], wie auch in der Sensorik^[69] und Aktorik.^[70]

Eine weitere Unterklasse der Hydrogele bilden die Multipolymer-Hydrogele, hierbei werden drei oder mehr Monomere in einem Netzwerk eingebunden.

Eine andere Hydrogelart bilden die interpenetrierenden (IPN) und semiinterpenetrierenden Netzwerke (SemiIPN) (Abbildung 21). Diese Systeme können zu den Copolymer- oder Multipolymer-Hydrogele, entsprechend der Anzahl an Monomere die an dem Aufbau des Netzwerkes beteiligt sind, zugeordnet werden. IPNs und SemiIPNs beschreiben die wechselseitige Durchdringung eigenständiger Netzwerke. Somit ist es möglich zwei Systeme mit unterschiedlichen Stimuli (pH-Wert, Temperatur, mechanische Arbeit) miteinander zu kombinieren.

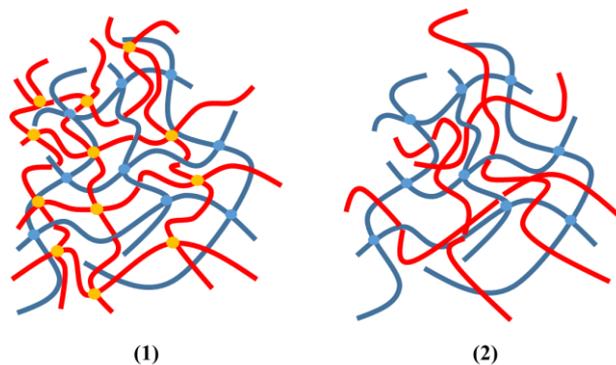


Abbildung 21: Darstellung eines IPNs (1) und eines SemiIPNs (2)

IPNs und SemiIPNs unterscheiden sich durch ihren Aufbau. Bei dem Aufbau eines IPNs (1) bilden sich aus zwei Monomeren zwei Homopolymer-Netzwerke. Diese können simultan oder sukzessiv aufgebaut werden.^[71] Die Bindung der beiden Homopolymer-Netzwerke ist dabei kovalent. Durch den Aufbau der Netzwerke ineinander und die kovalenten Bindungen zwischen den gebildeten Netzketten können IPNs nicht ohne den Bruch einer kovalenten Bindung getrennt werden. XING *et al.*^[72] konnten beispielsweise Nanogele generieren welche auf Basis von PNIPAAm und PAAc bestanden. PNIPAAm-Hydrogele können über einer Temperatur von 32 °C Quellmedium abgeben und unter 32 °C aufnehmen. PAAc zeigt diesen Effekt bei pH-Wert-Änderung.

Durch die Protonierung der Carboxylgruppe der Acrylsäure (AAc) können Hydrogele bei hohen pH-Werten (pH 6 – 14) Quellmedium aufnehmen und bei niedrigen pH-Werten (pH 1 – 5) Quellmedium abgeben.^[73] In einem SemiIPN (2) ist nur ein Polymer als Netzwerk enthalten.

Ein zweites Polymer kann als lineare Ketten durch Diffusion eingeführt werden oder liegt bereits während der Polymerisation einer Monomer-Lösung mit bi- oder multifunktionellem Vernetzer vor.^[74,75] Diese können durch Verschlaufungen oder Verhakungen in einem kovalent gebundenen Netzwerk vernetzen.^[74] MOHANAN *et al.*^[76] beschreiben beispielsweise SemiIPNs aus Karragen und PNIPAAm. Hierbei liegt das Karragen direkt als Polymer in einer Monomer-Lösung aus NIPAAm und bifunktionellem Vernetzer vor. Das Netzwerk bildet sich während des Polymerisationsprozesses um die Karragen-Ketten.

Eine weitere Klassifizierungsmethode bildet der ionische Charakter eines Geles. Durch die Verwendung von Monomeren mit ionischen Gruppen ist es möglich, neben neutralen Gelen auch anionische, kationische oder amphotere Gele herzustellen.^[77]

Die Struktur des Geles ist eine weitere Klassifizierungsmöglichkeit.^[78] Hierbei wird die mikroskopische Beschaffenheit betrachtet. Die dabei unterteilbaren Gruppen bilden die amorphen Netzwerke, in denen die Anordnung der Ketten willkürlich erfolgt, semi-kristallinen Netzwerke, welche verdichtete Teile von geordneten Makromolekülen besitzen, wie beispielsweise Kristallite und supramolekulare Netzwerke mit kolloidalen Aggregaten innerhalb ihres Aufbaus.

Als Hauptklassifizierungsmethode gilt jedoch die Unterteilung in die Vernetzungsarten eines Hydrogels.^[79] Hierbei wird zwischen chemisch und damit kovalent vernetzten Gelen und physikalisch vernetzten Gelen unterschieden. Bei der physikalischen Vernetzung wird das Netzwerk durch sekundäre, nicht-kovalente Bindungen zusammengehalten.

Bei der Vernetzung allgemein werden die physikalischen Eigenschaften eines Polymers beeinflusst.^[80] Folgende physikalische Änderungen treten bei der Vernetzung eines Polymers auf:

i) Elastizität des Polymers

In Abhängigkeit der Vernetzungsdichte kann die Elastizität der Polymere eingeschränkt werden, wobei eine höhere Vernetzerdichte zu einer verringerten Elastizität führt.^[81]

Ein Beispiel hierfür bildet die Vulkanisation von Elastomeren, welche durch das Einbringen von kurzkettigen Schwefelketten zu einer Vernetzung in Naturkautschuk führen.^[82]

ii) *Unlöslichkeit des entstehenden Netzwerkes*

Die Vernetzung erzeugt zusätzlich eine Unlöslichkeit des Polymers. Durch die Verknüpfung der freien löslichen Ketten, können diese mit dem Lösungsmittel interagieren, jedoch nicht mehr gelöst werden. Ein Polymergel ist dementsprechend unlöslich.^[83] Im Bereich der Hydrogele kann dieses durch Poly(acrylamide) gezeigt werden. Während Poly(acrylamide) wasserlöslich sind, können sie im vernetzten Zustand nicht mehr in Lösung gehen, sondern Wasser in ihrer Struktur speichern.^[84]

iii) *Steigende Glassübergangstemperatur*

Desweiteren tritt eine Steigerung der Glassübergangstemperatur auf. Hierbei wird die molekulare Packungsdichte eines Polymers entscheidend verändert und das freie Volumen der unvernetzten Polymerkette minimiert. Dieses wurde unter anderem in Arbeiten von MIYAZAKI *et al.* untersucht, welche diesen Effekt an Poly(vinylalkohol) (PVA) zeigen konnte.^[85]

iv) *Verringerung des Schmelzpunktes*

Für kristalline Polymere mit einem geringen Vernetzeranteil kann eine Verringerung des kristallinen Verhaltens beobachtet werden. Eine Senkung des Schmelzpunktes tritt auf, da der eingesetzte Vernetzer die Orientierungsmöglichkeiten der Polymerkette einschränkt. Das führt zu einer weicheren und elastischeren Polymerstruktur.^[80]

v) *Umwandlung von Thermoplasten in Duroplasten*

Thermoplasten sind Polymernetzwerke die aus wenig oder nicht verzweigten Polymerketten aufgebaut sind. Diese sind bei parallel ausgerichteten Ketten über physikalische Bindungen miteinander verbunden. Dieser Bereich ist kristallin. Neben den kristallinen Bereichen befinden sich auch amorphe Bereiche in denen die Polymerketten als Knäuel vorliegt. Bei der Erhitzung über den Schmelzpunkt des Polymers können Thermoplasten verformt werden. Nach dem Abkühlen des Thermoplast bleibt es in der neuen Form.

Dieser Vorgang kann beliebig oft durchgeführt werden. Durch zusätzliche Vernetzung können Thermoplasten in Duromere umgewandelt werden. Diese sind engmaschig vernetzt und können nach dem Aushärten nicht mehr durch thermischen Einfluss geschmolzen oder umgeförmert werden.^[80]

In diesem Kapitel wurden Verschlaufungen bzw. Verhakungen wie auch die kovalente Bindung zur Vernetzung angesprochen. In folgenden Kapiteln werden diese Formen der Vernetzung noch einmal differenziert betrachtet.

2.3.1. Physikalische Vernetzung

Die physikalische Vernetzung kann durch verschiedene Parameter hervorgerufen werden. Durch Verschlaufung oder Verhakung der Makromoleküle, welche durch die Konzentration des Polymers in Lösung und des Molekulargewichtes beeinflusst werden kann, ist nur eine Methode zur Gelierung. Weitere Methoden der physikalischen Vernetzung beruhen zum Beispiel auf Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophoben, hydrophilen, ionischen Wechselwirkungen (COULOMBSche Kräfte), Komplexbildung oder Ausbildung von kristallinen Strukturen.^[80,86] Diese Form der Gelbildung ist reversibel.^[87] Bei einer auf Komplexbildung basierende Vernetzung muss das Polymer nicht zwangsläufig ionische Gruppen besitzen.^[62] Durch Zugabe von Metallionen können Polymere, welche über Komplex-Ausbildung vernetzen, generiert werden. WATANABE *et al.*^[88] zeigten dieses Verhalten anhand von Dextran in Verbindung mit Kalium-Ionen. Eine Vernetzung auf Basis von stereochemischen Informationen konnte hingegen bei der Gelherstellung von Milchsäure-Oligomeren mit entgegengesetzter Chiralität erzeugt werden.^[89] Eine auf hydrophoben Wechselwirkungen beruhende Gelierung kann durch die Modifikation des Polymers mit hydrophoben Komponenten durchgeführt werden. Solche Systeme sind unter anderem bei der Funktionalisierung von Polysacchariden wie Chitosan^[90], Carboxymethylparmylon^[91] oder Pullulan^[92] bekannt. Eine Gelbildung mittels Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ist bei Copolymer-Netzwerken wie Poly(acrylsäure-*co*-ethylenglycol) und Poly(methacrylsäure-*co*-ethylenglycol) erwähnt worden.^[93] Hierbei können die Carboxylgruppen der AAc-Bausteine im Polymer mit dem im Polymer-Rückgrat befindenen Sauerstoff des Poly(ethylenglycol)s wechselwirken und Gele formen. Die Anwendung ist besonders ausgeprägt bei sehr geringen pH-Werten (sauren Bedingungen), da dann die Seitenketten der PAAc vollständig protonierte sind und mit dem Sauerstoff des Poly(ethylenglycol)s (PEG) Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.^[94]

Durch Kristallisation kann eine Gelierung mittels eines „freeze-thaw“-Zyklus bei Polymeren wie PVA beobachtet werden. Dieses führt zur starken, jedoch hochelastischen Polymergelen.^[95]

Meist ist die physikalische Vernetzung nicht permanent und die Gele zeichnen sich durch die Spaltung und Bildung einer Vernetzung aus. Soll ein Gel zur Anwendung vernetzt bleiben, ist die physikalische Vernetzung in ihren Anwendungsmöglichkeiten begrenzt.

2.3.2. Chemische Vernetzung

Um einen größeren Anwendungsbereich zu ermöglichen, können Gele chemisch vernetzt werden. Die chemische Vernetzung von Polymeren ist im Gegensatz zur physikalischen Vernetzung irreversibel und basiert auf der Ausbildung von kovalenten Bindungen.^[96] Dabei wird unterschieden in Polymere mit vernetzbaren Monomer-Einheiten (2), die Vernetzung mit multifunktionellen Monomeren (Vernetzermolekülen) (1) und der Vernetzung von Polymeren mit vernetzbaren Gruppen mit einem multifunktionellem Monomer (3) (Abbildung 22).

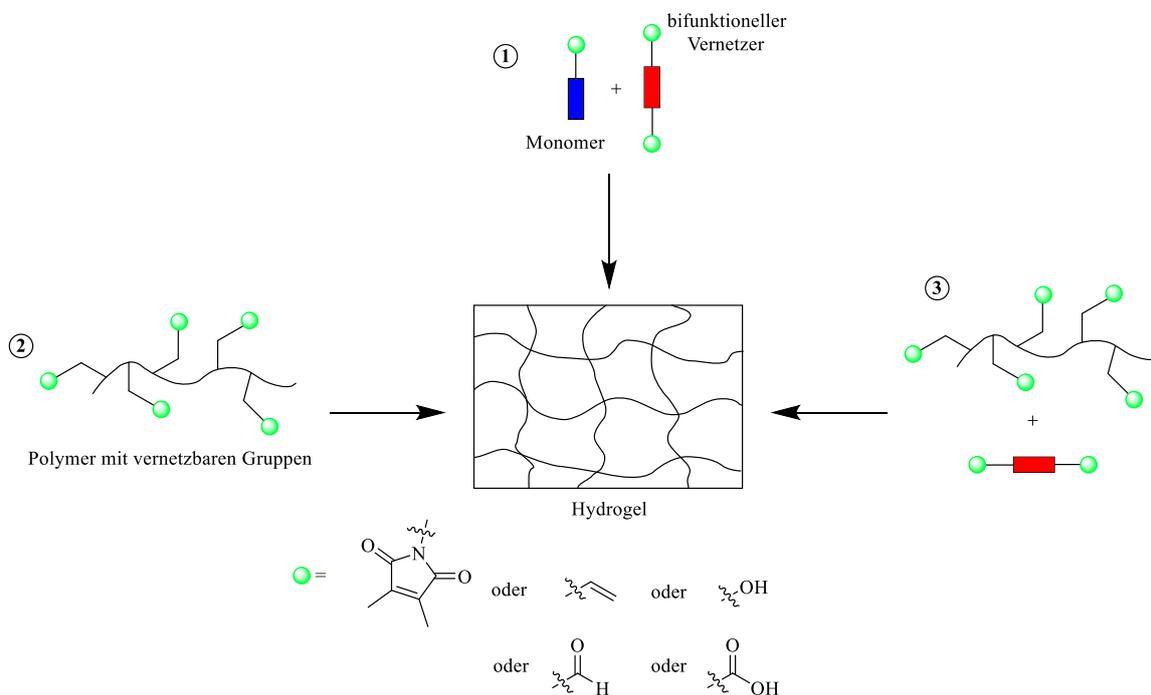


Abbildung 22: mögliche Edukte zur Herstellung chemisch vernetzter Gele über die Zugabe eines bifunktionellen Vernetzers ①, der Vernetzung von vernetzbarer Polymerketten ② oder der Vernetzung von Polymerketten mit vernetzbaren Seitenketten und der Zugabe eines bifunktionellen Vernetzers ③

Die Vernetzung von Monomeren mit einem multifunktionellem Vernetzermolekül ① wird meistens unter Verwendung einer Lösung aus Monomer und Vernetzer durchgeführt.^[84] Dabei ist die Verwendung eines Lösungsmittels nicht notwendig, wenn die verwendeten Komponenten miteinander mischbar sind.

In diesem Prozess bildet sich das Polymer mit der Herstellung des Geles aus. Ein Beispiel dafür bilden die Gelsynthesen von KIZILAY *et al.*^[97] Die Synthese von Poly(acrylamid)-Gelen (PAAm) wird dabei mit einer Lösung mit dem bifunktionellen Vernetzer *N,N*-Methylenbisacrylamid (MBAAm) durchgeführt. Es können auch durch die Verwendung eines Polymers mit vernetzbaren Gruppen Gele hergestellt werden ②. Hierbei ist kein zusätzlicher Vernetzer nötig.

In den Seitenketten des Polymers sind vernetzbare Gruppen vorhanden, welche durch Energiezugabe mit anderen Polymerketten reagieren können. Das System von KUCKLING *et al.*^[98], welches aus PNIPAAm mit dem Vernetzer *N*-(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)acrylamid (DMIAAm) besteht, ist nur ein Beispiel für die Vernetzung von Polymeren mit vernetzbaren Seitenketten. Eine weitere Möglichkeit Gele herzustellen, bildet die Kombination aus einer Polymerkette und der Verwendung eines multifunktionalen Moleküls ③, welches durch Reaktion mit den Polymer-Seitenketten ein vernetztes System bildet. PEPPAS *et al.* beschreiben die Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd zur Herstellung eines Hydrogels (Abbildung 23).^[99]

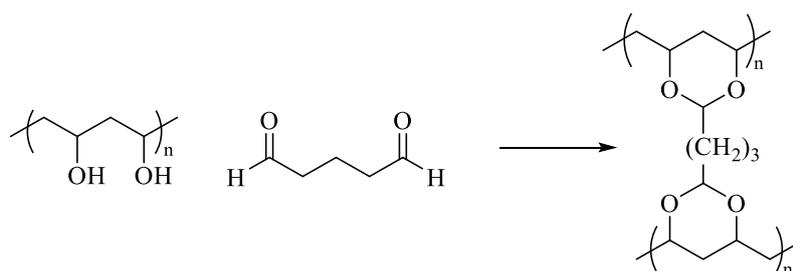


Abbildung 23: Vernetzung von PVA mit Glutaraldehyd^[100]

Durch Interaktion der Monomere untereinander, auch während des Polymerisationsprozesses, und der unterschiedlichen Herstellungsmöglichkeiten eines Gels ist es nicht möglich, ein ideales Netzwerk zu erhalten. Ein ideales Netzwerk äußert sich in der Gleichmäßigkeit der Verteilungen der Netzknotenpunkte wie auch der zusätzlich in Interaktion tretenden chemischen Gruppen der Seitenketten des Polymers.

Bei Annahme eines idealen Netzwerkes besteht das Netzwerk aus Netzketten mit einer identischen Netzkettenlänge M_c und bildet keine Verschlaufungen, Verhakungen sowie nur einseitig gebundene Polymerketten. Jedoch treten beim Gelierungsprozess meistens Fehlstrukturen innerhalb des Geles auf.

Diese können unterteilt werden in räumliche (A), topologische (B) oder konnektive (C) Inhomogenitäten des Gels (Abbildung 24). Bei makroskopischen Gelen treten, herstellungsbedingt (Monomer-Lösung mit einem multifunktionalen Vernetzer), überwiegend die räumliche Inhomogenität als Fehlstruktur auf.^[101]

Dieses beruht auf der nicht idealen Verteilung der Monomere und des Vernetzers im Lösungsmittel, weshalb eine inhomogene Vernetzung des Geles stattfindet.

Hierbei können sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von Vernetzer und Monomer Bereiche mit einem höherem und Bereiche mit einem niedrigerem Anteil an Vernetzer bilden. Das Vernetzermolekül ist oftmals um ein vielfaches reaktiver als die zusätzlichen Monomere.

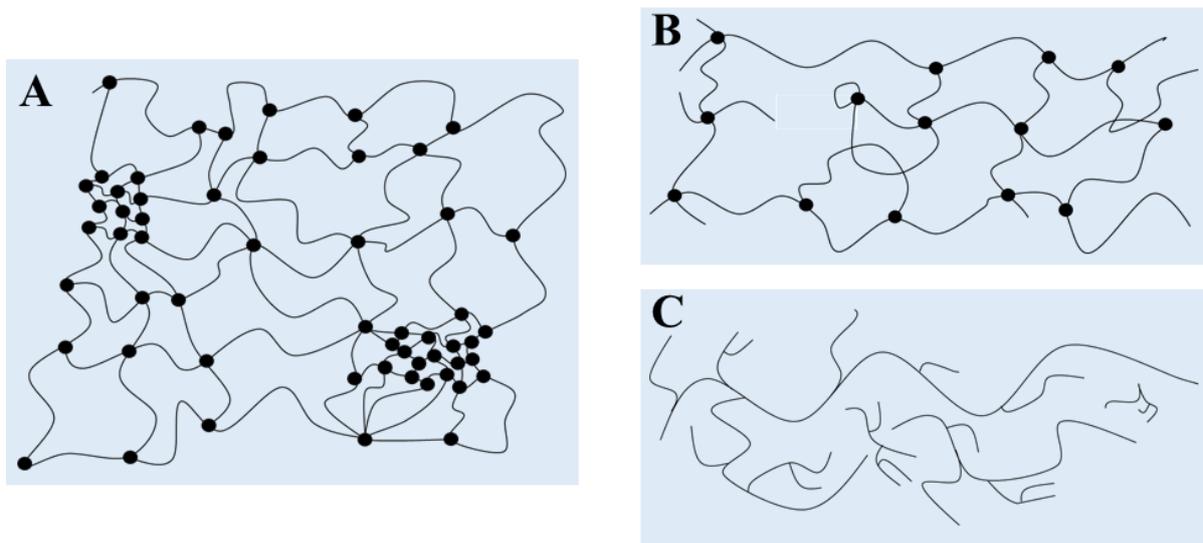


Abbildung 24: Darstellung möglicher Inhomogenitäten in einem Gel, (A) räumliche Inhomogenitäten, (B) topologische Inhomogenitäten, (C) konnektive Inhomogenitäten^[102]

Weitere Fehlstrukturen, vor allem bei Verwendung vernetzbarer Polymerketten sind zusätzliche Verschlaufungen der Polymerketten, freie nicht reagierte Kettenenden und intramolekulare Ringbildung. Die Polymerkette reagiert während einer intramolekularen Ringbildung nicht mit einer weiteren Polymerkette, sondern mit sich selbst. Diese Fehlstrukturen werden auch topologische Inhomogenitäten genannt.

Ein System kann auch nur teilweise vernetzt sein. Dadurch sind freie Polymerketten im Gel vorhanden, welche nicht durch Netzknotenpunkte am Gelaufbau beteidigt sind.

Gemessen und charakterisiert werden können diese Inhomogenitäten durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung^[103] (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) oder durch Kleinwinkel-Neutronenstreuung^[104] (*small-angle neutron scattering*, SANS).

Die chemische Vernetzung von Polymeren kann auf verschiedene Art und Weisen durchgeführt werden. Dabei können sowohl Radikalreaktionen zu einer Vernetzung führen, wie auch chemische Reaktionen. Die Vernetzungsart wird durch die Dimension des Geles wie auch durch die Komponenten des Geles bestimmt.

a) Chemische Reaktionen zur Vernetzung

Für die Vernetzung über chemische Reaktionen werden Monomere und Polymere eingesetzt welche über funktionelle Gruppen verfügen. Geeignete funktionelle Gruppen bilden hierbei Amino-, Hydroxy- oder Carboxylgruppen. Dadurch kann die Vernetzung über die Bildung einer Schiff'schen Base^[105], Azid-Alkin-Cycloadditionen^[106], MICHAEL-Additionen^[107], Enzym-Katalyse^[108] oder die Ausbildung von Disulfid-Brücken^[109] erfolgen.

b) Radikal-Reaktionen zur Vernetzung

Eine weitere Methode zur Vernetzung von Polymer-Systemen bildet die Bindung durch Radikalreaktionen. Dieses Art der Gelsynthese ist weitverbreitet und vielfach verwendet zur Generierung von Hydrogelen. Eines der ersten radikalisch vernetzen Hydrogele bildet PHEMA. Dieses wurde zum ersten mal von WICHTERLE^[110] und LÍM^[110] erwähnt. Für die radikalische Polymerisation zur Herstellung eines Hydrogels werden oftmals Monomere oder Polymere mit Vinyl-Gruppen verwendet.

Hierbei kann der Prozess der Radikal-Bildung durch thermische Energiezufuhr oder durch Bestrahlung erfolgen. Die durch Bestrahlung hervorgerufene Vernetzung kann durch Bestrahlungsarten wie Elektronenstrahlung^[111], Gammastrahlung^[112] oder ultraviolette Strahlung^[113] (UV-Strahlung) stattfinden. Elektronen- und Gammastrahlung besitzen genügend Energie um eine Radikalbildung zu induzieren. Bei der Anwendung von UV-Strahlung muss meistens ein Initiator (Startmolekül) zugegeben werden. So ist es möglich Gele durch thermisch induzierte Reaktionen unter Anwendung von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) herzustellen^[114], wohingegen bei der photochemischen Reaktion Initiatoren wie 2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Igarcure651) verwendet werden.^[115]

Die Hydrogelsynthese über einen thermischen Radikalprozess wird vielseitig angewendet, kann jedoch nicht für definierte Hydrogelstrukturen verwendet werden.

Die Herstellung von Hydrogelen, welche über Strahlung erfolgt, bietet hierbei mehr Freiheiten zur Verarbeitung der Hydrogele. Bei der Herstellung von Hydrogelen aus einer Lösung von Monomeren mit bi- oder multifunktionellen Vernetzer, kann beispielsweise die Lithographie zur Herstellung von definierter Strukturen der Gele benutzt werden.

Die Anwendung von Polymer-Lösungen mit vernetzbaren Monomer-Einheiten erlaubt die Herstellung von Dünnschichten^[98] durch Rotationsbeschichtung oder Dip Coating^[116] und strukturierten Formen, welche durch 2-Photonen-Polymerisation^[117] generiert werden können.

2.3.3. Photochemische Vernetzung

Bei einer photochemischen Reaktion können verschiedene Reaktionstypen durchgeführt werden (Abbildung 25). Hierbei können Reaktionen wie die Isomerisierung von Molekülen stattfinden. Andere mögliche Reaktionen können unterteilt werden in bindungsbildende Reaktionen und bindungsbrechende Reaktionen. Dabei kann der Reaktionsverlauf radikalisch oder nicht-radikalisch verlaufen.

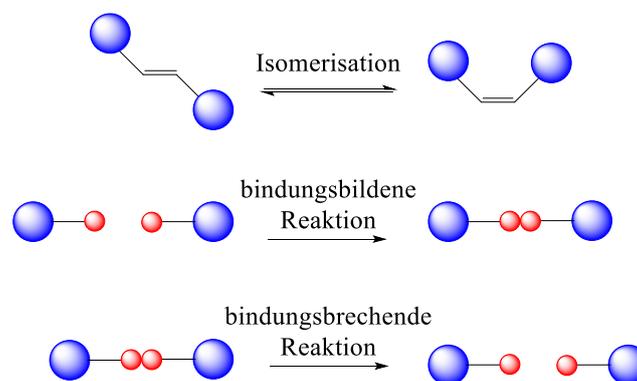


Abbildung 25: Photoreaktionstypen^[118]

Ausschlaggebend für die photochemische Reaktion ist die Absorption von Photonen mit ausreichender Energie.^[118] Folgende vier Teilschritte können während einer Photoreaktion auftreten (Abbildung 26).

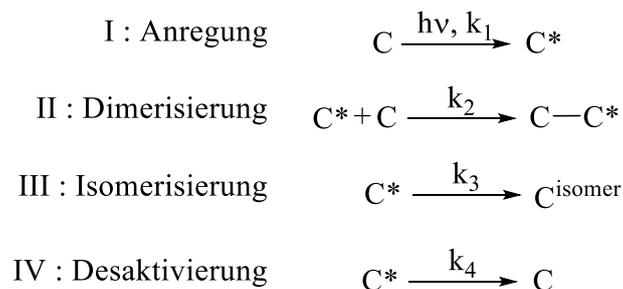


Abbildung 26: Teilschritte der photochemischen Reaktion

Schritt (I) beschreibt die Anregung eines Moleküls im Grundzustand. Eine weitere Möglichkeit bildet die Dimerisierung eines angeregten Moleküls mit einem Molekül im Grundzustand (II). Auch auftreten kann die Isomerisierung eines angeregten Moleküls (III) und die Desaktivierung zum Grundzustand (IV).

Ein weit verbreitetes System zur Vernetzung sind radikalische Photoreaktionen. Diese wird für lithographische Prozesses wie auch Beschichtungen oder dentale Materialien verwendet.^[119] Dabei wird meistens eine Monomerlösung mit einem bi- oder multifunktionalen Vernetzer eingesetzt. Die Monomere verfügen dabei über mindestens eine polymerisierbare C-C-Doppelbindung, der Vernetzer über mindestens zwei.^[118] Durch Auftragung der Lösung auf einer Oberfläche und der anschließenden Abdeckung von Teilbereichen der Oberfläche mit einer Maske können bestimmte Areale bestrahlt werden. Dieses eignet sich zur Herstellung von definierten Strukturen. Generell wird zum Start der radikalischen Photoreaktion ein sogenannter Photo-Initiator eingesetzt, welcher unter Bestrahlung in zwei Radikale gespalten wird und die Reaktion startet.

Neben der photochemischen Radikalreaktion von C-C-Doppelbindungen und der Bildung von makroskopischen Gelen wie auch lithographisch hergestellte Strukturen aus Monomer-Lösungen kann mittels Bestrahlung auch eine Vernetzung auf Basis einer [2+2]-Cycloaddition erfolgen. Der Mechanismus der [2+2]-Cycloaddition ist nicht eindeutig geklärt. Die [2+2]-Cycloaddition ist thermisch verboten. Die photochemischen [2+2]-Cycloaddition verläuft meistens konzertiert, kann jedoch auch radikalisch oder aber ionisch ablaufen. Es handelt sich hierbei um eine $[\pi 2\sigma + \pi 2\sigma]$ -Cycloaddition und der Ringschluss der Orbitale erfolgt suprafacial. Durch eine irreversible Reaktion bildet sich aus zwei ungesättigten Kohlenstoff-Bindungen, die an elektronenziehenden Gruppen gebunden sind, ein Cyclobutanring (Abbildung 27).^[120]

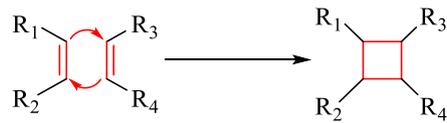
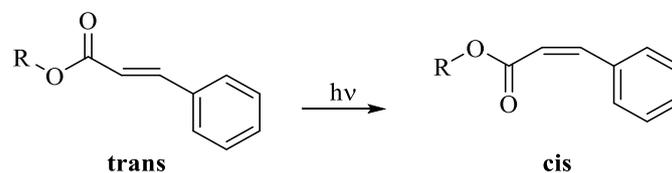


Abbildung 27: schematische Darstellung einer [2+2]-Cycloaddition

Eine Konkurrenzreaktion zur [2+2]-Cycloaddition bildet die Isomerisierung *trans*- oder *cis*-konfigurierter Doppelbindungen in die konträre Konfiguration bei Lichteinfluss, bevor diese dann photochemisch in Form der Cyclisierung reagieren.^[121] Hierbei sind unterschiedliche Chromphore, welche diese Reaktion eingehen in der Literatur bekannt.^[122–124]

Die Isomerisierung senkt die Effizienz der Vernetzung über die Chromophore.^[125,126] Bei Chromophoren mit einer Doppelbindung in einem Ringsystem wird die Isomerisierung unterdrückt, was die Effektivität des Vernetzers wiederum steigert.^[127] Auf diese „Ringsysteme“ wird im Folgenden jedoch nicht weiter eingegangen.

Ein sehr bekanntes System bildet die Vernetzung von Poly(vinylcinnamate) (PVCI) (Abbildung 28).^[122]

Abbildung 28: photoinitierte *trans-cis*-Isomerisierung von Cinnamaten

Hierbei können Cinnamate direkt polymerisiert werden, wie CHAE *et al.*^[128] anhand von Methyl-4-(methacryloyl)cinnamat zur Herstellung von Polymerfilmen zeigen konnten, aber auch nachträglich durch polymeranaloge Veresterung in das Polymersystem eingebracht werden. Dieses konnten GUPTA *et al.* an einem Poly(methylmethacrylat-*co*-2-hydroxyethylacrylat) Copolymer zeigen (Abbildung 29).^[129]

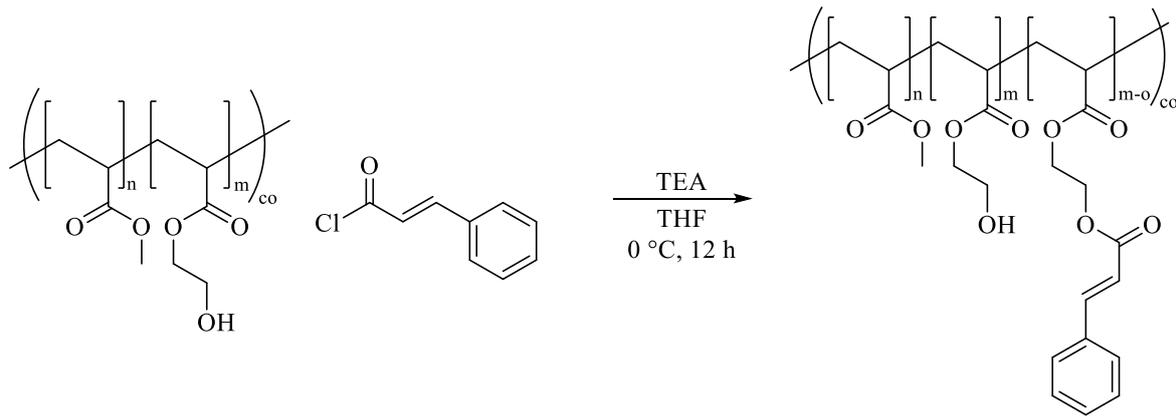


Abbildung 29: Polymeranaloge Veresterung von GUPTA et al. zur Einführung eines Cinnamat Vernetzers

Bei der Vernetzung mit Cinnamat-Derivaten ist neben der Wellenlänge die Belichtungszeit ein wichtiger Faktor, da neben der [2+2]-Cycloaddition eine *trans-cis*-Isomerisierung erfolgen kann. Diese ist jedoch der photochemischen Vernetzung untergeordnet und findet im frühen Stadium der UV-Bestrahlung statt (Abbildung 28), da sich die *cis-trans*-Konfiguration bei längerer Belichtungszeit im Gleichgewicht befindet und dann bevorzugt die [2+2]-Cycloaddition stattfindet.^[122,128] Bei der [2+2]-Cycloaddition können die Cinnamate sowohl „*head-to-head*“ als auch „*head-to-tail*“ miteinander reagieren (Abbildung 30).

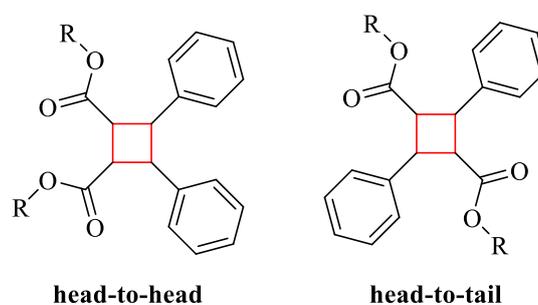


Abbildung 30: vernetzte Cinnamate als "head-to-head"-Produkt und "head-to-tail"-Produkt mit gebildeten Cyclobutan-Ring (rot)

Zur Anregung des Moleküls, welches eine photochemische Reaktion eingehen soll, werden hohe Energien benötigt. Durch den Einsatz von geringen Wellenlängen können hohe Energien erzeugt werden. Jedoch besteht hierbei die Gefahr, dass das Polymer abgebaut wird. Solche Erscheinungen treten bereits bei Wellenlängen $\lambda < 300$ nm auf.^[130]

Um ein Polymer photochemisch in diesem Wellenlängenbereich zu vernetzen, benötigt man einen Sensibilisator, welcher als photochemischer Katalysator wirkt und die Anregungsenergie zu höheren Wellenlängen verschiebt.

Hierzu werden sogenannte Donor-Moleküle eingesetzt, welche die elektronische Anregungsenergie auf ein Akzeptormolekül übertragen können. Bei erfolgreicher Übertragung, geht der Sensibilisator wieder in den Grundzustand zurück. Ein in der Natur vorkommender Sensibilisator ist Chlorophyll, welches bei der Photosynthese von Pflanzen eine Rolle spielt und im blauen (400 – 500 nm) und roten (600 – 700 nm) Spektralbereich absorbieren kann.^[131]

Eine hohe Effizienz besitzt der Photosensibilisator, wenn dieser bei der Anregungswellenlänge einen hohen Extinktionskoeffizienten besitzt, einen effizienten „intersystem-crossing“-Effekt ausübt und eine ausreichend hohe Triplett-Energie erreicht, so dass ein effizienter Energietransfer zum Akzeptor-Molekül stattfinden kann. Desweiteren muss dieser eine kleine Singulett-Triplett-Lücke besitzen, damit ein Polymer bei längeren Wellenlängen und somit geringerer Energie vernetzt werden kann.^[132] Da die Vernetzung von Polymersystemen mit photoaktiven Gruppen meist in Lösung stattfindet, muss die Löslichkeit des Sensibilisators in der Polymerlösung gegeben sein. Ein möglicher Sensibilisator für die [2+2]-Cycloaddition ist Thioxanthon (Abbildung 31).

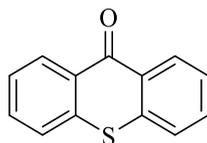


Abbildung 31: Struktur des Sensibilisators Thioxanthon

Dieses besitzt ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von $\lambda = 350 - 400$ nm und eignet sich damit für die Anregung von Doppelbindungen in einem Dimethylmaleimid-System, welche für die photochemische Vernetzung von PNIPAAm-basierten Systemen Anwendung findet (Abbildung 32).^[133]

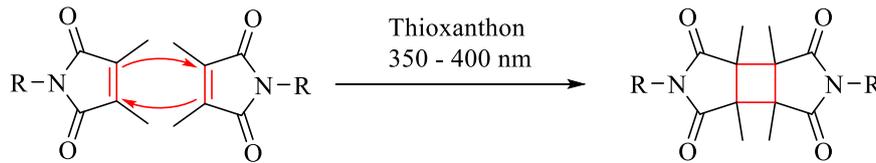


Abbildung 32: [2+2]-Cyloaddition der Dimethylmaleimid-Gruppe

Nach der Cyclisierung liegen die verbundenen Dimethylmaleimid-Gruppen in *trans*-Konfiguration vor.^[123] Die Vernetzung von PNIPAAm mit Dimethylmaleimid-Gruppen finden unter anderem Anwendung in der Herstellung von Dünnschichten.^[98]

2.3.4. Strukturierung von Polymeren

Bei der Anwendung in biologischen Prozessen oder für die Entwicklung strukturierter Gewebeanaloga für den medizinischen Sektor, ist es von großen Interesse dreidimensionale hochdefinierte Hydrogel-Strukturen zu generieren.^[134-136] Bekannte Methoden wie Elektronenstrahlolithographie^[137] oder Nano-Imprint-Lithographie^[138] erlauben die Herstellung von zweidimensionalen wie auch dreidimensionalen Strukturen im Mikrometer-Bereich durch Vernetzungsprozesse mit ultravioletter Strahlung. Eine weitere Methode, hochpräzise Strukturen auch im Nanobereich zu erstellen, bietet die 2-Photonen-Polymerisation.^[139] Für die Anwendung im biomedizinischen Sektor darf die Herstellung jedoch nicht im Bereich der UV-Strahlung statt finden, da diese Strahlung zu Zellschädigungen führt.^[140]

Durch die Verwendung eines Ultrakurzpulslaser (*femtosecond laser*) können im infraroten Strahlungsbereich 2-Photonen-Prozesse ausgelöst werden, welche eine Generierung von strukturierten Hydrogelen in dem energieärmeren Strahlungsbereich ermöglichen.^[141]

Für den biotechnologischen Sektor sind neben der Herstellungsmethode auch die für den Prozess verwendeten Substanzen von Bedeutung. Durch die Verwendung von Photo-Initiatoren wird ein cytotoxisches Element zur Generierung des Hydrogels in das System eingebracht. Dieser Photo-Initiator wird benötigt, um die Radikalreaktion zum Start des Polymerisationsprozesses zu induzieren. Jedoch sind bereits durch TORGERSON *et al.*^[142] Photo-Initiatoren in der Anwendung der 2-Photonen-Polymerisation bekannt, welche weniger cytotoxisch sind.

Eine Form der Photo-Initiator freien Strukturierung von Hydrogelen liefern JUNGNICHEL *et al.*^[117] Durch die Verwendung von Maleimid-endfunktionalisierten Polyethylen-Sternpolymeren ist es mittels 2-Photonen-Polymerisation möglich, dreidimensionale Hydrogele im Mikrometer-Bereich zu generieren. Hierbei wird das Polymer über eine photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition zwischen den Maleimid-Endgruppen vernetzt (Abbildung 33). Zur Stabilität des Geles wurden die Proben auf mit Maleimid-funktionalisierten Glasoberflächen synthetisiert.

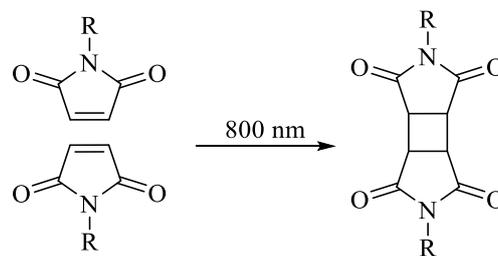


Abbildung 33: photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition zweier Maleimid Gruppen

Da sich die Infrarot-Strahlung in Studien neben der UV-Strahlung zwar als energieärmer jedoch immer noch als schädlich für Biomoleküle und Zellen erwies, wurde von JUNGNICHEL *et al.* eine Optimierung hinsichtlich der Herstellungsmethode der Gele entwickelt, welche die Energiedeposition auf das Probensystem minimiert. Um Ergebnisse der Optimierung zu visualisieren, wurde ein Maleimid-funktionalisierter Fluorophor eingesetzt, welcher in die Struktur der Hydrogele eingebaut worden ist und mittels Epifluoreszenzmikroskopie sichtbare Ergebnisse produziert. Hierbei konnte davon ausgegangen werden, dass die Intensität des Fluorophors mit der Effizienz des Schreibprozesses gleichzusetzen war und somit als ein aussagekräftiges Mittel zur Bestimmung eines erfolgreichen Experiments genutzt werden konnte. In Testreihen wurde deutlich, dass eine [2+2]-Cycloaddition durch einen 2-Photonen-Prozess bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ möglich ist. Durch weitere Optimierungen, der Laserintensität und der Minimierung der Verweilzeit des Lasers auf der Probe, waren zweidimensionale und dreidimensionale Strukturen realisierbar. In weiteren Prozessen war es zu dem möglich, durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Lösungen mit unterschiedlichen Fluorophoren zu zeigen, dass nach der Anwendung der ersten Lösung, eine Möglichkeit besteht, das Substrat von unvernetzter Polymerlösung zu reinigen und eine weitere Lösung unter leicht abgeänderten Parametern auf der Glasoberfläche zu den vorhandenen Strukturen zu integrieren.

Durch weitere Experimente konnte auch bewiesen werden, dass diese Methode unter Zellkultur-Bedingungen in Gegenwart von Serum und Wachstumsfaktoren möglich ist.

2.3.5. Einflussgrößen auf das Quellverhalten von Hydrogelen

Die Dimension des Gels bestimmt aufgrund der diffusionskontrollierten Quellung bzw. Entquellung die Charakterisierungsmethode seines Quellverhaltens. Somit kann das Quellverhalten von Polymer-Dünnschichten nicht durch eine für makroskopische Gele bevorzugte Messmethodik untersucht werden. Dieses bedeutet zudem, dass die Größe des Gels in Relation zu der Geschwindigkeit des Quellvorgangs steht.^[143] Die Kinetik des Quellvorgangs wird also von der Dimension des Polymersystems beeinflusst. Dieser Zusammenhang kann wie folgt beschrieben werden:^[144,145]

$$\tau \approx \frac{l^2}{D}$$

Gleichung 3

mit: τ = charakteristische Quellungszeit
 l = Länge des Gels
 D = Diffusionskoeffizient der Netzkette im Quellmittel

Durch den mathematischen Zusammenhang kann dementsprechend von der Proportionalität der Quellzeit zur Dimension des Gels ausgegangen werden. Dabei kann abgeleitet werden, dass die Diffusion von Wasser in einem makroskopischen Gels länger dauert als der Lösungsprozess des korrespondierenden Polymers.

Polymer-Dünnschichten liegen dementsprechend zwischen den beiden genannten Fällen.^[146] Einen weiteren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Quellung sind ionische Ladungen. Hierbei zeigen kationische Hydrogele eine wesentlich schnellere Quellung als anionische.^[147] Am langsamsten Quellen hierbei die nicht-ionischen Gele. Eine weitere maßgebliche Komponente, welche das Quellverhalten beeinflusst, ist die Vernetzungsdichte im Gel. Hierbei führt eine geringere Vernetzungsdichte zu einem höheren Quellgrad, da weniger Knotenpunkte im Gel vorhanden sind. Dadurch können sich die Ketten in einem angepassten Lösungsmittel besser ausdehnen.^[148]

2.3.6. Allgemeines Quellverhalten

Beim Quellverhalten muss unterschieden werden zwischen isotroper Quellung und anisotroper Quellung (Abbildung 34).

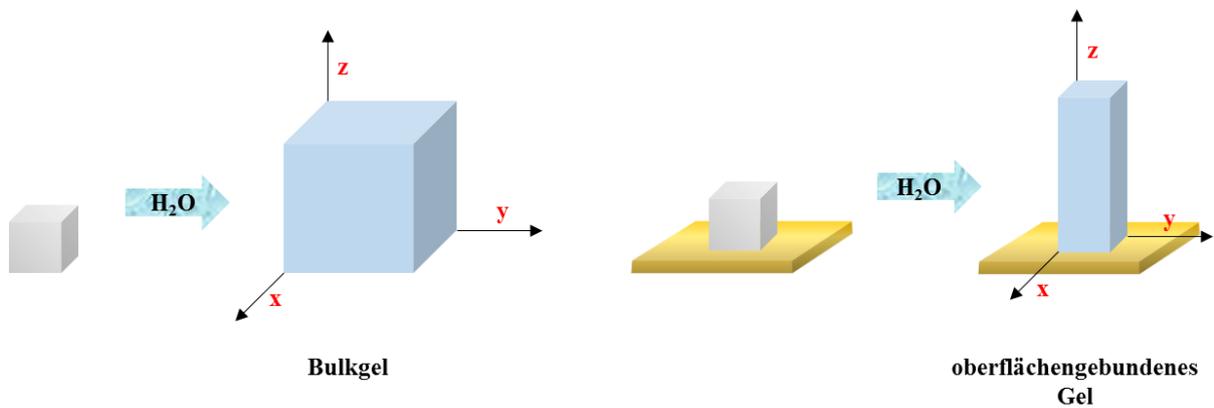


Abbildung 34: isotrope und anisotrope Quellung eines Bulkgels und eines oberflächengebundenen Gels

Die isotrope Quellung beschreibt die dreidimensionale Quellung. Hierbei kann ein makroskopisches Gel in alle räumlichen Richtungen gleichmäßig quellen (x-, y-, z-Richtung). Das Quellverhalten ist hierbei ca. $\sqrt[3]{}$ des Volumenquellgrades, da die Quellung nur eindimensional betrachtet wird, jedoch in allen Richtungen auftritt.

Bei der anisotropen Quellung findet die Quellung lediglich in eine Richtung statt. Für diese eindimensionale Quellung gilt das Quellverhältnis d/d_0 . Dieses beschreibt zum Beispiel ein an einer Oberfläche gebundenes Gel. Wenn das Quellverhältnis und der Volumenquellgrad übereinstimmen kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine anisotrope und somit nur eindimensionale Quellung handelt.

2.3.7. Messmethoden zur Untersuchung des Quellverhaltens

Durch die unterschiedlichen Strukturen der Gele ergeben sich unterschiedliche Analysemethoden zur Bestimmung des Quellungsgrades. Bei der isotropen Quellung kann der Quellungsgrad über die Gewichtszunahme des Gels durch das aufgenommene Lösungsmittel im Verhältnis zum Gewicht des Gels im entquollenen Zustand bestimmt werden. Diese Methode ist weitverbreitet bei der Charakterisierung von Bulkgelelen.^[9]

Eine weitere Methode bietet die Betrachtung zylindrischer Gele. Hierbei kann der Quellgrad über die Änderung des Durchmessers des Zylinders und der Länge des Zylinders und die damit einhergehende Volumenänderung bestimmt werden. Durch die Annahme der isotropen Quellung kann die Veränderung der Länge des Zylinders ersetzt werden und nur der Durchmesser betrachtet werden (Abbildung 35).^[149]

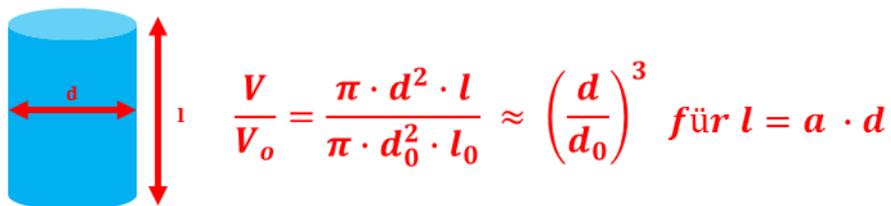


Abbildung 35: Volumen eines Zylinders mit relevanten sich bei der Quellung ändernden Größen

Durch beispielsweise Mikroskopaufnahmen können die Gele hinsichtlich ihres Durchmessers vermessen werden und der Quellungsgrad bestimmt werden.

Zur Bestimmung von oberflächengebundenen Polymerschichten können evaneszente optische Messmethoden angewendet werden. Damit sind Messmethoden gemeint, die im Wesentlichen Wechselwirkungen von elektromagnetischen Wellen mit der Materie beschreiben können. Ein physikalisches Modell, welches diese Wechselwirkungen beschreibt, sind die MAXWELL-Gleichungen.^[150] Diese stellen den Zusammenhang der Änderung des elektrischen Feldes von der räumlichen Änderung des magnetischen Feldes dar. Aus diesen Gleichungen kann auch das SNELLIUS'sche Brechungsgesetz abgeleitet werden.^[151] Hierbei wird das Verhalten einer elektromagnetischen Welle, welche auf eine Grenzfläche zweier Medien trifft beschrieben. Trifft eine elektromagnetische Welle aus Medium 1 mit Brechungsindex n_1 auf die Grenzfläche von Medium 2 mit Brechungsindex n_2 . Kann diese Welle an der Grenzfläche teilweise reflektieren und teilweise transmittieren (Abbildung 36).

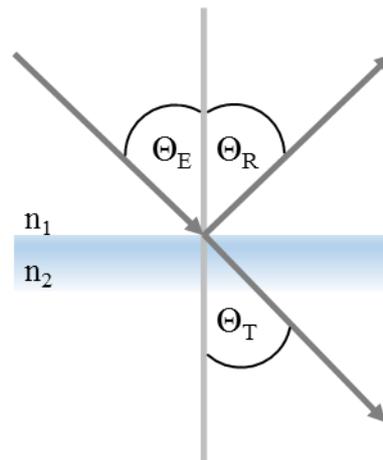


Abbildung 36: Brechung des Lichtes an einem optisch dichterem Material mit Θ_E als Einfallswinkel, Θ_R als Reflektionswinkel des eingestrahnten Lichtes und Θ_T als Transmissionswinkel des transmittierten Lichtes

Sowohl die Reflektion als auch die Transmission lassen sich mit Hilfe der FRESNEL'schen Formeln beschreiben. Trifft eine elektromagnetische Welle jedoch auf eine Grenzfläche mit $n_1 > n_2$ tritt die Totalreflektion (TIR) auf. Bei Einfallswinkeln die größer als der Winkel der Totalreflektion ist tritt ein evaneszentes Feld an der Grenzfläche auf, welches in Medium 2 eindringt und exponentiell abfällt. Hierbei werden Eindringtiefen von 100 – 150 nm erreicht. Dieses sind die Grundlagen für die SPR-Spektroskopie (*surface plasmon resonance spectroscopy*, SPR), welche die Wechselwirkungen von Licht mit einer Metalloberfläche in Form von Reflektion beschreibt. Diese Reflexion wird hervorgerufen, da das Metall freie Elektronen besitzt, auch Elektronengas genannt, welche im elektrischen Feld einer Kraft ausgesetzt sind, durch die sie an die Oberfläche gezogen werden. Das geschieht so lange, bis das Innere des Metalls wieder feldfrei ist. Fällt nun das Licht auf eine Grenzfläche aus Metall und einem Material (Glas, Luft, Wasser), werden durch elektrodynamische Anregung die Teilchen an der Oberfläche des Metalls zum Schwingen gebracht. Plasmonen sind die Quanten dieser Plasmaschwingungen. Unter passenden Bedingungen werden speziell die Oberflächenplasmonen angeregt. Oberflächenplasmonen sind longitudinale elektrische Schwingungen die parallel zur Oberfläche eines Metall angeregt werden. Dadurch kommt es zu einer Plasmonenresonanz. Bei der Unterdrückung der Reflektion wird die Anregung von Plasmonen maximal. Dieser Effekt tritt jedoch nur auf, wenn die Dicke des Metallfilms wesentlich geringer ist als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Auf dem Metall existiert ein evaneszentes elektrisches Feld, welches mit steigender Entfernung zur Metalloberfläche exponentiell abfällt.^[152] Wie bereits beschrieben kann dieses jedoch im Nanometerbereich (100 – 150 nm) mit der näheren Umgebung wechselwirken.

Jede Veränderung in diesem Rahmen führt zu anderen Bedingungen für die Plasmonenresonanz. Diese Unterschiede werden sich bei der SPR-Spektroskopie zu Nutzen gemacht, da hier bei der Vermessung von Polymer-Dünnschichten eine unmittelbare Änderung des evaneszenten Feldes auftritt.^[153] Ist der einfallende Winkel des Lichtes deutlich größer als der Grenzwinkel der Totalreflektion, können die Oberflächenplasmonen resonant mit dem Licht koppeln, da ihre Frequenzen übereinstimmen. Da die Energie bei der Resonanz absorbiert wird, zeigt die reflektierte Intensität eine scharfe Kante im Verlauf, genau da wo die SPR eintritt.^[154] SPR kann in der OTTO- oder der KRETSCHMANN-Konfiguration gemessen werden. Wesentlich häufiger angewendet wird dabei die KRETSCHMANN-Konfiguration (Abbildung 37).^[155]

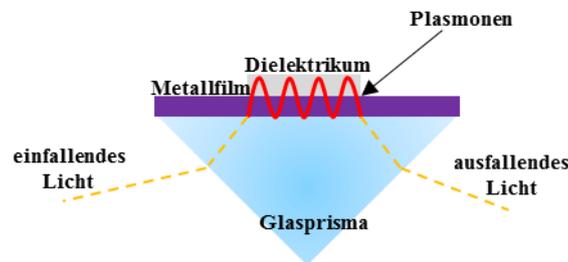


Abbildung 37: KRETSCHMANN-Konfiguration in der SPR

Hierbei liegt das Prisma direkt auf dem Glassubstrat mit aufgetragener Metallschicht. Der direkte Kontakt zwischen Prisma und Metallschicht erfolgt über eine Immersionsflüssigkeit, welche einen ähnlichen Brechungsindex wie das Glassubstrat besitzt. Das am Prisma reflektierte Licht wird dann als Funktion des Einfallswinkel detektiert. Der Resonanzwinkel ist dabei als Intensitätsminimum verzeichnet. Wird nun das Dielektrikum verändert, ändert sich auch der Resonanzwinkel. Metalle an denen SPR-Messungen durchgeführt werden können sind unter anderem Silber, Gold oder Natrium.^[154] Hierbei handelt es sich um die Verwendung von purem Metall, Einflüsse wie Oxidation interferieren mit der SPR. Gold ist hierbei das praktikabelste Metall, da es gegen chemische Einwirkungen unempfindlich ist und nur schwer oxidiert. Es bildet zum einen ein starkes Messsignal und zum anderen kann dieses im nahen Infrarot gemessen werden. Andere Metalle sind weniger praktikabel da sie wie im Fall von Natrium zu reaktiv sind oder aber wie zum Beispiel Indium, zu teuer. Mit der erwähnten Methode ist es möglich, auch nicht transparente Medien zu messen und sie hinsichtlich optischer, thermischer, mechanischer oder elektrischer Eigenschaften zu untersuchen. Die Auswertung der Spektren erfolgt über die FRESNEL-Theorie.^[156]

Hierfür muss lediglich der Unterschied der Brechungsindex der Probe zum umgebenden Medium groß genug sein. Ein großer Nachteil der SPR-Spektroskopie ist die Abhängigkeit von der Schichtdicke wie auch dem Brechungsindex. Hierbei kann man die Werte nicht entkoppelt von einander betrachten. Bei dickeren Schichten treten diese Herausforderungen nicht auf, da sich hierbei neben den Oberflächenplasmonen weitere optische Wellenleitermoden anregen lassen. Diese zeichnen sich durch zusätzliche scharfe Minima im Spektrum aus und sind im Gegensatz zum Resonanzminimum im Wesentlichen von der Schichtdicke abhängig. Bei der sogenannten optischen Wellenleiter-Spektroskopie (*optical waveguide spectroscopy*, OWS) können dann Schichtdicke und Brechungsindex unabhängig von einander bestimmt werden.^[155] Die Wellenleitermoden werden angeregt, wenn das Licht innerhalb der Schicht wandert und an der Grenze zur Umgebung total reflektiert wird (Abbildung 38). Diese Anregung kann in mehreren Ordnungen geschehen. Die Anzahl der Moden, die für ein gegebenes Material angeregt werden können, sind nur von der Dicke der Wellenleiter-führenden Schicht abhängig. Die Schichtdicke bestimmt, wie viele Resonanzen auftreten können.

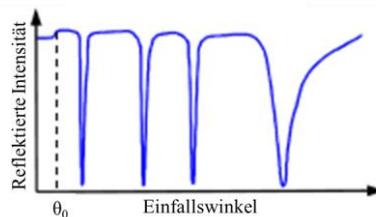


Abbildung 38: SPR/OWS Kurve mit Wellenleitermoden^[157]

Durch die Möglichkeit mittels SPR-Spektroskopie strukturelle und dynamische Veränderungen von dünnen Filmen zu beobachten, können mit dieser Methode der Quellungsgrad Q und der Volumenquellungsgrad Q_v bestimmt werden. Für die Berechnung von Q und Q_v werden die Schichtdicke und der Brechungsindex benötigt. Diese sind mittels SPR-Spektroskopie über die aufgenommene Reflektionskurve unter Verwendung der FRESNEL-Gleichung bestimmbar. Durch das Verhältnis der Trockenschicht zur gequollenen Schicht bei einer gegebenen Temperatur ist somit der Quellgrad Q_T für diese Temperatur kalkulierbar. Wird diese Berechnung für Q_T mit steigender oder fallender Temperatur durchgeführt, kann aus den einzelnen Q_T eine Quellkurve dargestellt werden. Für die Quellkurve des Volumenquellgrades, wird der Brechungsindex benötigt. Dieser ändert sich mit steigender Quellung. Der Brechungsindex ist hierbei unmittelbar mit der Polymerfraktion der Polymerschicht verbunden.

HIROTSU *et al.* beschreiben den linearen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex n und der Polymerfraktion anhand eines NIPAAm-Hydrogels.^[158]

$$\Phi = \frac{n_{Schicht} - n_{D(LM)}}{a}$$

Gleichung 4

mit: Φ = Polymerfraktion
 $n_{Schicht}$ = Brechungsindex der Polymerschicht
 $n_{D(LM)}$ = Brechungsindex des Lösungsmittels
 a = Steigung aus linearen Zusammenhang des Brechungsindex zur Polymerfraktion

Da der Volumenquellungsgrad reziprok zur Polymerfraktion ist, kann somit aus den Daten der SPR-Spektroskopie neben dem Quellungsgrad auch der Volumenquellungsgrad berechnet werden.

$$Q_v = \frac{1}{\Phi}$$

Gleichung 5

mit: Φ = Polymerfraktion
 Q_v = Volumenquellungsgrad

2.4. Literaturbekannte vernetzte sensitive Polymersysteme

Die Möglichkeit ein sensitives Polymersystem zu vernetzen eröffnet neue Anwendungsgebiete. Es wurden bereits verschiedenste Vernetzungsmethoden in vorangegangenen Kapiteln vorgestellt. Diverse vernetzte sensitive Polymersysteme sind bereits literaturbekannt. Hauptaugenmerk fällt dabei auf thermoresponsive sowie pH-Wert sensitive Polymere. In diesem Kapitel werden lediglich eine kleine Auswahl vernetzter Polymersysteme vorgestellt. Hierbei werden neben der Synthese von Makrogelen auch Polymersysteme erwähnt, welche zunächst als lineare Ketten vorliegen und anschließend vernetzt werden. Vorallem werden thermoresponsive Polymersysteme mit UCST-Verhalten vorgestellt und pH-sensitive Polymere auf Basis von Vim, da sowohl UCST-Verhalten wie auch Vim in der vorliegenden Arbeit im Fokus stehen.

Polymersysteme welche als lineare Polymerketten in Lösung sensitives Verhalten zeigen, können dieses auch als Bulkgel. Ein Beispiel dafür bildet die Synthese von PNAGA-Makrogelen von LIU *et al.*^[114] Hierbei konnte gezeigt werden, dass durch die thermisch induzierte radikalische Vernetzung von *N*-Acryloylglycinamid (NAGA) mit MBAAm Gele mit thermoresponsiven Quellverhalten synthetisiert worden sind. Dieses Quellverhalten war abhängig von dem Gehalt an Vernetzer im Gel. Somit zeigten Gele mit einem Vernetzergehalt von 4,8 mol% eine geringere Quellung als Gele mit einem Vernetzergehalt von 1 mol%. Hierbei konnte zudem festgestellt werden, dass die Thermoresponsivität im Bulkgel nicht mit dem Polymer in Lösung verglichen werden konnte. Dabei unterschieden diese sich in der Dynamik der Quellung bzw. Lösung. Während Polymere in Lösung einen sigmoidalen Verlauf der Trübungskurven zeigten, konnte dieses im Quellverhalten des Bulkgels nicht festgestellt werden. Dennoch konnte das Quellverhalten reproduzierbar in mehreren Quellungs- und Entquellungszyklen dargestellt werden und konnte zudem in Phosphat-Puffer-Lösungen nachgewiesen werden.

Durch den Einsatz des bifunktionellen Vernetzers MBAAm mit Vim können makroskopische Hydrogele generiert werden, welche eine pH-Sensitivität vorweisen. MOLINA *et al.*^[159,160] untersuchten das Quellverhalten dieser Hydrogele in einem pH-Wert-Bereich von pH 1 – 14 auf das Quellverhalten. Hierbei wurden Einflüsse wie die Konzentration des Vernetzers, mono- und divalente Kationen wie auch mono- und divalenten Anionen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein maximales Quellverhalten der Gele bei einem pH-Wert von 2 erhalten werden konnte. Bei Betrachtung unterschiedlicher Vernetzergehalte ist eine klare Tendenz zur Quellfähigkeit zur steigenden Vernetzerkonzentration erkennbar.

Bei einem Anteil an Vernetzer von 2 mol% führte ein pH-Wert geringer als 4 zu Quellgraden bis 20. Der Einsatz von 15 mol% Vernetzer führte lediglich zu einem Quellgrad von 4. Bei Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} > 4$ wurde nur noch eine geringe Quellung im Bezug zum Quellmaximum gemessen. Durch die Erhöhung des pH-Wertes erfolgte die Entquellung, welche durch die steigende Neutralität des Geles, aufgrund der Deprotonierung der Imidazol-Einheiten, erklärt worden ist. Bei der Zugabe von 0,05 mol Salz konnte eine Verringerung der Quellung registriert werden. Diese Verringerung basierte hierbei auf die Bivalenz des eingesetzten Calciumchlorids gegenüber dem monovalenten Natriumchlorid. Diese ist durch die Ionenstärke, welche bei Calciumchlorid stärker ausgeprägt ist als bei Natriumchlorid, zu erklären. Durch die Verwendung von Salzsäure (HCl) und Schwefelsäure (H_2SO_4) zur pH-Wert-Einstellung konnte eine klare Abhängigkeit des Quellverhaltens von der Mono- bzw. Bivalenz der Anionen gezeigt werden. Bei der Verwendung von H_2SO_4 konnten geringere Quellgrade ermittelt werden als bei der Verwendung von HCl, da durch die Sulfat-Anionen eine zusätzliche physikalische Vernetzung im Hydrogel induziert werden konnte. Das Sulfat-Ion kann mit zwei protonierten Imidazol-Ringen interagieren (Abbildung 39).

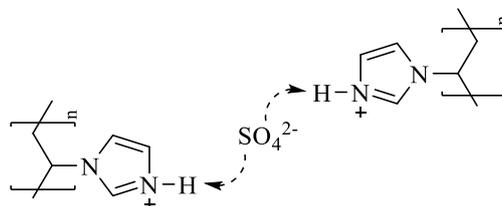


Abbildung 39: physikalische Vernetzung im PVim-Hydrogel durch den Einfluss von bivalenten Anionen

Neben den thermoresponsiven und pH-sensitiven Bulkgele gibt es, wie die durch [2+2]-Cycloaddition vernetzenden Polymere, auch andere Systeme welche nachträglich vernetzt werden können und UCST-Verhalten zeigen.

Durch die kontrollierte radikalische Terpolymerisation von Acrylnitril (AN) und Acrylamid (AAM) mit 4-Benzoylphenylacrylamid (BPAM) (Abbildung 40) konnten LIU *et al.*^[161] ein thermoresponsives System schaffen, welches nachträglich vernetzt werden konnte.

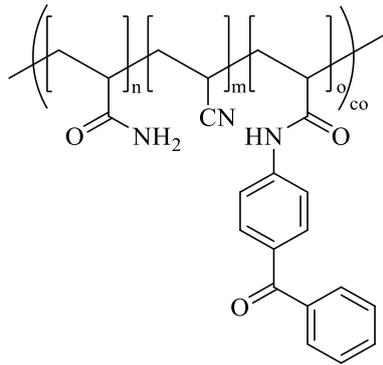


Abbildung 40: vernetzbares System nach LIU et al. auf Basis von AN und AAm mit BPA

Das synthetisierte Polymer zeigte in Lösung UCST-Verhalten in einem Konzentrationsbereich von 0,1 Gew% bis 10 Gew% wobei die PTT von 40 – 80 °C mit steigender Konzentration ansteigt.

Im Weiteren konnten Fasern wie auch Polymerfilme hergestellt werden, welche thermoresponsives Quellverhalten zwischen 5 – 70 °C zeigten. So zeigten die Fasern eine Zunahme von 480 ± 78 nm bei 5 °C auf 880 ± 91 nm bei 70 °C. Das Quellverhalten der Filme konnte anhand der Schichtdicke gemessen werden. Hierbei konnte eine Schichtdickenzunahme von 100 – 500 μm verzeichnet werden. Das System zeigte zudem eine hohe Hydrolysestabilität in Langzeitversuchen.

3. Experimenteller Teil

3.1. Chemikalien

3.1.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Name	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
Acryloylchlorid	98 %	Alfa Aesar	stabilisiert
2,2'-Azobis(2-methylpropionnitril)	>98 %	Fluka	umkristallisiert
2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)	-/-	Wako Chemicals	V-70
2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)	-/-	Wako Chemicals	V-65
β -Alanin	99+ %	Acros Organics	
Allylamin	98+ %	Alfa Aesar	destilliert
2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-ylpropan)]dihydrochlorid	-/-	Wako Chemicals	VA-044
<i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazol	97 %	Acros Organics	
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid	>99 %	Fluka	
Dimethylacrylamid	>99 %	TCI	destilliert
2,2'-Dimethylmaleinsäureanhydrid	97 %	Acros Organics	
4-Dimethylaminopyridin	>98 %	Fluka	
Dimethylphenylphosphonit	97 %	Sigma Aldrich	
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat	97 %	Acros Organics	
Ethylendiamin	98 %	Riedel-de-Haën	
<i>N</i> -Isopropylacrylamid	>98 %	TCI	umkristallisiert aus <i>n</i> -Hexan
Lithiumbromid	>99 %	Fluka	
Magnesiumsulfat	99 %	Grüssing	reinst
<i>N,N'</i> -Methylen- <i>bis</i> -acrylamid	99+ %	Acros Organics	

Natriumcarbonat	-/-	Fluka	wasserfrei
Natriumchlorid	-/-		
Natriumhydrogencarbonat	-/-	Fluka	wasserfrei
<i>para</i> -Formaldehyd	reagent grade, kristallin	Sigma-Aldrich	
2-Hydroxy-4'-hydroxyethoxy-2-methylpropiphenon	98 %	Sigma-Aldrich	
Salzsäure	-/-		konz. 37 %
Thioessigsäure	98 %	Acros Organics	destilliert
Triethylamin	99+ %	Acros Organics	
2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid	97 %	Sigma Aldrich	
1-Vinylimidazol	99 %	Alfa Aesar	destilliert

3.1.2. Verwendete Lösungsmittel

Tabelle 3: Verwendete Lösungsmittel

Name	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
Aceton	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert
Chloroform	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert
Dichlormethan	technisch	Stockmeier Chemie	über KOH getrocknet
Diethylether	technisch	Hanke + Seidel	destilliert
Dimethylformamid	99,8 %	Acros Organics	Extra dry , AcroSeal®
Dimethylsulfoxid	99,7+ %	Acros Organics	Extra dry , AcroSeal®
Dimethylsulfoxid	99%	Grüssing	
1,4-Dioxan	>99,5 % p.a.	Carl-Roth	
Ethanol	99 %	Stockmeier Chemie	vergällt
Ethanol	99 %	Acros Organics	Extra dry, AcroSeal®
Ethylacetat	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert

Hexafluorisopropanol	99,5+ %	Acros Organics	
<i>n</i> -Hexan	technisch	DHC Solvent Chemie	destilliert
Methanol	99,5 %	Grüssing	
Methylethylketon	-/-	Grüssing	
<i>n</i> -Pentan	technisch	Stockmeier Chemie	
Petrolether	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert
Tetrahydrofuran	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert
Toluol	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert

3.1.3. Deuterierte Lösungsmittel

Tabelle 4: Deuterierte Lösungsmittel für NMR-Spektroskopie

Name	Reinheit	Hersteller
Deuteriumoxid-d ₂	99,9 %	Deutero
Dimethylsulfoxid-d ₆	99,5 %	Deutero
Chloroform-d ₁	99,8 % + Ag	Deutero

3.2. Verwendete Methoden

3.2.1. Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Messung der ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker Avance 500 Spektrometer. Als Referenzsignal dienten die Signale verwendeter deuterierter Lösungsmittel (Kapitel 3.1.3, Tabelle 4). Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit der Software Topspin 2.1 PL5 der Firma Bruker. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm ACD/NMR Processor Academic Edition Version 12.01.

3.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Diese Analysemethode wurde für die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse sowie Dispersität der hergestellten Polymere genutzt. Die Anlage besteht aus einer Pumpe (Merck Hitachi LC-6200), einem Rheodym Injektionsventil mit 100- μl -Injektionsschleife und einer Säulenkombination von einer Vorsäule (PSS-PFG) und zwei Trennsäulen (PSS-PFG, 10^3 \AA , Länge 5 cm, Durchmesser 0,8 cm und PSS-PFG 10^2 \AA , 7 μm , Länge 30 cm, Durchmesser 0,8 cm). Als Elutionsmittel wurde Hexafluorisopropanol (HFIP) welches mit 0,05 M Kaliumtrifluoracetat versetzt ist, verwendet. Zur Analyse der Probe wurde sich auf eine Kalibrierung auf Basis von engverteilten Poly(methylmethacrylat) Standards (PMMA) bezogen. Die Konzentration der zu vermessenen Proben betrug 2 mg/ml. Die Daten wurden mit der Software PSS WinGPC Unity dokumentiert und ausgewertet.

3.2.3. Massenspektrometrie (MS)

Für massenspektrometrische Untersuchungen wurde ein Synapt-G2 HDMS (Waters) verwendet. Als Analysator wurde ein Quadropol-Time-of-Flight (QToF) angewendet. Mittels Elektrosprayionisation (ESI) wurden die niedermolekularen Proben ionisiert. In Tabelle 5 sind die für die Messung verwendeten Parameter aufgeführt.

Tabelle 5: Geräteparameter zur MS-Messung

Kapillarspannung	130 kV
sampling cone	120 V
extraction cone	3 V
Wellengeschwindigkeit	700 m/s
Wellenhöhe	37,5 V

Die niedermolekularen Proben waren in Acetonitril löslich und wurden mit Acetonitril als Lösungsmittel vermessen.

3.2.4. UV/VIS-Spektroskopie

Absorptionsmessungen von niedermolekularen Verbindungen sowie Transmissionsmessungen von makromolekularen Proben erfolgten über ein Spektralphotometer *SPECORD 50 PLUS* der Firma *Analytik Jena*. Hierbei können Messungen im Bereich von 190 – 1100 nm mit einer spektrale Auflösung von 1,4 nm stattfinden. Die Visualisierung der Messdaten erfolgte über die Software *Aspect UV*. Mittels einem peltiertemperierten Küvettenhalter ist es möglich, temperaturabhängige Messungen im Bereich von -5 – 105 °C durchzuführen. Durch die Verwendung eines Küvettenmessfühlers wurde die Temperatur der zu vermessenen Lösung bestimmt. Als Probenreservoir diente eine Quarzküvette (Quartz SUPRASIL®) der Firma *Hellma Analytics* mit einer Schichtdicke von 10 mm.

Für die Trübungsmessung wurde Polymer in bidest. Wasser oder Puffer-Lösung gelöst. Die Proben wurden mit einer Konzentrationen zwischen 1 - 9 Gew% zu 3 ml hergestellt. Die Transmission der jeweiligen Lösungen wurde bei einer Wellenlänge von 650 nm gemessen. Für die Messung wurde ein Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 1 °C/min im Bereich von 10 – 70 °C angewendet. Hierbei wurden sowohl der Abkühl- sowie der Aufheizprozess gemessen. Zur Auswertung der erhaltenen Daten wurde die Software Microsoft *Excel 2013* und zur Visualisierung der Ergebnisse *Origin Pro 2017G* verwendet.

3.2.5. Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Bruker Optik VERTEX 70 gemessen und mit der Software OPUS 6.5 Build 6597 aufgenommen. Als Messmethode wurde *attenuated total reflection* (ATR) verwendet.

3.2.6. SPR-Spektroskopie

Die SPR-Spektroskopie bietet eine Möglichkeit Polymer-Dünnschichten und Adsorptionsprozesse zu untersuchen. Hierbei können Aussagen über die Änderung von optischen, thermischen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften eines untersuchten Probensystems getroffen werden. Die SPR-Spektroskopie ist eine quantenoptische-elektrische Methode, welche auf der Wechselwirkung von Licht mit Metalloberflächen beruht. Dabei werden durch hochfrequentiertes Laserlicht Oberflächenplasmonen, welche sich als Quanten elektrodynamischer Anregungen an Grenzflächen von Metallen ausbreiten, erzeugt. Die Resonanz der Oberflächenplasmonen wird erzeugt, wenn die Eigenschaften der Wellen des einfallenden Lichtes den der Plasmonen entspricht. Hierbei darf die Dichte des Metallfilms nur einen Bruchteil der Wellenlänge des angeregten Lichtes betragen. Die Messung basiert auf dem Prinzip der TIR, welche an Grenzflächen zweier Materialien auftritt, deren Brechungsindizes verschieden sind.

Die bekannteste Konfiguration zur Durchführung winkelabhängigen Methode, ist die KRETSCHMANN-Konfiguration, welche in dieser Arbeit angewendet wird um Polymer-Dünnschichten zu charakterisieren (Abbildung 41).

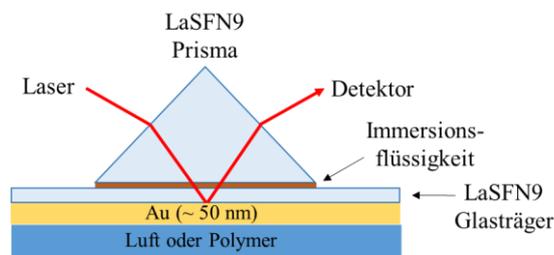


Abbildung 41: Messzelle in der KRETSCHMANN-Konfiguration

Bei der KRETSCHMANN-Konfiguration liegt das Prisma direkt auf dem Substrat, auf dem die Metallschicht aufgebracht ist. Durch eine Immersionsflüssigkeit mit einem Brechungsindex, welches der Glasoberfläche ähnlich ist, werden Prisma und Glassubstrat mit einander verbunden. Durch die Detektion des vom Prisma reflektierten Lichtes kann dieses gegen den Einfallswinkel aufgetragen werden, so dass der Resonanzwinkel des Metalls im Spektrum als Minimum aufgezeichnet wird (Abbildung 42).

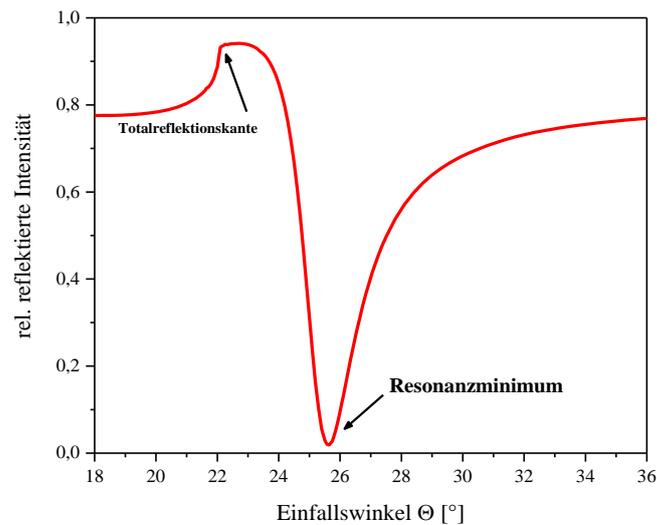


Abbildung 42: Winkelabhängiges SPR-Spektrum

Eine Änderung an der Metalloberfläche führt hierbei zur Verschiebung des Resonanzwinkels. Es muss darauf geachtet werden, dass die angewendeten Metalle (Kupfer, Silber, Gold oder Natrium) einen hohen Reinheitsgrad besitzen. Da äußere Einflüsse, welche die Metallschicht beeinflussen, wie bspw. Oxidation, das Minimum überlagern oder abschwächen können. Gold erwies sich in Arbeiten der Gruppe ADLER^[162] und KUCKLING^[163] als geeignete, da dieses Metall wenig durch äußere Einflüsse beeinflusst wird. Daher wurde in dieser Arbeit Gold für SPR-Analysen verwendet. Die Auswertung der erhaltenen Messdaten erfolgen mittels der FRESNEL-Gleichung.

Zur Charakterisierung von Polymer-Dünnschichten auf der Oberfläche eines Metalls kann eine Kombination aus SPR und OWS verwendet werden. Diese Kombination ist sinnvoll, da bei der Anwendung der SPR lediglich eine brechungsindex- und schichtdickenabhängige Messung erfolgen kann. Die OWS hingegen beschreibt die Anregung in dickeren Schichten und die dadurch entstehenden zusätzlichn Wellenleitermoden, welche nicht vom Brechungsindex abhängig sind. Somit ergibt sich ein Spektrum, welches mathematisch den Brechungsindex durch das Resonanzminimum wiedergibt und die Schichtdicke durch die aufkommenden Wellenleitermoden. Hierbei beschreibt die Anzahl der Wellenleitermoden die Schichtdicke.

3.2.6.1. Probenpräparation für die SPR

Die Herstellung der Polymer-Dünnschichten erfolgte auf Spezial-Glas LaSFN9 (Resonant Technologies GmbH, Framersheim), welches einen hohen Brechungsindex ($n = 1,8449$) besitzt und somit die SPR-Messung in einem großen Winkelbereich ($18 - 90^\circ$) ermöglichen. Auf das gereingte Glas wurde mittels einer PVD-Anlage (*physical vapor deposition*, TECSPEC) eine ca. 45 nm dicke Schicht Gold (Commerzbank, 99,999 %) aufgedampft. Zur Schichtdickenbestimmung diente während des Aufdampfprozesses eine Quarz-Mikrowaage. Um Proben mittels SPR-Spektroskopie zu untersuchen, müssen diese an die Goldoberfläche gebunden sein. Hierzu wurde die Goldschicht über Nacht in eine 5 mmol/l Lösung des Haftvermittlers in Ethanol (EtOH) eingelegt. Durch einen Adsorptionsprozess erfolgte die Bindung von Haftvermittler an das Goldsubstrat (Abbildung 43).

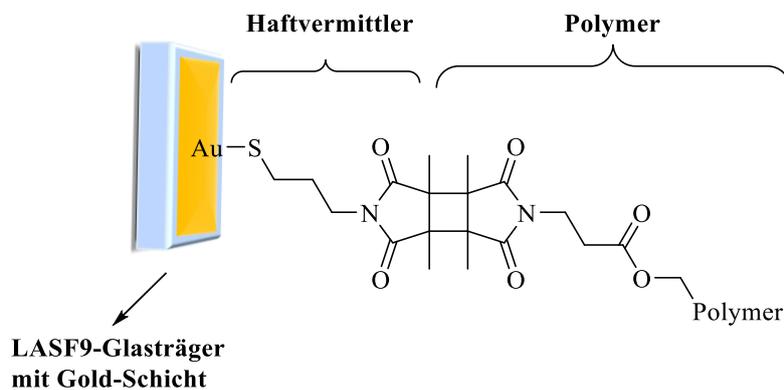


Abbildung 43: Anbindung der Polymerschicht an das Goldsubstrat

Nach Beendigung des Prozesses wurden die Goldschichten mit Ethanol gewaschen und unter einem Argonstrom getrocknet. Die erfolgreiche Adsorption wurde mittels SPR-Spektroskopie überprüft.

Zum Auftragen der Polymere auf die funktionalisierte Goldschicht, wurden die Polymere mit einer Konzentration von 1 Gew%, 2 Gew% und 5 Gew% in MeOH gelöst. Um die Polymere durch UV-Licht zu vernetzen und auf das funktionalisierte Gold zu binden, wurde zur Probenlösung 2 mg Thioxanthon auf 100 mg Polymer als Sensibilisator gegeben. Die Lösung equilibrierte über Nacht, bevor sie mittels Rotationsbeschichtung (Spincoat G3P-8; *Specialty Coating Systems*) auf die Goldschicht aufgetragen wurde. Hierbei wurden 1,5 ml der angesetzten Polymerlösung mittels eines Rotationsprogrammes (Abbildung 44) aufgetragen.

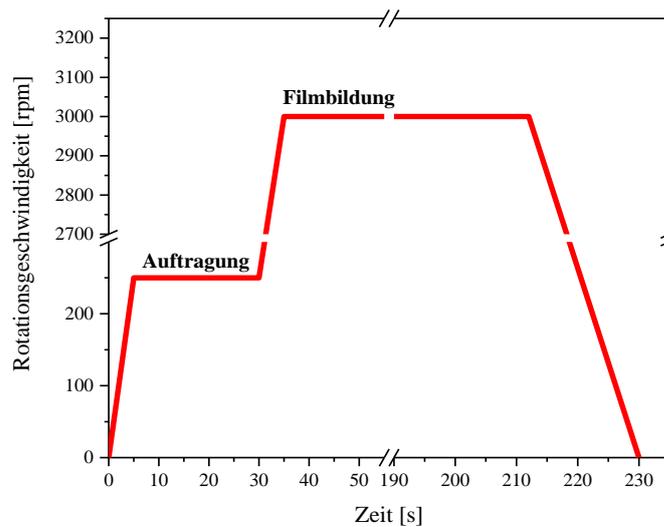


Abbildung 44: Programm der Rotationsbeschichtung

Die entstandenen Schichten wurden dann bei einer Intensität von 290 mW/cm^2 für 90 s mittels UV-Licht vernetzt. Die Bestimmung der Schichtdicke des Polymers erfolgte mittels SPR-Spektroskopie in einem Messwinkelbereich von $18 - 90^\circ$. Im weiteren Verlauf wurde die Polymerschicht für 2 h in MeOH gelegt, um unvernetzte Komponenten zu entfernen. Danach wurde die Schicht über Nacht bei RT getrocknet. Eine weitere SPR-Messung bei $18 - 90^\circ$ gab Aufschluss über den Erfolg der Vernetzung der Polymerschicht. Die dabei bestimmte Schichtdicke, welche mit dem Programm *Winspall 2.0* aufgenommen wird, beschreibt den trockenen Zustand des Polymerfilms.

3.2.6.2. Charakterisierung von Polymer-Dünnschichten

Durch die SPR-Spektroskopie kann der thermoresponsive Prozess der Polymer-Dünnschichten beobachtet werden. Über die Zugabe eines Lösungsmittels zum Probenaufbau können thermisch-induzierte Quellprozesse an der Polymerschicht gemessen werden. Neben dem Quellgrad, welcher sich aus dem Verhältnis der gequollenen Polymerschicht und der trockenen Polymerschicht ergibt (Q , Gleichung 6b), kann der Volumenquellgrad (Q_v) mit Hilfe der aus den SPR-Daten erhaltenen Brechungsindices ermittelt werden. Diese Methode basiert auf der Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindices. Durch die Bestimmung des Brechungsindex des gequollenen Gels kann auf die Polymerfraktion geschlossen werden, welche reziprok dem Volumenquellgrad (Q_v , Gleichung 6a) ist.

$$\text{(a) } Q_v = \frac{1}{\Theta_p}; \text{ (b) } Q = \frac{d}{d_0}$$

Gleichung 6

mit: Q_v = Volumenquellgrad Θ_p = Polymerfraktion Q = Quellgrad d = Polymerschicht im gequollenen Zustand zur gegebenen Temperatur d_0 = Polymerschicht im trockenen Zustand

Dieser lineare Zusammenhang ist für PNIPAAm literaturbekannt.^[158] Jedoch kann dieser Zusammenhang nicht auf andere Polymere übertragen werden. Der Brechungsindex ist für jede Substanz spezifisch und kann somit nicht auf P(Vim-co-HVim) adaptiert werden.

Um Aussagen über den Volumenquellgrad für Gele auf Basis von Vim zu treffen, wurden die Brechungsindizes von unterschiedlich konzentrierten PVim-Lösungen, welche in bidest. Wasser angesetzt worden sind, gemessen. Hierbei ergab sich der in Abbildung 45 lineare Zusammenhang, welcher ab einer Polymerfraktion von 20 signifikant von den Literaturdaten für PNIPAAm abweicht.

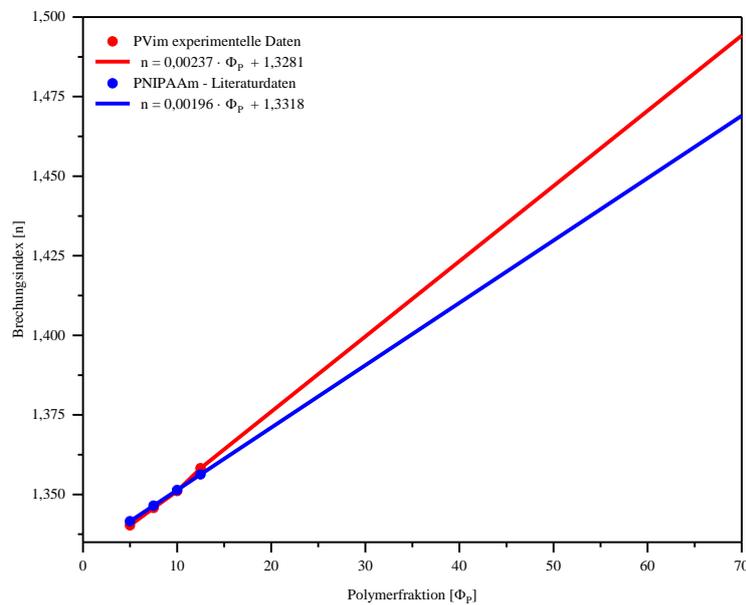


Abbildung 45: Vergleich des linearen Zusammenhangs von Polymerfraktion Φ_p und Brechungsindex n von wässrigen PVim - Lösungen und den Literaturwerten von wässrigen PNIPAAm - Lösungen

In dieser Arbeit wurde die Quellung der Polymer-Dünnschichten mit bidest. Wasser als Quellmedium gemessen. Hierzu wurde die Zelle mit bidest. Wasser gefüllt und mittels eines Peltier-Elements mit gekoppelter Goniometersteuerung (MPI für Polymerforschung, Mainz) im Temperaturbereich von 15 – 55 °C beheizt.

Die Probe wurde 30 min equilibriert und dann in einem Winkelbereich von 40 – 90 ° vermessen. Aus dem Spektrum konnte die veränderte Schichtdicke und der Brechungsindex für die gegebene Temperatur bestimmt werden.

3.2.7. 2-Photonen-Polymerisation

Die 2-Photonen-Polymerisation wurde am MPI für molekulare Zellbiologie und Genetik in Dresden (Arbeitsgruppe WERNER) durchgeführt. Für die Herstellung hochstrukturierter Hydrogelstrukturen wurde ein A 3 Watt Femtosecond Ti:sapphire Laser (Pulslänge: 100 fs, Wiederholungsrate: 80 MHz, Mai Tai EHPDS, Newport Spectra-Physics GmbH) verwendet. Die Wellenlänge des Lasers konnte zwischen 690 und 1040 nm variiert werden. Als Objektiv diente ein Öl-Immissionsobjektiv (100x, NA 1.4) Die hergestellten Hydrogelstrukturen wurden mit *Fuji ImageJ 1.50g*, (Wayne Rasband, National Institutes of Health, USA) ausgewertet.

Die vernetzbaren Poly(Dimethylacrylamid-*co*-DMIAAm) (P(DMAAm-*co*-DMIAAm)) und P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) wurden als Lösung für die 2-Photonen-Polymerisation eingesetzt. Die Zusammensetzungen der Lösungen sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 6: Parameter zur Strukturierung von P(DMAAm-*co*-DMIAAm)

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Leistung P [mW]	Geschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
MilliQ Wasser	690 - 840	100 - 140	15 - 25
MilliQ Wasser + ATTO532	760 - 800	60 - 100	15 – 35
EtOH	760 - 800	50 - 150	15 – 25, 150
EtOH + ATTO488	760 - 800	50 - 150	5 – 15
DMSO	760	50 - 150	5 - 25
DMSO + ATTO 488	760	90 - 150	5 - 20

Tabelle 7: Parameter zur Strukturierung von *P(NIPAAm-co-DMIAAm)*

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Leistung <i>P</i> [mW]	Geschwindigkeit <i>v</i> [$\mu\text{m/s}$]
MilliQ Wasser	760 – 800	50 – 150	15 – 25
MilliQ Wasser + ATTO532	800	80 – 100	15 – 30
EtOH	760 – 800	50 – 170	5 – 13
EtOH	720 – 800 ^[a]	80 – 150, 500 ^[b]	9 – 25
EtOH + ATTO532	760 – 800 ^[a]	60 – 100	15 – 35
EtOH + ATTO532	760 – 800	60 – 100 ^[a]	75 – 150
EtOH + Thioxanthon	760 – 800	50 – 70	13 – 17
DMSO + ATTO532	760	100 – 150	5 – 15

^[a]Parameter zur Strukturierung angewendet bei einer 20 Gew% Polymer-Lösung, ^[b]bei $\lambda = 720$ nm

Die Analyse der Hydrogele erfolgte mit einem Fluoreszenzmikroskop (N-STORM Super-Resolution Microscope System, Nikon, Düsseldorf, Deutschland, 60x, NA 1.27, Wasserbasiertes Objektiv). Zur Unterstützung der Polymerisation und zur Visualisierung wurden die maleimidfunktionalisierten Fluoreszenzfarbstoffe ATTO532 und ATTO488 (ATTO-TEC GmbH, Siegen, Deutschland) eingesetzt (Abbildung 46).

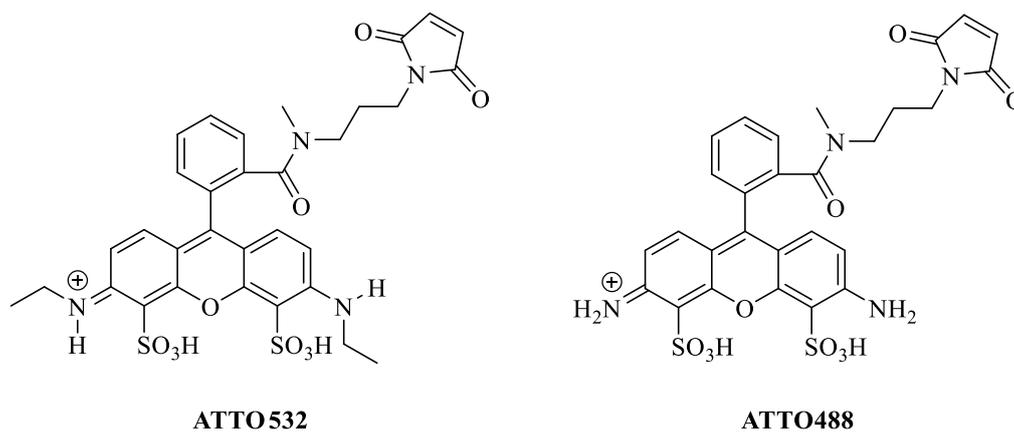
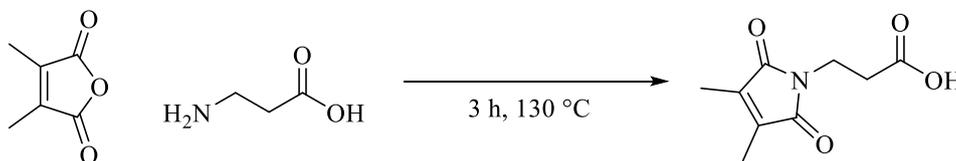


Abbildung 46: Fluoreszenzmarker ATTO532 und ATTO488

3.3. Synthesen

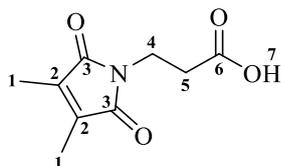
3.3.1. Niedermolekulare Verbindungen

3.3.1.1. Synthese von (3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-propion-säure



2,2'-Dimethylmaleinsäureanhydrid (5,04 g, 40 mmol) wurden mit β -Alanin (3,59 g, 40 mmol) bis zur Schmelze auf 130 °C erhitzt und für 3 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt langsam abgeköhlt und gemörsert. Es wurde (3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-propionsäure (DMIPA) als beiges Pulver erhalten (7,34 g, 37,22 mmol, 93 %).

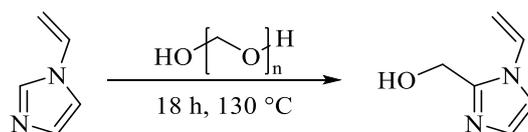
Smp: 84 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,96 (s, 6 H, **1-CH**₃), 2,69 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, **5-CH**₂), 3,80 (t, 2 H, $J_{\text{HH}}^3 = 7,3$ Hz, **4-CH**₂).

Das Proton **7-H** der Carbonsäure-Gruppe wurde im Spektrum nicht dargestellt.

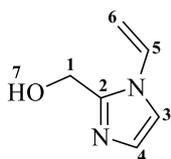
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3\text{-}d_1$): δ (ppm) = 8,65 (**1-CH**₃), 32,69 (**5-CH**₂), 33,32 (**4-CH**₂), 137,40 (**2-C**), 171,74 (**6-COOH**), 176,19 (**3-C=O**).

3.3.1.2. *Synthese des Monomers HVim*

Die Synthese erfolgte nach RITTER *et al.*^[54]. Zu einer Suspension aus Paraformaldehyd (4,86 g, 53,96 mmol) in Vim (10 g, 106,26 mmol) wurde Natriumcarbonat (Na_2CO_3) (200 mg, 2 Gew% bzgl. Vim) gegeben.

Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h auf 130 °C erhitzt und das Produkt nach Beendigung der Reaktion unter verminderten Druck abdestilliert (1×10^{-3} mbar, 140 °C) und kristallisierte im Auffangkolben bei RT aus. HVim wurde als weißer kristalliner Feststoff erhalten (4,88 g, 39,24 mmol, 73 %).

Smp: 103 °C (Lit. 102 °C^[54])

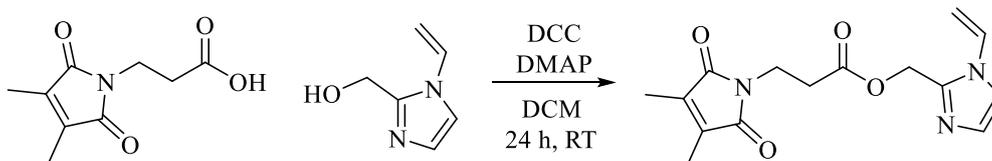


¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 4,54 (d, 2 H, ³ J_{HH} = 5,5 Hz, **1**-CH₂-OH), 4,89 (dd, 1 H, ³ J_{HH} = 8,9 Hz, ² J_{HH} = 1,1 Hz, **6**-CH=CH₂), 5,43 (dd, 1 H, ³ J_{HH} = 15,8 Hz, ² J_{HH} = 1,2 Hz, **6**-CH=CH₂), 5,47 (t, 1 H, ³ J_{HH} = 5,6 Hz, **7**-OH), 6,9 (m, 1 H, **3**-N-CH=), 7,25 (dd, 1 H, ³ J_{HH} = 15,7 Hz, ³ J_{HH} = 8,9 Hz, **5**-CH=CH₂), 7,61 (d, 1 H, ² J_{HH} = 1,4 Hz, **4**-N-CH=).

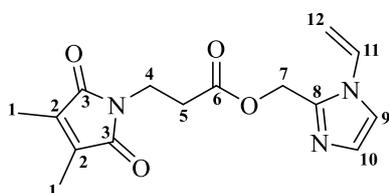
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 55,51 (**1**-CH), 101,18 (**6**-CH₂), 116,38 (**3**-CH), 127,75 (**4**-CH), 129,35 (**5**-CH), 147,02 (**2**-C).

3.3.1.3. Veresterungen von HVim

3.3.1.3.1. Veresterung nach STEGLICH



Zu einer Lösung aus DMIPA (828 mg, 4,2 mmol) in 50 ml Chloroform (CHCl_3) wurde Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (1,13 g, 5,5 mmol) gegeben und für 15 min bei RT gerührt. Folgend wurde zunächst HVim (497 mg, 4 mmol) und dann 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) (68 mg, 0,546 mmol) zum Reaktionsgemisch gegeben. Es wurde 24 h bei RT gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Aceton und Dichlormethan (DCM) von 2:1 (v/v) ($R_f = 0,67$) und Entfernung des Lösungsmittels im Feinvakuum. (1-Vinylimidazol-2-yl)methyl-3-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydropyrrol-1-yl)propanoat (DMIPA-Vim) wurde als farbloses viskoses Öl (1,05 g, 3,44 mmol, 86 %) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,94 (s, 6 H, **1-CH₃**), 2,64 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz (x2), **5-CH₂**), 3,79 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz (x2), **4-CH₂**), 4,98 (dd, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, **12-CH**), 5,20 (s, 2 H, **7-CH₂**), 5,30 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, **11-CH**), 7,06 (m, 2 H, **9-CH₂**), 7,25 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, **10-CH**).

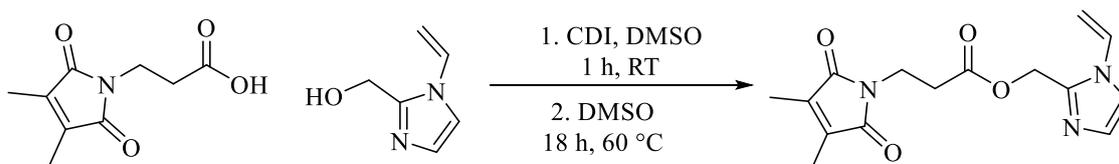
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 8,40 (**1-CH₃**), 32,86 (**5-CH₂**), 33,70 (**4-CH₂**), 57,03 (**7-CH₂**), 104,25 (**12-CH₂**), 116,93 (**9-CH**), 128,23 (**11-CH**), 128,30 (**10-CH**), 137,14 (**2-C**), 141,30 (**8-C**), 170,02 (**3-C**), 171,44 (**6-C**).

MS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: 303,3132 g/mol, gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 304,1312 g/mol

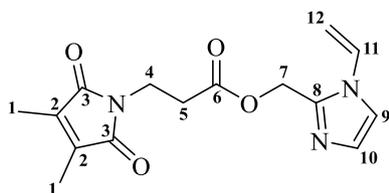
IR (ATR, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 730 ($\delta\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 882 ($\delta\text{-COOH}$), 1101 ($\delta\text{-C-O-C}$), 1286 ($\delta\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1490 ($\nu\text{-C=N}$), 1530 ($\nu\text{-C=C}$), 1648 ($\nu\text{-CH=CH}_2$), 1700 ($\nu\text{-C=O}$)

UV/VIS (Absorptionsmaximum): $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm

3.3.1.3.2. Veresterung durch insitu-Bildung eines Aktivesters



DMIPA (197 mg, 1 mmol) wurde zu einer Lösung aus Carbonyldiimidazol (CDI) (162 mg, 1 mmol) in 1 ml DMSO gegeben und 1 h bei RT gerührt. Der entstandene Aktivester wurde dann zu einer Lösung aus HVim (124 mg, 1 mmol) in 1 ml DMSO getropft und für 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck abdestilliert (50 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Gemisch aus Aceton und DCM von 2:1 (v:v) ($R_f = 0,67$) gereinigt. Das DMIPA-Vim wurde als hochviskoses farbloses Öl (218 mg, 0,72 mmol, 70 %) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,95 (s, 6 H, **1-CH₃**), 2,65 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz (x2), **5-CH₂**), 3,80 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz (x2), **4-CH₂**), 5,00 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, **12-CH**), 5,21 (s, 2 H, **7-CH₂**), 5,29 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 15,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,5$ Hz, **11-CH**), 7,06 (m, 2 H, **9-CH₂**), 7,27 (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz, **10-CH**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 8,79 (**1-CH₃**), 33,21 (**5-CH₂**), 33,76 (**4-CH₂**), 57,89 (**7-CH₂**), 103,73 (**12-CH₂**), 117,16 (**9-CH**), 128,56 (**11-CH**), 128,82 (**10-CH**), 137,51 (**2-C**), 141,84 (**8-C**), 170,44 (**3-C**), 171,82 (**6-C**).

MS (ESI, m/z): berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$: 303,3132 g/mol, gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 304,1299 g/mol

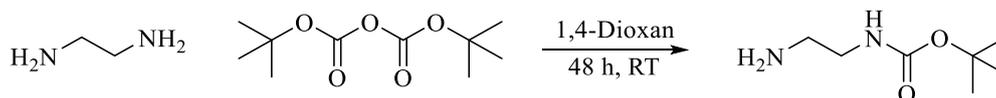
IR (ATR, $\tilde{\nu}$, cm^{-1}): 732 ($\delta\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 886 ($\delta\text{-COOH}$), 1106 ($\delta\text{-C-O-C}$), 1280 ($\delta\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1492 ($\nu\text{-C=N}$), 1527 ($\nu\text{-C=C}$), 1646 ($\nu\text{-CH=CH}_2$), 1697 ($\nu\text{-C=O}$)

UV/VIS (Absorptionsmaximum): $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm.

3.3.1.4. *Synthese eines Acrylamid-basierten Chromophors*

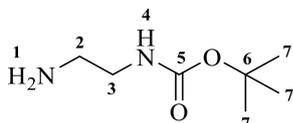
Die Synthese erfolgte nach einer optimierten Synthesevorschrift von CORTEN^[162]. Die Synthese verläuft über vier Stufen.

3.3.1.4.1. *Synthese von tert-Butyl-N-(2-aminoethyl)carbamat*



Eine Lösung aus Di-*tert*-butyldicarbonat (Boc_2O) (16,67 g, 0,076 mol) in 1,4-Dioxan (140 ml) wurde unter Rühren über 3 h zu einer Lösung aus Ethylendiamin (34,77 ml, 0,52 mol) in 1,4-Dioxan (130 ml) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das 1,4-Dioxan unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Wasser (260 ml) gegeben und der entstehende Niederschlag ein weiteres Mal abfiltriert. Danach wurde die wässrige Lösung mit ges. NaCl-Lösung versetzt und das Produkt mit DCM extrahiert.

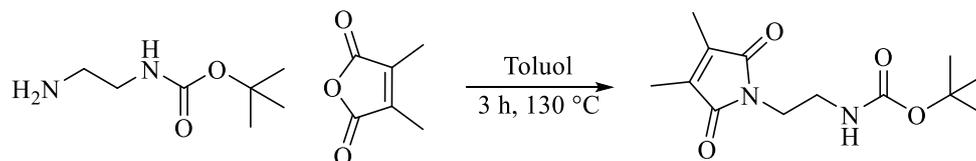
Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat (MgSO_4) getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten (10,32 g, 0,065 mol, 84 %).



¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): 1,39 (s, 9 H, **7-CH₃**), 1,57 (br, 2 H, **1-NH₂**), 2,78 (t, 2 H, ³ $J_{\text{HH}} = 12,1$ Hz, **2-CH₂**), 3,13 (m, 2 H, **3-CH₂**), 5,04 (br, 1 H, **4-NH**).

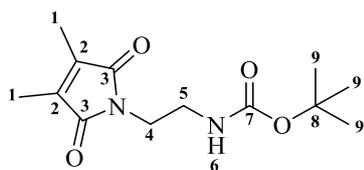
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): 28,39 (**7-CH₃**), 41,87 (**2-CH₂**), 43,41 (**3-CH₂**), 79,13 (**6-C**), 156,21 (**5-C**).

3.3.1.4.2. Synthese von *tert*-Butyl-(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)carbammat



Zu einer Lösung aus 2,2'-Dimethylmaleinsäureanhydrid (1,68 g, 13,33 mmol) in Toluol (40 ml) wurde eine Lösung aus *tert*-Butyl-*N*-(2-aminomethyl)carbammat (2,14 g, 13,33 mmol) in Toluol (12 ml) getropft. Es bildete sich eine Trübung. Die Lösung wurde für 3 h unter Rückfluss am Wasserabscheider erhitzt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde in Toluol (20 ml) aufgenommen und aus *n*-Pentan (100 ml) gefällt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit *n*-Pentan gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Es wurde ein hell gelbes Pulver erhalten (2,48 g, 9,24 mmol, 69 %).

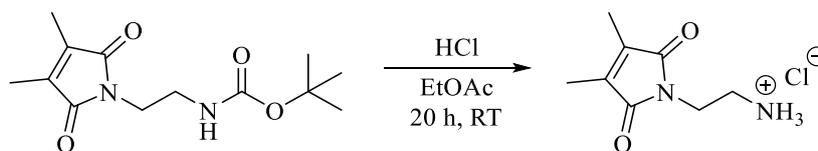
Smp: 105 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 1,40 (s, 9 H, **9-CH₃**), 1,96 (s, 6 H, **1-CH₃**), 3,29 (m, 2 H, **5-CH₂**), 3,61 (t, 2H, ³J_{HH} = 5,7 Hz, **4-CH₂**), 4,79 (br, 1 H, **6-NH**).

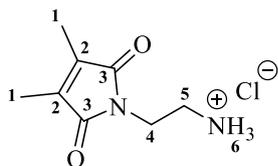
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): 8,77 (**1-CH₃**), 28,40 (**9-CH₃**), 38,09 (**4-CH₂**), 39,88 (**5-CH₂**), 79,42 (**8-C**), 137,39 (**2-C**), 156,01 (**7-C**), 172,32 (**3-C**).

3.3.1.4.3. Synthese von (2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)ammonium chlorid



Tert-Butyl-(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)carbamate (2,45 g, 9,13 mmol) wurde in Ethylacetat (19 ml) suspendiert. Danach wurde tropfenweise konz. HCl (2,1 g) zugegeben und das Reaktionsgemisch über 20 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und mit Ethylacetat (5 x 15 ml) gewaschen. Die entstandene Mutterlauge wurde im Vakuum eingeeengt und der entstandene Feststoff abfiltriert und mit DCM gewaschen.

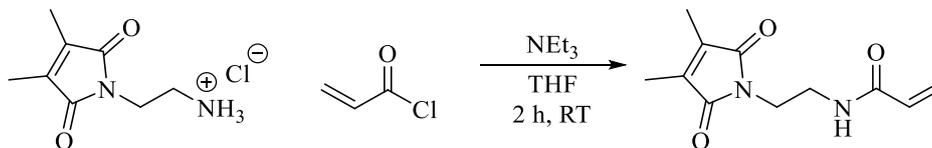
Die erhaltenen Feststofffraktionen wurden vereinigt und im Feinvakuum getrocknet. Es wurde ein hellgelbes Pulver erhalten (1,58 g, 7,70 mmol, 84 %).



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): 1,89 (s, 6 H, **1-CH**₃), 2,95 (t, 2 H, ³*J*_{HH} = 5,8 Hz, **5-CH**₂), 3,66 (t, 2 H, ³*J*_{HH} = 6,3 Hz, **4-CH**₂), 8,25 (s, 3 H, **6-NH**₃⁺).

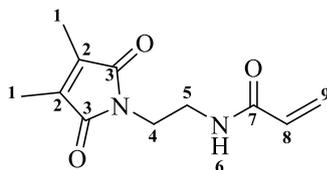
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): 8,93 (**1-CH**₃), 35,51 (**5-CH**₂), 37,79 (**4-CH**₂), 137,41 (**2-C**), 172,07 (**3-C**).

3.3.1.4.4. Synthese von *N*-(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl)acrylamid



Unter Schlenk-Bedingungen wurde das Ammoniumchlorid-Salz (2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl-ammonium chlorid (1,51 g, 7,38 mmol) in Tetrahydrofuran (THF) (75 ml) suspendiert. Danach wurde erst Triethylamin (2,98 g, 29,46 mmol) und dann Acryloylchlorid (1,66 g, 18,35 mmol) zugegeben und 2 h bei RT kräftig gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedunstet und der Rückstand in CHCl_3 (110 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit dest. Wasser, ges. NaHCO_3 -Lösung und 0,5 M HCl gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem 2:1-Gemisch (v:v) aus Ethylacetat und *n*-Hexan ($R_f = 0,62$). Als Produkt wurde *N*-(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol-1-yl)ethyl)acrylamid als weißes Pulver erhalten (1,27 g, 5,56 mmol, 75 %).

Smp: 123 °C



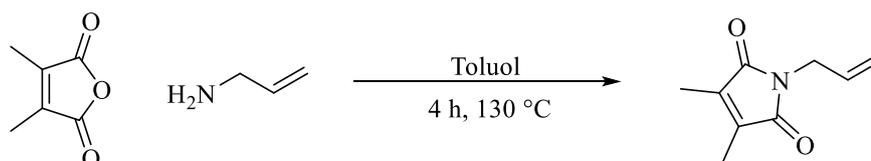
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,96 (s, 6 H, **1-CH₃**), 3,51 (m, 2 H, **5-CH₂**), 3,70 (m, 2 H, **4-CH₂**), 5,61 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 11,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,6$ Hz, **9-CH₂**), 6,06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 27,4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz, 1 H, **8-CH**), 6,22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 15,7$ Hz, 1 H, **9-CH₂**), 6,22 (s, 1 H, **6-NH**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): 8,69 (**1-CH₃**), 37,39 (**5-CH₂**), 39,58 (**4-CH₂**), 126,78 (**9-CH₂**), 130,84 (**8-CH**), 137,47 (**2-C**), 165,85 (**7-C**), 172,42 (**3-C**).

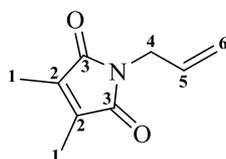
3.3.1.5. Synthese des Goldhaftvermittlers

Die Synthese des Haftvermittlers erfolgte durch literaturbekannte Vorschriften^[98,133] und hat sich für die Bindung an einer Goldschicht in der Dissertation von P. PAREEK^[164] als erfolgreich erwiesen. Die Synthese erfolgte über zwei Schritte.

3.3.1.5.1. Synthese von 3-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-1-propen



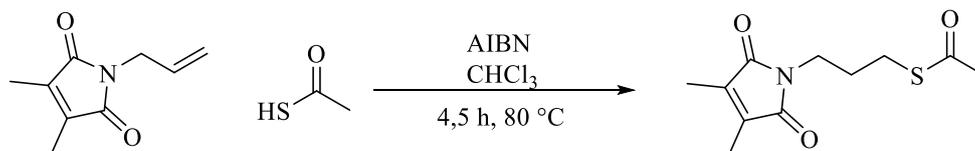
Zu einer Lösung aus 2,2'-Dimethylmaleinsäureanhydrid (10 g, 79 mmol) in Toluol (100 ml) wurde Allylamin gegeben (22,88 g, 389 mmol) und anschließend am Wasserabscheider unter Rückfluss 4,5 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mit einem 2:1-Gemisch (v:v) aus *n*-Hexan und Essigsäureethylester ($R_f = 0,55$) gereinigt. Als Produkt wurde ein farbloses Öl (11,32 g, 68,59 mmol, 87 %) erhalten.



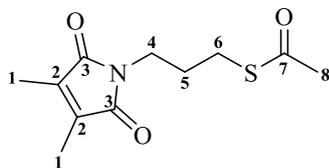
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,93 (s, 6 H, **1-CH₃**), 4,05 (d, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz, **4-CH₂**), 5,11 (m, 2 H, **6-CH₂**), 5,75 (m, 1 H, **5-CH**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,52 (**1-CH₃**), 39,84 (**4-CH₂**), 117,11 (**6-CH₂**), 131,95 (**5-CH**), 137,11 (**2-C**), 171,60 (**3-C**).

3.3.1.5.2. Synthese von Thioessigsäure-[3-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)propyl]-ester



Thioessigsäure (0,96 ml, 9,6 mmol) wurde zu einer Lösung aus 3-(3,4-Dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-1-propen (1 g, 6 mmol) in CHCl_3 (6 ml) getropft. Nach Zugabe von AIBN (0,06 g, 0,37 mmol) wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C erhitzt und für 4,5 h gerührt. Die erkaltete Lösung wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, die wässrige Phase zweimal mit Petrolether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit ges. NaCl -Lösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem 4:1-Gemisch (v:v) aus *n*-Hexan und Ethylacetat ($R_f = 0,36$). Als Produkt wurde ein oranges Öl (1,32 g, 5,48 mmol, 91 %) erhalten.



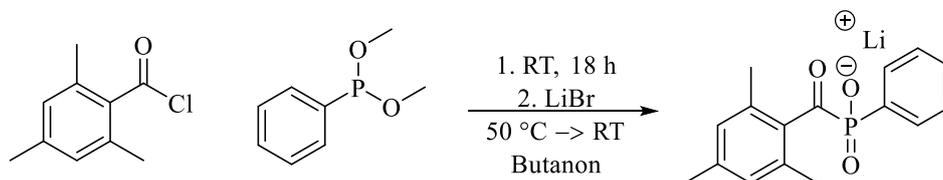
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1,86 (m, 2 H, **5-CH**₂), 1,96 (s, 6 H, **1-CH**₃), 2,32 (s, 3 H, **8-CH**₃), 2,84 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz, **4-CH**₂), 3,55 (t, 2 H, $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz, **6-CH**₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,89 (**1-CH**₃), 26,55 (**5-CH**₂), 28,96 (**6-CH**₂), 30,97 (**8-CH**₃), 36,99 (**4-CH**₂), 137,43 (**2-C**), 172,36 (**3-C**), 195,65 (**7-C**).

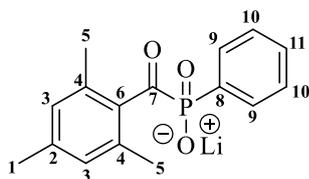
MS (EI, m/z): berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$: 242,0806 g/mol, gefunden $[\text{M}+\text{H}]^+$: 242,9851 g/mol

3.3.1.6. Synthese von Lithiumphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat (LAP)

Die Synthese des wasserlöslichen Photo-Initiators zur Herstellung makroskopischer photovernetzter Hydrogele wurde nach einer Synthese von FAIRBANKS *et al.*^[165] durchgeführt.



Unter Schlenkbedingungen wurde 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (2,74 mmol, 500 mg) zu Dimethylphenylphosphonit (2,74 mmol, 466 mg) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Lichtausschluss für 18 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit einem Überschuss an Lithiumbromid (LiBr) (10,96 mmol, 952 mg) in Butanon (15 ml) versetzt und bei 50 °C für 10 min gerührt. Ein Niederschlag bildete sich. Danach wurde auf RT abgekühlt und für 4 h gerührt. Das entstandene Produkt wurde abfiltriert und dreimal mit 50 ml Butanon gewaschen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde im Feinvakuum über Nacht entfernt. LAP wurde als weißer Feststoff erhalten (685 mg, 2,33 mmol, 85 %)



¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ (ppm) = 2,06 (s, 6 H, **5-CH₃**), 2,26 (s, 3H, **1-CH₃**), 6,91 (s, 2 H, **3-CH**), 7,50 (m, 2 H, **9-CH**), 7,59 (m, 1 H, **11-CH**), 7,75 (m, 2 H, **10-CH**).

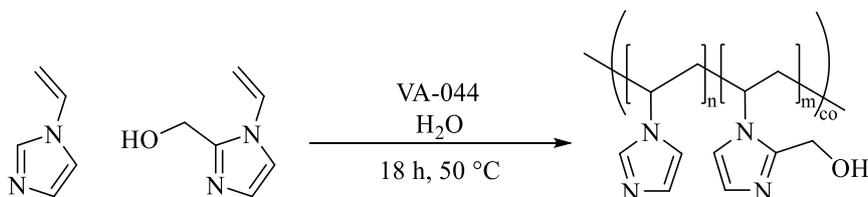
¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ (ppm) = 18,61 (2 C, **5-CH₃**), 20,21 (1 C, **1-CH₃**), 128,17 (2 C, **3-CH**), 128,48 (2 C, **10-CH**), 132,14 (1 C, **8-C**), 132,37 (1 C, **11-CH**), 133,86 (2 C, **4-C**), 133,43 (2 C, **9-CH**), 137,83 (1 C, **6-C**), 138,13 (1 C, **2-C**), 228,56 (1 C, **7-C**)

³¹P-NMR (202 MHz, D₂O): δ (ppm) = 12,60.

3.3.2. Synthese makromolekularer Verbindungen

3.3.2.1. Synthese von Poly(Vim-co-HVim)

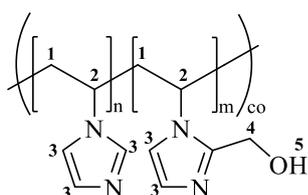
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an einem von RITTER *et al.*^[55] entwickelten Vorschrift Die Variation der PTT erfolgte über Veränderung des Verhältnisses von HVim und Vim. In Tabelle 8 sind die hergestellten Proben mit Monomer-Verhältnis aufgeführt. Die erhaltenen Analysedaten zu den durchgeführten Versuchen sind in Tabelle 9 zu finden.



Vim und HVim wurden in bidest. Wasser gelöst und für 30 min mit Argon gespült. Nach Zugabe von VA-044 wurde das Reaktionsgemisch für 18 h bei 50 °C polymerisiert. Die Aufreinigung des Polymers erfolgte über Dialyse (MWCO = 1 kDa) gegen bidest. Wasser und anschließender Gefriertrocknung.

Tabelle 8: Ansätze synthetisierter Polymere

Probe	Vim [mol%]	HVim [mol%]	Initiator [mol%]
Vim1	65	35	0,01
Vim2	60	40	0,01
Vim3	62,5	37,5	0,01
Vim4	60	40	0,01
Vim5	55	45	0,01
Vim6	62,5	37,5	0,01
Vim7	70	30	0,01
Vim8	55	45	0,01
Vim9	100	0	0,01



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 1,6 – 2,4 (Rückgrat, **1**-2H), 2,8 – 4,3 (Rückgrat, 1H, Ethylgruppe, **2/4**-2H), 5,1 – 5,8 (Hydroxylgruppe, **5**-1H), 6,5 – 7,6 (Imidazol-Ring, **3**-2H, 1H).

Tabelle 9: Charakterisierung hergestellter Polymerproben

Probe	M_n [g/mol] ^[a]	\bar{D} ^[a]	Umsatz [%] ^[b]	Ausbeute [%]
Vim1	42.500	3,79	98	81
Vim2	50.200	4,41	99	86
Vim3	42.800	5,59	98	80
Vim4	26.000	4,67	99	90
Vim5	32.400	2,98	99	85
Vim6	42.400	5,31	96	92
Vim7	40.400	3,99	95	98
Vim8	48.900	8,15	96	97
Vim9	14.500	2,36	99	95

^[a] bestimmt durch GPC (Eluent: HFIP, PMMA-Standard), ^[b] bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Um unterschiedliche Reaktionsparameter dieser Polymerisation zu überprüfen wurden Lösungsmittel, Initiator und Temperatur variiert. In Tabelle 10 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt und in Tabelle 11 die erhaltenen Analysedaten zu den Reaktionen.

Tabelle 10: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation

Versuch	Lösungsmittel	Initiator	Temperatur [°C]
Ter1	MeOH	V-70	40
Ter2	MeOH	VA-044	50
Ter3	H ₂ O	VA-044	50
Ter4	MeOH	V-65	60
Ter5	DMSO	V-65	60

Tabelle 11: Charakterisierung der Copolymere aus Tabelle 10

Versuch	M_n [g/mol] ^[a]	\bar{D} ^[a]	Umsatz ^[b] [%]	Ausbeute [%]
Ter1	19.400	2,48	71	31
Ter2	29.200	2,67	97	49
Ter3	45.800	4,71	98	58
Ter4	21.400	2,66	86	39
Ter5	20.800	2,97	97	39

^[a] bestimmt durch GPC (Eluent: HFIP, PMMA-Standard), ^[b] bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

3.3.2.2. Synthese vernetzbarer Polymere

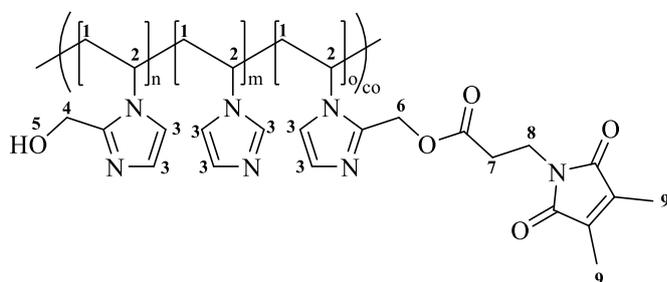
Die Herstellung vernetzbarer Polymere erfolgte über eine Terpolymerisation von Vim, HVim und dem Kapitel 3.3.1.3.1 hergestellten DMIPA-Vim. Die Synthesen unterschieden sich hinsichtlich ihrer Reaktionstemperatur und den Einsatz von Initiator und Lösungsmittel. Die Durchführung der Reaktion erfolgte analog zu den Copolymeren aus Kapitel 3.3.2.1. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 12 aufgeführt und die Analyseergebnisse wurden in Tabelle 13 festgehalten.



Vim, HVim und DMIPA-Vim wurden in bidest. Wasser gelöst und 30 min mit Argon gespült. Der Initiator wurde zugegeben und die Reaktionslösung für 18 h gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die Lösung gegen bidest. Wasser dialysiert (MWCO = 1 kDa). Das Lösungsmittel durch Gefriertrocknung entfernt.

Tabelle 12: Reaktionsbedingungen für die Polymerisation vernetzbarer Polymere

Versuch	Lösungsmittel	Initiator	Temperatur [°C]
Ter6	MeOH	V-70	40
Ter7	MeOH	VA-044	50
Ter8	H ₂ O	VA-044	50
Ter9	MeOH	V-65	60
Ter10	DMSO	V-65	60



¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): 1,6 – 2,4 (Rückgrat, **1**-2H; Methyl **9**-3CH₃), 2,8 – 4,3 (Rückgrat, 1 H, Ethylgruppe, **2/4/6/7/8**-2CH₂), 5,1 – 5,8 (Hydroxylgruppe, **5**-1H), 6,5 – 7,6 (Imidazol-Ring, **3**-2CH),

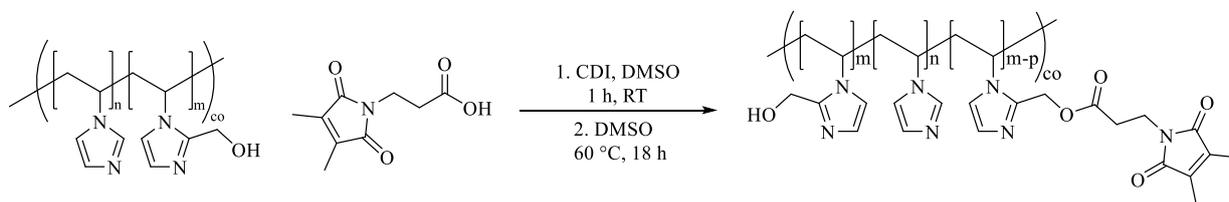
Tabelle 13: Analyseergebnisse für vernetzbare Polymere

Versuch	M _n [g/mol] ^[a]	Đ ^[a]	Umsatz ^[b] [%]	Ausbeute [%]
Ter6	8.400	5,78	28	14
Ter7	13.300	2,14	23	15
Ter8	12.200	2,51	26	21
Ter9	8.300	2,03	32	10
Ter10	6.900	2,24	23	8

^[a] bestimmt durch GPC (Eluent: HFIP, PMMA-Standard), ^[b] bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

3.3.2.3. Polymeranaloge Modifikation der Polymere

Alle Polymere wurden analog dieser Vorschrift modifiziert. Die Synthese erfolgte unter Betrachtung der niedermolekularen Modell-Reaktion (Kapitel 3.3.1.3.2).



CDI wurde in DMSO (5 mol/L) gelöst. Nach der Zugabe von DMIPA wurde das Reaktionsgemisch für 1 h bei RT unter Gas-Entwicklung gerührt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zu dem in DMSO gelösten Polymer (100 mg/ml) getropft und für 18 h bei 60 °C gerührt.

Zur Aufreinigung wurde das Lösungsmittel abdestilliert (50 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und das Polymer in deion. Wasser suspendiert. Nach Dialyse gegen dest. Wasser (MWCO = 1 kDa) wurde die Lösung gefriertrocknet. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 14 und die Analyseergebnisse in Tabelle 15 aufgeführt.

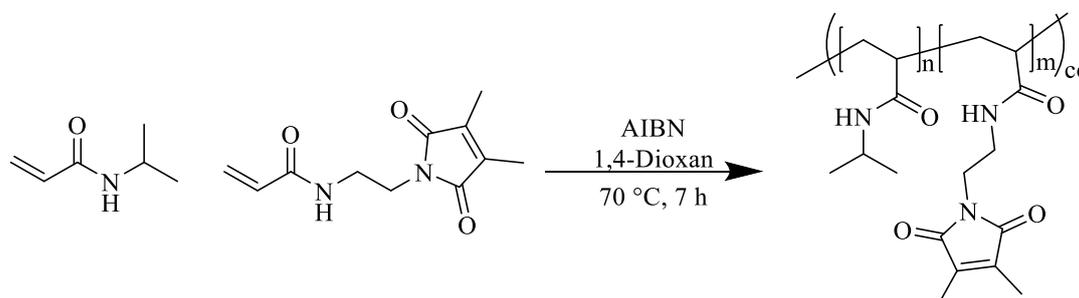
Tabelle 14: Ansätze zur polyanaloge Modifikation

Versuch	Anteil an Vernetzer [%] ^[a]	CDI [mmol]	DMIPA [mmol]
Vim1-1	1	0,052	0,052
Vim1-2	2,5	0,131	0,131
Vim1-3	5	0,262	0,262
Vim1-4	10	0,524	0,524
Vim2-1	1	0,055	0,055
Vim2-2	2,5	0,138	0,138
Vim2-3	5	0,277	0,277
Vim2-4	10	0,553	0,553
Vim3-1	5	0,168	0,168
Vim3-2	10	0,336	0,336
Vim3-3	15	0,503	0,503
Vim4-1	5	0,279	0,279
Vim4-2	10	0,558	0,558
Vim4-3	15	0,836	0,836

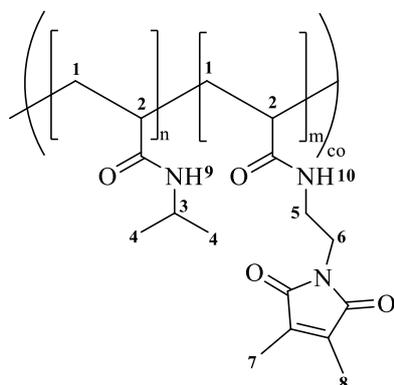
^[a]angestrebter Funktionalisierungsgrad bezogen auf den Anteil der Hydroxygruppen in 500 mg Polymer unter Berücksichtigung von 70 % Umsatz

3.3.2.4. Synthese von *P(NIPAAm-co-DMIAAm)*

Zur Herstellung photovernetzbarer Polymere wurde NIPAAm mit DMIAAm copolymerisiert.



NIPAAm (4,84 g, 42,75 mmol), DMIAAm (500 mg, 2,25 mmol) und AIBN (7,4 mg, 0,045 mmol) wurden in 1,4-Dioxan (20 ml) gelöst und 15 min mit Argon gespült. Nach 7 h Reaktionszeit bei 70 °C wurde die Lösung abgekühlt. Das Polymer wurde durch eine Fällung in Diethylether bei -60 °C erhalten, abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet. Die Ausbeute des Produktes betrug 65 % (3,20 g). Der Vernetzeranteil im Polymer wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und betrug 3,5 %.

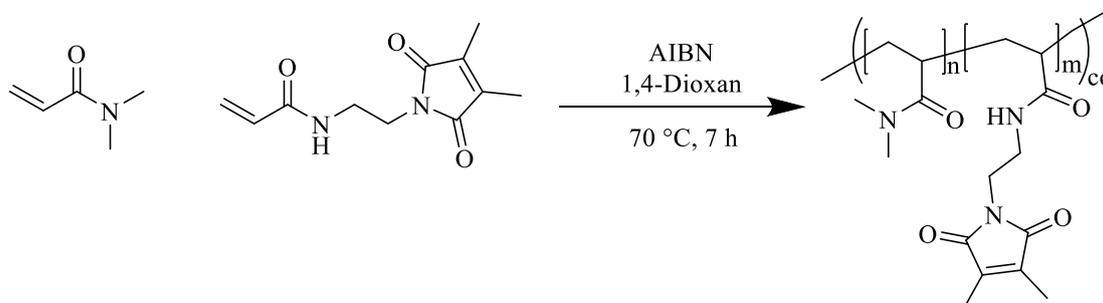


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,05 - 2,00 (br, NIPAAm **1/2/4-CH₃**, DMIAAm, **7,8-CH₃**), 2,8 - 3,2 (m, DMIAAm, **5/6-CH₂**), 3,90 - 4,10 (m, NIPAAm, **3-CH**), 5,40 - 5,65 (br, NIPAAm, **9-NH**, DMIAAM, **10-NH**)

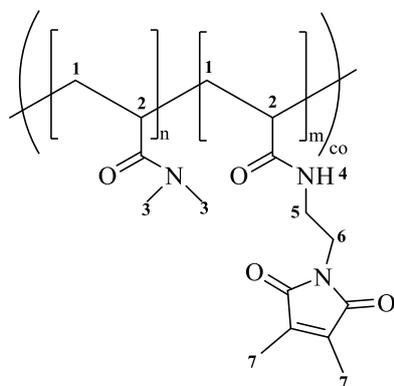
GPC (Eluent: THF, PMMA-Kalibrierung): $M_n = 44.500 \text{ g/mol}$, $\text{Đ} = 2,15$

3.3.2.5. Synthese von *P(DMAAm-co-DMIAAm)*

Wie in Kapitel 3.3.2.4 beschrieben wurde photovernetzbares Polymer auf Basis von DMAAm und DMIAAm hergestellt. Auch in diesem Versuch wurde ein Monomer zu Initiator-Verhältnis von 1000:1 eingesetzt.



DMAAm (4,24 mg, 42,75 mmol) wurde mit DMIAAm (500 mg, 2,25 mmol) und AIBN (7,4 mg, 0,045 mmol) in 1,4-Dioxan (20 ml) gelöst und 15 min mit Argon gespült. Die Reaktion wurde nach 7 h Reaktionszeit bei 70 °C abgebrochen und das Reaktionsmedium abgekühlt. Das Polymer wurde durch Fällung in Diethylether bei -60 °C aufgereinigt. Nach Filtration wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 60 % erhalten (2,84 g). Der Vernetzergehalt wurde mittel $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und betrug 4,8 %.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 1,1 – 2,0 (br, DMIAAm, **1/7-CH₃**), 1,45 – 1,90 (br, DMAAm, **2-CH**), 2,3 – 3,2 (br, DMAAm, DMIAAm, **3/5/6-CH₂**).

GPC (Eluent: THF, PMMA-Kalibrierung): $M_n = 10.700 \text{ g/mol}$, $\text{Đ} = 2,07$

3.3.3. Synthese makroskopischer Hydrogele

3.3.3.1. Herstellung der Polymerlösung

Bei der Herstellung der Polymerlösungen wurden die Konzentrationen der Komponenten variiert. Die allgemeine Vorgehensweise zur Herstellung der Polymerlösung ist folgend beschrieben.

Zunächst wurden Vim und HVim in bidest. Wasser gelöst. Folgend wurde der Vernetzer MBAAm und anschließend der Photo-Initiator zugegeben. Aus Tabelle 16 kann die Zusammensetzung der Polymerlösung entnommen werden.

Tabelle 16: Ansätze synthetisierter Makrogele

Proben	Vim [mmol]	HVim [mmol]	MBAAm [mmol]	LAP [mmol]	Lösungsmittel [ml] ^[a]
Gel 1	2,1406	1,4270	0,3597	0,029	0,5
Gel 2	2,1406	1,4270	0,1798	0,029	0,5
Gel 3	2,1406	1,4270	0,0719	0,029	0,5
Gel 4	2,1406	1,4270	0,0359	0,029	0,5
Gel 5	2,1406	1,4270	0,0269	0,029	0,5
Gel 6	2,1406	1,4270	0,0179	0,029	0,5
Gel 7	2,1406	1,4270	0,0072	0,029	0,5
Gel 8	2,1406	1,4270	0,0036	0,029	0,5
Gel 9	4,9946	2,1406	0,0359	0,058	1,0
Gel 10	1,7835	1,7835	0,0269	0,029	0,5
Gel 11	2,8536	0,7134	0,0269	0,029	0,5
Gel 12	2,1406	1,4270	0,0269	0,029 ^[b]	0,5

^[a]Gesamt-Konzentration 7,82 mol/L, ^[b] Verwendung von Igarcure2959 als Initiator

3.3.3.2. Vernetzung der Hydrogele

Die Vernetzung der Polymerlösung zum Hydrogel erfolgte in Kapillaren (*Marienfeld*, $80 \cdot 1,5 \text{ mm}$) (Abbildung 47). Hierzu wurde die Polymerlösung mittels Kapillarkraft in die Kapillare aufgenommen und dann bei 400 mW/cm^2 für 10 – 120 s photovernetzt. Das resultierende Gel wurde mittels einer zweiten Kapillare aus der Kapillare entfernt.

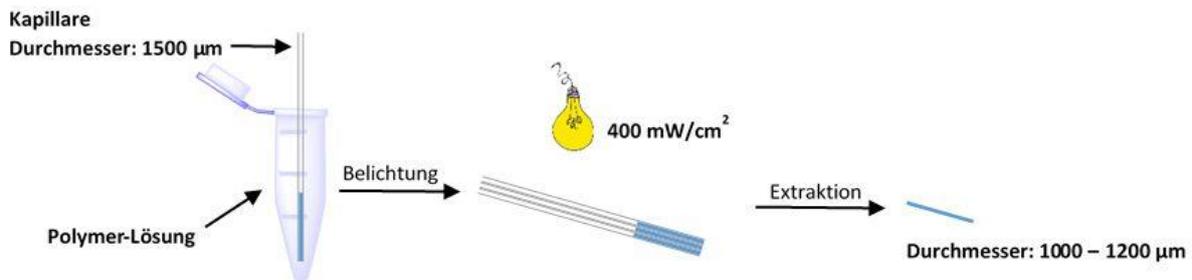


Abbildung 47: schematische Darstellung der Gelsynthese

Die extrahierten Gele konnten mit einem Durchmesser von 1000 – 1200 µm erhalten werden.

3.3.3.3. Bestimmung des Quellgrades makroskopischer Gele

Der Volumenquellgrad von zylindrischen Gelen kann über das Verhältnis vom Volumen des Geles nach der Quellung (V) mit dem Volumen des Gels nach der Herstellung (V_0) bestimmt werden. Durch Annahme der isotropen Quellung kann die Länge, welche sich proportional zum Durchmesser des Gelzylinders verhält, ersetzt werden.

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{d}{d_0}\right)^3$$

Durch die Betrachtung des Durchmessers des aus der Kapillare extrahierten Geles und seines gequollenen Zustandes, kann auf den Quellgrad geschlossen werden. Hierfür wurde das Gel in eine Quellkammer gegeben, welche mit einem Kryostat (Julabo, ED-F12) verbunden ist und in einem Temperaturbereich von 20 – 70 °C temperiert werden kann.

Hierzu wurden die Gele unter einem Mikroskop (*Hund Wetzlar*, Stereomikroskop Serie SM6) betrachtet und als Bild (PixeLINK, Capture BE Plus) festgehalten und mittels dem Programm *GIMP 2* hinsichtlich der Änderung des Durchmessers vermessen. Die Bestimmung des Quellgrades erfolgte dabei in bidest. Wasser.

4. Auswertung und Diskussion

4.1. Synthese niedermolekularer Verbindungen

4.1.1. Synthese des Monomers HVim

Die Synthese des Monomers HVim erfolgte nach der Synthese von MEISWINKEL *et al.* aus Vim und Paraformaldehyd (Abbildung 48).^[54]

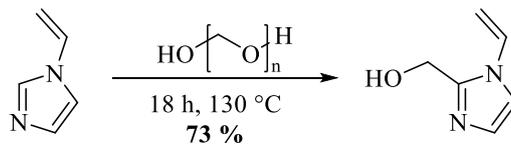


Abbildung 48: Darstellung des Monomers HVim

Während bei der Synthese von MEISWINKEL *et al.*^[54] nach Isolierung des Produktes eine Ausbeute von lediglich 44 % erhalten werden konnte, wurde in dieser Arbeit nach einer Optimierung der Aufreinigungsmethode durch mehrfache Destillation des Reaktionsgemisches eine Ausbeute von 73 % erreicht. Das erhaltene weiß kristalline Produkt konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Als charakteristisches Signal im ¹H-NMR-Spektrum konnte die Methylengruppe bei 4,53 ppm und die Hydroxygruppe bei 5,47 ppm beobachtet werden. Die Verbindung wurde als Monomer für den Aufbau von thermoresponsiven Polymeren sowie für die Synthese der Makrogele verwendet. Desweiteren wurde HVim als Edukt zur Entwicklung eines neuen Monomers für die Terpolymerisation thermoresponsiver vernetzbarer Polymere verwendet und diente darüber hinaus als Modellsubstanz zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für die polymeranaloge Umsetzung der Hydroxygruppe.

4.1.2. Synthese des Monomers DMIPA

Die Synthese von DMIPA kann bei Erwärmung von 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid und β -Alanin auf 130 °C in der Schmelze durchgeführt werden (Abbildung 49).

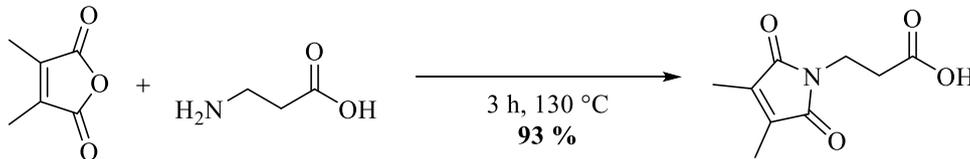


Abbildung 49: Darstellung des Carbonsäurederivats des für die [2+2]-Cycloaddition benötigten Vernetzers 2,3-Dimethylmaleimid mit β -Alanin und 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid

Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 93 % erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Im Weiteren wurde DMIPA als Edukt für Modellreaktionen wie auch zur Synthese photovernetzbarer Polymere verwendet. Durch die im Molekül vorhandene 2,3-Dimethylmaleimid-Gruppe ist DMIPA in der Lage eine photochemische [2+2]-Cycloaddition einzugehen, um vernetzte Polymersysteme zu generieren (Abbildung 50).

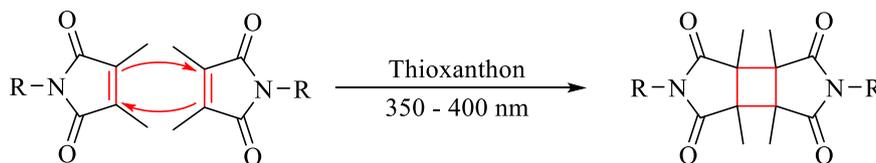


Abbildung 50: [2+2]-Cycloaddition zweier Dimethylmaleimid-Gruppen

4.1.3. Synthese des Haftvermittlers für Goldoberflächen

Um vernetzte Polymer-Dünnschichten mittels SPR-Spektroskopie untersuchen zu können, müssen diese an die Goldschicht, welche auf einem Glassubstrat aufgedampft worden ist, gebunden werden. Hierzu wird ein Haftvermittler benötigt, welcher einerseits an dem Gold haften und andererseits auch mit vernetzbaren Polymerketten mittels [2+2]-Cycloaddition reagieren kann. Hierzu wurde eine literaturbekannte Synthese gewählt.^[98,133] Die Synthese erfolgt über zwei Schritte (Abbildung 51). Das Produkt konnte mit einer Gesamtausbeute von 79 % erhalten werden.

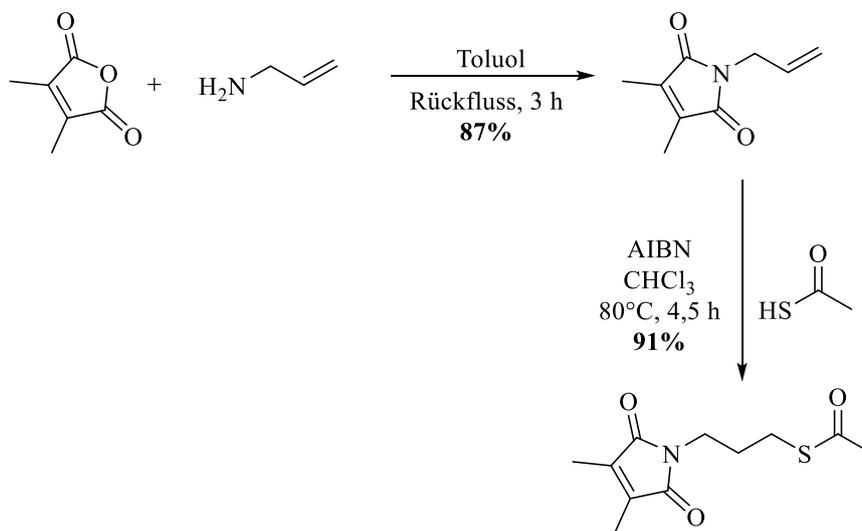


Abbildung 51: Zweistufige Synthese des Goldhaftvermittlers

Im ersten Schritt erfolgte die Imidbildung durch Reaktion von Allylamin mit 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid. Die Vorstufe zum Haftvermittler wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen und konnte mit einer Ausbeute von 87 % erhalten werden. Die Thiol-En-Reaktion zur Herstellung des Haftvermittlers konnte mit 91 % durchgeführt werden. Neben $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte die Bildung des Produktes zudem mit Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Dabei konnte das Molekulargewicht von 242,98 g/mol bestätigt werden.

Die Anwendung der SPR-Spektroskopie erlaubt es, Adsorptionsprozesse im Bereich der Monoschichten mittels Verschiebung des Resonanzminimums zu höheren Winkeln zu messen.

Dementsprechend war es möglich, den erfolgreichen Adsorptionsprozess des Haftvermittlers an das Gold mittels SPR-Spektroskopie nachzuweisen. Hierbei zeigt sich eine Verschiebung des Resonanzminimums zu größeren Winkeln (Abbildung 52).

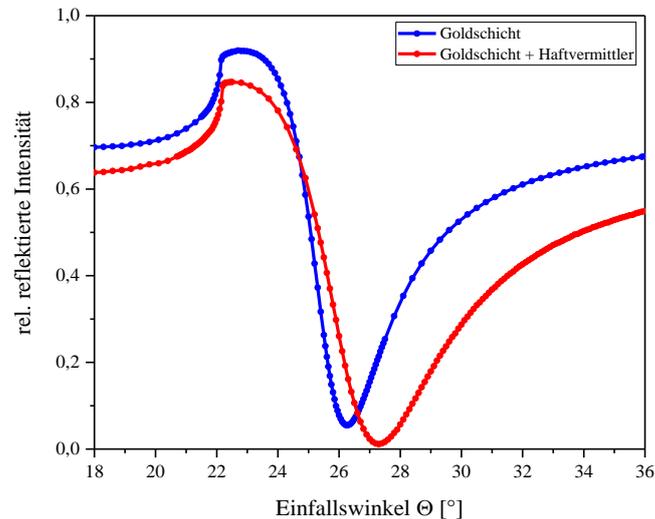


Abbildung 52: Nachweis der erfolgreichen Adsorption des Haftvermittlers an das Goldsubstrat

Durch die Adsorption kommt es zu einer sehr dünnen Schichtbildung, so dass die Schichtdicke nicht unabhängig vom Brechungsindex bestimmbar ist. Da der Brechungsindex nicht bekannt ist, kann hier lediglich bewiesen werden, dass eine erfolgreiche Adsorption des Haftvermittlers erfolgt ist. Dieses ist durch die Verschiebung des Resonanzminimums zu höheren Winkeln erkennbar.

4.1.4. Synthese eines wasserlöslichen Photo-Initiators

Die Synthese von makroskopischen Hydrogelen durch eine photoinitierte Polymerisation kann in Wasser durchgeführt werden. Hierzu wird ein wasserlöslicher Photo-Initiator benötigt. Es wurde der von FAIRBANKS *et al.*^[165] und MAJIMA *et al.*^[166] publizierte wasserlöslicher Initiator LAP verwendet (Abbildung 53).

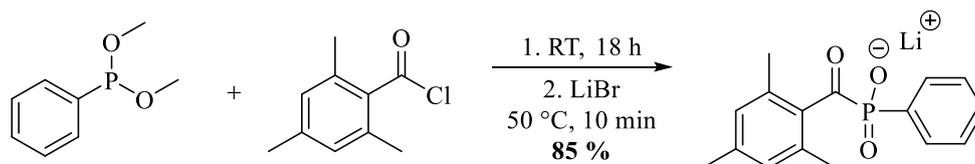


Abbildung 53: Synthese des ionischen Photo-Initiators LAP

Die Synthese wurde unter Einsatz von Dimethylphenylphosphonit und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid im Rahmen einer ARBUZOW-Reaktion unter Lichtausschluss durchgeführt. Hierbei konnte eine Ausbeute von 85 % erhalten werden. Das Produkt wurde unter anderem durch ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Hierbei konnte ein Signal von 12,60 ppm für den im Molekül gebundenen Phosphor nachgewiesen werden. Durch die ionische Struktur und der damit verbundenen guten Wasserlöslichkeit eignet sich dieser Initiator hervorragend für die Hydrogelsynthese in wässrigen Medien. Zudem können bei UV-Bestrahlung mit einer Intensität von 400 mW/cm² innerhalb von 30 s stabile Vim-basierende Hydrogele gebildet werden. Im Weiteren wurde LAP für die Herstellung von makroskopischen Hydrogelen verwendet.

4.1.5. Synthese von polymerisierbaren Derivaten des 2,3-Dimethylmaleimid-Photovernetzters

4.1.5.1. Veresterung nach STEGLICH

Eine Methode zur Veresterung von sterisch gehindertern und säurelabilen Edukten bildet die Veresterung nach STEGLICH.^[167] Durch die Veresterung von HVim mit DMIPA, kann ein Monomer hergestellt werden, welches strukturell Vim ähnelt und dessen 2,3-Dimethylmaleimid-Gruppe eine polymeranaloge Photovernetzung erlaubt. (Abbildung 54).

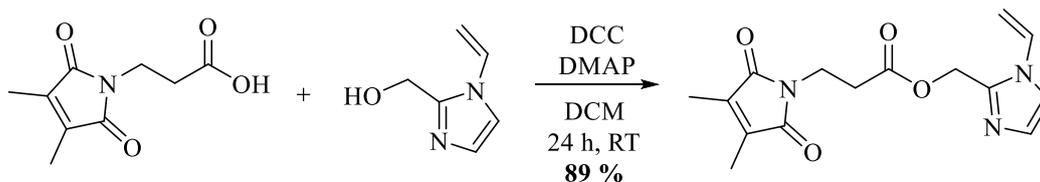


Abbildung 54: Veresterung von HVim und DMIPA unter STEGLICH-Bedingungen

Hierbei konnte bei einem Einsatz von 1 eq DCC und 0,1 eq DMAP als katalytisches System nach 24 h Reaktionszeit eine maximale Ausbeute von 89 % erreicht werden. Die Aufreinigung konnte durch Säulenchromatographie realisiert werden. Die erfolgreiche Esterbildung konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden. Betrachtet wurden die Methylen-Protonen des HVim, welche bei erfolgreicher Bindung der Carbonsäure an den Alkohol eine Tieffeld-Verschiebung von 4,53 ppm zu 5,19 ppm aufwiesen (Abbildung 55).

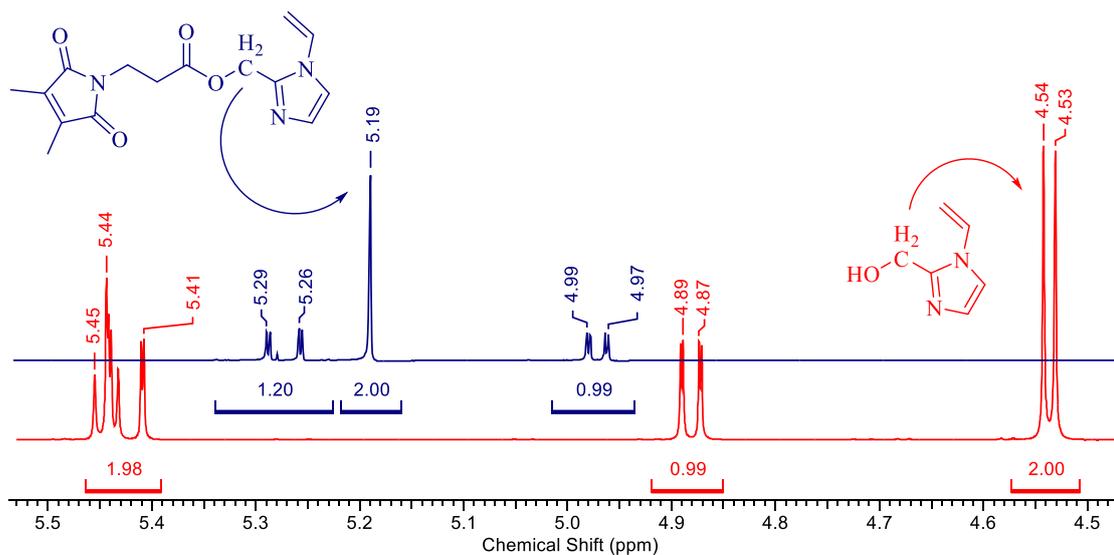


Abbildung 55: Sichtbare Verschiebung der Methylengruppe des Alkohols durch Anbindung des Carbonsäurederivates

Im Weiteren wird die Methylengruppe des Alkohols durch die Umsetzung entkoppelt. Dies ist ein weiterer Hinweis zur erfolgreichen Umsetzung. Während die Methylengruppe im freien Alkohol mit dem in der Hydroxygruppe befindlichen Proton koppeln kann, ist dieses für die Methylengruppe des Esters nicht mehr möglich. Neben dieser charakteristischen Verschiebung ist zudem sichtbar, dass die Bindung der Carbonsäure an HVim zu einer Verschiebung des Protons der Vinyl-Gruppe führt (4,88 ppm zu 4,98 ppm).

Ein zusätzlicher Beweis zur erfolgreichen Synthese bietet die Massenspektrometrie. Hierbei konnte durch Massenspektrometrie die erwartete Molmasse von 303,12 g/mol bestätigt werden.

Der erhaltene Ester DMIPA-Vim soll als Monomer zur Synthese von vernetzbaren Terpolymeren mit Vim und HVim verwendet werden. Neben der Terpolymerisation ist es möglich, aufgrund der Hydroxy-Funktionen im Polymer, die Veresterung als polymeranaloge Reaktion anzuwenden um DMIPA nachträglich ans Polymer-Rückgrat zu binden. Dabei ist zu beachten, dass das Copolymer, welches in dieser Arbeit verwendet wird, lediglich in DMSO, MeOH, HFIP und je nach Temperatur in Wasser löslich ist. Daher wurde die STEGLICH-Veresterung von HVim und DMIPA zudem in DMSO und Lösungsmittelgemischen aus DCM und DMSO durchgeführt (Tabelle 17).

Tabelle 17: STEGLICH-Veresterung von HVim und DMIPA in Mischungen aus DMSO und DCM

Lösungsmittelzusammensetzung (v/v)		Ausbeute [%]
DMSO	DCM	
1	0	24
1	1	44
1	2	53

Hierbei ergaben sich im Vergleich zur Synthese in DCM geringere Ausbeuten, sodass der Ester in reinem DMSO lediglich mit einer Ausbeute von 24 % erhalten wurde. Auch die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches erwies sich als nicht erfolgreich. Hierbei konnten Ausbeuten von 44 % und 53 % erhalten werden. Aufgrund der erhaltenen niedrigen Ausbeuten, wird eine weitere Methode angewendet, um eine Veresterung in polaren Lösungsmitteln zu ermöglichen, da für polymeranaloge Veresterungen am Copolymer P(Vim-co-HVim) aufgrund begrenzter Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln stattfinden muss.

4.1.5.2. Veresterung mit CDI

Es wurde nach einer Veresterungsmethode gesucht, welche in MeOH, Wasser oder DMSO durchgeführt werden kann. Eine Möglichkeit zur Veresterung in DMSO publizierten NAGEL *et al.*^[168] Die Literatur beschreibt die polymeranaloge Veresterung von Cellulose mit Carbonsäure-Derivaten über die *in-situ* Herstellung eines aktiven *N*-Acylimidazol-Derivats. Im Folgenden wurde eine Modell-Reaktion bestehend aus HVim und DMIPA unter Bedingungen von NAGEL *et al.* durchgeführt (Abbildung 56).

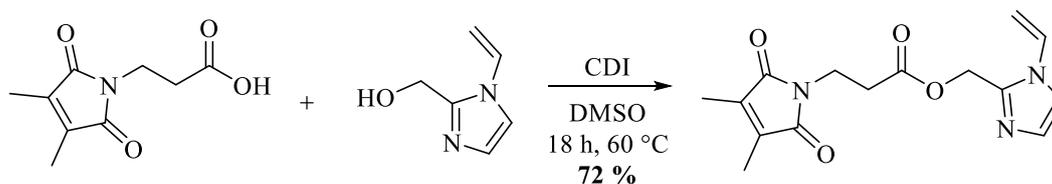


Abbildung 56: Veresterung von HVim und DMIPA unter *in-situ* Bildung eines aktiven *N*-Acylimidazol-Derivats

Als Kupplungsreagenz wurde CDI in äquimolaren Mengen in der Reaktion eingesetzt. Dieses dient zur Generierung des *N*-Acylimidazol-Derivats von DMIPA, welcher dann im Folgeschritt der Reaktion zum Ester reagieren kann.

Die Isolierung des Esters erfolgte, wie auch bei der STEGLICH-Veresterung, mittels Säulenchromatographie mit einer Ausbeute von 72 %. Die Charakterisierung erfolgte analog zur STEGLICH-Veresterung, wobei auch hier die erfolgreiche Kupplung mittels der Tieffeld-Verschiebung der Methylengruppe und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Diese Modell-Reaktion bietet zudem eine weitere Möglichkeit zur polymeranalogen Ausbildung des Photovernetzlers an Polymeren, die eine HVim-Funktionalität besitzen.

4.1.6. Synthese eines Acrylamid-Derivats des Photovernetzers 2,3-Dimethylmaleimid

Die Vernetzung durch eine photoinduzierte [2+2]-Cycloaddition ist in der Literatur bereits bekannt. In Arbeiten von KUCKLING *et al.*^[169] wurden PNIPAAm und PDMAAm bereits erfolgreich mit DMIAAm copolymerisiert. In Kapitel 4.1.5 wurden bereits Methoden vorgestellt, Derivate des Photovernetzers 2,3-Dimethylmaleimid mit HVim herzustellen. Neben diesen Methoden wird ein weiteres Derivat des 2,3-Dimethylmaleimid synthetisiert. Das Acrylamid-Derivat DMIAAm wurde nach einer optimierten Synthese von CORTEN^[162] über eine vierstufige Synthese ausgehend von Ethylendiamin hergestellt (Abbildung 57).

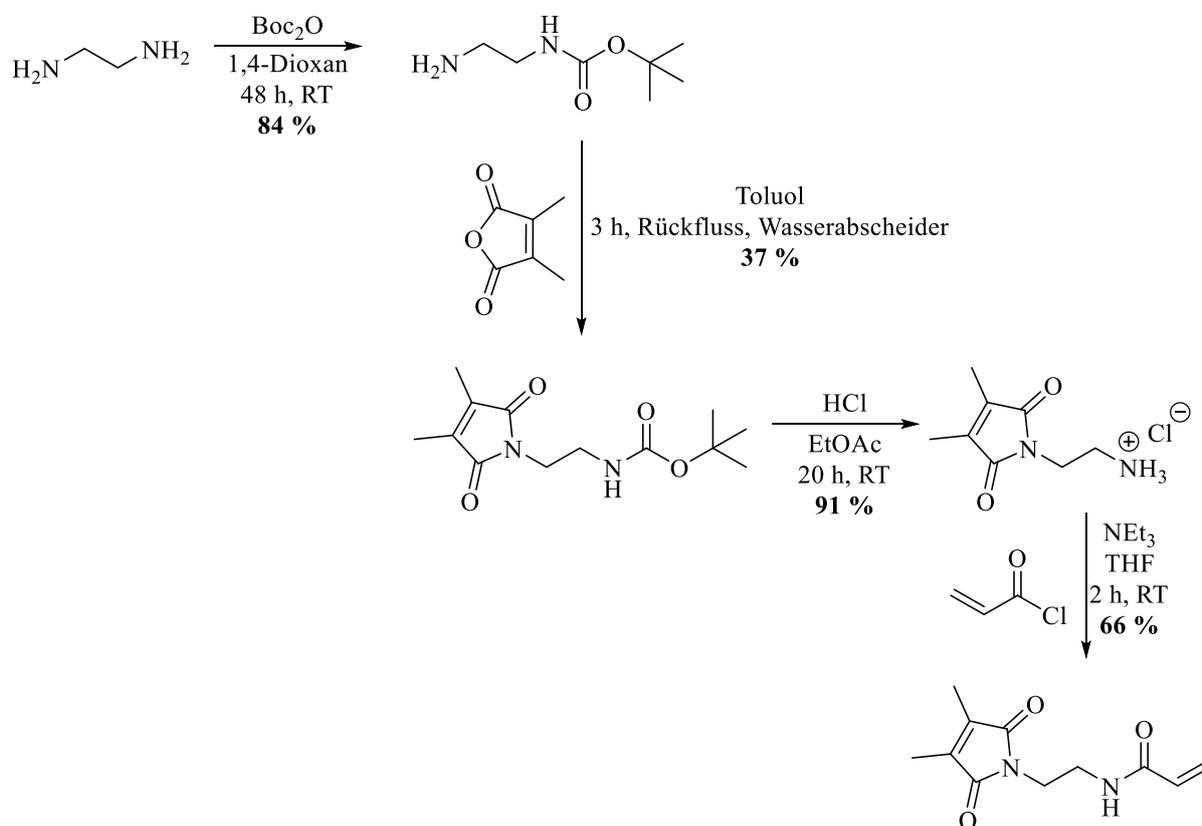


Abbildung 57: vierstufige Synthese des DMIAAm

Hierbei wurde zunächst das Ethylenamin mittels Boc_2O einseitig geschützt, um anschließend durch Reaktion der freien Amingruppe mit 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid das Imid zu bilden. Über die Abspaltung im sauren Medium der Boc-Schutzgruppe und die Umsetzung mit Acryloylchlorid wurde der Vernetzer in einer hohen Reinheit erhalten. Die Charakterisierung erfolgte in allen vier Stufen über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Das Produkt konnte in einer Gesamtausbeute von 19 % erhalten werden. Ausschlaggebend für die geringe Gesamtausbeute ist die Kupplung des Chromophors an das Boc-geschützte Amin. Hierbei verlief die Reaktion lediglich mit einer Ausbeute von 37 %. Grund für diese geringe Ausbeute ist die Aufarbeitungsmethode. Hierbei wurde das in Toluol gelöste Produkt in *n*-Pentan gefällt. Dabei konnte im Fällungsprozess eine Trübung des Fällungsreagenzes beobachtet werden. Ein Gründe dafür kann die geringe Konzentration vom Produkt in Toluol sein. Die anderen drei Schritte der Synthese verliefen hingegen mit den aus der Literatur zu erwartenden Ausbeuten.

4.2. Synthese makromolekularer Verbindungen

4.2.1. Synthese thermoresponsiver Polymere

Die Synthese des Copolymers P(Vim-co-HVim) erfolgte über den beschriebenen Syntheseweg von MEISWINKEL *et al.*^[54] Hierbei handelt es sich um eine freie radikalische Polymerisation in bidestilliertem Wasser (Abbildung 58).

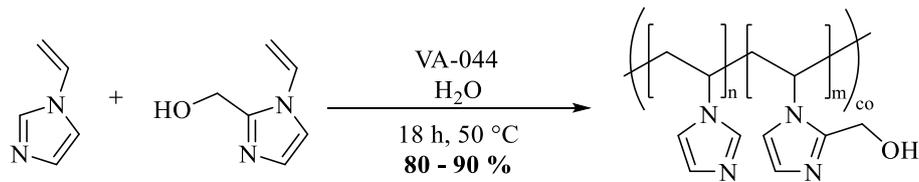


Abbildung 58: Synthese des thermoresponsiven Copolymers P(Vim-co-HVim)

Die Polymere konnten mit einer Ausbeute von 80 – 90 % erhalten werden. Anhand des Verlaufs des Umsatzes der Polymerisation mit der Zeit und variierender Menge an eingesetzten HVim wird deutlich, dass mit geringerem Anteil des Alkohols in der Polymerisation eine Senkung des Gesamtumsatzes erfolgt (Abbildung 59). Der Umsatz wurde anhand der nicht umgesetzten Vim-Monomere ermittelt. Bei der Ermittlung des Umsatzes anhand des nicht umgesetzten HVims konnte ein identischer Umsatz ermittelt werden, weshalb in folgenden Untersuchungen stets nur der Umsatz von Vim betrachtet wird.

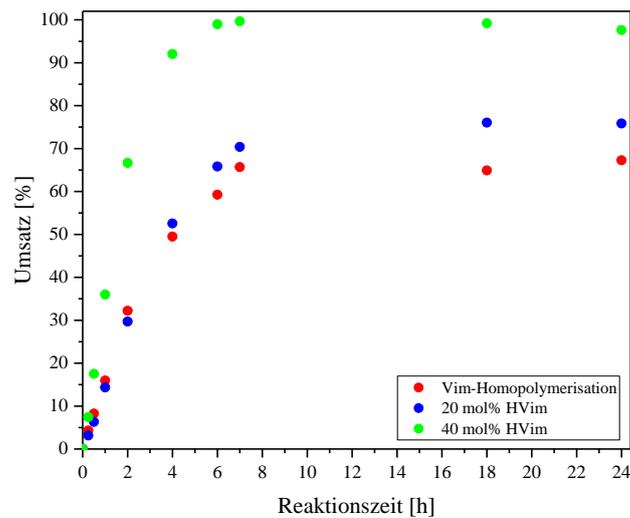


Abbildung 59: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Polymerisation von HVim und Vim für verschiedene Anteile an HVim, unter Beachtung des Umsatzes von Vim

Bei einem Copolymer mit einem Anteil von 40 mol% HVim konnte ein Umsatz von Vim von >99 % beobachtet werden, während bei einem Einsatz von 20 mol% HVim lediglich 72 % Umsatz erhalten werden konnte. Bei der Polymerisation von Vim wurde ein maximaler Umsatz von 60 % erhalten. Die Homopolymerisation von HVim wurde nicht betrachtet, da dieser Fall für die vorliegende Arbeit nicht relevant ist, da HVim als Homopolymer kein thermoresponsives Verhalten zeigt und gänzlich unlöslich ist. Die eingesetzten Monomere Vim und HVim haben eine ähnliche Struktur. Die Struktur unterscheidet sich lediglich in der eingeführten Hydroxymethylgruppe im HVim in zweiter Position des Imidazol-Rings. Diese Gruppe hat jedoch Einfluss auf die Copolymerisation von HVim und Vim. Mit steigendem HVim steigt der Gesamtumsatz an Polymer bezogen auf Vim.

Es kann angenommen werden, dass dieser Effekt aufgrund der Stabilisierung der Vinyl-Radikale durch die Hydroxy-Gruppe des HVims hervorgerufen wird, dieses wurde jedoch noch nicht durch Literatur belegt und wurde im Rahmen dieser Arbeit auch nicht weiter untersucht.

Es wurden Polymere mit unterschiedlicher Konzentration an HVim hergestellt (Tabelle 18).

Tabelle 18: Auswahl an synthetisierten P(Vim-co-HVim)-Copolymeren

Versuch	Vim [mol%] ^[a]	HVim [mol%] ^[a]	Initiator [mol%]	Vim [mol%] ^[b]	HVim [mol%] ^[b]
Vim7	70	30	0,01	69,1	30,9
Vim1	65	35	0,01	59,3	40,7
Vim3	62,5	37,5	0,01	62,2	37,8
Vim2	60	40	0,01	56,7	43,3
Vim5	55	45	0,01	54,8	45,2

[a] In der Reaktion eingesetzte mol% an Edukt, [b] durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmter tatsächlicher mol% Anteil an Edukt im Polymer

Die in der Tabelle 18 aufgelisteten Polymere konnten mit einem Umsatz von ≥ 95 % erhalten werden. Um diese Umsätze zu gewährleisten wurde HVim in einer Menge von ≥ 30 mol% eingesetzt. Damit konnten beide Monomere in den eingesetzten Mengen eingebaut werden. Die Copolymerzusammensetzung wurde über ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass der tatsächliche prozentuelle Anteil der Monomere im Polymer eine geringe Abweichung zum eingesetzten Monomerverhältnis besitzen. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die Literatur.^[54] Mittels GPC konnten zahlenmittlere Molmassen von 30.000 g/mol bis 50.000 g/mol bestimmt werden. Durch UV/VIS-Spektroskopie wurde das temperaturabhängige Trübungsverhalten der Polymere untersucht. Desweiteren wurden der 2,3-Dimethylmaleimid-Chromophor polymeranalog in das Polymer über eine Veresterung des HVims eingeführt.

4.2.2. Synthese vernetzbarer Terpolymere

Eine Möglichkeit eine vernetzende Gruppe in das Copolymer P(Vim-co-HVim) einzuführen, ist die Terpolymerisation. Der in dieser Arbeit verwendete 2,3-Dimethylmaleimid-Chromophor kann als Monomer in Form eines Acrylamid-Derivates DMIAAm wie auch eines Vinylimidazol-Derivates DMIPA-Vim vorliegen. Durch Arbeiten von KUCKLING *et al.*^[124] sind Terpolymerisationen mit DMIAAm bereits bekannt. Hierbei konnte DMIAAm mit DMAAm und NIPAAm terpolymerisiert werden um thermoreponsive Polymere, welche nachträglich mittels UV-Bestrahlung vernetzten konnten, herzustellen. Diese Methode soll nun auf die Copolymere P(Vim-co-HVim) übertragen werden. In einem weiteren Schritt soll neben DMIAAm auch DMIPA-Vim eingesetzt werden, um Terpolymere zu generieren.

Bei der Terpolymerisation Vim, HVim und DMIAAm konnten jedoch keine Polymere erhalten werden (Abbildung 60).

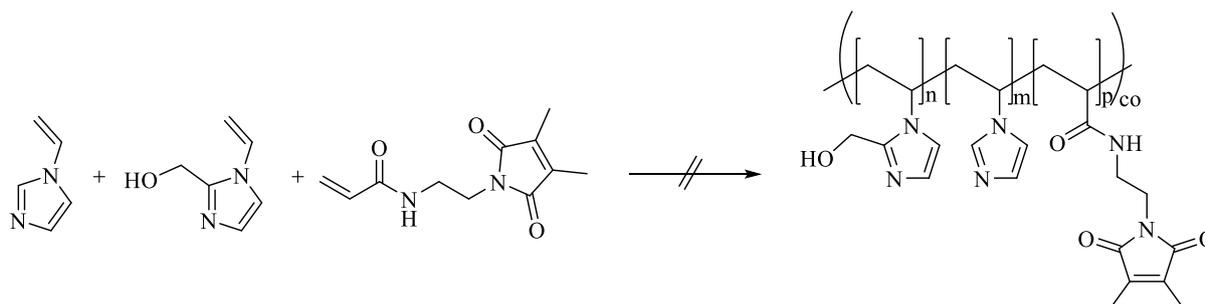


Abbildung 60: Terpolymerisation von Vim, HVim und DMIAAm

Dies kann an dem starken strukturellen Unterschied von DMIAAm zu den anderen Monomeren liegen. Durch die strukturellen Unterschiede kann von einer großen Abweichung der Polymerisationsreaktivität ausgegangen werden. Im Weiteren ist durch Forschungen von CORTEN^[162] bekannt, dass aufgrund des inhibierenden Effekts der Doppelbindung der 3,4-Dimethylpyrrol-2,5-dion-Gruppe des Vernetzers die Ausbeute des Polymers durch steigenden Einsatz von DMIAAm sinkt. Aufgrund dieser Eigenschaft, wurden Terpolymerisationen mit dem in Kapitel 4.1.5.1 synthetisierten Ester durchgeführt. Die zu Vim und HVim ähnliche Struktur des Esters soll einerseits zu einer ähnlichen Polymerisationsreaktivität des Monomers führen und somit andererseits die statistische Terpolymerisation gewährleisten (Abbildung 61).

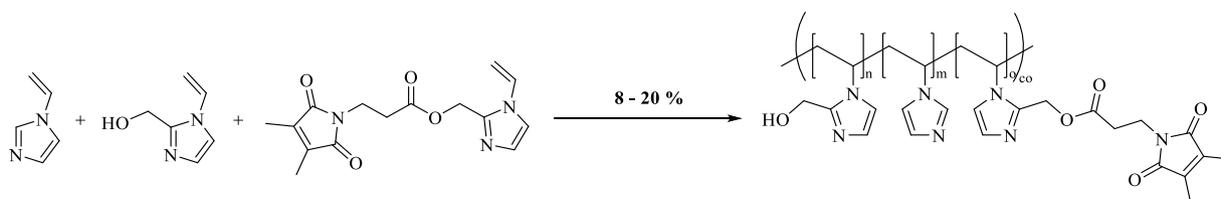


Abbildung 61: Terpolymerisation mit Vim, HVim und DMIPA-Vim

Durch den Vergleich mit Copolymeren, welche unter den selben Bedingungen hergestellt worden sind, sollte eine Aussage über die Effizienz und den Erfolg der Reaktion getroffen werden. Es wurde stets ein Esteranteil von 5 mol% im Polymer angestrebt. Das relative Verhältnis von Vim und HVim blieb dabei gleich.

Durch Arbeiten von MEISWINKEL *et al.*^[55] ist bereits die Terpolymerisation des UCST-Systems mit einem Vim-basierten adamantanfunktionalisierten Monomer bekannt. Der dafür verwendete Initiator 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) (V-65) wurde für die Polymerisation bei einer Temperatur von 60 °C mit MeOH als Lösungsmittel eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit sollte das von MEISWINKEL *et al.* aufgestellte System auf die Terpolymerisation der mit dem Chromophor modifizierten Vim-Monomere übertragen werden. Im Weiteren wird auch der strukturähnliche Initiator 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) (V-70) eingesetzt (Abbildung 62).

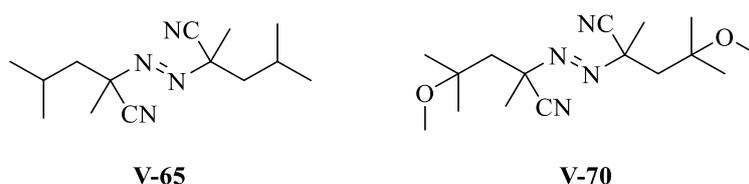
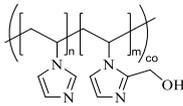
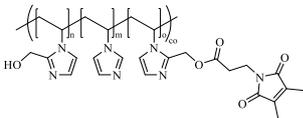


Abbildung 62: Initiatoren für die in dieser Arbeit durchgeführten Terpolymerisationen

Auch wenn die Initiatoren eine ähnliche Struktur aufweisen, unterscheiden sie sich stark in ihrer Zersetzungstemperatur. Während die Halbwertszeit von V-65 bei 51 °C liegt, zerfällt der strukturnahe Initiator V-70 schon bei einer Temperatur von 31 °C. Dieses hat zur Folge, dass die Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden müssen. Bei den Polymerisationen wurde neben dem vom MEISWINKEL *et al.*^[56] verwendeten MeOH als Lösungsmittel auch DMSO verwendet (Tabelle 19).

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Copolymerisationen von Vim und HVim sowie der Terpolymerisation mit dem Chromophor-modifizierten Vim-Derivat

Polymere ^[a,b]	Versuch	Lösungsmittel	Initiator	T [°C]	Umsatz Vim [%] ^[c]	Ausbeute [%]
	Ter1	MeOH	V-70	40	71	31
	Ter2	MeOH	VA-044	50	97	49
	Ter3	H ₂ O	VA-044	50	98	88
	Ter4	MeOH	V-65	60	86	39
	Ter5	DMSO	V-65	60	97	39
	Ter6	MeOH	V-70	40	28	31
	Ter7	MeOH	VA-044	50	23	15
	Ter8	H ₂ O	VA-044	50	26	21
	Ter9	MeOH	V-65	60	32	10
	Ter10	DMSO	V-65	60	23	8

^[a]t: 18 h, Vim: 1,8 mmol, HVim: 1,2 mmol, c = 3,2 mol/l, ^[b] Terpolymerisation mit 0,15 mmol Ester, ^[c]bestimmt via ¹H-NMR, bezogen auf Vim.

Der Vergleich der Copolymerisationen zeigt, dass der Umsatz der Polymerisation unter Standard-Bedingungen (Ter3) zu erwartungsgemäß hohen Umsätzen und hohen Ausbeuten führt. Durch Variation des Initiators können bei Verwendung von V-65 in DMSO und VA-044 in MeOH ähnlich hohe Umsätze erhalten werden. Allerdings zeigen alle Copolymerisationen einen deutlichen Ausbeuteverlust bezogen auf die Standard-Reaktion. Hierbei konnten lediglich Polymere mit einer Ausbeute von 30 – 50 % erhalten werden. Dieses kann durch die Aufreinigungsmethode erklärt werden. Um die Polymere mittels Dialyse zu reinigen, musste das Lösungsmittel zunächst entfernt werden und dann das Polymer in Wasser suspendiert werden. Nach anschließender Dialyse und Gefriertrocknung konnten dann nur geringe Ausbeuten erhalten werden. Durch die Verwendung von DMIPA-Vim (Ter6 – Ter10) sind neben deutlichen Ausbeuteverlusten auch deutliche Umsatzenkungen erkennbar. Während bei der Copolymerisation (Ter1 – Ter5) Umsätze zwischen 70 – 100 % erreicht werden konnten, sind bei der Terpolymerisation (Ter6 – Ter10) lediglich Umsätze von 20 – 35 % erkennbar. Ein Grund hierfür kann auch bei dieser Synthese der inhibierende Effekt der Doppelbindung am 2,3-Dimethylmaleimid sein. Dieser Effekt ist beim Einsatz des Chromophors als Acrylamid-Derivat nicht so stark ausgeprägt wie beim Einsatz des Chromophors als Vim-Derivat.

Die Zusammensetzung der Terpolymere konnte nicht bestimmt werden. Da die für die Auswertung benötigten Signale im $^1\text{H-NMR}$ stets mit anderen Signalen überlagert waren.

Bei Betrachtung der durch die GPC-Messung erhaltenen Daten und dem Vergleich mit der Copolymerisation unter Standard-Bedingungen wird deutlich, dass die Variation der Polymerisationsparameter erwartungsgemäß Einfluss auf die Kettenlänge des resultierenden Polymers hat (Tabelle 20). Das beste Resultat wurde bei der Verwendung von VA-044 in Wasser mit einer zahlenmittlere Molmasse von 45.800 g/mol erhalten (Eintrag Ter3, Tabelle 20).

Tabelle 20: GPC-Analyse der Copolymere von HVim und Vim

Versuch	Lösungsmittel	Initiator	M_n [g/mol] ^[a]	$\mathbf{D}^{[a]}$
Ter1	MeOH	V-70	19.400	2,5
Ter2	MeOH	VA-044	29.200	2,7
Ter3	H ₂ O	VA-044	45.800	4,7
Ter4	MeOH	V-65	21.400	2,7
Ter5	DMSO	V-65	20.800	2,9

^[a] bestimmt durch GPC (Eluent: HFIP, PMMA-Standard)

Bei Verwendung von DMSO und MeOH konnten lediglich zahlenmittlere Molmassen zwischen 19.000 g/mol und 30.000 g/mol erhalten werden. Somit kann gezeigt werden, dass die Copolymerisation in Wasser bevorzugt ist, da unter der Verwendung von anderen Lösungsmitteln und Initiatoren Abbruchreaktionen bevorzugter auftreten. Eine Erklärung kann hierfür die stabilisierende Wirkung des Lösungsmittels auf den Polymerisationsprozess sein. Durch die Möglichkeit Wasserstoff-Brückenbindungen auszubilden und die Monomere somit während der Reaktion zu stabilisieren ermöglicht es ein längeres Kettenwachstum und somit höhere zahlenmittlere Molmassen zu erhalten.

Folgend wurden die Copolymerisationen hinsichtlich ihrer Parameter auf Terpolymerisationen mit DMIPA-Vim übertragen und hinsichtlich ihres Umsatzes, der Ausbeute und den aus der GPC erhaltenen zahlenmittleren Molmassen und Dispersitäten mit der Copolymerisation verglichen (Tabelle 21).

Tabelle 21: Ergebnisse der Terpolymerisation

Versuch	Lösungsmittel	Initiator	M_n [g/mol] ^[a]	\bar{D} ^[a]
Ter6	MeOH	V-70	8.300	5,8
Ter7	MeOH	VA-044	13.300	2,1
Ter8	H ₂ O	VA-044	12.200	2,5
Ter9	MeOH	V-65	8.300	2,0
Ter10	DMSO	V-65	6.900	2,2

^[a]bestimmt durch GPC (Eluent: HFIP, PMMA-Standard)

Bei Betrachtung der erhaltenen GPC-Daten der Terpolymerisationen wird jedoch deutlich, dass durch den Einsatz des Esters, eine Verringerung der zahlenmittleren Molmasse erfolgte (Tabelle 21). Zudem zeigen die durchgeführten Polymerisationen sehr geringe Umsätze von 23 – 32 % bei Ausbeuten von 8 – 14 %. Durch die erhaltenen Ergebnisse kann also davon ausgegangen werden, dass die Terpolymerisation durch den Einsatz von DMIPA-Vim gehemmt wird. Dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur für die Herstellung vernetzbarer Polymere auf Basis von NIPAAm mit DMIAAm und DMAAm mit DMIAAm beobachtet. In Arbeiten von DUAN VO^[169] und BIRNBAUM^[170] konnte gezeigt werden, dass bei steigendem Einsatz von Vernetzer eine Verringerung der Ausbeute und des Umsatzes auftrat. Bei der Terpolymerisation mit Vim-basierten Systemen tritt dieser Effekt auch auf, hat bei geringen Konzentrationen des Vernetzers jedoch einen deutlich stärkeren Einfluss als bei NIPAAm- und DMAAm-basierenden Systemen.

Die Vernetzung eines Polymers wird im Wesentlichen durch die Kettenlänge des Polymers beeinflusst. Bei konstantem Vernetzergehalt im Polymer steigt die absolute Anzahl an vernetzbaren Einheiten in einer Polymerkette mit Anstieg der Molmasse. Somit sind hohe Molmassen für eine erfolgreiche Vernetzung gewünscht.

Bei zu geringen Molekulargewichten ist ein Vernetzergehalt von 5 mol% zu gering um die Polymerketten untereinander zu verbinden. Somit können die angestrebten 5 mol% Vernetzergehalt zu gering gewählt worden sein. Eine Vernetzung muss nicht mehr gegeben sein, da die absolute Anzahl an vernetzbaren Einheiten pro Polymerkette zu gering sein kann.

Terpolymerisation ist in der vorliegenden Arbeit keine geeignete Methode zur Generierung von vernetzbaren Polymeren, da die erhaltenen zahlenmittleren Molmassen und Ausbeuten für die Herstellung Polymer-Dünnschichten zu gering sind.

Um dennoch eine vernetzende Komponente in das Polymer einzubringen, wurde die polymeranaloge Modifikation zur Ausbildung einer vernetzbaren Gruppe an das Polymer gewählt.

4.2.3. Polymeranaloge Modifikation der Copolymere mit dem Chromophor auf Basis von 2,3-Dimethylmaleimid

Eine weitere Methode zur Herstellung von nachträglich vernetzbaren Polymeren ist die polymeranaloge Umsetzung von Polymeren mit einem Chromophor-Derivat. Die Terpolymerisation erlaubt die Herstellung vernetzbarer Polymere in einem Schritt. Da diese Methode in der Arbeit jedoch keine Möglichkeit zur Herstellung vernetzbarer Polymere war, wurden nun vernetzbare Polymere in zwei Schritten hergestellt. Im ersten Schritt werden die Polymere synthetisiert und dann in einem zweiten Schritt mit einem niedermolekularen Reagenz modifiziert. Die polymeranaloge Modifikation am Polymer erfolgt über eine partielle Veresterung der Hydroxy-Gruppe des HVim im Copolymer P(Vim-co-HVim). Eine Herausforderung hierbei stellte die Löslichkeit des Polymers dar. Durch Lösungsmitteltests konnte festgestellt werden, dass das Polymer lediglich in DMSO, MeOH, HFIP und temperaturabhängig in Wasser löslich ist. Bekannte Veresterungsmethoden wie die STEGLICH-Veresterung, welche in DCM^[167], Dimethylformamid (DMF)^[167], Diethylether oder Tetrahydrofuran durchgeführt werden können, konnten nicht angewendet werden. Auch Lösungsmittelgemische aus DMSO und DCM konnten nicht angewendet werden, da schon bei geringen Mengen an DCM im Reaktionsgemisch, das Polymer nicht mehr löslich ist. Wie in KAPITEL 4.1.5.1 bereits beschrieben, ist eine STEGLICH-Veresterung in DMSO nur unter großen Ausbeuteverlusten durchführbar. Somit ist diese Methode nicht geeignet als polymeranaloge Umsetzung.

In Kapitel 4.1.5.2 wurde hingegen eine Modellreaktion dargestellt, welche eine Veresterung in DMSO ermöglicht. Diese von NAGEL *et al.*^[168] publizierte Methode bezieht sich auf die Veresterung von Cellulose mit CDI. Diese Veresterungsmethode wurde erstmals von STAAB^[171] entwickelt (Abbildung 63).

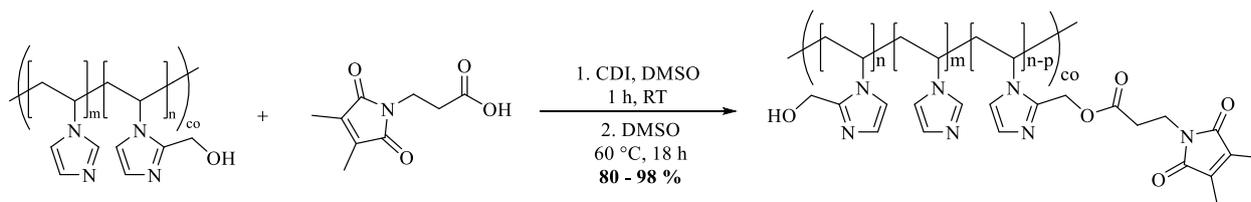


Abbildung 63: polymeranaloge Modifizierung von *P(Vim-co-HVim)*-Copolymeren mit dem Chromophor-Derivat auf Basis von 2,3-Dimethylmaleimid DMIPA

Es wurden Polymere mit variierendem Vernetzergehalt von 1 – 10 mol% hergestellt. Die Polymere konnte nach durchgeführter Reaktion mit Ausbeuten von 80 – 98 % erhalten werden.

4.2.3.1. Qualitative Charakterisierung der modifizierten Copolymere

Eine Herausforderung der Veresterung des Polymers bestand in der Bestimmung des tatsächlich gebundenen DMIPA im Polymer. Durch GPC wie auch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte die erfolgreiche Anbindung von DMIPA an die Polymer-Seitenkette nachgewiesen werden (Abbildung 64).

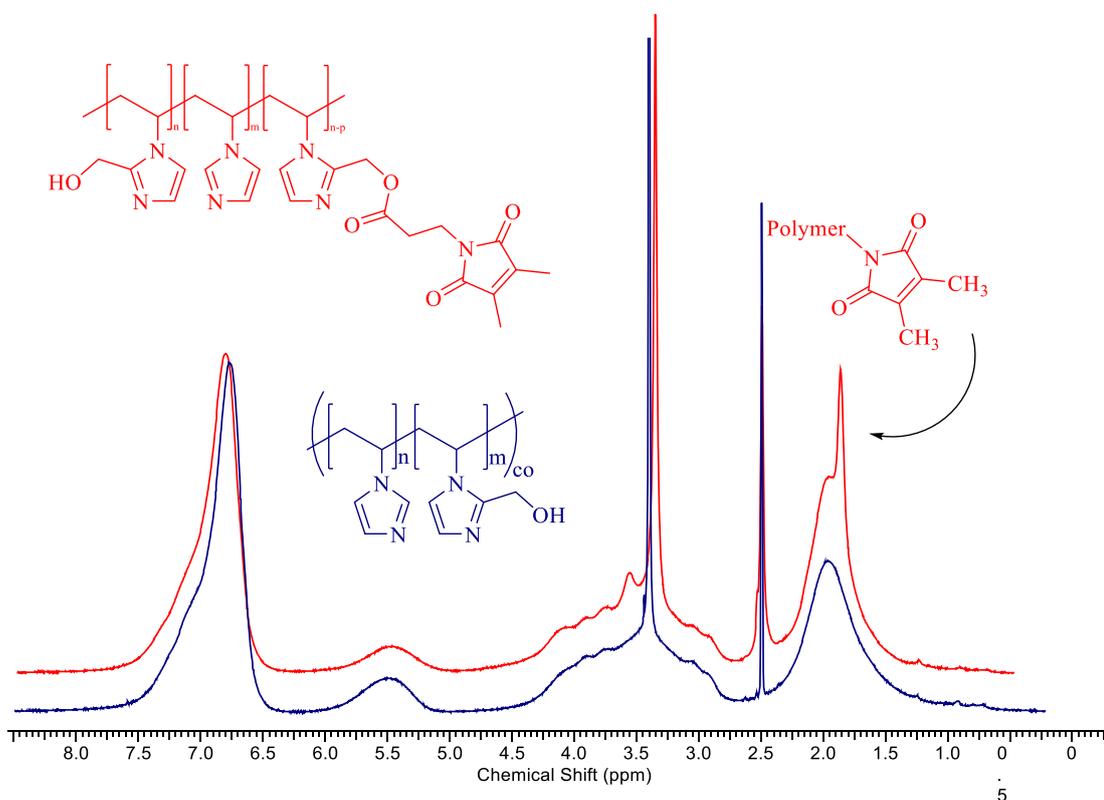


Abbildung 64: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines nichtfunktionalisierten (blau) (*Vim2*) und eines mit Chromophor funktionalisierten Copolymers (rot) (*Vim2-2*)

Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte im Spektrum des aufgereinigten Copolymers ein zusätzliches Signal, welches durch das Signal des Polymer-Rückgrates überlagert ist, erkannt werden. Dieses zusätzliche Signal wird den Methylgruppen des Photo-Vernetzers zugeordnet (1,8 – 2,0 ppm). Durch die Verbreiterung des Signals kann zudem von einer erfolgreichen Anbindung ausgegangen werden.

Im Weiteren lässt sich die Anbindung in GPC-Messungen bestätigen. Daraus lässt sich nicht direkt auf den tatsächlichen Gehalt an Vernetzer im Polymer schließen. Jedoch hat sich aufgrund struktureller Veränderung des Polymers das Elutionsvolumen und somit das hydrodynamische Volumen verändert. (Abbildung 65).

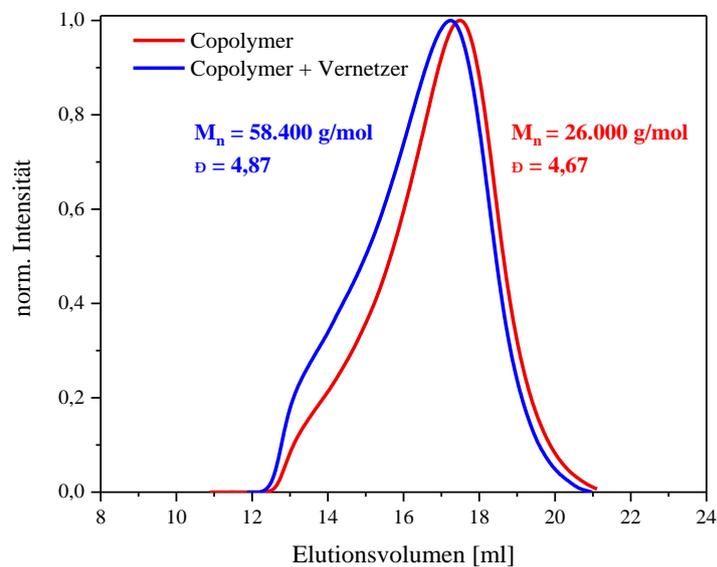


Abbildung 65: Eluogramme eines nichtmodifizierten (Vim4) und eines mit Chromophor modifizierten Copolymers $P(\text{Vim-co-HVim})$ (Vim4-1)

Neben dem Nachweis des gebundenen Chromophors am Copolymer durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und dem GPC-Eluogramm konnte zudem ein Beweis über FT-IR erfolgen. Hierbei zeigte sich die charakteristische Schwingungsbanden der eingebauten Carbonylgruppen, welche mit steigendem Anteil an Chromophor im Copolymer auch erkennbar größer wurden (Abbildung 66).

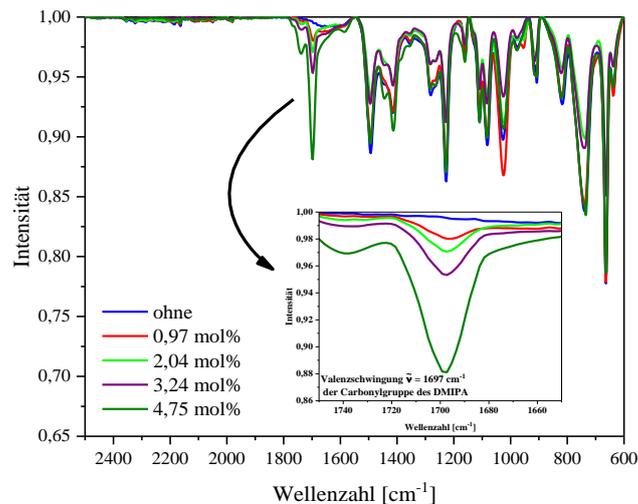


Abbildung 66: FT-IR-Spektrum von unmodifizierten (Vim1) und modifizierten Copolymeren P(Vim-co-HVim) (Vim1-1 – Vim1-4) mit unterschiedlichen Gehalten an Chromophor

Es ist also qualitativ möglich mittels verschiedener Analysemethoden den gebundenen Vernetzer am Polymer nachzuweisen.

4.2.3.2. *Quantitative Bestimmung des Chromophorgehaltes im Copolymer*

Nachdem die Anbindung des Chromophors durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und IR-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen werden konnte, wurde anhand dieser Analysemethoden eine Möglichkeit entwickelt, den tatsächlichen Anteil des copolymergebundenen Chromophors zu bestimmen.

Zunächst wurde die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie angewendet, um Aussagen über den Anteil an gebundenen Chromophor zu treffen. Durch die Integration der Signale für die Protonen im Polymer-Rückgrat, das Proton der Hydroxygruppe und die Protonen des Imidazols kann ein Gleichungssystem mit zwei Variablen x_{co} und y_{co} aufgestellt werden. Die Variablen x_{co} und y_{co} beschreiben hierbei den Stoffmengenanteil der jeweiligen Monomere im Copolymer, wobei x_{co} für HVim und y_{co} für Vim steht. Über diese Zuordnung kann jedem Integral eine Gleichung für die Anzahl der Protonen zugeordnet werden (Abbildung 67).

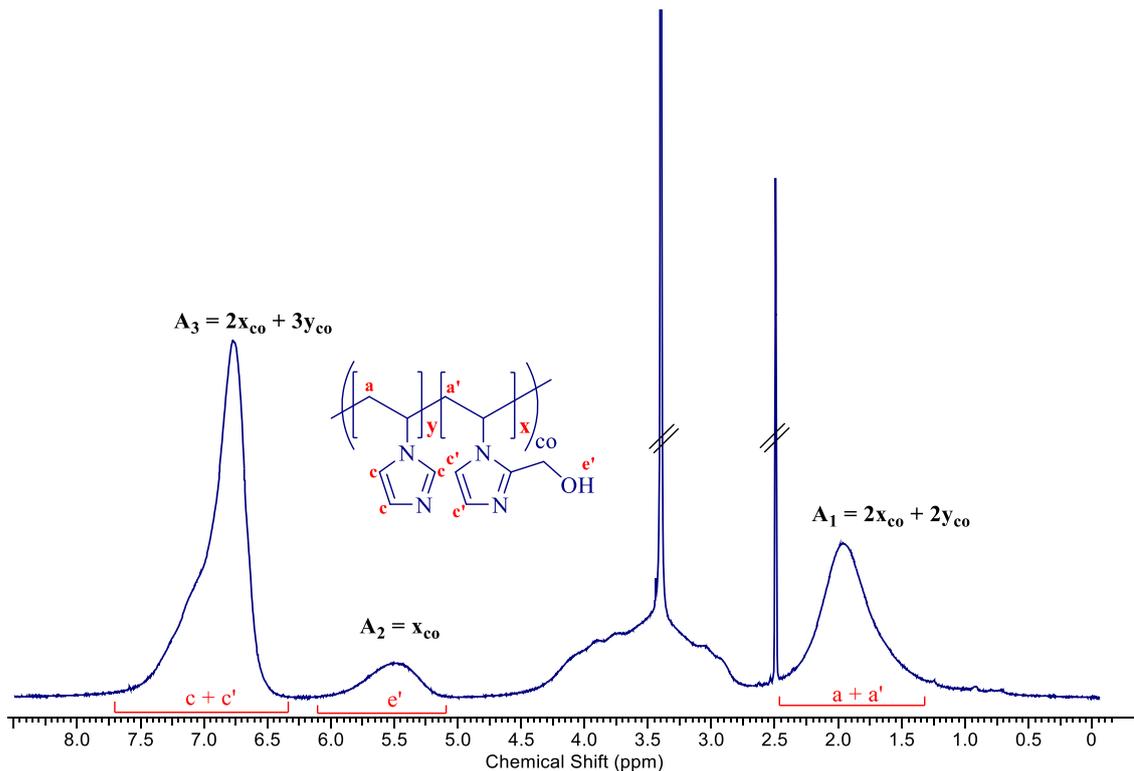


Abbildung 67: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Copolymers $P(\text{Vim-co-HVim})$ (Vim1) mit Zuordnung der Protonen und Gleichungen für das Integral

Es können drei Gleichungen bestimmt werden, wobei nur zwei gebraucht werden um Aussagen über die Stoffmengenanteile des Polymers treffen zu können, da durch drei Gleichungen und zwei Variablen ein überbestimmtes Gleichungssystem entstehen würde. Verwendet werden das Integral des Polymer-Rückgrades und der Hydroxy-Funktion.

Polymer-Rückgrat	$A_1 = 2x_{\text{co}} + 2y_{\text{co}}$	Gleichung 7
Hydroxy-Funktion	$A_2 = x_{\text{co}}$	Gleichung 8
Polymer-Seitenkette	$A_3 = 2x_{\text{co}} + 3y_{\text{co}}$	Gleichung 9

mit: A_1 = Integral des Polymer-Rückgrats
 A_2 = Integral der Hydroxy-Funktion des Polymers
 A_3 = Integral der Polymer-Seitenkette
 x_{co} = Stoffmengenanteil von HVim im Copolymer
 y_{co} = Stoffmengenanteil von Vim im Copolymer

Aus dem Gleichungssystem kann die Zusammensetzung des Copolymers bestimmt werden. Es zeigte sich das dieses am besten möglich ist über die Hydroxy-Funktion und das Polymer-Rückgrat. Hierbei zeigt die Auswertung, dass die Zusammensetzung des Copolymers der in der Reaktion eingesetzten Zusammensetzung entspricht.

Die Variable x_{co} ist im Fall des Copolymers bereits vorgegeben, da das Integral der Hydroxy-Funktion diese Variable definiert. Die Variable y_{co} kann dann durch Einsetzen von Gleichung 8 in Gleichung 7 bestimmt werden.

Unter Annahme, dass sich das Verhältnis aus Vim und HVim nach der Modifizierung nicht verändert, gilt für die modifizierten Polymere:

$$\frac{y_{co}}{x_{co}} = \frac{y_{ter}}{x_{ter} + z_{ter}} \quad \text{Gleichung 10}$$

mit: y_{co} = Stoffmengenanteil Vim im Copolymer
 x_{co} = Stoffmengenanteil HVim im Copolymer
 y_{ter} = Stoffmengenanteil Vim im Terpolymer
 x_{ter} = Stoffmengenanteil HVim im Terpolymer
 z_{ter} = Stoffmengenanteil modifizierter Alkohol DMIPA-Vim im Terpolymer

Das Gleichungssystem besteht aufgrund der Modifizierung aus drei Unbekannten. Durch die Protonen des Terpolymers, welche im Reinspektrum integriert werden können, sind weitere Gleichungen gegeben (Abbildung 68).

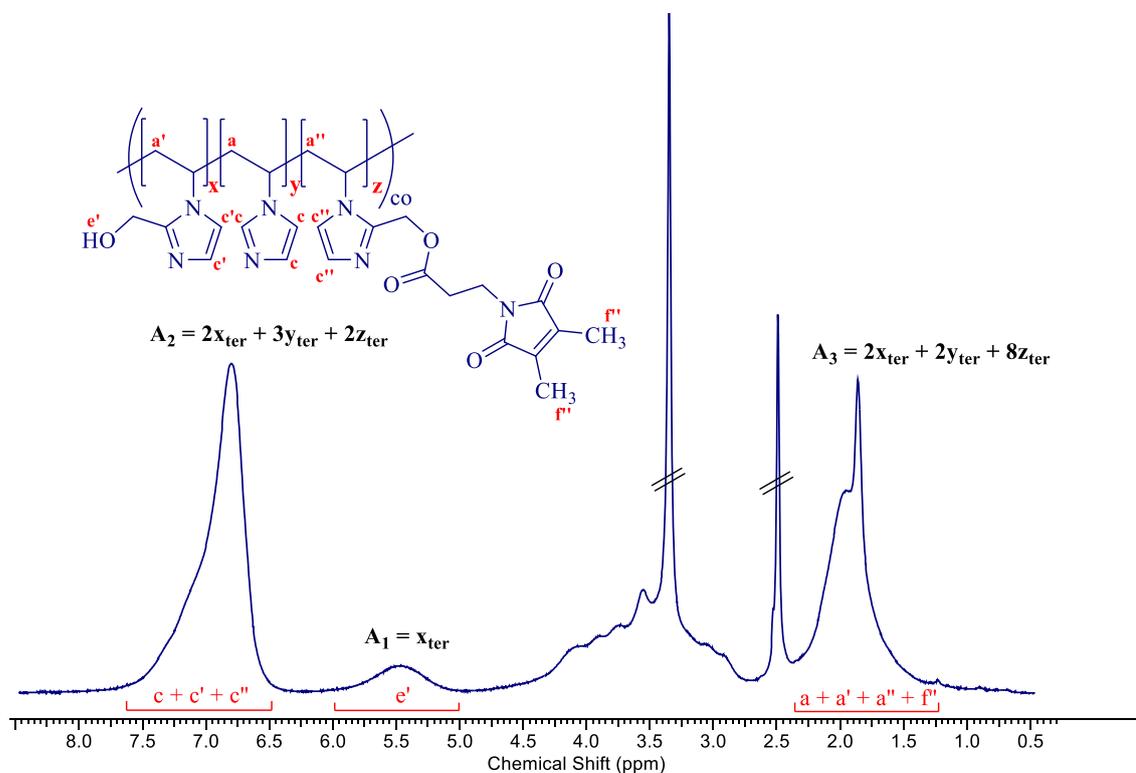


Abbildung 68: ^1H NMR-Spektrum des Terpolymers $P(\text{Vim-HVim-DMIPA-Vim})$ (Vim1-4) mit Zuordnung der Protonen und Gleichungen für das Integral

Variable x_{ter} ist in diesem Spektrum durch die verbliebenen Hydroxygruppen im Terpolymer gegeben. Die Integrale können durch folgende Gleichungen im Spektrum ausgedrückt werden:

Hydroxy-Funktion	$A_1 = x_{ter}$	Gleichung 11
------------------	-----------------	---------------------

Imidazol-Protonen	$A_2 = 2x_{ter} + 3y_{ter} + 2z_{ter}$	Gleichung 12
-------------------	--	---------------------

Polymer-Rückgrat	$A_3 = 2x_{ter} + 2y_{ter} + 8z_{ter}$	Gleichung 13
------------------	--	---------------------

Unter der Annahme das sich der Stoffmengenanteil im Copolymer nicht ändert, kann das Polymerrückgrat auch durch Gleichung 10 ausgedrückt werden.

Hydroxy-Funktion	$A_1 = x_{ter}$	Gleichung 11
------------------	-----------------	---------------------

Imidazol-Protonen	$A_2 = 2x_{ter} + 3y_{ter} + 2z_{ter}$	Gleichung 12
-------------------	--	---------------------

Polymer-Rückgrat	$\frac{y_{co}}{x_{co}} = \frac{y_{ter}}{x_{ter} + z_{ter}}$	Gleichung 10
------------------	---	---------------------

Aus diesem Gleichungssystem mit drei Unbekannten konnte nun auf die Stoffmengeanteile von Vim, HVim und DMIPA-Vim geschlossen werden. Anhand dieser Berechnung konnten für die modifizierten Polymere folgende Stoffmengenanteile ermittelt werden (Tabelle 22):

Tabelle 22: durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmte Stoffmengenanteile an modifizierten HVim-Einheiten im Copolymer

Eingesetztes Copolymer	Versuch	Stoffmengenanteil [mol%] ^[a]	Stoffmengenanteil [mol%] ^[b]
Vim1	Vim1-1	1	8,6
	Vim1-2	2,5	7,0
	Vim1-3	5	18,6
	Vim1-4	10	12,4
Vim2	Vim2-1	1	16,0
	Vim2-2	2,5	32,8
	Vim2-3	5	28,9
	Vim2-4	10	37,5
Vim3	Vim3-1	5	15,1
	Vim3-2	10	20,5
	Vim3-3	15	19,6
Vim4	Vim4-1	5	12,2
	Vim4-2	10	17,0
	Vim4-3	15	27,5

^[a]angestrebter Stoffmengenanteil an modifizierten Hydroxygruppen im Polymer, ^[b]erhaltende Stoffmengenanteile nach Auswertung mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die Analyse der Daten zeigt, dass die mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Stoffmengenanteile deutlich von den geplanten Stoffmengenanteile abweichen. Es konnten Werte zwischen 6 – 38 % bestimmt werden. Dieses kann durch die Messmethodik erklärt werden. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie an makromolekularen Verbindungen ist komplex. Durch die Struktur des Makromoleküls und die erhöhte Viskosität des Lösungsmittels aufgrund des gelösten Polymers, ist die Rotation des Moleküls während der Messung eingeschränkt. Dieses hat zur Folge, dass die Signale nicht mehr scharf sind sondern sich verbreitern. Es tritt eine Koaleszenz auf. Kleinere Unterschiede der chemischen Verschiebung oder Aufspaltungen welche durch Kopplungen entstehen, sind dann nicht mehr erkennbar.^[172] Da der Teil z relativ gering gewählt ist, kann es hierbei zu Ungenauigkeiten kommen.

Desweiteren kommt es aufgrund des Makromoleküles zu einer Peakverbreiterung, Verunreinigungen können in dem Spektrum nicht mehr beobachtet werden, da alle niedermolekularen Verunreinigungen von den Signalen des Polymers überlagert sind.

Als weitere Analysemethode wurde die IR-Spektroskopie angewendet. Diese Methode eignet sich durch ihre Konzentrationsabhängigkeit, basierend auf dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz, für die quantitative Analyse von Proben.^[173]

Die IR-Spektroskopie ist in der Industrie bereits als etablierte Analysemethode zur Qualitätssicherung von Polymeren bekannt.^[174] SPELL und EDDY konnten bereits 1960 zeigen, dass IR-Spektroskopie eine zuverlässige Analysemethode zur Charakterisierung von Additiven in Polymeren ist. Hierbei konnten Additive in PEG im ppm-Bereich (*parts per million*, Millionstel-Bereich) ermittelt werden.^[175] Durch Arbeiten von SEURING *et al.* wurde bereits eine Analysemethode zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Polymers anhand des Copolymers P(AN-*co*-AAM) basierend auf IR-Spektroskopie vorgestellt.^[176] Durch IR-Spektroskopie konnte die Carbonylgruppe des AAM und auch die Nitrilgruppe des Acrylnitrils klar identifiziert werden. Um auf die tatsächlichen Monomer-Anteile schließen zu können, wurde eine Kalibrierung mit Hilfe von Reinstoffen benötigt. Hierbei wurden die Monomere zu bekannten Anteilen homogen gemischt und mittels FT-IR analysiert. Da IR-Spektroskopie eine konzentrationsabhängige Messmethode ist, konnte somit das Verhältnis der Bandenflächen aus Carbonyl-Gruppe und Nitrilgruppe gegen den Anteil an AN aufgetragen werden. Diese Methode wurde für die Analyse des Anteils an modifizierten Hydroxy-Gruppen im modifizierten P(Vim-*co*-HVim) angewendet. Um den Anteil an Vernetzergehalt im Polymer zu bestimmen, wurde eine Kalibrierung eines heterogenes Gemisch aus DMIPA und PVim verwendet (Abbildung 69).

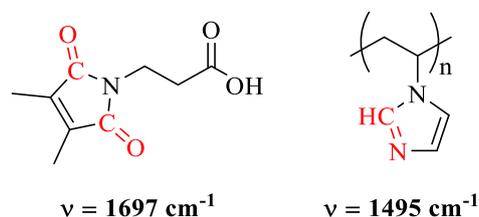


Abbildung 69: zur Kalibrierung eingesetztes DMIPA und PVim mit den markierten Gruppen (rot) zur Bandenwertbestimmung und Flächenbestimmung

Dabei wurden Valenzschwingungen (Streckschwingungen) funktioneller Gruppen in den zu untersuchenden Substanzen gewählt, welche sich in einem Bereich von $1400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ befinden. Dieser Bereich eignet sich zur Analyse von Molekülstrukturen, da in diesem Bereich die Molekülschwingungen für funktionelle Gruppen besonders charakteristisch sind. Für diese Schwingungen wird mehr Energie benötigt, um die funktionelle Gruppe in einem Molekül zu strecken. Angrenzend an diesen Bereich sind jedoch die Deformationsschwingungen vorzufinden ($500 - 1400 \text{ cm}^{-1}$), welche mit weniger Energie angeregt werden können. Zur konzentrationsabhängigen Bestimmung von funktionellen Gruppen eignet sich somit der Bereich $\geq 1400 \text{ cm}^{-1}$.

Die Valenzschwingungen der CN-Doppelbindung in der Imidazolseitenkette des Polymers und die Carbonylgruppe von DMIPA eignen sich für die Analyse, da sie folgende Kriterien zur Analyse erfüllen:

a) Abstand der Banden

Die Banden liegen im Bereich des Spektrum so weit auseinander, dass diese unabhängig von einander betrachtet werden können und sich nicht überlagern und somit die Flächengröße der Bande nicht verfälscht werden kann.

b) Konstante Konzentration

Die Valenzschwingung des Vim-Anteils im Polymer wird nicht beeinflusst, da dieser Anteil des Polymers nicht chemisch umgesetzt oder verändert wird. Somit sind Änderungen im Polymer, bspw. durch Einführung des DMIPA in unterschiedlichen Konzentrationen quantitativ auswertbar.

Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden Proben mit 5 Gew%, 10 Gew%, 15 Gew% und 30 Gew% vom DMIPA in PVim hergestellt und dreifach mittels IR-Spektroskopie vermessen. Aus der Mittlung der drei erhaltenen Flächenverhältnissen pro Kalibrierprobe erhält man einen Kalibrierpunkt pro Konzentration.

Die Kalibrierpunkte wurden über das Verhältnis der Bandenflächen bestimmt, welche gegen den Anteil an eingesetztem DMIPA aufgetragen wurden. Die Fläche der Banden wurde hierbei durch eine Gauss-Verteilung angefüttet, um mögliche Überlagerungen von Schwingungsbanden anderer Molekülschwingungen nicht zu berücksichtigen (Abbildung 70).

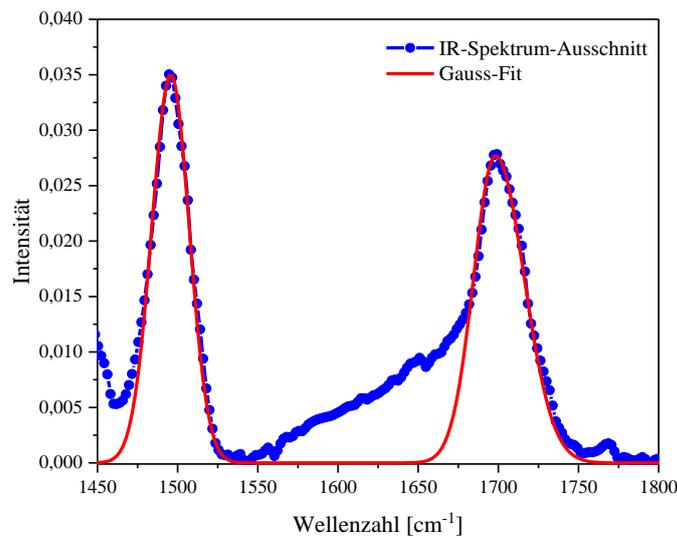


Abbildung 70: Ausschnitt des inversen IR-Spektrums der Kalibrierprobe mit 20 Gew% DMIPA in PVim

$$F = \frac{A(\nu_{CO})}{A(\nu_{CN})}$$

Gleichung 14

mit: F = Flächenverhältnis der betrachteten Banden
 $A(\nu_{CO})$ = Fläche der Banden der Carbonylgruppe von DMIPA bei $\nu = 1697 \text{ cm}^{-1}$
 $A(\nu_{CN})$ = Fläche der Banden der CN-Doppelbindung von PVim bei $\nu = 1495 \text{ cm}^{-1}$

Hierbei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen steigendem DMIPA-Anteil und steigender Flächengröße dargestellt werden (Abbildung 71).

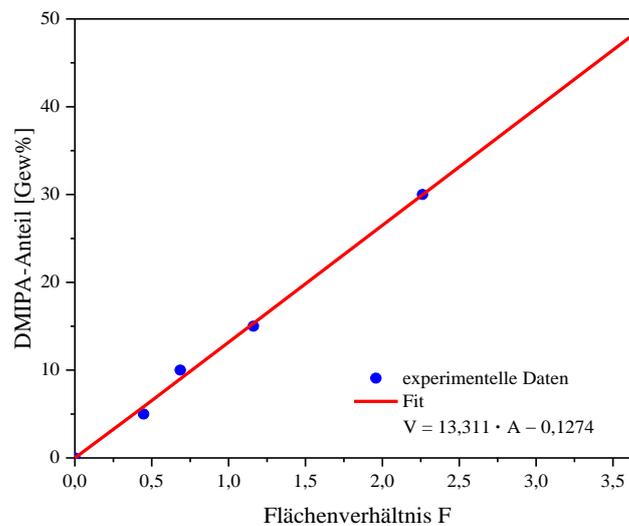


Abbildung 71: Kalibrierungsgerade zur Bestimmung des Vernetzer Anteils im funktionalisiertem Polymer

Durch lineare Regression konnte eine Gleichung, welche für die Berechnung der Modifizierungsgrade der Polymere verwendet werden konnte, erhalten werden. Um auf den Modifizierungsgrad schließen zu können, musste das Flächenverhältnis F im IR-Spektrum des Polymers berechnet werden und konnte dann in die Gleichung eingesetzt werden.

$$V = 13,311 \cdot F - 0,1274$$

Gleichung 15

mit: V = Gewichtsanteil des Chromophors im Polymer
 F = Flächeverhältnis von $A(\nu_{CO})$ und $A(\nu_{CN})$ im Polymer

Für die in der Arbeit hergestellten Polymere konnten mit dieser Kalibrierung und durch Umrechnung von Gewichtsanteil in Stoffmengenanteil folgende Vernetzeranteile bestimmt werden (Tabelle 23).

Tabelle 23: durch FT-IR ausgewertete Vernetzergehalte

Versuch	Modifizierungsgrad [mol%] ^[a]	Modifizierungsgrad [mol%] ^[b]
Vim1-1	1	0,97
Vim1-2	2,5	2,04
Vim1-3	5	3,24
Vim1-4	10	4,75
Vim2-1	1	0,94
Vim2-2	2,5	2,63
Vim2-3	5	3,85
Vim2-4	10	6,79
Vim3-1	5	3,99
Vim3-2	10	5,81
Vim3-3	15	7,16
Vim4-1	5	3,57
Vim4-2	10	6,07
Vim4-3	15	9,35

^[a]angestrebter Anteil an Vernetzer [mol%] im Polymer, ^[b]erhaltender Anteil an Vernetzer [mol%] nach Auswertung mit IR-Spektroskopie

Die erhaltenen Werte für den Anteil an Chromophor im Polymer zeigen bei einer geplanten Anteil von 1 mol% und 2,5 mol% nur eine geringe Abweichung. Ab einem Anteil von 5 mol% zeigen sich deutliche Abweichungen zum angestrebten Anteil an Chromophor. Hierbei wird mit steigendem angestrebten Anteil, der tatsächliche Anteil prozentuell kleiner. Somit konnten bei Anteilen von 1 – 5 mol% zwischen 70 – 100 % des angestrebten Anteils gebunden werden. Wohingegen bei Anteilen von 10 – 15 mol% lediglich nur noch 45 – 60 % erreicht worden sind.

In Lösung verhalten sich Makromoleküle anders als niedermolekulare Verbindungen, da sie Verschlaufungen und somit Knäule bilden können. Dadurch ist eine Polymerkette in der Lage ihre funktionellen Gruppen abzuschirmen. Das Lösungsmittel ist ein maßgeblicher Parameter bei der Durchführung einer Reaktion. Es kann als Edukt oder Katalysator fungieren. Beim Lösungsprozess eines Polymers entscheidet neben der Struktur des Polymers auch das Lösungsmittel, wie das Polymer in Lösung vorliegt. Durch die abweichenden Anteile an Chromophor im Polymer kann davon ausgegangen werden, dass das aktivierte Carbonsäure-Derivat während der Reaktion einen gehemmten Zugang zu den Hydroxy-Funktionen aufgrund der Polymerstruktur in Lösung besitzt. Somit wurde ein geringerer Anteil an Chromophor an das Polymer gebunden.

Die Modifikation des Polymers über eine aktivierte Carbonsäure stellt eine Möglichkeit dar, Chromophor polymeranalog an P(Vim-co-HVim) zu binden, dabei zu beachten ist jedoch die Hemmung der Reaktion, welches bei hohen angestrebten Anteilen signifikant ist. Bei geringen Anteilen ist diese Reaktion ohne große Einschränkungen durchführbar.

4.2.4. Synthese von P(NIPAAm-co-DMIAAm)

Für die Anwendung neuartiger Methoden zur Herstellung von strukturierten Hydrogelen wird im Rahmen eines Projektes mit dem B CUBE Dresden in der Arbeitsgruppe Schier, photo-vernetzbares PNIPAAm als Standardsystem für thermoresponsive Polymere synthetisiert (Abbildung 72).

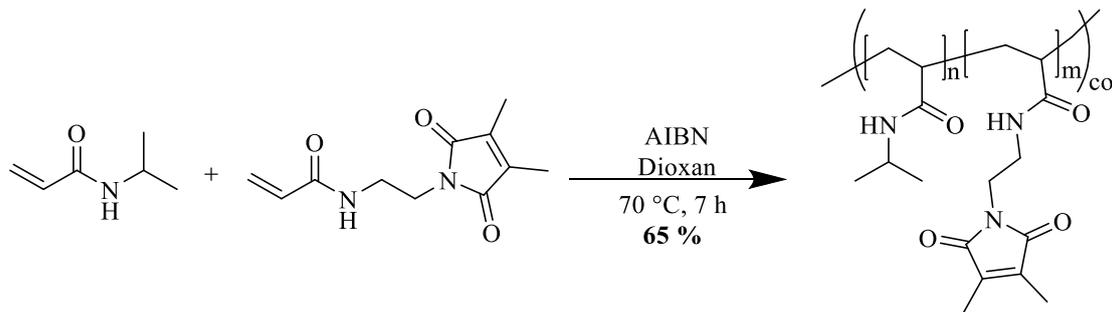


Abbildung 72: Polymerisation von P(NIPAAm-co-DMIAAm)

Das Copolymer konnte mit GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert werden. Dabei beträgt die zahlenmittlere Molmasse 44.500 g/mol und die Polydispersität 2,2. Es konnte mit einer Ausbeute von 65 % erhalten werden. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte zudem ein Vernetzergehalt von 3 mol% bestimmt werden, welcher geringer als der angestrebte Vernetzergehalt von 5 mol% ist. Ein weiterer Beweis für den Einbau des Chromophors bildet die GPC-Analyse. Durch UV-Detektion konnte die Bindung des Chromophors im Polymer bestätigt werden. Die geringe Ausbeute kann durch die Hemmung der Homopolymerisation des NIPAAms durch den Chromophor erklärt werden. Dieses konnte bereits in Arbeiten von DUAN VO^[169] bewiesen werden. Durch dynamische Differenzkalorimetrie konnte ein Phasenübergang bei $\text{PTT} = 30,5 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden, welcher geringer ist als bei homopolymerisiertem PNIPAAm mit einer PTT von $32 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieses ist durch den hydrophoben Charakter des Chromophors erklärbar. Durch die höhere Hydrophobie im Polymer tritt ein Phasenübergang früher ein. Auch dieses entspricht der in der Literatur bekannten Messungen.

4.2.5. Synthese von P(DMAAm-co-DMIAAm)

Ein weiteres für das Projekt mit dem B CUBE synthetisierte Polymer ist photo-vernetzbares PDMAAm (Abbildung 73). Dieses Polymer besitzt keine Thermoresponsivität, kann aber durch Copolymerisation mit DMIAAm vernetzen und Hydrogele ausbilden.

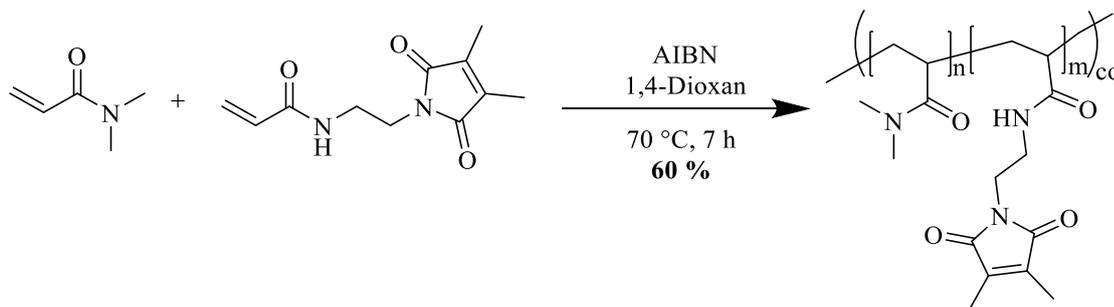


Abbildung 73: freie radikalische Copolymerisation von DMAAm und DMIAAm

Die Charakterisierung des Polymers wurde mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. Es wurde eine zahlenmittlere Molmasse von 10.700 g/mol bestimmt. Die Polydispersität betrug 2,1. Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte ein Vernetzergehalt von 4,5 % bestimmt werden, dessen Bindung im Polymer zusätzlich durch UV-Detektion gezeigt werden konnte. Das Polymer konnte mit einer Ausbeute von 60 % erhalten werden. Die Ausbeute ist auch in dieser Synthese durch den hemmenden Effekt der 3,4-dimethylpyrrol-2,5-dion-Einheit des Vernetzers zu erklären. Der Ausbeuteverlust wurde bereits von BIRNBAUM^[170] beschrieben.

4.2.6. Synthese von makroskopischen Hydrogelen

Die Synthese von makroskopischen Hydrogelen (Bulkgele) wurden mittels UV-Licht induzierter freier radikalischer Copolymerisation durchgeführt. Hierzu wurden die Monomere Vim und Hvim verwendet, welche in dieser Arbeit bereits für die Copolymerisation von linearen Polymerketten verwendet worden sind. Zur Vernetzung wurde MBAAm als bifunktionelles Vernetzer-Molekül eingesetzt, welches in der Literatur zur Herstellung von stimuliresponsiven Polymeren eingesetzt worden ist.^[114] Somit bestehen die synthetisierten makroskopischen Hydrogele aus Vim, Hvim und MBAAm (Abbildung 74).

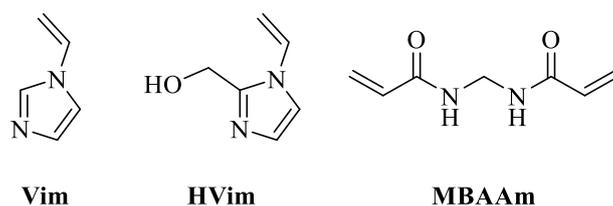


Abbildung 74: Monomere zur Herstellung makroskopischer Hydrogele; Vim, Hvim und MBAAm

Um eine radikalische Copolymerisation zu induzieren, wird ein Initiator, welcher unter UV-Strahlung eine radikalische Spezies bildet, benötigt. In dieser Arbeit wurden zwei Initiatoren für die Hydrogelsynthese verwendet. Zum einen wurde der ionische LAP verwendet zum anderen wurden Hydrogele mit 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenon (Igarcure2959) synthetisiert (Abbildung 75). Beide Initiatoren sind bereits literaturbekannt und bereits hinsichtlich ihrer Radikalbildung und Toxizität untersucht worden.^[165]

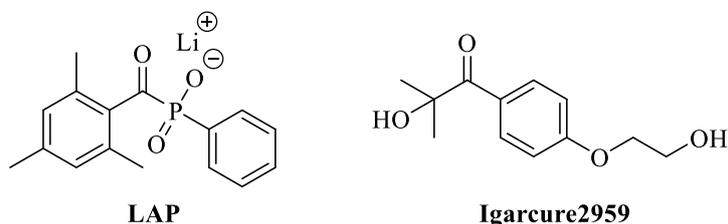


Abbildung 75: für die Synthese makroskopischer Hydrogele eingesetzte Initiatoren; LAP und Igarcure2959

Der Einsatz von zwei verschiedenen Initiatoren, dient zur Untersuchung der Einflüsse der Initiatoren aufgrund ihrer Struktur und Zerfallsenergie auf die Synthese der Hydrogele. Die Initiatoren unterscheiden sich hinsichtlich ihres Ladungszustand, was dazu führt, dass der ionische Initiator als Phosphinsäuresalz-Derivat eine höhere Wasserlöslichkeit besitzt. Neben der Löslichkeit unterscheiden sich beide Initiatoren auch in der benötigten Energie zur Radikal-Bildung.

Somit war es in dieser Arbeit möglich, Hydrogele, welche mit LAP als Initiator hergestellt wurden, innerhalb von 10 s bei einer Lichtleistung von 400 mW/cm^2 zu synthetisieren. Gele, welche mit Igarcure2959 hergestellt worden sind, benötigten eine Zeit von 3000 s bei gleicher Lichtleistung (Abbildung 76).

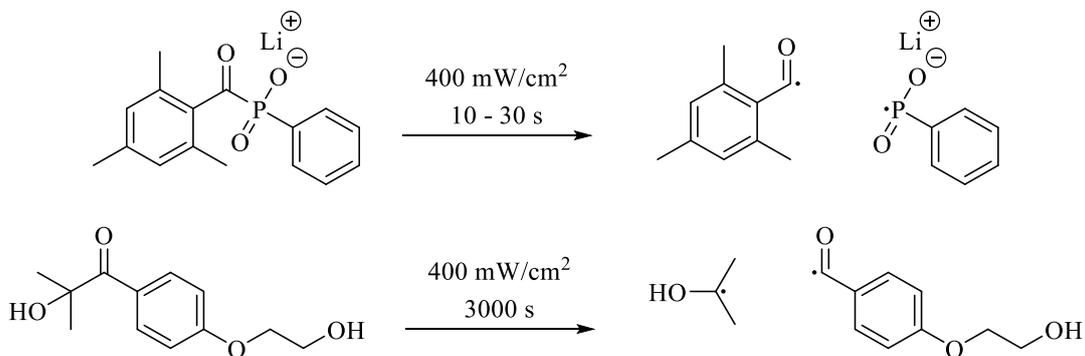


Abbildung 76: radikalischer Zerfall der angewendeten Initiatoren

Eine Herausforderung dieser zwei Gelsysteme ist die Reproduzierbarkeit. Durch den Einsatz von drei Monomeren und vier zur Verfügung stehenden Doppelbindungen, welche eine Reaktion eingehen, existieren neun mögliche Kettenwachstumsschritte (Abbildung 77).

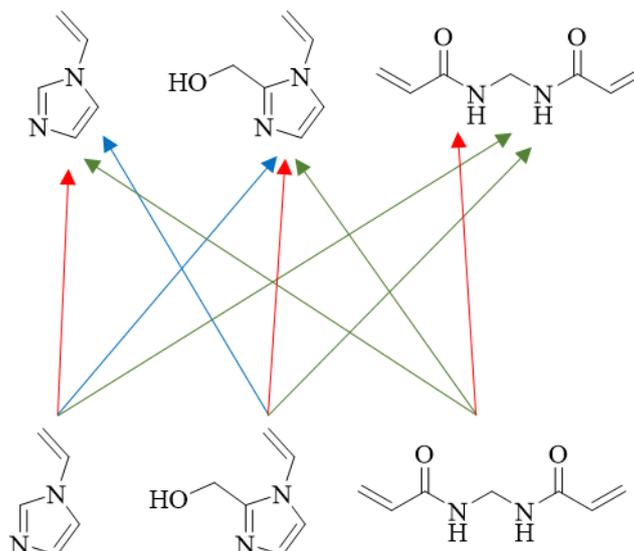


Abbildung 77: neun mögliche Kettenwachstumsschritte innerhalb einer Makrogelprobe, Homopolymerisation (rot), Copolymerisation (blau), Polymerisation mit Vernetzermolekül (grün)

Desweiteren spielen im Polymerisationsprozess die Reaktivitäten der einzelnen Monomere eine entscheidene Rolle. Unterscheiden sich die Reaktivitäten zu stark voneinander, kann eine Homopolymerisation eines Monomers bevorzugt stattfinden. Somit existieren im Gel Konzentrationsunterschiede der eingesetzten Monomere, was dazu führt, dass innerhalb eines synthetisierten Geles unterschiedliches Quellverhalten auftreten kann. In Kapitel 4.2.1 wurde bereits der Reaktivitätsunterschied der eingesetzten Monomere besprochen. Die Reaktivität der Monomere Vim und HVim ist ähnlich. Neben der Konzentration der Monomere in Lösung, ist auch die Konzentration des Vernetzers wichtig. Dieser wird meist in deutlich geringeren Konzentrationen als die restlichen Monomere hinzugegeben. Somit ist die Eingliederung in das System sehr langsam, auch wenn dieser eine höhere Affinität besitzt, mit den restlichen Monomeren zu reagieren, als diese zueinander. Desweiteren muss auch berücksichtigt werden, dass MBAAm mit beiden Funktionalitäten reagieren muss, um eine Vernetzung möglich zu machen. Durch diese Aspekte ist es möglich, innerhalb einer Probe unterschiedliche Vernetzeranteile wie auch Konzentrationen der Monomere zu besitzen. Dieses hat einen Einfluss auf das thermoresponsive Quellverhalten.

Um eine möglichst effiziente Quellung zu erhalten, muss eine möglichst geringe Vernetzer-Konzentration im System verwendet werden. Hierbei wurden zunächst Gele mit einem gleichbleibenden Monomerverhältnis verwendet, welche mit LAP als Initiator bei 30 s Belichtungszeit und 400 mW/cm^2 hergestellt wurden. Die Vernetzer-Konzentration wurde variiert zwischen 0,1 – 10 mol% zur Monomer-Konzentration (Tabelle 24).

Tabelle 24: optisch festgestellte Gelbildung bei unterschiedlichen Vernetzerkonzentrationen, erfolgreiche Vernetzung (grün), teilweise stabile Vernetzung (gelb), keine Vernetzung (rot)

	eingesetzte Konzentration an Vernetzer [mol%]							
	10	5	2	1	0,75	0,5	0,2	0,1
Gelbildung	ja	ja	ja	ja	ja	nicht stabil	nein	nein

Hierbei konnte gezeigt werden, dass bei einer Konzentration zwischen 0,75 – 10 mol% stabil vernetzte Gele erhalten werden konnten (grün). Beim Einsatz von 0,5 mol% konnten nur teilweise stabile Gele generiert werden (gelb), während bei einer Konzentration von 0,1 mol% und 0,2 mol% keine Gele erhalten werden konnten (rot). Charakterisiert wurden die Gele dabei durch optische Betrachtung nach der Synthese. Hierbei waren die stabilen Gele (grün) nach der Synthese aufgrund der Vernetzung nicht mehr fließfähig, während bei nicht stabilen Gelen (gelb und rot) die Monomer-Lösung nach Bestrahlung immer noch fließfähig war.

Dabei wurde eine Trübung der Gele nach der Belichtung ab einer Vernetzer-Konzentration von 1 mol% erkennbar. Unterhalb von 1 mol% waren die Gele optisch klar. Um diesen Effekt zu verdeutlichen wurde ein Gel mit einer Vernetzer-Konzentration von 5 mol% hergestellt. Anhand dieses Geles lässt sich eine Trübung deutlich erkennen (Abbildung 78).

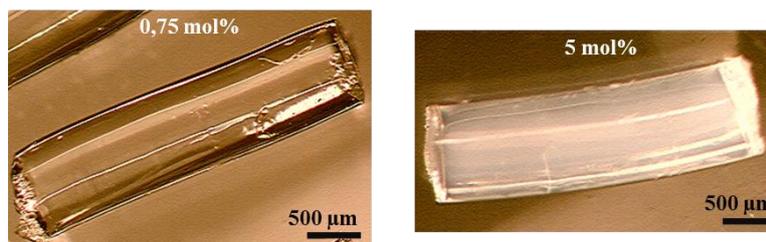


Abbildung 78: Bulkgele mit unterschiedlichen Vernetzer-Konzentrationen nach der Extraktion aus der Kapillare

Dieses Merkmal kann durch die „räumliche Gelinhomogenität“ (*spatial gel inhomogeneity*) erklärt werden.^[177] Im Gegensatz zu idealen Gelen mit einer homogenen Verteilung an Vernetzer-Molekülen im Netzwerk zeigen nichtideale Gele eine inhomogene Verteilung von Vernetzer. Diese Inhomogenität führt zum Verlust der optischen Klarheit. Die Gele werden opak. Dieser Effekt ist mit steigendem Vernetzer-Anteil im Gel stärker ausgeprägt. In weiteren Untersuchungen wurde die Konzentration der Polymerlösung variiert.

Hierbei sollte der Einfluss der Monomer-Konzentration in der Polymerisations-Lösung auf die Gelbildung untersucht werden. Aus einer Stammlösung wurde eine Konzentrationsreihe erstellt. Bei einer Verwendung von 7,82 mol/l ist eine Vernetzung erfolgt, bei Verdünnung der Polymerisationslösung auf 3,62 mol/l und 4,82 mol/l konnte kein stabiles Hydrogel erhalten werden. Auch durch Erhöhung der Belichtungszeit auf 60 sec und der Steigerung der Intensität bis 600 mW/cm² führten zu keiner Vernetzung. Im Folgenden wurden mit den aus den vorhergegangenen Messungen erhaltenen Parametern Gele mit unterschiedlichem Monomerverhältnis von Vim zu HVim hergestellt (Tabelle 25). Um eine optische Klarheit zu gewährleisten und den Effekt der räumlichen Inhomogenitäten zu minimieren, wurde die minimale Vernetzerkonzentration von 0,75 mol% gewählt.

Tabelle 25: Variation des Monomer-Verhältnisses

Gel^[a]	Vim [mol%]	HVim [mol%]
10	50	50
5	60	40
9	70	30
11	80	20

^[a]Gesamt-Konzentration: 7,82 mol/L, bidest. Wasser
0,75 mol% MBAAm, 0,8 mol% LAP

In der Literatur ist bekannt, dass bei Verwendung von LAP als Initiator bei Belichtungszeiten von 7,5 s stabile Gele hergestellt werden können. In diesem Rahmen wurden Gele mit einer unterschiedlichen Belichtungszeit von jeweils 10 s, 20 s und 30 s präpariert. Hierbei zeigte sich, dass die Gelstrukturen vom Monomer-Verhältnis abhängen (Abbildung 79).

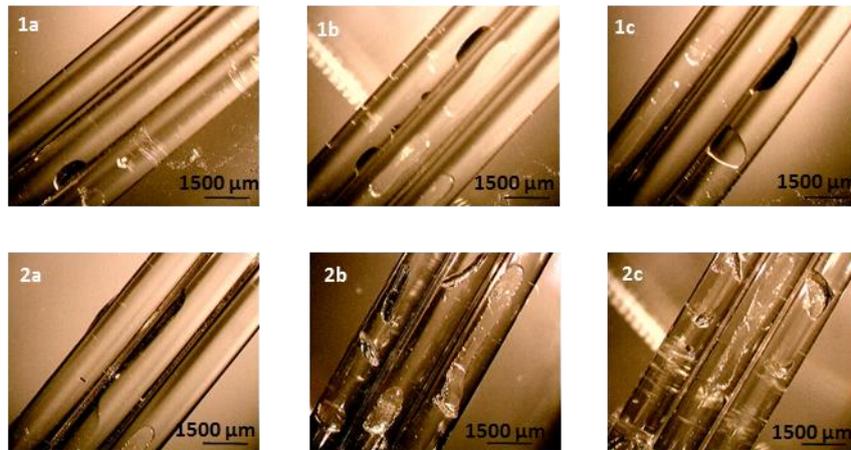


Abbildung 79: synthetisierte Gele in Kapillare; (1) 0,2 mol% HVim, (2) 0,5 mol% HVim mit a) 10 s, b) 20 s und c) 30 s Belichtungszeit

Die steigende Konzentration von HVim und die längere Belichtungszeit zeigen eine deutliche Blasenbildung während der Herstellung. Diese Blasenbildung führte zur erschwerten Extraktion der Gele aus der Kapillare und schränkte den Erhalt an homogenen Gelstücken ein. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Grund für die vermehrte Blasenbildung in Abhängigkeit der steigenden Belichtungszeit nicht geklärt werden.

Zur Untersuchung der Gele in weiteren Experimenten wurden stets makroskopisch homogene Gelstücke verwendet, welche auf ihre Thermoresponsivität untersucht wurden.

4.3. Untersuchung smartere Polymere

4.3.1. Thermoresponsivität von Polymeren in Lösung

4.3.1.1. Einfluss der Monomere auf das thermoresponsive Verhalten

In Arbeiten von MEISWINKEL *et al.*^[54] wird das thermoresponsive Verhalten der in dieser Arbeit synthetisierten Vim-basierten Copolymere beschrieben. Hierbei wurde eine Abhängigkeit der PTT von der Zusammensetzung des Polymers dargestellt. Es wurden Copolymere nach der Literatur hergestellt und auf ihr thermoresponsives Verhalten untersucht (Abbildung 80).

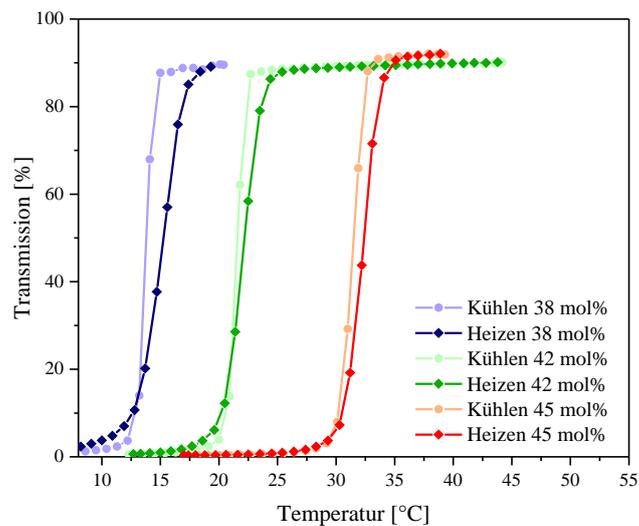


Abbildung 80: Transmissionsmessung ($\lambda = 650 \text{ nm}$) des temperatursensitiven Verhaltens der Copolymere in Abhängigkeit des Monomer-Verhältnisses; prozentuelle Angabe des HVim im Polymer

Durch UV/VIS-spektroskopische Messungen konnte der Phasenübergang sowohl im Abkühlprozess als auch im Aufheizprozess in Form von Trübungskurven gezeigt werden. Erkennbar ist hierbei die Abhängigkeit der PTT vom Anteil des HVim im Polymer. Mit steigendem Anteil an HVim steigt die PTT. Dieser Effekt ist durch die Fähigkeit des Polymers Wasserstoff-Brückenbindungen auszubilden erklärbar. Das thermoresponsive Verhalten und die damit verbundene Phasenseparation bei geringen Temperaturen basiert auf einer Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den Polymerketten. Je mehr Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden, desto mehr Energie wird benötigt diese Bindungen zu brechen und das Polymer zu lösen.

Durch einen höheren Einsatz von HVim im Polymer steigt die Anzahl der möglichen Wasserstoff-Brückenbindungen und somit auch die PTT eines des Copolymers. Dabei führt eine geringe Anteilsänderung zu einer starken Änderung der PTT. Durch geringe Änderungen des Anteils von HVim um 7 % (38 – 45 %) steigt die PTT um mehr als 10 °C. Dieses Verhalten konnte bereits von AGARWAL *et al.* bei P(AN-co-AAm) gezeigt werden. Durch die Anteilsänderung des hydrophoben AN um 10 % konnten Copolymere mit Phasenübergängen von 5 – 55 °C erzeugt werden.^[176] Die in dieser Arbeit erhaltenen Trübungskurven passen zu bekannten Literatur-Ergebnissen^[54] erhaltenen Ergebnisse. Durch die Variation des Anteils von HVim im Copolymer von 40 – 50 % konnten Copolymere mit einer PTT zwischen 15 – 40 °C erhalten werden. Die Trübungskurven wiesen wie auch in dieser Arbeit, einen sehr geringen Hysteresebereich auf. Diese Messreihe zeigt die Reproduzierbarkeit der in der Literatur genannten Proben und gewährleistet eine vergleichbare Analyse. Wie auch in der Literatur zeigt der Abkühlprozess einen schärferen Phasenübergang als der Aufheizprozess. Hierbei unterscheidet man im wesentlichen zwischen der Bildung intermolekularer Wasserstoff-Brückenbindungen und dem Aufbrechen dieser Bindungen. Der Prozess der Bindungsbildung benötigt hierbei weniger Energie, als das anschließend wieder Auflösen dieser Verbindungen. Dieses Phänomen wurde bereits von NISKANEN *et al.*^[32] und SEURING *et al.*^[41] beschrieben.

Die Trübungskurven beschreiben das Löslichkeitsverhalten der Polymere, und es kann eine genaue PTT aus den erhaltenen Kurven bestimmt werden. Betrachtet wird dabei die Temperatur bei einer Transmission von 50 %. Diese Analysemethode der PTT wurde bereits in der Literatur^[54-56] angewendet und gewährleistet die Vergleichsmöglichkeit zwischen den in dieser Arbeit hergestellten Copolymeren mit den von MEISWINKEL *et al.* erhaltenen Ergebnissen.

Die PTT wurde in dieser Arbeit mittels linearer Approximation bestimmt. Hierbei wurden Messwerte verwendet, welche direkt über und direkt unter 50 % Transmission gemessen worden sind. Die durch lineare Regression erhaltene Funktion der jeweiligen betrachteten Trübungskurve, konnte dann die PTT für 50 % Transmission ermittelt werden.

In folgender Tabelle sind die Daten der berechneten PTT aufgeführt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Bestimmung der PTT bei 50 % Transmission durch lineare Approximation.

	HVim-Anteil [mol%]				
	38	41	42	43	45
PTT_K [°C]	13,8	17,0	21,6	28,3	30,3
PTT_H [°C]	15,3	17,7	22,2	27,3	32,4

Für jedes Copolymer können zwei PTTs bestimmt werden, da zwei Prozesse des thermoresponsiven Verhaltens beobachtet werden können. Man unterscheidet zwischen dem Abkühlprozess, der Phasenseparation des Polymers aus der Lösung, und dem Aufheizprozess, dem Lösungsprozess des Polymers. Somit können zum einen die PTT_K für den Abkühlprozess und zum anderen die PTT_H für den Lösungsprozess bestimmt werden. Diese PTT unterliegen meistens einer Hysterese, da für den Lösungsprozess oftmals eine höhere Energie benötigt wird und somit auch eine höhere Temperatur. Die Auftragung der Anteile von HVim im Polymer gegen die berechnete PTT zeigt einen charakteristischen Kurven-Verlauf. Hierbei ist ein Trend zwischen Anteil von HVim und PTT erkennbar, welcher nicht linear verläuft sondern als Boltzmann-Kurve beschrieben werden kann (Abbildung 81).

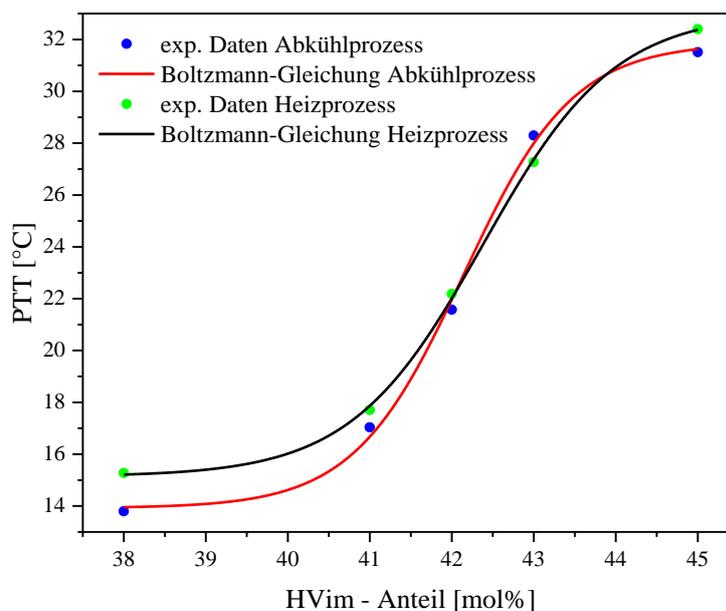


Abbildung 81: mathematisches Modell zur Berechnung der PTT in Abhängigkeit des prozentuellen Anteils an HVim im Polymer während des Abkühlprozesses (rot) und des Aufheizprozesses (schwarz)

Zur Beschreibung der PTT in Abhängigkeit des Anteils von HVim im Polymer kann die Boltzmann-Gleichung verwendet werden, um die Daten numerisch zu beschreiben:

$$PTT = A_1 + \left[(A_2 - A_1) \left(1 + e^{\frac{c-c_1}{c_2}} \right)^{-1} \right] \quad \text{Gleichung 16}$$

mit: A_1, A_2, c_1, c_2 = Fitparameter
 PTT = Phasenübergangstemperatur [°C]
 c = Anteil an HVim [mol%]

Der Anteil wird durch den Parameter c und die Phasenübergangstemperatur durch den Parameter PTT dargestellt. Die Parameter A1, A2, c1 und c2 sind Fit-Parameter, welche in folgender Tabelle für den Abkühlprozess und Aufheizprozess aufgeführt sind (Tabelle 27).

Tabelle 27: Fit-Parameter zur Beschreibung der Boltzmann-Gleichung

Parameter	Abkühlprozess	Aufheizprozess
A ₁	31,87 ± 0,73	33,04 ± 0,39
A ₂	13,92 ± 0,64	15,14 ± 0,28
c ₁	42,14 ± 0,11	42,38 ± 0,06
c ₂	0,67 ± 0,10	0,80 ± 0,06

Wie in Abbildung 81 zu erkennen, unterscheidet sich die PTT im Abkühlprozess von der PTT im Aufheizprozess bei Anteilen kleiner 41 mol% und größer 44 mol%. Zwischen 41 mol% und 44 mol% sind die PTT beider Prozesse vergleichbar. Dieses zeigt unter anderem auch Abbildung 80. Hierbei zeigen die Polymere mit einem Anteil von 38 mol% HVim und 45 mol% HVim eine stärker ausgeprägtes Hystereseverhalten als die Probe mit 42 mol% HVim.

4.3.1.2. Einfluss der Polymer-Konzentration

In weiteren Studien wurde die Konzentration des Polymers in Lösung betrachtet. Dieses ist vor allem unter den Gesichtspunkten der Hydrogelsynthese wichtig, da ein Hydrogel auch als eine hochkonzentrierte Lösung eines Polymers angesehen werden kann.^[178] Hierbei wurde ein Polymer hergestellt, welches unter Standardbedingungen von 4 Gew% Polymer in Lösung eine PTT von 24,8 °C zeigte. Folglich wurden Proben mit einer Konzentration von 1 – 9 Gew% Polymer in bidestilliertem Wasser hergestellt und hinsichtlich ihres Trübungsverhaltens untersucht (Abbildung 82).

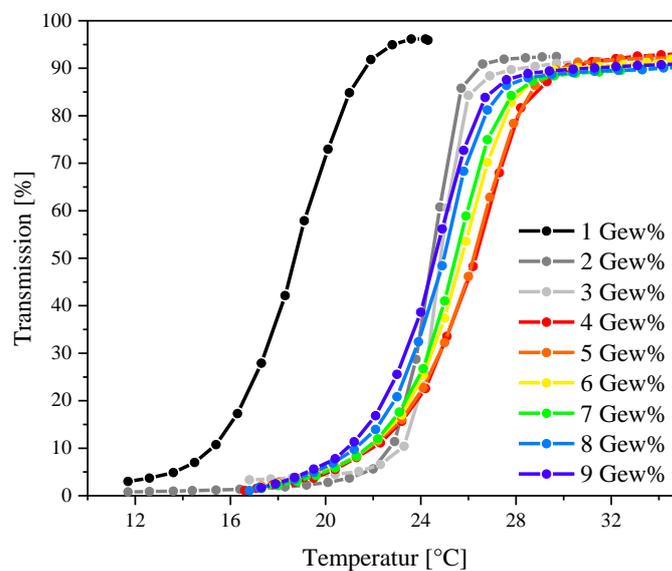


Abbildung 82: Transmissionskurven ($\lambda = 650 \text{ nm}$) in Abhängigkeit der Temperatur mit unterschiedlich konzentrierten Copolymerlösungen eines Copolymers mit einem Verhältnis aus 55 mol% : 45 mol% (Vim : HVim) in bidestilliertem Wasser

Anhand der Trübungskurven im Abkühlprozess erkennt man, dass bei einer Konzentration von 2 - 9 Gew% die PTT in einem Bereich von 1 °C liegt. Bei 1 Gew% sinkt die PTT auf einen Wert von unter 20 °C und unterscheidet sich hierbei signifikant von den PTTs der Lösungen mit 2 – 9 Gew% Polymer.

Die PTT wurde auch hier wieder durch eine lineare Approximation zweier Punkte oberhalb und unterhalb einer Transmission von 50 % bestimmt. Dabei wurden folgende PTT für die Polymerlösungen von 1 – 9 Gew% bestimmt (Tabelle 28).

Tabelle 28: rechnerisch bestimmte PTT bei 50% Transmission

Konzentration [Gew%] ^[a]	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PTT _K [°C]	18,7	24,5	25,6	24,8	25,1	25,0	24,9	24,3	24,3
PTT _H [°C]	18,6	25,5	25,4	26,3	26,2	25,7	25,5	24,9	24,6

^[a]Gew% Polymer in bidestilliertem Wasser, PTT_K: Phasenübergangstemperatur im Abkühlprozess der Polymerlösung, PTT_H: Phasenübergangstemperatur im Heizprozess der Polymerlösung.

Eine gängige Methode zur Erstellung eines isobaren Phasendiagramms zur Beschreibung des Lösungsverhaltens eines Polymers bildet die Trübungsmessung.^[179]

Die ermittelten PTT wurden in Abhängigkeit der Konzentration der Polymerlösung aufgetragen (Abbildung 83). Die gezeigten Fehlerbalken stammen aus den Messfehlern des angewendeten Peltier-Elements. Zur Verdeutlichung des Verlaufs der Messwerte, sind Trendlinien angegeben.

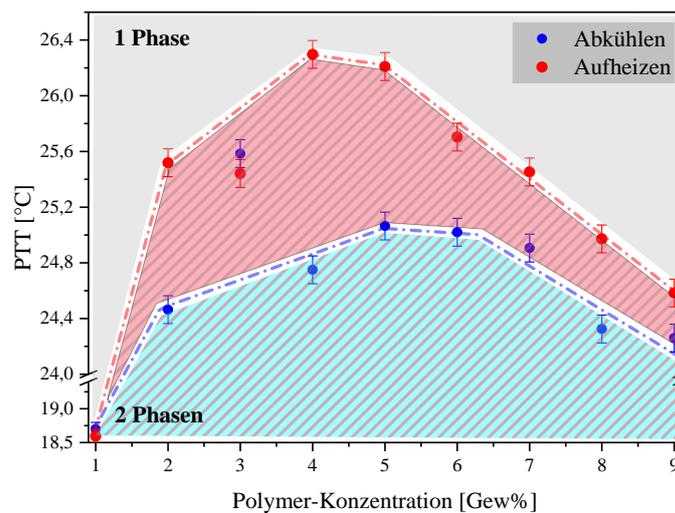


Abbildung 83: Konzentrationsabhängigkeit der PTT

Hierbei kann ein klarer Verlauf der PTT mit steigender Konzentration beim Aufheizprozess wie auch Abkühlprozess gezeigt werden. Mit steigender Konzentration der Polymerlösung von 1 – 5 Gew% steigt die PTT_K von 18,7 °C auf 25,1 °C bevor sie im Bereich von 6 – 9 Gew% auf einen Wert von 24,3 °C sinkt. Für die PTT_H gilt derselbe Trend wobei hier ein Anstieg der PTT_H bis zu einer Konzentration von 4 Gew% von 18,6 °C auf 26,3 °C erfolgt und dann im Bereich von 5 – 9 Gew% wieder auf 24,6 °C sinkt.

Die Auftragung der berechneten PTT beschreiben hierbei eine nicht ideale Binodale des isobaren Phasendiagramms des P(Vim-co-HVim) in bidest. Wasser. Der erhaltene Kurvenverlauf des Phasendiagramms gilt nur für P(Vim-co-HVim)-Colymere in Wasser, da ein Phasendiagramm unter anderem Lösungsmittel abhängig ist.^[180] Die Flächen unterhalb der Binodalen beschreiben die Mischlücke in der Polymer und Lösungsmittel phasensepariert sind. Hierbei wird deutlich, dass diese für den Aufheizprozess deutlich größer ist als für den Abkühlprozess. Die Präzipitation des Polymers und somit die Ausbildung von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen ist bevorzugt. Dieses spiegeln neben dem Phasendiagramm auch die Hysteresen der Trübungskurven wieder. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits von SEURING^[181] bei Experimenten mit PNAGA entdeckt. Das Copolymer verhält sich vom Lösungsverhalten her wie ein in der Theorie beschriebenes System.

4.3.1.3. Thermoresponsivität vernetzbarer Polymere

In folgenden Experimenten wird das thermoresponsive Verhalten der modifizierten Copolymere P(Vim-co-HVim) in Abhängigkeit des Anteils an gebundenen Chromophor untersucht. Hierbei wurde ein Polymer mit einem Anteil von 41 mol% HVim mit verschiedenen Vernetzeranteilen modifiziert und dann in bidest. Wasser mit einer Konzentration von 4 Gew% mit einer temperaturabhängigen Trübungsmessung untersucht. Dabei wurden folgende Trübungskurven ermittelt (Abbildung 84).

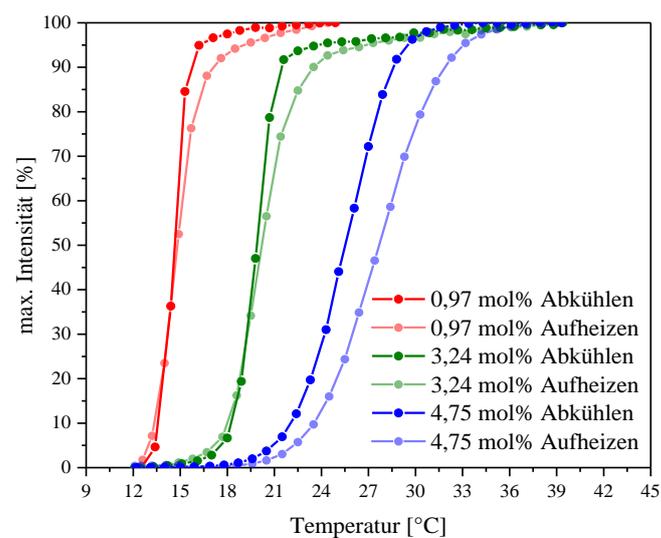


Abbildung 84: Trübungskurven modifizierter Polymere in Abhängigkeit des Anteils an gebundenen Chromophor im Polymer

Es wurde jeweils der Abkühl- und der Aufheizprozess untersucht. Hierbei wird deutlich, dass der Anstieg der Konzentration an Vernetzer im Polymer einen großen Einfluss auf den Phasenübergang hat. Das unmodifizierte Polymer besitzt eine PTT_K von 17,04 °C und eine PTT_H von 17,70 °C (Tabelle 26). Für das modifizierte Polymer wurden abweichende Werte, ermittelt werden, welche in der folgenden Tabelle aufgeführt sind (Tabelle 29).

Tabelle 29: für modifizierte Polymere ermittelte PTT in Abhängigkeit des Anteils an gebundenen Chromophor im Polymer

	Anteil an Chromophor im Polymer		
	[mol%]		
	0,97	3,24	4,75
PTT_K [°C]	14,7	19,80	27,21
PTT_H [°C]	15,1	20,60	28,58

Anhand der ermittelten Daten ist erkennbar, dass eine Vernetzerkonzentration von 0,97 mol% Vernetzer im Polymer zu einer Senkung der PTT führt. Bei einer Vernetzerkonzentration von 3,24 mol% und 4,75 mol% steigt die PTT deutlich an. Dieser Effekt kann durch den hydrophoben Charakter des Vernetzers erklärt werden. Durch den Einbau von DMIPA werden Hydroxy-Gruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen reduziert, jedoch steigt die Hydrophobie des Polymers und somit auch die PTT. Neben dem Anstieg der PTT zeigt sich ein deutliches Hysterese-Verhalten in Abhängigkeit des Anteils der modifizierten Hydroxy-Gruppen. Die Abhängigkeit vom Hysterese-Verhalten zum hydrophoben Anteil im Polymer konnte bereits von SEURING anhand des Systems bestehend aus Butylacrylat (BA) PNAGA gezeigt werden. Hierbei zeigt PNAGA thermoresponsives Verhalten, welches durch den hydrophoben Charakter des BA zu höheren PTT verschoben wird. Als Effekt dieser Hydrophobie steigt das Hysterese-Verhalten von 10 °C auf 15 °C zwischen PTT_K und PTT_H .^[176] Die breitere Hysterese ist auch hier durch die Hydrophobie des Vernetzers zu erklären. Durch die Modifizierung wird das System hydrophober und braucht beim Lösungsprozess deutlich mehr Energie, um in den gelösten Zustand über zu gehen. Die Phasenseparation ist weniger gehemmt.

4.3.2. Thermoresponsivität dünner Polymerfilme

Die Vernetzung der in dieser Arbeit funktionalisierten Polymere erfolgte photochemisch. Hierbei wurde durch UV-Licht die [2+2]-Cycloaddition der ins Polymer eingeführten 2,3-Dimethylmaleimid-Gruppe hervorgerufen. Zur Überprüfung einer erfolgreichen Vernetzung und zur Analyse des Quellverhaltens der Polymer-Dünnschichten wurde in dieser Arbeit die SPR-Spektroskopie angewendet. Mit SPR-Spektroskopie ist es möglich, Polymerfilme hinsichtlich ihrer Schichtdicke wie auch hinsichtlich des Quellverhaltens zu untersuchen.^[182] Zur Anwendung der SPR-Spektroskopie als Analysemethode, wurde die Polymere mittels Spincoating auf goldbeschichte Glassubstrate aufgetragen (Abbildung 85). Dabei ist die Schichtdicke des Polymers auf der Goldschicht von der Konzentration der für den Spincoating-Prozess verwendeten Polymerlösung wie auch von dem Rotationsprogramm des Spincoaters abhängig. Ein weiterer Aspekt zur Herstellung von Polymer-Dünnschichten ist das Lösungsmittel, sowohl Photosensibilisator als auch Polymer sollten gut in dem verwendeten Lösungsmittel löslich sein und das Lösungsmittel sollte leicht zu evaporieren sein.^[183] Aus der Literatur sind bereits Lösungsmittel zum Spincoating bekannt. Hierbei wurden unter anderem Aceton, Butanon und Cyclohexanon verwendet.^[183,184]

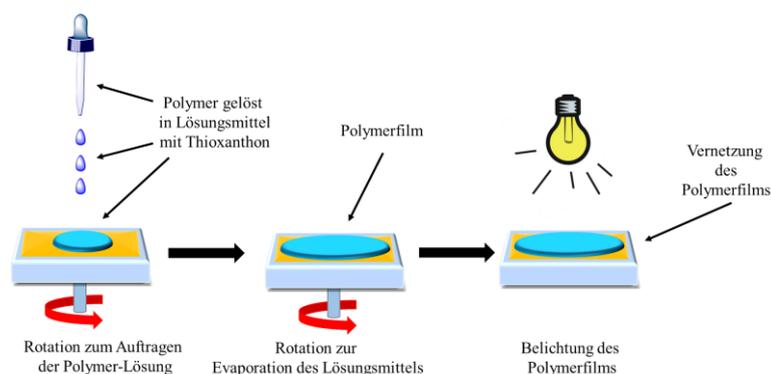


Abbildung 85: Prinzip der Schichtbildung mittels Spincoating-Prozess mit anschließender Vernetzung mittels UV-Strahlung

Bei der Schichtpräparation von thermoresponsiven Polymer-Dünnschichten wurden neben Cyclohexanon auch Butanon verwendet. Damit konnte Schichten aus P(NIPAAm-co-DMIAAm) hergestellt werden, welche dann mittels SPR-Spektroskopie hinsichtlich ihres thermosensitiven Verhaltens untersucht worden sind.^[124]

Jedoch konnte in dieser Arbeit nicht auf standardisierte Systeme zur Herstellung von Polymerdünnschichten zurückgegriffen werden, da das Polymer P(Vim-*co*-HVim) wie auch die modifizierten Copolymere, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, eine begrenzte Löslichkeit besitzt und die Verwendung von Cyclohexanon und Butanon nicht zuließ.

Mögliche Lösungsmittel für die P(Vim-*co*-HVim)-Systeme stellten MeOH und HFIP dar. Zunächst wurde der Einfluss der Konzentration der Polymerlösung auf den Spincoatingprozess untersucht (Tabelle 30).

Tabelle 30: Probenansätze zum Spincoating zur Herstellung von Polymer-Dünnschichten

Lösungsmittel	Konzentration [Gew%] ^[a]	Einwaage [mg] ^[b]
HFIP	1	15
	2	30
	5	75
MeOH	1	15
	2	30
	5	75

^[a]zu 1,5 ml Lösung, ^[b]Masse an Polymer

Die Verwendung von HFIP führte zu keiner erfolgreichen Film-Bildung. Die durch die SPR-Spektroskopie erhaltenen Reflektionskurven waren hinsichtlich ihrer Schichtdicke und des Brechungsindex der Polymer-Dünnschichten nicht nach dem Modell der FRESNEL-Gleichung simulierbar. In weiteren Testreihen wurde MeOH als Lösungsmittel eingesetzt. Zunächst wurde eine Polymerlösung mit einer Konzentration von 5 Gew% Polymer in Lösung für die Schichtpräparation verwendet. Hierbei wurde sich auf Systeme auf Basis von P(NIPAAm-*co*-DMIAAm)/Cyclohexanon bezogen, welche bereits zur Schichtpräparation verwendet worden ist.^[157] Es zeigte sich jedoch im Evaporationsprozess, dass sich Polymerfäden im Probenraum des Spincoaters bildeten. Eine homogene Schichtbildung auf dem Substrat konnte somit nicht gewährleistet werden. Der Effekt kann anhand der hohen Polymer-Konzentration erklärt werden. Die Lösung wurde bei niedrigen Rotationszahlen (250 rpm) aufgetragen und verweilte während dieser Zeit auf dem Gold. Durch die Beschleunigung zu höheren Rotationszahlen (3000 rpm) wurde Zentrifugalkraft auf die Lösung ausgeübt.

Bei Lösungen mit einer Konzentration von 2 Gew% bzw. 1 Gew% konnten beschichtete Substrate erhalten werden, welche dann mittels UV-Licht vernetzt worden sind. Nach der Extraktion der nicht vernetzten Polymere konnten die hergestellten Polymer-Schichten mittels SPR-Spektroskopie vermessen werden (Abbildung 86).

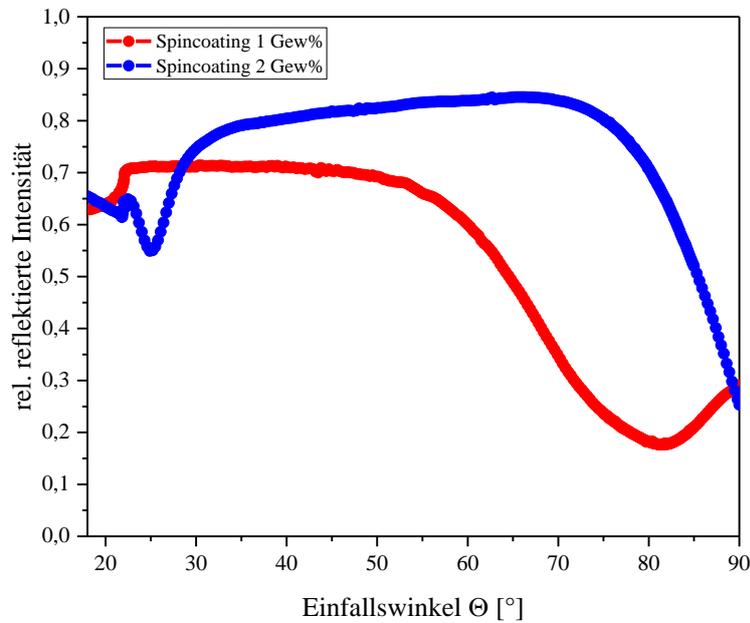


Abbildung 86: Schichtvermessung einer aus 1 Gew%iger (rot) und aus 2 Gew%iger (blau) Polymerlösung

Hierbei wird deutlich, dass bei Verwendung einer 2 Gew%igen Lösung das Resonanzminimum in einen Winkelbereich $> 90^\circ$ verschoben wird. Ein Minimum ist jedoch für eine korrekte Simulierung nach der FRESNEL-Gleichung notwendig und somit der Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke enorm wichtig.

Dieses liegt unter anderem an dem hohen Brechungsindex der trockenen Polymerschicht für P(Vim-co-HVim) (Kapitel 3.2.6.2). Durch die Abhängigkeit des Resonanzminimums vom Brechungsindex ist es möglich, dass dieses nicht mehr detektiert werden kann. Messungen in höheren Winkelbereichen zur Überprüfung dieser Beobachtung waren jedoch aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht möglich. Bei der Verwendung einer Konzentration von 1 Gew% konnte ein Resonanzminimum gemessen werden. Allerdings wurden hierbei Schichtdicken von 90 – 160 nm generiert.

Das Resonanzminimum ist erkennbar und kann durch das in der Methode verwendete Modell bestimmt werden. Bei Schichtdicken unter 250 nm wird jedoch das Resonanzminimum zusätzlich von der Schichtdicke beeinflusst, da in diesem Bereich der Schichtdicken noch keine Lichtwellenleiter ausgebildet werden und somit die Messmethodik der OWS nicht anwendbar, ist um beide Parameter getrennt von einander zu beobachten.

4.3.2.1. Verwendung von Terpolymeren zur Herstellung von Polymer-Dünnschichten

Die in Rahmen dieser Arbeit hergestellten Terpolymere sollen nun hinsichtlich ihrer vernetzbaren Eigenschaften untersucht werden. Hierfür wurde ein Terpolymer ausgewählt. Das zahlenmittlere Molgewicht und die Polydispersität des hier angewendeten Terpolymers sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: GPC-Daten des verwendeten Terpolymers für die SPR

Polymer	M_n [g/mol]	\bar{D}
Ter8	12.200	2,5

Das Terpolymer wurde verwendet, da es unter den hergestellten Terpolymeren eine hohe zahlenmittlere Molmasse besitzt. Um zu überprüfen ob eine erfolgreiche Vernetzung unter den optimierten Parametern zur Herstellung Vim-basierender Polymer-Dünnschichten möglich ist, wurde das Polymer auf einer Goldschicht präpariert und vor und nach dem Waschen vermessen (Abbildung 87).

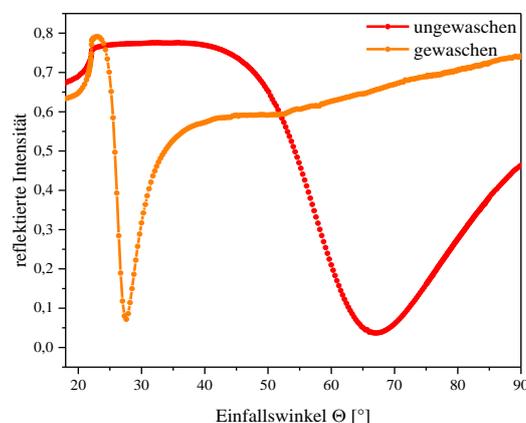


Abbildung 87: SPR-Messungen des vernetzten Terpolymers Ter8

Die Messung der nicht aufgereinigten Polymerschicht zeigte bereits eine sehr geringe Schichtdicke von 91 nm bei gleichen Herstellungsbedingungen wie unter Anwendung der modifizierten Polymere. Nach dem Aufreinigungsprozess in MeOH konnte zudem lediglich eine Schichtdicke von 9 nm bestimmt werden, was einer Schichtdickenabnahme um 90 % entspricht. Dieses lässt darauf schließen, dass das Polymer während der Verweilzeit in MeOH vom Substrat gelöst worden ist, da keine hinreichende Vernetzung stattgefunden hat. Dieses unterstreicht die These der geringen Anzahl an vernetzbaren Einheiten. Die Herstellung einer Polymer-Dünnschicht mit einem Terpolymer war nicht erfolgreich. Dieses unterstreicht die Annahme, dass länger-kettige Polymere verwendet werden müssen um Polymer-Dünnschichten herzustellen.

4.3.2.2. Quellmessungen von Polymer-Dünnschichten aus modifizierten *P(Vim-co-HVim)*

Die im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Polymere konnten im Gegensatz zu den Terpolymeren zu stabilen Polymer-Dünnschichten verarbeitet werden. Durch den hohen Brechungsindex konnten allerdings für eine Bestimmung der Schichtdicke aufgrund des sich zu höheren Winkel verschobenen Minimums, nur sehr dünne Schichten hergestellt werden. Durch die sehr geringe Schichtdicke in Kombination mit dem hohen Brechungsindex konnten keine Wellenleitermoden ausgebildet werden. Um dennoch Aussagen über Schichtdicke und anschließendem Quellverhalten zu treffen, muss der Kurvenverlauf genau betrachtet werden. Hierbei zeigt sich das in einem Bereich von $18 - 25^\circ$ ein charakteristischer Verlauf der Kurve zeigt. Dieser kann sehr genau mit der FRESNEL-Gleichung beschrieben werden (Abbildung 88).

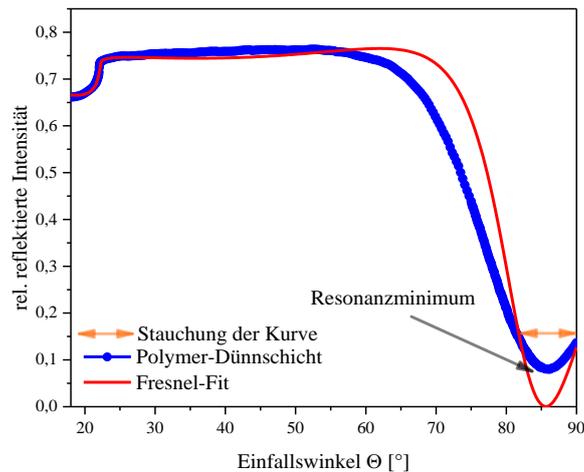


Abbildung 88: Kurvenverlauf zur Bestimmung der Schichtdicke einer Trockenschicht mit 7,16 mol% Chromophor

Dieses erlaubt die exakte Bestimmung der Schichtdicke trotz mangelnder Ausprägung der Wellenleitermoden. Zunächst wurde dafür das Resonanzminimum angeglichen und darauffolgend der Kurvenverlauf von $18 - 25^\circ$. Das Resonanzminimum des FRESNEL-Fit liegt dabei meistens nicht auf der selben Höhe wie das Minimum des gemessenen Polymers. Auch der Verlauf des FRESNEL-Fits im Bereich des Resonanzminimums kann meistens nicht genau wiedergegeben werden. Dieses liegt an der Inhomogenität der Polymerschicht.

Je inhomogener die Schichtdicke auf der Goldoberfläche vorliegt, desto gestauchter ist die Kurve der gemessenen Polymer-Dünnschicht und desto höher ist das Minimum in der Y-Achse. Da der Brechungsindex der Polymerschicht jedoch nur von der Position des Minimums beschrieben wird und nicht von der Stauchung der Kurve, sowie der genauen Anpassung der FRESNEL-Gleichung an die Messkurve im Bereich von $18 - 25^\circ$ wird diese Methode verwendet um Aussagen über die Schichtdicke der Polymer-Dünnschicht im getrockneten Zustand zu treffen.

Um Aussagen über das Quellverhalten der Schicht zu treffen, wird neben d_0 auch d , die Schichtdicke der gequollenen Schicht benötigt. Dazu wurde die Probenkammer mit bidest. Wasser geflutet. Hierbei wurde in einem Winkelbereich von $40 - 90^\circ$ gemessen. Im Fall der gequollenen Schichten wurde dabei der Kurvenverlauf in einem Winkelbereich von $40 - 50^\circ$ betrachtet. Wie auch bei den Trockenschichten wurde diese Methode verwendet, um die Polymerschichten auszuwerten.

Zunächst wurden Polymer-Dünnschichten mit unterschiedlichen Chromophor-Anteilen im Polymer hergestellt (Abbildung 89).

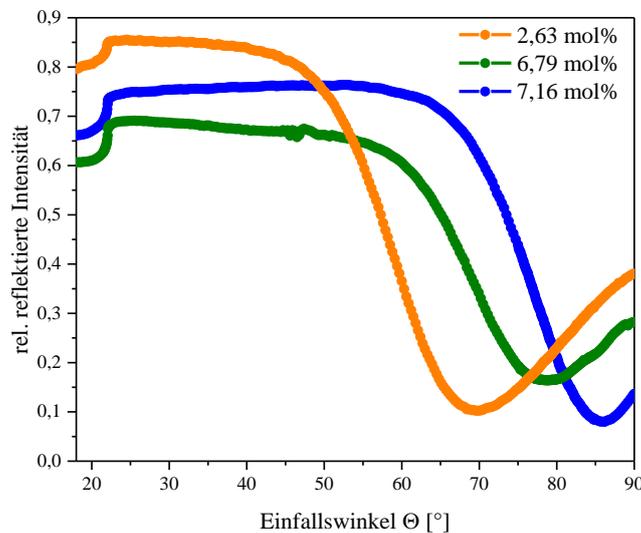


Abbildung 89: Polymer-Dünnschichten aus *P(Vim-co-HVim)* mit unterschiedlichen Chromophor-Anteilen

Die SPR-Kurven der Polymer-Dünnschichten zeigen aufgrund der Stauchung der Kurve und des erhöhten Resonanzminimums Anzeichen einer inhomogenen Schichtdicke. Bei einem Chromophorgehalt von 2,63 mol% ist diese Stauchung sehr ausgeprägt.

Dieses kann an dem geringen Chromophorgehalt im angewendeten Polymer liegen, welches zur Schichtpräparation verwendet worden sind. Durch den geringen Anteil an Chromophor im Polymer kann keine starke Vernetzung stattfinden. In folgender Tabelle sind die erhaltenen Schichtdicken zu den Polymer-Dünnschichten aufgeführt (Tabelle 32).

Tabelle 32: aufgeführte Schichtdicken und Brechungsindizes der Polymere *P(Vim-co-HVim)* mit variierendem Vernetzeranteil

Chromophor-Anteil [mol%]	Schichtdicke [nm]	Brechungsindex n
2,63	93	1,5411
6,79	153	1,5585
7,16	159	1,5593

Es konnten für das Polymer mit einem Chromophorgehalt von 2,63 mol% eine Schichtdicke von 93 nm ermittelt werden. Die Polymer-Dünnschichten für einen Chromophorgehalt von 6,79 mol% und 7,19 mol% sind nahezu identisch. Der geringe Unterschied ist aufgrund des ähnlichen Anteils an Chromophor erklärbar.

Alle Polymer-Dünnschichten wurden hinsichtlich ihrer Quellfähigkeit in einem Temperaturbereich von 15 – 55 °C untersucht mittels SPR-Spektroskopie untersucht. Zum Vergleich sind in folgender Tabelle die PTT der modifizierten Polymere in wässriger Lösung aufgeführt (Tabelle 33).

Tabelle 33: bestimmte PTT der angewendeten Polymere in Lösung mit unterschiedlichem Chromophor-Gehalt

Chromophor-Anteil [mol%]	PTT _K [°C] ^[a]	PTT _H [°C] ^[a]
2,63	24,2 ± 0,1	24,8 ± 0,1
6,79	34,6 ± 0,1	36,0 ± 0,1
7,16	32,1 ± 0,1	33,2 ± 0,1

^[a] bestimmt aus einer Lösung mit 4 Gew% Polymer, Phasenübergangstemperatur bei 50 % Transmission

Alle drei Polymer-Dünnschichten waren unter Einfluss von Wasser stabil. Jedoch konnte bei einem Chromophor-Anteil von 7,16 mol% kein Quellverhalten ermittelt werden (Abbildung 90).

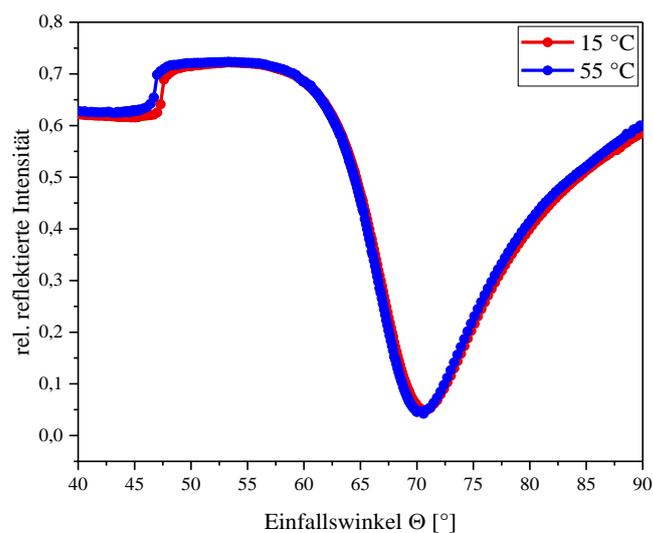


Abbildung 90: gemessene SPR-Kurve einer Polymer-Dünnschicht mit einem Anteil von 7,16 mol% Chromophor im Polymer in Abhängigkeit der Temperatur

Das nicht mehr vorhandene thermoresponsive Verhalten kann durch den Anteil an gebundenen Chromophor im Polymer erklärt werden. Hierbei besteht eine Abhängigkeit zwischen Quellgrad und Anteil des Vernetzers. Mit steigendem Anteil an Vernetzer sinkt der Quellgrad. Dieser Effekt wurde bereits in der Literatur an Polymer-Dünnschichten^[124] und Bulkgele^[114] gezeigt. Es wurde im nächsten Schritt ein Polymer eingesetzt, welches einen geringeren Anteil an Chromophor besaß. Hierbei wurde die Polymer-Dünnschicht mit einem Chromophor-Anteil von 6,79 mol% gequollen. Es konnte eine Zunahme der Schichtdicke mit steigender Temperatur gemessen werden. Somit bewies die Polymer-Dünnschicht thermoresponsives Verhalten und zeigt Charakteristika eines Hydrogels. Folgende Graphen konnten ermittelt werden (Abbildung 91).

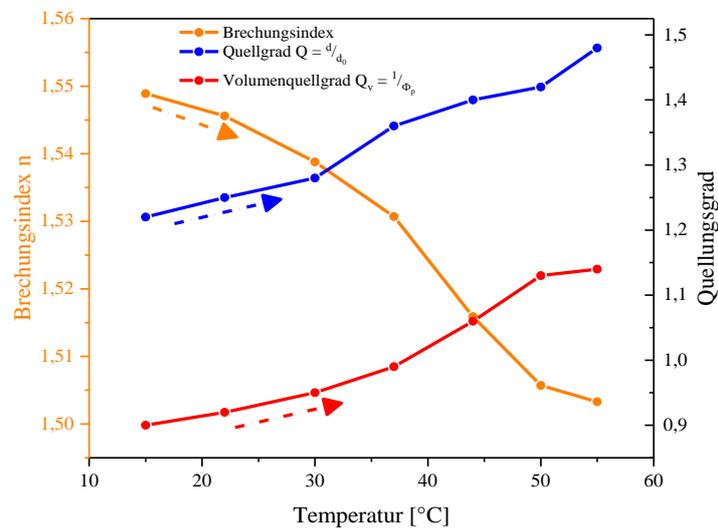


Abbildung 91: Auftragung der Quellgrade (Q und Q_v) und des Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur eines Polymers mit einem Anteil von 6,79 mol% Chromophor im Polymer

Durch die Berechnung der Quellungsgrade aus den einzeln für jede Temperatur aufgenommenen Kurven und die dafür simulierten Brechungsindices konnten drei verschiedene Kurven erstellt werden. Hierbei wird unterschieden zwischen dem Quellgrad Q (blau) und dem Volumenquellungsgrad Q_v (rot). Während sich der Quellgrad Q aus dem Verhältnis der Schichtdicke der Trockenschicht und der Schichtdicke der gequollenen Schicht zur angewendeten Temperatur berechnen ließ, wurde der Volumenquellgrad über die Polymerfraktion, welche aus dem Brechungsindex der SPR-Kurven zur angewendeten Temperatur bestimmt worden ist, berechnet. Diese stiegen mit steigender Temperatur an, was eine thermoresponsive Quellung beschreibt.

Während es bei steigender Temperatur zu einer Schichtdickenzunahme kam, verringerte sich der Brechungsindex. Hierbei kann das Verhalten binärer Flüssigkeiten als Erklärung dienen. Die trockene Polymerschicht zeigt einen sehr hohen Brechungsindex von 1,5585. Durch die Aufnahme von Wasser ($n = 1,33$) und damit die Zugabe von einer Substanz mit kleineren Brechungsindex sinkt der Brechungsindex des gesamten Systems. Dieses Verhalten wurde bereits von LANGHALS^[185] an einem MeOH/Wasser-Gemisch beschrieben. Da ein Hydrogel sowohl als Feststoff wie auch als Flüssigkeit betrachtet werden kann^[178], konnte diese These auch auf das in dieser Arbeit verwendete System und die gemessenen Brechungsindices übertragen werden. Desweiteren wurde die Abnahme des Brechungsindex eines Hydrogels bei der Quellung in Wasser von RICHTER *et al.* beschrieben.^[69] Dieser Effekt wurde unter anderem von SEITZ *et al.* verwendet, um einen Sensor, welcher auf Änderung des Brechungsindex reagiert, zu entwickeln.^[186]

Die erhaltenen Quellgrade beschreiben eine sehr flache Quellkurve, was auf eine sehr geringe Quellung hindeutet. Auch ein Phasenübergang ist nicht klar zu erkennen. Die Abweichung von Q zu Q_v kann durch die Inhomogenität der Schicht erklärt werden. Eine inhomogene Schichtdicke wird gebildet, wenn beim Rotationsspinnprozess eine nicht ideale Evaporation des Lösungsmittels erfolgt. Bei einer anisotropen Quellung, welche ein Gel mit einer Quellung nur in eine Raumrichtung beschreibt, ist das Verhältnis von Quellungsgrad und Volumenquellgrad eins (Gleichung 15).

$$\frac{Q}{Q_v} = 1$$

Gleichung 17

mit: Q = Quellgrad
 Q_v = Volumenquellgrad

Die hohe Abweichung von Q zu Q_v und das damit verbundene große Verhältnis zeigt eine isotrope Quellung, welche durch nur eine teilweise Adsorption an dem Goldsubstrat zeugt worden ist. Ein weiteres Indiz für die Inhomogenität und nur teilweise vernetzte und an dem Goldsubstrat absorbierte Schicht bietet die SPR-Kurve. Hierbei beschreibt die Stauchung des Kurvenverlaufs des Resonanzminimum die Inhomogenität. Je größer die Stauchung der Kurve, desto inhomogener ist die Schichtdicke. Der maximale Quellgrad Q und der Volumenquellgrad Q_v sind in folgender Tabelle aufgeführt (Tabelle 34).

Tabelle 34: maximale Quellwerte für eine Polymerschicht mit 6,79 mol% Vernetzer

Temperatur [°C]	Quellgrad Q	Volumenquellgrad Q_v
55	1,48	1,14

Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass der Anteil an Vernetzer maßgeblich das Quellverhalten der Polymerschicht beeinflusst. Ein hoher Anteil an Chromophor im Polymer kann zur Unterdrückung der Quellfähigkeit führen, weshalb im nächsten Experiment die Quellung der Polymer-Dünnschicht mit einem Chromophor von 2,63 mol% betrachtet worden ist (Abbildung 92). Das eingesetzte Polymer besitzt dabei eine sehr geringe PTT, da neben dem Anteil an Chromophor im Polymer auch die PTT des Polymers in Lösung einen Einfluss auf das thermoresponsive Verhalten der Hydrogelschicht haben kann.

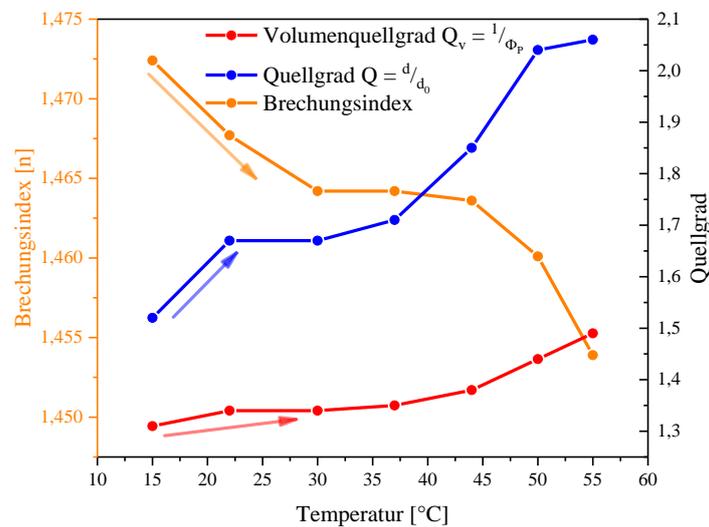


Abbildung 92: Quellung einer Polymer-Dünnschicht aus einem Polymer mit einem Anteil an 2,63 mol% Chromophor im Polymer

Durch die Verwendung eines Polymers mit geringerer PTT und geringeren Anteil an vernetzbaren Gruppen, konnte eine größerer Quellung erzielt werden. Q und Q_v weichen sehr stark voneinander ab. Dabei ist davon auszugehen, dass es sich aufgrund der inhomogenen Schicht auch hierbei um keine ideal anisotrope Quellung handelt. Der Brechungsindex nimmt erwartungsgemäß mit steigender Schichtdicke ab. Es konnte ein maximaler Quellgrad von 2,06 und ein maximaler Volumenquellgrad von 1,49 bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um keine ausgeprägte Quellung da P(NIPAAm-co-DMIAAm) als Polymer-Dünnschicht Quellgrade von bis zu 7 erreicht.^[157]

Bei Betrachtung des Quellgrades, welcher sich aus dem Verhältnis der Schichtdicke im gequollenen Zustand der Schicht zur Schichtdicke der Trockenschicht berechnet, kann in einem Temperaturbereich von 30 – 55 °C ein steiler Anstieg des Quellgrades beobachtet werden. Der Verlauf dieses Temperaturbereiches kann mittels einer Gleichung mit einem Polynom dritten Grades beschrieben werden.

Dadurch ist es möglich, eine theoretische PTT eines Geles zu berechnen. Der Phasenübergang von Polymeren in Lösung findet meistens in einem sehr kleinen Temperaturbereich statt. Der Umschlagpunkt kann dann einer definierten Temperatur zuzuordnet werden. Bei Dünnschichten findet man dieses Verhalten aufgrund ihrer Dimension auch vor. Die in dieser Arbeit hergestellten Polymer-Dünnschichten zeigen dieses Verhalten jedoch nicht. Hierbei ist nur ein Temperaturbereich der Quellung erkennbar. Es kann lediglich eine Kurve mit Steigung zu höheren Temperaturen festgestellt werden.

In der Theorie kann dieses Phänomenen durch die Verringerung der Geldimension umgangen werden, da der Quellprozess ein dimensionsabhängiger Prozess ist. Dieses konnte jedoch bei der Quellung von den in dieser Arbeit gebundenen Polymerschichten nicht erreicht werden. Dementsprechend wird eine theoretische PTT anhand des Kurvenverlaufs der Quellungskurve des Quellgrades Q berechnet. Hierbei wird die Wendestelle der Funktion bestimmt, welche durch die Quellgrade, die zwischen 30 – 55 °C gemessen worden sind, generiert worden ist. Die Messpunkte konnten mit einer Funktion eines Polynoms dritten Grades angefüttet werden. Dadurch ist es möglich die PTT als Wendestelle, der Punkt mit der maximalen Steigung dieser Funktion, zu definieren. Diese Form der PTT-Bestimmung wurde bereits in der Literatur von SEURING^[41] und LIU^[49] an Polymeren in Lösung angewendet. Hierbei ergibt sich eine theoretische PTT für die Gelschicht von $PTT_H = 42,5$ °C. Durch Vergleich der PTT_H des Polymer in Lösung wird deutlich, dass sich das thermosensitive Verhalten des Polymer in Lösung stark von dem Verhalten als vernetzte Polymerschicht unterscheidet (Tabelle 35).

Tabelle 35: Vergleich der PTT_H des Polymer in Lösung und im vernetzten Zustand.

	PTT_H [°C]
Polymer in Lösung	24,8 ^[a]
Polymer im vernetzten Zustand	42,5 ^[b]

^[a]bei 50 % Transmission durch Approximation bestimmt, ^[b]theoretische PTT_H unter Verwendung eines Modells für Polymere in Lösung

Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass die Vernetzung des P(Vim-co-HVim) zu einer signifikanten Änderung des thermoresponsiven Verhaltens führt. Eine Voraussage über das Quellverhalten der Polymer-Dünnschichten anhand des thermoresponsiven Verhaltens des Polymers in Lösung sind somit nicht mehr möglich.

Tendenziell ist die Quellung einer Polymer-Dünnschicht basierend auf P(Vim-co-HVim) möglich, jedoch muss sowohl die Herstellung der Dünnschichten optimiert werden, um homogenerer Schichten zu generieren. Desweiteren muss für die Anwendung der Dünnschichten ein Polymer verwendet werden, welches in Lösung eine sehr geringe PTT besitzt, damit eine Quellung im Bereich von 15 – 55 °C ermittelt werden kann. Polymere mit einer höheren PTT in Lösung können Quellverhalten besitzen, jedoch müssen hierfür deutlich höhere Temperaturen als der in dieser Arbeit angewendete Messbereich angewendet werden.

4.3.3. Quellverhalten thermoresponsiver Makrogele

Das thermoresponsive Verhalten Vim-basierter Polymere konnte in Lösung gezeigt werden. Da die oberflächengebundene Vernetzung zur Einschränkung des thermoresponsiven Verhaltens führte, wurde eine weitere Methode zur Generierung vernetzter Vim-basierender Polymere untersucht. Hierbei wurden die eingesetzten Monomere mit dem bifunktionellen Vernetzer MBAAm zu Bulkgele geliert und hinsichtlich ihres thermoresponsiven Verhaltens untersucht.

4.3.3.1. Quellzeitbestimmung

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass Bulkgele aus Vim, HVim und MBAAm bei Temperaturanstieg zwischen 20 – 70 °C in bidest. Wasser quellen. Die hergestellten Gelzylinder zeigten eine Zunahme des Durchmessers bei Temperaturen >50 °C. Da in Arbeiten von LIU *et al.* gezeigt werden konnte, dass Bulkgele in einem Zeitraum von 1 – 24 h equilibriert werden mussten, um den tatsächlichen Quellgrad für die gegebene Temperatur zu erreichen^[114], wurde in dieser Arbeit zunächst die Equilibrierungszeit des Gels untersucht. Hierfür wurde ein Gel mit einer Zusammensetzung von 80 mol% Vim und 20 mol% HVim mit einer Equilibrierungszeit von 15 min, 30 min und 60 min im Abkühlungsprozess analysiert (Abbildung 93).

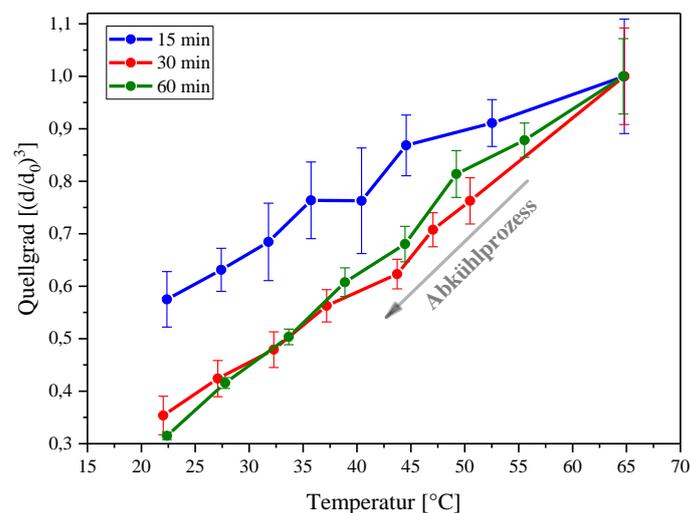


Abbildung 93: Entquellung des Gels in Abhängigkeit der Equilibrierungszeit

Abbildung 93 verdeutlicht die Abhängigkeit der Entquellung des Gels von der Equilibrierungszeit.

Betrachtet man den Verlauf der Entquellungskurven wird deutlich, dass die Kurve für eine Equilibrierungszeit von 15 min flacher verläuft als für 30 min und 60 min. Durch den deutlich steileren Kurvenverlauf bei 30 min und 60 min kann davon ausgegangen werden, dass der tatsächliche Quellgrad zur gegebenen Messtemperatur nach 15 min noch nicht erreicht ist. Ein weiteres Indiz dafür bildet die ermittelte Standardabweichung der einzelnen Messpunkte. Die Standardabweichung der Messpunkte ist bei der Messung mit 15 min Equilibrierungszeit sehr groß. Bei der Betrachtung der Messkurven für 30 min und 60 min Equilibrierungszeit ist die Standardabweichung deutlich kleiner. Da bei der Bestimmung der Quellgrade drei Hydrogele beobachtet worden sind, kann anhand der Grafik und der bestimmten Standardabweichungen gezeigt werden, dass die drei in einer Messung verwendeten Hydrogele unterschiedliche Quelleigenschaften besitzen. Bei 30 min und 60 min Equilibrierungszeit weisen die Hydrogele eine vergleichbare Quellung auf, weshalb die Standardabweichung deutlich geringer ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass zum Erreichen eines tatsächlichen Quellgrades zu einer bestimmten Temperatur eine Equilibrierungszeit des Hydrogels im Quellmedium von 30 min benötigt wird. Während bei einer Equilibrierungszeit von 15 min das Hydrogel eine Volumenabnahme von 42 % aufweist, treten bei Equilibrierungszeiten von 30 min und 60 min Volumenabnahmen im Bereich von 65 – 68 % auf.

In folgenden Experimenten wird eine Equilibrierungszeit von 30 min pro Messwert angewendet, da davon ausgegangen werden kann, dass das Gel dann equilibriert ist.

4.3.3.2. Einfluss des Monomerverhältnis auf die Thermoresponsivität

Im Folgenden wurde der Quellgrad in Abhängigkeit des Anteils von hydrophober zu hydrophiler Komponente mit steigender Temperatur untersucht (Abbildung 94).

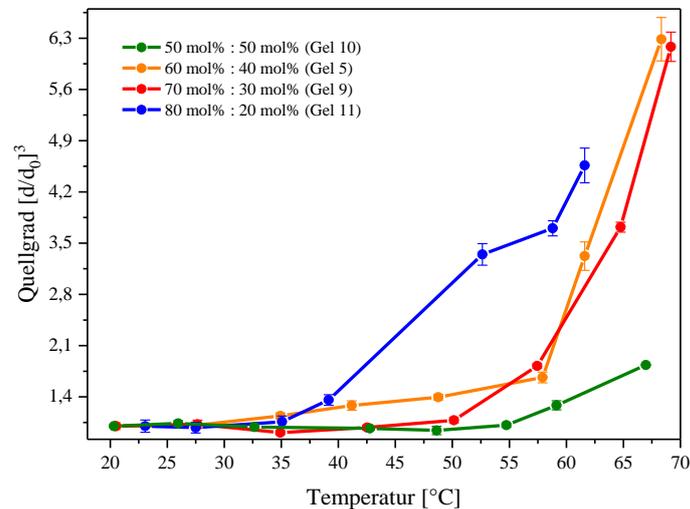


Abbildung 94: Quellung der Makrogele mit steigender Temperatur und verschiedenem Monomerverhältnissen Vim zu HVim

Es konnte eine vom Monomer-Verhältnis abhängige thermoresponsive Quellung gemessen werden. Hierbei zeigt das Gel 11 eine deutliche Quellung ab 40 °C. Bei (Gel 5) und (Gel 9) verläuft der Quellprozess nahezu gleich. Eine signifikante Quellung ist bei diesen beiden Proben ab einer Temperatur von 57 °C zu erkennen. Das Hydrogel Gel 10 zeigt bei Temperaturen über 60 °C eine deutlich geringere Quellung als Hydrogel Gel 5, Gel 9 und Gel 11. Wie auch bei den Copolymeren in Lösung führt ein erhöhter HVim Anteil zu einer höheren Temperatur des Phasenübergangs. Durch den Vergleich der erhaltenen Heizkurven mit den Heizkurven der Polymere in Lösung wird deutlich, dass bei den Bulkgele kein sigmoidaler Verlauf der Quellkurve, wie bei IPNs auf Basis von AAm und AAc von SASASE *et al.*^[187], vorliegt. Wie auch in dem System von LIU *et al.*^[114] verlaufen die Quellkurven für P(Vim-HVim-MBAAm) monoton.

Um das Quellverhalten der Bulkgele mit dem thermoresponsiven Verhalten der Polymere in Lösung zu vergleichen, wurden die Copolymere P(Vim-co-HVim) mit ähnlicher Zusammensetzung wie die Bulkgele verglichen (Abbildung 95).

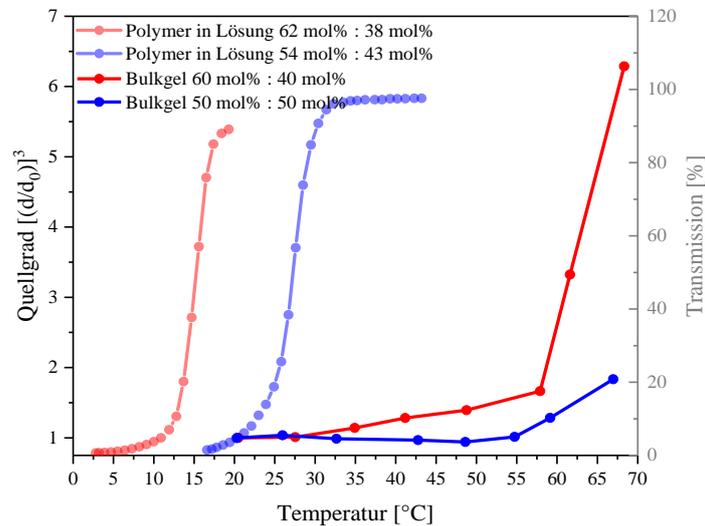


Abbildung 95: Auftragung der Transmissionskurven von Polymeren in Lösung und Quellkurven zweier Bulkgele mit vergleichbarer Zusammensetzung

Anhand von Abbildung 95 wird deutlich, dass die PTT_H der Polymere in Lösung nicht vergleichbar ist mit den Quelltemperaturen der Bulkgele.

Tabelle 36: PTT_H der Polymere in Lösung

Verhältnis der Monomere im Polymer [mol% : mol%]	PTT_H [°C]
62 : 38	15,3
54 : 43	32,4

Hierbei liegt die PTT_H des Polymers in Lösung signifikant tiefer als die des Bulkgeles. Wie in Tabelle 36 ersichtlich, können die Phasenübergänge für die Polymere im Bereich von 15 – 35 °C ermittelt werden. In diesem Temperaturbereich zeigen die Bulkgele keine Quellung. Eine Quellung der Bulkgele ist erst ab 50 °C graphisch sichtbar.

Eine Erklärung für dieses Verhalten ist die mangelnde Polymerkettendynamik im Hydrogel. Durch die kovalente Verknüpfung der Polymerketten ist die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt.

Zusätzlich wird die Beweglichkeit durch die intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen beeinflusst. Dadurch ist die Wasseraufnahme des Hydrogels erschwert. Erst bei sehr hohen Temperaturen besitzt das System soviel Energie, dass das Hydrogel Wasser aufnehmen kann, da die Beweglichkeit der Polymerketten zunimmt und die Wasserstoffbrücken-Bindungen zusätzlich gebrochen werden.

Neben dem Quellungsprozess wurde zusätzlich die Entquellung durch Temperatursenkung untersucht. Hierbei wird deutlich, dass der Entquellungsprozess wesentlich unkontrollierter als die Quellung verläuft. Durch sehr hohe Standardabweichungen ist die mangelnde Kontrolle des Entquellungsprozess sichtbar. Dennoch tritt bei allen Gelen ein deutlicher Kollaps des Geles bei der Senkung der Temperatur ein (Abbildung 96).

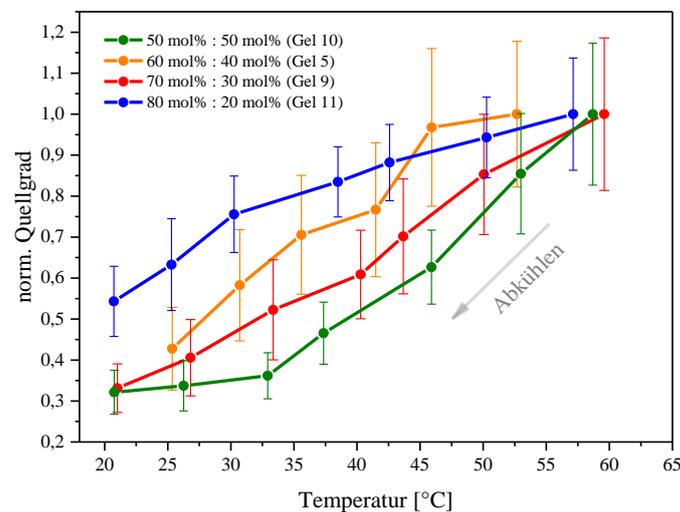
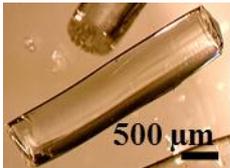
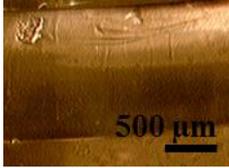
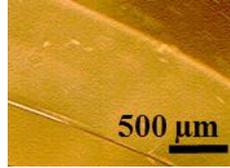
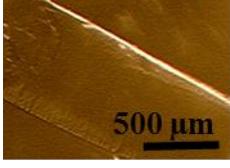


Abbildung 96: Abkühlprozess der Gele in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses von Vim zu HVim

Hierbei kann ein Trend verfolgt werden. Beim Hydrogel Gel 11 mit einem Verhältnis von 80 mol% : 20 mol% ist die Entquellung weniger stark ausgeprägt als bei Gel 10, Gel 5 und Gel 9. Dieses kann durch den hohen Anteil an Vim im Gel erklärt werden. Die einerseits sehr stark ausgeprägte Quellung bei niedrigen Temperaturen und die abgeschwächte Entquellung ist auf die Hydrophilie des Vim zurückzuführen. Gele auf Basis von Vim sind literaturbekannt und zeigen in diversen polaren Lösungsmitteln wie Wasser, MeOH und EtOH gute Quelleigenschaften.^[160] Durch den zusätzlich sehr geringen Anteil an HVim können nur wenige Wasserstoffbrückenbindungen mit sinkender Temperatur ausgebildet werden, weshalb Quellung stärker ausgeprägt ist als die Entquellung. Ein interessanter Aspekt in dieser Testreihe bildet das Gel 10.

Hierbei wird ein stark ausgeprägter Kollaps des Geles sichtbar, obwohl die Quellung im Vergleich zu Gel 5, Gel 9 und Gel 11 deutlich geringer ist. Bei einer Temperatursenkung reagiert dieses sehr stark mit einer signifikanten Größenreduktion. Der Prozess zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen überwiegt den Prozess der Quellung. Neben der Quellung mit steigender Temperatur zeigen die Gele auch optisch eine Änderung mit Variation der Temperatur (Tabelle 37).

Tabelle 37: Gele mit verschiedenen Monomerverhältnissen und verschiedenen Stadien der Quellung

Proben:	Gel 10	Gel 5	Gel 9	Gel 11
	Monomer-Verhältnis [mol%]			
Vim:	50	60	70	80
HVim:	50	40	30	20
	A-1	A-2	A-3	A-4
trocken				
	B-1	B-2	B-3	B-4
Zugabe von bidest. Wasser				
	C-1	C-2	C-3	C-4
Quellung > 60 °C				
	D-1	D-2	D-3	D-4
Entquellung ~ 20 °C				

Die Gele wurden in vier Stadien ihrer Quellung betrachtet. Bei der Herstellung (trocken) waren die Gele optisch klar und konnten optisch nicht von einander unterschieden werden. Durch die Zugabe von Quellmedium (Zugabe von bidest. Wasser) zeigte das Gel mit einem Verhältnis von 50 mol% : 50 mol% (Vim : HVim) (Gel 10) eine Trübung (B-1), welche mit steigender Temperatur (>60 °C) nicht mehr sichtbar war (C-1).

Im Entquellungsprozess hingegen wurde die Trübung wieder sichtbar (D-1). Das gleiche Phänomen konnte mit einem Verhältnis von 60 mol% : 40 mol% (Vim : HVim) beobachtet werden (Gel 5), wobei durch Zugabe von Wasser (B-2) keine Trübung auftrat, jedoch im entquollenem Zustand des Geles sichtbar wurde (D-2). Wird die Hydrophilie des Geles weiter gesteigert, kann keine Trübung in allen Stadien der Quellung mehr beobachtet werden.

Wie bei der Synthese von Hydrogelen mit hohem Vernetzergehalt (Abbildung 78, Kapitel 4.2.6, Seite 116), kann der opake Zustand der Gele auch durch Inhomogenitäten erklärt werden. Das Gel ist aufgrund der Reaktivitätsunterschiede der Monomere ein Zusammenschluss aus Mikrogelen mit Teilen mit höherer Vernetzer-Konzentration und Teilen mit geringerer Vernetzer-Konzentration. Hierbei streuen die Areale mit einer erhöhten Vernetzer-Konzentration mehr Licht und erscheinen trüb. Ein zweiter Effekt ist die Hydrophobie des Geles, welche dazu führt, dass im Gel aufgrund des hydrophoben HVim eine partielle Phasenseparation stattfindet. Diese ist optisch durch die Trübung sichtbar. Überwiegt das hydrophile Vim bleibt das Gel auch nach dem Entquellungsprozess klar.

4.3.3.3. Einfluss des Initiators auf die Quellung

Um den Einfluss des Initiators zu untersuchen, wurde ein Gel mit einem Monomer-Verhältnis von 60 mol% : 40 mol% (Vim : HVim) (Gel 5) hergestellt und dessen Quellverhalten untersucht. In der Literatur sind bereits Einflüsse der Ionen- bzw. Salzkonzentration bekannt.^[54,188] Hierbei konnte festgestellt werden, dass der Einfluss von Ionen zur Senkung der PTT bis zum Verlust der Thermoresponsivität führen kann. Durch Zugabe von Ionen zu einem thermoresponsiven System, welches auf Wasserstoff-Brückenbindungen basiert, können Anionen mit den Stickstoffen der Imidazol-Einheiten wechselwirken und somit die Stellen im Molekül besetzen, welche für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Dieses führt zu einer weniger ausgeprägten Thermoresponsivität und kann diese bei zu hohen Konzentrationen an Anionen auch unterbinden. Der bis hierhin verwendete Initiator LAP ist wegen seiner guten Wasserlöslichkeit bekannt. Diese zeugt von der ionischen Struktur des Initiators.

Es wurde nun ein Initiator verwendet der bereits in der Hydrogelsynthese im Wasser angewendet worden ist und gute Vernetzungseigenschaften zeigte.^[165] 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenon (Igarcure2959) besitzt eine nichtionische Struktur und kann in der Synthese von Vim/HVim-Hydrogelen eingesetzt werden (Abbildung 97).

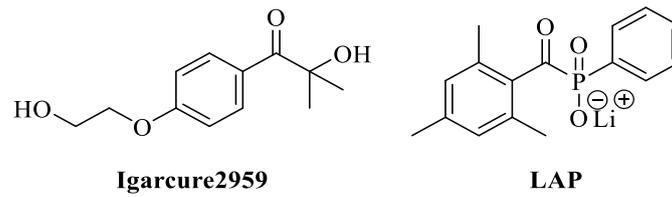


Abbildung 97: Strukturen beider verwendeten Photo-Initiatoren Igarcure2959 und LAP

Für diese Testreihe wurde zwei Gele mit einer Zusammensetzung von 60 mol% : 40 mol% (Vim : HVim) hergestellt. Als Reaktionsparameter wurden die optimierten Parameter aus Kapitel 4.2.6 verwendet. Die Gele wurden in Abhängigkeit der Temperatur hinsichtlich ihrer Quellung untersucht (Abbildung 98). Es wurde davon ausgegangen, dass aufgrund der nichtionischen Struktur des Initiators Igarcure 2959 eine geringere Quellung bei einem Gel mit gleicher eingesetzter Menge an Initiator gemessen werden kann, da zugeführte Ionen die Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen behindern können.

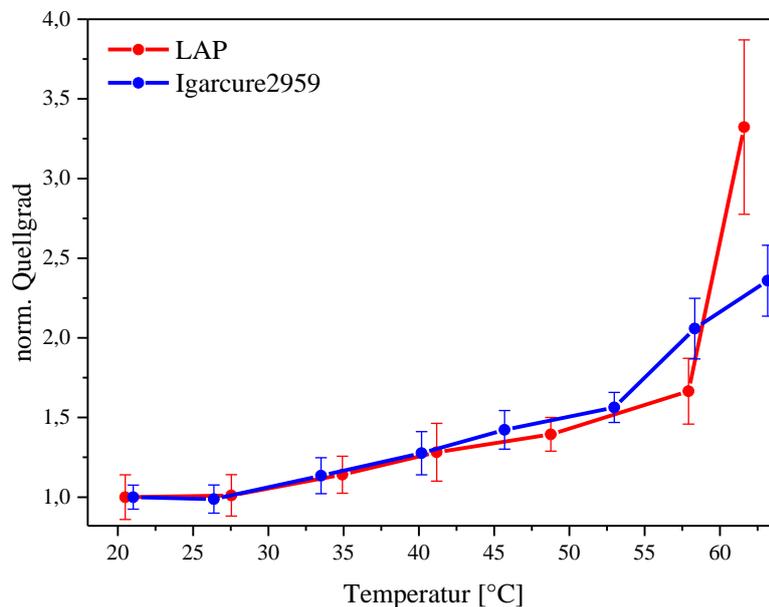


Abbildung 98: Quellgradkurve eines Gels mit dem Verhältnis 60 mol% : 40 mol% (Vim : HVim) in Abhängigkeit des Initiators

Anders als von SEURING *et al.*^[188] publiziert, verhält sich das Gel, welches mit Igarcure2595 hergestellt worden ist, simultan zum Gel, welches mit LAP hergestellt worden ist. Bei Trübungsmessungen von PNAGA mit unterschiedlichen Anteilen an Acrylsäure in Wasser konnte gezeigt werden, dass bereits 0,2 mol% an ionischer Acrylsäure ausreichen, um das UCST-Verhalten zu unterbinden.^[188] Im Bereich der Fehlergrenzen zeigen beide Quellkurven in diesem Experiment einen synchronen Verlauf, trotz der durch den Initiator zugegebenen 0,8 mol% Ionen (Phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat-Anion). Bei Temperaturen über 60 °C zeigte die Verwendung von LAP als Initiators eine stärkere Quellung des Gels als die Verwendung von Igarcure2959. Unter Betrachtung der Standardabweichung, weicht der Quellgrad jedoch nicht signifikant von der Quellung des Gels mit Igarcure2959 ab. Somit kann von ausgegangen werden, dass die Verwendung eines ionischen Initiators, die Quellung des Hydrogels nicht beeinflusst.

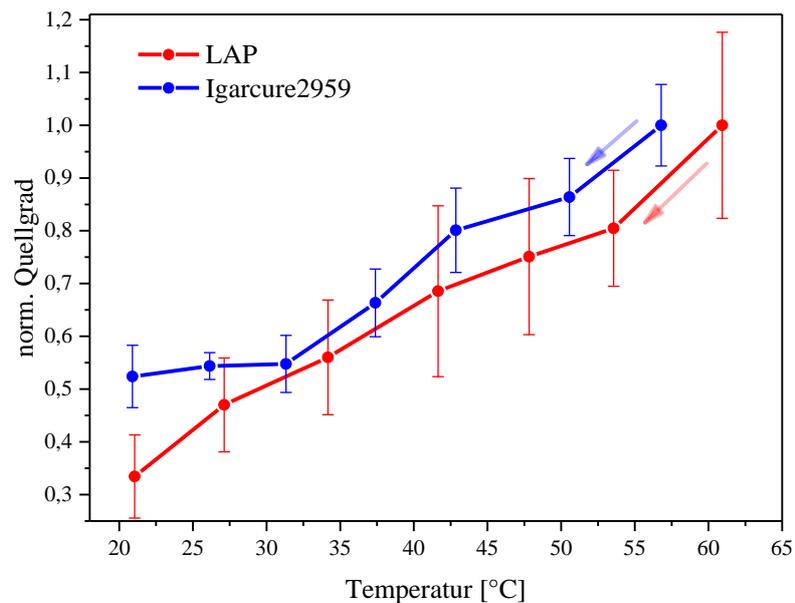


Abbildung 99: Abkühlprozess eines Geles mit dem Verhältnis 60 mol% : 40 mol% (Vim : HVim) in Abhängigkeit des verwendeten Initiators

Der Abkühlprozess zeigt im Rahmen der Fehlergrenzen den selben Trend wie die Quellung. Hierbei ist kein signifikanter Unterschied im Entquellprozess zu erkennen (Abbildung 99). In weiteren Testreihen wurde weiterhin LAP als Initiator zur Generierung von Gelen verwendet.

4.3.3.4. Langzeitstabilitätsuntersuchung an Hydrogelen

Die Reproduzierbarkeit der Quellung wurde in Form eines Langzeitversuches über mehrere Quellzyklen überprüft (Abbildung 100). Ein Quellzyklus beschreibt hierbei die Quellung eines Geles welche über eine Entquellung wieder in den gequollenen Zustand überführt wird. Bei einer idealen Reproduzierung erreicht das Gel nach einer Entquellung bei Temperaturerhöhung den ursprünglichen Quellgrad.

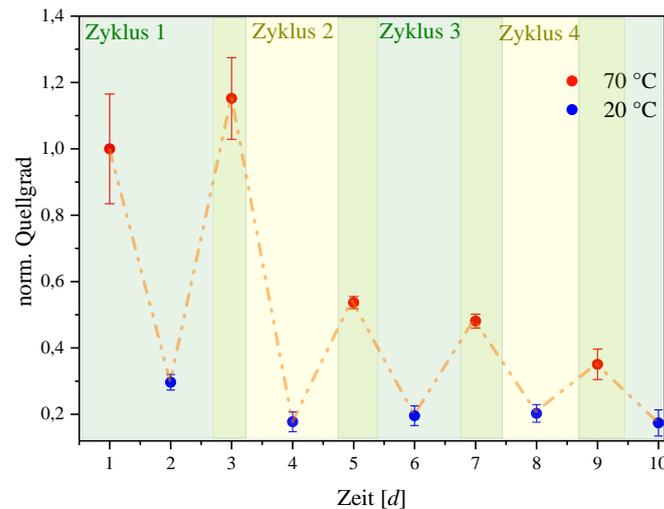


Abbildung 100: Quellzyklen eines Hydrogels mit einer Zusammensetzung 60 mol% : 40 mol% (Vim : HVim) unter Verwendung des Initiators LAP

Die Auftragung des Quellgrades gegen die Verweilzeit des Geles im Quellmedium in Abhängigkeit der Temperatur zeigt einen stufenähnlichen Verlauf der Quellung. Hierbei wird deutlich, dass bei der dritten Quellung eine deutliche Abnahme des Quellgrades erfolgte. Das Hydrogel kann nicht mehr sein ursprüngliches Volumen durch Erhöhung der Temperatur erreichen. Im ersten Quellzyklus (Zyklus 1) konnte nach der ersten Entquellung der ursprüngliche Quellgrad erreicht werden. Die Quellkapazität nimmt mit jedem weiteren Quellzyklus ab (Zyklus 2, 3 und 4) ab. Im entquollenen Zustand konnte in allen Zyklen der gleiche Entquellungsgrad erreicht werden und der gequollene Zustand nähert sich dem entquollenen Zustand mit jedem Zyklus weiter an. Diese Messreihe verdeutlicht die mangelnde Langzeitstabilität der makroskopischen Hydrogele auf Basis von Vim und HVim. Literaturbekannte thermoresponsive (LCST- und UCST-Systeme) zeigen stets eine Langzeitstabilität. Der Grund für die mangelnde Langzeitstabilität des in dieser Arbeit verwendeten Systems aus Vim und HVim konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

4.3.4. Strukturierung thermoresponsiver Polymere

Die Herstellung hochdefinierter Strukturen in der Hydrogelsynthese hat vor allem in den letzten Jahren im Bereich der Sensorik und Gewebeanaloga an Bedeutung gewonnen.^[189] Es wurde in einer Kooperation mit dem B CUBE Dresden, eine Methode entwickelt, thermoresponsive Hydrogele in Form von Gitterstrukturen herzustellen. Als Methode wurde der 2-Photonen-Prozess angewendet. Wie in Kapitel 2.3.4 bereits erwähnt, konnten mit dem 2-Photonen-Prozess PEG-Sternpolymere mit vernetzbaren Maleimid-Endgruppen bereits über [2+2]-Cycloaddition verarbeitet werden. Hierbei war die Herstellung diverser Hydrogelstrukturen möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde P(DMAAm-*co*-DMIAAm) und P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) für den 2-Photonen-Prozess verwendet. Über [2+2]-Cycloaddition werden diese vernetzt und bilden definierte Hydrogelstrukturen (Abbildung 101).

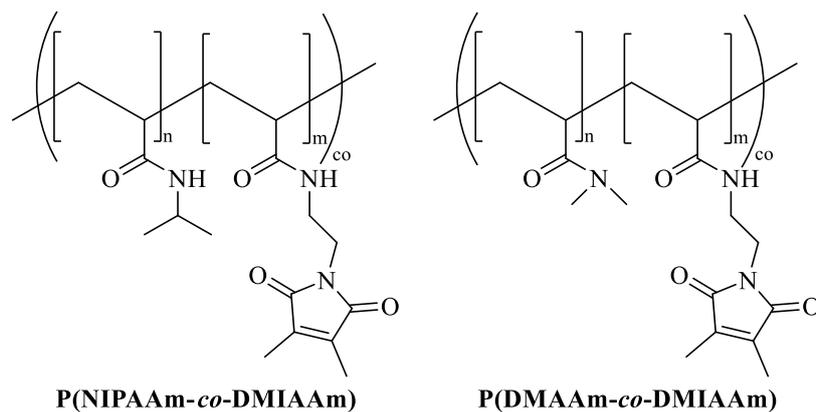


Abbildung 101: Strukturen der eingesetzten Polymere für den 2-Photonen-Prozess, links P(NIPAAm-*co*-DMIAAm), rechts P(DMAAm-*co*-DMIAAm)

Eine Herausforderung bildete hierbei das thermoresponsive Verhalten von P(NIPAAm-*co*-DMIAAm). In der 2-Photonen-Polymerisation werden oftmals lineare und verzweigtes Poly(ethylenglycol) (PEG) verwendet.^[141,190,191,191] Hierbei konnten bereits zweidimensionale und dreidimensionale hochdefinierte Strukturen hergestellt werden.^[117,142,190,191]

Zur Entwicklung eines Strukturierungsprozesses von thermoresponsiven Polymeren wurde P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) verwendet, welches durch den von KUCKLING *et al.*^[124] bekannten und optimierten Vernetzer DMIAAm über die [2+2]-Cycloaddition vernetzt werden kann.

Diese Reaktion kann durch die Zugabe von Photosensibilisatoren mittels UV-Bestrahlung durchgeführt werden (Kapitel 4.3.2.2). In der 2-Photonen-Polymerisation wird durch die Verwendung eines ultrakurz gepulsten Lasers (*Femtosecond Laser*) die [2+2]-Cycloaddition im energieärmeren Wellenlängenbereich möglich. Ein Photosensibilisator wie Thioxanthon ist dabei nicht mehr nötig.

Zur Entwicklung eines 2-Photonen-Polymerisation-Prozesses wurden zwei durch [2+2]-Cycloaddition vernetzbare Polymere angewendet (Tabelle 38).

Tabelle 38: Daten für die in dem 2-Photonen-Prozess angewendeten Polymere

Polymer	M_n [g/mol] ^[a]	D ^[a]	Vernetzeranteil [%] ^[b]
P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm)	44.500	2,15	3
P(DMAAm- <i>co</i> -DMIAAm)	10.700	2,07	4,5

^[a]bestimmt durch GPC (Eluent: THF, PMMA-Standard), ^[b]bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie

In ersten Versuchen konnte eine erste Strukturierung von P(DMAAm-*co*-DMIAAm) gezeigt werden (Abbildung 102).

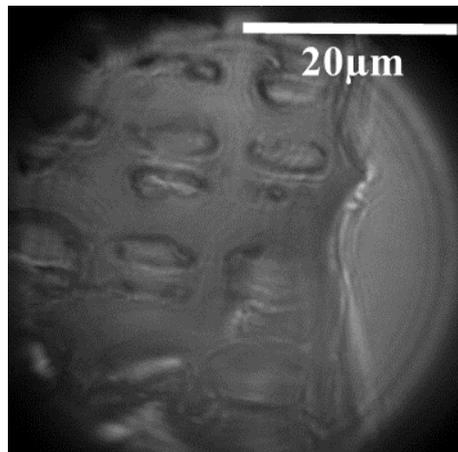


Abbildung 102: geschriebenes P(DMAAm-*co*-DMIAAm) mit erkennbarer Gitterstruktur

Hierbei zeigte sich, dass eine Vernetzung von P(DMAAm-*co*-DMIAAm) induziert werden konnte. Es ist eine Gitterstruktur erkennbar, welche aber nur wenig ausgeprägt ist. Im Fokus des Lasers konnte eine Reaktion stattfinden.

Wichtige Parameter in einem 2-Photonen-Prozess bilden neben der verwendeten Wellenlänge des Laserlichtes, die Laserleistung und die Schreibgeschwindigkeit, die die zurückgelegte Strecke des Lasers pro Sekunde beschreibt und somit auch eine Beschreibung der Verweilzeit des Lasers auf einen bestimmten Punkt auf der Probe darstellt.

Durch die Variation der Wellenlänge des Laserlichtes, die Laserleistung und Schreibgeschwindigkeit des Lasers wird der Strukturierungsprozess für P(NIPAAm-co-DMIAAm) und P(DMAAm-co-DMIAAm) optimiert.

Zunächst wurde der Strukturierungsprozess von P(DMAAm-co-DMIAAm) optimiert. Es wurden zwei Polymerlösungen mit 5 Gew% und 10 Gew% verwendet, um eine geeignete Konzentration für den Prozess zu finden.

Hierbei zeigte sich, dass keine stabilen und reproduzierbaren Strukturen mit einer Konzentration von 5 Gew% erhalten werden konnten. Die Verwendung einer 10-Gew%igen Polymerlösung zeigte reproduzierbare stabile Strukturen (Abbildung 103).

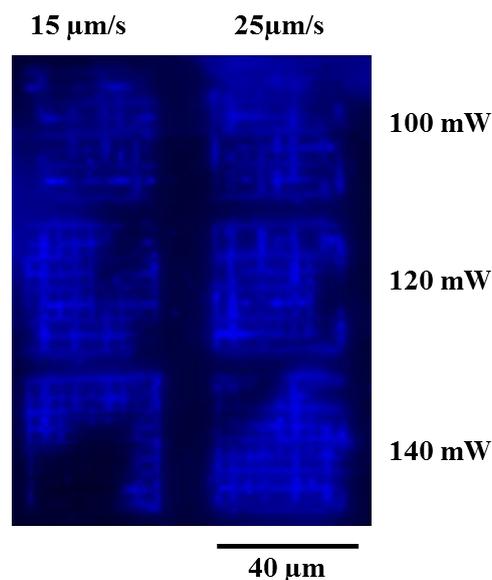


Abbildung 103: durch 2-Photonen-Prozess hergestellte Gitterstrukturen von P(DMAAm-co-DMIAAm) in Wasser in Abhängigkeit der Schreibgeschwindigkeit und Laserintensität bei $\lambda = 760 \text{ nm}$

Die durch die Optimierung der 2-Photonen-Prozess von PEG-Sternpolymeren erhaltenen Parameter wurden angewendet. Hierbei konnten erkennbare Strukturen im Mikrometerbereich beobachtet werden. Durch die Verwendung einer Laserleistung von 140 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 15 – 25 $\mu\text{m/s}$ konnte das Polymer aus einer wässrigen Lösung vernetzt werden.

4.3.4.1. Strukturierung in wässrigen Medien

Da in Studien der Arbeitsgruppe Schier gezeigt werden konnte, dass Fluoreszenzmarker einen Einfluss auf die Parameter des 2-Photonen-Prozesses haben, wurden Fluoreszenzmarker in dieser Arbeit für die Optimierung eingesetzt. Zunächst wurde der Fluoreszenzmarker ATTO488 verwendet. Hierbei unterschieden sich die Strukturen nicht von denen aus Wasser ohne Fluoreszenzmarker geschriebenen Strukturen. Durch die Verwendung von ATTO532 mussten die Parameter für die Herstellung von stabilen Gitterstrukturen optimiert werden (Abbildung 104). ATTO532 kann hierbei als photochemischer Katalysator wirken und Energie auf den Vernetzungsprozess der Polymere übertragen. Somit ist es möglich, bei geringerer Energie (geringerer Wellenlänge oder geringerer Laserintensität) Strukturen mit der gleichen Stabilität herzustellen wie in Prozessen mit höherem Energieeinsatz ohne Verwendung von ATTO532.

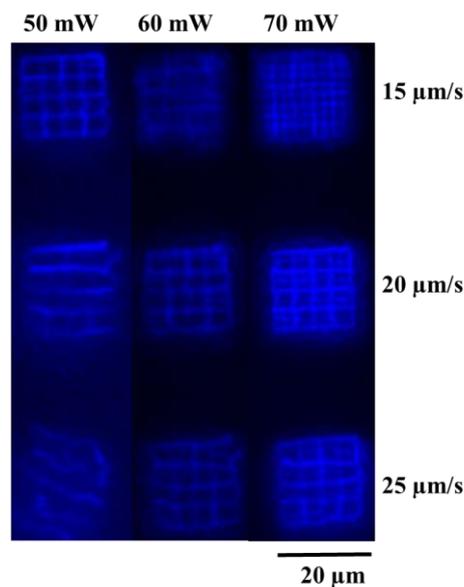


Abbildung 104: durch 2-Photonen-Prozess hergestellte Gitterstrukturen von P(DMAAm-co-DMIAAm) in Wasser mit Fluoreszenzmarker ATTO532 in Abhängigkeit der Schreibgeschwindigkeit und Laserintensität bei $\lambda = 760 \text{ nm}$

Die Optimierung zur Strukturierung von P(DMAAm-co-DMIAAm) bei einer Wellenlänge von 760 nm unter Verwendung von ATTO532 zeigte, dass weniger Laserintensität benötigt wurde als in einem Prozess ohne Fluoreszenzmarker. Wobei unter den verwendeten Fluoreszenzmarkern nur ATTO532 einen signifikanten Einfluss zeigte. In folgender Tabelle (Tabelle 39) sind die optimalen Bedingungen für den Prozess zur Strukturierung von P(DMAAm-co-DMIAAm) aufgeführt.

Tabelle 39: optimierte Parameter zur Strukturierung von P(DMAAm-co-DMIAAm) in wässriger Lösung

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Laserleistung P [mW]	Schreibgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
Wasser	760	140	25
Wasser + ATTO532	760	70	15

Die optimierten Parameter der P(DMAAm-co-DMIAAm)-Proben wurden auf P(NIPAAm-co-DMIAAm) übertragen. Es wurden Proben mit und ohne den Fluoreszenzmarker ATTO532 hergestellt und in einem 2-Photonen-Prozess angewendet. Desweiteren erfolgte eine Variation der veränderbaren Parameter, um die Einflüsse der Wellenlänge, der Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit zu untersuchen (Tabelle 40).

Tabelle 40: Parameter zur Strukturierung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) in wässrigen Medien

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Laserleistung P [mW]	Schreibgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
Wasser	760	50 – 150	15 – 25
Wasser	800	50 – 150	15 – 25
Wasser + ATTO532	800	80	25 – 29
Wasser + ATTO532	800	100	25 – 29

Die für P(DMAAm-co-DMIAAm) optimierten Parameter führten bei P(NIPAAm-co-DMIAAm) zu keiner Strukturbildung. Durch die Wärmeentwicklung des Laserstrahls in der Probe, separierte sich das Polymer aufgrund des LCST-Verhaltens vom Lösungsmittel. Höhere Wellenlängen sollten die Energiedeposition auf die Polymerlösung minimieren und so die Phasenseparation unterbinden, jedoch konnte ohne die Verwendung eines Fluoreszenzmarkers bei einer Wellenlänge von 800 nm keine Strukturen erhalten werden. Mit Zugabe des Fluoreszenzmarkers ATTO532 war es möglich, eine Reaktionen bei 100 mW und variierender Schreibgeschwindigkeit zu beobachten (Abbildung 105).

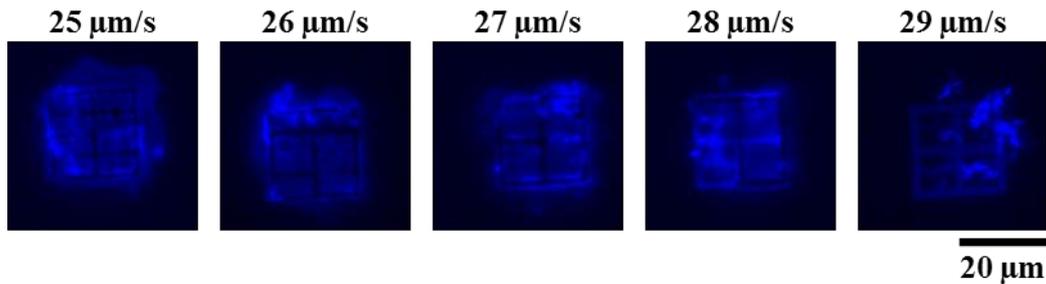


Abbildung 105: durch 2-Photonen-Prozess hergestellte Gitterstrukturen von P(NIPAAm-co-DMIAAm) bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ und $v = 100 \text{ mW}$ in Abhängigkeit der Schreibgeschwindigkeit

Die Strukturen waren jedoch wenig ausgeprägt, somit sind nur teilweise Gitterstrukturen erkennbar. Desweiteren zeigen die Aufnahmen reagiertes Material außerhalb der Fläche für die Strukturierung. Aufgrund der Lasereinstrahlung in die Probe wird diese stark erhitzt. Hierbei entstehen Temperaturen in der Lösung, die über der LCST von P(NIPAAm-co-DMIAAm) liegen. Dieses führt zur Phasenseparierung des Polymers aus der Lösung, sodass ein Strukturierungsprozess nicht mehr möglich ist. Eine Energieminimierung durch Herabsetzen der Laserleistung auf 80 mW führte ebenfalls zu keiner Bildung von Gitterstrukturen. Durch das Anbringen einer externen Kühlung der Probe, welche Strukturierungsprozesse bei 17 °C erlaubte, konnte die Hitzeentwicklung durch den Laserfokus nicht abgeschwächt werden. Auch hierbei separierte sich das Polymer im Fokus des Lasers.

4.3.4.2. Strukturierung in organischen Lösungsmitteln

Im Weiteren sollte ein Lösungsmittel gefunden werden, in welchem P(NIPAAm-co-DMIAAm) keine Phasenseparation mit steigender Temperatur zeigt. Aufgrund der erhöhten Temperatur im Probenraum wurde zudem ein Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt benötigt, um eine Evaporierung des Lösungsmittels während der Lasereinwirkung zu vermeiden. Es wurde DMSO verwendet, welches einen hohen Siedepunkt hat und zudem eine ähnliche Polarität wie Wasser besitzt, jedoch bei P(NIPAAm-co-DMIAAm) kein LCST-Verhalten auslöst. Bei einer Wellenlänge von 760 nm mit einer Laserintensität von 100 – 150 mW und einer Schreibgeschwindigkeit 5 – 15 $\mu\text{m/s}$ konnten keine stabilen Gitterstrukturen erhalten werden.

In der Literatur sind bereits Strukturierungsprozesse in EtOH bekannt.^[192] Aufgrund der Evaporation des Lösungsmittels durch die entstehende Hitze im Laserfokus wurde hierbei eine externe Kühlung benötigt.

Die Strukturierung wurde zunächst an P(DMAAm-*co*-DMIAAm) durchgeführt. Hierzu wurde eine Polymer-Lösung mit einer Konzentration von 10 Gew% verwendet (Abbildung 106).

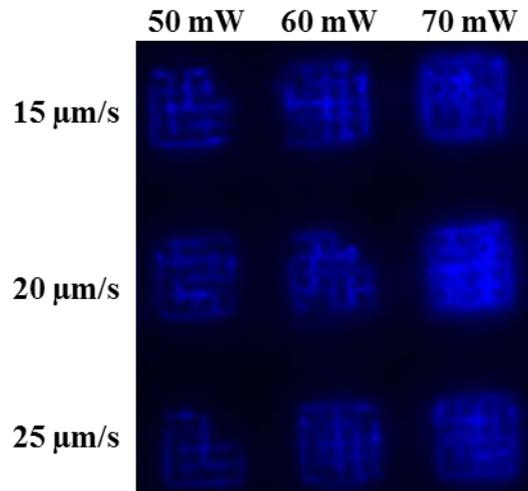


Abbildung 106: Strukturierung von P(DMAAm-*co*-DMIAAm) in EtOH mittels 2-Photonen-Prozess bei einer Wellenlänge von $\lambda = 760 \text{ nm}$ in Abhängigkeit der Schreibgeschwindigkeit und der Laserintensität

Die Strukturierung von P(DMAAm-*co*-DMIAAm) in EtOH zeigte unter der Verwendung einer Laserintensität von 50 – 70 mW bei Schreibgeschwindigkeiten von $15 \mu\text{m/s}$ – $25 \mu\text{m/s}$ deutliche Ansätze zur Gitterbildung. Durch die Erhöhung der Laserintensität wurden diese stärker ausgeprägt. Hierbei zeigt die Strukturierung bei 70 mW zwar eine deutliche Ausprägung in der Gitterstruktur, diese ist jedoch nicht so klar definiert wie die Gitterstrukturen, welche aus Wasser mit Einsatz eines Fluoreszenzmarkers generiert worden sind. Die Tendenz zur Strukturbildung nahm mit steigender Schreibgeschwindigkeit ab. Unter Minimalanforderungen von 50 mW und $25 \mu\text{m/s}$ wurden wenig ausgeprägte Strukturen erhalten, die Ansätze einer Gitterbildung zeigten, jedoch kaum sichtbar waren, was auf einen eingeschränkten Vernetzungsprozess hindeutet. Im weiteren Versuchen wurden die Lösungen in EtOH wie auch die Parameter zur Strukturierung variiert um Einflüsse des Fluoreszenzmarkers ATTO488 und der Lasereinstellungen zu untersuchen (Tabelle 41).

Tabelle 41: Variation der Strukturierungsparameter von P(DMAAm-co-DMIAAm) EtOH unter Verwendung von ATTO488

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Laserleistung P [mW]	Schreibgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
EtOH + ATTO488	760	60 – 80	15 – 25
EtOH + ATTO488	800	130 – 150	15 – 25

Es konnte festgestellt werden, dass der Fluoreszenzmarker ATTO488 auch in EtOH keinen signifikanten Einfluss bei einer Wellenlänge von 760 nm hat. Um die Energiedeposition auf das System zu minimieren wurden die Prozesse bei einer Wellenlänge von 800 nm durchgeführt. Sowohl mit als auch ohne Verwendung des Fluoreszenzmarkers ATTO488 konnten Strukturen bei einer Schreibgeschwindigkeit von 15 – 25 $\mu\text{m/s}$ nur bei hohen Laserintensitäten von 130 – 150 mW generiert werden. Aufgrund der Möglichkeit der Strukturierung in Wasser mit ATTO532 und der Strukturierung in EtOH wurde von einer weiteren Optimierung des P(DMAAm-co-DMIAAm) in EtOH abgesehen. Für P(NIPAAm-co-DMIAAm) ist es jedoch unerlässlich einen Prozess in EtOH zu entwickeln und zu optimieren.

Die Anwendung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) als 10 Gew%ige Lösung zeigte hierbei keine stabilen und reproduzierbaren Strukturen in EtOH. Durch die Verwendung einer 20 Gew%igen Lösung war es möglich, erste Strukturen zu generieren. Unter dem Aspekt der Energieminimierung im System wurde zunächst eine Wellenlänge von 800 nm verwendet. Da sich bei P(DMAAm-co-DMIAAm) bereits gezeigt hat, dass die Verwendung von EtOH zu einer Stukturbildung ohne Anwendung eines Fluoreszenzmarkers führt, wurde dieser zunächst nicht in das System integriert (Abbildung 107).

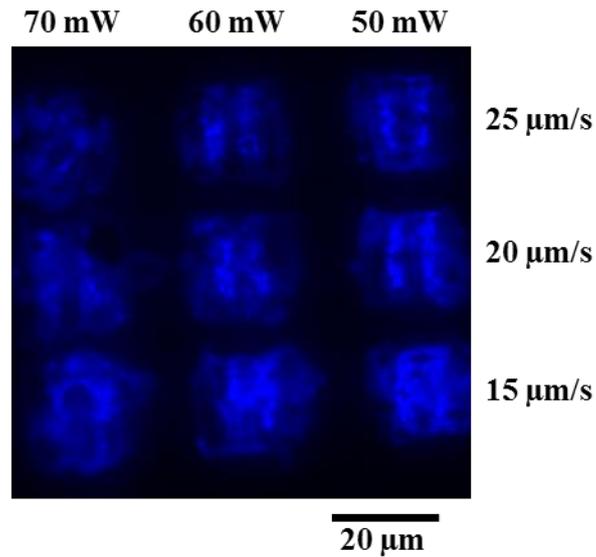


Abbildung 107: Strukturierung von $P(\text{NIPAAm-co-DMIAAm})$ in EtOH mittels 2-Photonen-Prozess bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$, mit variierender Schreibgeschwindigkeit und Laserintensität

Es sind deutliche Vernetzungsprozesse sichtbar, jedoch wurde keine klar erkennbare Gitterstruktur erzeugt. Während bei einer Intensität von 70 mW nur eine Anhäufung von vernetzten Arealen sichtbar ist, wurde bei der Verwendung von 50 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 15 $\mu\text{m/s}$ Gitterstrukturen erkennbar, welche mit steigender Schreibgeschwindigkeit schwächer werden.

Da eine Reaktion im Probenraum möglich ist wurden Optimierungen der Wellenlänge, der Laserintensität und der Schreibgeschwindigkeit vorgenommen ohne einen Fluoreszenzmarker zuzugeben (Tabelle 42).

Tabelle 42: Parameter zur Strukturierung von $P(\text{NIPAAm-co-DMIAAm})$ in EtOH ohne Zugabe eines Fluoreszenzmarkers

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Laserleistung P [mW]	Schreibgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
EtOH	800	50	13 – 17
EtOH	760	50 – 70	13 – 17
EtOH	760	130 – 150	9 – 12
EtOH	720	500 – 600	9 – 15

Alle alle hier angewendeten Parameter führen zu einer stetig steigenden Energie-Menge im System. Die Senkung der Wellenlänge von 800 nm auf 720 nm mit der Erhöhung der Laserleistung von 50 mW auf 600 mW und zusätzlicher Verringerung der Schreibgeschwindigkeit von 17 $\mu\text{m/s}$ auf 9 $\mu\text{m/s}$ führten jedoch nicht zu einer Optimierung des Strukturierungsprozesses von P(NIPAAm-co-DMIAAm) in EtOH.

Um den Prozess weiter zu optimieren und die Energie für die Strukturierung zu minimieren, wurde der Fluoreszenzmarker ATTO532 zu der Lösung gegeben. Mit diesem konnten bereits Einflüsse auf die Strukturierung von P(DMAAm-co-DMIAAm) gezeigt werden. Hierbei wurden bei einer Wellenlänge von 800 nm Laserintensitäten von 60 – 100 mW verwendet (Abbildung 108).

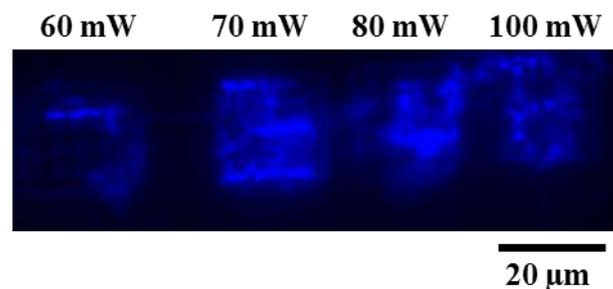


Abbildung 108: Strukturierung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) aus EtOH mit ATTO532 mittels 2-Photonen-Prozess bei einer Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ und einer Schreibgeschwindigkeit von $v = 15 \mu\text{m/s}$ bei variierenden Laserintensitäten

Dabei zeigten sich erste Strukturen, welche beim Weglassen des Fluoreszenzmarkers unter diesen Bedingungen nicht realisiert werden konnten. Weitere Optimierungsschritte wurden nun hinsichtlich der Schreibgeschwindigkeit der Laserintensität sowie der Wellenlänge durchgeführt (Tabelle 43).

Tabelle 43: Parameter zur Strukturierung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) in EtOH mit dem Fluoreszenzmarker ATTO532

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Laserleistung P [mW]	Schreibgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
EtOH + ATTO532	800	80	15 – 25
EtOH + ATTO532	800	80	150 – 250
EtOH + ATTO532	800	100	150 – 250
EtOH + ATTO532	760	70 – 80	150

Durch die Senkung der Wellenlänge auf 760 nm und einer eingesetzten Laserleistung von 80 mW konnte eine stabile und ausgeprägte Gitterstruktur erhalten werden (Abbildung 109).

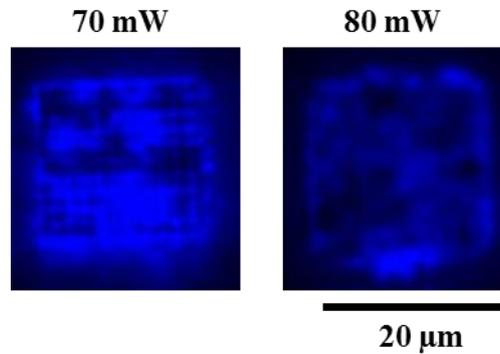


Abbildung 109: Strukturierung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) in EtOH mittels 2-Photonen-Prozess bei einer Wellenlänge von $\lambda = 760$ nm und einer Schreibgeschwindigkeit von $v = 150$ $\mu\text{m/s}$

Es sind Gitterstrukturen erkennbar. Bei der Verwendung von 760 nm mit einer Laserintensität von 70 mW und einer Schreibgeschwindigkeit von 150 $\mu\text{m/s}$ konnte eine klar definierte Gitterstrukturen beobachtet werden. Die Parameter wichen stark von den Parametern der Strukturierung von P(DMAAm-co-DMIAAm) ab. Durch die Optimierung des Strukturierungsprozesses in EtOH, konnten Gitterstrukturen mit P(NIPAAm-co-DMIAAm) produziert werden. Die dafür optimierten Parameter sind in Tabelle 44 dargestellt.

Tabelle 44: optimierte Parameter zur Strukturierung von P(NIPAAm-co-DMIAAm) in EtOH

Lösungsmittel	Wellenlänge λ [nm]	Laserintensität P [mW]	Schreibgeschwindigkeit v [$\mu\text{m/s}$]
EtOH + ATTO532	760	70 - 80	150

4.3.4.3. Kombination zweier Polymere in der Strukturierung

In der Sensorik ist es von großem Interesse, Systeme mit unterschiedlichen Anforderungen zu kombinieren. Durch die Strukturierung zweier unterschiedlicher Polymere im selben Probenraum können verschiedenste Formen und Strukturen generiert werden, welche untereinander interagieren können und bei äußeren Einflüssen unterschiedliche Reaktionen zeigen.

Die optimierten Strukturierungsprozesse von P(DMAAm-*co*-DMIAAm) und P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) wurden unter dem Aspekt der Zusammenführung zweier Polymere mit unterschiedlichen Verhalten in einen Probenraum kombiniert (Abbildung 110). Die optimierten Parameter sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Zusammenfassung optimierter Parameter zur Strukturierung mittels 2-Photonen Prozess

Polymer	Lösungsmittel	λ [nm]	P [mW]	v [$\mu\text{m/s}$]
P(NIPAAm- <i>co</i> -DMIAAm)	EtOH + ATTO 532	760	70 - 80	150
P(DMAAm- <i>co</i> -DMIAAm)	Wasser	760	140	25
P(DMAAm- <i>co</i> -DMIAAm)	Wasser + ATTO532	760	70	15

P = Laserintensität, λ = Wellenlänge, v = Schreibgeschwindigkeit

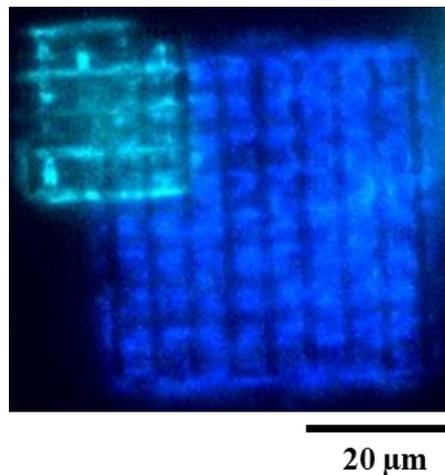


Abbildung 110: Strukturierung mittels 2-Photonen-Prozess unter Kombination beider optimierten Strukturierungsprozesse zur Generierung von Gitterstrukturen, P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) (blau) und P(DMAAm-*co*-DMIAAm) (grün)

Es war möglich, beide Strukturierungsprozesse in einem zweistufigen Prozess auf einer Oberfläche zu generieren. Zudem konnte gewährleistet werden, dass die Gele ohne Beeinträchtigung ihrer Strukturierung auch übereinander geschrieben werden konnten.

Die Struktur des PNIPAAm-basierenden Gels blieb nach dem Schreibprozess des P(DMAAm-*co*-DMIAAm) unversehrt. Durch den ersten Schreibprozess konnte P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) als Gitter aus EtOH geschrieben werden, nach dem Auswaschen der nicht reagierten Polymerlösung konnte eine wässrige Lösung aus P(DMAAm-*co*-DMIAAm) in den Probenraum eingeführt und strukturiert werden. Die Kombination beider Polymere in einer Probenkammer ist somit gegeben.

4.3.4.4. *Thermoresponsivität strukturierter Hydrogele*

Es konnten klar erkennbare Gitterstrukturen mit P(NIPAAm-co-DMIAAm) geschrieben werden. Diese wurden auf ihre Thermoresponsivität hin untersucht. Dazu wurden die hergestellten Proben mit Wasser versetzt und unter dem Fluoreszenzmikroskop mit steigender Temperatur beobachtet. Hierbei zeigte sich jedoch keine signifikante Änderung der Strukturen. Es konnte kein Gelkollaps festgestellt und somit auch die Thermoresponsivität nicht nachgewiesen werden. Dieses kann unter anderem an der Bindung des Geles an der Oberfläche liegen. Hierbei wird das Gel im Prozess so stark vernetzt, dass der Kollaps im Rahmen dieser Dimension nicht mehr sichtbar ist. Ein weiterer Aspekt kann die Herstellungsmethode sein. Die Gitterstruktur basierend auf PNIPAAm, wird in EtOH generiert. Nach dem Entfernen der Lösung aus dem Probenraum wurde eine wässrige P(DMAAm-co-DMIAAm) zugegeben. Hierbei zeigt die P(NIPAAm-co-DMIAAm)-Struktur, selbst beim Einfluss des Lasers auf der Probe, keine Reaktion. Dieses lässt vermuten, dass die Struktur keinem Diffusionsprozess unterliegt und das Quellmedium EtOH nicht aus der PNIPAAm-basierenden Struktur entfernt wird. Selbst nach mehrfachen Spülen mit Wasser nach Prozessende kann innerhalb des Gels EtOH nicht durch Wasser ersetzt werden. Beim Messen der Thermoresponsivität kann somit die Struktur aus P(NIPAAm-co-DMIAAm) dementsprechend keinen Kollaps mit steigender Temperatur zeigen. Für beide Theorien konnte jedoch kein Nachweis erbracht werden. Im Rahmen dieser Kooperation konnten auch keine weiteren Aspekte der fehlenden Quellung ermittelt werden.

Es war möglich, Strukturierungsprozesse für P(NIPAAm-co-DMIAAm) und P(DMAAm-co-DMIAAm) zu entwickeln. Durch die Optimierung der eingesetzten Wellenlänge des Lasers wie auch der Laserintensität und der Schreibgeschwindigkeit konnten stabile Strukturen in Wasser wie auch EtOH erhalten werden. Hierbei musste für PNIPAAm-basierende Polymere in EtOH geschrieben werden, da das LCST-Verhalten dazu führte, dass das Polymer bei Hitzeentwicklung phasensepariert wurde und somit keine Strukturierung in Wasser durchgeführt werden konnte.

5. Zusammenfassung

Ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist die Synthese thermoresponsiver Polymere und deren Hydrogele, welche in der Sensorik und Aktorik eingesetzt werden können. Desweiteren ist Imidazol als Bausteine in sensitiven Polymeren aufgrund der biologischen Bedeutung in Biomakromolekülen interessant.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das UCST-sensitive Copolymer P(Vim-co-HVim), als thermoresponsives Polymer mit einer über das Monomer-Verhältnis einstellbarer PTT, verwendet. Aus diesem Copolymer sollte ein vernetzbares UCST-System generiert werden. Hierfür wurden unterschiedliche Synthesewege betrachtet.

Die Synthese des Monomers HVim wurde in diesem Rahmen optimiert und für die Synthese der Copolymere erfolgreich eingesetzt. Die Zusammensetzung der Polymere konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Durch UV/VIS-Spektroskopie konnte die Thermoresponsivität erfolgreich nachgewiesen werden. Hierbei zeigte sich, dass die Polymere einen Trübungspunkt in Abhängigkeit der Copolymer-Zusammensetzung besaßen. Mit steigendem Anteil an HVim im Copolymer konnte ein Anstieg der PTT festgestellt werden.

In einem weiteren Schritt sollte dieses System mittels photochemischer [2+2]-Cycloaddition vernetzen können. Hierzu wurden verschiedene Methoden zur Herstellung der Polymere wie die Terpolymerisation und die polymeranaloge Veresterung angewendet. Bei der Terpolymerisation mit dem literaturbekannten Vernetzer DMIAAm konnten keine Polymere erhalten werden. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Chromophor generiert, welcher über zwei Synthesewege synthetisiert werden konnte. Über eine Veresterung von HVim mit DMIPA unter Verwendung von STEGLICH-Bedingungen konnten hierbei der Ester DMIPA-Vim mit einer Ausbeute von 89 % erhalten werden. Die Veresterung mit CDI erfolgte mit einer Ausbeute von 72 %. Mit diesem Ester wurden dann Terpolymerisationen durchgeführt um nachträglich vernetzbare Polymerketten zu generieren. Hierbei erwies sich die Terpolymerisation nicht als geeignete Methode zur Herstellung nachträglich vernetzter Polymere. Es konnte mit SPR-Spektroskopie keine nachträgliche Vernetzung der Terpolymere nachgewiesen werden. Um die Synthese vernetzbarer Polymere zu optimieren wurde die polymeranaloge Veresterung mit CDI in polaren Lösungsmitteln angewendet. Durch die Aktivierung des DMIPA zu einem *N*-Acylimidazol-Derivats konnten Veresterungen in DMSO durchgeführt werden.

Über Veresterung der Hydroxy-Funktion im polymergebundenen HVim konnten somit vernetzbare Polymere mit unterschiedlichem Anteil an Chromophor generiert werden. Die Polymere wurden hinsichtlich ihrer Thermoresponsivität in Lösung untersucht und der Einfluss der vernetzenden Gruppe nachgewiesen. Hierbei führte die nachträgliche Einführung des hydrophoben Chromophors über polymeranaloge Reaktionen zu einem Anstieg der PTT im Vergleich zum nicht modifizierten Copolymer. Der nächste Schritt bildete die Überprüfung der Vernetzung der erhaltenen Polymere, diese konnten mittels Spincoating und anschließender UV-Bestrahlung in stabile vernetzte Polymer-Dünnschichten verarbeitet werden. Durch Quellmessungen mittels SPR-Spektroskopie konnte ein deutlicher Einfluss der Vernetzung auf das sensitive Verhalten gezeigt werden. Hierbei konnte deutlich gemacht werden, dass die Thermoresponsivität von dem Vernetzer-Anteil beeinflusst wird und bei zu hohen Vernetzer-Anteilen in einem Temperaturbereich von 15 – 55 °C nicht mehr vorhanden war.

Eine zweite Vernetzungsmethode bildete in diese Arbeit die *insitu*-Vernetzung zu makroskopischen Bulkgele. Für diese Hydrogele wurden Vim und HVim wie auch der bifunktionelle Vernetzer MBAAm in Wasser photochemisch vernetzt. Es konnten stabile Gele mit einem unterschiedlichen Monomer-Verhältnis von Vim zu HVim synthetisiert werden. Durch Quellmessungen konnte das thermoresponsive UCST-Verhalten in Abhängigkeit des Verhältnisses von Vim zu HVim bestätigt werden. Hierbei zeigte ein Anstieg von HVim einen Anstieg in der Quelltemperatur. Die Verwendung zweier unterschiedlicher Initiatoren führte zu keiner Veränderung der Thermoresponsivität der Hydrogele. Eine Langzeitstabilität konnte mit den Bulkgele jedoch nicht erreicht werden, da sie mit steigender Anzahl an Quellzyklen keine Quellung mehr vorweisen konnten.

Der Abschluss dieser Arbeit bildete, in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe Schier (B CUBE in Dresden), die Anwendung des 2-Photonen-Prozesses zur Generierung von strukturierten Hydrogele mit nachträglich vernetzbarer Polymeren. Angewendet wurde hierbei das System P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) und das hydrogelbildene P(DMAAm-*co*-DMIAAm). Durch die Optimierung der für den 2-Photonen-Prozess ausschlaggebenden Parameter, konnten erfolgreich Hydrogel-Gitterstrukturen hergestellt werden. Dabei musste für jedes Polymer eine separate Optimierung stattfinden. Die Thermoresponsivität des P(NIPAAm-*co*-DMIAAm) erlaubte keine Gelbildung aus wässrigen Lösungen, weshalb eine Methode ermittelt worden ist, welche es ermöglicht Gitterstrukturen aus EtOH herzustellen. Für P(DMAAm-*co*-DMIAAm) konnte eine Methode entwickelt werden, welche in Wasser umsetzbar war.

Es konnte eine Abhängigkeit der angewendeten Parametern durch die Zugabe von Fluoreszenzmarkern ermittelt werden. Hierbei war es möglich mittels Fluoreszenzmarkern PNIPAAm-Gele und PDMAAm-Gele optisch in einem Probenraum zu unterscheiden. Ein weiterer Erfolg war somit die Kombination beider optimierten Schreibprozesse durch eine zweistufige Präparation. So war es möglich zunächst PNIPAAm-Strukturen zu schreiben und folgend eine PDMAAm-Gitterstruktur einzuführen. Eine Thermoresponsivität der PNIPAAm-Gitterstrukturen konnte jedoch nicht gemessen werden.

6. Ausblick

In Betrachtung der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Erkenntnissen gibt es noch zahlreiche Anknüpfungspunkte für weitere Forschungsarbeiten.

Es wurde bereits publiziert, dass der Herstellungsprozess thermoresponsiver Polymere einen Einfluss auf das sensitive Verhalten hat. Bei der Herstellung der P(Vim-co-HVim)-Copolymere kann hinsichtlich der Synthese, welche in dieser Arbeit die freie radikalische Polymerisation darstellte, Optimierungen durch die Entwicklung eines kontrolliert radikalischen Polymerisationsprozesses beispielsweise mit RAFT-Polymerisation durchgeführt werden. Dadurch kann eine geringere Polydispersität und somit eine homogenere Polymerkettenlängenverteilung der Copolymere erzeugt werden. Es wäre dann möglich eine Aussage über die Abhängigkeit des thermoresponsiven Verhaltens zur Polymerkettenlänge zu treffen. Dieser Aspekt wurde in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

Durch die Entwicklung eines auf Vim-basierenden Chromophors war es möglich, Terpolymere zu erhalten. Hierbei konnte jedoch nicht auf den tatsächlichen Chromophor-Anteil im Polymer geschlossen werden und keine nachträgliche Vernetzung erfolgen. Durch weitere Untersuchungen der Syntheseparameter in der Terpolymerisation sowie die Entwicklung neuer Chromophore auf Basis von 2,3-Dimethylmaleinsäureanhydrid kann eine Terpolymerisation ermöglichen. Dafür muss desweiteren eine Analysemethode entwickelt werden, Terpolymere anhand ihres Chromophor-Anteils zu charakterisieren. Die optimierte Synthese der Terpolymere würde die derzeitige zweistufige polymeranaloge Synthese in eine Eintopf-Synthese vereinfachen. Hierbei wäre es dann möglich die Palette an Lösungsmitteln zur Herstellung nachträglich vernetzter Polymere zu erweitern, welche aufgrund der begrenzten Möglichkeit des Polymers in Lösungsmitteln zu lösen derzeit nicht möglich ist.

In dieser Arbeit konnte die Vernetzbarkeit von nachträglich vernetzbaren P(Vim-co-HVim)-Copolymeren gezeigt werden. Der Prozess der Polymer-Dünnschicht-Herstellung kann hierbei optimiert werden. Andere Lösungsmittel in der Anwendung des Spincoating-Prozesses zur Herstellung von Polymer-Dünnschichten können zu homogenen Polymerschichten führen. Desweiteren kann durch die Verwendung eines größeren Temperaturbereiches eine signifikante Quellung der Polymer-Dünnschichten gemessen werden.

Im Weiteren wurde das UCST-Verhalten in Bulkgele bestätigt. Hierbei würde sich die Untersuchung hinsichtlich der Strukturierung durch Lithographie anbieten, somit wären „lab on a chip“-Systeme mit dem in der Arbeit angewendeten Polymersystem möglich. Desweiteren konnte die mangelnde Langzeitstabilität der Gele nicht erklärt werden, hier bedarf es weiterer Forschung zur Ermittlung dieses Effektes sowie der Generierung einer Langzeitstabilität.

Mit dem 2-Photonen-Prozess sollten thermoresponsive Hydrogel-Gitterstrukturen hergestellt werden. Hierzu wurde nachträglich vernetzbares P(NIPAAm-co-DMIAAm) eingesetzt. Durch die Erhitzung der Proben-Lösung konnte eine Phasenseparation des Polymers aus der wässrigen Lösung beobachtet werden. Durch den Einsatz von UCST-Polymeren, im speziellen in dieser Arbeit generierte System auf Basis von Imidazol, kann die Phasenseparation unterdrückt werden, da UCST-Systeme bei Hitzeeinwirkung in Lösung ein Lösungsverhalten vorweisen.

7. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	Name
AAc	Acrylsäure
AAM	Acrylamid
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionnitril)
AN	Acrylnitril
ATR	Attenuated Total Reflection
Au	Gold
Boc ₂ O	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
BPAm	4-Benzoylphenylacrylamid
bspw	beispielsweise
bzw	beziehungsweise
CDI	Carbonyldiimidazol
CHCl ₃	Chloroform
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DEAMA	Diethylaminoethylmethacrylat
DMAAm	Dimethylacrylamid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMIAAm	<i>N</i> -(2-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-yl)ethyl)acrylamid
DMIPA	(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)-propionsäure
DMIPA-Vim	(1-Vinylimidazol-2-yl)methyl-3-(3,4-dimethyl-2,5-dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl)propanoat
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Ges.	gesättigt
Gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermetationschromatographie
H ₂ O	Wasser
HCl	Salzsäure
HFIP	Hexafluorisopropanol
HVim	1-Vinyl(2-hydroxymethyl)imidazol
Igarcure651	2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on
Igarcure2959	2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenon
IPN	Interpenetrierendes Netzwerk
IR	infrarot
LAP	Lithiumphenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphinat
LCST	lower critical solution temperature
LiBr	Lithiumbromid
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MBAAm	<i>N,N</i> -Methylenbisacrylamid
mCD	teilmethyliertes Cyclodextrin
MeOH	Methanol
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
mmol	millimolar
MS	Massenspektrometrie

MWCO	Molecular weight cut-off
NAcAAm	<i>N</i> -Acetylacrylamid
NaCl	Natriumchlorid
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NEt ₃	Triethylamin
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMR	„Nuclear magnetic resonance“-Spektroskopie
OWS	Optische Wellenleiterspektroskopie
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAAc	Poly(acrylsäure)
PAAm	Poly(acrylamid)
PEG	Poly(ethylenglycol)
PDMAEMA	Poly(dimethylaminoethylmethacrylat)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PNAGA	Poly(<i>N</i> -acryloylglucyramid)
PNIPAAm	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPDMAPS	Poly(3-dimethyl(methacryloyloxyethyl)ammoniumpropansulfonat)
PTT	Phasentransfertemperatur
PTT _H	Phasentransfertemperatur beim Heizprozess
PTT _K	Phasentransfertemperatur beim Abkühlprozess
PVA	Poly(vinylalkohol)
PVCI	Poly(vinylcinnamat)
PVim	Poly(1-vinylimidazol)
Q	Quellungsgrad
Q _v	Volumenquellgrad
rel.	relativ
SANS	Small-angle neutron scattering
SAXS	Small-angle x-ray scattering
SemiIPN	Semi-interpenetrierendes Netzwerk
SPR	„Surface plasmon resonance“-Spektroskopie
T _{krit}	Kritische Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIR	Totale interne Reflektion
UCST	Upper critical solution temperature
UV	ultraviolett
UV-Vis	Ultraviolett-Visible
V-65	2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril)
V-70	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril)
V-501	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)
VA-044	2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid
Vim	1-Vinylimidazol

8. Literatur

- [1] A. Cameron, K.M. Shakesheff, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3321–3328.
- [2] A. C. Hunter, S. M. Moghimi, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 41–51.
- [3] H.-J. Schneider, K. Kato, R. M. Strongin, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2007**, *7*, 1578–1611.
- [4] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2109–2117.
- [5] S. Kacar, D. Vejselova, H. M. Kutlu, V. Sahinturk, *Human & experimental toxicology* **2017**, 960327117712386.
- [6] E. B. Anderson, T. E. Long, *Polymer* **2010**, *51*, 2447–2454.
- [7] L. de Luca, *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1–23.
- [8] L. Klouda, A. G. Mikos, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2008**, *68*, 34–45.
- [9] G. Gerlach, K.F. Arndt (Hrsg.), *Hydrogel Sensors and Actuators*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [10] A. S. Hoffman, *Clinical chemistry* **2000**, *46*, 1478–1486.
- [11] I. Galaev, B. Mattiasson (Hrsg.) *Smart polymers. Applications in biotechnology and biomedicine*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- [12] M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- [13] A. S. Hoffman, P. S. Stayton, *Macromol. Symp.* **2004**, *207*, 139–152.
- [14] M. Keerl, J. S. Pedersen, W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3093–3097.
- [15] Kuhn W., *Experimentia* **1949**, *5*, 318.
- [16] Breitenbach J. W., Karlinger H., *Monatsh. Chem.* **1949**, *80*, 211–219.
- [17] G. Gerlach, K.-F. Arndt (Hrsg.) *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [18] R. T. Russell, *Science* **2002**, *297*, 964–967.
- [19] L. Zha, B. Banik, F. Alexis, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5908–5916.
- [20] D. L. Kaplan (Hrsg.) *Macromolecular Systems - Materials Approach*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1998**.
- [21] H. K. Ju, S. Y. Kim, Y. M. Lee, *Polymer* **2001**, *42*, 6851–6857.
- [22] R. C. Sutton, L. Thai, J. M. Hewitt, C. L. Voycheck, J. S. Tan, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2432–2439.
- [23] M. Torres-Lugo, N. A. Peppas, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6646–6651.

- [24] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, S. K. Varshney, B. Décamps, E. Leroy, S. Boileau, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9748–9755.
- [25] V. T. Pinkrah, M. J. Snowden, J. C. Mitchell, J. Seidel, B. Z. Chowdhry, G. R. Fern, *Langmuir* **2003**, *19*, 585–590.
- [26] D. Schmaljohann, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2006**, *58*, 1655–1670.
- [27] S. S. Davis, J. G. Hardy, S. P. Newman, I. R. Wilding, *Eur. J. Nucl. Med.* **1992**, *19*.
- [28] M. Okubo, H. Ahmad, T. Suzuki, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 470–475.
- [29] A. E. Smith, X. Xu, S. E. Kirkland-York, D. A. Savin, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1210–1217.
- [30] G. Gerlach, K.-F. Arndt, *Hydrogel Sensors and Actuators*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [31] Gil E., Hudson. S., *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 1173–1222.
- [32] J. Niskanen, H. Tenhu, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 220–232.
- [33] A. H. Müller, O. Borisov, V. Aseyev (Hrsg.) *Advances in Polymer Science, Vol. 242*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [34] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, K. K. Sen, *Asian J. Pharm.* **2015**, *10*, 99–107.
- [35] A. Chilkoti, M. R. Dreher, D. E. Meyer, D. Raucher, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54*, 613–630.
- [36] H. Du, R. Wickramasinghe, X. Qian, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16594–16604.
- [37] S. R. Palit, *J. Chem. Educ.* **1946**, *23*, 182.
- [38] H. G. Schild, M. Muthukumar, D. A. Tirrell, *Macromolecules* **1991**, *24*, 948–952.
- [39] F. Tanaka, T. Koga, F. M. Winnik, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 28302.
- [40] Y. Zhu, R. Batchelor, A. B. Lowe, P. J. Roth, *Macromolecules* **2016**, *49*, 672–680.
- [41] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1898–1920.
- [42] P. J. Flory, J. E. Osterheld, *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 653–661.
- [43] Y. Biswas, T. Maji, M. Dule, T. K. Mandal, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 867–877.
- [44] O. Bertrand, A. Vlad, R. Hoogenboom, J.-F. Gohy, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1088–1095.
- [45] F. A. Plamper, J. R. McKee, A. Laukkanen, A. Nykänen, A. Walther, J. Ruokolainen, V. Aseyev, H. Tenhu, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1812.
- [46] S. Kudaibergenov, W. Jaeger, A. Laschewsky in *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, S. 157–224.
- [47] D. N. Schulz, D. G. Peiffer, P. K. Agarwal, J. Larabee, J. J. Kaladas, L. Soni, B. Handwerker, R. T. Garner, *Polymer* **1986**, *27*, 1734–1742.

- [48] H. C. Haas, R. D. Moreau, N. W. Schuler, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1967**, *5*, 915–927.
- [49] F. Liu, J. Seuring, S. Agarwal, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4920–4928.
- [50] I. M. Okhapkin, L. M. Bronstein, E. E. Makhaeva, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, M. G. Sulman, A. R. Khokhlov, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7879–7883.
- [51] K. Jain, R. Vedarajan, M. Watanabe, M. Ishikiriya, N. Matsumi, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6819–6825.
- [52] S. Asayama, T. Hakamatani, H. Kawakami, *Bioconjugate chemistry* **2010**, *21*, 646–652.
- [53] J. Li, H. Han, Q. Wang, X. Liu, S. Jiang, *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 2804–2810.
- [54] G. Meiswinkel, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1026–1031.
- [55] G. Meiswinkel, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2835–2840.
- [56] G. Meiswinkel, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 682–687.
- [57] B. A. Miller-Chou, J. L. Koenig, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1223–1270.
- [58] Gipstein E., *Polym. Engng. Sci.* **1977**, *17*, 396–401.
- [59] Groele J., *J. Coat. Technol.* **1989**, *61*, 55–58.
- [60] Ueberreiter K., *Diffusion in polymers*, Academic Press, New York, NY, **1986**.
- [61] Chung H. K., *Nano Today* **2009**, *4*, 429–437.
- [62] W. E. Hennink, C. F. van Nostrum, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *54*, 13–36.
- [63] S.-F. Ng, N.-A. Anuwi, T.-N. Tengku-Ahmad, *AAPS PharmSciTech* **2015**, *16*, 656–663.
- [64] P. K. Qiu Y., *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *53*, 321–339.
- [65] T. Iizawa, H. Taketa, M. Maruta, T. Ishido, T. Gotoh, S. Sakohara, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 842–850.
- [66] N. Das, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2013**, *5*, 112–117.
- [67] J. Kopeček, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2009**, *47*, 5929–5946.
- [68] S. Kubinová, D. Horák, N. Kozubenko, V. Vanecek, V. Proks, J. Price, G. Cocks, E. Syková, *Biomaterials* **2010**, *31*, 5966–5975.
- [69] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, H.-J. P. Adler, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2008**, *8*, 561–581.
- [70] A. Richter in *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors* (Hrsg.: G. Gerlach, K.-F. Arndt), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 221–248.
- [71] C. M. Roland in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (Hrsg.: S. Kobayashi, K. Müllen), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, S. 1–9.
- [72] Z. Xing, C. Wang, J. Yan, L. Zhang, L. Li, L. Zha, *Soft Matter* **2011**, *7*, 7992.
- [73] J. E. Elliott, M. Macdonald, J. Nie, C. N. Bowman, *Polymer* **2004**, *45*, 1503–1510.

- [74] S. K. Bajpai, P. Banger, *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 2129–2140.
- [75] J.-T. Zhang, R. Bhat, K. D. Jandt, *Acta Biomater.* **2009**, *5*, 488–497.
- [76] A. Mohanan, B. Vishalakshi, S. Ganesh, *Int. J. Polym. Mater.* **2011**, *60*, 787–798.
- [77] N. A. Peppas, L. Brannon-Peppas, *J. Membr. Sci.* **1990**, *48*, 281–290.
- [78] E. M. Ahmed, *JAR* **2015**, *6*, 105–121.
- [79] K. Nishinari in *Gels: Structures, Properties, and Functions*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**, S. 87–94.
- [80] Jaya Maitra, Vivek Kumar Shukla, *AJMS* **2004**, *4*, 25–31.
- [81] M. P. X. Kuo CK, *Biomaterials* **2001**, *22*, 511–521.
- [82] J. R. Wolfe, *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12*, 1167–1181.
- [83] D. D. Sun, P. I. Lee, *Acta Pharm. Sin.* **2014**, *4*, 26–36.
- [84] A. E. Sherr, A. M. Swift, *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3929–3934.
- [85] T. Miyazaki, Y. Takeda, S. Akane, T. Itou, A. Hoshiko, K. En, *Polymer* **2010**, *51*, 5539–5549.
- [86] J. L. West, J. A. Hubbell, *Biomaterials* **1995**, *16*, 1153–1156.
- [87] M. Ebara, *Smart biomaterials*, Springer, Tokio, **2014**.
- [88] T. Watanabe, A. Ohtsuka, N. Murase, P. Barth, K. Gersonde, *Magn. Reson. Med.* **1996**, *35*, 697–705.
- [89] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S. H. Hyon, *Macromolecules* **1987**, *20*, 904–906.
- [90] I. F. Uchegbu, A. G. Schätzlein, L. Tetley, A. I. Gray, J. Sludden, S. Siddique, E. Mosha, *J. Pharm. Pharmacol.* **1998**, *50*, 453–458.
- [91] K. Na, K.-H. Park, S. W. Kim, Y. H. Bae, *J. Control. Release* **2000**, *69*, 225–236.
- [92] K. Akiyoshi, S. Deguchi, N. Moriguchi, S. Yamaguchi, J. Sunamoto, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3062–3068.
- [93] A.-M. Vasi, M. I. Popa, E. C. Tanase, M. Butnaru, L. Verestiuc, *J. Pharm. Sci.* **2014**, *103*, 676–686.
- [94] D. Eagland, N. J. Crowther, C. J. Butler, *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 767–773.
- [95] F. Yokoyama, I. Masada, K. Shimamura, T. Ikawa, K. Monobe, *Colloid & Polymer Sci.* **1986**, *264*, 595–601.
- [96] T. Oyama in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (Hrsg.: S. Kobayashi, K. Müllen), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2021**, S. 1–11.
- [97] M. Y. Kizilay, O. Okay, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6856–6862.
- [98] D. Kuckling, J. Hoffmann, M. Plötner, D. Ferse, K. Kretschmer, H.-J. P. Adler, K.-F. Arndt, R. Reichelt, *Polymer* **2003**, *44*, 4455–4462.

- [99] N. A. Peppas, R. E. Berner, *Biomaterials* **1980**, *1*, 158–162.
- [100] K. C. S. Figueiredo, T. L. M. Alves, C. P. Borges, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 3074–3080.
- [101] F. Ikkai, M. Shibayama, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2005**, *43*, 617–628.
- [102] M. Shibayama, T. Norisuye, *BCSJ* **2002**, *75*, 641–659.
- [103] Y. Cohen, O. Ramon, I. J. Kopelman, S. Mizrahi, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1992**, *30*, 1055–1067.
- [104] T. Norisuye, N. Masui, Y. Kida, D. Ikuta, E. Kokufuta, S. Ito, S. Panyukov, M. Shibayama, *Polymer* **2002**, *43*, 5289–5297.
- [105] N. L. Morozowich, J. L. Nichol, H. R. Allcock, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 2984–2991.
- [106] J. Hu, K. Peng, J. Guo, D. Shan, G. B. Kim, Q. Li, E. Gerhard, L. Zhu, W. Tu, W. Lv et al., *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 17499–17510.
- [107] G. Ozturk, T. E. Long, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5437–5447.
- [108] T. Heck, G. Faccio, M. Richter, L. Thöny-Meyer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2013**, *97*, 461–475.
- [109] B. Gyarmati, Á. Némethy, A. Szilágyi, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 1268–1286.
- [110] O. Wichterle, D. Lím, *Nature* **1960**, *185*, 117–118.
- [111] V. Pushpamalar, S. J. Langford, M. Ahmad, K. Hashim, Y. Y. Lim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 451–459.
- [112] C. Wenxiu, B. Huaying, Z. Manwei, *Radiat. Phys. Chem.* **1985**, *26*, 43–47.
- [113] L. C. Lopérgolo, A. B. Lugão, L. H. Catalani, *Polymer* **2003**, *44*, 6217–6222.
- [114] F. Liu, J. Seuring, S. Agarwal, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1466–1472.
- [115] I. Sittko, K. Kremser, M. Roth, S. Kuehne, S. Stuhr, J. C. Tiller, *Polymer* **2015**, *64*, 122–129.
- [116] F. Liu, S. Jiang, L. Ionov, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2769–2776.
- [117] C. Jungnickel, M. V. Tsurkan, K. Wogan, C. Werner, M. Schlierf, *Adv. Mater.* **2017**, *29*.
- [118] S. Chatani, C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2187–2201.
- [119] A. Pelaez-Vargas, D. Gallego-Perez, N. Higueta-Castro, A. Carvalho, L. Grenho, J. A. Arismendi, M. H. Fernandes, M. P. Ferraz, D. J. Hansford, F. J. Monteiro in *Cell Interaction* (Hrsg.: S. Gowder), InTech, **2012**.
- [120] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327–4331.
- [121] C. Azuma, N. Hashizume, K. Sanui, N. Ogata, *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 543–557.

- [122] K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, Y. Hayashi, *Macromolecules* **1997**, *30*, 903–911.
- [123] M. Vetrichelvan, S. Valiyaveetil, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2005**, *11*, 5889–5898.
- [124] D. Kuckling, M. E. Harmon, C. W. Frank, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6377–6383.
- [125] D. Nees, T. Wolff, *Langmuir* **1996**, *12*, 4960–4965.
- [126] A. Harada, Q. Tran-Cong, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4801–4803.
- [127] J. Berger, H. Zweifel, *Angew. Makromol. Chemie* **1983**, *115*, 163–181.
- [128] B. Chae, S. W. Lee, M. Ree, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Langmuir* **2003**, *19*, 687–695.
- [129] P. Gupta, S. R. Trenor, T. E. Long, G. L. Wilkes, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9211–9218.
- [130] E. Yousif, R. Haddad, *SpringerPlus* **2013**, *2*, 398.
- [131] H. Scheer (Hrsg.) *Chlorophylls*, CRC Pr, Boca Raton, Fla., **1991**.
- [132] J. L. R. Williams, S. Y. Farid, J. C. Doty, R. C. Daly, D. P. Specht, R. Searle, D. G. Borden, H. J. Chang, P. A. Martic, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*.
- [133] M. E. Harmon, D. Kuckling, P. Pareek, C. W. Frank, *Langmuir* **2003**, *19*, 10947–10956.
- [134] M. T. Raimondi, S. M. Eaton, M. M. Nava, M. Laganà, G. Cerullo, R. Osellame, *J. Appl. Biomater. Func. Mater.* **2012**, *10*, 55–65.
- [135] K. M. Park, J.-A. Yang, H. Jung, J. Yeom, J. S. Park, K.-H. Park, A. S. Hoffman, S. K. Hahn, K. Kim, *ACS nano* **2012**, *6*, 2960–2968.
- [136] J. R. Xavier, T. Thakur, P. Desai, M. K. Jaiswal, N. Sears, E. Cosgriff-Hernandez, R. Kaunas, A. K. Gaharwar, *ACS nano* **2015**, *9*, 3109–3118.
- [137] Y. Xu, H.-B. Sun, J.-Y. Ye, S. Matsuo, H. Misawa, *J. Opt. Soc. Am. B* **2001**, *18*, 1084.
- [138] S.-W. Lee, K.-S. Lee, J. Ahn, J.-J. Lee, M.-G. Kim, Y.-B. Shin, *ACS nano* **2011**, *5*, 897–904.
- [139] X. Zhou, Y. Hou, J. Lin, *AIP Advances* **2015**, *5*, 30701.
- [140] M. Gentile, L. Latonen, M. Laiho, *Nucleic acids research* **2003**, *31*, 4779–4790.
- [141] J. Torgersen, X.-H. Qin, Z. Li, A. Ovsianikov, R. Liska, J. Stampfl, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4542–4554.
- [142] Z. Li, J. Torgersen, A. Ajami, S. Mühleder, X. Qin, W. Husinsky, W. Holnthoner, A. Ovsianikov, J. Stampfl, R. Liska, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15939.
- [143] D. Kuckling, H.-J. P. Adler, K.-F. Arndt, L. Ling, W. D. Habicher, *Macromol. Symp.* **1999**, *145*, 65–74.
- [144] J. Chen, H. Park, K. Park, *J. Biomed. Mater. Res.* **1999**, *44*, 53–62.

- [145] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1214–1218.
- [146] A. S. Hoffman, P. S. Stayton, V. Bulmus, G. Chen, J. Chen, C. Cheung, A. Chilkoti, Z. Ding, L. Dong, R. Fong et al., *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *52*, 577–586.
- [147] J.-M. Chern, W.-F. Lee, M.-Y. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3651–3658.
- [148] Y. Shindo, N. Katagiri, T. Ebisuno, M. Hasegawa, M. Mitsuda, *Angew. Makromol. Chemie* **1996**, *240*, 231–239.
- [149] D. Kuckling, K.-F. Arndt, S. Richter in *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors* (Hrsg.: G. Gerlach, K.-F. Arndt), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 15–67.
- [150] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1988**.
- [151] E. Hecht, *Optik*, 6. Aufl., De Gruyter, München, **2014**.
- [152] R. B. M. Schasfoort, A. J. Tudos (Hrsg.) *Handbook of surface plasmon resonance*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [153] T. Mutschler, B. Kieser, R. Frank, G. Gauglitz, *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *374*, 658–664.
- [154] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundström, *Biosensors and Bioelectronics* **1995**, *10*, i–ix.
- [155] E. F. Aust, S. Ito, M. Sawodny, W. Knoll, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 313–323.
- [156] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1988**.
- [157] K. Kretschmer, *Dünne, multi-sensitive Hydrogelschichten aus photovernetzbaaren Blockcopolymeren. Dissertation*, Technische Universität Dresden, Dresden, **2005**.
- [158] S. Hirotsu, I. Yamamoto, A. Matsuo, T. Okajima, H. Furukawa, T. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 2898–2907.
- [159] M. J. Molina, M. R. Gómez-Antón, I. F. Piérola, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2075–2082.
- [160] M. J. Molina, I. F. Piérola, *Int. J. Polym. Mater.* **2002**, 477–484.
- [161] F. Liu, S. Jiang, L. Ionov, S. Agarwal, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2769–2776.
- [162] Carin Corten, *Synthese und Charakterisierung dünner Hydrogelschichten mit modulierbaren Eigenschaften. Dissertation*, Technische Universität Dresden, Dresden, **2008**.
- [163] Wolfgang Birnbaum, *Design smarterer Polymere für biosensorische Anwendungen. Diplom-Arbeit*, Technische Universität Dresden, Dresden, **2007**.

- [164] P. Pareek, *Photo-crosslinked Surface Attached Thin Hydrogel Layers. Dissertation*, Technische Universität Dresden, Dresden, **2005**.
- [165] B. D. Fairbanks, M. P. Schwartz, C. N. Bowman, K. S. Anseth, *Biomaterials* **2009**, *30*, 6702–6707.
- [166] T. Majima, W. Schnabel, W. Weber, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2307–2315.
- [167] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522–524.
- [168] Matilde C. V. Nagel, Thomas Heinze, *Lenzinger Berichte* **2012**, *90*, 85–92.
- [169] C. D. Vo, D. Kuckling, H.-J. P. Adler, M. Schönhoff, *Colloid & Polymer Science* **2002**, *280*, 400–409.
- [170] W. Birnbaum, C. Weinberger, V. Schill, S. Haffer, M. Tiemann, D. Kuckling, *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 3055–3060.
- [171] H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 407–423.
- [172] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [173] M. D. Krahling, R. Eliason, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 886.
- [174] J. C. J. Bart, *Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2005**.
- [175] H. L. Spell, R. D. Eddy, *Anal. Chem.* **1960**, *32*, 1811–1814.
- [176] J. Seuring, S. Agarwal, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3910–3918.
- [177] M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1–30.
- [178] O. Okay in *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors* (Hrsg.: G. Gerlach, K.-F. Arndt), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, S. 1–14.
- [179] Y. C. Bae, S. M. Lambert, D. S. Soane, J. M. Prausnitz, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4403–4407.
- [180] I. Teraoka, *Polymer solutions. An introduction to physical properties*, Wiley, New York, **2010**.
- [181] J. Seuring, F. M. Bayer, K. Huber, S. Agarwal, *Macromolecules* **2012**, *45*, 374–384.
- [182] M. E. Harmon, T. A. M. Jakob, W. Knoll, C. W. Frank, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5999–6004.
- [183] B. T. Chen, *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 399–403.
- [184] M. Abdelaty, D. Kuckling, *Gels* **2016**, *2*, 3.
- [185] H. Langhals, *Z. phys. Chemie* **1985**, *4*, 775–780.
- [186] M. T. V. Rooney, W. Rudolf Seitz, *Anal. Commun.* **1999**, *36*, 267–270.

- [187] H. Sasase, T. Aoki, H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, R. Ohta, T. Kondo, T. Okano, Y. Sakurai, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, *13*, 577–581.
- [188] J. Seuring, F. M. Bayer, K. Huber, S. Agarwal, *Macromolecules* **2012**, *45*, 374–384.
- [189] Q. Chai, Y. Jiao, X. Yu, *Gels* **2017**, *3*, 6.
- [190] J. Xing, L. Liu, X. Song, Y. Zhao, L. Zhang, X. Dong, F. Jin, M. Zheng, X. Duan, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 8486–8491.
- [191] A. Ovsianikov, M. Gruene, M. Pflaum, L. Koch, F. Maiorana, M. Wilhelmi, A. Haverich, B. Chichkov, *Biofabrication* **2010**, *2*, 14104.
- [192] B. S. Haq, H. U. Khan, K. Alam, S. Attaullah, I. Zari, M. Mateenullah, *Applied optics* **2015**, *54*, 7020–7026.

Anerkennung der Promotionsordnung

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn vom 12. November 2012 an. Bisher wurde weder an der Universität Paderborn noch an einer anderen Hochschule im In- oder Ausland ein Promotionsversuch vorgenommen.

Meike Roth

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde an der Professur für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Paderborn durchgeführt und unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Kuckling angefertigt.

Meike Roth