

Intelligente thermo- und lösungsmittelresponsive Polymernetzwerke

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Dr.-Ing.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen

der Technischen Universität Dortmund

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Dominik Segiet

aus

Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2021

1. Gutachter: Prof. Dr. Jörg C. Tiller

2. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Weberskirch

Dortmund 2021

Ohne Spekulation gibt es keine neue Beobachtung.

- **Charles Darwin**

Abstract

This work pursued two goals. On the one hand new insights in the thermoresponsive behavior of poly(2-alkyl-2-oxazoline) (POx) were gathered by comparing the thermoresponsiveness of POx-hydrogels with the solubility behavior of linear POx. On the other hand, the shape-memory properties of different POx' and poly(cis-1,4-isoprene)s were investigated in detail.

To this end, as an intermediate goal a suited crosslinking method had to be found that is capable of crosslinking different POx independent of its composition and molecular weight. It was shown for these networks that they exhibit exceptional shape-memory properties. The networks are able to be programmed and triggered using temperature and small amounts of solvents. Other POx also promised very good shape-memory properties and the fixation of a secondary temporary shape, but unfortunately these POx-networks were mechanically very fragile owing to their low molecular weight. In addition, it was found that the solvent affinity of PEtOx-networks decreases depending on the applied strain, which makes PEtOx an adaptive material.

With regard to the thermoresponsive properties of POx-hydrogels it was found that the swelling curves of hydrogels with different degree of crosslinking always converge at a distinct temperature. Because of this, it was possible to make important connections between the cloud point curve of a linear polymer and the swelling curve of its hydrogels. By adding salts, it was also found that the thermoresponsive behavior of hydrogels can be retroactively altered and adapted to the requirements of a potential application.

For the second goal, the shape-memory properties of different poly(cis-1,4-isoprene)-networks were evaluated. It was shown that through mixing of poly(cis-1,4-isoprene) and small amounts of stearic acid, the trigger temperature can be shifted above room temperature, which lead to a synthetic poly(cis-1,4-isoprene)-network exhibited a shape-memory effect for the first time. On top of that deeper insights in the mechanism behind the shape-memory effect of poly(cis-1,4-isoprene)s were obtained. Also PEtOx was blended and consequently crosslinked with poly(cis-1,4-isoprene) to gain a synergy of the best properties of both polymers. The produced polymer blends showed the expected results. Especially, the polymer blend with 50 wt% PEtOx showed the most promising properties. Apart from a trigger temperature above room temperature, high storable strains, it showed a sensitivity towards hydrophilic and hydrophobic solvents, making it a multisensitive material.

Zusammenfassung

In diese Arbeit wurden zwei Schwerpunkte verfolgt. Zum einen sollten tiefere Einblicke in die thermoresponsiven Eigenschaften von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en (POx) gewonnen werden, in dem die thermoresponsiven Eigenschaften von POx-Hydrogelen denen von linearem POx gegenübergestellt werden. Zum anderen sollten die Formgedächtniseigenschaften von verschiedenen POx und Poly(cis-1,4-isopren) untersucht werden.

Zur Erreichung der Ziele wurde als Zwischenziel eine geeignete Vernetzungsmethode entwickelt, die es ermöglicht unterschiedliche POx unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Molekulargewicht zu vernetzen. Für Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerke konnte gezeigt werden, dass diese hervorragende Formgedächtnismaterialien darstellen, welche nicht nur durch Temperatur und Kleinstmengen an Lösungsmitteln geschaltet, sondern auch programmiert werden können. Andere untersuchte POx zeigten auch sehr gute Formgedächtniseigenschaften und die Speicherung einer zweiten temporären Form, allerdings waren diese POx mechanisch zu fragil. Des Weiteren wurde festgestellt, dass durch Dehnung der Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerke die Lösungsmittelaffinität im Netzwerk herabgesetzt wird, was Poly(2-ethyl-2-oxazolin) zu einem adaptiven Material macht.

Hinsichtlich der thermoresponsiven Eigenschaften von POx-Hydrogelen wurde festgestellt, dass Quellkurven von Hydrogelen mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad stets in einem Punkt konvergieren. Es konnten ein Zusammenhang zwischen der Trübungspunktkurve des linearen Polymers und der Quellkurve der Hydrogele hergestellt werden. Durch Zugabe von Salzen kann zudem das thermoresponsive Verhalten der Hydrogele nachträglich maßgeblich manipuliert und den Voraussetzungen einer potenziellen Applikation angepasst werden.

Für das zweite Ziel dieser Arbeit wurden die Formgedächtniseigenschaften von verschiedenen Poly(cis-1,4-isopren)en evaluiert. Hierbei wurde gezeigt, dass durch Mischen von Poly(cis-1,4-isopren) mit geringen Mengen Stearinsäure die Schalttemperatur angehoben wird und auch synthetische Poly(cis-1,4-isopren)e einen nutzbaren Formgedächtniseffekt zeigen können. Darüber hinaus wurden tiefere Einblicke in den Mechanismus hinter dem Formgedächtniseffekt von Poly(cis-1,4-isopren) gewonnen. Auch PEtOx wurde mit Poly(cis-1,4-isopren) verblendet und vernetzt, um eine Synergie der besten Eigenschaften der beiden Polymere zu erhalten. Die hergestellten Polymerblends zeigten die erhofften Ergebnisse. Besonders der Polymerblend mit 50 Gew.% PEtOx zeigt neben einer Schalttemperatur oberhalb Raumtemperatur und hohen speicherbaren Dehnungen eine Sensitivität gegenüber sowohl hydrophilen, wie auch hydrophoben Lösungsmitteln und ist damit als ein multisensitives Material zu bezeichnen.

Liste der Veröffentlichungen

Peer-reviewed Paper

- D. Segiet, A. Stockmann, J. Sadowski, F. Katzenberg, J. C. Tiller. Insights in the Thermal Volume Transition of Poly(2-oxazoline) Hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.* 2100157 (2021) <https://doi.org/10.1002/macp.202100157>.
- D. Segiet, L. M. Neuendorf, J. C. Tiller, F. Katzenberg. Realizing a shape-memory effect for synthetic rubber (IR). *Polymer* 203 (2020) 122788.
- D. Segiet, R. Jerusalem, F. Katzenberg, J. C. Tiller. Investigation of the Swelling Behavior of Hydrogels Derived from High Molecular Weight Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 58 (2020) 747-755.
- D. Segiet, T. Raidt, H. Özdem, S. Weckes, J. C. Tiller, F. Katzenberg. Thermo-/moisture-responsive shape-memory effect of poly(2-ethyl-2-oxazoline) networks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 57 (2019) 1053-1061.

Proceedings

- D. Segiet, T. Raidt, H. Özdem, S. Weckes, J. C. Tiller, F. Katzenberg. Investigation of the Swelling Behavior of Hydrogels Derived from High Molecular Weight Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline). *Materials Today: Proceedings* 16 (2018) 1554-1559.

Patente

- F. Jenau, F. Katzenberg, C. F. Niedik, D. Segiet. *Methode zur Erzeugung von orientierten Polyolefinen für die Anwendung in elektrischen Netzbetriebsmitteln*

Poster Präsentationen

- D. Segiet, J.C. Tiller, F. Katzenberg. *Tunable Swelling Kinetics of Shape-Memory Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline)-Networks*. Best Poster Award, SMART, Hong Kong, (2018)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Zusammenfassung	ii
Liste der Veröffentlichungen	iii
Inhaltsverzeichnis	iv
Nomenklatur	vii
1. Motivation	1
2. Stand der Technik	3
2.1 Formgedächtnispolymere	3
2.1.1 Der Formgedächtniseffekt	3
2.1.2 Herstellungsprinzipien und Applikationen	5
2.1.3 Formgedächtniskautschuk	7
2.2 Thermoresponsive Polymernetzwerke	11
2.2.1 Untere kritische Lösungstemperatur	11
2.2.2 Poly(2-alkyl-2-oxazolin)	13
3. Zielsetzung der Arbeit	21
4. Aufbau der Arbeit und Publikationen	23
5. Herstellung und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken	26
5.1 Methodenentwicklung zur Vernetzung von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)	26
5.1.1 Der Vernetzungsmechanismus	26
5.1.2 Methodenentwicklung	28
5.1.3 Netzwerkcharakterisierung	30
5.2 Optimierung der Vernetzerkonzentration	32
5.2.1 Variation des Radikalstarter:Vernetzer-Verhältnisses	33
5.2.2 Quellgradabhängige Formstabilität	39
5.3 Mechanische und thermische Eigenschaftscharakterisierung	42
5.4 Fazit	48

6. Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)	50
6.1 Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken	50
6.1.1 Programmierung & Charakterisierung	51
6.1.2 Temperatur-geschalteter Formgedächtniseffekt	56
6.1.3 Luftfeuchtigkeit-geschalter Formgedächtniseffekt	59
6.1.4 Lösungsmittel-geschalteter Formgedächtniseffekt	73
6.2 Formgedächtniseffekt weiterer Poly(2-alkyl-2-oxazoline)	83
6.2.1 Mono- und Polymersynthese	83
6.2.2 Vernetzung und Netzwerkcharakterisierung	88
6.2.3 Thermische und mechanische Charakterisierung	89
6.3 Zusammenfassung	92
7. Thermoresponsive Hydrogele auf Basis von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en	94
7.1 Thermoresponsive Eigenschaften von PEtOx-Netzwerken in Wasser	94
7.1.1 Das LCST-Verhalten	95
7.1.2 Polymer- und Netzwerkcharakterisierung	99
7.1.3 Einfluss des Vernetzungsgrads	102
7.1.4 Einfluss des Molekulargewichts	107
7.1.5 Diskussion	109
7.2 Einfluss der 2-Alkyl-Seitenkette auf die Thermoresponsivität	117
7.2.1 Poly(2-iso-propyl-2-oxazolin)	118
7.2.2 Synthese der Copolymernetzwerke	120
7.2.3 Diskussion	124
7.3 Einfluss von Salzen auf die Thermoresponsivität	127
7.3.1 Einfluss von Guanidinhydrochlorid	128
7.3.2 Einfluss von Natriumchlorid	130
7.3.3 Einfluss von Ammoniumsulfat	133
7.3.4 Diskussion	136
7.4 Zusammenfassung	139

8. Formgedächtniseffekt von Synthetikkautschuk	142
8.1 Realisierung eines Formgedächtniseffekts für IR-SKI-3	142
8.2 Realisierung eines Formgedächtniseffekts für Natsyn 2200	150
8.3 Additivierung mit Poly(2-ethyl-2-oxazolin)	165
8.4 Zusammenfassung	177
9. Zusammenfassung und Ausblick	179
Literaturverzeichnis	182
Abbildungsverzeichnis	211
Tabellenverzeichnis	220
Anhang	A
Curriculum Vitae	W

Nomenklatur

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic force microscopy)
APCN	Amphiphiles Polymerconetzwark
CROP	Kationische ringöffnende Polymerisation (engl. Cationic ring-opening polymerization)
CSC	kritische Lösungskonzentration (engl. Critical solution concentration)
DCP	Dicumylperoxid
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DP	Polymerkettenlänge
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
GPC	Größenausschluss-Chromatographie
IR	Synthetikkautschuk (engl. Industrial rubber)
LCST	untere kritische Lösungstemperatur (engl. Lower critical solution temperature)
MAXS	Mittelwinkel Röntgenstreuung (engl. Middle-angle x-ray scattering)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. Nuclear magnetic resonance)
NR	Naturkautschuk
PEG	Poly(ethylenglycol)
PEtOx	Poly(2-ethyl-2-oxazolin)
PiPropOx	Poly(2-iso-propyl-2-oxazolin)
PMeOx	Poly(2-methyl-2-oxazolin)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNiPAM	Poly(N-isopropylacrylamid)
PnPropOx	Poly(2-n-propyl-2-oxazolin)
POx	Poly(2-alkyl-2-oxazolin)
SME	Formgedächtniseffekt (engl. Shape-memory effect)
SMIR	Formgedächtnissynthesekautschuk (engl. Shape-memory industrial rubber)
SMNR	Formgedächtnisnaturkautschuk (engl. Shape-memory natural rubber)
SMP	Formgedächtniseffekt (engl. Shape-memory polymer)
StA	Stearinsäure (engl. Stearic acid)
TAIC	Triallylisocyanurat
TMA	Thermisch-mechanische Analyse

Nomenklatur

Lateinische Symbole

C_1, C_2	Konstanten
\mathcal{D}	Polydispersitätsindex
E	Elastizitätsmodul, E-Modul
F_e	Entropische Rückstellkraft
G	Freie Enthalpie
g	Gelgehalt
g^E	Freie Mischungsenthalpie
h^E	Mischungsenthalpie
M_c	Netzkettenmolekulargewicht
m_{dry}	Trockengewicht
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_{rep}	Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit
M_w	Massenmittel des Molekulargewichts
m_{wet}	Quellgewicht
N	Polymerisationsgrad
Q	Quellgrad
R	universelle Gaskonstante
R_f	Dehnungsfixierungsverhältnis
RH	Relative Luftfeuchtigkeit (engl. Relative humidity)
R_h	hydrodynamischer Radius
R_r	Dehnungsrückstellungsverhältnis
s^E	Mischungsentropie
T	Temperatur
T_{BP}	Knickpunkttemperatur (engl. Break point temperature)
T_{cp}	Trübungspunkttemperatur
t_{schalt}	durchschnittliche Schaltzeit
T_{trig}	durchschnittliche Schalttemperatur (engl. Trigger temperatur)
ΔT_{trig}	Temperaturbereich in dem ein Polymer schaltet
w	Polymerkonzentration
W_{stored}	Durch Programmierung gespeicherte Arbeit
$W_{\text{stretched}}$	Zur Programmierung benötigte Arbeit
x_c	Vernetzungsgrad

Nomenklatur

Griechische Symbole

ε_{95}	95% der Bruchdehnung
ε_f	fixierte Dehnung der temporären Form
ε_b	Bruchdehnung
$\varepsilon_{p,n+1}$	Dehnung der permanenten Form im n-ten Programmierzyklus
η	Energiespeichereffizienz
λ	Verstreckverhältnis
ρ	Dichte
σ_b	Bruchspannung
ν	Poissonzahl
Φ_c	Kritische Lösungskonzentration in Volumenprozent
χ	Wechselwirkungsparameter

1. Motivation

Intelligente Materialien, die mindestens ein Merkmal wie Form^{1,2}, mechanische^{3,4} oder optische Eigenschaften⁵ aufgrund eines Stimulus gezielt ändern können, sind ein stark erforschtes Gebiet der Materialwissenschaften⁶⁻¹⁰. Inspirationen für etwaige intelligente Materialien kommen, wie so häufig, aus der Natur¹¹. Seegurken können bspw. im Falle eines Angriffs ihre Haut über mehrere Größenordnungen hinweg verstärken¹². Andere Tiere, wie z.B. Chamäleons oder Oktopoden, sind in der Lage aktiv ihre Hautfarbe je nach Situation anzupassen. Auch Spinnenseide, die bereits für ihre hervorragenden mechanischen Eigenschaften bekannt ist^{13,14}, zeigt in bestimmten Fadentypen einen Formgedächtniseffekt (SME, kurz für engl. Shape-memory effect)¹⁵.

Formgedächtnismaterialien haben die interessante Eigenschaft, dass sie sich nach einer Deformation an ihre Form „erinnern“ können. Unter geeigneten Bedingungen kann eine temporäre Form zunächst fixiert werden. Erst nachdem ein spezifischer Stimulus angewendet wird, „schaltet“ das Material und seine ursprüngliche Form vor der Deformation wird wiederhergestellt.¹⁶ Temperatur stellt hierbei den am häufigsten angewandten Stimulus dar.¹⁷⁻²⁴

Anders als Formgedächtnismetalllegierungen oder Formgedächtniskeramiken, zeichnen sich Formgedächtnispolymere (SMP, kurz für engl. Shape-memory polymer) wirtschaftlich durch niedrige Produktionskosten und gute Prozessierbarkeit und materialwissenschaftlich durch ein geringes Gewicht, hohe Dehnbarkeit, Selbstheilung und leicht einstellbare Schalttemperaturen aus.²⁵⁻³⁹

Bereits in den 1940er Jahren wurde die Entdeckung des „Formgedächtnisses“ in einem Methacrylesterharz in den USA patentiert⁴⁰. Unter den ersten kommerziell eingesetzten SMPs befinden sich die in den 1960er entwickelten und noch heute vielfach in der Elektronik verwendeten Schrumpfschläuche, welche auf Polyethylen basieren^{41,42}. Ab den 80er Jahren wurden zudem sowohl Polynorbornen-Kautschuk als auch Styrol-Butadienkautschuk als SMPs vertrieben⁴³. Bis heute wurden zahlreiche neue SMPs entwickelt, um autarke Geräte, z.B. Aktuatoren ohne elektronische Anbindung zu ermöglichen.

Die Palette der heute verfügbaren Eigenschaften reicht von der Speicherung von Dehnungen über 1000%⁴⁴⁻⁴⁸ und von mechanischer Arbeit^{45,49}, Heizratsensitivität⁵⁰ zu einer Vielzahl an geeigneten Schaltern wie bspw. UV-/IR-Strahlung^{51,52}, Ultraschall⁵³, mechanische Beanspruchung^{25,26}, Lösungsmittel⁵⁴⁻⁵⁹, Luftfeuchtigkeit^{58,60,61}, Magnetismus⁶²⁻⁶⁷ oder Chemikalien⁶⁸.

Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass sich bis heute viele neue Anwendungsgebiete für SMPs aufgetan haben. So lassen sich SMPs mittlerweile in Membranen finden^{69,70}, als Textilien in intelligenter Kleidung^{70,71} oder in biomedizinischen Geräten. Gerade in der Medizintechnik erfahren SMPs großes Interesse⁷²⁻⁷⁶, da viele Polymere ähnliche mechanische Eigenschaften wie menschliches Weichgewebe⁷⁷⁻⁸¹ aufweisen. Studien wurden bereits durchgeführt, um die Verwendung von SMPs zur Reparatur von Herzklappen^{82,83}, Entfernung von Blutgerinnseln^{52,84} oder zur Wundversorgung⁸⁵ zu ermöglichen.

Potenzielle Polymerarten, die die Voraussetzung für vielversprechende SMP in der Medizin erfüllen, sind diverse Synthesekautschuke (IR, kurz für engl. Industrial rubber) und die Polymerklasse der Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (POx). Während für Naturkautschuk (NR, kurz für engl. Natural rubber) bereits ein SME nahe Körpertemperatur gezeigt werden konnte^{48,86}, war dies für IR aufgrund einer zu niedrigen Schmelztemperatur bisher noch nicht möglich. IR hat gegenüber NR allerdings den Vorteil, frei von Proteinen zu sein, die einen lebensbedrohlichen anaphylaktischer Schock auslösen können⁸⁷⁻⁹⁰. Ein SMP auf Basis von IR wäre demnach für eine biomedizinische Anwendung seinem natürlichen Pendant vorzuziehen.

POx auf der anderen Seite sind eine vielseitige Polymerklasse, bei der eine vergleichbare Biokompatibilität wie für das weitverbreitete Poly(ethylenglycol) (PEG)⁹¹⁻⁹³ nachgewiesen wurde. Aufgrund der immer häufiger auftretenden Immunreaktionen im Menschen gegen PEG ist die Entwicklung eines alternativen Polymers nötig.⁹⁴⁻⁹⁷ Zwar sind bei einigen POx thermoresponsive Eigenschaften aufgrund einer kritische Lösungstemperatur⁹⁸⁻¹⁰⁴ nachgewiesen worden, allerdings wurde auch hier, wie beim IR, bisher kein klassischer SME beschrieben. Aufgrund der inhärenten thermoresponsiven Eigenschaften von diversen POx bieten sich diese außerdem für die Herstellung von thermosensitive Hydrogelen an, die ihren Quellgrad und damit auch ihre Festigkeit in wässrigen Medien, ähnlich der Seegurke, je nach Temperatur anpassen können. Auch der Einsatz zur gezielten Wirkstofffreisetzung ist denkbar.

Beide Polymerklassen, IR und POx, bringen die Voraussetzung für hervorragende SMPs mit, die evtl. sogar in der Medizintechnik eingesetzt werden können. Ziel dieser Arbeit soll es im Folgenden sein Netzwerke aus verschiedenen IRs und POx herzustellen und deren Potenzial als intelligente Materialien systematisch zu untersuchen und evaluieren.

2. Stand der Technik

In diesem Kapitel soll der Stand der Technik zu Formgedächtnispolymeren und anderen thermoresponsiven Polymeren beleuchtet werden. Dabei werden zunächst die Formgedächtnispolymere vorgestellt und deren Funktionsweise und Applikation erklärt. Anschließend wird auf den Wissensstand zum Formgedächtniseffekt (SME, kurz für engl. Shape-memory effect) von Natur- und Synthetikautschuk eingegangen. Danach werden die Eigenschaften und Hintergründe von thermoresponsiven Polymeren erklärt und die bekannten Eigenschaften von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en (POx) herausgestellt.

2.1 Formgedächtnispolymere

Dieser Abschnitt widmet sich den Formgedächtnispolymeren und wie diese charakterisiert und angewendet werden können. Im Anschluss wird auf den bisherigen Wissensstand zu Formgedächtnisnaturkautschuk (SMNR, kurz für engl. Shape-memory natural rubber) und seine synthetischen Analoga eingegangen.

2.1.1 Der Formgedächtniseffekt

Formgedächtnismaterialien zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, definierte Bewegungen, wie Schrumpfen, Verdrillen oder Krümmen, selbstständig auszuführen. Dazu wird das Material aus seiner sogenannten permanenten Form zunächst in (mindestens) eine temporäre Form überführt. Durch einen externen Stimulus ausgelöst, wird schließlich selbstständig die permanente Form wiederhergestellt.

In der Regel sind Formgedächtnispolymere (SMP, kurz für engl. Shape-memory polymer) aus einem Polymernetzwerk und mindestens einer zweiten Phase, die über einen externen Stimulus beeinflusst werden kann, aufgebaut^{16,27,59,105-108}.

Die Netzpunkte des Netzwerks sollen plastische Verformung verhindern und geben die permanente Form des Polymers vor. Die Deformation eines bspw. semikristallinen Thermoplasten unterhalb der Schmelztemperatur würde fast ausschließlich zu einer irreversiblen plastischen Verformung führen.¹⁰⁹ Sowohl kovalente Netzpunkte, als auch physikalische Netzpunkte (Verschlaufungen, intermolekulare Wechselwirkungen^{110,111}) können zu diesem Zweck genutzt werden.

Während kovalente Netzpunkte zwar stabiler als physikalische Netzpunkte sind, können kovalent gebundene Polymernetzwerke nicht reprozykliert werden. Physikalisch gebundene Polymernetzwerke bieten dagegen die Möglichkeit wiederholt eine neue permanente Form festzulegen, allerdings sind diese Netzwerke anfälliger für bleibende unerwünschte plastische Verformungen. Um die Vorteile kovalent und physikalisch gebundener Netzpunkte zu

kombinieren, mit dem Ziel reprozessierbare Netzwerke mit geringer plastischer Verformung zu erhalten, werden mittlerweile sogenannte dynamische kovalente Netzwerke, SMPs mit reversiblen kovalenten Bindungen, hergestellt.¹¹²⁻¹¹⁵

Damit eine temporäre Form allerdings fixiert werden kann, muss mindestens eine zweite Phase entstehen können, die die sofortige gummielastische Dehnungsrückstellung in die permanente Form verhindert. Diese Phase muss allerdings ebenfalls durch einen geeigneten Schalter wieder verschwinden können, um die gezielte Dehnungsrückstellung zu ermöglichen. Hierfür eignet sich bspw. Kristallisation^{41,42}, ein Glasübergang^{116,117}, ein Übergang von verschiedenen Flüssigkristallphasen^{118,119} oder reversible kovalente^{51,111,120,121} bzw. nicht-kovalente Bindungen (z.B. Diels-Alder Reaktionen¹²²). Auch andere stimuliresponsive Reaktionen wie z.B. Redox-Reaktionen¹²³ bieten sich an.

Kristalle stellen hierbei die am häufigsten genutzte Phase dar, da aus teilkristallinen Polymeren hergestellte SMP häufig eine hohe Steifigkeit und schnelle Dehnungsrückstellung aufweisen¹⁶. Im Vergleich zu semikristallinen SMPs zeigen solche, die den Glasübergang als Schalter nutzen, aufgrund eines großen Temperaturintervalls in dem der Glasübergang stattfindet, eine langsamere Dehnungsrückstellung. Diese langsamere Dehnungsrückstellung macht, wie Sharp et al.¹²⁴ zeigen konnten, diese Art der SMP allerdings für biomedizinische Anwendungen interessant, da z.B. umliegendes Gewebe beim Einführen des SMPs weniger vom SMP beansprucht wird.¹⁰⁵

Bietet das für eine Anwendung gewählte Polymernetzwerk keinen nutzbaren Phasenübergang kann eine zusätzliche Phase in das Polymernetzwerk eingebracht werden. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten.

Das gewünschte Polymer kann z.B. mit einem mischbaren Polymer verblendet werden, um die Schalttemperatur und evtl. auch die mechanischen Eigenschaften einzustellen¹²⁵⁻¹²⁷. Jeong et al.¹²⁶ demonstrierten das durch Blenden der mischbaren Polymere Polyvinylchlorid und Polyurethan-Copolymeren die plastische Verformung nach der Schaltung verringert werden kann. Mather et al.^{128,129} patentierten eine Methode die es ermöglicht durch Mischen eines kristallinen Polymers mit einem amorphen Polymer, dessen Glasübergang unterhalb der Raumtemperatur liegt, dem amorphen Polymer einen SME aufzuprägen. Als mögliche kristalline Polymere werden unter anderem Polylactide, Poly(ethylenglycol), Polyethylen und Polyvinylchlorid genannt, während bspw. Polyvinylacetat, Polymethylacrylat und Polyethylacrylat als amorphe Polymere aufgeführt werden. Zhang et al.¹³⁰ wiederum blendeten die nichtmischbaren Polymere Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer und Poly(ϵ -caprolactam), wobei die Styrol-Butadien-Styrol-Copolymerphase des Blends die Dehnbarkeit und

Dehnungsrückstellung des Blends vorgab und die Poly(ϵ -caprolactam)-Phase die Dehnungsfixierung und Schaltung.

Im umgekehrten Fall kann auch ein Polymer mit anderen Polymeren oder Oligomeren mit niedrigerer Schmelztemperatur oder niedrigerem Glasübergang^{130,131} gemischt werden, um ein SMP mit mehreren Schalttemperaturen zu erhalten. Anstelle eines anderen Polymers können auch niedermolekulare Stoffe genutzt werden, um einem Netzwerk eine Schalttemperatur aufzuprägen. Dies kann entweder durch Kristallisation dieser niedermolekularen Stoffe in der Polymermatrix oder durch Beeinflussung der Glasübergangstemperatur (z.B. Weichmacher) ermöglicht werden. Cavicchi et al.¹³²⁻¹³⁴ quollen hierzu bspw. amorphe Naturkautschuk-Netzwerke in verschiedenen Fettsäuren und gaben diesen Netzwerken damit einen SME mit einer Schalttemperatur, die der Schmelztemperatur der verwendeten Fettsäuren entsprach.

Durch Blenden und anschließendem Vernetzen von nichtmischbaren Polymeren können ebenfalls SMPs oder sogar interpenetrierende Polymernetzwerke erhalten werden¹³⁵⁻¹³⁷.

Der einfachste SMP-Typ, ist das Ein-Weg-SMP, bei dem nach der Dehnungsrückstellung eine erneute Programmierung (Aufprägung der temporären Form), z.B. händisch vom Nutzer, vorgenommen werden muss. In der Regel besitzt dieser Typ nur eine temporäre Form. Eine fortgeschrittene Variante der Ein-Weg-SMPs besitzt jedoch eine zweite oder mehr weitere temporäre Formen, die nach und nach durch (unterschiedliche) Schalter abgerufen werden können¹³⁸⁻¹⁴⁰.

Die höchste Form der SMPs stellt das Zwei-Weg-SMP dar. Bei diesem wird z.B. durch abwechselndes Heizen und Kühlen reversibel zwischen zwei Formen gewechselt, ohne das händisches Programmieren notwendig ist.¹⁴¹⁻¹⁴⁴

2.1.2 Herstellungsprinzipien und Applikationen

Eine Möglichkeit ein SMP mit ausgezeichneten Eigenschaften zu erhalten, ist es Thermoplaste zu vernetzen. Werden nur sehr niedrige Vernetzungsgrade eingestellt, behält das resultierende Netzwerk nahezu vollständig die physikalischen und thermischen Eigenschaften des verwendeten Thermoplasten. Durch diese Art der Vernetzung, die als kritische Vernetzung bezeichnet wird, wird eine hohe Dehnbarkeit des resultierenden Netzwerks bei gleichzeitig geringer plastischer Verformung ermöglicht.^{25,26,44,48,145} Plastische Verformung muss insofern verhindert werden, da sie lediglich eine makroskopische Deformation ohne Änderung der Entropie bewirkt. Die anschließende Dehnungsrückstellung fällt in diesem Fall geringer aus und mindert das Potenzial des SMPs.

Ist ein geeignetes Polymer für ein Anwendungsfeld bezüglich thermischer, mechanischer oder anderer Gesichtspunkte gefunden worden, kann es als SMP eingesetzt werden, denn prinzipiell kann jedes Netzwerk einen SME zeigen. Schwieriger ist es ein Polymer zu finden, dessen SME bei der Anwendungstemperatur, häufig oberhalb Raumtemperatur, nutzbar ist.

Da der SME dimensionsunabhängig ist, können auch makro- bis nanoskopische Anwendungsfelder bedient werden. Über SMPs können z.B. Oberflächentopologien dynamisch geändert werden¹⁴⁶⁻¹⁴⁹, Optiken gezielt geschaltet werden¹⁵⁰⁻¹⁵³ oder selbstablösende Haftkleber entwickelt werden¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. Auch in intelligenten Textilien finden SMPs Verwendung^{105,157-159}.

Sollen SMPs allerdings für biomedizinische Anwendung genutzt werden, müssen mehr als nur die physikalischen Eigenschaften des Polymers für eine Anwendung geeignet sein¹⁶⁰. Die wichtigste Voraussetzung für ein SMPs in der Biomedizin ist die Biokompatibilität und Ungiftigkeit des Polymers. Die bekanntesten biokompatiblen Polymere sind Poly(ϵ -caprolacton), Polylactide, Polyurethane oder Polymere auf Basis von Poly(ethylenglycol) (PEG).¹⁶¹⁻¹⁶³ Biomedizinische Anwendungen sind deswegen interessant, da SMPs häufig neben dem SME die Möglichkeit bieten gezielt Wirkstoffe abzugeben.¹⁶⁴⁻¹⁷¹

Häufig ist auch eine biologische Abbaubarkeit des SMPs eine Voraussetzung für bestimmte Anwendungen. Nach z.B. der Heilung einer Wunde wird hierdurch gewährleistet, dass das SMP nicht im Körper verbleibt und eine weitere Operation notwendig ist, um das SMP wieder zu entfernen. Dabei müssen allerdings auch die Abbauprodukte des Polymers beachtet werden¹⁷².

Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die SMPs, bevor sie in vivo eingesetzt werden können, gründlich sterilisiert werden müssen¹⁷³. Bei der Sterilisation darf kein Zerfall des Polymers oder andere Nebenreaktionen stattfinden, die den Gebrauch des SMPs verhindern. Deswegen werden Polymere vorwiegend mit Ethylenoxid oder nichtthermischem Plasma sterilisiert.^{174,175}

Da in der Regel das Schalten des SMPs durch Temperatur ausgelöst wird, sollte die Schalttemperatur des SMPs in der Nähe der Körpertemperatur sein. Das ist aber nicht immer zu garantieren, da häufig z.B. die Schmelztemperatur zu hoch oder Glasübergangstemperatur zu niedrig ist. Eine Möglichkeit die Temperatur zu umgehen, ist es, das SMP über Kontakt mit Lösungsmitteln wie Wasser schalten zu lassen. Dazu kann bspw. ein Formgedächtnishydrogel auf Basis von wasserlöslichen Polymeren eingesetzt werden. Sollte dies aufgrund der mechanischen Eigenschaften des Hydrogels nicht möglich sein, da diese in der Regel sehr fragil sind¹⁷⁶, können Infrarot-Laser^{177,178} eingesetzt werden, um das SMP im Körper zu erhitzen. Auch durch Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Wechselfelds an ein mit

magnetischen Nanopartikeln modifiziertes SMP kann dieses indirekt geheizt und geschaltet werden.⁶²⁻⁶⁷

Aufgrund der großen Bandbreite an verschiedenen Polymeren werden eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten für SMPs in der Biomedizin untersucht. Die Verwendung von SMPs als künstliche Muskeln^{118,179-181}, Aktuatoren und Sensoren¹⁸²⁻¹⁸⁵, sowie selbstschließende Wundnähte¹⁸⁶ stellen hierbei die offensichtlicheren Anwendungsfälle dar. Weiter werden SMPs für die Anwendung als künstliche Herzklappen^{82,83} und für die Therapie von Aneurysmen¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ geprüft. Auch im Gewebe-Engineering finden SMPs ein großes Anwendungsfeld⁸⁵. Das Entwicklungsgebiet der Stents ist dabei durch SMPs revolutioniert zu werden^{52,84,164,190,191}. SMPs haben gegenüber den bis heute eingesetzten Metallstents einige Vorteile, wie geringe Steifigkeit^{192,193}, gezielte Wirkstoffabgabe^{190,194-197} und eventuelle biologische Abbaubarkeit^{76,198}.

Neben den oben genannten Anwendungsgebieten, gibt es auch besondere Gebiete in denen SMPs genutzt werden, wie in der (Kiefer-)Orthopädie^{199,200}, endoskopischen Chirurgie¹⁸⁶, Blutwäsche²⁰¹ oder Neuroprothesen¹²⁴.

Bis heute gibt es kein Polymer(network), das alle Anforderungen, wie zum Beispiel hohe Dehnungen, eine Schalttemperatur nahe Körpertemperatur und Wassersensitivität, zu 100% erfüllt, die nötige Biokompatibilität mitbringt und zudem chemisch inert ist.

2.1.3 Formgedächtniskautschuk

Naturkautschuk (NR, kurz für engl. Natural rubber) ist ein nachwachsender Rohstoff, welcher im Maßstab von 10 Millionen Tonnen pro Jahr vom Baum *Hevea Brasiliensis* bezogen wird. Anwendung findet NR in der Regel als Elastomer in Reifen, Handschuhen oder Gummibändern. Der Grund für die Verwendung von Naturkautschuk in einer Vielzahl von Produkten ist, dass kein anderes Elastomer eine so hohe Zerreißfestigkeit von bis zu 30 MPa bei gleichzeitiger Dehnung von mehreren 100% aufweist.²⁰² Doch als Naturprodukt hat NR auch Nachteile. So enthält NR Proteine, die bei anfälligen Menschen einen lebensbedrohlichen anaphylaktischen Schock auslösen können⁸⁷⁻⁹⁰. Diese können zwar aus dem NR entfernt werden, allerdings zeigt NR nach einer intensiven Aufreinigung^{87-89,203}, ohne Proteine und andere Verunreinigungen, schlechtere mechanische Eigenschaften²⁰⁴⁻²⁰⁷. Als Alternative zum NR wurden verschiedene Poly(cis-1,4-isopren) Synthetikgumme (IR, kurz für engl. Industrial rubber) entwickelt, die dem NR chemisch nachempfunden sind. Aber diese IR kommen nicht an die mechanischen Eigenschaften des NR heran²⁰⁸.

Für die herausragenden Eigenschaften von NR wird schon seit den 1930er Jahren die dehnungsinduzierte Kristallisation (SIC, kurz für engl. Strain-induced crystallization)

verantwortlich gemacht.^{209,210} In den folgenden Jahrzehnten wurde die Nukleation und das Kristallwachstum in theoretischen²¹¹⁻²¹⁴ und in vielen experimentellen Arbeiten, mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie²¹⁵⁻²¹⁸ oder Röntgenstreuung²¹⁹⁻²³⁹, untersucht.

Für eine lange Zeit wurde die niedrigere Taktizität^{208,240,241} und das niedrigere Molekulargewicht²⁴² von IR und die damit langsamere thermisch induzierte Kristallisation (TIC, kurz für engl. thermal-induced crystallization)^{243,244}, wie auch SIC²⁴⁵ für die schlechteren mechanischen Eigenschaften verantwortlich gemacht.

In neueren Studien zur chemischen Zusammensetzung und Struktur von NR wurde allerdings herausgefunden, dass NR nicht nur diverse Proteine, sondern auch besondere Endgruppen besitzt, die IR aufgrund seiner Synthese fehlen. Zur Veranschaulichung ist der Aufbau eines NR Makromoleküls in Abbildung 2.1a dargestellt.

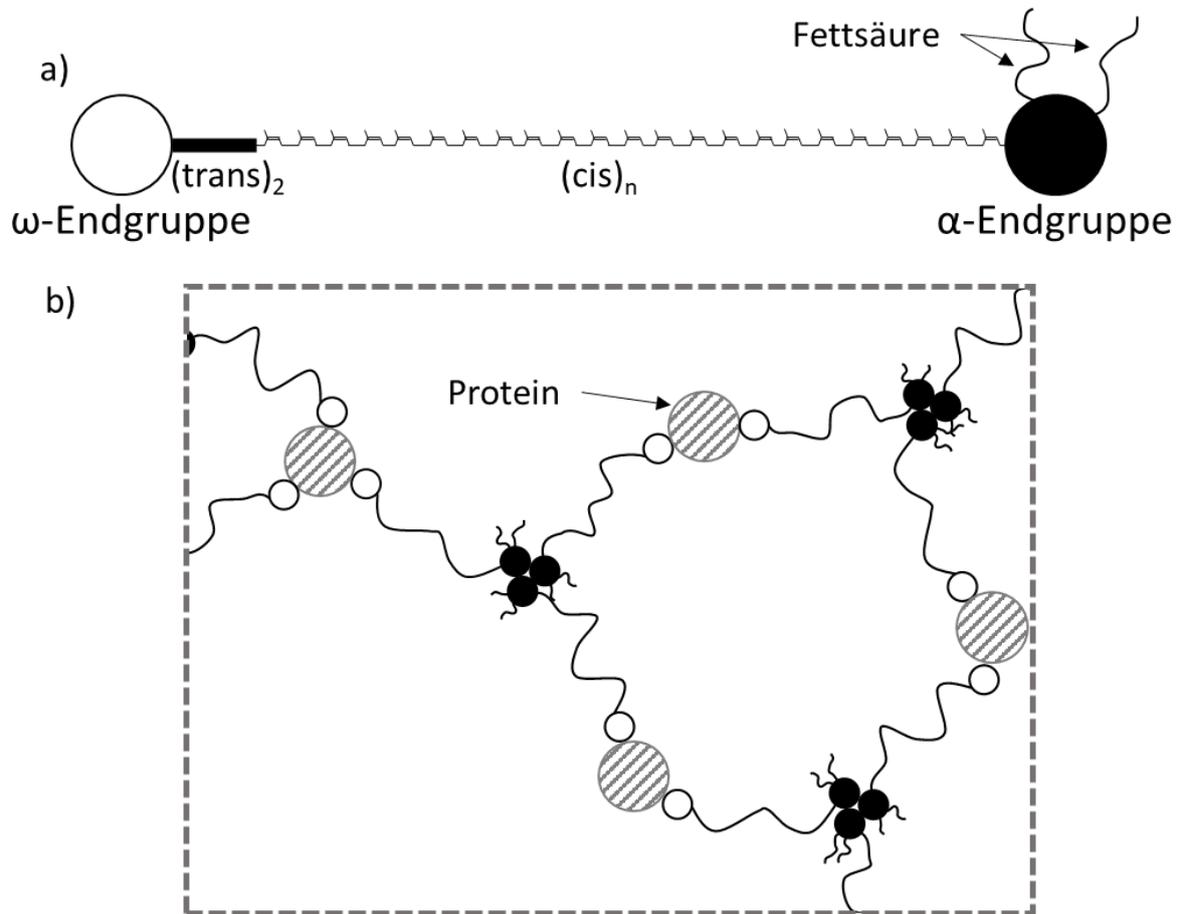


Abbildung 2.1a) Möglicher Aufbau einer Polymerkette von Naturkautschuk. **b)** Mögliches natürliches physikalisches Netzwerk von Naturkautschuk.^{206,208}

Eine NR-Kette enthält eine α -Endgruppe bestehend aus einer Phospholipidgruppe, die mit 2 bis 3 Fettsäuren verknüpft ist. Die ω -Endgruppe ist eine modifizierte Dimethylallyl-Gruppe die über zwei trans-1,4-Isopren-Einheiten mit der Hauptkette verknüpft ist. Es wird vermutet, dass

über die Endgruppen NR-Ketten physikalische Netzpunkte ausbilden. Dies geschieht zum einen über die Fettsäuren der α -Endgruppe und zum anderen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Proteinen und der ω -Endgruppe (Abbildung 2.1b).²⁰⁸ Die Endgruppen der IR-Ketten unterscheiden sich von IR zu IR und hängen vom verwendeten Katalysator ab, der zur Polymerisation von IR verwendet wurde. In der Regel verbleiben die Katalysatoren, z.B. Organolithium oder Ziegler-Natta, als Endgruppe an den IR-Ketten, die aber im Vergleich zu den Endgruppen der NR-Ketten keine weitere Funktion zeigen.²⁴⁶

Des Weiteren machen Fettsäuren in etwa 3,4 Gew.% des Trockengewichts von NR aus. Die Fettsäuren werden mitunter für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der verschiedenen synthetischen Poly(cis-1,4-isopren)-Kautschuke verantwortlich gemacht.^{226,247-251} Besonders der Einfluss von Stearinsäure (StA, kurz für engl. Stearic acid) auf die Kristallisation, die Fettsäure mit der höchsten Konzentration in NR²⁴⁸, wurde vielseitig untersucht²⁴⁷⁻²⁵⁰. Dabei stellte sich heraus, dass StA zwar während der TIC als Nukleationskeim dient, aber keinen Einfluss auf die SIC hat²⁵². Auch kommerziell erhältliche IR werden häufig mit StA additiviert, um die Kristallisationsfähigkeit und damit auch die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks zu verbessern.

Die Unterschiede zwischen einem NR des Typs SMR 10 und zwei bekannten IR-Arten IR-SKI-3 und Natsyn 2200 sind in Tabelle 2.1 aufzeigt.

Tabelle 2.1 Vergleich der Zusammensetzung der NR-Sorte SMR 10 und der IR-Sorten IR-SKI-3 und Natsyn 2200

	NR		IR	
Typ	SMR 10	IR-SKI-3	Natsyn 2200	
cis-1,4-Isopren (%)	>99,8 ²⁰⁸	96-97,5 ²⁴¹	96-98,4 ^{240,241}	
StA-Anteil (%)	0,15 ²⁴⁸	0,6-1,5	-	
Struktur	verzweigt ^{208,253}	verzweigt ²⁴¹	verzweigt ²⁴¹	
M_n (10^6 g mol ⁻¹)	2,8 ²⁴²	2,2 ²⁴²	2,2 ²⁴²	
\mathcal{D} (-)	3,80 ²⁴²	3,95 ²⁴²	3,95 ²⁴²	

Tabelle 2.1 zeigt deutlich die chemische Ähnlichkeit von Naturkautschuk und seiner synthetischen Pendanten. Der Anteil von cis-1,4-Isopren-Wiederholungseinheiten, Molekulargewicht M_n und Polydispersitätsindex \mathcal{D} liegen in einem ähnlichen Größenbereich, wobei NR dennoch längere Polymerketten bei gleichzeitig höherer Taktizität und geringe

Polydispersität \mathbb{D} aufweist. Natsyn 2200 ist im Vergleich zu IR-SKI-3 aufgrund seiner höheren Taktizität NR am ähnlichsten. IR-SKI-3 enthält laut Herstellerangaben zwischen 0,6 und 1,5 Gew.% StA, und zählt trotz seiner geringeren Taktizität von nur 96 bis 97,5% zu den besten synthetischen Alternativen für NR²⁴¹.

Die guten mechanischen Eigenschaften machen NR und seine synthetischen Analoga zu interessanten Materialien für SMPs. In früheren Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass NR unterhalb eines Vernetzungsgrads x_c von 0,4% NR eine Schalttemperatur oberhalb von Raumtemperatur aufweist^{254,255}. Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften übertragen sich auch bei diesen sehr niedrigen Vernetzungsgraden auf den Formgedächtnisnaturkautschuk (SMNR, kurz für engl. Shape-memory natural rubber). Zu diesen Eigenschaften zählt eine vollständig zurückstellbare, speicherbare Dehnung von über 1000%⁴⁴⁻⁴⁸. Nur wenige SMPs, wie strahlenvernetztes Polyethylen²⁵⁶, sind in der Lage Dehnungen über 300% zu speichern. Hinzu kommt mit Werten von 1,34 bis 4,88 J g⁻¹ die Fähigkeit ein hohes Maß an mechanischer Arbeit mit einem Wirkungsgrad zwischen 26,22 bis 48,32% zu speichern^{45,49}. Damit ist die effektiv gespeicherte Arbeit von SMNR deutlich höher als die von Federstahl (0,15 J g⁻¹)²⁵⁷.

Neben den mechanischen Eigenschaften ist SMNR auch in einer anderen Hinsicht besonders. Es ist nämlich einer der wenigen kaltprogrammierbaren SMPs^{48,86}. Diese Eigenschaft hängt mit der SIC von Poly(cis-1,4-isopren) zusammen. Denn bei Raumtemperatur ist Poly(cis-1,4-isopren) vollständig amorph. Erst ab Dehnungen über 400%, wurde in der Literatur das Einsetzen der SIC beobachtet.^{221,258} Diese neu entstandenen Kristalle sind im Falle von SMNR thermisch stabil genug die hohen Dehnungen zu fixieren. Der Schmelzpunkt der Kristalle und damit auch die Schalttemperatur T_{schalt} von SMNR sind jedoch keine Konstanten und können zwischen -22 °C und +45 °C eingestellt werden. Das kann auf viele Art und Weisen vor der Programmierung, z.B. durch Wahl des Vernetzungsgrads⁴⁵, während der Programmierung, durch die Wahl der Dehnrates²⁵⁴ und Temperatur⁴⁵, oder nach der Programmierung, z.B. durch mechanischen Stress^{25,26,259} oder Lösungsmitteldämpfe⁵⁴⁻⁵⁶, geschehen. Darüber hinaus ist NR heizratensensitiv⁵⁰ und kann innerhalb eines Temperaturintervalls von nur etwa 1 K²⁵⁹ vollständig schalten.

Um NR weitere Eigenschaften aufzuprägen, bzw. um die vorhandenen Eigenschaften weiter zu verbessern, wurde dieser seit seiner Entdeckung modifiziert oder mit anderen Polymeren gemischt. Der erste dokumentierte Polymerblend überhaupt wurde 1846 von Alexander Parks patentiert und bestand aus NR und seinem Poly(trans-1,4-isopren)-Pendant Guttapercha²⁶⁰. Über die Jahre wurden NR, aber auch IR, mit vielen anderen Kautschuken und Polymeren

geblendet, wie z.B. Butadienkautschuk²⁶¹⁻²⁶⁶, Nitril/Butadienkautschuk²⁶⁷, Polypropylen²⁶⁸, Guttapercha²⁶⁹⁻²⁷⁷, Acrylkautschuk²⁷⁸⁻²⁸⁰ oder Polychloroprenkautschuk^{281,282}.

Im Bereich der SMPs wurden NR-Proben, die, aufgrund eines zu hohen Vernetzungsgrads, keinen SME zeigten, mit verschiedenen Fettsäuren gemischt. Hierdurch wurde den NR-Proben ein SME mit einer Schalttemperatur aufprägt, die zwar oberhalb Raumtemperatur ist, aber stets der Schmelztemperatur der Fettsäuren entspricht¹³²⁻¹³⁴.

Eine weitere Methode, um die Schalttemperatur von Poly(cis-1,4-isopren) zu beeinflussen, ist die Epoxidierung von NR mit anschließender Vernetzung über Oxa-Michael-Addition. Allerdings ist nach dieser Modifizierung nicht die Schmelztemperatur der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle, sondern die Glasübergangstemperatur, die zwischen 20 und 46 °C liegt, die Schalttemperatur.²⁸³⁻²⁸⁵

Bisher wurde viel an NR und NR-Netzwerken untersucht und den IRs, gerade im Gebiet der SMPs, keine Beachtung geschenkt. Für IR wurde bisher kein SME nachgewiesen. Ähnlich wie bei den mechanischen Eigenschaften, liegt der Grund hierfür vermutlich in der SIC. So konnte bspw. gezeigt werden, dass diese für IR bei höheren Dehnungen einsetzt als für NR, was sich letztendlich in einer niedrigeren Schmelztemperatur und Kristallinität widerspiegeln würde.^{221,258} Aufgrund der Verträglichkeit von IR bei Allergikern sollte daher das Ziel sein durch gezielte Additivierung von IR mit einem anderen Polymer oder niedermolekularen Substanzen, wie Fettsäuren, dem IR einen SME oberhalb Raumtemperatur zu ermöglichen.

2.2 Thermoresponsive Polymernetzwerke

Dieses Kapitel widmet sich den thermoresponsiven gequollenen Polymernetzwerken und wie diese charakterisiert und angewendet werden können. Im Anschluss wird auf den bisherigen Wissenstand zu der Klasse der Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (POx) eingegangen.

2.2.1 Untere kritische Lösungstemperatur

Mit „thermoresponsiv“ werden Polymerlösungen beschrieben, die aufgrund einer Temperaturänderung mindestens eine physikalische Eigenschaft ändern. Im Gegensatz zu SMPs muss diese Eigenschaft dem Polymer nicht erst durch einen Programmierschritt aufgeprägt werden. Dabei stellen Polymere, die eine sogenannte untere kritische Lösungstemperatur LCST (kurz für engl. Lower critical solution temperature) in wässrigen Lösungsmitteln zeigen, eine interessante Gruppe für bspw. biomedizinische Applikationen dar.^{8,10} Polymere, die ein LCST-Verhalten zeigen, ändern in Folge einer Temperaturerhöhung ihre Hydrophobizität. Wird die LCST überschritten, wird das Polymer für das verwendete Lösungsmittel zu hydrophob und fällt aus der wässriger Lösung aus.²⁸⁶ Dabei entstehen

(mindestens) zwei nicht mischbare Flüssigphasen mit unterschiedlichen Polymerkonzentrationen.^{22,24} Dieser Vorgang entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung.²⁸⁷ Makroskopisch zeigt sich dieser Phasenübergang durch eine Trübung des Lösungsmittels. Die Temperatur bei der der Phasenübergang stattfindet wird als Trübungspunkttemperatur T_{cp} bezeichnet. Jedes Polymer mit einer geeigneten Balance zwischen hydrophilen und hydrophoben Bereichen in der Polymerkette zeigt ein LCST-Verhalten²⁸⁷.

Das Löslichkeitsverhalten eines Polymers ist das Maß für das sogenannte „Stealth“-Verhalten im Körper, also wie wenig das körpereigene Immunsystem das Polymer bekämpft. Je höher der Hydratisierungsgrad und damit je hydrophiler eine Polymerkette, desto geringer ist die Oponisierung und darauffolgende Ausscheidung des Polymers über die Leber.²⁸⁸ Polymere, die steuerbar ihre Hydrophobizität ändern können, sind dementsprechend von großem Interesse für medizinische Anwendung, wie Wirkstofffreisetzung¹⁶⁵⁻¹⁷¹, künstliche Muskeln¹⁸¹ und entsalzen/entwässern von Proteinen^{289,290} oder wie SMPs als Aktuatoren und Sensoren¹⁸²⁻¹⁸⁵.

Poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAM) ist das erste entdeckte und das meist untersuchte thermoresponsive Polymer mit LCST-Verhalten.^{291,292} Entdeckt wurde das thermoresponsive Verhalten von PNiPAM 1968 von Heskins und Guillet²⁹². Dank einer LCST in Wasser nahe der Körpertemperatur bei 32 °C, einem Phasenübergang innerhalb eines engen Temperaturintervalls und Biokompatibilität ist PNiPAM weiterhin das populärste thermoresponsive Polymer.^{19,293-295} Weitere Vertreter der thermoresponsiven Polymere, die über die Jahrzehnte entdeckt und untersucht wurden, sind Poly(vinylcaprolactam)²⁹⁶, Poly(vinyl methyl ether)²⁹⁷ und Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (POx)^{102,286,298,299}.

Die Trübungspunkte eines Polymers in Lösung können auf verschiedene Arten und Weisen manipuliert werden, um z.B. die Phasenseparation in ein gewünschtes Temperaturintervall zu verschieben. Auch eine Änderung der Aggregationsform des Polymers von Globulus zur Mizelle ist möglich³⁰⁰. Hierfür kann zum einen das Polymer an sich durch Copolymerisation³⁰¹⁻³⁰⁴ oder durch Endgruppenmodifizierung³⁰⁵ verändert werden, um die Balance zwischen den hydrophilen und hydrophoben Bereichen der Polymerketten zu verschieben. Physikalisch können die Polymer/Polymer-, Polymer/Lösungsmittel- oder Lösungsmittel/Lösungsmittel-Wechselwirkungen durch Mischung mit weiteren Polymeren³⁰⁶ oder durch Änderung der Ionenstärke^{307,308}, durch Salze, Tenside oder weitere Lösungsmittel geändert werden.

Salze werden gemäß Hofmeister in kosmotrope und chaotrope Salze eingeteilt. Kosmotrope Salze sind gut hydratisierte Ionen, die die hydrophoben Wechselwirkungen fördern und damit

die Trübungspunkttemperatur bei gleicher Konzentration herabsenken. Chaotrope Salze andererseits sind wenig hydratisiert, senken die hydrophoben Wechselwirkungen und erhöhen damit die Trübungspunkttemperatur.³⁰⁹ Der Einfluss von Salzen auf die Löslichkeitseigenschaften wurde bereits bei vielen Polymeren, wie bspw. POx^{99,308}, PMMA³¹⁰, PNIPAM³¹¹⁻³¹⁵, Ethylenglycol-funktionalisierte Polyisocyanide³⁰⁹, Gelatine^{316,317}, Peptide^{315,318}, Poly(oligo-ethylenglycol methacrylat) Copolymere³¹⁹ oder Poly(propylenoxid)³²⁰ gezeigt. Der zugrundeliegende Mechanismus hinter dem Einfluss von Salzen auf die Löslichkeitseigenschaften ist bis heute nicht ganz verstanden³²¹, aber es wird vermutet, dass die Interaktion der Salzionen mit der Hydrathülle der Grund hierfür ist^{308,313,322-325}.

2.2.2 Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

Poly(2-oxazolin)e (POx) (siehe Abbildung 2.2) wurden 1966 von vier unabhängigen Forschungsgruppen entdeckt³²⁶⁻³²⁹. Auch nach viel wissenschaftlicher Arbeit in den 70ern und 80ern^{328,330-332} blieben POx aufgrund ihrer hohen Herstellungskosten eher im Hintergrund der Forschung. Erst 2004 wurden POx durch Ausmerzen ihres größten Nachteils, einer langen Polymerisationsdauer von mehreren Stunden bis Tagen, für die Forschung richtig interessant^{333,334} und sind mittlerweile ein bedeutendes Mitglied der Klasse der Pseudopolypeptide. Anders als 4- und 5-substituierte 2-Oxazoline, welche nicht immer polymerisierbar sind³³⁵⁻³³⁷, sind 2-substituierte 2-Oxazoline mittlerweile die verbreitetsten zyklischen Iminoethermonomere. Mittlerweile haben sich POx zu einer echten Alternative zum heutigen „Industrie-Goldstandard“ Poly(ethylenglycol) (PEG) entwickelt.^{338,339}

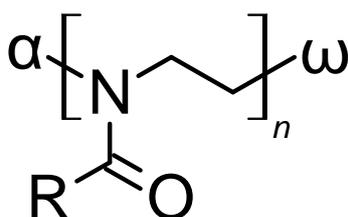


Abbildung 2.2 Strukturformel eines Poly(2-alkyl-2-oxazolin)s

Wasserlösliche POx, wie Poly(2-methyl-2-oxazolin) (PMeOx)²⁹⁹ und POx, die ein LCST-Verhalten in wässrigen Lösungsmitteln zeigen, wie Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx)²⁹⁹ und Poly(2-propyl-2-oxazolin)-Derivative¹⁸ sind sehr interessant für die biomedizinische Forschung³⁴⁰. Aufgrund ihrer Struktur zeigen diese POx zudem eine hohe Biokompatibilität^{91-93,341,342} und „Stealth“-Verhalten^{91-93,343} ähnlich dem von PEG^{93,343-345}.

Die hohe Biokompatibilität von POx wurde *in vitro* durch eine gute Zytokompatibilität (auch in hohen Konzentrationen) nachgewiesen.^{341,346-348} Zudem zeigen POx eine höhere chemische Stabilität als PEG, was bei POx eine Folge der geringeren Polarisierung der C-H Bindung in der Nähe von Stickstoff im Vergleich zum Sauerstoff bei PEG ist.^{346,349,350}

Die *in vivo* Toxizität wurde vor allem für PEtOx, gefolgt von PMeOx untersucht. PEtOx ist nach dem global harmonisiertem System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (GHS) der Kategorie V zuzuordnen, mit einer mittleren letalen Dosis LD₅₀ oral (Ratte) und dermal (Kaninchen) von über 4 g kg⁻¹.³⁵¹ Weiterhin konnten nach mehreren intravenösen Dosen von bis zu 2 g kg⁻¹ bei Ratten keine negativen Effekte auf Leber, Niere und Milz festgestellt werden.³⁴⁹ Das kann daran liegen, dass sich POx‘ nicht im Gewebe und nur in geringen Mengen im retikulohistiozytären System anreichern, da das Blut schnell, meistens beim ersten Passieren der Niere, gereinigt wird^{93,352,353} Das ist eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung von POx, da reine POx nicht biologisch abbaubar sind. Eine potentielle Hürde für die Verwendung von POx könnte allerdings die Bildung von Poly(ethylenimin) (PEI) durch Abbau der Amid-Bindung durch Enzyme oder ein saures Milieu sein³⁵⁴, da bekannt ist, dass Copolymere auf Basis von PEI und PEtOx eine erhöhte Zytotoxizität aufweisen.³⁵⁵ Zwar wurde PEtOx von der amerikanischen Gesundheitsbehörde Food and Drug Administration (FDA) für indirekt Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen, aber die endgültige Freigabe für biomedizinische Anwendungen steht indes noch aus.

Strukturelle Vielfalt

Wie eingangs bereits erwähnt, bieten POx eine große strukturelle Vielfalt, da die Eigenschaften des hergestellten Polymers durch Wahl des Initiators α , des Terminierungsmittels ω , des Alkyl-Rests R und evtl. Copolymerisation beeinflusst werden können^{102,356-358}. Der mögliche Ablauf der kationischen ringöffnenden Polymerisation (CROP, kurz für engl. Cationic ring-opening polymerization) der POx wird in Abbildung 2.3 dargestellt.

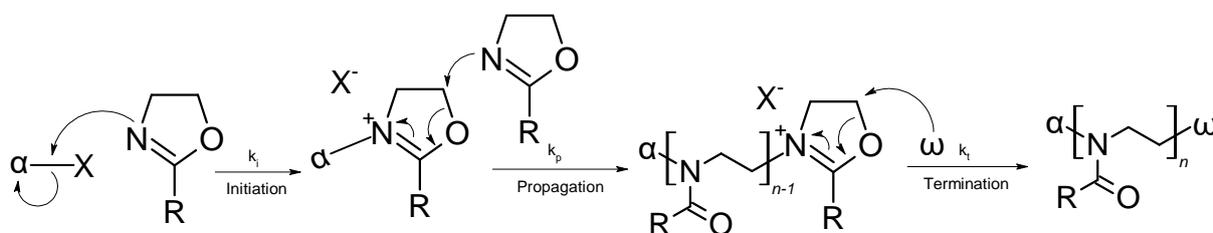


Abbildung 2.3 Kationische ringöffnende Reaktion von POx nach Lava et al.³⁵⁸ mit dem Initiator α , Gegenion X^- und dem Terminierungsmittel ω .

Im Schritt der Initiation greift das nukleophile Stickstoffatom des 2-R-2-Oxazolins den elektrophilen Initiator an. Hierbei wird ein Oxazoliniumkation gebildet, welches im Gleichgewicht mit der kovalent gebundenen Esterform steht. Das Gleichgewicht dieser Umwandlung wird durch vom Gegenion X^- beeinflusst. Die Wahl des Initiators beeinflusst letztendlich die Polydispersität des Polymers. Während der Propagation lagern sich weitere Monomere durch nukleophile Substitution an das aktive Kettenende an. Die Propagationsrate k_p steigt mit wachsender Kettenlänge und wird zudem von Faktoren wie dem Gegenion, Monomer, Temperatur und Lösungsmittel beeinflusst. Die kationische Form der wachsenden Kette steht auch hier mit der kovalenten Form im Gleichgewicht, wobei die Propagation nur mit der kationischen Form erfolgen kann. Die Terminierung erfolgt in der Regel durch einen nukleophilen Angriff an der fünften Position des zyklischen Imidoesters des Polymerkettenendes. Das Terminierungsmittel wird erst nach erfolgreicher Polymerisation hinzugeben.³⁵⁸

Um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, müssen alle verwendeten Chemikalien, wie Initiator, Monomer und Lösungsmittel, gründlich aufgereinigt werden. Nukleophile Verunreinigungen, wie Kleinstmengen an Wasser, können einen Kettentransfer oder eine Termination auslösen.

Die Vielfalt an Initiatoren erlaubt die Kontrolle über die Polymerarchitektur. Mono- und bifunktionale Initiatoren ergeben lineare symmetrische oder asymmetrische telechele Polymere^{359,360}, wohingegen multifunktionale Initiatoren Sternpolymere^{361,362} ergeben. Makroinitiatoren erzeugen Kammpolymere, bzw. mit steigendem Grafting molekulare Bürsten.^{363,364} Alternativ zum oben beschriebenen „Grafting through“ um Stern-, dendritische oder Kammpolymere zu erhalten, kann sich auch dem „Grafting from“ und „Grafting onto“ Ansatz bedient werden.^{343,365-372}

Wie über den Initiator können auch über das Terminierungsmittel Funktionalitäten eingebracht werden, die z.B. die Bindung an einen Wirkstoff ermöglicht.^{373,374} Mögliche Terminierungsmittel sind Nukleophile, wie Amine,³⁷⁵ Azide³⁷⁶ oder Säuren³⁷⁷.

Thermische und mechanische Eigenschaften

Für manche Anwendungen sind die thermischen und mechanischen Eigenschaften eines Polymers sehr wichtig. POx zeigen eine thermische Stabilität von mindestens 300 °C^{378,379}. Die Glasübergangstemperatur T_g und die Schmelztemperatur T_m sind von Kettenlänge der Alkyl-

Seitenkette abhängig. Die bekannten T_g und T_m für verschiedene Seitenkettenlängen sind in Abbildung 2.4^{328,380-387} aufgeführt.

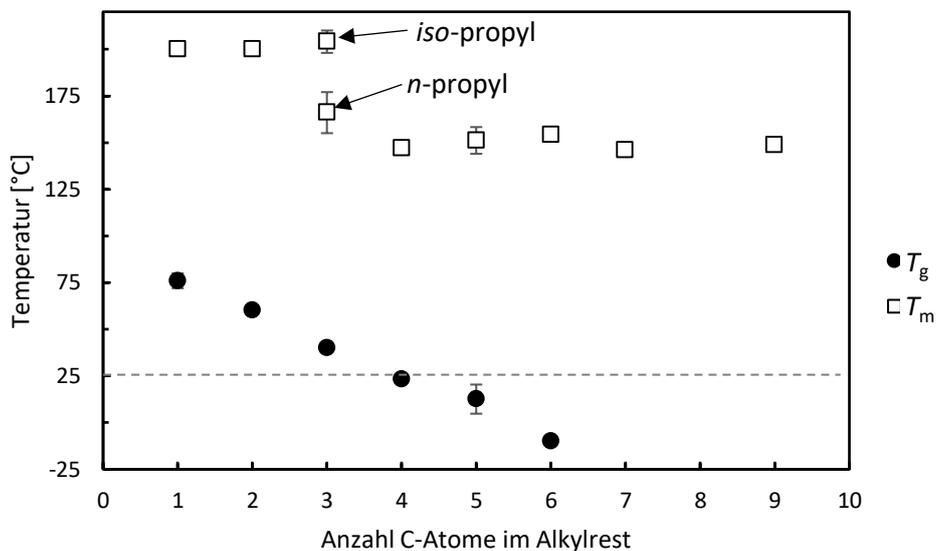


Abbildung 2.4 Glasübergangstemperatur T_g und Schmelztemperatur T_m verschiedener POx in Abhängigkeit der Länge des Alkyl-Rests.^{328,380-387} Raumtemperatur wird mit (---) angedeutet.

Hierbei ist zu sehen, dass die Schmelztemperatur T_m der POx ab einer Butyl-Seitenkettenlänge von ca. 200 °C auf ca. 150 °C sinkt und im Falle von PiPropOx auch von der Konfiguration abhängig ist.³⁸⁰⁻³⁸² Für PMeOx³⁸², Poly(2-*n*-propyl-2-oxazolin) (PnPropOx)³²⁸, Poly(2-*iso*-propyl-2-oxazolin) (PiPropOx)^{383,384} und PEtOx³⁸⁵ ist allerdings anzumerken, dass Kristalle erst nachgewiesen werden konnten, wenn die Polymere in Wasser bei Temperaturen oberhalb ihres Trübungspunkts für mehrere Wochen gelagert wurden^{386,387}. Die Glasübergangstemperatur T_g nimmt mit steigender Seitenkettenlänge stetig ab. Zeigt PMeOx noch eine T_g von ca. 75 °C, so liegt dieses für Poly(2-hexyl-2-oxazolin) bei ca. -10 °C.

Da sowohl die Glasübergangstemperaturen T_g als auch die Schmelztemperaturen T_m von POx mit einer Seitenkettenlänge von 4 C-Atomen und weniger oberhalb Raumtemperatur liegen, würden sich die hier dargestellten POx hervorragend für SMPs mit mehreren temporären Formen eignen.

Anders als zu den thermischen Eigenschaften gibt es nicht viele Berichte über die mechanischen Eigenschaften der POx, denn häufig werden diese mit nur geringen Kettenlängen synthetisiert, was zu spröden und mechanisch schlecht zu vermessenden Proben führt. Auch liegt das Interesse der Forschung in der Regel in den Eigenschaften gelöster POx und die mechanischen Eigenschaften der Polymere sind für ihre Anwendung eher unwichtig. Messungen die über Nanoindentierung durchgeführt worden sind, zeigten jedoch einen Abfall des

Elastizitätsmoduls mit steigender Alkyl-Seitenkettenlänge, was mit dem ebenfalls sinkenden T_g erklärt werden kann (vgl. Abbildung 2.4).^{380,387} Durch Aufnahme von Wasser, z.B. über die Luft, sinkt der Elastizitätsmodul ebenfalls bei hydrophilen POx³⁸⁷. Für trockenes PEtOx wurde ein Elastizitätsmodul von etwa 800 MPa gemessen³⁸⁸.

Löslichkeitsverhalten

Das Löslichkeitsverhalten von POx hängt, wie die mechanischen Eigenschaften stark von der Länge der Alkyl-Seitenkette ab. Je länger die Seitenkette, desto hydrophober wird die Polymerkette. Dies führt zu einer erschwerten Bildung einer Hydratationshülle um die Polymerkette.^{18,389} Während Poly(2-methyl-2-oxazolin) (PMeOx) vollständig in Wasser löslich ist, zeigen POx mit Ethyl-⁹⁸, *n*-Propyl-¹⁰², *iso*-Propyl¹⁰⁴, oder Cyclopropyl-Seitenkette¹⁰³ ein LCST in Wasser.³⁸⁹ Im Vergleich zu PNiPAM oder anderen Polymeren, die ein LCST-Verhalten vorweisen, zeigen diese POx selbst bei hohen Polymerkonzentrationen keine thermische Hysterese zwischen dem Heiz- und Kühlzyklus.¹⁰²

PEtOx ist aufgrund seiner nachgewiesenen Biokompatibilität und Amphiphilie ein sehr interessantes Polymer, da es als Netzwerk nicht nur sensitiv gegenüber Temperatur, sondern auch gegenüber Wasser und apolaren Lösungsmitteln reagieren sollte.^{98,99,381,387,390,391} Es wird wegen der starken Abhängigkeit der LCST vom Molekulargewicht^{100,102,287} zum Typ-I der LCST-Polymere zugeordnet.³⁹² Bei Raumtemperatur wird Wasser als θ -Lösungsmittel für PEtOx betrachtet.³⁹³ Die LCST von PEtOx liegt in etwa zwischen 61 und 64 °C^{99,100,394}, was auf den ersten Blick zu hoch für eine Anwendung zur Wirkstoffangabe ist.

Denn für diese Applikation sind vor allem Polymere interessant, die eine LCST in der Nähe der Körpertemperatur aufweisen.^{19,23} POx mit 2-*iso*-Propyl-Seitenkette zeigen ein LCST abhängig von der Polymerkonzentration und Molekulargewicht zwischen 35 und 39 °C^{101,395-397}, was diese POx sehr interessant für biotechnologische Anwendungen macht. Allerdings wurde festgestellt, dass die Trübung am Trübungspunkt irreversibel wird, wenn die Lösung zu lange oberhalb des Trübungspunkt geheizt wird. Grund hierfür ist eine isotherme Kristallisation der partiell dehydrierten Polymerketten.^{383,384}

Die Lage der Trübungspunkttemperatur ist bei POx allerdings auch von der Zusammensetzung der Polymerkette, anders als die zuvor genannten Seitekette³⁹⁸ oder das Molekulargewicht^{99,100,102} abhängig. Bspw. senken hydrophobe Endgruppen den Trübungspunkt, während hydrophile Endgruppen diesen erhöhen.³⁹⁹ Auch durch Änderung der Komposition der Polymerkette durch Copolymerisation^{102,400} mit anderen POx kann die LCST

eingestellt werden. Eine Zugabe von 2-*iso*-Propyl-, 2-Butyl- oder 2-Heptyl-2-oxazolin Comonomere im Propagationsschritt der Polymerisation von PEOx, erzeugt ein Copolymer mit geringem LCST als EtOx, aber auch mit einer geringen Abhängigkeit der LCST vom Molekulargewicht.⁴⁰⁰

In der Regel wird das LCST-Verhalten von thermoresponsiven Polymeren in Wasser gemessen, denn viele Faktoren haben einen Einfluss auf die Trübungspunkttemperatur von POx. Neben diversen Additiven⁴⁰¹, haben der pH-Wert⁴⁰² und die Salzkonzentration^{308,403} einen erheblichen Einfluss auf die Lage der Trübungstemperatur.

Der Einfluss von Salzen hingegen auf das Quellverhalten von Hydrogelen hergestellt aus eben diesen POx ist weit weniger untersucht. Bekannt ist, dass durch die Zugabe von Salzen die Zähigkeit und die Steifigkeit von Hydrogelen verbessert werden kann.^{309,310,317,321,404} Der Mechanismus hinter dem Einfluss von Salzen auf die Trübungspunkttemperatur wird noch immer diskutiert³²¹, aber ein geteilte Hypothese ist, dass die Ionen mit der Hydratationshülle der Polymerketten wechselwirken und den Aufbau dieser dadurch entweder begünstigen oder erschweren^{308,313,322-325}.

Netzwerke

Generell eignen sich POx hervorragend für die Herstellung von Hydrogelen^{102,104,405,406} und amphiphilen Conetzwerken⁴⁰⁷, da man Dank CROP totale Kontrolle⁴⁰⁸⁻⁴¹⁰ über die Polymerkomposition, -struktur und -architektur hat. Die bereits erwähnte Biokompatibilität und das Stealth-Verhalten sind weitere für Hydrogele sehr interessante Eigenschaften.

Im Allgemeinen, können POx-basierte Hydrogele auf vier Art und Weisen hergestellt werden (siehe Abbildung 2.5).

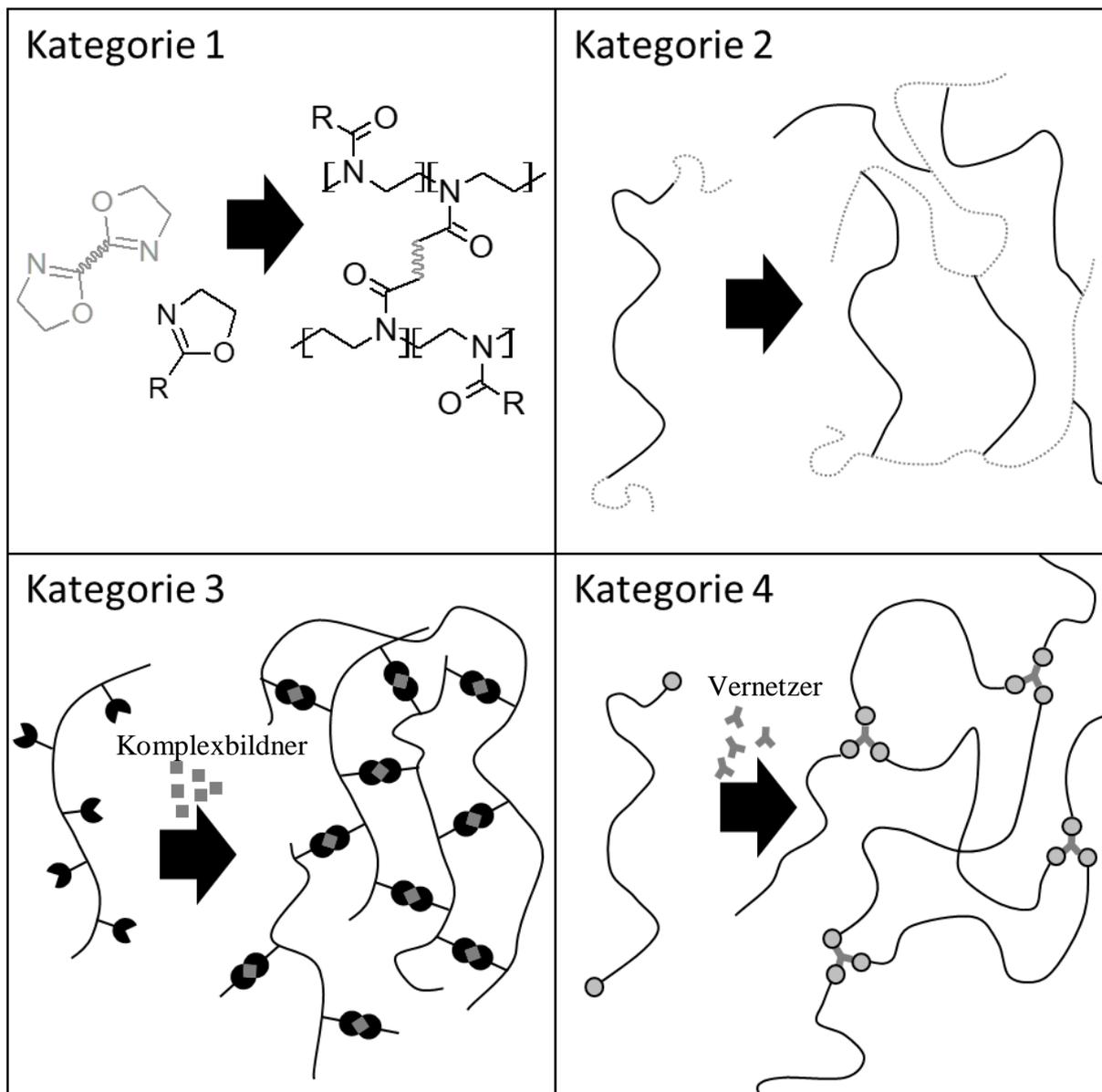


Abbildung 2.5 Die vier häufigsten Mechanismen zur Vernetzung von POx

In Kategorie 1 sind Hydrogele, die in einer Ein-Schritt-Reaktion mittels bis-funktioneller Monomere gewonnen werden⁴¹¹⁻⁴¹⁷. Netzwerke der Kategorie 2 werden mit Hilfe der Makromonomer-Methode hergestellt, wobei α,ω -funktionalisierte POx mit polymerisierbaren Gruppen synthetisiert werden^{100,407,416-425}. Hydrogele der Kategorie 3 werden über Komplexbildung hergestellt^{376,426-429}. Hydrogele, die der letzten Kategorie angehören, werden mit neben- oder endgruppenfunktionalisierten POx und multifunktionalen Vernetzern hergestellt.

Eine Auflistung von verschiedenen Methoden ist mit Beispielen Tabelle 2.2 zu entnehmen

Tabelle 2.2 Bekannte Vernetzungsreaktionen für Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e

Methode	Beispiel
In Situ Vernetzung während CROP	<ul style="list-style-type: none"> • Initiierung der Polymerisation mittels monofunktionaler Initiatoren^{412,430} • Initiierung der Polymerisation mittels Makroinitiatoren⁴³¹⁻⁴³⁴
Vernetzung von POx durch Komplexbildung	<ul style="list-style-type: none"> • via H-Brücken^{167,435} • via Metallbildung^{426,427,429} • via Quarternisierung von Aminen⁴³⁶
Vernetzung von POx durch physikalische Wechselwirkung	<ul style="list-style-type: none"> • via γ-Bestrahlung⁴³⁷ • via lichtinduzierte Gelierung⁴³⁸⁻⁴⁴⁰ • via RedOx-Reaktion⁴⁴¹
Vernetzung mittels en-Funktionalisierung	<ul style="list-style-type: none"> • mit ungesättigten Endgruppen^{100,101,442-447} • mit ungesättigten Gruppen in der Seitenkette^{415,448}
POx-co-Polyester	<ul style="list-style-type: none"> • Copolymere mit Lactiden^{347,424,449} • Copolymer mit ϵ-Caprolacton^{450,451}

In der Literatur wurde sich bisher bei der Vernetzung von POx darauf konzentriert neue (Co)polymernetzwerke mit neuen Eigenschaften zu generieren. Das führte dazu, dass anders als das LCST-Verhalten von POx, das thermoresponsive Verhalten von reinen POx-Hydrogelen eher oberflächlich untersucht wurde. Aus diesem Grund soll sich in dieser Arbeit verschärft mit dem thermoresponsiven Quellverhalten, aber auch dem SME, von verschiedenen POx-(co)netzwerken beschäftigt werden, um mit diesem Wissen in der Zukunft gezielt neue intelligente Materialien konzipieren zu können.

3. Zielsetzung der Arbeit

Diese Arbeit verfolgt zwei Schwerpunkte. Zum einen soll das Portfolio intelligenter Materialien erweitert und zum anderen sollen neue Erkenntnisse gewonnen werden, um zukünftig gezielt Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften herstellen zu können. Das erste Ziel ist es mehr über die thermoresponsiven Eigenschaften von Netzwerken auf Basis von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en (POx) zu erfahren, indem die Quelleigenschaften von POx-Hydrogelen in Abhängigkeit der Temperatur untersucht und mit den Trübungspunktkurven der linearen Polymere, unter Berücksichtigung der Art und Topologie des Netzwerks und des Lösungsmittels, verglichen werden.

Zu diesem Zweck muss zunächst eine geeignete Vernetzungsmethode entwickelt werden, um verschiedene POx zu vernetzen ohne die Eigenschaften der Polymere durch spezifische Seiten- oder Endgruppen zu ändern. Im Zuge dessen sollen die thermischen und mechanischen Eigenschaften von POx-Netzwerken unter Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit und des Quellgrads untersucht werden.

Das zweite Ziel ist die Evaluierung der Formgedächtniseigenschaften von Netzwerken aus synthetischen Poly(cis-1,4-isopren)en (IR) und POx. Für beide Polymerklassen wurde bis heute kein Formgedächtniseffekt (SME) nachgewiesen, obwohl beide Polymerarten interessante Eigenschaften für zukünftige Anwendungen mitbringen.

POx-Netzwerke werden untersucht, da sie neben einer breiten Palette an unterschiedlichen Phasenübergangstemperaturen auch häufig interessante Quelleigenschaften zeigen, die als potenzielle Schalter für den Formgedächtniseffekt genutzt werden können. Aus diesem Grund sollen verschiedene POx hinsichtlich ihrer Sensitivität gegenüber Temperatur und Lösungsmitteln evaluiert werden.

Während für natürlich vorkommendes Poly(cis-1,4-isopren) in Form von Naturkautschuk der SME seit mehreren Jahren bekannt ist und bereits in vielen Studien untersucht wurde, ist dieser für IR noch nicht nachgewiesen worden. Ein SME konnte wahrscheinlich bisher nicht für IR gezeigt werden, da die Schmelztemperatur der im Programmierungsschritt entstehenden dehnungsinduziert-kristallisierten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle von IR möglicherweise niedriger als Raumtemperatur ist. Somit findet keine Dehnungsfixierung statt. Um dennoch einen SME für IR zu ermöglichen, soll sich Additiven bedient werden. Auf diese Weise soll ein SMP, der Eigenschaften vergleichbar mit denen von SMNR besitzt, erhalten werden, ohne die Gefahr etwaige Allergene oder Verunreinigungen zu enthalten.

Zum einen wird Stearinsäure als niedermolekulares Additiv verwendet. Stearinsäure ist ebenfalls in Naturkautschuk aufzufinden und unterstützt als Kristallisationskeim nachweislich die thermisch induzierte Kristallisation von Poly(cis-1,4-isopren). Des Weiteren sollen durch Zugabe von StA weitere Einblicke in den Mechanismus hinter dem SME und SIC von Poly(cis-1,4-isopren) gewonnen werden. Zum anderen wird aus IR und hochmolekularem amphiphilem Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) ein Blend hergestellt und anschließend vernetzt. Die Covernetzung soll zwei Zwecke erfüllen. PEtOx besitzt eine Glasübergangstemperatur oberhalb Raumtemperatur. Durch Einbringen der steifen Polymerketten soll zum einen die amorphe Phase von IR immobilisiert werden. Zum anderen soll über die Amphiphilie von PEtOx der SME von IR um eine Sensitivität gegenüber Wasser erweitert werden, um z.B. athermisch durch flüssiges Wasser geschaltet werden zu können ohne auf die guten mechanischen Eigenschaften von IR verzichten zu müssen.

4. Aufbau der Arbeit und Publikationen

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in vier Abschnitte eingeteilt.

Im ersten Abschnitt wurde ein Verfahren zur Vernetzung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) und anderen Poly(2-alkyl-oxazolin)e (POx) entwickelt und anschließend die hergestellten PEtOx-Netzwerke hinsichtlich ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften in Abhängigkeit des Quellgrads untersucht.

Im zweiten Abschnitt wurde untersucht, ob PEtOx und andere POx einen nutzbaren Formgedächtniseffekt oberhalb Raumtemperatur zeigen. Hierzu wurden die Erkenntnisse aus dem vorherigen Abschnitt genutzt, um mögliche Programmierungsmethoden und Schalter, wie Temperatur oder Lösungsmittel(dämpfe), zu evaluieren.

Im dritten Abschnitt wurde sich das LCST-Verhalten von POx zunutze gemacht, um thermoresponsive Hydrogele zu erhalten. Hierbei wurde die Netzwerktopologie und die Hydrophobizität der Polymere, sowie der verwendeten Lösungsmittel variiert. Die Quelldaten der Hydrogele werden den Trübungspunktkurven der linearen Polymere vergleichend gegenübergestellt, um tiefere Einblicke in den Mechanismus hinter dem LCST-Verhalten zu gewinnen.

Im vierten und letzten Abschnitt werden die Formgedächtniseigenschaften von Netzwerken, hergestellt aus Synthetikkautschuk (IR) IR-SKI-3 und Natsyn 2200, untersucht. Hierzu wurden die Polymere mit Stearinsäure additiviert bzw. mit PEtOx covernetzt.

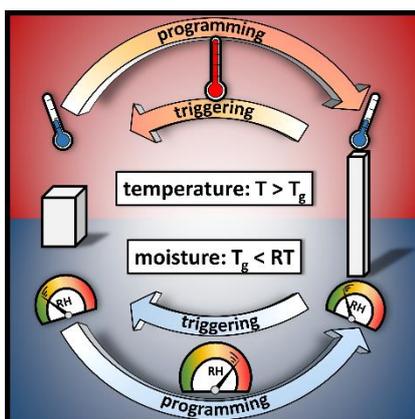
Einige Ergebnisse der Untersuchungen wurden bereits in drei veröffentlichte Publikationen zusammengefasst. Weitere Abschnitte dieser Arbeit sollen noch veröffentlicht werden und befinden sich zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit evtl. schon im Reviewprozess.

Eine Zusammenfassung der Themen der bereits veröffentlichten und zukünftigen Publikationen ist auf den nächsten Seiten dargestellt.

Bereits veröffentlichte Ergebnisse

5.1/6.1 Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken

PEtOx wurde das erste Mal ohne Modifikation der Polymerketten vernetzt und es konnte gezeigt werden, dass PEtOx sich über Temperatur und Lösungsmittelkontakt (Luftfeuchtigkeit oder Flüssig) schalten lässt. Außerdem ließen sich hohe Dehnungen und mechanische Energien speichern.

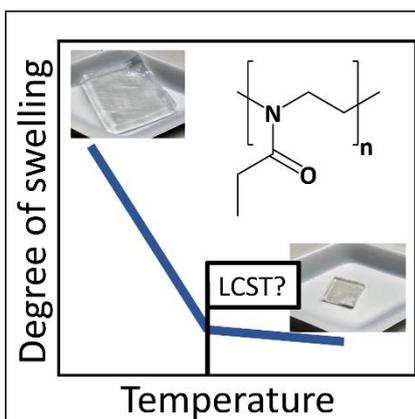


Thermo-/Moisture-Responsive Shape-Memory Effect of Poly(2-ethyl-2-Oxazoline) Networks

Dominik Segiet, Thomas Raidt, Hatay Özdem, Sebastian Weckes, Jörg C. Tiller
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **2019**, 57(16), 1053-1061

7.1 Thermoresponsive Eigenschaften von PEtOx-Netzwerken in Wasser

Die temperaturabhängigen Quellkurven von verschiedenen PEtOx-Netzwerken wurden vermessen. Hierdurch konnte ein Zusammenhang zwischen der LCST von PEtOx und dem Quellverhalten der Netzwerke hergestellt werden.

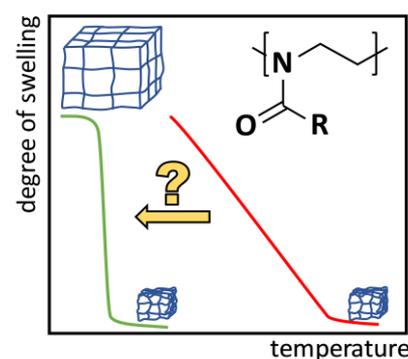


Investigation of the swelling behavior of hydrogels derived from high-molecular-weight poly(2-ethyl-2-oxazoline)

Dominik Segiet, Robert Jerusalem, Frank Katzenberg, Jörg C. Tiller
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **2020**, 58(5), 747-755

7.2/7.3 Thermoresponsive Eigenschaften von POx-Netzwerken in Wasser(gemischen)

Die temperaturabhängigen Quellkurven von verschiedenen POx-Netzwerken in Wasser(gemischen) wurden aufgezeichnet. Hierdurch konnte ein Zusammenhang zwischen Trübungspunktkurve Quellverhalten der Netzwerke hergestellt werden.

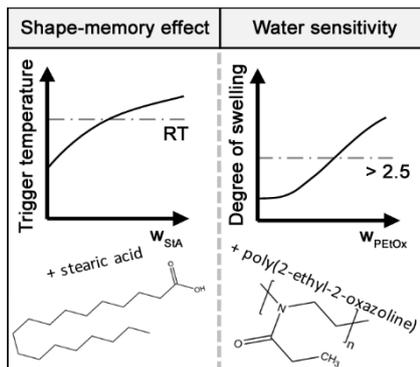


Insights in the Thermal Volume Transition of Poly(2-oxazoline) Hydrogels

Dominik Segiet, Annika Stockmann, Jan Sadowski, Frank Katzenberg, Jörg C. Tiller
Macromol. Chem. Phys. 2100157 (2021)
<https://doi.org/10.1002/macp.202100157>

8.1/8.3 Realisierung eines Formgedächtniseffekts für IR-SKI-3

In dieser Publikation wurde der Synthesekautschuk IR-SKI-3 mit Stearinsäure additiviert bzw. mit PEtOx covernetzt. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass IR-SKI-3 nicht nur einen Formgedächtniseffekt oberhalb Raumtemperatur zeigen kann, sondern auch durch hydrophile Lösungsmittel geschaltet werden kann.



Realizing a shape-memory effect for synthetic rubber (IR)

Dominik Segiet, Laura M. Neuendorf, Jörg C. Tiller, Frank Katzenberg

Polymer **2020**, 203, 122788

5. Herstellung und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken

Ein Ziel dieser Arbeit ist es den Formgedächtniseffekt und die Thermoresponsivität von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)- und anderen Poly(2-alkyl-2-oxazolin)-Netzwerken zu untersuchen. Ziel dieses Abschnitts ist es daher zunächst ein geeignetes Vernetzungsverfahren zu finden, dass für alle verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (POx) anwendbar ist. Eine Voraussetzung hierfür ist es, dass die Vernetzung unabhängig von den End- und Seitengruppen des POx durchführbar ist. Hierzu wird Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) als Modell-POx verwendet, da es das einzige kommerziell erwerbliche POx mit einem hohen Molekulargewicht ist. Im Anschluss der Vernetzung werden die mechanischen und thermischen Eigenschaften von PEtOx untersucht und der Einfluss von Wasser und Luftfeuchtigkeit auf diese Eigenschaften dokumentiert, um die Grundlagen für die nachfolgenden Kapitel zu schaffen.

5.1 Methodenentwicklung zur Vernetzung von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)^a

Ziel dieses Abschnitts ist es ein Verfahren zur Vernetzung von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en POx zu erarbeiten. Das Verfahren soll es ermöglichen verschiedene POx auch mit unbekanntem Endgruppen und ohne Modifizierung der Seitenkette zu vernetzen, um den Herstellungsprozess der POx für spätere Anwendung so einfach und kostengünstig wie möglich gestalten zu können. Dieser Abschnitt entstand in Zusammenarbeit mit Hatay Özdem⁴⁵² im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

5.1.1 Der Vernetzungsmechanismus

Als Modell-Polymer für diese Methode soll PEtOx verwendet werden, da es das kommerziell erwerbliche POx mit dem höchsten Molekulargewicht darstellt. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit sind PEtOx-Chargen mit Molekulargewichten von 50 kg mol^{-1} , 200 kg mol^{-1} und 500 kg mol^{-1} erhältlich, die im Folgenden als PEtOx₅₀, PEtOx₂₀₀ und PEtOx₅₀₀ bezeichnet werden. Da die Endgruppen dieser PEtOx-Chargen unbekannt sind, konnte bspw. der häufig genutzte Makromonomer-Ansatz nicht zur Vernetzung genutzt werden^{100,407,416-425}. Stattdessen wurde sich für eine Vernetzungsstrategie entschieden, mit der Polylactide vernetzt werden können⁴⁵³.

^a Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht in Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics: Thermo-/Moisture-Responsive Shape-Memory Effect of Poly(2-ethyl-2-Oxazoline) Networks, Dominik Segiet, Thomas Raidt, Hatay Özdem, Sebastian Weckes, Joerg C. Tiller* 2019, 57(16), 1053-1061.

5 – Herstellung und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken

Poly lactide haben einen ähnlichen Aufbau der Polymerkette wie PEtOx, ohne reaktiven Gruppen und mit tertiäre Kohlenstoffatomen. Um Poly lactide zu vernetzen wird eine Kombination des Radikalstarters Dicumylperoxid (DCP) und des Vernetzers Triallylisocyanurat (TAIC) verwendet. Der in der Literatur angenommene Vernetzungsmechanismus ist auf PEtOx übertragen worden und in Abbildung 5.1 dargestellt.

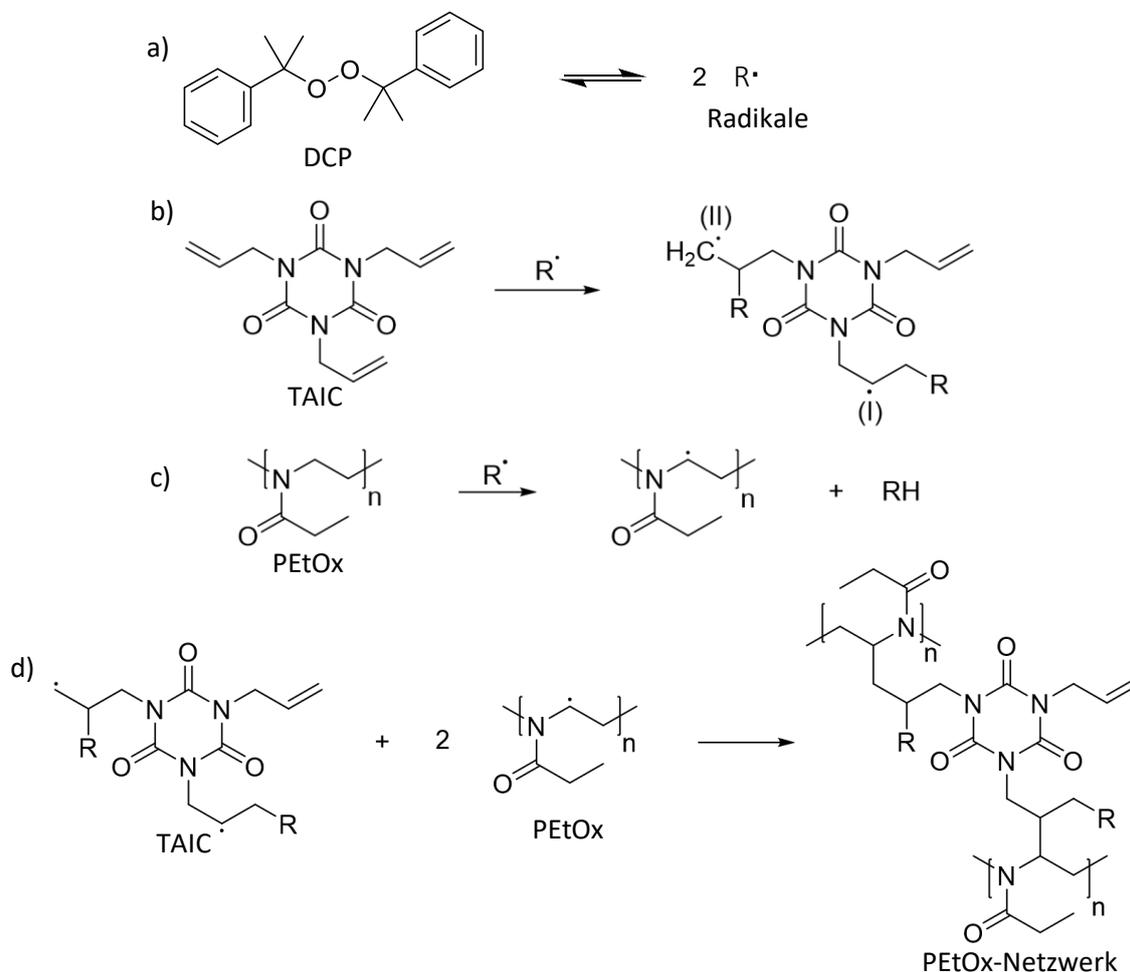


Abbildung 5.1 Vermutlicher Vernetzungsmechanismus von PEtOx.⁴⁵³ a) Thermische Zersetzung von Dicumylperoxid.⁴⁵⁴ Reaktion der entstandenen Radikale mit b) Triallylisocyanurat und c) PEtOx. d) Vernetzungsreaktion von PEtOx und TAIC.

Durch Aufheizen auf über 89 °C beginnt die autokatalytische Zersetzung von DCP. Dieses zersetzt sich zu Cumyloxy-Radikalen, welche weiter zu Acetophenon und Methyl-Radikalen reagieren können (Abbildung 5.1a).^{454,455} Die Radikale reagieren nun mit TAIC und PEtOx. Bei TAIC werden die Doppelbindungen der Allyl-Gruppen angegriffen, wobei zwei Arten von Radikalen entstehen können. Radikal (I) ist hierbei das stabilere und häufiger auftretende Radikal (vgl. Abbildung 5.1b). Bei PEtOx nehmen die Radikale ein Wasserstoffatom vom Kettenrückgrat oder Seitenkette, wodurch am PEtOx ein Radikal entsteht (Abbildung 5.1c). Durch Bildung eines Radikals an der Hauptkette kann es auch zu Spaltungen der PEtOx-Ketten

kommen, da sekundäre Kohlenstoffatome instabil sind, wodurch es statt zu einer Molekulargewichtserhöhung zu einer Molekulargewichtsverringern kommt. Eine Rekombination der Radikale des TAIC-Moleküls und der PEtOx-Kette führt zur Molekulargewichtserhöhung und schlussendlich zur Vernetzung.

5.1.2 Methodenentwicklung

Für die Netzwerksynthese müssen die Komponenten Polymer, DCP und TAIC auch bei niedrigen Vernetzerkonzentrationen homogen gemischt werden. Da PEtOx eine hohe Glasübergangstemperatur von ca. 60 °C besitzt, konnten die Reagenzien nicht mechanisch, z.B. durch Mastikation, in das Polymer eingearbeitet werden. Mischung der Edukte im Extruder führte zu schwarzverfärbten, sowie ungleichmäßig vernetzten Proben.⁴⁵⁶ Aus diesem Grund wurde sich dazu entschieden, die Mischung aller Komponenten in einem gemeinsamen Lösungsmittel durchzuführen. Für die Vernetzung von PEtOx eignen sich hierzu Aceton oder Chloroform. Letztendlich wurde sich aufgrund der geringen gesundheitlichen Bedenken für Aceton (Merck, Laborqualität) entschieden. Zur Vermischung werden DCP (Sigma Aldrich, Reinheit 98%) und TAIC (Sigma Aldrich, Reinheit 98%) in ca. 30 ml Aceton gelöst. Auf diese Art und Weise sind die Komponenten mit der geringsten Konzentration homogen im Lösungsmittel verteilt, bevor das Polymer hinzugegeben wird. Es wurde sich zunächst für ein festes DCP:TAIC-Verhältnis von 1:8 gemäß der Literatur entschieden⁴⁵³. Anschließend wird 10 g pulverförmiges PEtOx hinzugegeben. Das komplette Auflösen von PEtOx dauert bis zu 3 h, weshalb gegebenenfalls weiteres Aceton hinzugegeben werden musste, um ein vorzeitiges Austrocknen an der Oberfläche zu verhindern. Nachdem sich eine homogene hochviskose Flüssigkeit gebildet hat, wurden die Proben an der Luft getrocknet. Bei der anschließenden 30-minütigen Vernetzung bei 160 °C und 35 kN in einer Heizpresse der Paul- Otto-Weber GmbH kam es allerdings zu Blasenbildung in den Proben, da vermutlich noch in der Probe gelöstes Aceton bei Kontakt mit der Heizpresse spontan ausdampft. Aus diesem Grund wurde beschlossen, die Proben in einem Heizschrank zu trocknen. Die Temperatur musste hierzu zwischen der Siedetemperatur von Aceton (56 °C) und der autokatalytischen Zersetzungstemperatur von DCP (89 °C) gewählt werden, um das Ausdampfen des Acetons zu gewährleisten, aber eine vorzeitige Vernetzung des Polymers zu unterbinden. Gleichzeitig durften die Vernetzungsreagenzien DCP und TAIC ebenfalls nicht ausdampfen.

Um die maximale Temperatur zum Trocknen der Proben zu finden, wurden thermisch-gravimetrische Messungen mittels einer TGA 2950 von TA Instruments, Inc mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ unter Stickstoff durchgeführt. Hierzu wurde die temperaturabhängige Massenabnahmen von Aceton in PEtOx, sowie die der Reinkomponenten TAIC und DCP

5 – Herstellung und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken

mittels TGA 2950 gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Das kritische Temperaturintervall ist in grau eingezeichnet.

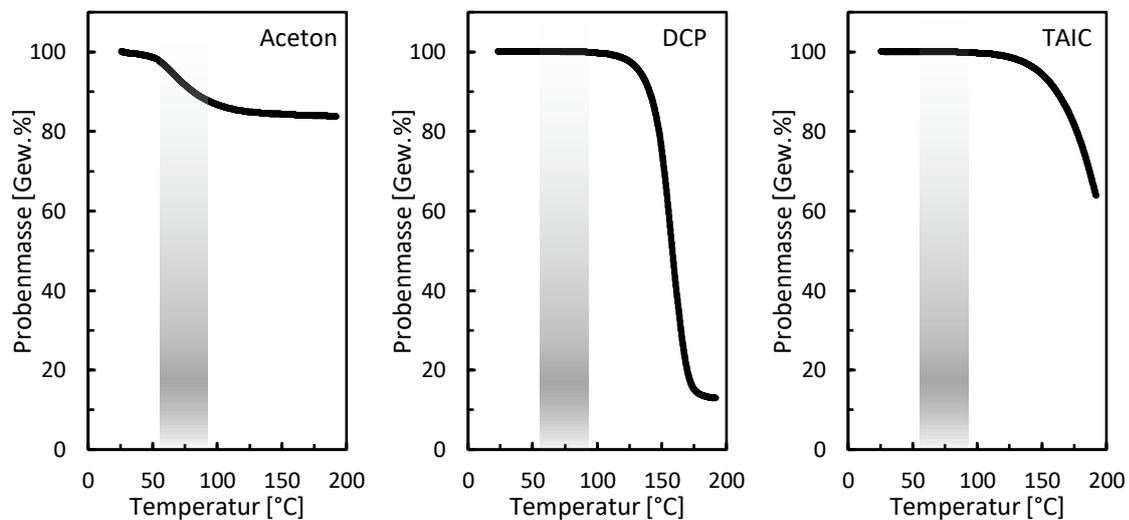


Abbildung 5.2 Massenabnahme von Aceton in PEtOx und der Reinstoffe TAIC und DCP unter Stickstoff durch Temperaturerhöhung bis 200 °C. Gemessen mittels TGA 2950.⁴⁵²

Wie in der obigen Abbildung zu sehen, verdampft nur Aceton in dem grau markierten Intervall, was an der Massenabnahme der Probe zu erkennen ist. Sowohl die Probenmasse von DCP als auch TAIC bleiben bis ca. 95 °C konstant. Um noch etwas unterhalb der autokatalytischen Zersetzungstemperatur von DCP zu bleiben, wurde eine Temperatur von 80 °C zur Trocknung der Proben gewählt. Eine Trocknungsdauer von 24 h wurde für ausreichend befunden, da nach dieser Trocknungsdauer keine vernetzte Probe mehr Blaseneinschlüsse zeigte. Das gesamte Vernetzungsverfahren ist in Abbildung 5.3 noch einmal bildlich dargestellt.

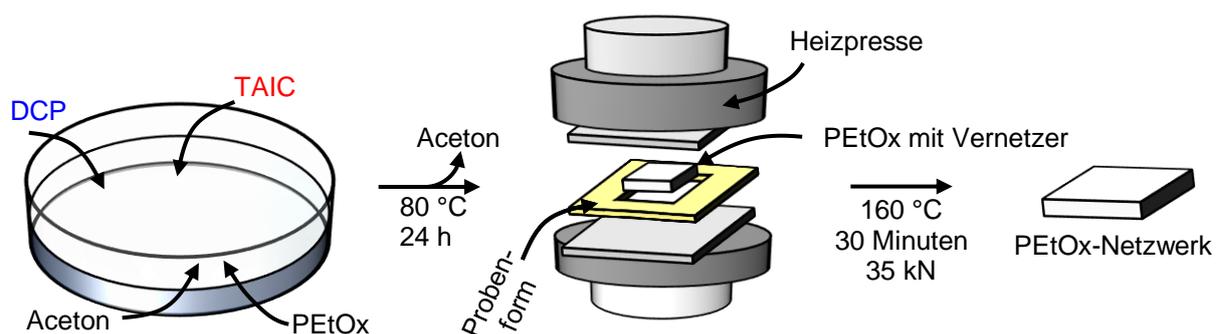


Abbildung 5.3 Bildliche Darstellung des erstellten Vernetzungsverfahrens von PEtOx.

5.1.3 Netzwerkcharakterisierung

Um einschätzen zu können, wie hoch der Vernetzungsgrad x_c (Anteil vernetzter Wiederholungseinheiten am Netzwerk) der hergestellten Netzwerke ist, wurden die hergestellten Netzwerke zur anschließenden Netzwerkcharakterisierung dynamisch-mechanisch mit einer DMA 2980 (TA Instruments, Inc.) untersucht. Hierzu wurden Proben mit den Dimensionen 10 mm x 3 mm x 1 mm (Länge, Breite, Dicke) aus den hergestellten Netzwerken geschnitten. Die Proben wurden zur Analyse in der DMA mit einer Heizrate von 5 K min^{-1} auf 200 °C geheizt und mit einer Frequenz von 1 Hz, einer Amplitude von $10 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Vorspannkraft von 0,01 N vermessen. Während der Messung wird der Verlauf des Elastizitätsmoduls E über die Temperatur aufgezeichnet und ist für PEtOx₅₀₀ mit verschiedenen DCP- und TAIC-Konzentrationen in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Werte für die PEtOx-Chargen mit 200 und 50 kg mol^{-1} mussten aufgrund eines Defekts der DMA 2980 mit einer dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse DMTA Eplexor 25N von GABO mit einer statischen Kraft von 0,5 N und einer Frequenz von 1 Hz vermessen werden. Die Proben wurden vor der Messung vakuumgetrocknet, um Artefakte aufgrund von aufgenommener Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Ergebnisse dieser PEtOx-Chargen sind dem Anhang der Abbildung A.1 zu entnehmen.

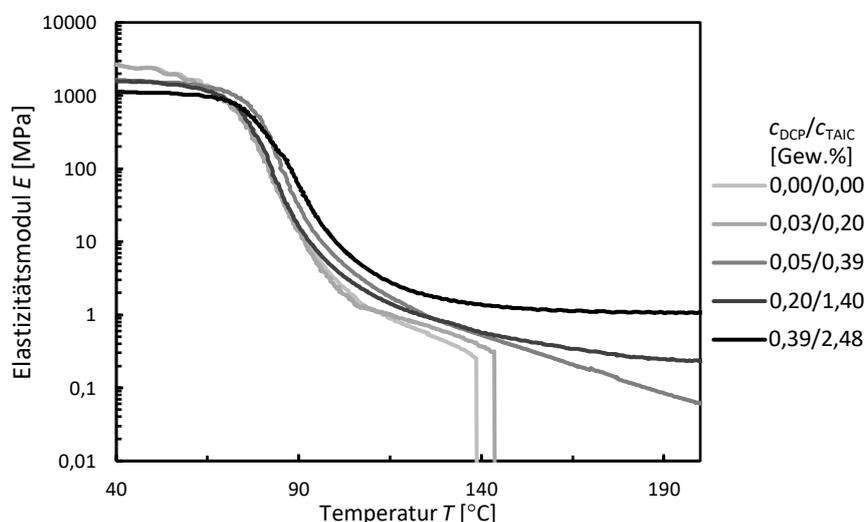


Abbildung 5.4 Verlauf des Elastizitätsmoduls E über die Temperatur T der PEtOx-Charge mit 500 kg mol^{-1} bei verschiedenen Vernetzerkonzentrationen.⁴⁵²

Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft den Verlauf des Elastizitätsmoduls E über der Temperatur T . Alle Proben zeigen bei Raumtemperatur einen ähnlichen Elastizitätsmodul von durchschnittlich 1,6 GPa. Dieser Wert ist kleiner als die aus der Literatur bekannten Werte für unvernetztes PEtOx ($7,0 \text{ GPa}$ ³⁸⁰, $4,5 \text{ GPa}$ ³⁸⁷ und $0,8 \text{ GPa}$ ³⁸⁸ getrocknet, $5,1 \text{ GPa}$ bei 5,4% relativer Luftfeuchtigkeit⁴⁵⁷ und $2,1 \text{ GPa}$ normalen Raumbedingungen³⁸⁷). Die Diskrepanz kommt

vermutlich durch die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls. In der Literatur wird bevorzugt der Eindringmodul gemessen.

Wie zu sehen, nimmt der Elastizitätsmodul E mit zunehmender Temperatur ab, da PEtOx oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g erweicht. Eine unvernetzte Probe zerfließt bei der aufgegebenen Last bei ca. 140 °C. Durch Vernetzung mit einer DCP-Konzentration c_{DCP} von 0,03 Gew.% und einer TAIC-Konzentration c_{TAIC} von 0,20 Gew.% steigt der E oberhalb T_g leicht an, aber die Probe versagt dennoch bei ca. 143 °C. Beides deutet darauf hin, dass, obwohl keine Vernetzung der Probe stattfand, zumindest eine Erhöhung des Molekulargewichts erreicht wurde. Werden die Vernetzerkonzentrationen weiter erhöht, sind die Proben bis 200 °C stabil, was auf eine erfolgreiche Vernetzung hindeutet. Der Vernetzungsgrad x_c der Proben kann nun gemäß Flory's Viskoelastizitätstheorie^{458,459} mit Hilfe der bestimmten Daten berechnet werden (siehe Gleichung 5.1 und 5.2).

$$M_c = \frac{2(1 + \nu) \cdot \rho(T) \cdot R \cdot T \cdot g^{\frac{1}{3}}}{E(T)} \quad 5.1$$

$$x_c = \frac{M_{rep}}{M_c} \cdot 100 \% \quad 5.2$$

In diesen Gleichungen ist M_c das Netzkettenmolekulargewicht, M_{rep} das Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit von PEtOx (99,13 g mol⁻¹), R die universelle Gaskonstante (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), $\rho(T)$ die Dichte von PEtOx, ν die Poissonzahl von PEtOx, g der Gelgehalt, T die Temperatur bei der der Gleichgewichtselastizitätsmodul $E(T)$ abgelesen wird. Im Fall von PEtOx wurde hier der Elastizitätsmodul bei 160 °C abgelesen, da bei dieser Temperatur nur vernetzte Proben einen messbaren Wert zeigten. Die Dichte $\rho(160 \text{ °C})$ von PEtOx wurde nach Gleichung A.1 (siehe Anhang) zu 1,01 g cm⁻³ bestimmt. Der Gelgehalt g von PEtOx-Netzwerken wurde durch mehrmalige Extraktion mit deionisiertem Wasser bestimmt und aus dem Verhältnis der Trockenmassen vor und nach der Extraktion berechnet. Sie sind für PEtOx-Netzwerke der drei verschiedenen Chargen der Abbildung A.2 im Anhang zu entnehmen. Der Poissonzahl ν von PEtOx wird in der Literatur der Wert 0,4 gegeben.^{380,387,457}

Auf diese Art und Weise wurden mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen Netzwerke aus den drei PEtOx-Chargen hergestellt und der Vernetzungsgrad x_c dieser Netzwerke bestimmt. Zur Übersicht werden die Chargen gemäß ihrer Molekulargewichte bezeichnet. PEtOx₅₀₀ bezeichnet damit Netzwerke die aus PEtOx mit einem Molekulargewicht von 500 kg mol⁻¹ hergestellt wurden. Die Ergebnisse sind der Abbildung 5.5 zu entnehmen.

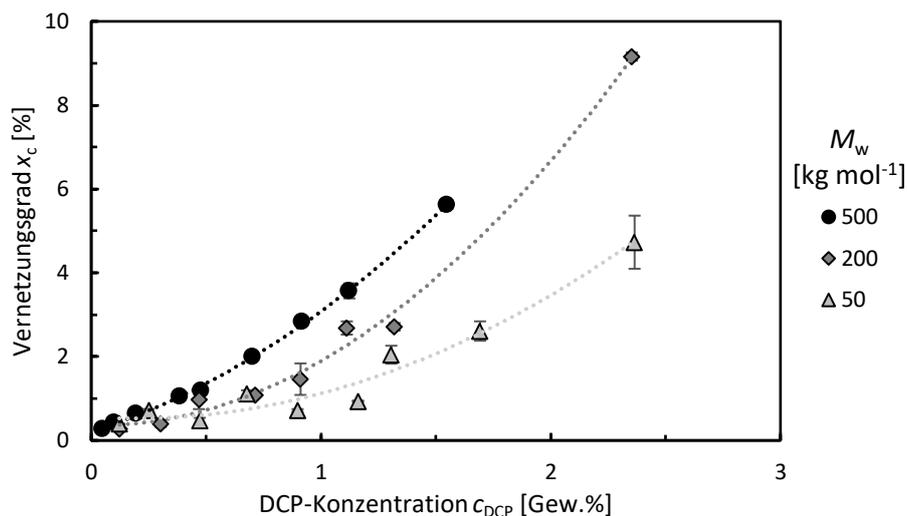


Abbildung 5.5 Berechneter Vernetzungsgrad x_c von Netzwerken hergestellt aus PEtOx-Chargen mit verschiedenen Molekulargewichten M_w . Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.⁴⁵²

Wie in Abbildung 5.5 zu sehen, steigt der Vernetzungsgrad x_c mit zunehmender DCP-Konzentration c_{DCP} und damit auch zunehmender TAIC-Konzentration c_{TAIC} an. Der niedrigste Vernetzungsgrad der mit dieser Vernetzungsmethode erreicht werden kann, auch als kritischer Vernetzungsgrad bezeichnet, ist für PEtOx₅₀₀ 0,27%. Dieser ist unabhängig vom Molekulargewicht des verwendeten PEtOx. Wird die Vernetzerkonzentration erhöht, nimmt x_c immer weiter zu, wobei x_c von PEtOx₅₀₀ am stärksten zunimmt und von PEtOx₅₀ am geringsten. Damit benötigt PEtOx₅₀ eine deutlich höhere Vernetzerkonzentration, um den gleichen Vernetzungsgrad wie PEtOx₅₀₀ zu erreichen. Dies liegt vermutlich an den kürzeren Polymerketten von PEtOx₅₀. Bei gleicher Masse liegen bei PEtOx₅₀ ca. 10-mal so viele Polymerketten vor wie bei PEtOx₅₀₀. Dadurch sind mehr Radikale nötig, um alle Polymerketten einer Probe zu vernetzen. Dies wirkt sich auch auf den Gelgehalt aus (siehe Abbildung A.2), der bei PEtOx₅₀ nur zwischen 60% und 77% liegt, während PEtOx₅₀₀ nahezu 100% erreicht.

5.2 Optimierung der Vernetzerkonzentration

Es wurde gezeigt, dass PEtOx-Netzwerke mit variablen Vernetzungsgraden hergestellt werden können ohne Kenntnis über End- oder Seitengruppen zu besitzen oder das Polymer vorher chemisch zu modifizieren. Allerdings ist das DCP:TAIC-Verhältnis für höhere Vernetzungsgrade sehr hoch, da die TAIC-Konzentration bei höheren Radikalkonzentrationen schnell ansteigt und im zweistelligen Bereich liegt. Für biomedizinische Anwendungen von PEtOx-Netzwerken, sollte der Anteil an gesundheitsschädlichen Fremdstoffen nach der Vernetzung allerdings möglichst gering bis gar nicht vorhanden sein, um eventuelle Aufreinigungskosten der Polymernetzwerke gering zu halten. Aus diesem Grund wird in

diesem Abschnitt das DCP:TAIC-Verhältnis weiter optimiert, um die Vernetzerkonzentration möglichst gering zu halten. Auswahlkriterien für die Optimierung sind die Ausbildung eines Netzwerks, der Gelgehalt nach der Vernetzung und die mechanische Formstabilität der gequollenen PEtOx-Netzwerke. In diesem Abschnitt wird sich auf Netzwerke aus PEtOx mit einem Molekulargewicht von 500 kg mol^{-1} konzentriert, da in Vorversuchen gesehen wurde, dass das DCP:TAIC-Verhältnis für PEtOx₅₀-Netzwerke nicht weiter optimiert werden kann. Der Grund hierfür wird im folgenden Abschnitt erläutert. Im weiteren Verlauf werden die Proben wie folgt benannt: PEtOx_{DCP-Konzentration/DCP:TAIC-Verhältnis}. Eine Probe mit einer DCP-Konzentration von 0,05 Gew.% und einem DCP:TAIC-Verhältnis von 8 wird dementsprechend als PEtOx_{0,05/8} bezeichnet. Dieser Abschnitt entstand in Zusammenarbeit mit Celina Storkmann⁴⁶⁰ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

5.2.1 Variation des Radikalstarter:Vernetzer-Verhältnisses

Zuerst wird das DCP:TAIC-Verhältnis für den kritischen Vernetzungsgrad optimiert und anhand dessen die Auswahlkriterien erläutert. Zu diesem Zweck werden Proben mit 0,05 Gew.% DCP und DCP:TAIC-Verhältnissen zwischen 0 und 8 hergestellt. Abbildung 5.6a) zeigt die Elastizitätsmodul-Temperatur-Verläufe der verschiedenen Proben, während in Abbildung 5.6b) die berechneten Vernetzungsgrade der Proben gegen das DCP:TAIC-Verhältnis aufgetragen sind. Die Experimente wurden im Folgenden wie in Abschnitt 5.1 beschrieben durchgeführt.

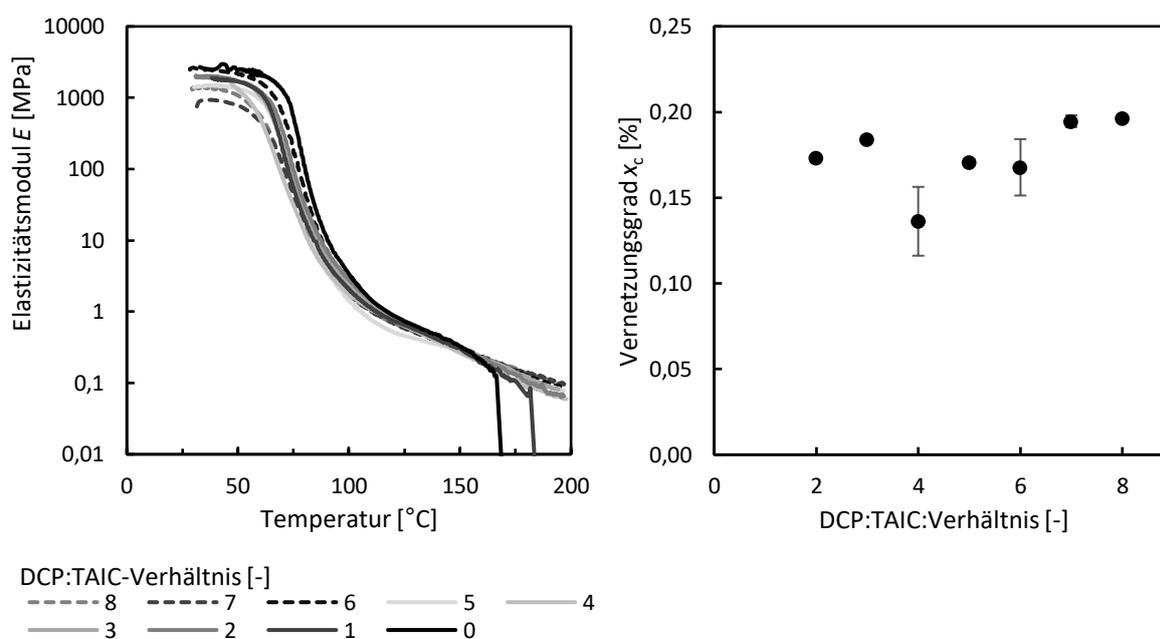


Abbildung 5.6a) Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Temperatur für 0,05 Gew.-% DCP bei verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen b) Vernetzungsgrad in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnisses der Proben mit 0,05 Gew.-% DCP. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx₅₀₀ durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶⁰

Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen ist, zeigen alle Kurven einen ähnlichen Elastizitätsmodul-Temperatur-Verlauf, mit einem bis 200 °C ausgeprägten Plateau des Elastizitätsmoduls E . Lediglich die Proben ohne TAIC (bei ca. 165 °C) und mit einem DCP-TAIC-Verhältnis von 1 (bei ca. 188 °C) zeigen kein durchgängiges Plateau, sondern ein plötzliches Abfallen des Elastizitätsmoduls E . Das zeigt, dass diese Proben mit diesen Vernetzerkonzentrationen nicht, bzw. nicht ausreichend vernetzt wurden. Dementsprechend konnten keine Vernetzungsgrade für diese Proben bestimmt werden. Die Vernetzungsgrade der anderen Proben wiederum liegen zwischen 0,15 und 0,20 % und unterscheiden sich im Rahmen des Fehlers nicht signifikant voneinander (vgl. Abbildung 5.6b).

Von diesen Ergebnissen könnte man jetzt ausgehen, dass die Menge TAIC für diese DCP-Konzentration irrelevant ist, da der Vernetzungsgrad sich nicht sonderlich mit Erhöhung der TAIC-Konzentration ändert. Werden die Proben jedoch in Wasser gequollen, zeigt sich ein anderes Bild. In Abbildung 5.7a) sind die Quellgrade dieser Proben und in Abbildung 5.7b) die Gelgehalte dargestellt.

Der Quellgrad Q berechnet sich aus dem Quotienten des Quellgewichts m_{quell} der Probe und des Trockengewichts m_{trocken} (siehe Gleichung 5.3).

$$Q = \frac{m_{\text{quell}}}{m_{\text{trocken}}} \quad 5.3$$

Der Gelgehalt g von PEtOx-Netzwerken wurde durch mehrmalige Extraktion mit deionisiertem Wasser bestimmt und aus dem Verhältnis der Trockenmassen vor ($m_{\text{trocken,vorher}}$) und nach ($m_{\text{trocken,nachher}}$) der Extraktion berechnet (siehe Gleichung 5.4).

$$g = \frac{m_{\text{trocken,nachher}}}{m_{\text{trocken,vorher}}} \cdot 100\% \quad 5.4$$

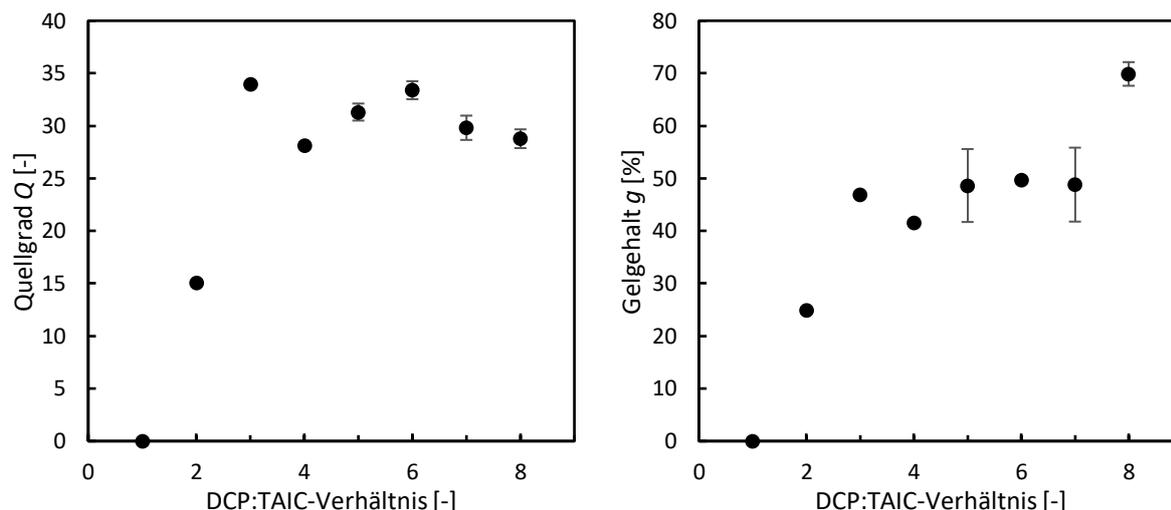


Abbildung 5.7 a) Quellgrad in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnis^a der Proben mit 0,05 Gew.-% DCP b) Gelgehalt in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnis^a der Proben mit 0,05 Gew.-% DCP. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx₅₀₀ durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶⁰

Die Verläufe der Graphen in Abbildung 5.7a) und b) ähneln sich. Wie aufgrund Abbildung 5.6b) zu erwarten war, konnte für die Probe PEtOx_{0,05/1} kein Quellgrad bestimmt werden, da sich diese in Wasser auflöst. Damit konnte gezeigt werden, dass diese tatsächlich nicht vernetzt war. Auffällig bei diesen Abbildungen ist diesmal die Probe mit DCP:TAIC-Verhältnis von 2. Diese Probe zeigt einen deutlich niedrigeren Quellgrad und Gelgehalt, als die anderen Proben. Während Probe PEtOx_{0,05/2} einen Quellgrad von etwa 15 und einen Gelgehalt von etwa 25% aufweist, liegen die Gelgehalte der anderen Proben zwischen etwa 40 bzw. 50%. Obwohl die Probe PEtOx_{0,05/2} im trockenen Zustand mechanische Stabilität bewiesen hat, löst sich diese im Wasser fast vollständig auf und auch die ursprüngliche quadratische Form der Probe geht beim Quellen vollständig verloren (siehe Abbildung 5.8).



Abbildung 5.8 In Wasser gequollene Proben mit 0,05 Gew.-% DCP und mit verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen.⁴⁶⁰

PEtOx_{0,05/2} ist eher als gelartige, hochviskose Flüssigkeit zu betrachten, als ein formstabiles Hydrogel. Auch mit Proben mit weitaus höheren TAIC-Konzentrationen, wie PEtOx_{0,05/5}, geht die ursprüngliche Form der Probe verloren. Erst die Probe PEtOx_{0,05/8}, die das zuvor bestimmte optimale DCP:TAIC-Verhältnis darstellt, behält ihre Form auch im gequollenen Zustand (vgl. Abbildung 5.8). Diese ist auch die einzige Probe mit einem Gelgehalt über 50% von ca. 75%.

Der Grund warum sich vermeintlich vernetzte Proben im gequollenen Zustand auflösen oder ihre Form während der Quellung verlieren, ist wahrscheinlich das Lösen physikalischer Netzpunkte, wie Verschlaufungen. Ist das PEtOx trocken, können die Ketten sich nicht ausreichend bewegen, um diese Verschlaufungen zu lösen. Die Glasübergangstemperatur T_g von PEtOx liegt bei etwa 60 °C³⁸⁰, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten hindeutet, bspw. durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen. Diese Verschlaufungen verhindern selbst bei hohen Temperaturen, in Verbindung mit bereits wenigen chemischen Netzpunkten, ein vollständiges abgleiten der Polymerketten. Der mittels DMA bestimmte Vernetzungsgrad setzt sich damit evtl. aus einem kovalenten und einem physikalischen Anteil zusammen.

Im gequollenen Zustand wiederum, werden die PEtOx-Ketten vom umgebenden Wasser hydratisiert und auf Abstand gebracht. Physikalische Netzpunkte werden auf diese Weise evtl. gelöst, wodurch nur noch die chemischen Netzpunkte das Hydrogel zusammenhalten. Ist der Anteil der chemischen Netzpunkte unterhalb dem kritischen Vernetzungsgrads, kann das Polymer weiterhin in geeigneten Lösungsmitteln vollständig oder zum Großteil gelöst werden.

Es kann also festgehalten werden, dass für Hydrogele die mechanische Bestimmung des Vernetzungsgrads evtl. nicht ausreichend ist und weitere Quellexperimente durchgeführt werden müssen, um ein vollständiges Bild über das hergestellte Netzwerk zu erhalten.

Im Folgenden werden PEtOx-Proben mit höheren DCP-Konzentrationen, 0,1 Gew.%, 0,2 Gew.% und 0,4 Gew.%, des Initiators DCP betrachtet. An dieser Stelle werden nur die Eigenschaften der Proben mit einem DCP:TAIC-Verhältnis von 1, 2, 4 und 8 beleuchtet. In Abbildung 5.9 sind die Elastizitätsmodul-Temperatur-Verläufe der Proben PEtOx_{0,1}, PEtOx_{0,2} und PEtOx_{0,4} für verschiedene DCP:TAIC-Verhältnisse dargestellt.

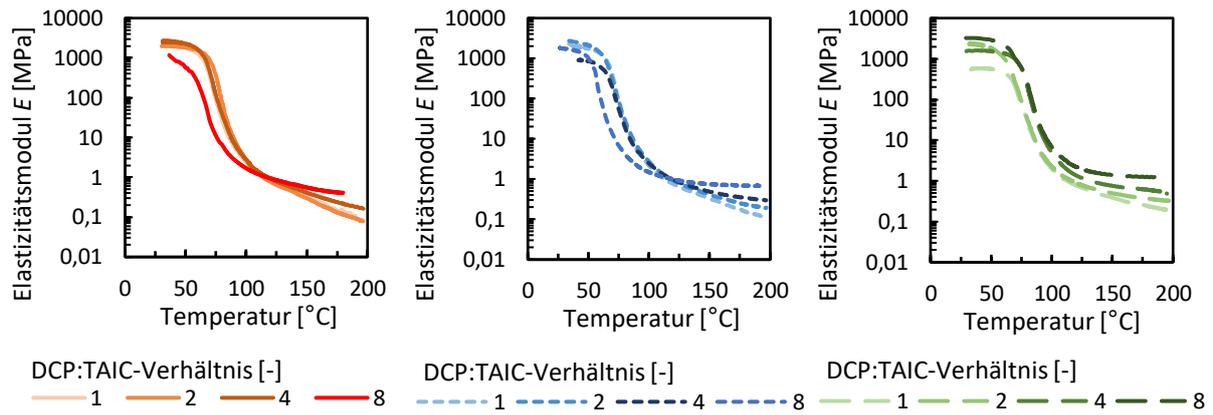


Abbildung 5.9 Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Temperatur für 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und 0,4 Gew.-% DCP bei verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx_{500} durchgeführt.⁴⁶⁰

Alle vermessenen Proben zeigen bis 200 °C einen messbaren Elastizitätsmodul. Wie schon die $\text{PEtOx}_{0,05}$ -Proben sind diese Proben laut diesen Messungen erfolgreich vernetzt worden. Auffällige Verläufe weisen die Proben $\text{PEtOx}_{0,1/1}$, $\text{PEtOx}_{0,1/2}$ und $\text{PEtOx}_{0,2/1}$ auf. Bei diesen Proben, mit einer TAIC-Konzentration kleiner gleich 0,2 Gew.%, ist der Elastizitätsmodul noch stark von der Temperatur abhängig. Erst bei höheren TAIC-Konzentrationen bildet der Elastizitätsmodul ein Plateau aus. Interessanterweise ist der berechnete Vernetzungsgrad dieser Proben, wie in Abbildung 5.10 zu sehen, in etwa gleich groß.

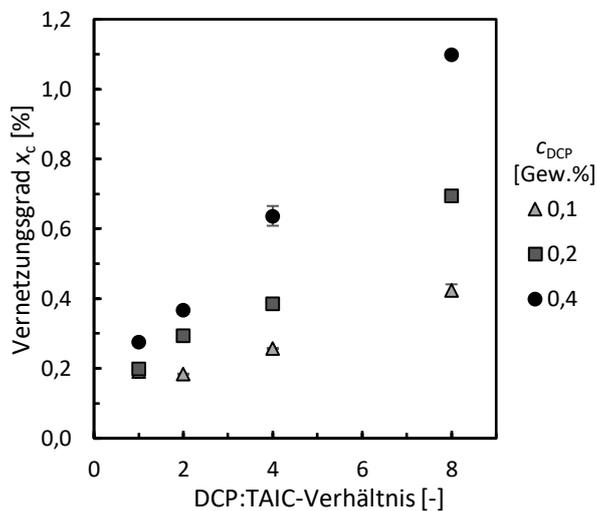


Abbildung 5.10 Vernetzungsgrad x_c in Abhängigkeit der Temperatur für 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und 0,4 Gew.-% DCP bei verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx_{500} durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶⁰

Erst bei TAIC-Konzentrationen über 0,2 Gew.% steigt der Vernetzungsgrad nicht nur durch Erhöhung der DCP-Konzentration, sondern auch durch Erhöhung der TAIC-Konzentration.

5 – Herstellung und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken

Im Anschluss wurden erneut Quellversuche durchgeführt, um die vermeintlich erfolgreiche Vernetzung zu überprüfen. In Abbildung 5.11 sind die Quellgrade Q und Gelgehalte g der oben gezeigten Proben aufgeführt.

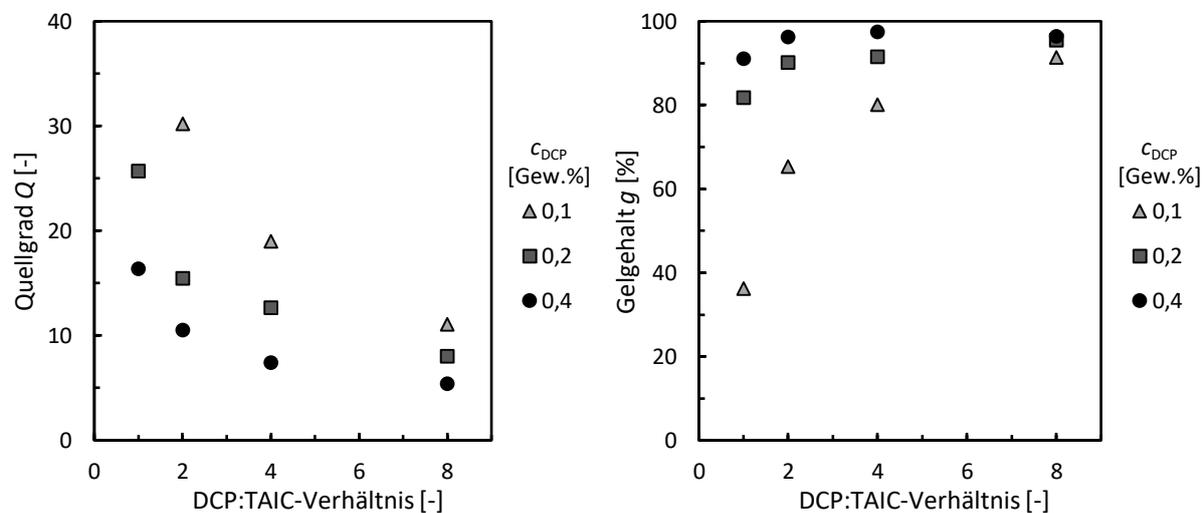


Abbildung 5.11 Quellgrad in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnisses der $PEtOx_{500}$ -Proben mit 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und 0,4 Gew.-% DCP.⁴⁶⁰

Die Quellgrade verhalten sich, wie zu erwarten, antiproportional zu den bestimmten Vernetzungsgraden. Mit zunehmenden Vernetzungsgraden sinken also dementsprechend die Quellgrade. Obwohl die Proben $PEtOx_{0,1/1}$, $PEtOx_{0,1/2}$ und $PEtOx_{0,2/1}$ in etwa den gleichen Vernetzungsgrad aufweisen, unterscheiden sich die Quellgrade stark voneinander. So konnte bspw. für die Probe $PEtOx_{0,1/1}$ kein Quellgrad bestimmt werden, da diese Probe sich fast vollständig auflöste. Grund ist hierfür vermutlich wieder das Lösen der physikalischen Netzpunkte aufgrund der Quellung und der tatsächliche Vernetzungsgrad der Probe $PEtOx_{0,1/1}$ ist kleiner als mit der DMA gemessen werden konnte. Während der Quellgrad der Probe $PEtOx_{0,1/2}$ in etwa 30 beträgt, konnte für $PEtOx_{0,2/1}$ nur ein Quellgrad von ca. 26 bestimmt werden.

Der Gelgehalt nimmt, wie schon in Abbildung 5.7b) gesehen werden konnte, mit steigendem DCP:TAIC-Verhältnis zu. Bei der Proben $PEtOx_{0,1}$ ist dies am deutlichsten zu sehen. Durch Erhöhung des DCP:TAIC-Verhältnisses von 1 auf 8 steigt der Gelgehalt von ca. 36% auf 91% an. Die Proben $PEtOx_{0,2}$ und $PEtOx_{0,4}$ haben auch bei der geringsten TAIC-Konzentration jeweils Gelgehalte über 80% und erreichen bei der höchsten TAIC-Konzentration einen Gelgehalt von annähernd 100%.

Die Gelgehalte der Proben spiegeln sich ebenfalls in der Formstabilität der Proben wider, wie es sich für $PEtOx_{0,05/8}$ schon angedeutet hat (siehe Abbildung 5.12).



Abbildung 5.12 Vergleich der optischen Formstabilität von in Wasser gequollene Proben mit verschiedenen DCP-Konzentrationen bei einem DCP:TAIC-Verhältnis von 1, 2 und 4.⁴⁶⁰

Wie in Abbildung 5.12 zu sehen, weisen die Proben PEtOx_{0,1/1} und PEtOx_{0,1/2} eine ähnliche Formstabilität auf wie die Proben PEtOx_{0,05/1} und PEtOx_{0,05/5} (vgl. Abbildung 5.7b)). Die Proben haben alle gemein, dass deren Gelgehalt unterhalb 65% liegt. Erst Proben mit einem Gelgehalt über 70% behalten die Form im gequollenen Zustand. Dieser Gelgehalt ist damit evtl., zumindest für PEtOx-Hydrogele, als Voraussetzung für formstabile Hydrogele anzusehen. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass diese Beurteilung nur aufgrund der optischen Formstabilität der Netzwerke erfolgte. Die tatsächliche mechanische Stabilität eines gequollenen Hydrogels ist allerdings anders als der Vernetzungsgrad nur schwierig zu messen. Mit Hilfe des Gelgehalts lässt sich somit auf einfache Art und Weise eine erste Beurteilung eines Hydrogels durchführen.

5.2.2 Quellgradabhängige Formstabilität

Neben einem Mindestgelgehalt von ca. 70% scheint auch der maximale Quellgrad der Hydrogele einen Einfluss auf die Formstabilität der Proben zu haben, da insbesondere die Proben mit einem Quellgrad über 30 keine Formstabilität aufweisen. Es ist daher interessant zu überprüfen, ob es einen kritischen Quellgrad gibt, der nicht überschritten werden darf, bevor das Hydrogel seine Form verliert. Zu diesem Zweck lässt sich das thermoresponsive Verhalten von PEtOx ausnutzen. Mit steigender Temperatur nimmt im Allgemeinen der Quellgrad eines Hydrogels immer weiter ab, da sich die Polymerketten aufgrund der entropischen Rückstellkraft zusammenziehen. Bei thermoresponsiven Hydrogelen ist dieses Phänomen besonders stark ausgeprägt. Bei hohen Temperaturen gibt ein solches Hydrogel folglich das aufgenommene Wasser ab, wodurch der Quellgrad abnimmt. Das Hydrogel versteift sich in Folge dessen von selbst und die Formstabilität des Hydrogels nimmt zu. Senkt man nun wieder schrittweise die Temperatur, nimmt der Quellgrad des Hydrogels stetig zu, bis das Polymer evtl. seine Form verliert, da das chemische Netzwerk dem Quelldruck nicht standhält oder die Polymerketten genug Beweglichkeit besitzen, um physikalische Netzpunkte zu lösen. Dieser Abschnitt entstand in Zusammenarbeit mit Celina Storkmann⁴⁶⁰ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit.

5 – Herstellung und Charakterisierung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken

Um die quellgradabhängige Formstabilität zu bestimmen, werden Proben bei ca. 70 °C über 20 h gequollen und anschließend deren Quellgrad bestimmt. Anschließend wird die Temperatur in Intervallen von etwa 10 K gesenkt, bis eine Temperatur von 10 °C erreicht wird. Diese Endtemperatur wird gewählt, um zu überprüfen, ob Netzwerke, die bei Raumtemperatur stabil waren, auch noch stabil sind, wenn deren Quellgrad weiter ansteigt.

Zunächst sollten die Proben $\text{PEtOx}_{0,05}$ vermessen werden, aber wie in Abbildung 5.13 zu sehen ist, ist selbst bei 72 °C keine der Proben für die Durchführung einer Messreihe stabil genug.



Abbildung 5.13 In Wasser gequollene Proben mit 0,05 Gew.-% DCP bei unterschiedlichen DCP:TAIC-Verhältnissen und einer Quelltemperaturen von 72 °C.⁴⁶⁰

Aus diesem Grund wurden die Experimente mit den Proben $\text{PEtOx}_{0,1}$ und $\text{PEtOx}_{0,2}$ durchgeführt. Abbildung 5.14 stellt die Ergebnisse für DCP:TAIC-Verhältnisse 1, 2 und 4 dar.

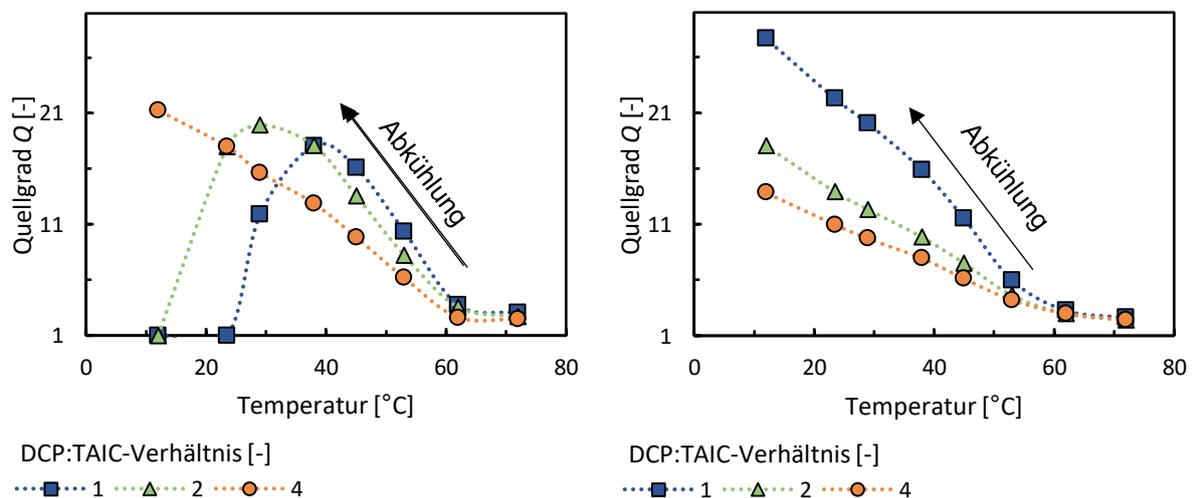


Abbildung 5.14 Quellgrad in Abhängigkeit der Temperatur der Proben $\text{PEtOx}_{0,1}$ und $\text{PEtOx}_{0,2}$ mit verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.⁴⁶⁰

Bei allen Proben steigt der Quellgrad mit abnehmender Temperatur an, wobei der Quellgrad der Proben mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad, bzw. niedrigsten DCP:TAIC-Verhältnis am schnellsten ansteigt. Bei ca. 62 °C ist ein Knick in den Quellkurven zu erkennen, bei der sich

die Quellrate der Hydrogele spontan ändert. Dieses Verhalten hängt vermutlich mit dem LCST-Verhalten von PEtOx zusammen und soll in Kapitel 7 näher betrachtet werden.

Bei den Proben PEtOx_{0,1/1} und PEtOx_{0,1/2} erkennt man eine Abnahme des Quellgrads nachdem ein Quellgrad von ca. 20 erreicht wird. Die hier dargestellte Abnahme liegt am Auflösen und teilweisem Zerfall der Proben in nicht verwertbare Probenstücke. Erst die Probe PEtOx_{0,1/4} ist über das gesamte Temperaturprofil formstabil, wie man es in Abbildung 5.12. schon gesehen hat. Interessant hierbei ist jedoch, dass es einen Temperaturbereich gibt, in dem auch scheinbar nicht ausreichend chemisch vernetzte Proben, eine gewisse Formstabilität behalten. Dass die Auflösung des physikalischen Netzwerks erst bei einem Quellgrad von ca. 20 zu beginnen scheint, also in einem Zustand in dem das Polymer nur ca. 5 Gew.% des Hydrogels ausmacht, erklärt auch die gute mechanische Stabilität des Netzwerks bis 200 °C.

Wie fasst schon zu erwarten war, sind die Proben PEtOx_{0,2} über den gesamten Temperaturbereich stabil. Selbst PEtOx_{0,2/1}, dessen Quellgrad bei 12 °C auf ca. 28 ansteigt, behält die durch die Vernetzung vorgegebene Form. Diese Probe scheint damit mit einer geringeren Vernetzerkonzentration und respektive geringem Vernetzungsgrad ein besseres Netzwerk als PEtOx_{0,05/8} zu sein. Wie am Elastizitätsmodul-Temperatur-Verlauf beider Proben zu erkennen ist, bildet keine der Proben ein Plateau oberhalb der Glasübergangstemperatur aus. Das deutet darauf hin, dass diese Proben sich gerade im Übergang zwischen Thermoplast und Elastomer befinden. Beide Proben weisen entsprechend derer Vernetzungsgrade hohe Quellgrade, bei gleichzeitig hohen Gelgehalten von ca. 80%, auf. Dies ist für spätere Applikation wichtig, da ein Auswaschen von Polymerketten in vivo evtl. negative Konsequenzen haben kann. Der entscheidende Vorteil der Probe PEtOx_{0,2/1} gegenüber PEtOx_{0,05/8} sind die geringeren Mengen an Vernetzungsreagenzien. Werden bei Probe PEtOx_{0,05/8} insgesamt 0,45 Gew.% DCP und TAIC benötigt, so sind es bei Probe PEtOx_{0,2/1} lediglich 0,4 Gew.%. Außerdem liegt bei Probe PEtOx_{0,05/8} das giftige TAIC im Überschuss vor, weshalb eine vollständige Abreaktion nicht garantiert werden kann. DCP zerfällt bei den gewählten Reaktionsbedingungen von 160 °C nahezu vollständig in flüchtige Komponenten. PEtOx_{0,2/1} ist damit für potenzielle biomedizinische Applikationen vorzuziehen.

Das DCP:TAIC-Verhältnis von 1 ist bei PEtOx₅₀₀ auch für höhere DCP-Konzentrationen dem Verhältnis von 8 vorzuziehen, da mit diesem Verhältnis formstabile Hydrogele hergestellt werden können, ohne großen Überschuss an TAIC zu verwenden. Hierdurch fällt lediglich der Vernetzungsgrad x_c der Proben geringer aus. Für PEtOx mit geringem Molekulargewicht sollte allerdings weiterhin ein DCP:TAIC-Verhältnis von 1:8 bedient werden, da diese Netzwerke

selbst bei diesem hohen Verhältnis sehr geringe Gelgehalte von ca. 60% (siehe Abbildung A.2) zeigten, was sich, wie in diesem Abschnitt gezeigt, kritisch auf die Formstabilität der Proben auswirken kann. Durch eine Reduzierung des DCP:TAIC-Verhältnisses würde sich der Gelgehalt nur noch weiter verringern und evtl. keine Vernetzung mehr stattfinden.

5.3 Mechanische und thermische Eigenschaftscharakterisierung

Die thermischen und mechanischen Eigenschaften von PEtOx₅₀₀-Netzwerken wurden unter verschiedenen Umgebungsbedingungen untersucht. Es wurde sich hierfür auf die PEtOx-Charge mit dem höchsten Molekulargewicht M_w konzentriert, da hier die besten mechanischen Eigenschaften zu erwarten sind. Da PEtOx ein hydrophiles Polymer ist, nimmt es Wasser aus der Umgebung auf, wodurch sich die physikalischen Eigenschaften von PEtOx ändern können. Für potenzielle Anwendungen ist daher wichtig zu wissen, wie sich PEtOx unter verschiedenen Bedingungen verhält. Dieser Abschnitt entstand in Zusammenarbeit mit Sebastian Weckes⁴⁶¹ und Hatay Özdem⁴⁵² im Rahmen ihrer jeweiligen Bachelorarbeiten.

Aus diesem Grund wurden PEtOx-Netzwerke mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden auf drei Arten und Weisen präpariert. Die erste Sorte Proben, im Folgenden als „vakuumgetrocknet“ bezeichnet, wurden bei 60 °C und 30 mbar für 3 Tage vakuumgetrocknet, um bereits aufgenommenes Wasser aus den Proben zu entfernen. Diese Proben wurden sowohl unterhalb von T_g bei 25 °C als auch oberhalb T_g 80 °C vermessen. „Wassergequollene“ Proben wurden bis zu ihrem jeweiligen Gleichgewichtsquellgrad gequollen. Da sich allerdings in Vorversuchen zeigte, dass PEtOx-Netzwerke, die bei Raumtemperatur gequollen werden, bereits beim Quellen einreißen und nur Dehnungen von weniger als 10% aushalten, wurde sich das thermoresponsive Verhalten von PEtOx zunutze gemacht (vgl. Abbildung 5.14). Die Netzwerke wurden statt bei Raumtemperatur in kochendem Wasser gequollen, um geringere Quellgrade und damit mechanisch stabilere Hydrogele zu erhalten. Nachdem sich ein konstanter Quellgrad einstellte, wurden die Netzwerke aus dem Wasser entfernt und abgekühlt. Die dritte und letzte Probensorte wurde „luftgequollen“, indem sie vor den Versuchen 3 Tage bei 25 °C und 40% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert wurde.

Der gravimetrische Quellgrad Q wurde für die „wassergequollenen“ und „luftgequollenen“ Probensorten mit derselben Methode bestimmt. Zunächst wurden die Netzwerkproben bei 100 °C und 60 mbar für 2 Tage in einer Vakuumkammer getrocknet und anschließend das Trockengewicht m_{trocken} bestimmt und der Quellgrad Q aus dem Quotienten des Quellgewichts m_{quell} der Probe und deren Trockengewicht m_{trocken} berechnet (siehe Gleichung 5.3).

Um zunächst zu bestimmen, wie lange die Proben unter Luftfeuchtigkeit gequollen werden müssen, um ihren Gleichgewichtszustand zu erreichen, wurden Experimente mittels thermogravimetrischer Analyse TGA 2950 (TA Instruments, Inc.) durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe wie beschrieben gelagert und Teile der Probe in verschiedenen Zeitabständen mittels TGA vermessen, indem diese mit einer Heizrate von 20 K min^{-1} auf 150 °C aufgeheizt und für 30 Minuten isotherm gehalten wurden. Die Ergebnisse der Messreihe sind der Abbildung 5.15 zu entnehmen.

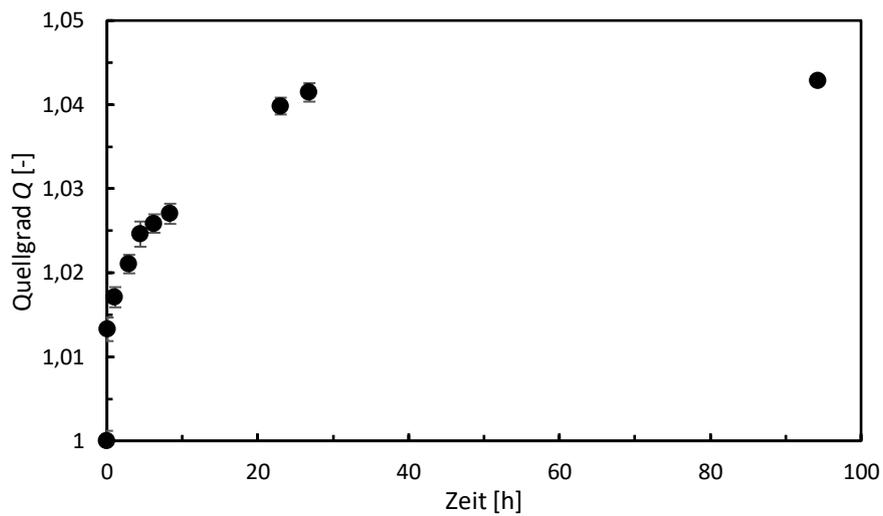


Abbildung 5.15 Entwicklung des Quellgrads Q einer gewaschenen und vakuumgetrockneten vernetzten PEtOx-Probe nach Lagerung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40%. Alle Messungen wurden mindestens einmal wiederholt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.

Nach etwa 27 h in der Klimakammer wurde ein Quellgrad Q von 1,0414 erreicht. Nach weiteren 67 h in der Klimakammer stieg der Quellgrad auf 1,0428 an. Deshalb wurde eine Zeit von 3 Tage als ausreichend befunden, um die Proben gleichmäßig zu quellen.

Die erreichten Quellgrade der bei 100 °C wassergequollenen und 50% relative Luftfeuchtigkeit luftgequollenen PEtOx-Netzwerke sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

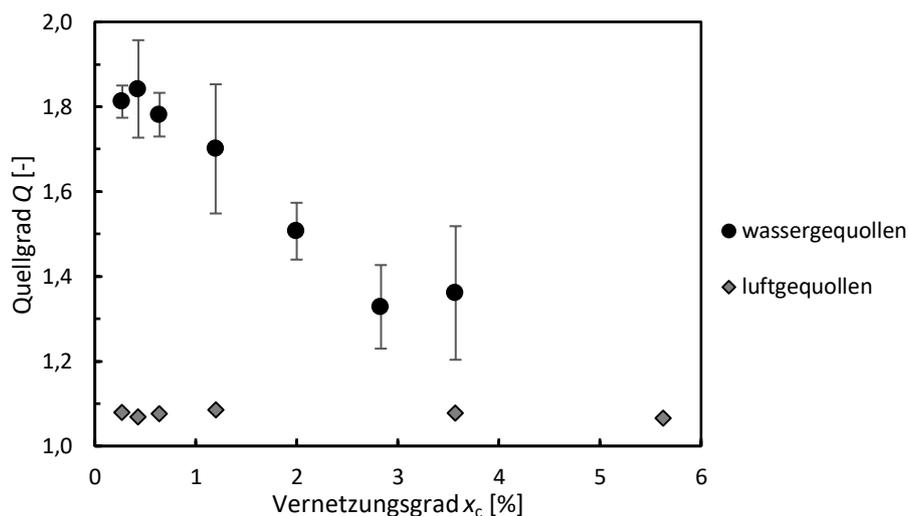


Abbildung 5.16 Quellgrad Q von wasser- und luftgequollenen PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads x_c . Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁵²

Der Quellgrad Q der luftgequollenen Proben liegt unabhängig vom Vernetzungsgrad bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% bei durchschnittlich 1,08. Der Quellgrad der wasserquollenen Proben auf der anderen Seite ist für PEtOx mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad bei ca. 1,83 und nimmt mit zunehmendem Vernetzungsgrad ab, bis bei einem Vernetzungsgrad von 3,56% der Quellgrad nur noch 1,35 beträgt.

Die präparierten Proben wurden anschließend mittels Zugprüfmaschine 3343 (Instron, Inc) untersucht, um die Bruchdehnung ε_b und Bruchspannung σ_b in den verschiedenen Zuständen der Proben zu ermitteln. Die Versuche wurden, außer wenn anders angegeben, bei Raumtemperatur und einer Dehnrates von $200\% \text{ min}^{-1}$ durchgeführt. Zur Messung bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur wurden die Proben in einen selbstgebauten Ofen für die Zugprüfmaschine eingespannt. Die Bruchdehnung ε_b der Proben ist in Abbildung 5.17 und die Bruchspannung σ_b in Abbildung 5.18 dargestellt. Die entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Kurven sind im Anhang der Abbildung A.3 bis Abbildung A.5 zu entnehmen.

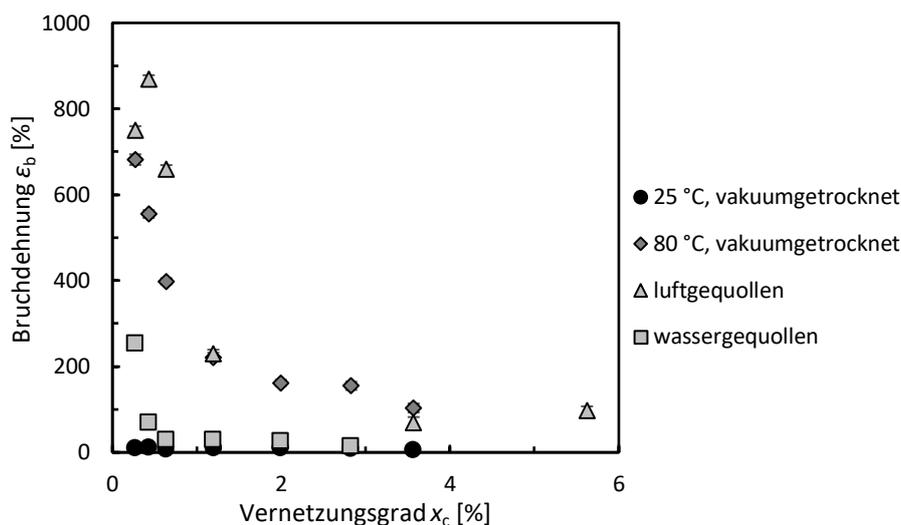


Abbildung 5.17 Bruchdehnung ϵ_b von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c bei unterschiedlichen Bedingungen: a) vakuumgetrocknet bei 25 °C, b) vakuumgetrocknet bei 80 °C, c) luftgequollen bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%, d) wassergequollen bei 25 °C. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶¹

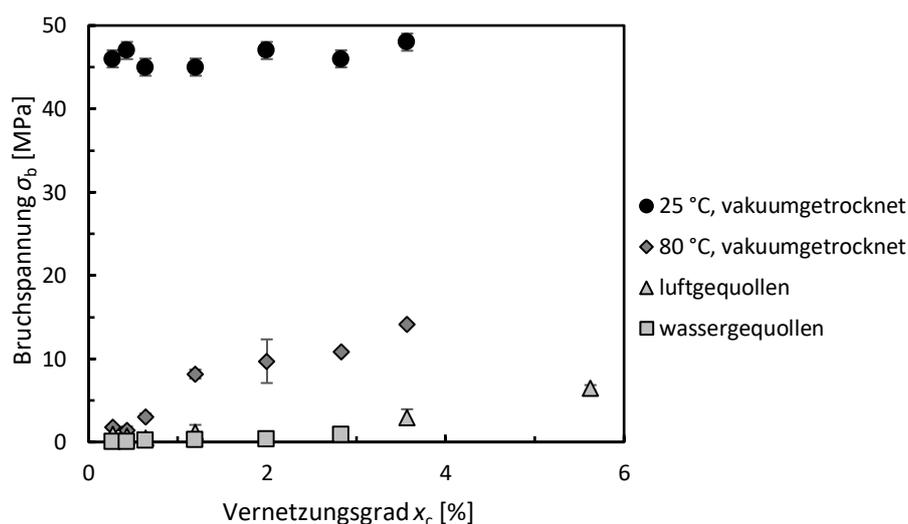


Abbildung 5.18 Bruchspannung σ_b von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c bei unterschiedlichen Bedingungen: a) vakuumgetrocknet bei 25 °C, b) vakuumgetrocknet bei 80 °C, c) luftgequollen bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%, d) wassergequollen bei 25 °C. Alle Messungen wurden mindestens einmal wiederholt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶¹

Vakuumgetrocknete Netzwerke wurden bei 25 °C unabhängig von ihrem Vernetzungsgrad x_c für sehr spröde befunden. Sie zeigen sehr geringe Bruchdehnungen ϵ_b von gerademal 5 bis 11%. Allerdings zeigen sie auch die höchsten Bruchspannungen σ_b von 45 bis 48 MPa. Wird die Temperatur auf 80 °C erhöht, also 20 K oberhalb der Glasübergangstemperatur von PEtOx, erweichen die vakuumgetrockneten Netzwerke erwartungsgemäß. Die ϵ_b erhöhen sich drastisch auf bis zu 700% für die kritisch vernetzte Probe. Dieser Wert stellen das tatsächliche Dehnungsmaximum der PEtOx-Netzwerke dar. Die Bruchdehnung σ_b fällt wiederum mit etwa

1 MPa deutlich geringer aus. Mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt ε_b auf ca. 100% bei einem x_c von ca. 3,6%, während σ_b auf einen Wert von ca. 14,2 MPa ansteigt. Diese Werte zeigen, dass PEtOx-Netzwerke die Grundvoraussetzung für heißprogrammierbare Formgedächtnispolymere erfüllen, da theoretisch sehr hohe speicherbare Dehnungen ohne großen Kraftaufwand erreicht werden können.

Die ε_{bs} der luftgequollenen Netzwerke sind vergleichbar mit denen der vakuumgetrockneten bei 80 °C, wobei die σ_{bs} mit maximal 3 MPa bei einem x_c von ca. 3,6% geringer ausfallen. Dies zeigt, dass selbst geringe Mengen Wasser ausreichen, um die PEtOx-Netzwerke erweichen zu lassen und das nicht unbedingt hohe Temperaturen hierzu nötig sind. Das ist eine interessante Eigenschaft für spätere Anwendungen als SMP, da PEtOx-Netzwerke dadurch evtl. wassersensitiv sind. Die ε_{bs} der wassergequollenen PEtOx-Netzwerke nehmen mit x_c ab, wobei die höchste erreichte Dehnung bei lediglich 270% liegt. Auch die σ_{bs} fallen nochmals geringer aus. Beim geringsten möglichen Quellgrad in Wasser zeigen die Netzwerke sehr schlechte mechanische Eigenschaften, die sich mit zunehmendem Vernetzungsgrad auch nur weiter verschlechtern. Aus diesem Grund sind die gequollenen PEtOx-Netzwerke nicht für Anwendungen mit mechanischer Belastung geeignet.

Da aufgefallen ist, dass scheinbar selbst geringe Mengen Wasser einen großen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur T_g von PEtOx ausüben, wurde anschließend untersucht, ob es einen kritischen Quellgrad gibt, ab dem T_g unter Raumtemperatur gesenkt wird. Hierzu wurden kritisch vernetzte PEtOx-Netzwerke vakuumgetrocknet und bei 25 °C verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten zwischen 0 und 60% ausgesetzt. Nach jeweils 72 stündigem Equilibrieren wurden sowohl T_g , als auch ε_b und σ_b der Proben gemessen. Die T_g s wurden mittels DSC 2910 (TA Instruments, Inc) mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ in einem Temperaturintervall von -30 bis 160 °C aus einzelnen Probenstücken gemessen. Um den Quellgrad der Probenstücke zu bestimmen, wurden die Proben bei 160 °C für 20 Minuten ausgeheizt und der Quellgrad aus dem Quotienten der Gewichte der Proben vor und nach der Messung berechnet. Die erhaltenen Wärmefluss-Temperatur-Diagramme und Spannungs-Dehnungs-Diagramme sind dem Anhang in Abbildung A.6 zu entnehmen. ε_b und σ_b wurden wie zuvor beschrieben mittels Zugprüfmaschine bestimmt. Die Ergebnisse sind der Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 zu entnehmen.

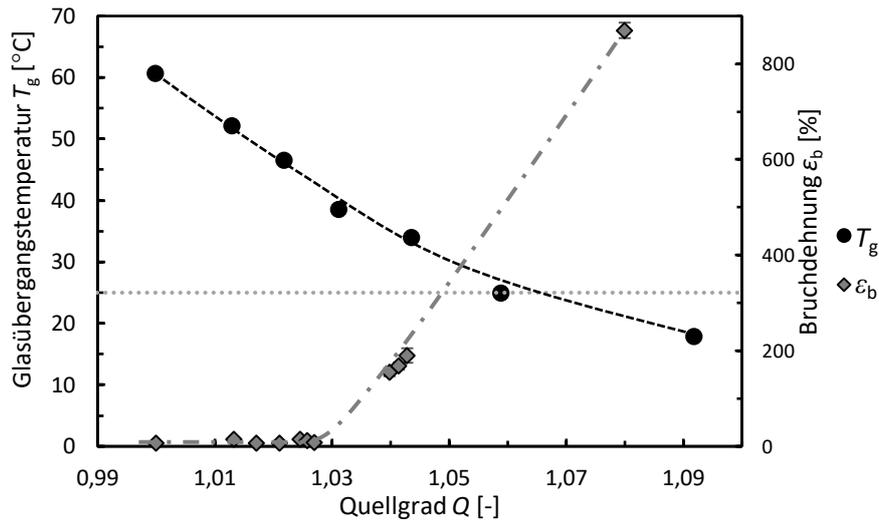


Abbildung 5.19 Bruchdehnung ϵ_b (— · —) bei verschiedenen relativen Luftfechtigkeiten luftgequollener PEtOx-Netzwerke und die korrespondierende Glasübergangstemperatur T_g (····) in Abhängigkeit vom Quellgrad Q . Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.

Wie in Abbildung 5.19 zu sehen, nimmt T_g stetig mit steigendem Quellgrad Q ab. Ab einem Q von ca. 1,06 liegt T_g mit 25 °C in etwa bei Raumtemperatur. Wie T_g werden auch die mechanischen Eigenschaften von PEtOx durch den Quellgrad beeinflusst. Bis zu einem Q von 1,028 ist ϵ_b konstant bei ca. 10%. Bei diesem Q ist T_g noch immer für eine Dehnungsbelastung zu hoch, weshalb die Proben spröde brechen. Ab einem Q von 1,028 nimmt ϵ_b kontinuierlich zu, bis bei einem Q von 1,08 eine Dehnung von 870% erreicht wurde.

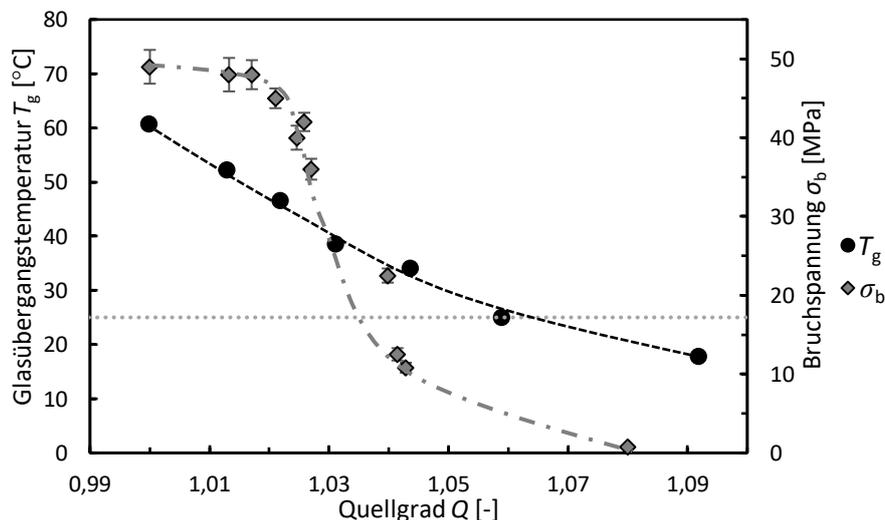


Abbildung 5.20 Bruchspannung σ_b (— · —) bei verschiedenen relativen Luftfechtigkeiten luftgequollener PEtOx-Netzwerke und die korrespondierende Glasübergangstemperatur T_g (····) in Abhängigkeit vom Quellgrad Q . Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.

Die Bruchspannung σ_b nimmt, wie in Abbildung 5.20 dargestellt, mit zunehmenden Q kontinuierlich ab. Ab einem Q von ca. 1,02 nimmt der Einfluss von Wasser im PEtOx rapide zu. Dies deckt sich mit den Ergebnissen zu ϵ_b . Ab diesem Q sind die PEtOx-Netzwerke dehnbar.

Dieses Verhalten lässt sich evtl. gezielt für einen SME ausnutzen, indem Q der Netzwerke gezielt über die Luftfeuchtigkeit eingestellt wird. Werden zum Zerreißen einer vakuumgetrockneten Probe noch etwa 50 MPa benötigt, reichen bei einem Quellgrad von 1,08 bereits 0,2 MPa.

Damit konnte gezeigt werden, dass PEtOx zwar mit einem Phasenübergang oberhalb Raumtemperatur und hohen Bruchdehnungen hervorragende Grundvoraussetzungen für ein Formgedächtnispolymer mitbringt, aber die mechanischen Eigenschaften sehr stark von der umgebenden Luftfeuchtigkeit abhängen. Dies gilt es bei potenziellen Anwendungen zu beachten oder entsprechend auszunutzen. So kann ein PEtOx-Netzwerk vermutlich durch Temperatur, aber auch durch Lösungsmittel geschaltet werden, wobei bereits Kleinstmengen ausreichen, um die Glasübergangstemperatur nachhaltig zu senken. Dadurch können PEtOx-Netzwerke vermutlich als multisensitive SMPs eingesetzt werden.

5.4 Fazit

Um in nachfolgenden Kapiteln die Formgedächtniseigenschaften und Thermoresponsivität in wässrigen Lösungen von POx-Netzwerken bearbeiten zu können, musste zunächst ein Vernetzungsmechanismus und -verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, verschiedene POx ohne Modifikation der Haupt- oder Seitenkette zu vernetzen. Dieses erste Hindernis konnte durch die Verwendung von Dicumylperoxid (DCP) als Radikalstarter und Triallylisocyanurat (TAIC) als Vernetzter überwunden werden. Mit dem verwendeten Vernetzungsmechanismus, welcher in der Literatur für Polylactide angewendet wird, ist es möglich, POx unabhängig vom Aufbau und Länge der Polymerkette erfolgreich zu vernetzen. Hierzu wurde ein passendes Vernetzungsverfahren entwickelt, das es ermöglicht Netzwerke mit uniformen Eigenschaften zu gewinnen. Ausgehend von einem zunächst festen, aus der Literatur übernommenen, DCP:TAIC-Verhältnis wurde dieses weiter optimiert, um die verwendete Vernetzerkonzentration so niedrig wie möglich zu halten.

Nachdem die Vernetzung der Polymere gelang, wurden die mechanischen Eigenschaften von hochmolekularen PEtOx untersucht. Es wurde bei der Untersuchung unter verschiedenen Umgebungsbedingungen festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften von PEtOx sehr stark von Umgebungstemperatur und Quellgrad abhängen. Trockene oder in Wasser gequollene niedrig vernetzte PEtOx-Netzwerke erreichten beispielweise nur Dehnungen von wenigen Prozent. Allerdings zeigen Proben oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur sehr hohe Dehnungen von mehreren hundert Prozent. Um diesen Zustand zu erreichen, konnten die Proben entweder durch Temperatur oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur erwärmt werden

oder aber die Glasübergangstemperatur durch gezieltes Quellen bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten unterhalb Raumtemperatur gesenkt werden.

Da hierdurch gezeigt werden konnte, dass die Glasübergangstemperatur durch geringe Mengen an Lösungsmittel gezielt manipuliert werden kann, bietet PEOx das Potenzial eines multisensitiven Materials. PEOx liefert damit die Voraussetzungen dank seiner Biokompatibilität, hohen erreichbaren Dehnungen und Sensitivität gegenüber Wasser für ein sehr interessantes Formgedächtnismaterial für biomedizinische Applikationen. Die Möglichkeiten PEOx-Netzwerke durch Temperatur oder Lösungsmittel zu programmieren oder zu schalten wird daher im nächsten Kapitel genauer untersucht.

6. Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

Im Folgenden wird der Formgedächtniseffekt von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)- und anderen Poly(2-alkyl-2-oxazolin)-Netzwerken untersucht. Bei Poly(2-alkyl-2-oxazolin) (POx) handelt es sich um eine Polymerklasse mit einer Reihe herausragender Eigenschaften, wie zum Beispiel Löslichkeit in hydrophilen Lösungsmitteln, eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST, engl. Lower critical solution temperature), eine breite Palette an Glasübergangstemperaturen und Biokompatibilität.^{98,99,381,387,390,391} Die Eigenschaften sind dabei von der Länge der Alkyl-Seitengruppe abhängig. Während bspw. Poly(2-methyl-2-oxazolin) eine hohe Glasübergangstemperatur und eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit aufweist, hat Poly(2-butyl-2-oxazolin) eine niedrige Glasübergangstemperatur und ist nicht wasserlöslich.³⁵⁶ Darüber hinaus sind POx je nach Seitenkettenlänge in der Lage zu kristallisieren.³⁸⁰⁻³⁸² Bisher wurden POx-Netzwerke durch lebende oder zumindest kontrollierte Polymerisationsstrategien⁴⁰⁸⁻⁴¹⁰ vernetzt mit dem Ziel Hydrogele^{102,104,405,406} oder amphiphile Polymerconetze⁴⁰⁷ zu erhalten. Trotz der bekannten interessanten Eigenschaften wurden POx bisher nicht für Formgedächtnispolymere in Betracht gezogen, obwohl sie dank ihrer Biokompatibilität die Grundvoraussetzung für den Einsatz in dem stark umforschten Feld der Biomedizin erfüllen.

Der Formgedächtniseffekt von POx-Netzwerken wird zunächst anhand von PEtOx-Netzwerken untersucht. Hierbei werden verschiedene Programmier- und Schaltermechanismen charakterisiert. Ausgehend von diesem Modell-POx werden anschließend weitere geeignete POx-Netzwerke hergestellt und deren Formgedächtniseffekte dargestellt.

6.1 Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-Netzwerken^b

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass Netzwerke, hergestellt aus hochmolekularem Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) mit einer Glasübergangstemperatur über Raumtemperatur und hervorragenden mechanischen Eigenschaften, wie einer hohen Bruchdehnung ϵ_b , die Grundvoraussetzung für ein Formgedächtnispolymer erfüllen. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften sind zudem vom Quellgrad des Netzwerks abhängig, was sich evtl. für interessante Programmierungsmethoden und Schalter ausnutzen lässt. In diesem Abschnitt werden daher die Formgedächtniseigenschaften von PEtOx beleuchtet. Hierzu werden zunächst verschiedene Programmierungs- und Schaltmechanismen beschrieben und

^b Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht in Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics: Thermo-/Moisture-Responsive Shape-Memory Effect of Poly(2-ethyl-2-Oxazoline) Networks, Dominik Segiet, Thomas Raidt, Hatay Özdem, Sebastian Weckes, Joerg C. Tiller* 2019, 57(16), 1053-1061.

erläutert, wie die Eigenschaften von Formgedächtnispolymeren quantifiziert werden. Im Anschluss folgen die Ergebnisse zum Formgedächtniseffekt von PEtOx-Netzwerken unter verschiedenen Umgebungsbedingungen.

6.1.1 Programmierung & Charakterisierung

Neben der Temperatur gibt es eine Vielzahl an interessanten Schaltern, wie z.B. UV-/IR-Strahlung^{51,52}, Ultraschall⁵³, mechanische Beanspruchung^{25,26}, Lösungsmittel⁵⁴⁻⁵⁹, Luftfeuchtigkeit^{58,60,61}, Magnetismus⁶²⁻⁶⁷ oder Chemikalien⁶⁸. In einem Material können auch mehrere verschiedene Stimuli für den Programmierungs- oder Dehnungsrückstellungsschritt genutzt werden, wodurch man ein multisensitives Material erhält^{61,462}. In diesem Kapitel wird sich auf Temperatur, Lösungsmittel und Luftfeuchtigkeit zur Programmierung und Schaltung konzentriert. Im folgenden Abschnitt wird daher für diese Fälle der thermomechanische Zyklus des SME beschrieben und erklärt, wie der SME quantifiziert werden kann.

Das Grundprinzip hinter dem SME ist bei allen Programmier- und Schaltmechanismen gleich. Im Programmierungsschritt wird ein Übergang von einem Zustand, der von der inneren Energie bestimmt wird, zu einem entropiedominierten gummielastischen Zustand vollzogen. Durch Dehnung und folglich Orientierung der Polymerketten des SMPs wird die Entropie des Polymers verringert, was eine Erhöhung der sogenannten entropischen Rückstellkraft F_e zur Folge hat (Gleichung 6.1).

$$F_e = \left(\frac{dG}{dl}\right)_T = \left(\frac{dH}{dl}\right)_T - T \left(\frac{dS}{dl}\right)_T \approx -T \frac{d(S_{prog} - S_{relax})}{dl} \text{ mit } \frac{\partial H}{\partial l} \approx 0 \quad 6.1$$

S_{prog} entspricht hierbei der Entropie des Polymers nach Dehnung und S_{relax} der Entropie des Polymers vor der Dehnung im entspannten Zustand. Durch Erhöhen der Temperatur T wird F_e amplifiziert. Die Rückstellkraft F_e ist umso größer, desto größer die Dehnung und Temperatur des Polymers ist und bewirkt eigentlich die sofortige Dehnungsrückstellung des Polymers (Beispiel: Gummiband). Im Falle eines SMPs wird die Dehnungsrückstellung nach der Dehnung intrinsisch durch unterschreiten der Glasübergangstemperatur T_g oder Schmelztemperatur T_m des Polymers oder extrinsisch durch Kristallisation einer zweiten Phase unterbunden. In beiden Fällen ist die durch die Dehnung aufgebaute entropische Rückstellkraft F_e nicht groß genug um die Polymerketten in den thermodynamisch günstigeren geknäulten Zustand zu überführen. Das SMP erscheint nach außen jedoch spannungsfrei. Die entropische Rückstellkraft F_e ist so im Polymer „gespeichert“ und wird erst durch Schalten des SMPs während der Dehnungsrückstellung abgegeben.

In Abbildung 6.1 wird zunächst der erste thermomechanische Zyklus der sogenannten Heißprogrammierung mit anschließender Temperaturschaltung gezeigt.

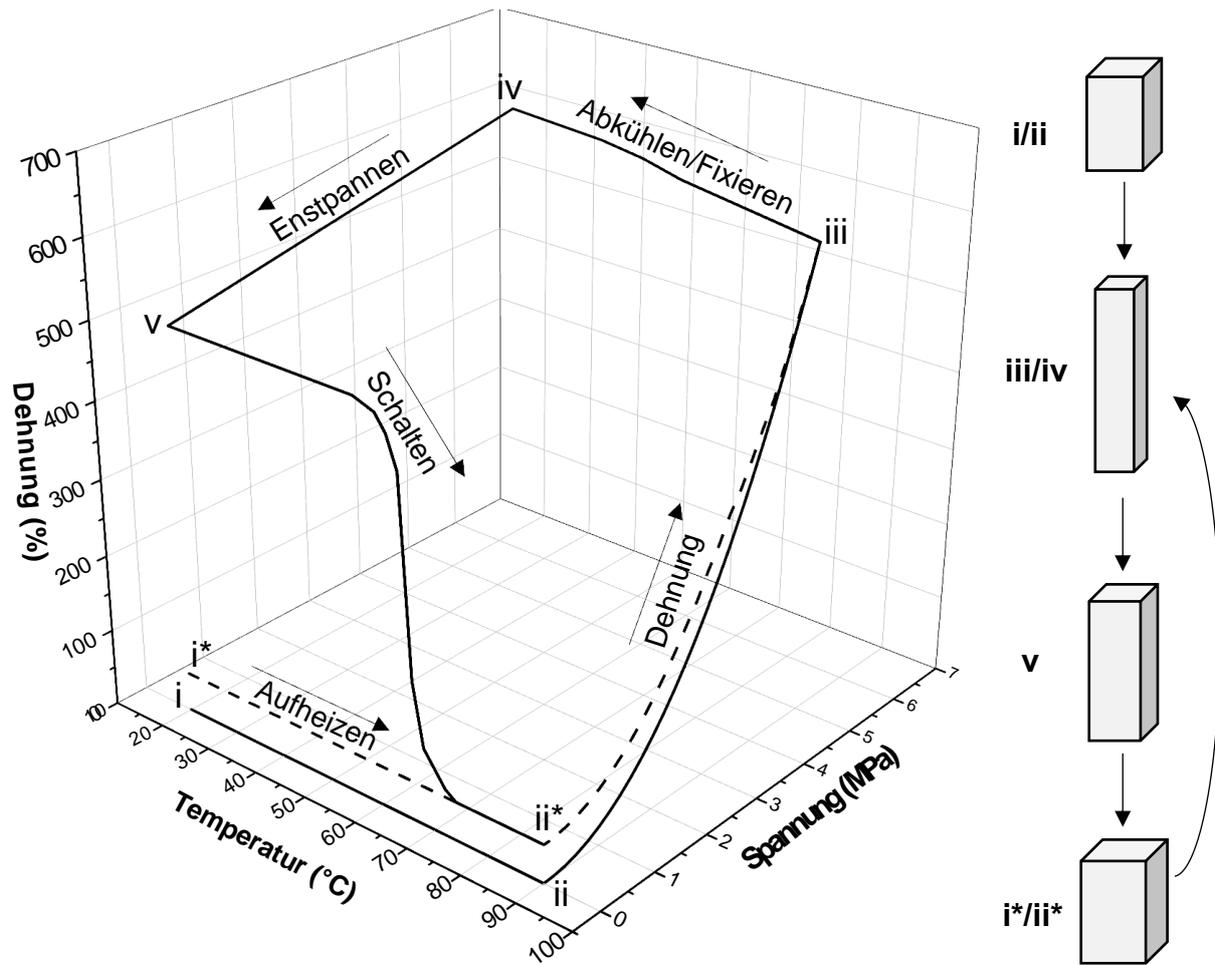


Abbildung 6.1 Erster (—) und zweiter (---) thermomechanischer Zyklus der Heißprogrammierung mit Temperaturschaltung.

Dieser thermomechanische Zyklus besteht aus dem Vorgang der Programmierung ($i \rightarrow v$) und der Schaltung ($v \rightarrow ii^*$) und kann theoretisch reversibel bis zum Zerfall des Polymers wiederholt werden, wobei in jedem Zyklus eine neue temporäre Form während der Programmierung eingestellt werden kann. Zur Programmierung wird zunächst ein entspanntes SMP über seine Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur erwärmt ($i \rightarrow ii$). Anschließend wird die Probe auf die gewünschte Dehnung für die temporäre Form gestreckt ($ii \rightarrow iii$), wobei die Dehnung ϵ_{95} , welche 95% der Bruchdehnung des Polymers entspricht, häufig als maximale Dehnung angestrebt wird. Danach wird das SMP bei fixierter Dehnung abgekühlt, wobei es aufgrund von thermischem Schrumpfen zu einer Spannungserhöhung kommen kann ($iii \rightarrow iv$). Bei Raumtemperatur kann nun das SMP wieder entspannt werden. Hierbei kann das SMP bereits eine Dehnungsrückstellung zeigen ($iv \rightarrow v$), wenn die aufgebrachte Dehnung nicht vollständig als temporäre Form fixiert werden konnte.

Über das Dehnungsfixierungsverhältnis $R_f(n)$ (Gleichung 6.2) wird die Fähigkeit eines SMPs beschrieben eine aufgegebene Dehnung ε_{95} in einer temporären Form der Dehnung $\varepsilon_{f,n}$ im n -ten Zyklus zu speichern. Im Idealfall beträgt $R_f(n)$ 100%.

$$R_f(n) = \frac{\varepsilon_{f,n}}{\varepsilon_{95}} \cdot 100 \% \quad 6.2$$

Durch eine erneute Temperaturerhöhung über die Glasübergangs- bzw. Schmelztemperatur kann das SMP nun geschaltet werden ($v \rightarrow ii^*$). Die Schalttemperatur T_{schalt} entspricht laut Definition der Temperatur, bei der die schnellste Dehnungsrückstellung erfolgt. Das Dehnungsrückstellungsverhältnis $R_r(n)$ gibt schließlich an, wie gut die mechanische Deformation wieder zurückgestellt wird.

$$R_r(n) = \frac{\varepsilon_{95} - \varepsilon_{p,n+1}}{\varepsilon_{95} - \varepsilon_{p,n}} \cdot 100 \% \quad 6.3$$

Hierbei beschreibt $\varepsilon_{p,n}$ die Dehnung vor der Programmierung im Zustand i und $\varepsilon_{p,n+1}$ die Dehnung nach der Dehnungsrückstellung im Zustand i^* . Wie das Dehnungsfixierungsverhältnis $R_f(n)$ beträgt $R_r(n)$ idealerweise 100%.

Darüber hinaus kann die Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT und der Schaltbereich ΔT_{schalt} , das Temperaturintervall in dem die gesamte Dehnungsrückstellung erfolgt, bestimmt werden.⁴⁶³ Wird das SMP stattdessen unter konstanter Dehnung geschaltet, kann die Rückstellkraft die vom Material aufgebaut wird, gemessen werden.

Der Zustand ii und ii^* unterscheiden sich insofern, als dass nach einer erfolgreichen Schaltung eine irreversible plastische Verformung in Form der Dehnung $\varepsilon_{p,n+1}$ zurückbleiben kann. Vom Zustand ii^* kann nun entweder eine erneute Programmierung durchgeführt werden oder aber auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei dabei die neue permanente Form i^* erhalten wird.

Der erste thermomechanische Zyklus der Kaltprogrammierung mit Temperaturschaltung, dargestellt in Abbildung 6.2, soll im Folgenden erläutert werden.

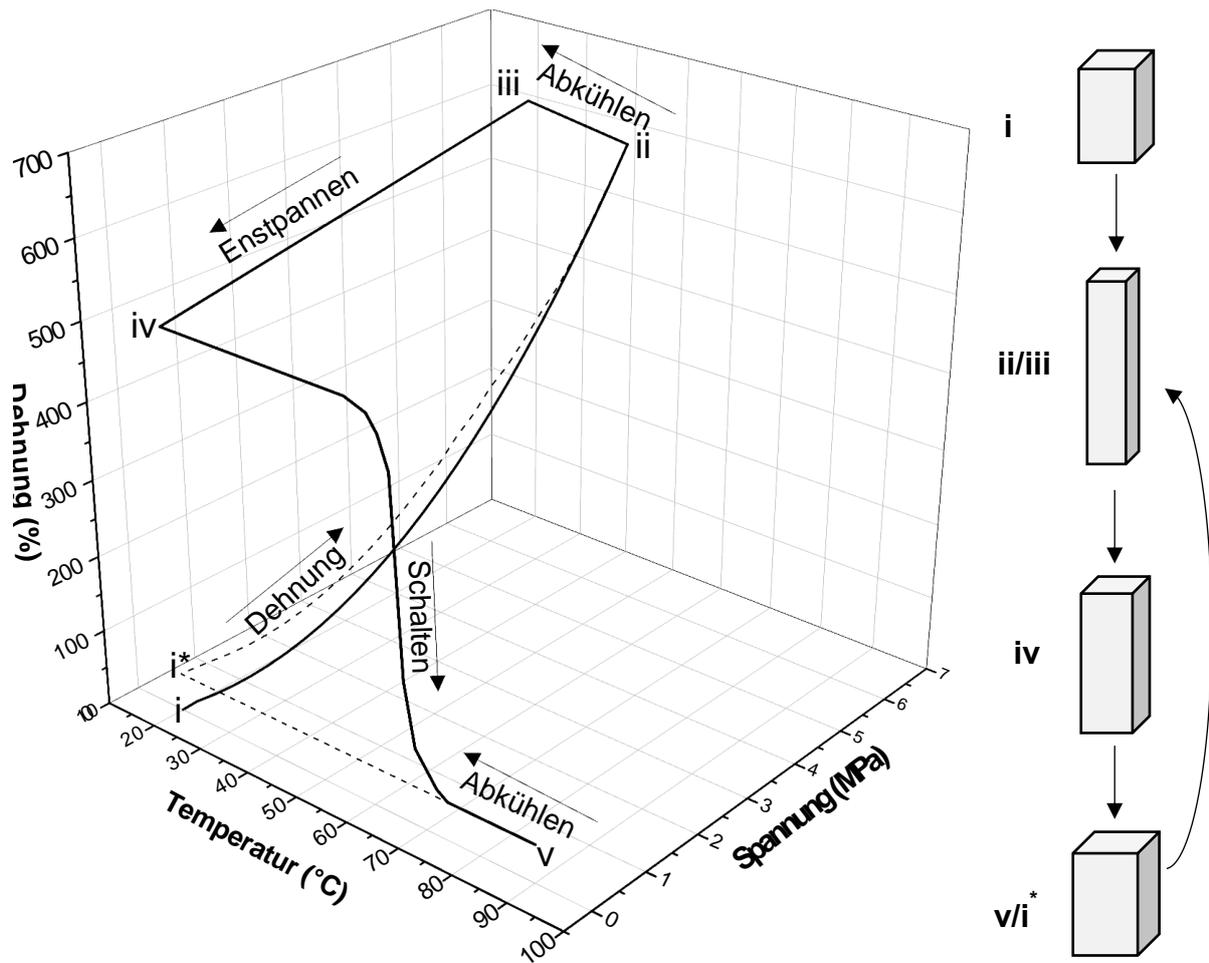


Abbildung 6.2 Erster (—) und zweiter (---) thermomechanischer Zyklus der Kaltprogrammierung mit Temperaturschaltung.

Der Unterschied zwischen Heiß- und Kaltprogrammierung liegt im Programmierungsschritt. Für die Heißprogrammierung eines SMPs muss dieses erst über die Glas - bzw. Schmelztemperatur erwärmt werden, damit bspw. die amorphe Phase erweicht oder vorhandene Kristalle schmelzen. Für kaltprogrammierbare SMPs ist dieser Schritt nicht notwendig, da diese z.B. bei Raumtemperatur vollständig amorph vorliegen. Die Programmiertemperatur ist damit niedriger als T_{schalt} . Aus diesem Grund kann direkt bei Raumtemperatur die Dehnung des SMPs erfolgen (i → ii). Durch Orientierung der Ketten und evtl. einsetzende dehnungsinduzierte Kristallisation wird beim Dehnen Wärme frei, die die Temperatur des SMPs erhöhen kann^{221,226}. In dem Fall sollte das SMP vor dem Entspannen abgekühlt werden (ii → iii). Die Schaltung des SMPs kann anschließend, wie bei einem heißprogrammierten SMPs erfolgen. Zur erneuten Programmierung muss das SMP in diesem Fall jedoch erst wieder abgekühlt werden (v → i*).

Als Alternative zur Schaltung mittels Temperaturerhöhung können auch Lösungsmittel zur Schaltung eines SMPs eingesetzt werden. Das Lösungsmittel dient hier bspw. als Weichmacher

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

und senkt die Glasübergangstemperatur bei amorphen SMPs oder löst vorhandene Polymerkristalle bei teilkristallinen Polymeren, um die Schaltung auszulösen. Die Art der Programmierung kann durch Heißprogrammierung oder Kaltprogrammierung erfolgen.

In Abbildung 6.3 ist der erste thermomechanische Zyklus eines heißprogrammierten SMPs dargestellt, welches durch Zugabe eines Lösungsmittels geschaltet wird.

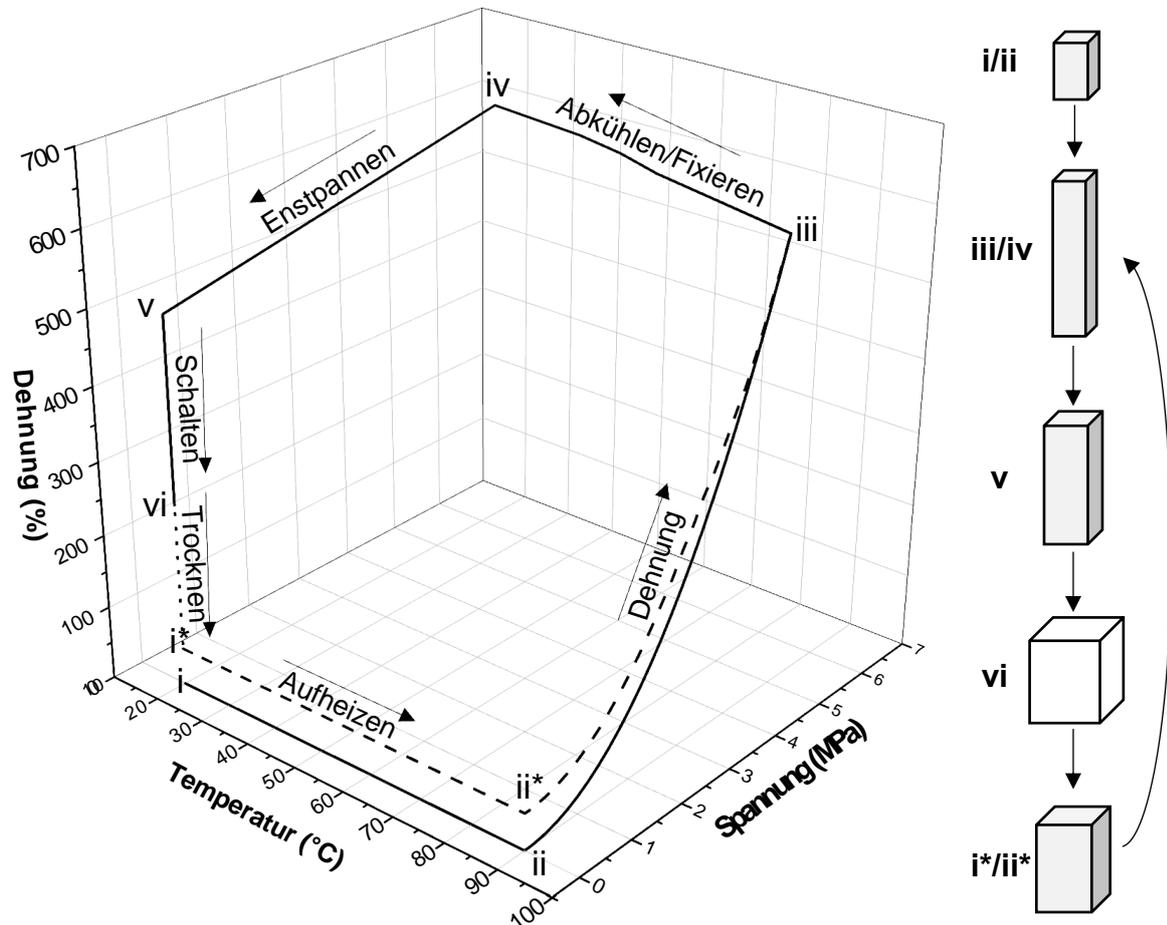


Abbildung 6.3 Erster (—) und zweiter (---) thermomechanischer Zyklus einer Heißprogrammierung mit Lösungsmittelschaltung.

Die Programmierung ($i \rightarrow v$) erfolgt zunächst wie in Abbildung 6.1 beschrieben. Doch anstelle einer Temperaturerhöhung wird das SMP zwischen v und vi mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht. Das Lösungsmittel kann hierfür als Dampf oder Flüssigkeit vorliegen. Die Schaltung erfolgt nun athermisch ($v \rightarrow vi$), wobei analog zur Temperaturschaltung eine Schaltkonzentration c_{schalt} , also die notwendige Lösungsmittelkonzentration zum Senken von T_g oder Schmelzen der stabilisierenden Kristalle, bestimmt werden kann. Der Schaltprozess wird in diesem Fall über die Zeit aufgelöst. Aufgrund der Aufnahme von Lösungsmittel während der Schaltung und der damit verbundenen Volumenzunahme nimmt das SMP bei diesem Schaltmechanismus nicht direkt die permanente Form an, sondern befindet sich in einem weiteren temporären Zustand. Soll $R_r(n)$ bestimmt werden, muss darauf geachtet, dass

die Dehnung im Zustand v_i nicht die korrekte Dehnung der permanenten Form ist. Erst durch Trocknung der Probe wird die neue temporäre Form i^* erreicht.

6.1.2 Temperatur-geschalteter Formgedächtniseffekt

Obwohl gezeigt wurde, dass PEtOx in wässrigen Lösungen oberhalb der unteren kritischen Löslichkeitstemperatur kristallisieren kann^{382,385}, konnte Kristallisation im Feststoff bisher nicht beobachtet werden. Damit steht PEtOx nur die Glasübergangstemperatur T_g als Schalter für den Formgedächtniseffekt zur Verfügung. Um diesen zu untersuchen wurden PEtOx₅₀₀-Netzwerke mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c , wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben hergestellt, bei 80 °C heißprogrammiert und auf 95% ihrer jeweiligen zuvor bestimmten Bruchdehnung ε_b gedehnt. Teile der Ergebnisse dieses Abschnitts entstanden in Zusammenarbeit mit Sebastian Weckes⁴⁶¹ und Hatay Özdem⁴⁵² im Rahmen ihrer jeweiligen Bachelorarbeiten.

Die nach Gleichung 6.2 berechneten Dehnungsfixierungsverhältnisse R_f beliefen sich für alle getesteten Netzwerke auf 100% (s. Abbildung A.7 im Anhang). Dieses Ergebnis war auch zu erwarten, da nach Abkühlen auf Raumtemperatur, die Netzwerke sich unterhalb T_g befinden und so die Mobilität der amorphen Phase fast vollständig zum Erliegen kommt. Eine ungewollte elastische Rückstellung ist hierdurch unterbunden. Damit sind kritisch vernetzte PEtOx-Netzwerke in der Lage bis zu 650% Dehnung zu speichern. Zudem zeigte sich, dass nach Schalten der Netzwerke durch erneutes Erwärmen auf 80 °C, sich die aufgegebene Dehnung bei allen Netzwerken vollständig zurückstellte. Gemäß Gleichung 6.3 entspricht dies einem Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r von ebenfalls 100% (s. Abbildung A.7 im Anhang). Auch nach 10 Programmierzyklen blieben sowohl R_f als auch R_r bei 100% und es konnte keine bleibende plastische Verformung der Netzwerke beobachtet werden.

Der Schaltprozess wurde thermomechanisch mit einer TMA 2940 (TA Instruments, Inc.) untersucht, um die Schalttemperatur T_{schalt} und die Breite des Schaltprozesses ΔT_{schalt} zu bestimmen. Hierzu wurden bei 80 °C heißprogrammierte Proben in der TMA 2940 mit einer Vorspannkraft von 0,2 N belastet und mit einer Heizrate von 1 K min⁻¹ auf 80 °C geheizt. Die einhergehende Dickenänderung während des Schaltprozesses wurde anschließend aufgezeichnet. Die T_{schalt} wurden anschließend bei der größten Änderungsrate der Dickenänderung abgelesen. Zur besseren Darstellung wurde die Dickenänderung in Abbildung 6.4 ins Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r umgerechnet.

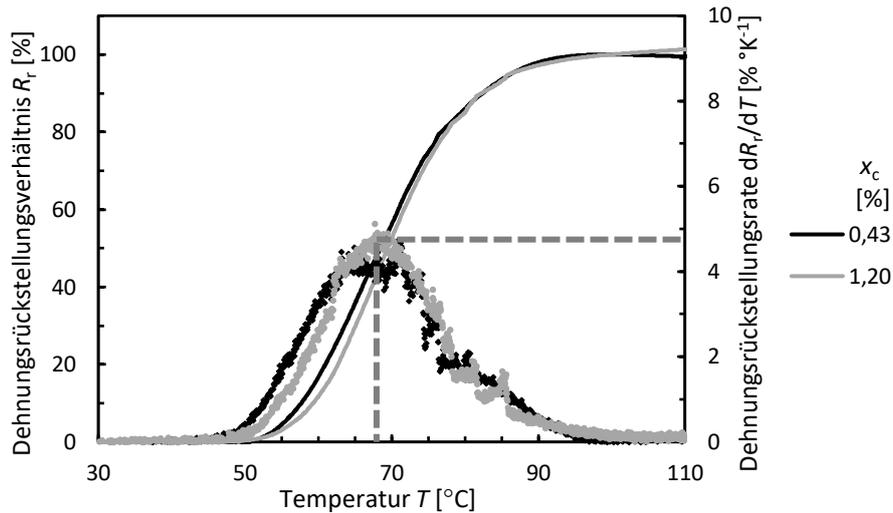


Abbildung 6.4 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (—) und Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT (●) von PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} . Die maximale Dehnungsrückstellungsrate ist mit einer gestrichelten Linie (•••) hervorgehoben.

Sowohl T_{schalt} als auch ΔT_{schalt} sind unabhängig vom Vernetzungsgrad x_c , wie in Abbildung 6.4 für zwei verschiedene Vernetzungsgrade gezeigt werden konnte. Der Schaltprozess beginnt in etwa bei 50 °C und endet bei 95 °C . Die T_{schalt} wurde zu ca. 68 °C bestimmt und ist leicht höher als die von PEtOx bekannte T_g von ca. 60 °C . Die maximale Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT wurde für die verwendete Heizrate von 1 K min^{-1} zu $5\% \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Die dR_r/dT ist jedoch keine Konstante, sondern von der Heizrate abhängig, siehe Abbildung 6.5.

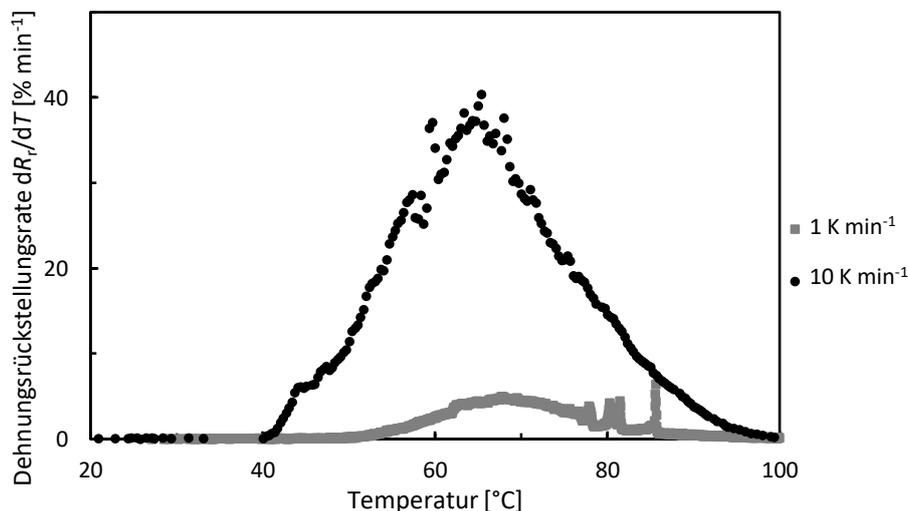


Abbildung 6.5 Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT von temperaturgeschalteten PEtOx_{0,28} Proben bei verschiedenen Heizraten.

Je höher die Heizrate, desto höher auch dR_r/dT . Ist die Heizrate ausreichend groß, kann davon ausgegangen werden, dass die thermische Schaltung instantan abläuft. Die Probendicke und Wärmeleitung stellen allerdings die limitierenden Faktoren dar.

Um zu überprüfen, wie viel der während der Programmierung zur Dehnung aufgebrauchten Arbeit W_{dehn} von den PEtOx-Netzwerken gespeichert und anschließend wieder abgegeben kann, wurden die gespeicherten Energien W_{speicher} und die Energiespeichereffizienz η berechnet, wobei η dem Quotienten aus W_{speicher} und W_{dehn} entspricht. Hierzu wurden der erste thermomechanische Formgedächtniszyklus von vakuumgetrockneten und bei 80 °C heißprogrammierten PEtOx-Netzwerken mittels Zugprüfmaschine 3343 (Instron, Inc.) aufgenommen (vgl. Abbildung 6.1). Die Energien wurden anschließend, wie in Abbildung 6.6 beispielhaft für das kritisch vernetzte PEtOx-Netzwerk gezeigt, durch Integration der aufgezeichneten Kraft-Weg-Kurven berechnet. Die Kraft-Weg-Kurven weiterer Proben sind dem Anhang (Abbildung A.8) zu entnehmen.

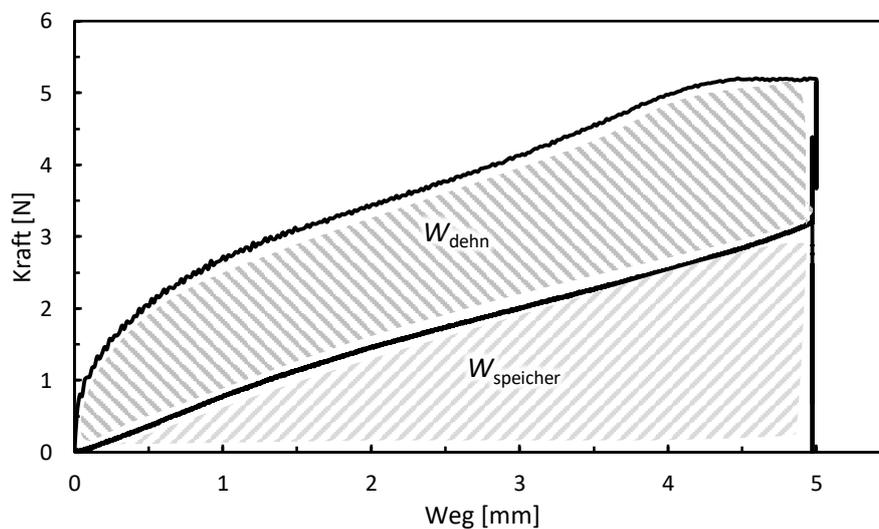


Abbildung 6.6 Kraft-Weg-Kurve des thermomechanischen Formgedächtniszykluses eines kritisch vernetzten PEtOx-Netzwerks ($x_c = 0.27\%$). Die gespeicherte Energie W_{speicher} und die Dehnarbeit W_{dehn} sind als gestrichelte Flächen gekennzeichnet.⁴⁶¹

Die erhaltenen Werte für die im Polymer gespeicherte Energie W_{speicher} und Energiespeichereffizienz η sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

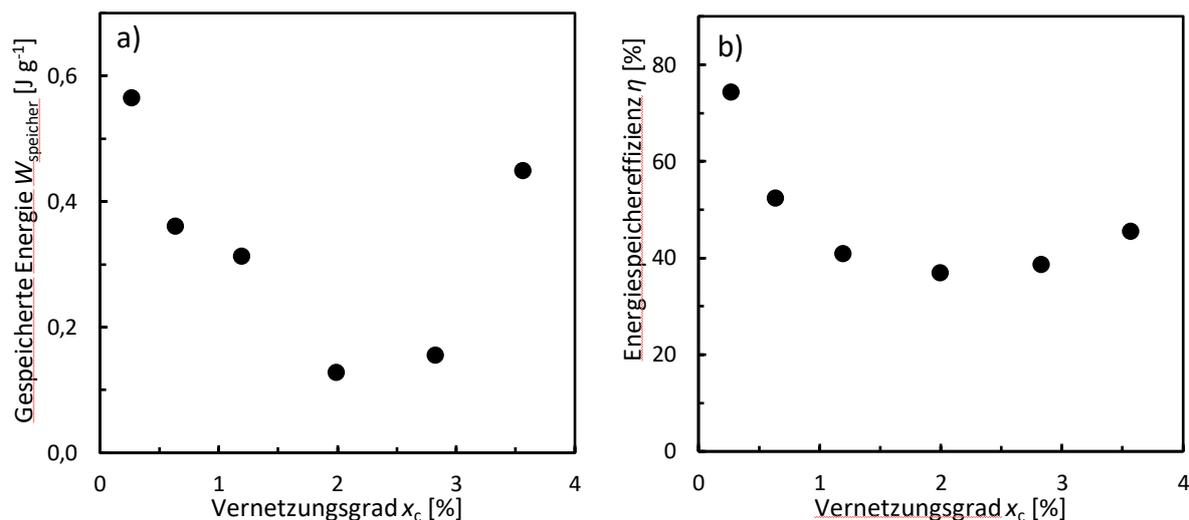


Abbildung 6.7 Gespeicherte Energie W_{speicher} und Energiespeichereffizienz η von PEtOx-Netzwerken mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden.⁴⁶¹

Die gespeicherten Energien W_{speicher} der Netzwerke bewegen sich zwischen $0,13$ und $0,56 \text{ J g}^{-1}$, wobei kein Zusammenhang zwischen dem Vernetzungsgrad x_c und W_{speicher} entdeckt werden kann. Die gemessenen gespeicherten Energien W_{speicher} sind für ein Formgedächtnispolymer ziemlich gute Werte, die vergleichbar mit denen von anderen Formgedächtnispolymeren wie Polyurethan und Polystyrol sind⁴⁹. Nur Formgedächtniskautschuk zeigt deutlich höhere W_{speicher} mit Werten bis zu $4,88 \text{ J g}^{-1}$.⁴⁵ Die gemessenen Energiespeichereffizienzen η der PEtOx-Netzwerke sind mit Werten zwischen $34,4$ und $74,4\%$ ziemlich hoch und zum Teil sogar höher als die vom eben genannten Formgedächtniskautschuk ($8,2$ bis $53,3\%$)⁴⁵.

Insgesamt lässt sich für den thermischen Formgedächtniseffekt von PEtOx festhalten, dass besonders kritisch vernetzte Netzwerke alle Voraussetzungen für herausragende Formgedächtnispolymere erfüllen, da nicht nur hohe Dehnungen erreicht werden können, sondern diese auch vollständig zurückstellbar sind und ein Großteil der zur Programmierung aufbrachten Energie zurückgewonnen werden kann. Da die Schalttemperatur allerdings deutlich höher als Körpertemperatur liegt, soll im Folgenden der weichmachende Effekt von Wasser zur Schaltung der Netzwerke genutzt werden, um zum Beispiel auch athermisch schalten zu können.

6.1.3 Luftfeuchtigkeit-geschalter Formgedächtniseffekt

Wie in Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20 gezeigt werden konnte, kann Luftfeuchtigkeit die Glasübergangstemperatur T_g von PEtOx-Netzwerken maßgeblich senken. Ab einem Quellgrad Q von $1,06$ sinkt T_g von ursprünglich etwa 60° auf 25°C . Damit lässt sich Luftfeuchtigkeit prinzipiell als Schalter für PEtOx-Netzwerke einsetzen, denn sobald T_g unter Raumtemperatur

sinkt, stellt sich die Dehnung des Polymers zurück. Teile der Ergebnisse dieses Abschnitts entstanden in Zusammenarbeit mit Simon Walter⁴⁶⁴ im Rahmen seiner Bachelorarbeit und Christine Maybaum⁴⁶⁵ im Rahmen ihrer Masterarbeit.

Um die Schaltung mittels Luftfeuchtigkeit zu untersuchen, wurden zunächst PEtOx-Netzwerke mit Vernetzungsgraden x_c zwischen 0,27 und 1,53% auf 150% gedehnt und in einer Klimakammer mit relativen Luftfeuchten RH zwischen 30 und 90% bei 25 °C gelagert. Zunächst sind die gravimetrischen Gleichgewichtsquellgrade Q der Proben, wie in Gleichung 5.3 beschrieben, nach einer Lagerungszeit von 10 d in Abbildung 6.8 gezeigt.

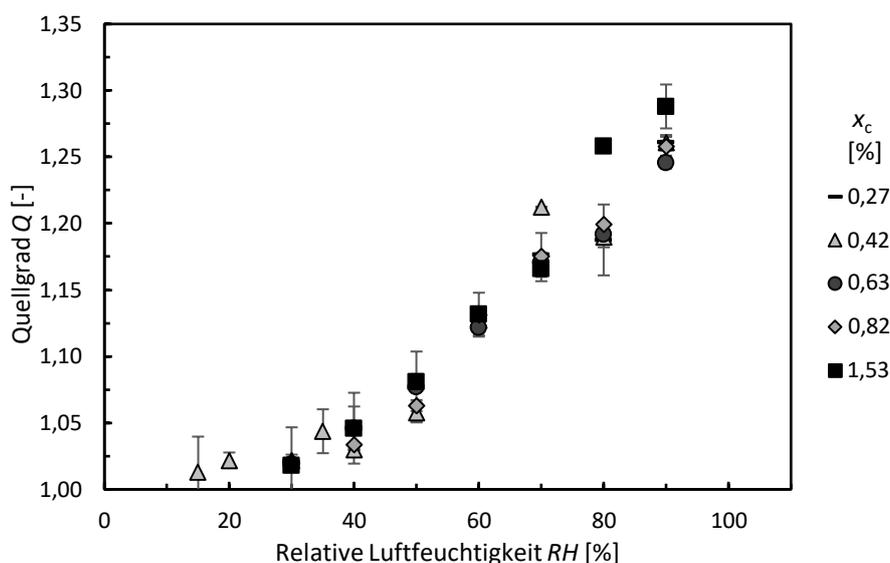


Abbildung 6.8 Gleichgewichtsquellgrade Q von PEtOx-Netzwerken mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden nach 10 tägiger Lagerung bei 25 °C und verschiedenen relativen Luftfeuchten RH . Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶⁴

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass der Vernetzungsgrad keinen Einfluss auf den Gleichgewichtsquellgrad der Netzwerke nimmt und dieser nur von der eingestellten relativen Luftfeuchtigkeit RH abhängig ist. Die Quellgrade Q liegen je nach eingestellter RH zwischen 1,01 und 1,29 und stimmen mit den literaturbekannten Werten von linearem PEtOx überein.³⁸⁷

Um zu schauen, ob es analog zur Schalttemperatur T_{schalt} eine Schaltluftfeuchtigkeit RH_{schalt} gibt, wurden vakuumgetrocknete und bei 80 °C heißprogrammierte Netzwerke bei verschiedenen Luftfeuchten RH in einer Klimakammer für 10 d gelagert. Die Längenänderung der Proben wurde in Intervallen von 5 Minuten bestimmt und aus ihr gemäß Gleichung 6.3 das Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r bestimmt. R_r und die, wie in Abschnitt 5.3 mittels DSC 2910 bestimmten Glasübergangstemperaturen T_g der Netzwerke, sind in Abbildung 6.9 zusammengefasst.

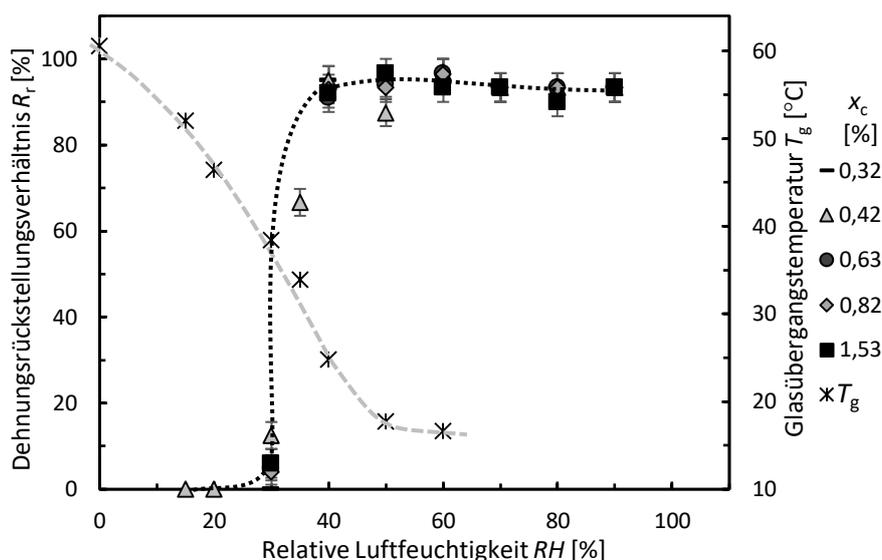


Abbildung 6.9 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (---) und Glasübergangstemperatur T_g (---) von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit RH . Die Werte wurden nach 10 d bei einer konstanten Temperatur von 25 °C bestimmt. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁴

Wie in Abbildung 6.9 zu erkennen, schaltet selbst unterhalb einer RH von 30% nach 10 Tagen kein Netzwerk. Nach 24 h wurde bei einer RH von 30% zunächst eine geringe Dehnungsrückstellung festgestellt, die nach 5 weiteren Tagen bei in etwa 5% lag. Am zehnten Tag belief sich die Dehnungsrückstellung auf ungefähr 10%. Ab einer RH von 30% startet demnach der Schaltprozess, allerdings zu langsam, als dass dieser in weltlichen Zeiten zu einer vollständigen Dehnungsrückstellung ausreicht. Dies liegt daran, dass die Proben bei dieser RH einen Quellgrad von 1,02 aufweisen. Die T_g dieser Proben ist bei dieser RH bei ca. 38 °C, also deutlich oberhalb von Raumtemperatur.

Ab einer RH von 40% wird bereits eine Dehnungsrückstellung R_r von ca. 90% erreicht, da T_g hier bei ca. 25 °C liegt. Bei 50% RH ist R_r mit ca. 97% am höchsten. Durch weitere Erhöhung der RH nimmt jedoch das Dehnungsrückstellungsverhältnis wieder leicht ab. Werden die Proben jedoch für 24 h im Vakuumofen bei Raumtemperatur und 30 mbar getrocknet, zeigen die Proben das bekannte Dehnungsrückstellungsverhältnis von 100%. Die Abnahme von R_r bei höheren Quellgraden liegt an der Quellung der Proben. Durch Wasseraufnahme ändern sich die Dimensionen der permanenten Form des Netzwerks und verfälschen dementsprechend das errechnete R_r . Erst wenn das aufgenommene Wasser wieder entfernt wird, wird das wahre R_r sichtbar. Damit ist die Schaltluftfeuchtigkeit RH_{schalt} zu 40% bestimmt. Ab dieser RH ist eine Schaltung ähnlicher der thermischen Schaltung möglich.

Der Hauptunterschied zwischen thermischen und athermischen Schaltern ist, wie in Abschnitt 6.1.1 erläutert, dass bei der thermischen Schaltung das Polymer auf die Schalttemperatur aufgeheizt werden muss, während bei der Schaltung mit Luftfeuchtigkeit, die Schalttemperatur unterhalb Raumtemperatur gesenkt wird und somit keine externe Wärmezufuhr benötigt wird.

Als nächstes wurden die Dehnungsrückstellungsraten dR_r/dt bestimmt, um zu schauen, wie schnell die Netzwerke durch Luftfeuchtigkeit geschaltet werden können. Die dR_r/dt von unterschiedlich stark vernetzten PEtOx-Netzwerken wurden aus den Daten der Abbildung 6.9 berechnet und sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

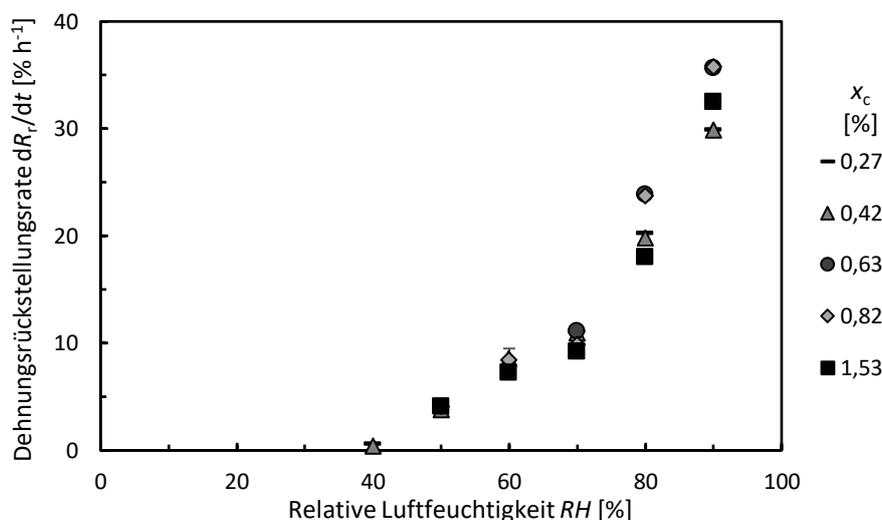


Abbildung 6.10 Dehnungsrückstellungsraten von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit RH .⁴⁶⁴

Die bestimmten Dehnungsrückstellungsraten dR_r/dt sind unabhängig vom x_c und zeigen, dass, obwohl es prinzipiell möglich ist PEtOx-Netzwerke nur über Luftfeuchtigkeit zu schalten, der Schaltprozess sehr lange dauert. Mit steigender RH nimmt allerdings dR_r/dt zu. Bei RH_{schalt} ist dR_r/dt unter $1\% \text{ h}^{-1}$ wodurch die Proben die kompletten 10 Tage zur vollständigen Dehnungsrückstellung benötigen. Bei einer RH von 70% werden bspw. noch mindestens 12 h für eine vollständige Dehnungsrückstellung benötigt. Allerdings dauert die vollständige Dehnungsrückstellung selbst bei 90% RH aufgrund einer dR_r/dt von ca. $36\% \text{ h}^{-1}$ noch ungefähr 3 h. Damit ist die Schaltung über Luftfeuchtigkeit nur bedingt für Anwendungen geeignet. Jedoch ist diese Art der Schaltung prädestiniert für Anwendungen bei denen eine langsame und schonende Schaltung erwünscht ist und/oder eine externe Wärmezufuhr nicht möglich ist.

Schlussendlich wurde untersucht, ob die Schalttemperatur einer programmierten Probe über Änderung der Luftfeuchtigkeit geändert werden kann. Hierzu wurde eine kritisch vernetzte Probe wieder zunächst bei 60% RH gelagert, auf 95% ihrer Bruchdehnung gezogen und

anschließend mit einer Klemme fixiert. Im Anschluss wurde, wie zuvor beschrieben, die Luftfeuchtigkeit auf 30% gesenkt, damit das Netzwerk die Dehnung fixiert.

Anstatt erneut die Schaltung mittels Luftfeuchtigkeit auszulösen, wurde diesmal der Schaltprozess mittels TMA aufgenommen. In Abbildung 6.11 ist der Schaltprozess dieser Probe dem einer bei 80 °C thermisch programmierten und vakuumgetrockneten Probe gegenübergestellt.

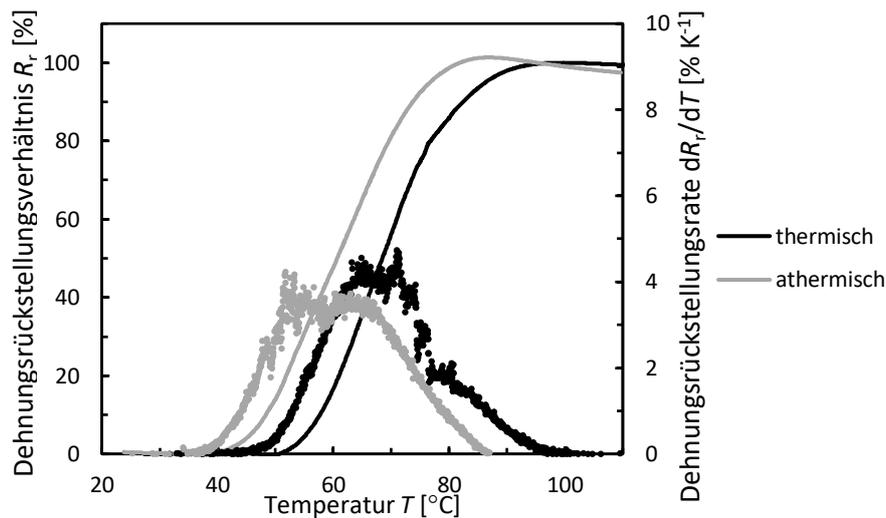


Abbildung 6.11 Thermische Schaltung eines bei 80 °C thermisch und über Luftfeuchtigkeit athermisch programmierten PEtOx-Netzwerks. Das Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (—) und die Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT (●) wurden in Abhängigkeit der Temperatur mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} aufgezeichnet.

Die Kurve der athermisch programmierten Probe ist im Vergleich zur thermisch programmierten zu tiefen Temperaturen verschoben, wodurch ihre Schalttemperatur niedriger ausfällt. Vermutlich liegt das an den geringen Mengen Wasser die in der Probe vorhanden sind (Quellgrad = 1,03). Dementsprechend sollte die über Luftfeuchtigkeit programmierte Probe die gleiche T_{schalt} wie die thermisch programmierte Probe aufweisen, wenn beide Proben unter den gleichen Bedingungen gelagert werden. Um dies zu verifizieren wurden sowohl thermisch als auch athermisch programmierte PEtOx-Netzwerke im Vakuum, als auch bei 20 und 30% Luftfeuchtigkeit, für je 3 Tage gelagert und deren T_{schalt} verglichen (siehe Anhang Abbildung A.9). Dabei stellte sich heraus, dass die T_{schalt} der Proben tatsächlich gleich sind, solange die Lagerbedingungen identisch sind. Damit ist die T_{schalt} von PEtOx-Netzwerken nicht von der Art der Programmierung abhängig, sondern nur von den Lagerbedingungen. Das bedeutet auch, dass ein PEtOx-basiertes SMP, ähnlich wie Formgedächtniskautschuk, eines von wenigen SMPs ist, deren T_{schalt} nach der Programmierung nachträglich noch eingestellt werden kann.^{25,26}

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

Die erhaltenden T_{schalt} der PEtOx-Netzwerke sind in Abbildung 6.12 gegen die bei Lagerung eingestellte relative Luftfeuchtigkeit aufgetragen.

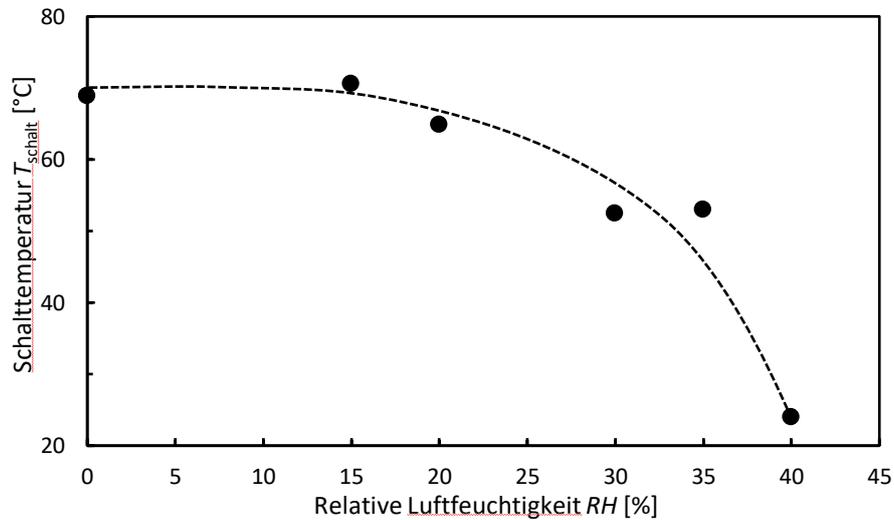


Abbildung 6.12 Schalttemperatur T_{schalt} von kritisch vernetzten PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit RH . Die gestrichelten Linie (---) gibt die Trendlinie wieder.

Wie in der obigen Abbildung zu sehen, nimmt T_{schalt} mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit RH ab. Ab einer RH von 40% liegt T_{schalt} in etwa bei Raumtemperatur und kann nach der Programmierung frei eingestellt werden. PEtOx-Netzwerke sind damit prinzipiell dazu in der Lage auf verschiedene Temperaturen und Luftfeuchtigkeiten zu reagieren. Je nach Luftfeuchtigkeit kann T_{schalt} in die Nähe von Körpertemperatur abgesenkt werden, was den ursprünglichen Nachteil von PEtOx-SMPs, die sehr hohe Schalttemperatur, verschwinden lässt.

Da T_g durch Luftfeuchtigkeit gesenkt werden kann, wurde anschließend untersucht, ob durch gezielte Erniedrigung und Erhöhung von T_g durch Ändern von RH die Proben auch ohne Temperaturzufuhr programmiert werden können. Hierzu wurden PEtOx-Netzwerke bei einer RH von 60% für einen Tag gelagert und auf 95% ihrer Bruchdehnung ε_b programmiert, ohne die Temperatur zu erhöhen. Die Dehnung wurde mit Klemmen fixiert, um eine Schaltung bei dieser Luftfeuchtigkeit zu verhindern. Anschließend wurde die Luftfeuchtigkeit auf 30% gesenkt und für einen weiteren Tag gelagert. Der Quellgrad der Proben belief sich anschließend auf 1,03, was einer T_g von 38 °C entspricht (vgl. Abbildung 6.9). Nach Entfernung der Klemmen, konnte keine vorzeitige Schaltung der Netzwerke beobachtet werden. Anschließend wurde die Luftfeuchtigkeit wieder auf 60% erhöht und die Proben schalteten, wie zuvor beschrieben. Die im Nachhinein getrockneten Netzwerke hatten ebenfalls eine R_r von 100%, was bedeutet, dass während der Programmierung bei erhöhter Luftfeuchtigkeit die Netzwerke nicht plastisch verformt werden. Damit kann PEtOx sowohl durch Temperatur als auch Luftfeuchtigkeit programmiert und geschaltet werden.

In einem nächsten Schritt wurde geschaut, ob es möglich ist, auch ohne eine Fixierung der Probe eine Kaltprogrammierung mittels Luftfeuchtigkeit durchzuführen. Während der Experimente zur Bestimmung der Bruchdehnung ε_b und Bruchspannung σ_b (siehe Abbildung 5.17 und Abbildung 5.18) von luftgequollenen Proben wurde nämlich festgestellt, dass nach dem Bruch der Proben in der Zugprüfmaschine die Deformation der Probe sich nicht sofort zurückstellte. Ursprünglich wurde diese Deformation einer plastischen Verformung der Proben zugeschrieben. Nach genauerer Untersuchung der Proben wurde allerdings festgestellt, dass diese Deformation mittels Temperatur und Lösungsmittel vollständig zurückgestellt werden kann und es sich hierbei tatsächlich um eine Kaltprogrammierung der Proben handeln könnte (siehe Abbildung 6.13).

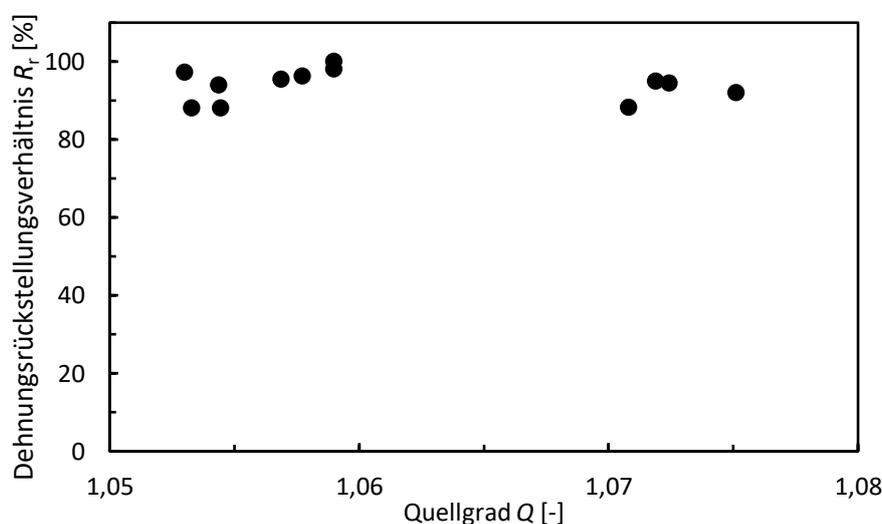


Abbildung 6.13 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r kaltprogrammierter PEtOx-Netzwerke, die bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten gequollen wurden.⁴⁶⁵

An dieser Stelle stellt sich die Frage, wie ein Netzwerk, dessen SME auf einem Glasübergang basiert, eine Dehnung stabilisieren kann, wenn die Glasübergangstemperatur T_g durch Luftfeuchtigkeit ($Q \sim 1,08$) auf etwa Raumtemperatur gesenkt wird. Die Vermutung besteht daher, dass sich durch die Dehnung der Proben ihre T_g erneut zu höheren Temperaturen verschiebt.

Zunächst wurden die Dehnungsfixierungsverhältnisse R_f bestimmt, die mit dieser Art der Programmierung in Abhängigkeit der zur Quellung verwendeten Luftfeuchtigkeit erreicht werden können. Hierzu wurden PEtOx-Netzwerke mit einem Vernetzungsgrad von 0,27% in einer Klimakammer bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten zwischen 30 und 50% gelagert und anschließend in einer Zugprüfmaschine (Instron, Inc. 3343) mit einer Dehnrates von $15\% \text{ min}^{-1}$ gedehnt. Nach dem Bruch der Probe wurde die Dehnung aufgenommen und ein Stück der Probe

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

mittels thermisch-mechanischer Analyse (TMA 2940, TA Instruments, Inc.) analysiert, um T_{schalt} der Proben zu bestimmen. Die Ergebnisse sind der Abbildung 6.14 zu entnehmen.

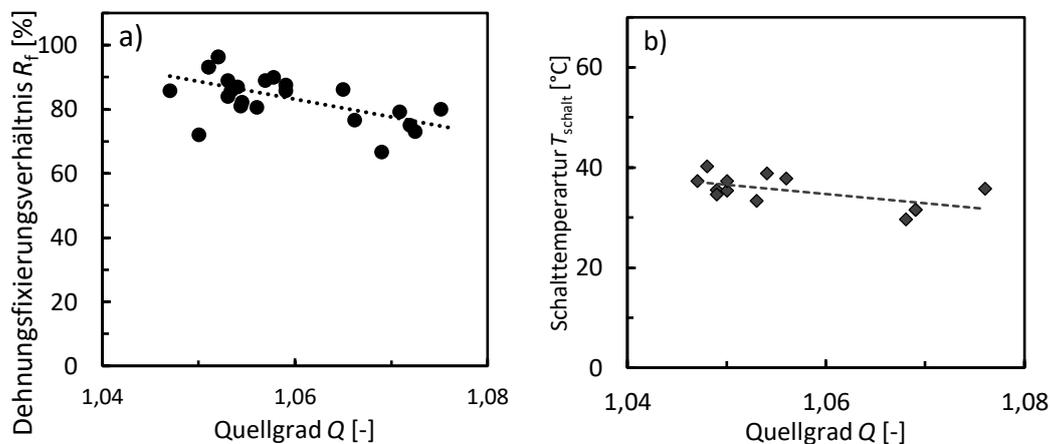


Abbildung 6.14 a) Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und b) Schalttemperatur T_{schalt} in Abhängigkeit des Quellgrads Q . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁵

Wie in Abbildung 6.14a zu sehen, nimmt R_f mit zunehmendem Quellgrad Q von etwa 90% ($Q = 1,047$) auf ca. 70% ($Q = 1,075$) ab. Die T_{schalt} der Proben nehmen ebenfalls leicht ab und bewegen sich zwischen 40 und 30 °C. Wie in Abbildung 6.9 gezeigt wurde, liegen die T_{gs} von ungedehnten Proben, die unter den gleichen Bedingungen gelagert wurden, zwischen 35 und 20 °C. Das bedeutet, dass durch die Dehnung die T_{g} der Proben erhöht wurde.

Um auszuschließen, dass die Proben lediglich dadurch fixieren, dass die äußerste Schicht der Probe an der Umgebungsluft getrocknet ist, wurde der Quellgrad einer Probe über die Zeit bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten RH aufgezeichnet. Zunächst wurden die 1 mm dicken Proben bei einer RH von 50% in einer Klimakammer gelagert und der Quellgrad überwacht. Nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde RH auf 30%, der Umgebungsluftfeuchtigkeit zum Zeitpunkt der Experimente, gesenkt (siehe Abbildung 6.15a). Des Weiteren wurde der Quellgrad von Proben vor und nach einer Dehnung auf 400% (Dehnrates $15\% \text{ min}^{-1}$) gemessen, um die Änderungsrate des Quellgrads miteinander vergleichen zu können (siehe Abbildung 6.15b).

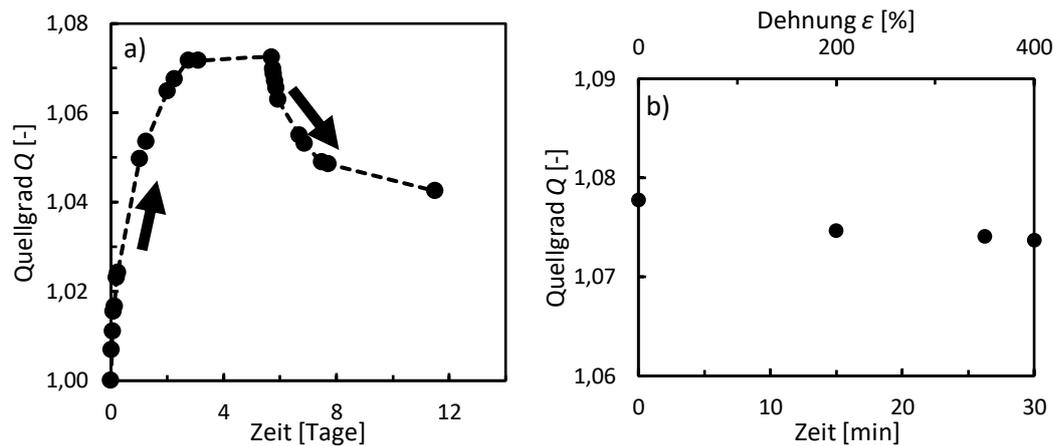


Abbildung 6.15 a) Änderung des Quellgrads Q eines PEtOx-Netzwerks bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. b) Änderung des Quellgrads Q durch Dehnung eines bei 50% Luftfeuchtigkeit gequollenen PEtOx-Netzwerks. Die gestrichelte Linie dienen der optischen Führung.⁴⁶⁵

Die Quellrate mit der der Quellgrad einer Probe bei 30% Luftfeuchtigkeit, die zuvor bei 50% Luftfeuchtigkeit gelagert wurde, abnimmt, beträgt in etwa $1,6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ in der ersten Stunde. Zur Dehnung der Probe auf 400% in der Zugprüfmaschine dauert es mit einer Dehnrate von $15\% \text{ min}^{-1}$ insgesamt etwa 30 Minuten. In dieser Zeit fällt der Quellgrad der Probe von 1,0778 auf 1,0737. Bezogen auf die Dehnzeit ergibt sich damit eine Quellrate von $9 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Die Quellrate mit der der Quellgrad einer Probe abnimmt, steigt also mit zunehmender Dehnung. Um zu untersuchen, ob dieser Unterschied der Quellraten auf die Dickenänderung während der Dehnung oder auf andere Effekte, wie eine Verschiebung des Gleichgewichtsquellgrads zurückzuführen ist, wurde der Versuch aus Abbildung 6.15a mit drei weiteren Proben wiederholt. Hierzu wurden einmal zwei ungedehnte Proben mit unterschiedlichen Dicken verwendet (1 mm und 0,55 mm) und eine weitere Probe mit einer Dicke von ebenfalls 0,55 mm, die allerdings auf 400% gedehnt wurde. Durch Vergleich der Quellraten dieser drei Proben kann der Einfluss der Dehnung, sowie der Probendicke auf die Quellrate bestimmt werden (siehe Abbildung 6.16).

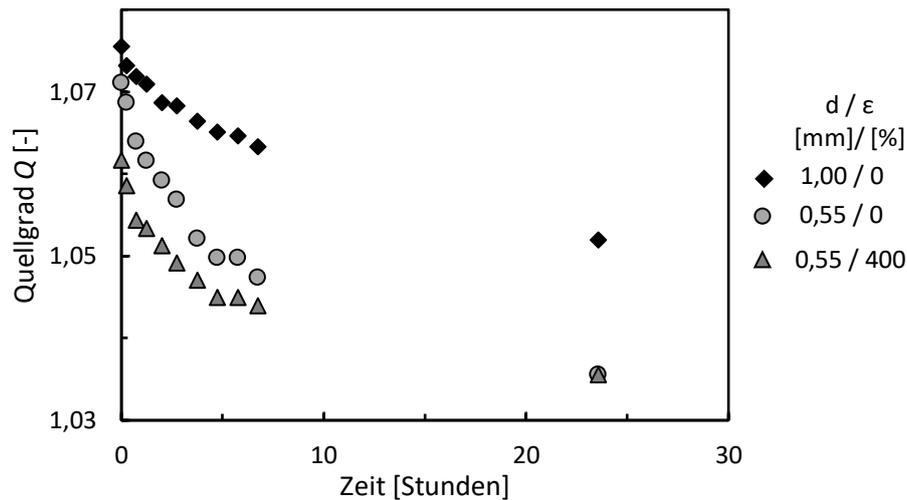


Abbildung 6.16 Abnahme des Quellgrads Q eines PEOx-Netzwerks nach Änderung der Luftfeuchtigkeit von 50 auf 30% bei verschiedenen Dicken und Dehnungen.⁴⁶⁵

Wie in Abbildung 6.16 zu sehen, ändert sich mit der Probendicke auch die Quellrate. Während der Quellgrad der ungedehnten 1 mm-Proben mit einem Wert von ca. $4,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ abnimmt, so sinkt der Quellgrad der ungedehnten 0,55 mm-Probe mit ca. $9,5 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Die Zunahme der Trocknungsgeschwindigkeit aufgrund der Dickenreduzierung ist gemäß dem zweiten Fick'schen Gesetz zu erwarten gewesen. Die Quellrate der dünneren Probe entspricht in etwa der Quellrate mit der der Quellgrad der Proben während der Programmierung sinkt (vgl. Abbildung 6.15b). Vergleicht man diesen Wert mit der Quellrate der 0,55 mm-Probe, die zuvor auf 400% gedehnt wurde, stellt man fest, dass dieser mit etwa $9,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ fast identisch ist. Es scheint nicht so zu sein, dass durch Orientierung der Polymerketten, die Trocknungsgeschwindigkeit zunimmt. Stattdessen handelt es sich anscheinend um die „natürliche“ Trocknungsgeschwindigkeit von PEOx bei dieser Luftfeuchtigkeit und Dicke. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass eine Probe am Anfang der Programmierung eine Quellrate von $4,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ besitzt und erst wenn eine Dicke von 0,55 mm bei einer Dehnung von 400% erreicht wird, die Quellrate bei ca. $9,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ liegt. Die über den Zeitraum gemittelte durchschnittliche Quellrate ist damit kleiner als $9 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, also die bei der Dehnung beobachteten effektiven Quellrate der Proben. Der Grund hierfür lässt sich vermutlich ebenfalls in Abbildung 6.16 finden. Durch die Dehnung auf 400% scheint der Gleichgewichtsquellgrad der Probe mit einer Dicke von 0,55 mm von 1,071 auf 1,062 zu fallen. Durch Verschiebung des Gleichgewichts während der Dehnung sollte dementsprechend eigentlich die Trocknungsgeschwindigkeit kleiner werden und nicht unbeeinflusst bleiben, da durch den geringeren Quellgrad der gedehnten Probe, der Konzentrationsgradient zwischen Umgebung und Polymer ebenfalls geringer ist. Da dies nicht der Fall ist, bedeutet das, dass die

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

Trocknungsgeschwindigkeit durch einen anderen Mechanismus beschleunigt werden muss. Evtl. nimmt aufgrund der Dehnung das freie Volumen zwischen den Polymerketten ab, wodurch das Wasser schneller aus dem Polymer gedrängt wird und so die Diffusion aus dem Netzwerk beschleunigt wird.

Während der Experimente fiel auf, dass die Proben mit zunehmender Dehnung ε opak werden. (siehe Abbildung 6.17).

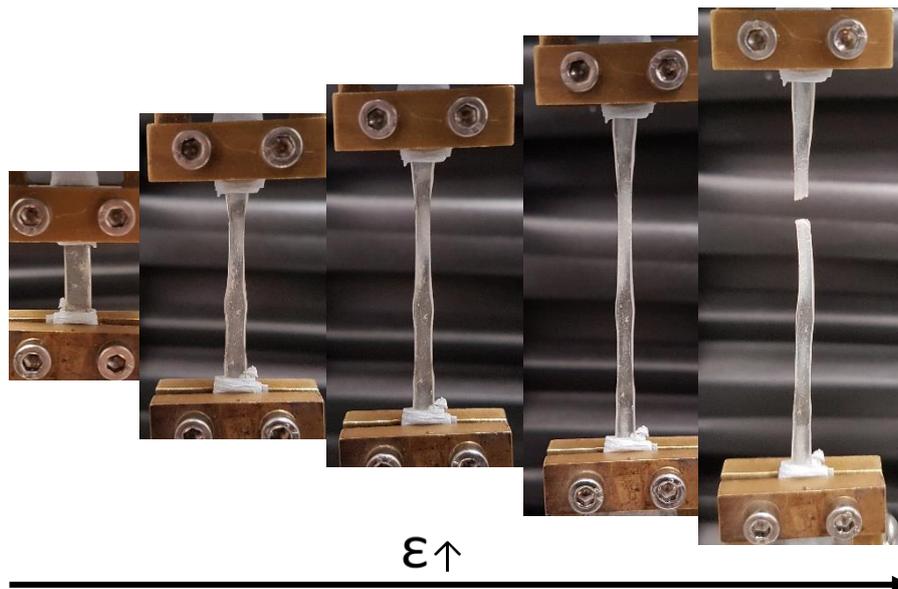


Abbildung 6.17 Darstellung der fortlaufenden Trübung der kaltprogrammierten PEtOx-Netzwerke.⁴⁶⁵

Die Trübung der Proben tritt vor allem an den Einspannungen der Probe und der Mitte der Probe auf. Dort wo die Trübung der Probe auftritt, entsteht ähnlich einer Einschnürung, eine Querschnittsverjüngung. Letztendlich reißt die Probe in diesem verjüngten Bereich. Die Art des Bruchs wird durch den Quellgrad der Probe bestimmt. Während der Bruch einer Probe mit einem Quellgrad von ca. 1,05 die Charakteristik eines Sprödbruchs zeigt, entspricht die Bruchkante einer Probe mit einem Quellgrad von etwa 1,08 der eines Zähbruchs (vgl. Abbildung 6.18).

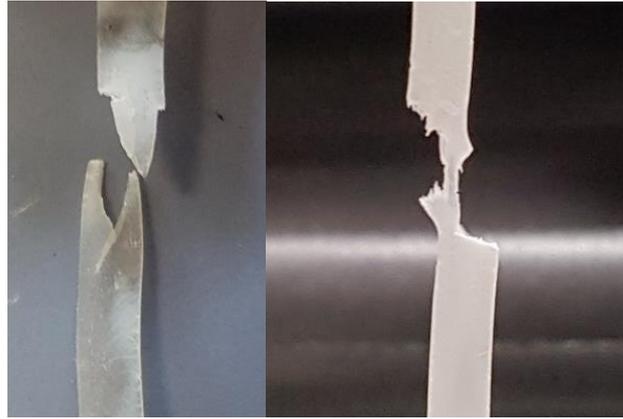


Abbildung 6.18 Bruchstellen einer Probe mit einem Quellgrad von ca. 1,04 (links) und ca. 1,08 (rechts).⁴⁶⁵

Auch die Lage der Trübung innerhalb der Probe wird durch den Quellgrad bestimmt. Während bei niedrigen Quellgraden die Trübung im Kern der Probe entsteht, entsteht die Trübung bei höheren Quellgraden auf der Oberfläche der Probe (siehe Abbildung 6.19).

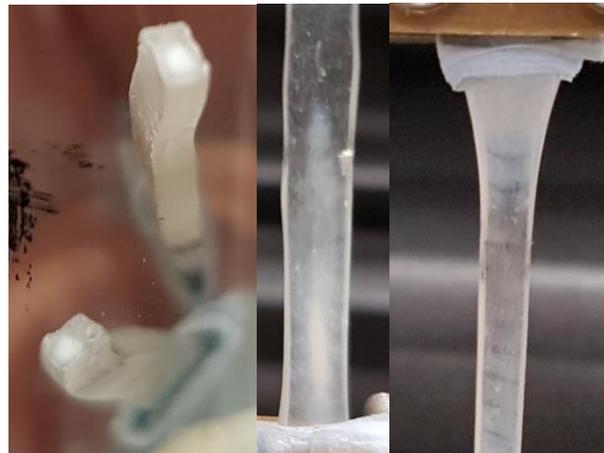


Abbildung 6.19 Örtliches Auftreten der Trübung innerhalb einer Probe mit einem Quellgrad von ca. 1,04 (links) und ca. 1,08 (rechts).⁴⁶⁵

Die Trübung der Proben ist jedoch nicht permanent, denn durch Schaltung mittels Temperatur oder Trocknung im Vakuumofen verschwindet die Trübung vollständig. In Abbildung 6.20 wird die Schaltung und das Aufklaren der Probe mittels Heißluft bei ca. 80 °C gezeigt.

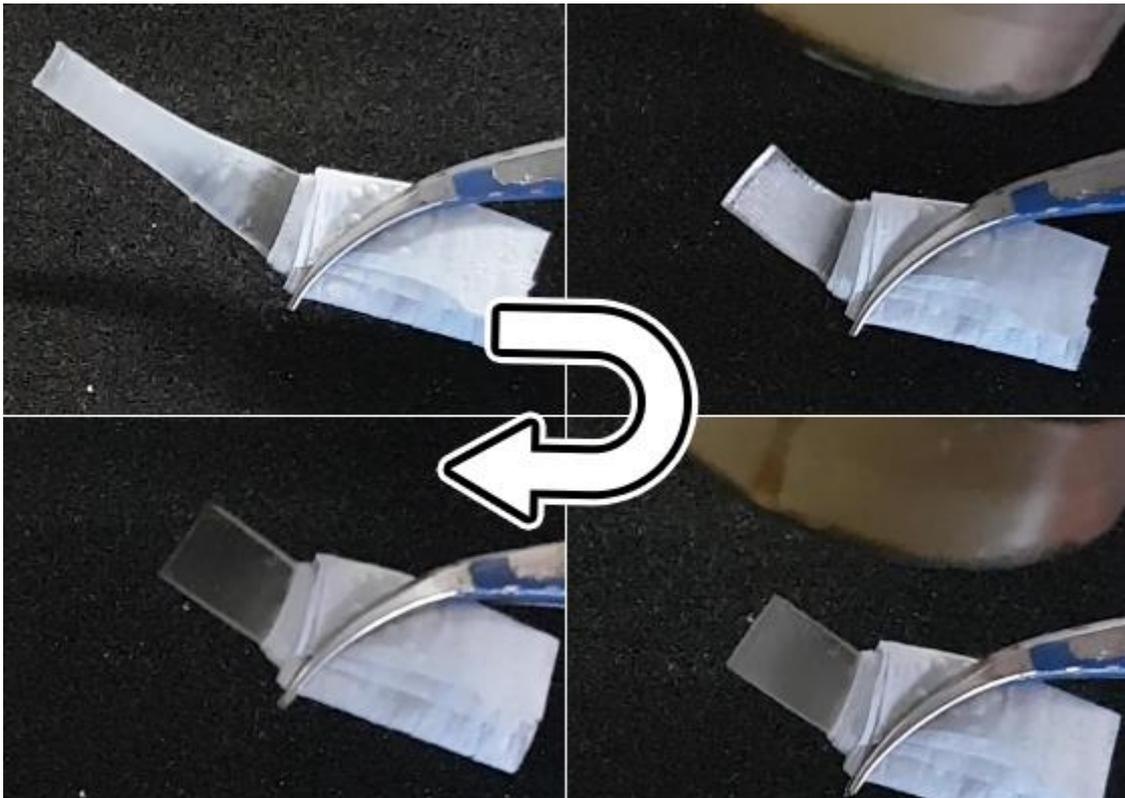


Abbildung 6.20 Demonstration des Aufklarens einer Kaltprogrammierten PEtOx-Probe durch Schaltung mittels Temperatur.⁴⁶⁵

Über den Grund für die Trübung kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Evtl. wird durch Mikrorisse, die während der Dehnung auftreten, einfallendes Licht gestreut. Es ist auch möglich, dass es zu lokalen Entmischungen der PEtOx-Ketten in der Probe aufgrund der applizierten Dehnung kommt. Wasser würde innerhalb des Netzwerks diffusiv von Bereichen mit einer höheren Orientierung in Bereiche mit einer niedrigeren Orientierung transportiert werden. Die Bereiche mit einer hohen Orientierung hätten konsequenterweise eine höhere T_g . Diese steiferen Domänen würden dann die applizierte Dehnung fixieren. Die Trübung der Probe wird durch Lichtstreuung an den Grenzen der Domänen aufgrund geringfügig unterschiedlicher Brechungsindizes hervorgerufen. Für diese Hypothese spricht, dass die Trübung durch Trocknung der Proben vollständig verschwindet. Auch die dehnungsinduzierte Kristallisation von PEtOx wäre als Grund für die Trübung denkbar, allerdings wurde die Kristallisation von PEtOx bisher nur aus der Lösung beobachtet^{382,385}. Aber es ist möglich, dass durch die niedrigere T_g und einer Nukleation aufgrund der Orientierung der PEtOx-Ketten eine Kristallisation ermöglicht wird.

Um diesen Hypothesen weiter nachzugehen, wurden Messungen mittels Mediumwinkelröntgenstreuung (MAXS, kurz für engl. Medium-angle X-ray scattering) durchgeführt. Hierzu wurde die Proben mit einem Bruker Nanostar vermessen. Die

Röntgendiffraktogramme wurden mit einem VANTEC-2000 Detektor der Bruker AXS GmbH mittels einer Mikrofokus Röntgenquelle (I μ S, Incoatec GmbH) mit einer Cu α -Anode und einer Beschleunigungsspannung von 50 kV und einem Kathodestrom von 600 μ A aufgenommen. Die Wellenlänge des Röntgenstrahls beträgt 1,54056 Å. Die Messung wurden bei 20 °C mit einer Akkumulationszeit von je 10 Minuten durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 13,25 cm. Wie in Abbildung 6.21 zu sehen ist, konnten mit dieser Methode keine Kristalle nachgewiesen werden. Lediglich der amorphe Halo von PEtOx ist zu sehen.

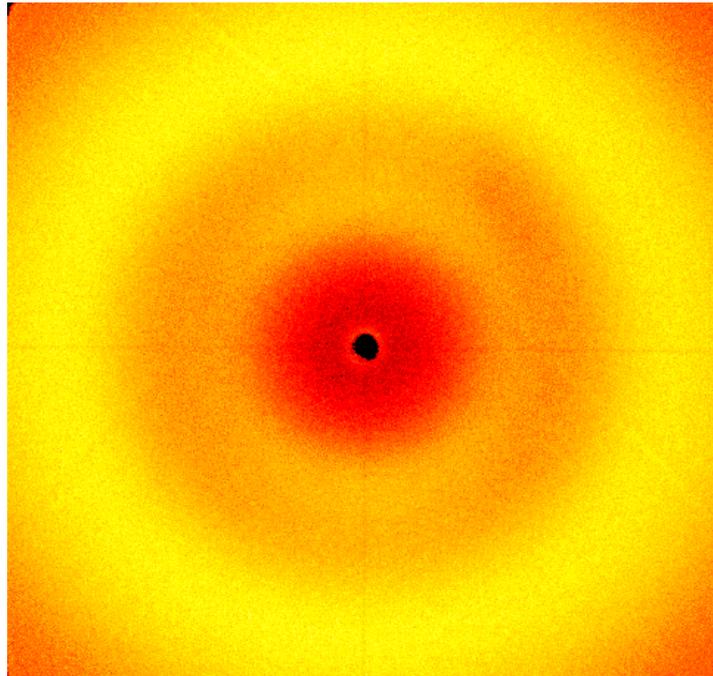


Abbildung 6.21 Diffraktogramm eines kaltprogrammierten PEtOx-Netzwerks.⁴⁶⁵

Mittels MAXS kann allerdings auch die amorphe Orientierung O_{amorph} der PEtOx-Ketten berechnet werden (siehe Gleichung 6.4), um zu überprüfen, ob kalt- und heißprogrammierte PEtOx-Netzwerke sich in dieser Hinsicht unterscheiden.⁴⁶⁶

$$O_{\text{amorph}} = \frac{I_{\text{äquator}} - I_{\text{meridian}}}{I_{\text{meridian}}} \cdot 100\% \quad 6.4$$

Zur Berechnung von O_{amorph} wird der Quotient aus der Differenz der Intensitäten einer Teilfläche des amorphen Halos in äquatorialer ($I_{\text{äquator}}$) und meridianer (I_{meridian}) Richtung und I_{meridian} bestimmt. Hierzu wurden eine vakuumgetrocknete, heißprogrammierte (80 °C) Probe zu je 350% und 750% Dehnung gezogen und untersucht. Anschließend wurde ein Stück des gleichen Netzwerks in einer Klimakammer bei 35% Luftfeuchtigkeit zu einem Quellgrad von 1,051 gequollen und in der Zugprüfmaschine Intron 3343 auf 300% Dehnung programmiert und ebenfalls vermessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1 Vergleich der amorphen Orientierung O_{amorph} der amorphen Phase von unterschiedlich präparierten PEtOx-Netzwerken.

Quellgrad Q [-]	Dehnung ε [%]	O_{amorph} [%]
1,051	300	18
1,000	350	9
1,000	750	19

Es ist zu sehen, dass die über Luftfeuchtigkeit kaltprogrammierte Probe bei geringerer Dehnung eine höhere O_{amorph} aufweist als beide heißprogrammierten Netzwerke. Um in etwa die gleiche O_{amorph} wie die kaltprogrammierte Probe bei 300% zu zeigen, muss die heißprogrammierte Probe auf 750% programmiert werden. Das spricht dafür, dass in der kaltprogrammierten Probe hochorientierte Domänen existieren, die evtl. einen geringeren Quellgrad aufweisen. An dieser Stelle kann darüber aber nur gemutmaßt werden.

Damit lässt sich für die Kaltprogrammierung von PEtOx-Netzwerken über Luftfeuchtigkeit festhalten, dass diese zwar möglich, aber insgesamt eher unpraktikabel ist, da sich die Proben, wenn sie zulange einer erhöhten Umgebungsluftfeuchtigkeit ausgesetzt sind, wieder Schalten. Viel interessanter ist allerdings der Aspekt, dass es den Anschein hat, dass das physikalisch im Netzwerk gebundene Wasser aufgrund der Dehnung, wie auch immer, aktiv aus dem Netzwerk transportiert wird. Durch diese Eigenschaft ist PEtOx ein adaptives Material, dass eine thermodynamische Eigenschaft, die Lösungsmittelaffinität, aufgrund eines äußeren Einflusses, der Dehnung, ändert. Inwiefern dieser Mechanismus abläuft und ob er sich in größeren Maßstäben auf andere Polymere übertragen lässt, muss in weiterführenden Arbeiten geklärt werden. Gerade für die Membrantechnik wäre diese Eigenschaft sehr interessant, da durch aufbringen einer Dehnung Flüssigkeiten aktiv durch Membranen gepumpt werden könnten, um bestehende Prozesse zu beschleunigen und den großen Nachteil von Membranen, die große Austauschfläche, zu verringern.

6.1.4 Lösungsmittel-geschalteter Formgedächtniseffekt

In Abschnitt 6.1.3 wurde gezeigt, dass programmierte PEtOx-Netzwerke durch Luftfeuchtigkeit und durch Kontakt mit Wasser geschaltet werden können. Die Schaltung von PEtOx-Netzwerken wird durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur T_g ausgelöst. Wird anstelle von Temperatur Luftfeuchtigkeit oder Wasser als Schalter verwendet, wird T_g unterhalb von Raumtemperatur gesenkt. Denn schon bei relativ geringen Quellgraden der PEtOx-Netzwerke von 1,03 wirkt das aufgenommene Wasser als Weichmacher. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit PEtOx-Netzwerke auch als Sensor für Lösungsmittel(dämpfe) zu

verwenden. In Abbildung 6.9 konnte gezeigt werden, dass eine minimale relative Luftfeuchtigkeit von 40% benötigt wird, um PEtOx-Netzwerke zu schalten. Die Schaltung per Luftfeuchtigkeit erwies sich allerdings als sehr langsam. Ist eine Bestimmung der Schaltkonzentration in der Dampf-/Gasphase noch einfach, gibt es Herausforderungen für die Bestimmung der Schaltkonzentration in der Flüssigphase zu überwinden. Um die Schaltkonzentration in der Flüssigphase für bspw. einen möglichen Sensor zu ermitteln, wird ein Lösungsmittelgemisch benötigt das aus zwei Komponenten besteht: einem Lösungsmittel in dem PEtOx unlöslich und eines in dem PEtOx gut löslich ist. Als gutes Lösungsmittel bietet sich Wasser an, allerdings sind viele Lösungsmittel in dem PEtOx unlöslich, wie Diethylether oder p-Xylol, nicht mit Wasser mischbar. Diethylether ist jedoch begrenzt mit Ethanol mischbar, welcher ähnlich wie Wasser ein gutes Lösungsmittel für PEtOx ist²⁹⁹. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Versuche mit einem Diethylether/Ethanol-Gemisch durchgeführt, wobei die Ethanol-Konzentration zwischen 1 und 15 Gew.% variiert wird. Teile der Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in Zusammenarbeit mit Marvin Zysk⁴⁶⁷ im Rahmen seiner Bachelorarbeit generiert.

Zur Netzwerkherstellung wurde PEtOx₅₀₀ verwendet. Die Netzwerke wurden wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben mit dem Radikalstarter Dicumylperoxid (DCP) und dem Vernetzter Triallylisocyanurat (TAIC) im Verhältnis 1:8 hergestellt. Abbildung 6.22a zeigt die erreichten Vernetzungsgrade x_c der hergestellten Netzwerke in Abhängigkeit der Vernetzerkonzentration $w_{\text{DCP+TAIC}}$. Die korrespondierenden Elastizitätsmodul-Temperatur-Verläufe der Proben sind im Anhang der Abbildung A.10 zu entnehmen. Der kleinste gezeigte Vernetzungsgrad entspricht dem in Abschnitt 5.1.3 bestimmten kritischen Vernetzungsgrad von ca. 0,28%.

Abbildung 6.22b zeigt die Programmierdehnungen ε_{95} . Diese Dehnungen entsprechen 95% der Bruchdehnung ε_b der Netzwerke. Die Programmierung erfolgte, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben.

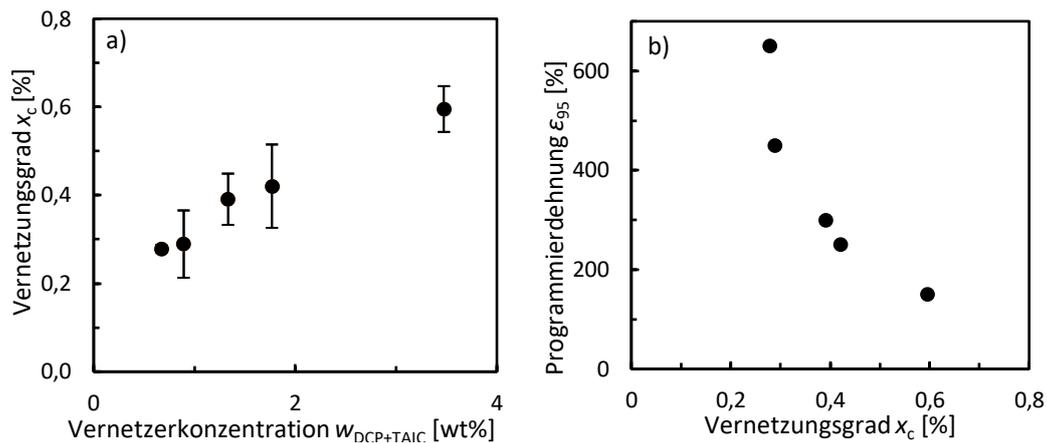


Abbildung 6.22 a) Vernetzungsgrad x_c in Abhängigkeit der Vernetzterkonzentration $w_{\text{DCP+TAIC}}$. DCP, Dicumylperoxid; TAIC, Triallylisocyanurat. b) Applizierte Programmierdehnung ϵ_{95} , die 95% der zuvor bestimmten Bruchdehnung entspricht. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁴⁶⁷

Das kritisch vernetzte Netzwerk ermöglicht Dehnungen ϵ_{95} bis 650%, während das Netzwerk mit dem höchsten Vernetzungsgrad von ca. 0,6% eine zerstörungsfreie Dehnung von 150% erlaubt.

Zur weiteren Untersuchung der Lösungsmittelsensitivität wurden zwei Probenarten präpariert, die mit Typ A und Typ B bezeichnet werden. Der Herstellungsprozess von Proben des Typs A ist in Abbildung 6.23 veranschaulicht.

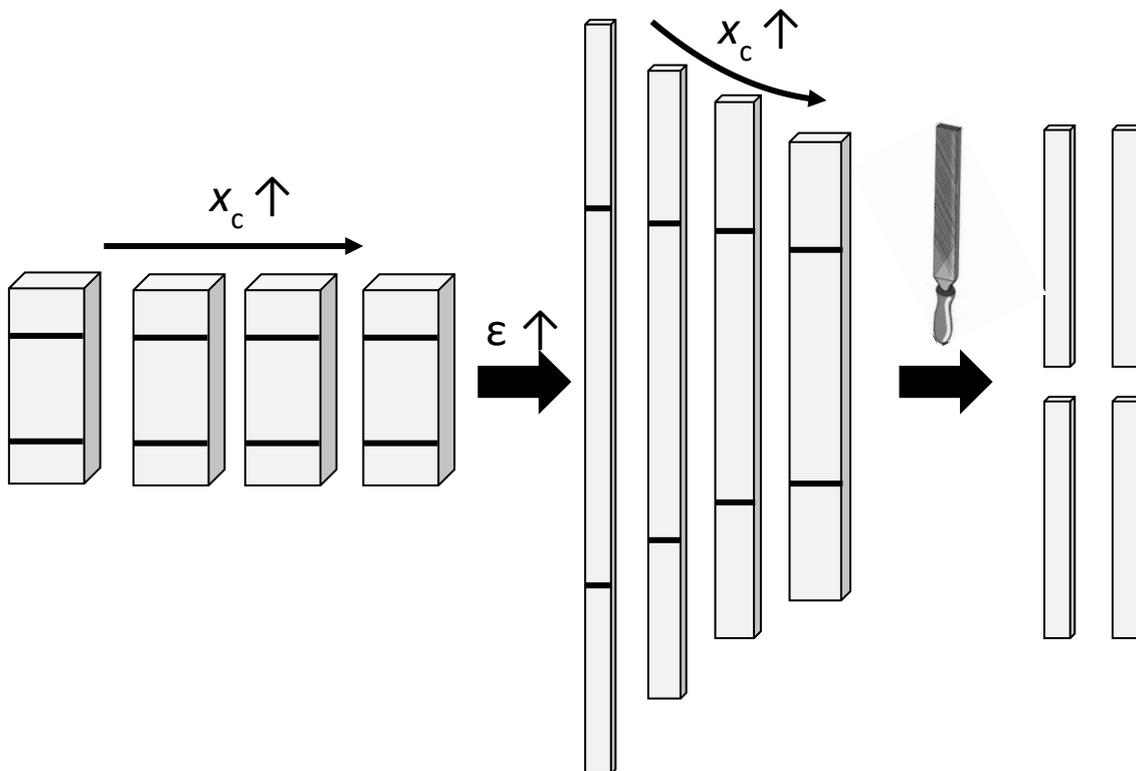


Abbildung 6.23 Herstellungsprozess der Proben des Typs A zur Untersuchung der Lösungsmittelsensitivität.

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

Proben des Typs A wurden bis zur jeweiligen in Abbildung 6.22b dargestellten Dehnung ε_{95} bei 80 °C heißprogrammiert. Die Dicke der Proben wurde dabei unabhängig von der Dehnung auf ca. 0,45 mm durch Feilen eingestellt.

Der Herstellungsprozess der Proben des Typs B ist in Abbildung 6.24 dargestellt.

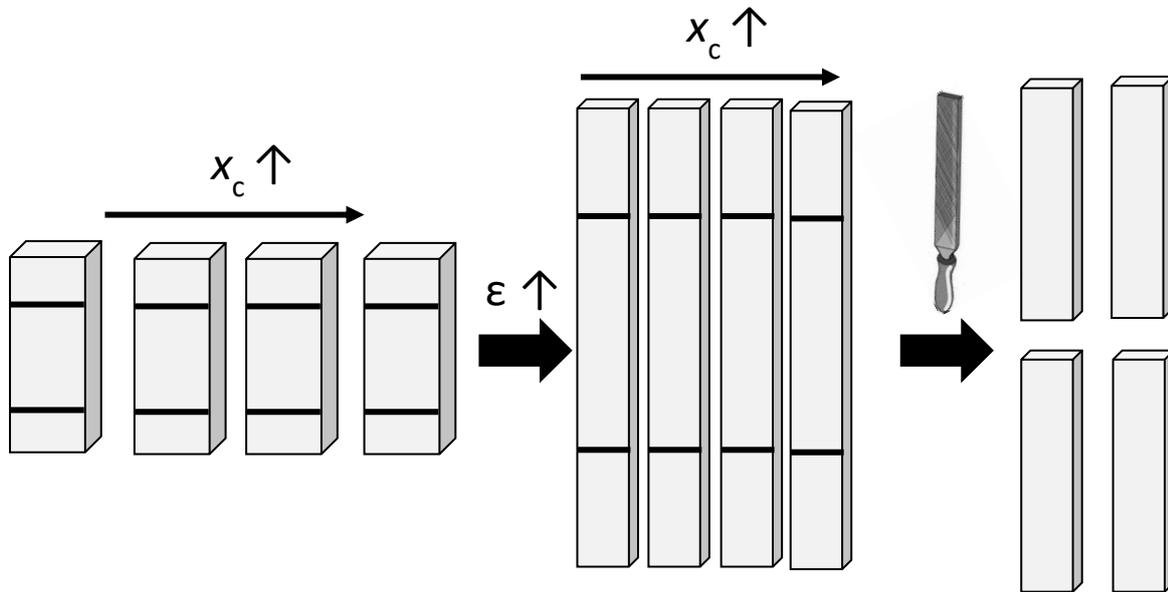


Abbildung 6.24 Herstellungsprozess der Proben des Typs B zur Untersuchung der Lösungsmittelsensitivität.

Proben des Typs B werden unabhängig vom Vernetzungsgrad auf eine Dehnung von 150% eingestellt. Alle Proben des Typs B hatten eine Dicke von ca. 0,9 mm. Unterschiede in der Probendicke wurden auch durch Abfeilen der Probe beseitigt.

Es wurde sich für diese Probentypen entschieden, um den Einfluss des Vernetzungsgrads (Typ A) und der Orientierung der Polymerketten (Typ B) auf die Lösungsmittelsensitivität zu untersuchen. Der Einfluss der Probendicke auf die Lösungsmittelsensitivität wird durch den Vergleich der Proben des Typs A und B des Netzwerks mit dem höchsten Vernetzungsgrad erzielt.

Die Proben werden in diesem Abschnitt nach diesem Schema benannt: PEtOx_{Vernetzungsgrad/Typ}. Ein PEtOx Netzwerk mit einem Vernetzungsgrad von 0,28% des Typs A wird demnach als PEtOx_{0,28/A} bezeichnet.

Schaltung mit Dehnungsrückstellung

Zunächst wird das zeitabhängige Dehnungsrückstellverhältnis $R_r(t)$ bestimmt, um zu überprüfen, wie schnell die Proben auf das Lösungsmittel reagieren, um so die Sensitivität der Proben abschätzen zu können. Hierzu werden die Proben von Typ A und Typ B zunächst wie

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

in Abschnitt 6.1.2 beschrieben bei 80 °C auf die in Abbildung 6.22b dargestellten Dehnungen ε_{95} heißprogrammiert. Die Schaltung der Proben wird durch Eintauchen in ein Diethylether/Ethanol-Gemisch gestartet. Die Dehnung wurde anschließend in äquidistanten Intervallen von ca. 15 Minuten gemessen, um die verbliebende Dehnung $\varepsilon_{p,t}$ der temporären Form nach der t-ten Minute zu ermitteln. Das Dehnungsrückstellverhältnis $R_r(t)$ wurde anschließend mit Gleichung 6.5 berechnet.

$$R_r(t) = \frac{\varepsilon_{95} - \varepsilon_{p,t+1}}{\varepsilon_{95}} \cdot 100 \% \quad 6.5$$

Die Proben wurden zu diesem Zweck bei Raumtemperatur in 10 ml eines Diethylether/Ethanol-Gemisches verschiedener Ethanol-Konzentrationen c_{eth} eingetaucht. Abbildung 6.25 zeigt die Verläufe des Dehnungsrückstellungsverhältnis' $R_r(t)$ über die Zeit von PEtOx_{0,28} und PEtOx_{0,60} Proben des Typen A (a und b) und B (c und d). Alle weiteren Graphen für weitere Vernetzungsgrade sind der Abbildung A.11 und Abbildung A.12 im Anhang zu entnehmen.

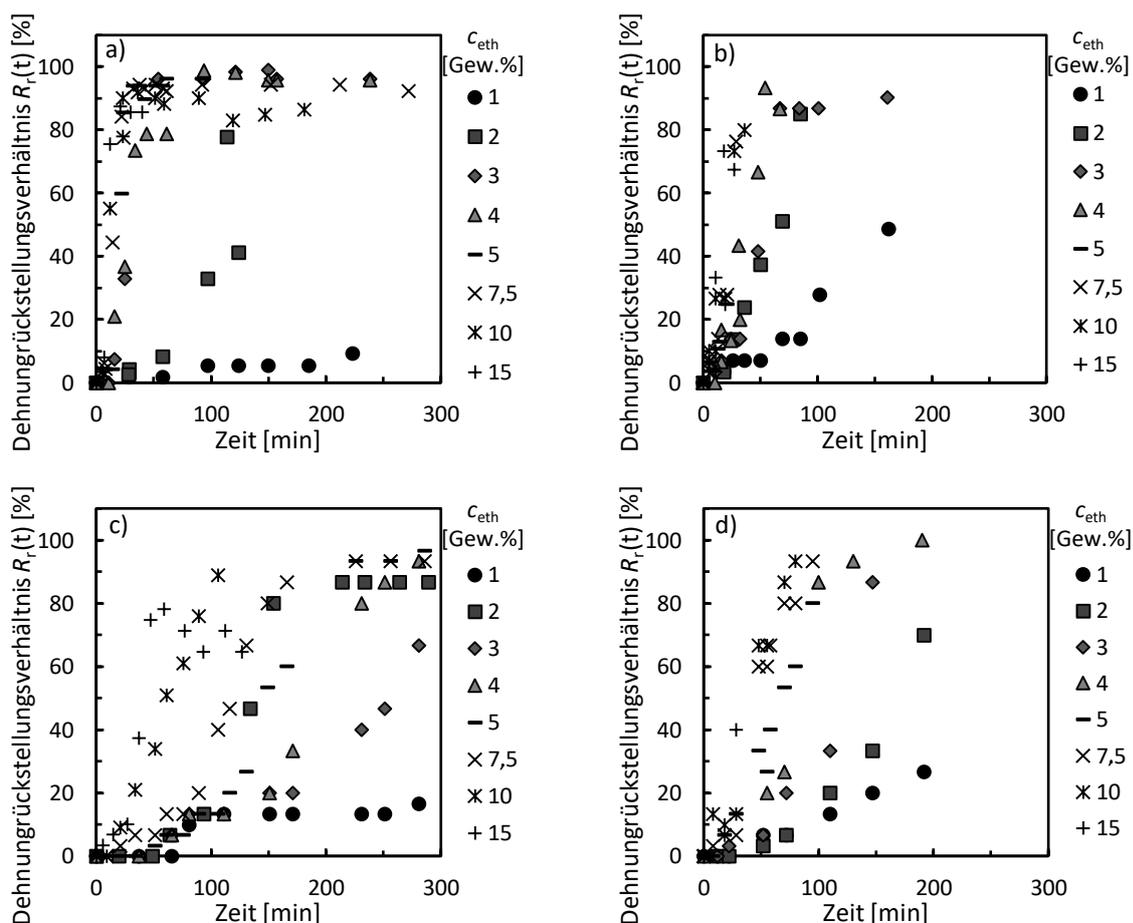


Abbildung 6.25 Dehnungsrückstellungverhältnis R_r von Proben mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c und Programmierdehnungen ε_{95} in Diethyl/Ethanol-Gemischen mit verschiedenen Ethanol-Konzentrationen c_{eth} . a) Typ A $x_c=0,28\%$ b) Typ A $x_c=0,60\%$ c) Typ B $x_c=0,28\%$ d) Typ B $x_c=0,60\%$ ⁴⁶⁷

Keine der gezeigten Proben erreicht ein $R_r(t)$ von 100%, da die Proben während der Dehnungsrückstellung im Lösungsmittel quellen und dadurch sich ihr Volumen entgegen der Rückstellungsrichtung vergrößert (vgl. Abbildung 6.3). Da zur Berechnung von $R_r(t)$ die Dehnung ε_{95} der trockenen Probe benutzt wird, anstatt einer Probe mit gleicher Dehnung und äquivalentem Quellgrad, kann ein Wert von 100% nicht erreicht werden. Wie von der Schaltung mittels Luftfeuchtigkeit bekannt, zeigen alle Proben erst nach vollständiger Trocknung ein $R_r(t)$ von 100%.

Die Kurvenverläufe ähneln für beide Probentypen einer S-Form. Zunächst nimmt $R_r(t)$ langsam zu, dann folgt eine Phase in der $R_r(t)$ sehr schnell größer wird und zuletzt flacht die Kurve wieder ab. In der ersten Phase nimmt das Netzwerk vermutlich Ethanol aus dem Lösungsmittelgemisch auf. Wird ein kritischer Quellgrad über den gesamten Probenquerschnitt überschritten, beginnt die zweite Phase in der das Netzwerk sich zusammenzieht. Dies geschieht ohne Temperaturzufuhr bei Raumtemperatur, da Ethanol, wie Wasser, T_g von PEtOx senkt. Im letzten Abschnitt ist die Probe fast vollständig geschaltet und stellt sich nur noch langsam und wenig zurück. Die gleichzeitige Quellung der Proben verlangsamt die Dehnungsrückstellung weiter.

Für beide Probentypen wird außerdem festgestellt, dass das Dehnungsrückstellungsverhältnis $R_r(t)$ umso schneller ansteigt, je höher die Ethanol-Konzentration c_{eth} oder je höher der Vernetzungsgrad. Auch die Dicke spielt bei der Dehnungsrückstellung eine große Rolle. Im Vergleich zwischen Abbildung 6.25b und Abbildung 6.25d fällt auf, dass die dünneren PEtOx_{0,6/A} Proben in jeder Lösungsmittelkonzentration schneller auf das Ethanol reagieren als die PEtOx_{0,6/B} Proben. Dies war auch nicht anders zu erwarten, da bei dünneren Probenquerschnitten der Kern der Probe eher von Lösungsmittel gequollen wird, da die Diffusionswege kleiner sind.

Einen Einfluss des Vernetzungsgrads auf die Responsivität lässt sich an dieser Stelle nur schwer ausmachen. Bei geringen Ethanol-Konzentrationen c_{eth} scheinen aber Proben mit hohem Vernetzungsgrad x_c schneller zu schalten. Um bessere Aussagen über die Responsivität der Proben machen zu können wurde die durchschnittliche Schaltzeit t_{schalt} und das Maximum der Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dt berechnet (siehe Abbildung A.11 und Abbildung A.12 im Anhang). Dazu wurden analog wie zur Bestimmung der Schalttemperatur (siehe Abschnitt 6.1.2) die Kurven aus Abbildung 6.25 nach der Zeit abgeleitet und das Maximum der Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dt bestimmt. t_{schalt} entspricht der verstrichenen Zeit an diesem

Maximum. Abbildung 6.26 stellt die Ergebnisse für t_{schalt} (a und b) und dR_r/dt (c und d) für verschiedene Ethanol-Konzentrationen c_{eth} und Vernetzungsgrade x_c dar.

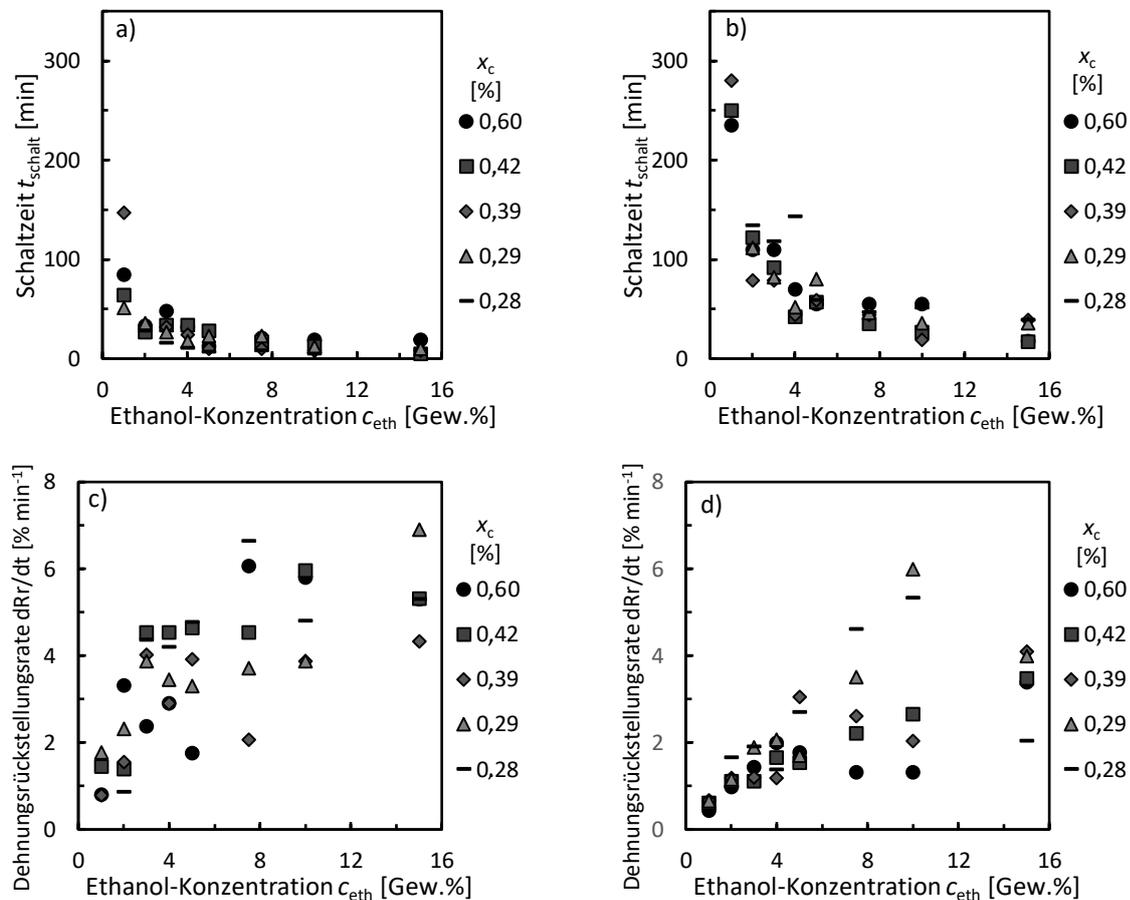


Abbildung 6.26 Durchschnittliche Schaltzeit t_{schalt} von Proben des a) Typs A und des b) Typs B. Maximale Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dt von Proben des a) Typs A und des b) Typs B.⁴⁶⁷

Wie in Abbildung 6.26a und b zu sehen, nehmen die Schaltzeiten t_{schalt} für beide Probentypen mit zunehmender Ethanol-Konzentration ab, da mit zunehmender Ethanol-Konzentration im Lösungsmittel die nötige Ethanol-Konzentration in der Probe zur vollständigen Erweichung der Proben schneller erreicht wird. Außerdem ist zu sehen, dass t_{schalt} für Proben des Typs A bei allen Ethanol-Konzentrationen geringer ist als von Typ B. Der Unterschied ist aber vermutlich eher in den Probendicken als im Unterschied der Programmierdehnungen zu finden. Bei 15 Gew.% Ethanol wurden die schnellsten t_{schalt} zwischen 10 und 19 Minuten für den Probentyp A und für Typ B zwischen 17 und 39 Minuten gemessen. Für eine Anwendung in der Sensorik sind das allerdings sehr langsame Schaltzeiten. Bei der geringsten Ethanol-Konzentration von 1 Gew.% verschlechtern sich die t_{schalt} noch weiter. So liegen diese für den Probentyp A bei ungefähr 150 Minuten und Typ B bei bis zu 250 Minuten. Dies schränkt die Anwendungsmöglichkeit weiter ein, denn ein Sensor sollte möglichst sofort auch auf Kleinstmengen reagieren können.

Die Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dt wiederum steigt unabhängig vom Probentyp mit zunehmender Ethanol-Konzentration (siehe Abbildung 6.26c und d). Bei einer Ethanol-Konzentration von 1 Gew.% schalten beide Probentypen A und B mit einer dR_r/dt von ca. $1\% \text{ min}^{-1}$. Dies entspricht in etwa der dR_r/dt einer trockenen Probe die einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% ausgesetzt ist ($0,6\% \text{ min}^{-1}$) (vgl. Abschnitt 5.1). Diese Luftfeuchtigkeit ist vergleichbar mit einer Wasserkonzentration in der Luft von ca. 1,7 Gew.%. Bei der höchsten Ethanol-Konzentration steigt dR_r/dt auf durchschnittlich $7\% \text{ min}^{-1}$ für den Probentyp A und $4\% \text{ min}^{-1}$ für den Probentyp B. Das Schalten mittels Lösungsmittelgemischen ist damit um ein Vielfaches schneller als die Schaltung mittels Luftfeuchtigkeit. Damit ist bei dieser Art der Schaltung dR_r/dt in etwa so groß wie bei einer Temperaturschaltung bei 80 °C mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} (ca. $5\% \text{ min}^{-1}$), aber deutlich langsamer als bei einer Temperaturschaltung bei 10 K min^{-1} (ca. $40\% \text{ min}^{-1}$) (siehe Abbildung 6.5).

Diese Art der Schaltung scheint für Sensorik aufgrund der langsamen Dehnungsrückstellung und langsamen Schaltzeit ungeeignet zu sein. Evtl. ist diese Art der Schaltung für Anwendungen von Vorteil, bei denen eine langsame schonende Schaltung gewünscht ist oder auf einfache Art und Weise keine Temperatur appliziert werden kann, wie zum Beispiel für in vivo Anwendungen durch Körperflüssigkeiten.

Schaltung bei konstanter Dehnung

Da die Proben während der „freien“ Schaltung mit Dehnungsrückstellung sehr lange brauchen, um auf das Ethanol zu reagieren, soll als nächstes der Versuchsaufbau geändert werden. Anstelle einer „freien“ Schaltung, bei der die Netzwerke sich zusammenziehen können, wird die Dehnung, während die Proben im Lösungsmittelgemisch eingetaucht sind, mit einer Einspannung konstant gehalten. Dadurch kann mittels einer Zugprüfmaschine die Spannung gemessen werden, die von den Proben beim Schalten aufgebaut wird. Hierzu wurde ein Aufsatz für die Zugprüfmaschine mit Platz für ca. 100 ml Lösungsmittel angefertigt (siehe Abbildung 6.27).

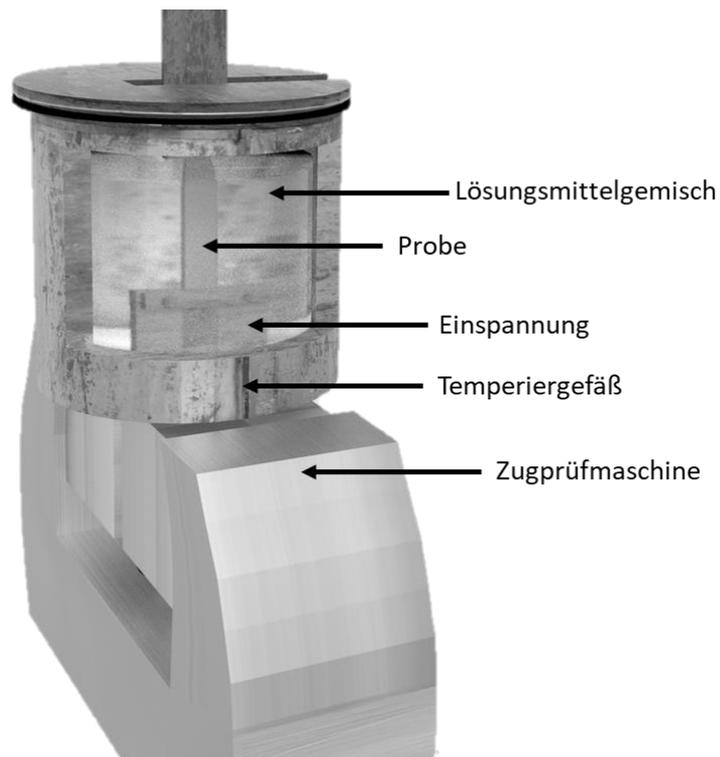


Abbildung 6.27 Messapparatur (Temperiergefäß + Zugprüfmaschine) zur Schaltung im Lösungsmittel unter konstanter Dehnung.⁴⁶⁷

Die Versuche wurden mit den gleichen Proben, wie bei der vorherigen Versuchsreihe durchgeführt. Als Zugprüfmaschine wurde eine Instron, Inc. 3343 verwendet. Das doppelwandige Temperiergefäß wurde mit Hilfe des Thermostats von Lauda Eco Silver RE 1050 auf konstant 25 °C geheizt, um Temperaturschwankungen zu vermeiden. Die Ergebnisse der Messungen für PEtOx_{0,28} und PEtOx_{0,60} in Gemischen mit 1 und 15 Gew.% Ethanol sind in Abbildung 6.28 für beide Probenarten dargestellt. Abbildung 6.28a und Abbildung 6.28b zeigen die Ergebnisse für 1 Gew.% Ethanol und Abbildung 6.28c und Abbildung 6.28d die Ergebnisse für 15 Gew.% Ethanol. Die Abbildungen zeigen den zeitlichen Verlauf der von der Probe aufbaute Spannung nach Kontakt mit dem Lösungsmittelgemisch.

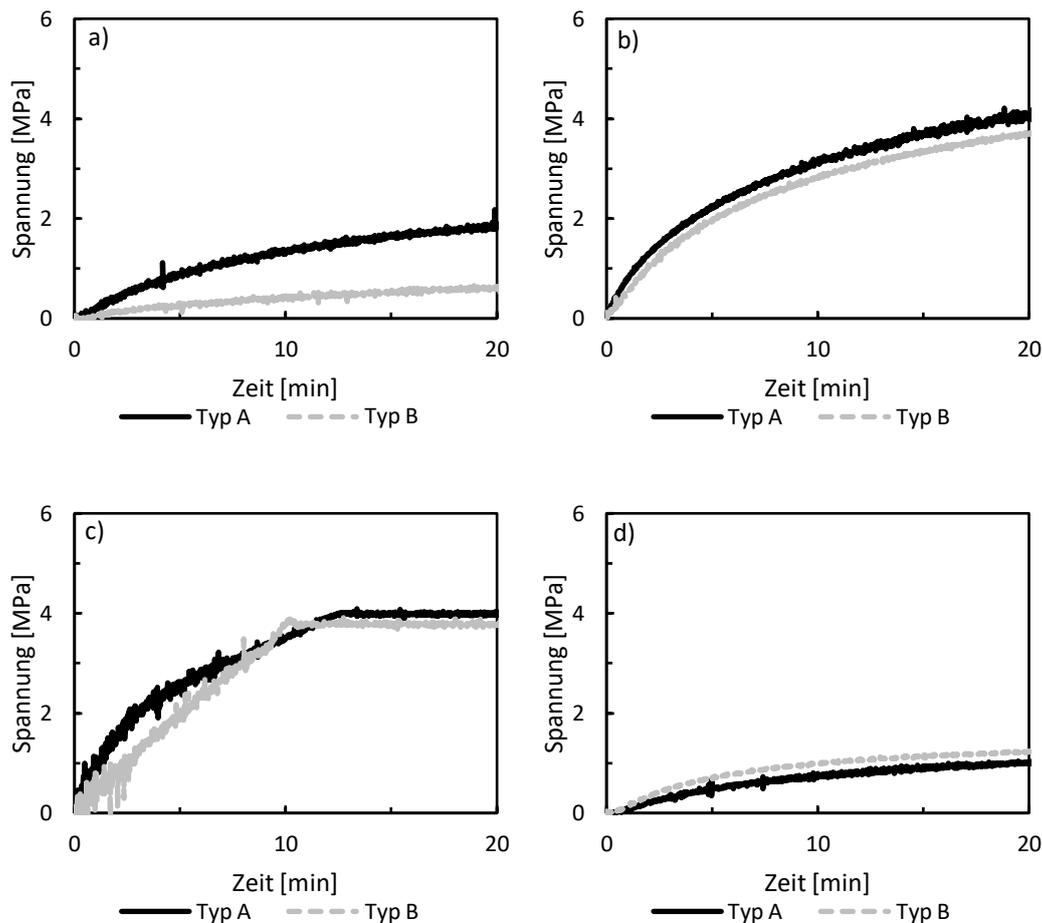


Abbildung 6.28 Spannung-Zeit-Kurven für Proben des Typs A und B bei 1 Gew.% Ethanol und einem Vernetzungsgrad x_c von a) 0,28% und b) 0,60% und 15 Gew.% Ethanol und einem Vernetzungsgrad x_c c) 0,28% und d) 0,60%.⁴⁶⁷

Die in Abbildung 6.28 gezeigten Spannungsverläufe zeigen deutlich, dass sich die Reaktionszeit der Proben auf das Lösungsmittel gegenüber der „freien“ Schaltung deutlich verkürzt hat. Innerhalb der ersten Minute wird selbst bei Ethanol-Konzentrationen von nur 1 Gew.% ein Spannungsanstieg gemessen. In dem Moment in dem die Probe mit dem Ethanol im Lösungsmittelgemisch in Kontakt kommt, beginnt die äußerste Schicht der Probe zu quellen. Hierdurch wird die Glasübergangstemperatur unterhalb von Raumtemperatur gesenkt und die Polymerketten können sich zusammenziehen. Die Dehnungsrückstellung wird dabei durch die Einspannung verhindert. Die gemessene Spannung resultiert aus der entropischen Rückstellkraft F_e der sich knäulenden Polymerketten. Der Unterschied zur „freien“ Schaltung ist, dass hier die Probe nicht vollständig durch das Lösungsmittel gequollen sein muss. Ist die Probe eingespannt und die Dehnungsrückstellung wird verhindert, kann die sich im Polymer aufbauende Rückstellkraft gemessen werden, sobald auch nur ein Teil der Probe gequollen ist. Durch die Verwendung eines solchen Aufbaus könnte PEtOx theoretisch als Lösungsmittelsensor auch für geringe Lösungsmittelkonzentrationen eingesetzt werden.

Hinsichtlich des SME von PEOx-Netzwerken kann festgehalten werden, dass diese durch diverse Stimuli, wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit oder Lösungsmittel, geschaltet und programmiert werden können. Damit ist PEOx ein multisensitives Material. Dank seiner guten mechanischen Eigenschaften, wie hohe Dehnung und speicherbare Energie, und Formgedächtnisparametern, wie Dehnungsrückstellungs- und Dehnungsfixierungsverhältnisse nahe 100%, muss sich PEOx nicht vor anderen SMPs verstecken. Die Formgedächtniseigenschaften von PEOx sind damit hinreichend untersucht. Im nächsten Abschnitt soll sich daher der thermische SME von weiteren POx betrachtet werden.

6.2 Formgedächtniseffekt weiterer Poly(2-alkyl-2-oxazoline)

Wie im Abschnitt 6.1 gezeigt wurde, hat PEOx ausgezeichnete Formgedächtniseigenschaften. Andere POx, wie Poly(2-*iso*-propyl-2-oxazolin) (PiPropOx) oder Poly(2-butyl-2-oxazolin) (PButOx) zeigen ebenfalls thermische Eigenschaften, welche diese für einen Einsatz als Formgedächtnismaterial bei Raumtemperatur interessant machen (vgl. Abbildung 2.4). PiPrOx und PButOx haben jeweils eine Glasübergangstemperatur und eine Schmelztemperatur oberhalb Raumtemperatur und eignen sich hiermit anders als PEOx potenziell als Formgedächtnismaterial mit 2 temporären Formen. PiPropOx ist zudem wie PEOx wasserlöslich und zeigt ein LCST bei ca. 36 °C, was es, wie schon PEOx, für Anwendungen in wässrigen Lösungsmitteln interessant macht.¹⁰⁴ Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit Annika Stockmann⁴⁶⁸ im Rahmen ihrer Masterarbeit entstanden sind.

6.2.1 Mono- und Polymersynthese

Monomersynthese

Zur Herstellung der beiden POx müssen zunächst die entsprechenden Monomere synthetisiert werden. Das Edukt für die Synthese von 2-*iso*-Propyl-2-oxazoline (iPropOx) ist Isobutylnitril (Reinheit: 99%, bezogen von Sigma Aldrich) und für die Synthese von 2-Butyl-2-oxazolin (ButOx) Valeronitril (Reinheit: 99,5%, bezogen von Sigma Aldrich). Die Synthesen erfolgten wie in der Literatur beschrieben.^{407,422,469} Zu diesem Zweck werden ein Äquivalent eines Nitrils mit 0,02 Äquivalent des Katalysator Zinkacetatdihydrat und 1,2 Äquivalent Ethanolamin in einem Kolben unter Rückflusskühlung im Ölbad auf 140 °C erwärmt. Die Reaktion dauert unter konstantem Rühren für ButOx 72 h und für iPropOx 48 h.

Nach erfolgreicher Reaktion wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlt und mit 100 bis 200 ml Cyclohexan aufgefüllt. Anschließend werden nicht abreagierte Edukte abgetrennt. Hierzu wird das Reaktionsgemisch mit einem Scheidetrichter viermal mit je 400 ml vollentsalztem Wasser und einmal 400 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Dann

wird dem übrig gebliebenen Gemisch unter vermindertem Druck im Rotationsverdampfer unter Zugabe von Magnesiumsulfat (MgSO_4) das überschüssige Wasser und Cyclohexan entzogen. Im Anschluss werden die hergestellten 2-Alkyl-2-oxazoline über mindestens zwei Destillationsstufen aufgereinigt, da verbliebende Verunreinigungen in der nachfolgenden Polymerisation zu Abbruchreaktionen führen können. Die hierzu verwendete Vigreux-Destillationskolonne wurde um Feuchtigkeit zu vermeiden 12 h bei 120 °C im Trockenschrank gelagert und vor der Benutzung erneut ausgeheizt und dreimal unter Vakuum mit Argon gespült. Die erste Destillationsstufe erfolgt ohne Zusätze. In der zweiten und evtl. folgenden Destillationsstufen wurde über Calciumhydrid trocken destilliert. Die genauen Destillationsparameter der verschiedenen 2-Alkyl-2-oxazoline sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2 Destillationsparameter der verwendeten 2-Alkyl-2-oxazoline

Monomer	Ölbadtemperatur (°C)	Druck (mbar)
iPropOx	45	30
ButOx	120	85

Polymersynthese

Für die anschließende Polymerisation wird Methyltösylat als Initiator und Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Initiator und Lösungsmittel wurden vor Verwendung getrocknet. Zur Polymerisation werden 5 ml des entsprechenden Monomers und 1 Äquivalent des Initiators in ca. 15 ml getrocknetem Acetonitril unter Argon-Atmosphäre gelöst. Das Reaktionsgefäß wird anschließend verschlossen und das Reaktionsgemisch 7 h in einem Ölbad bei 120 °C gerührt. Bei ButOx wurden, wenn die Viskosität des Reaktionsgemischs zu hoch wurde, nach Bedarf geringe Mengen trockendestilliertes Chloroform hinzugegeben. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die hergestellten Polymere mittels Rotationsverdampfer getrocknet. Eine Terminierung wurde nicht durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass die Polymerketten mit Wasser aus der Umgebungsluft terminiert sind. Für jedes der Polymere wurde ein Molekulargewicht von ca. 50 kg mol^{-1} angestrebt.

Validierung der Synthesen

Um zu überprüfen, ob die Synthesen erfolgreich waren, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopien der synthetisierten Polymere durchgeführt. Hierzu wurde ein Nanobay AVANCE-III HD-400 Spektrometer mit einer 5 mm BBFOsmart Messsonde von Bruker BioSpin GmbH mit einer Frequenz von 400 MHz und ein DD2-500 Spektrometer mit einer 5 mm dreifach Resonanz

6 – Der Formgedächtniseffekt von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)

H(C,X) Messsonde von Agilent Technologies, welche bei 500 MHz arbeitet, verwendet. Für die Analyse wurden in etwa 20 mg der hergestellten Probe in 0,7 ml deuteriertem Chloroform gelöst.

Abbildung 6.29 zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PButOx. Das entsprechende Spektrum von PiPropOx ist in Abbildung A.13 im Anhang zu entnehmen.

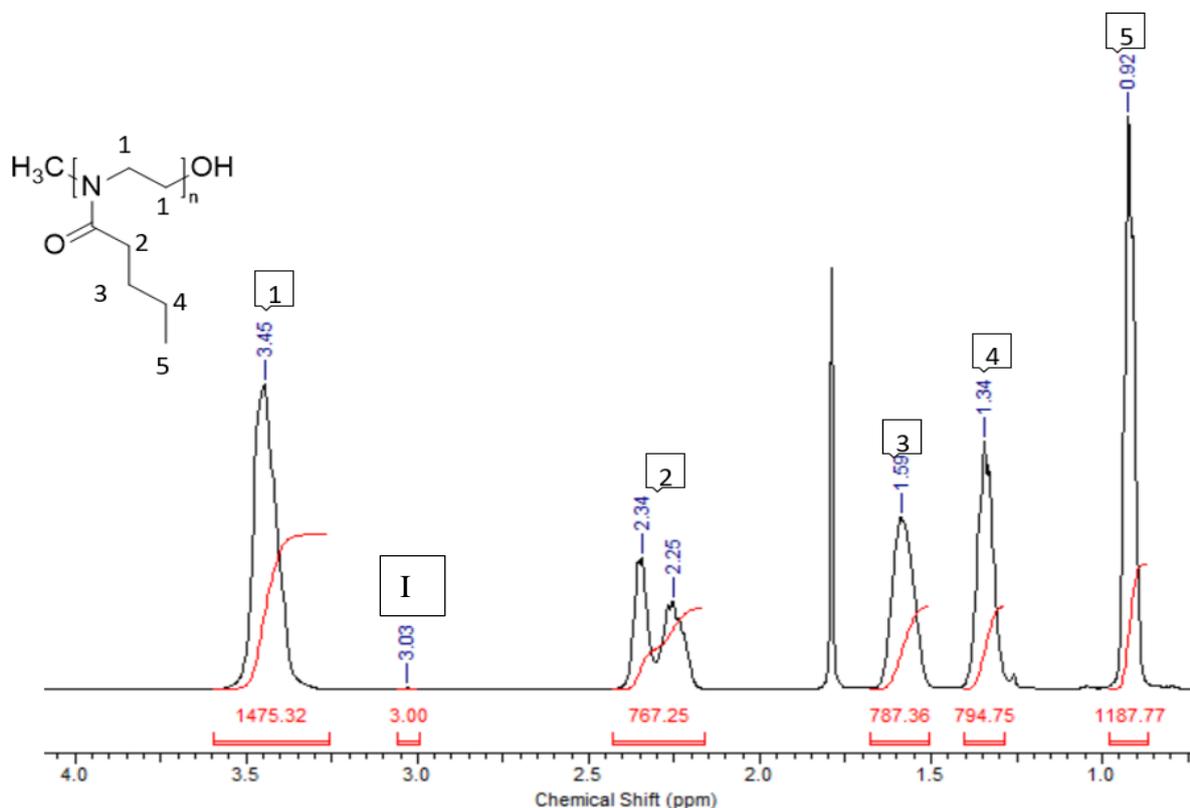


Abbildung 6.29 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer PButOx-Probe mit charakteristischen Signalen.⁴⁶⁸

In Abbildung 6.29 sind die 5 charakteristischen Signale von PButOx [1-5] und der des Initiators [I] zu erkennen. Zur Bestimmung der Kettenlänge DP_{NMR} (Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Polymerkette) wird das Signal des Initiators als Integrationsreferenz genutzt. Es befindet sich bei einer Verschiebung ins Tieffeld von 3,03 pm. Da im Schritt der Initiation die Methyl-Gruppe von Methyltosylat auf das 2-Alkyl-2-oxazolin transferiert wird, ist es nur einmal am Anfang jeder Polymerkette zu finden. Das Referenzsignal wird dementsprechend auf 3 Protonen festgesetzt (vgl. Abbildung 2.3).

Die Kettenlänge DP_{NMR} wird mittels der Integrale der Polymer-Signale bestimmt. Hierzu wird für jedes Polymer-Signal die Kettenlänge DP_j bestimmt und anschließend das arithmetische Mittel aller DP_j gebildet (siehe Gleichung 6.6). Die Anzahl der charakteristischen Signale eines Polymers wird mit m bezeichnet. Der Index j nummeriert die charakteristischen Signale durch.

$$DP_{NMR} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{j=1}^m DP_j = \frac{1}{m} \cdot \sum_{j=1}^m \frac{\int Signal_j}{Protonenanzahl_j} \quad 6.6$$

Tabelle 6.3 zeigt eine Übersicht der charakteristischen Signale von PButOx mit Auflistung der Integralwerte, Protonenanzahl und berechneter Polymerkettenlänge DP_j .

Tabelle 6.3 Integralwerte, Protonenanzahl und berechnete Polymerkettenlängen DP_j von einer PButOx-Probe.

j	Signal_i (-)	Protonenanzahl_i (-)	DP_j (-)
1	1475	4	369
2	767	2	384
3	787	2	394
4	795	2	397
5	1188	3	396

Aus dem in Tabelle 6.3 dargestellten Werten ergibt sich somit ein Wert für DP_{NMR} von durchschnittlich ca. 388 Wiederholungseinheiten. Multipliziert mit dem Molekulargewicht einer ButOx-Wiederholungseinheit ($127,18 \text{ g mol}^{-1}$) ergibt sich somit ein M_n in diesem Fall von in etwa 49 kg mol^{-1} . Das entspricht sehr gut dem angestrebten Molekulargewicht von 50 kg mol^{-1} . Die mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Molekulargewichte der hergestellten Polymere sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4 Kettenlänge und Molekulargewicht der Homopolymere PiPropOx und PButOx laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse.

Polymer	DP_{NMR} (-)	$M_{n,NMR}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
PiPropOx	-	-
PiPropOx	-	-
PiPropOx	-	-
PButOx	388	49,2
PButOx	452	57,4
PButOx	353	44,9
PButOx	-	-

Wie man sieht, konnte DP_{NMR} leider für keine der PiPropOx-Proben und auch einer der PButOx-Proben bestimmt werden, da das Referenzsignal des Initiators nicht sichtbar war. Vermutlich waren bei diesen Proben die Endgruppe durch Knäulung des Polymers abgeschirmt. Die Detektierbarkeit ist wahrscheinlich vom verwendeten Lösungsmittel abhängig und sollte für diese Lösungsmittel überprüft werden. Allerdings konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dennoch die erfolgreiche Polymerisation der Polymere bestätigt werden.

Um dennoch Informationen über das Molekulargewicht und die Polydispersität aller Proben zu erhalten wurde sich der Größenausschluss-Chromatographie (GPC) bedient. Durchgeführt wurde diese mittels einer Viscotek GPCMax ausgestattet mit einem Brechungsindex-Detektor und mit einem Tosoh TSKgel GMHHR-M (5,0 μm Poren, 2x + 1x Vorsäule) Säulenset. Als Eluent wurde salzhaltiges N,N-Dimethylformamid (20 mmol LiBr) verwendet. Die Messung wurde bei 60 °C mit einer Durchflussrate von 0,70 ml min⁻¹ durchgeführt. Die GPC wurde zuvor mit Polystyrol-Proben von Viscotek kalibriert. Es wurde für jede Messung 5 mg des Polymers in 1 ml des Eluenten gelöst.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.5 dargestellt.

Tabelle 6.5 Kettenlänge DP_{GPC} und Molekulargewicht $M_{\text{n,GPC}}$ und Polydispersität D_{GPC} der Homepolymere PiPropOx und PButOx laut GPC-Analyse.

Polymer	DP_{GPC} (-)	$M_{\text{n,GPC}}$ (kg·mol ⁻¹)	D_{GPC} (-)
PiPropOx	165	18,5	1,86
PiPropOx	126	14,2	1,82
PiPropOx	157	17,7	1,93
PButOx	350	44,4	1,65
PButOx	453	57,5	1,49
PButOx	340	43,2	1,39
PButOx	421	53,4	1,42

Die Ergebnisse der GPC decken sich gut mit den bekannten Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -Messung für PButOx. Es ist damit davon auszugehen, dass das Molekulargewicht auch für PiPropOx erfolgreich bestimmt werden konnte. Dieses fällt jedoch mit durchschnittlich ca. 17 kg mol⁻¹ deutlich niedriger aus als die angestrebten 50 kg mol⁻¹. Vermutlich kommt es bei der Polymerisation von PiPropOx zu mehr Nebenreaktionen die das Kettenwachstum verhindern. iPropOx ist hydrophiler als ButOx, weshalb es wahrscheinlich auch nach sorgfältigem

Trocknen anfälliger für Restfeuchtigkeit im Reaktionsgemisch ist oder schneller Wasser aus der Luft wieder aufnimmt. Dies zeigt sich auch im Polydispersitätsindex \mathcal{D} . Je unkontrollierter der Propagationsschritt, desto höher ist der Polydispersitätsindex.⁴⁷⁰

6.2.2 Vernetzung und Netzwerkcharakterisierung

Die hergestellten Polymere wurden wie in Abschnitt 5.1 beschrieben vernetzt. Da die M_n s der hergestellten POx mit 50 kg mol^{-1} oder weniger sehr gering ausfielen, wurde zur Vernetzung, analog zum PEtOx mit 50 kg mol^{-1} , ein DCP:TAIC-Verhältnis von 1:8 verwendet. Der Vernetzungsgrad wurde nach Gleichung 5.1 und 5.2 berechnet. Da T_m von PButOx und PiPropOx bei ca. $160 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $190 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen, wurde der Elastizitätsmodul E bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (PButOx) bzw. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (PiPropOx) abgelesen. Das Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit M_{rep} von PiPropOx beläuft sich auf $113,16 \text{ g mol}^{-1}$, während M_{rep} von PButOx ca. $127,18$ beträgt. Die Dichte der Polymere bei 180 bzw. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde wie für PEtOx als ca. 1 g cm^{-3} angenommen. Die Bruchdehnung ε_b wurde, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, bestimmt. Die Vernetzungsgrade x_c und Bruchdehnung ε_b der PiPrOx- und PButOx-Netzwerke sind in Abbildung 6.30 dargestellt. Die entsprechenden Elastizitätsmodul-Temperatur-Kurven sind dem Anhang in Abbildung A.14 zu entnehmen.

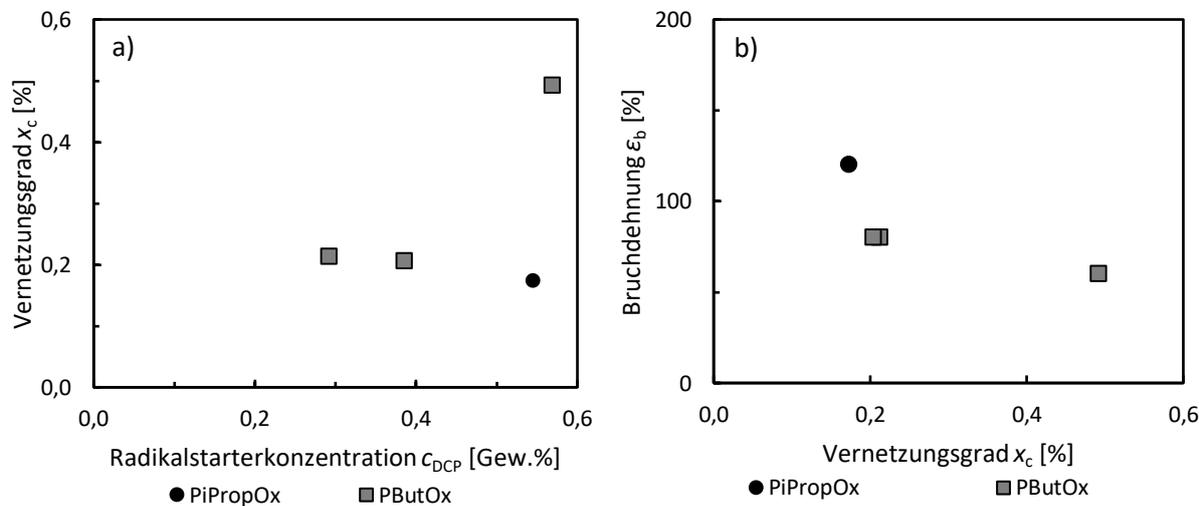


Abbildung 6.30 a) Vernetzungsgrade x_c gegen Konzentration w_{DCP} des Radikalstarters DCP. b) Bruchdehnung ε_b gegen Vernetzungsgrad x_c .⁴⁶⁸

Die erreichten Vernetzungsgrade (Abbildung 6.30a) beider Polymere sind in der gleichen Größenordnung wie die von PEtOx₅₀ bei gleicher DCP- und TAIC-Konzentration. Anders sieht es allerdings für die Bruchdehnung ε_b aus (Abbildung 6.30b). Während die untersuchten PEtOx-Netzwerke bei ähnlichem Vernetzungsgrad Bruchdehnungen ε_b von bis zu 700% erreichten, sind bei PiPropOx und PButOx nur Dehnungen um 100% möglich gewesen, ehe die

Proben zerrissen sind. Grund hierfür ist vermutlich das deutlich geringe Molekulargewicht M_n der PiPropOx und PButOx Proben. Dieses liegt bei PiPropOx bei durchschnittlich $16,8 \text{ kg mol}^{-1}$ und PButOx bei $49,6 \text{ kg mol}^{-1}$, während M_w des untersuchten PEtOx' laut Herstellerangaben bei ca. 500 kg mol^{-1} liegt. Außerdem mussten die Polymere bei weitaus höheren Temperaturen gedehnt werden (200 °C vs. 80 °C), um die Kristalle der POx zu schmelzen (vgl. Abbildung 2.4). Dies wirkt sich evtl. negativ auf die chemische Stabilität der Netzpunkte und des Polymers im Allgemeinen aus. Durch die Zunahme der entropischen Rückstellkraft bei höheren Temperaturen (siehe Gleichung 6.1), kann die zur Dehnung benötigte Kraft größer sein, als die mechanische Stabilität der Netzwerke bei dieser Temperatur zulässt, wodurch die Netzwerke schon bei geringen Dehnungen versagen, auch wenn die Netzwerktopologie höhere Dehnungen erlauben würde.

6.2.3 Thermische und mechanische Charakterisierung

Mittels Wärmeflusskalorimetrie wurden die Phasenübergänge, Glasübergang und Schmelzen untersucht und mit denen in der Literatur verglichen. Die Lage der Phasenübergänge ist für die Verwendung als SMP wichtig. Hierzu wurde in etwa 10 mg einer Probe mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} mittels DSC 2910 von TA Instruments, Inc vermessen. Dabei wurde ein Temperaturbereich von -30 °C bis 200 °C untersucht.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Abbildung 6.31 dargestellt.

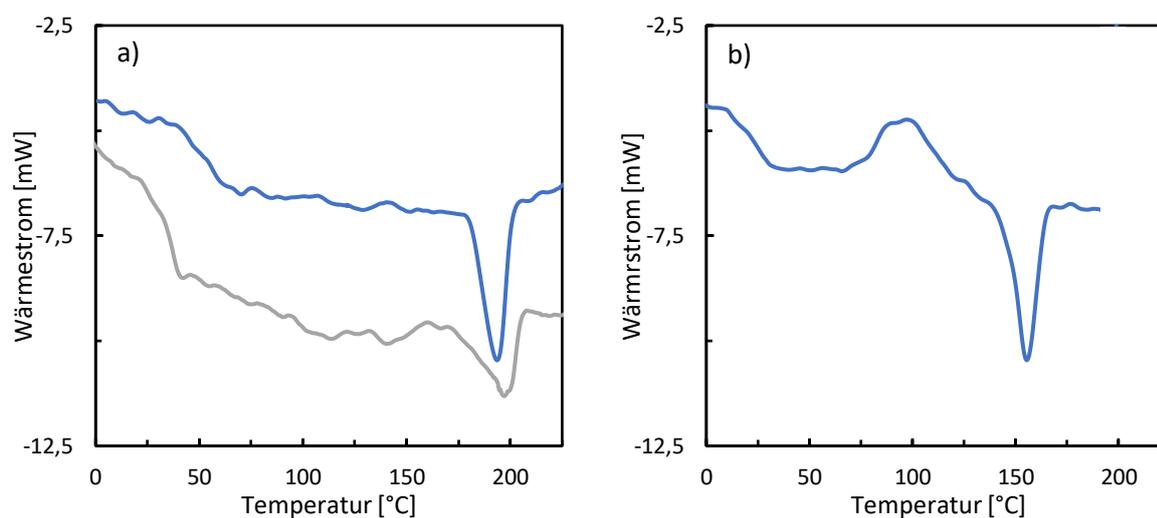


Abbildung 6.31 DSC-Verlauf von a) PiPropOx und b) PButOx.⁴⁶⁸

PiPropOx zeigt eine Glasübergangstemperatur zwischen 38 und 55 °C und eine Schmelztemperatur von ca. 190 °C . Laut Literatur konnte bislang kein Schmelzpunkt für PiPropOx im trockenen Zustand gemessen werden. Lediglich nach Lagerung von wässrigen PiPropOx-Lösungen oberhalb deren Trübungspunkttemperatur, wurde die Kristallisation von

PiPropOx nachgewiesen^{383,384}. Die Schmelztemperatur deckt sich wie die Glasübergangstemperatur mit den in der Literatur berichteten Werten von ca. 200 °C bzw. 35 °C (vgl. Abbildung 2.4). Zudem scheint bei ca. 150 °C eine Kristallisation einzusetzen, was durch einen kleinen Peak im Wärmestrom erkennbar ist. Die Glasübergangstemperatur und Schmelztemperatur von PButOx stimmen mit ca. 23 °C und ca. 160 °C mit den literaturbekannten Werten überein. Zudem ist eine bei 100 °C einsetzende Kristallisation zu beobachten. Damit erfüllen beide Polymere die Voraussetzung für ein Formgedächtnismaterial mit zwei temporären Formen oberhalb von Raumtemperatur.

Mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA 2980) wurde wie in Abschnitt 5.1 der Elastizitätsmodul-Temperatur-Verlauf der PiPropOx und PButOx-Netzwerke aufgezeichnet, siehe Abbildung 6.32.

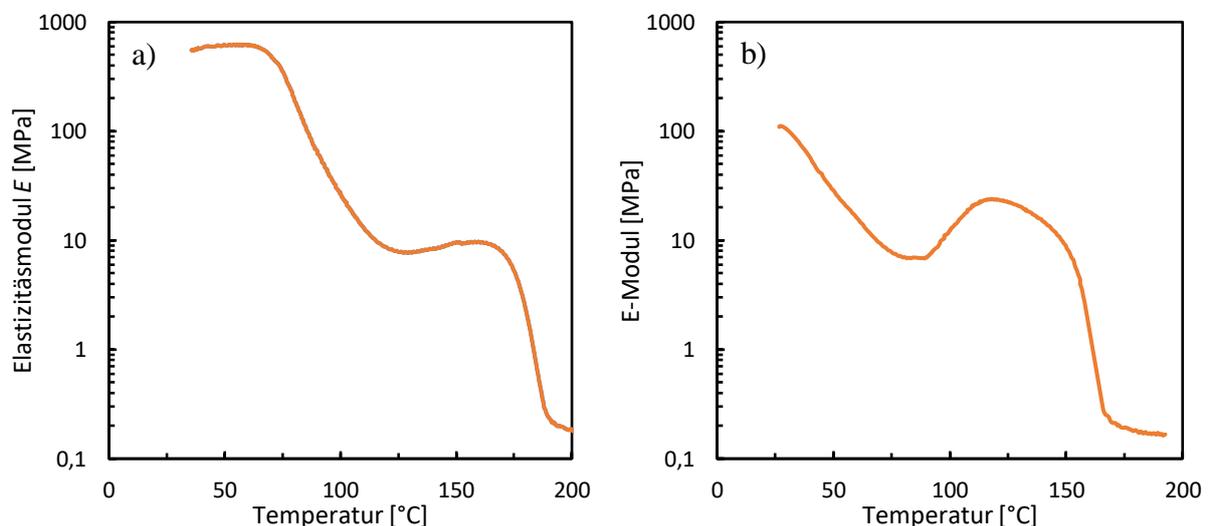


Abbildung 6.32 Elastizitätsmodul-Temperatur-Verlauf von vernetztem a) PiPropOx und b) PButOx.⁴⁶⁸

Sowohl PiPropOx als auch PButOx zeigen den zu erwartenden Verlauf des Elastizitätsmoduls über die Temperatur. Die in der DSC nicht eindeutig auszumachende Kristallisation bei ca. 150 °C von PiPropOx ist in diesem Graphen deutlich durch den Anstieg des Elastizitätsmoduls zu erkennen. Die bei der einsetzenden Kristallisation entstehenden Kristalle dienen als physikalische Netzpunkte und erhöhen dadurch den Elastizitätsmodul. Auch die Kristallisation der PButOx-Probe ist durch den Anstieg des Elastizitätsmoduls bei ca. 90 °C identifizierbar. Damit sind bei beiden Polymeren zwei temporären Formen möglich, die mittels Messung mit einer thermisch-mechanischen Analyse (TMA) bestätigt werden können.

Die Schalttemperaturen werden, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, mittels TMA bestimmt. Allerdings zeigte sich, dass sowohl PiPropOx und PButOx während der Messung sehr stark erweichen. Der Stempel der TMA drückte sich bei den Messungen auch mit der geringsten

statischen Kraft stets in die Probe. Das hat zur Folge, dass für PiPropOx keine aussagekräftigen Messungen durchgeführt werden konnten. Die Messungen von PButOx sind in Abbildung 6.33 gezeigt.

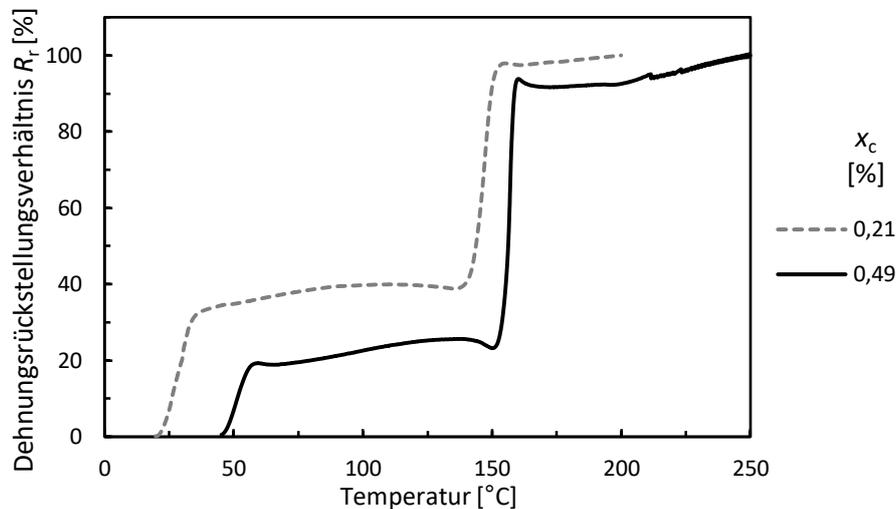


Abbildung 6.33 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r von verschiedenen PButOx-Netzwerken in Abhängigkeit der Temperatur.⁴⁶⁸

Wie in Abbildung 6.33 gezeigt, sind zwei Schalttemperaturen auszumachen, die jeweils mit der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur übereinstimmen. Es daher zu erwarten, dass auch für PiPropOx die Schalttemperaturen mit der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur korrelieren.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass beide Polymere zwar interessante thermische Eigenschaften und/oder auch interessante Löslichkeitseigenschaften besitzen, aber leider hindert die geringe maximale Dehnung und mechanische Stabilität der beiden Polymernetzwerke ihre potenziellen Einsatzgebiete. In folgenden Forschungsaufgaben sollte sich daher darauf konzentriert werden, dass Molekulargewicht M_n , dass bei der Synthese erreicht werden kann, zu erhöhen, um bessere mechanische Eigenschaften zu erreichen. Wie in Abschnitt 5.2.1 und 5.2.2 diskutiert, zeigen die kritisch vernetzten PEtOx-Netzwerke vermutlich nur aufgrund der Ausbildung eines physikalischen Netzwerks ausreichende mechanische Eigenschaften. Daher sollte in Zukunft versucht werden, die Polymerisation von PiPropOx und PButOx hinsichtlich größerer Molekulargewichte optimieren. Evtl. ist dann zumindest das hier vorgestellte PiPropOx-Netzwerke besser als thermoresponsives Hydrogel geeignet.

6.3 Zusammenfassung

Das Ziel dieses Abschnitts war es die Formgedächtniseigenschaften von PEtOx und zwei weiterer POx, PiPropOx und ButOx, zu untersuchen.

Da zuvor gezeigt werden konnte, dass die Glasübergangstemperatur durch Lösungsmittel gezielt manipuliert werden kann, wurde neben der Temperatur auch Lösungsmittel als potentielle Schalter der PEtOx-Netzwerke untersucht. Zunächst wurde die Programmierung und Schaltung von PEtOx-Netzwerken mittels Temperatur untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Netzwerke nicht nur die bei der Programmierung aufgebrauchten Dehnung zu nahezu 100% speichern und zurückstellen können, sondern, dass auch ein Großteil der zur Programmierung benötigten Arbeit während der Schaltung wieder abgegeben wird. Anschließend wurde die Schaltung mittels Luftfeuchtigkeit untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die Schaltung zwar ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 30% möglich ist, aber die Dauer, die die Proben zur vollständigen Dehnungsrückstellung benötigen, zu groß ist. Dadurch, dass die Glasübergangstemperatur bereits bei geringen Quellgraden von PEtOx gesenkt wird und gezielt durch die umgebene Luftfeuchtigkeit eingestellt werden kann, konnte gezeigt werden, dass die Schalttemperatur der Netzwerke auch nach der Programmierung einstellbar und sogar bis auf Körpertemperatur gesenkt werden kann. Die Quellung der PEtOx-Netzwerke durch Luftfeuchtigkeit offenbarte außerdem, dass auch eine Art der Kaltprogrammierung, also Programmierung unterhalb der Schalttemperatur des Polymers, möglich ist. Auf der Suche nach dem möglichen Grund wurde festgestellt, dass durch Dehnung von PEtOx vermutlich die Löslichkeit von Wasser im Polymer gesenkt wird, weshalb durch Verschiebung des Gleichgewichtsquellgrads, Wasser vom Polymernetzwerk an die Umgebung abgegeben wird. Hierdurch „trocknet“ das Polymer und die Glasübergangstemperatur und dementsprechend die Schalttemperatur steigen. Dies verweist darauf, dass durch die Dehnung sich die Wasserlöslichkeit verändert wird. Auch wenn deren Änderungen bei PEtOx nur sehr gering ist, könnte ein solches adaptives Polymer beispielsweise die Membrantechnik revolutionieren, indem die Permeation durch eine Membran beschleunigt wird. Dies gilt es in weiterführenden Arbeiten zu untersuchen.

Die Schaltung von PEtOx-Netzwerken mittels Lösungsmittel verlief ähnlich wie die durch Luftfeuchtigkeit induzierte Schaltung. Allerdings ist auch hier die Dehnungsrückstellungsrate vermutlich zu gering, um für weltliche Applikationen eingesetzt werden zu können. Allerdings konnte durch Aufzeichnung der Kraftentwicklung des eingespannten Netzwerks bei Lösungsmittelkontakt gezeigt werden, dass es zu einer schnellen Kraftantwort bei Kontakt zum

Lösungsmittel kommt. Anstelle einer Schaltung mit Dehnungsrückstellung kann z.B. eine Kraftdetektion zur Bestimmung Kleinstmengen von Verunreinigungen benutzt werden.

Nachdem alle Aspekte von PEtOx hinsichtlich des Formgedächtniseffekts beleuchtet wurden und gezeigt werden konnte, dass aus PEtOx vielversprechende Formgedächtnisnetzwerke hergestellt werden können, wurden weitere POx untersucht. Die Wahl fiel hierbei auf PiPropOx und PButOx, da beide Polymere sowohl eine Glasübergangstemperatur, wie auch (anders als PEtOx) eine Schmelztemperatur oberhalb Raumtemperatur aufweisen und somit deren Netzwerke potenziell zwei temporäre Formen speichern können. Anders als PEtOx wurden diese Polymere selbst synthetisiert, was dazu führte, dass diese nicht das hohe Molekulargewicht von PEtOx erreichten. Während der Experimente zeigte sich der Einfluss des Molekulargewichts auf die Eigenschaften durch deutlich geringe maximale Dehnungen und Elastizitätsmodule oberhalb der Schmelztemperatur, was die Untersuchung des Formgedächtniseffekts dieser POx erschwerte. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass auch andere POx einen abrufbaren Formgedächtniseffekt zeigen. In weiteren Arbeiten sollte deswegen versucht werden hochmolekulare POx herzustellen, da die Struktur der POx erlauben würde, auf Anwendungen extra zugeschnittene Formgedächtnisnetzwerke herzustellen.

7. Thermoresponsive Hydrogele auf Basis von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en

Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (POx), wie Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx), besitzen in wässrigen Medien thermoresponsive Eigenschaften. Anders als beim klassischen Formgedächtniseffekt muss die Thermoresponsivität dem Polymer nicht erst durch einen Programmierungsschritt aufgeprägt werden. Die Thermoresponsivität beruht auf einem Phasenübergang in wässrigen Medien, bei dem die Löslichkeit durch Erhöhen der Temperatur schlagartig abnimmt und das zuvor gelöste Polymer aus der Lösung ausfällt. Hydrogele, die aus solchen thermoresponsiven Polymeren hergestellt werden, zeigen ein Quellprofil bei dem das Hydrogel bei einer bestimmten Temperatur abrupt das gebundene Wasser abgibt. Diese Eigenschaft macht diese Hydrogele für biomedizinische Anwendungen interessant, da z.B. im Hydrogel gelöste Wirkstoffe gezielt im Körper abgegeben werden können.

Um die thermoresponsiven Eigenschaften von POx-Netzwerken zu untersuchen, werden zunächst PEtOx-Netzwerke hergestellt und das temperaturabhängige Quellprofil unter verschiedenen Gesichtspunkten, wie Vernetzungsgrad und Molekulargewicht des Polymers, sowie Hydrophobizität des verwendeten Lösungsmittels untersucht. Im folgenden Schritt wurden weitere POx-Netzwerke hinsichtlich ihrer Thermoresponsivität im Wasser charakterisiert.

7.1 Thermoresponsive Eigenschaften von PEtOx-Netzwerken in Wasser^c

Ziel dieses Abschnitts ist es das temperaturabhängige Quellverhalten von PEtOx-Netzwerken genauer zu untersuchen. Hierzu werden Netzwerke aus kommerziell erwerblichen und hochmolekularen PEtOx hergestellt. PEtOx ist für eine solche Betrachtung interessant, da es in wässrigen Lösungsmitteln eine untere, kritische Lösungstemperatur (LCST, kurz für engl. Lower critical solution temperature) zeigt. Die Trübungspunkte eines PEtOx/Wasser-Gemischs sind von der Polymerkonzentration^{100,296,357,471} im Lösungsmittel und dem Molekulargewicht abhängig^{472,473}. Aus diesem Grund wurden PEtOx-Chargen mit signifikant verschiedenen Molekulargewichten zur Netzwerksynthese verwendet. Die Ergebnisse dieses Abschnitts entstanden zum Teil in Zusammenarbeit mit Robert Jerusalem⁴⁷⁴ im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

^c Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht in Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics: Investigation of the swelling behavior of hydrogels derived from high-molecular-weight poly(2-ethyl-2-oxazoline), Dominik Segiet, Robert Jerusalem, Frank Katzenberg, Jörg C. Tiller* 2020, 58(5), 747-755.

Zum besseren Verständnis wird dieser Abschnitt mit einem kurzen Theorieteil zum LCST-Verhalten begonnen, ehe anschließend die Ergebnisse präsentiert werden.

7.1.1 Das LCST-Verhalten

Je nach Druck und Konzentration ändert sich der Trübungspunkt eines Polymer/Lösungsmittel-Gemischs. Zur Detektion des Trübungspunkts wird sich in der Literatur vieler verschiedener Methoden bedient, wie z.B. der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie⁴⁷⁵, dynamischen Lichtstreuung⁴⁷⁶⁻⁴⁸¹, dynamischen Differenzkalorimetrie^{482,483}, Fluoreszenz-Spektroskopie^{482,484}, Druck-Perturbations-Kalorimetrie²¹, Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie^{481,485,486} oder Turbidimetrie^{24,303}.

Turbidimetrie stellt hierbei die am häufigsten genutzte Methode zur Bestimmung des Trübungspunkts dar. Werden bei konstantem Druck für verschiedene Polymerkonzentrationen die Trübungspunkte gemessen, erhält man die Trübungspunktkurve, siehe Abbildung 7.1.

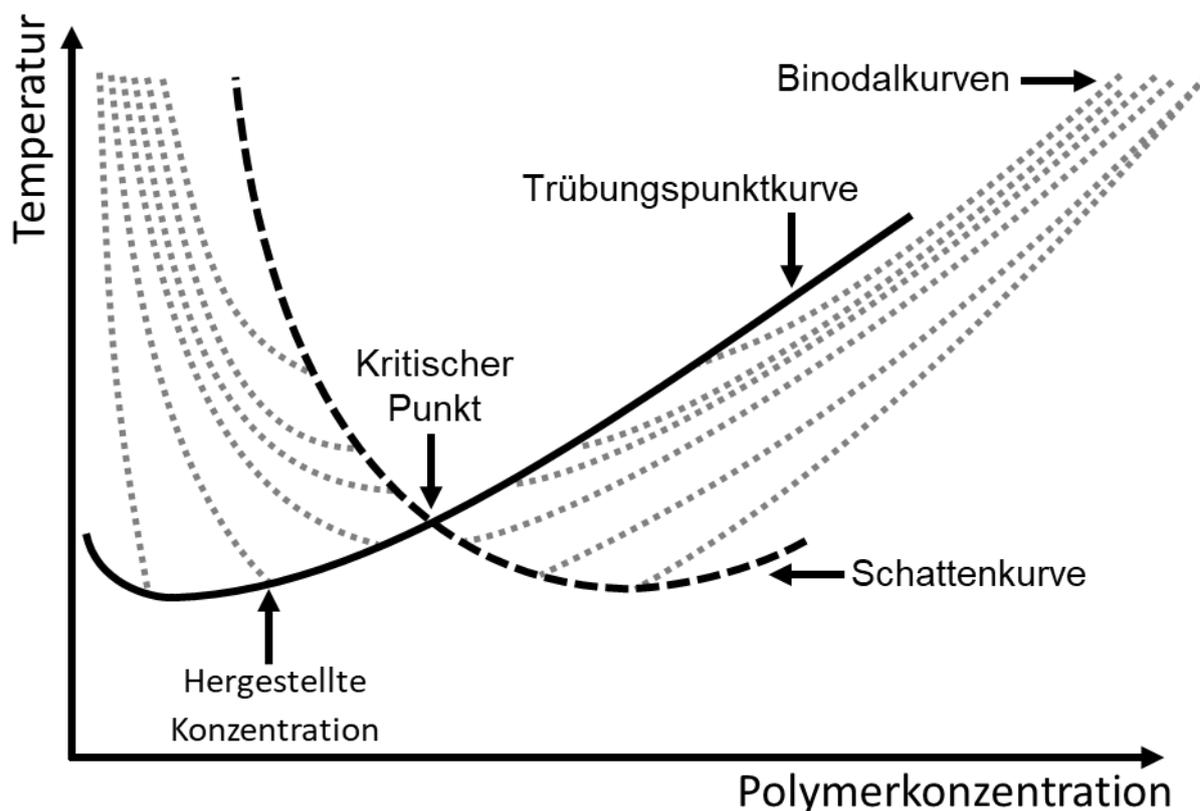


Abbildung 7.1 Phasendiagramm eines Polymer/Lösungsmittel-Gemischs mit LCST-Verhalten. Dargestellt sind die Trübungspunktkurve (—), Schattenkurve (---) und Binodalkurven (····).

Es ist hierbei wichtig anzumerken, dass diese experimentell gemessene Trübungspunktkurve für polydisperse Polymere nicht mit der thermodynamischen Binodalkurve übereinstimmt^{98,357,487,488} und damit auch nicht das thermodynamische Gleichgewicht

beschreibt.⁴⁸⁹⁻⁴⁹² Denn ein polydisperses System ist nur quasibinär, da es eigentlich aus einer Anzahl j an verschiedenen Molekulargewichtsfractionen des polydispersen Polymers besteht.

Nur bei monodispersen Systemen wie Methanol und Cyclohexan⁴⁹³ oder bei Polymeren mit einem Polydispersitätsindex nahe 1 ist der Trübungspunkt gleich der Binodalkurve⁴⁹⁴. Auch nur in diesen Fällen ist bei einem Polymer mit LCST-Verhalten das Minimum der Trübungspunktkurve gleich dem kritischen Punkt, also der LCST.⁴⁹⁵ Das liegt daran, da in diesem Fall keine Fraktionierung stattfindet. Bei polydispersen Polymeren ändern sich während der Phasentrennung die Molekulargewichtsverteilung, da längere Polymerketten zuerst aus der Lösung ausfallen. Diese Phase wird als Schattenphase bezeichnet (siehe Abbildung 7.1)⁴⁸⁹⁻⁴⁹². Sie fällt als kolloide Tropfen aus und ist daher nur schwer experimentell zu beschreiben. Aus diesem Grund gibt die Trübungspunktkurve, anders als die Binodalkurve nicht die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wieder. Die LCST ist bei stark polydispersen Polymeren der Schnittpunkt der Trübungspunkt- und Schattenkurve und befindet sich für ein System mit LCST-Verhalten oberhalb des Minimums der Trübungspunktkurve.⁴⁹⁵ Außerdem gibt es für jede angesetzte Polymerkonzentration eine Reihe an Binodalkurven, die jeweils an der Trübungspunkt- bzw. Schattenkurve beginnen⁴⁹⁰. Nur wenn die Konzentration einer hergestellten Lösung der Zusammensetzung am kritischen Punkt entspricht, also der kritischen Lösungskonzentration Φ_c (CSC, kurz für engl. Critical solution concentration), ist der kritische Punkt auf dem Extremum der Binodalkurve.⁴⁸⁸

Bei der Bewertung der experimentell gemessenen Trübungspunktkurve müssen zudem Nicht-Gleichgewichtseffekte beachtet werden. Direkt an der Binodalkurve ist ein System homogen. Zur Messung via Turbidimetrie muss aber zunächst die Schattenphase entstehen. Zu dieser Zeit befindet sich das System in einer metastabilen Region zwischen der Binodalkurve und der thermodynamischen Trübungspunktkurve in der die Phasentrennung durch Nukleation und Wachstum bestimmt wird.^{496,497} Durch Effekte, wie Überhitzen⁴⁹⁶, kinetische Limitierung aufgrund hoher Viskosität oder dem Fakt, dass bei der Turbidimetrie erst Aggregate gemessen werden können, sobald diese groß genug sind das einfallende Licht zu brechen, kann die gemessene Trübungspunktkurve von der thermodynamischen abweichen. Daher sind geringe Heizraten bei der Trübungspunktmessung zu bevorzugen.

Neben diesen Grundlagen müssen auch die verschiedenen Phasentrennungsverhalten von Polymerlösungen verstanden werden. Die Unterteilung richtet sich für LCST-Polymere nach dem Verhalten der CSC Φ_c für den Fall, dass das Molekulargewicht M_n bzw. der Polymerisationsgrad N des Polymers unendlich wird. Im ersten Fall, dem sogenannten Typ-I-

Verhalten, wird die CSC für $\lim_{N \rightarrow \infty} \Phi_c = 0$, was dem klassischen Verhalten nach der Flory-Huggins-Löslichkeitstheorie (Gleichung 7.1) entspricht⁴⁹⁷.

$$\frac{G}{RT} = \frac{\phi_1}{w_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{w_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad 7.1$$

G entspricht der freien Enthalpie, R der universellen Gaskonstante und T der Temperatur. Φ_1 und Φ_2 entsprechen dem Volumenanteil des Polymers bzw. Lösungsmittels an der Lösung, während w_1 und w_2 den Gewichtsanteilen entsprechen. Der Wechselwirkungsparameter χ ist hierbei nur von der Temperatur abhängig und kann empirisch mit $\chi(T) = A + B/T$ beschrieben werden, wobei die Konstanten A und B rechnerisch bestimmt werden. Im Falle eines LCST-Verhaltens ist der Parameter B kleiner 0. Die CSC Φ_c liegt für diesen Fall in etwa bei $\frac{1}{\sqrt{N}}$ und die Phasentrennung tritt für $\chi \approx 0.5 + \frac{1}{\sqrt{N}}$ auf.

Der zweite Fall, oder auch Type-II-Verhalten genannt, tritt auf, wenn $\lim_{N \rightarrow \infty} \Phi_c = \text{konst.}$ ^{498,499}. Ein bekanntes Polymer mit diesem Verhalten ist Poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAM). Systeme mit Type-III-Verhalten zeigen ein nicht monotones Verhalten und haben bspw. zwei Extrema in der Trübungspunktkurve^{296,472}.

Beispielhafte Phasendiagramme für Trübungspunktkurven der drei LCST-Typen sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Hierbei wurde zur besseren Übersichtlichkeit angenommen, dass mit höherem Polymerisationsgrad N die Löslichkeit des Polymers sinkt.

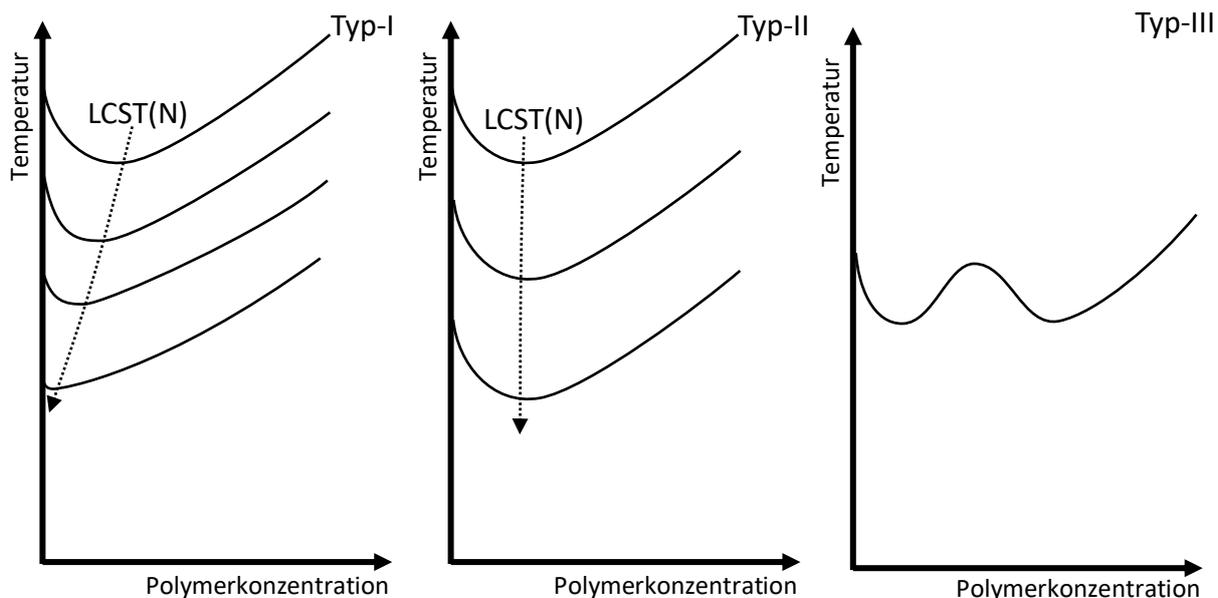


Abbildung 7.2 Phasendiagramme der drei verschiedenen LCST-Typen unter der Annahme einer abnehmenden Löslichkeit mit zunehmenden Polymerisationsgrad N .

Die Vernetzung von LCST-Polymeren führt zu Hydrogelen, die ebenfalls thermoresponsiv sind. Der Quellgrad Q dieser Hydrogele weist in der Regel eine starke Temperaturabhängigkeit auf und kann nicht mittels Flory-Rehner-Theorie⁵⁰⁰ modelliert werden (siehe Gleichung 7.2). Die Flory-Rehner-Theorie beruht auf der Flory-Huggins Theorie (siehe Gleichung 7.1), wurde aber um den Parameter des Netzkettenmolekulargewichts M_c zur Beschreibung von Hydrogelen erweitert.

$$-\left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \cdot \phi_2^2\right] = \frac{V_1}{\bar{\phi} \cdot M_c} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot M_c}{M}\right) \cdot \left(\phi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\phi_2}{2}\right) \quad 7.2$$

Das Volumen V_1 beschreibt das Volumen und $\bar{\phi}$ das spezifische Volumen des Hydrogels.

Nach Vereinfachung und unter der Annahme großer volumenbezogener Quellgrade können logarithmierte Terme vernachlässigt werden und die Gleichung nach dem Quellvolumen V_{quell} des Polymers umgestellt werden. Dieses ist proportional zum volumenbezogenen Quellgrad Q_v des Hydrogels (siehe Gleichung 7.3).

$$\frac{1}{Q_v} \sim \frac{1}{V_{\text{quell}}} \cong \left(\frac{2 \cdot \rho \cdot V_1}{M_c} \cdot \left(1 - A + \frac{B}{T}\right)\right)^{\frac{3}{5}} \sim T^{-\frac{3}{5}} \quad 7.3$$

Der Quellgrad Q eines Polymers sinkt demnach mit Erhöhung der Temperatur T und ist zudem proportional zu $T^{-3/5}$. Für hohe Temperaturen nähert sich der Verlauf der Quellkurve eines Hydrogels einer monoton fallenden Geraden an.

Der Verlauf der Quellkurven von thermoresponsiven Hydrogelen hingegen ähnelt dem einer S-Kurve^{100,442,472,501-508}. Eine Quellkurve für ein thermoresponsives endgruppenvernetztes PEtOx-Hydrogel in Wasser ist beispielhaft in Abbildung 7.3a dargestellt¹⁰⁰. Abbildung 7.3b wiederum zeigt den typischen Verlauf einer Quellkurve gemäß Flory-Rehner-Theorie⁵⁰⁰ eines Hydrogels ohne thermoresponsiver Eigenschaften.

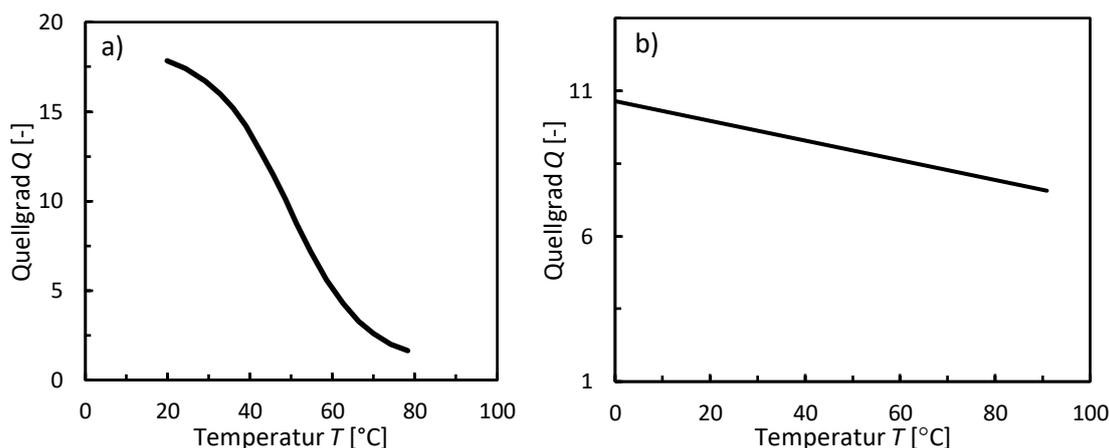


Abbildung 7.3 a) Quellkurve eines endgruppenvernetztes PEOx-Hydrogels in Wasser¹⁰⁰. b) Typischer Verlauf einer Quellkurve gemäß Flory-Rehner-Theorie eines Hydrogels ohne thermoresponsiver Eigenschaften.

7.1.2 Polymer- und Netzwerkcharakterisierung

Da das Löslichkeitsverhalten von PEOx stark vom Molekulargewicht abhängt, wurden Netzwerke aus PEOx mit verschiedenen Molekulargewichten, laut Herstellerangaben 500 kg mol^{-1} und 50 kg mol^{-1} , hergestellt. Für einen besseren Vergleich der beiden PEOx-Chargen wurde mittels Größenausschluss-Chromatographie das Zahlenmittel M_n und der Polydispersitätsindex D der beiden Polymere bestimmt. Durchgeführt wurden die Messungen wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

Tabelle 7.1 Molekulargewicht M_n , M_w und Polydispersitätsindex D von verschiedenen hochmolekularen kommerziell erwerblichen PEOx-Chargen.

Herstellerangabe M_w (kg mol^{-1})	$M_{n,\text{GPC}}$ (kg mol^{-1})	$M_{w,\text{GPC}}$ (kg mol^{-1})	D_{GPC} (-)
500	123	355	2,9
50	10	67	6,7

Die Molekulargewichte M_n der beiden PEOx-Chargen wurden zu jeweils 122 kg mol^{-1} ($D = 2,9$) und 10 kg mol^{-1} ($D = 6,7$) bestimmt. Damit sind die Molekulargewichte unterschiedlich genug, um verschiedene LCST zu zeigen.¹⁰⁰ Im Folgenden werden die Netzwerke, die aus PEOx mit einem M_n von 122 kg mol^{-1} hergestellt wurden als PEOx_{122k} bezeichnet und Netzwerke aus PEOx mit einem M_n von 10 kg mol^{-1} als PEOx_{10k}.

Anschließend erfolgte die Netzwerkesynthese. Diese wurde wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben mit dem Radikalstarter Dicumylperoxid DCP (Sigma Aldrich, Reinheit 98%) und Triallylisocyanurat TAIC (Sigma Aldrich, Reinheit 98%) durchgeführt. Die beiden Vernetzungsreagenzien wurden mit einem DCP:TAIC-Verhältnis von 1:8 verwendet. Obwohl bereits in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde, dass PEtOx_{122k} bei höheren DCP-Konzentrationen auch mit einem DCP:TAIC-Verhältnis von 1:2 erfolgreich vernetzt werden kann, wurde aufgrund der PEtOx_{10k}-Netzwerke zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse das Verhältnis von 1:8 für beide Polymere beibehalten. Bei der Netzwerkesynthese mit PEtOx_{10k} zeigte sich zudem, dass diese nur mit einem DCP:TAIC-Verhältnis von 1:8 zu vernetzen sind. Die zur Herstellung von PEtOx_{122k}- und PEtOx_{10k}-Netzwerken genutzten DCP-Konzentrationen c_{DCP} und TAIC-Konzentrationen c_{TAIC} sind mit den mittels DMA 2980 (TA Instruments, Inc.) aufgezeichneten temperaturabhängigen Elastizitätsmodul-Temperatur-Verläufen in Abbildung 7.4 dargestellt. Hierzu wurden Proben mit den Dimensionen 10 mm x 3 mm x 1 mm (Länge, Breite, Dicke) mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 200 °C aufgeheizt und mit einer Frequenz von 1 Hz, einer Amplitude von 10 μm, und einer Vorspannkraft von 0,01 N analysiert.

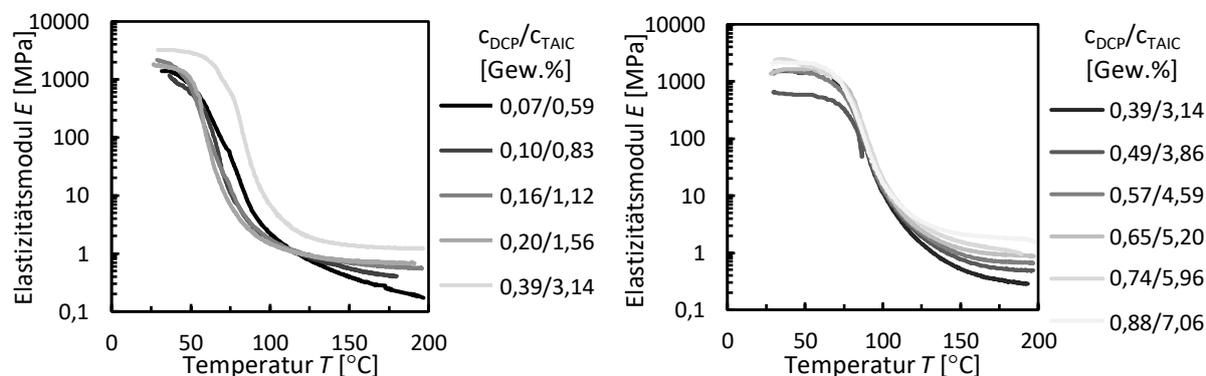


Abbildung 7.4 Verlauf des Elastizitätsmoduls E über die Temperatur T von a) PEtOx_{122k} und b) PEtOx_{10k} für verschiedene Vernetzerkonzentrationen.⁴⁷⁴

Wie in Abbildung 7.4 zu sehen, sind alle gezeigten Proben erfolgreich vernetzt worden, wobei für PEtOx_{10k} höhere Vernetzerkonzentrationen für einen ähnlichen hohen Elastizitätsmodul E in der Schmelze benötigt werden. Um aus den gemessenen Elastizitätsmodul-Verläufen die Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzkette N_{rep} zu berechnen wird außer dem $E(160\text{ °C})$ nach Gleichung 5.1 noch der Gelgehalt g der Netzwerke benötigt. Diese wurden, wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben bestimmt, in dem die Netzwerke in deionisiertem Wasser gewaschen wurden und der Quotient des Gewichts der trockenen Proben vor nach dem Waschen gebildet wird. Die so erhaltenden Gelgehalte g sind in Abbildung 7.5 abgebildet.

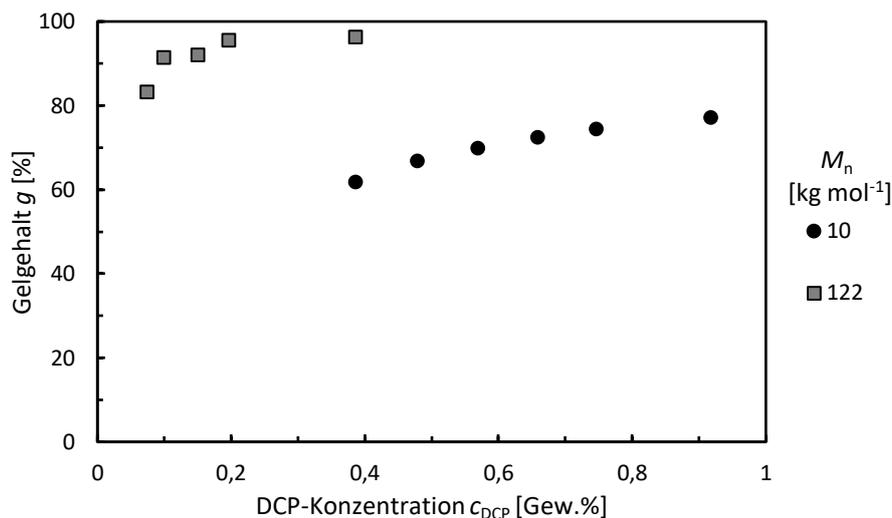


Abbildung 7.5 Gelgehalt g von PEtOx_{122k}- und PEtOx_{10k}-Netzwerken in Abhängigkeit der DCP-Konzentration c_{DCP} .⁴⁷⁴

Der Gelgehalt g der PEtOx_{122k}-Netzwerke ist deutlich höher als der der PEtOx_{10k}-Netzwerke. Während g der PEtOx_{122k}-Netzwerke auch bei geringen Vernetzerkonzentrationen bei ca. 80% liegt, wird für einen ähnlichen Gelgehalt bei den PEtOx_{10k}-Netzwerken die 13fache Vernetzerkonzentration benötigt. Da die Anzahl an Ketten pro Volumeneinheit für PEtOx_{10k} deutlich geringer als für PEtOx_{122k} ist, ist dieses Ergebnis zu erwarten gewesen und auf eine Reduzierung des DCP:TAIC-Verhältnisses verzichtet worden.

Mit Hilfe der Daten aus Abbildung 7.4 und Abbildung 7.5 wurden mit Gleichung 5.1 die Netzkettengewichte M_c der Netzwerke berechnet. Die Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzkette N_{rep} ergibt sich anschließend aus dem Quotienten aus M_c und dem Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit von PEtOx (99,13 g mol⁻¹) (siehe Abbildung 7.6). Es wurde sich für die Charakterisierung der Netzwerke über N_{rep} anstelle des Vernetzungsgrads x_c entschieden. Denn zum einen ist das LSCT-Verhalten von PEtOx molekulargewichtsabhängig und auf diese Art und Weise können Zusammenhänge zwischen den Trübungspunkten und N_{rep} einfacher diskutiert werden. Zum anderen können die Ergebnisse die mit PEtOx-Hydrogelen gewonnen werden später einfacher mit Ergebnissen anderer POx-Hydrogele verglichen werden.

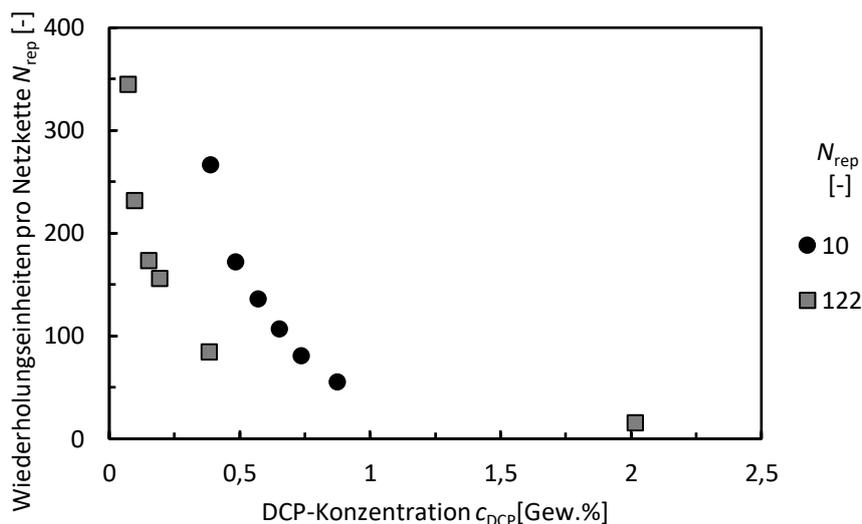


Abbildung 7.6 Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzketten N_{rep} der PEtOx_{122k}- und PEtOx_{10k}-Netzwerke in Abhängigkeit der DCP-Konzentration c_{DCP} .⁴⁷⁴

Die höchste gemessene N_{rep} der gezeigten PEtOx_{10k}- und PEtOx_{122k}-Netzwerke entspricht dem jeweiligen kritischen Vernetzungsgrad der Polymere, das heißt, es war nicht möglich ein Netzwerk mit geringem Vernetzungsgrad herzustellen. Wird die Vernetzerkonzentration erhöht, steigt der x_c der Netzwerke an und das N_{rep} nimmt dementsprechend ab. Zur erfolgreichen Vernetzung von PEtOx_{10k} wird die 5,5fache Vernetzerkonzentration benötigt, die für PEtOx_{122k} benötigt wird, bei gleichzeitig deutlich geringem Gelgehalt. Auch hier liegt es an der geringen Anzahl an Polymerketten pro Volumeneinheit. Die Wahrscheinlichkeit, dass genug Polymerketten zu einem Netzwerk verbunden werden und nicht nur eine Molekulargewichtserhöhung stattfindet, ist bei PEtOx_{10k} geringer als bei PEtOx_{122k}.

Mit den hier gezeigten Netzwerken wurden anschließend die Versuche durchgeführt.

7.1.3 Einfluss des Vernetzungsgrads

Bevor die Quellexperimente durchgeführt wurden, wurden die verschiedenen PEtOx-Netzwerke in deionisiertem Wasser gewaschen, um den Sol-Anteil, d.h. die unvernetzten Polymerketten, aus dem Netzwerken zu entfernen. Anschließend wurden die Netzwerke je nach verwendetem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -10 und 95 °C gequollen. Die Temperatur wurde mittels Lauda Eco Silver Thermostat reguliert und von 95 °C stufenweise alle 48 h um ca. 10 K reduziert. Nach Beenden des Kühlzyklus wurde die Temperatur anschließend wieder stufenweise auf 95 °C erhöht. Nachdem die Temperatur für 48 h konstant gehalten wurde, wurde nach Entfernen des überschüssigen Wassers das Quellgewicht m_{quell} der Probe gemessen. Diese Messung wurde für jedes Netzwerk und jede Temperatur dreifach durchgeführt. Der Quellgrad Q für jede Temperatur wurde mit dem zuvor bestimmten Trockengewicht $m_{trocken}$ der gewaschenen Netzwerke nach Gleichung 5.3 bestimmt. Die

Experimente zeigten, dass die erreichten Quellgrade Q der Netzwerke im Kühl- und Heizzyklus identisch sind. Es konnte keine Hysterese zwischen dem Kühl- und Heizzyklus beobachtet werden.

Da im Zuge dieses Abschnitts die Thermoresponsivität von PEtOx-Hydrogelen betrachtet werden soll und diese maßgeblich von dem LCST-Verhalten des verwendeten PEtOx/Lösungsmittel-Systems beeinflusst wird, wurde auch für jedes betrachtete System die Trübungspunktkurve bestimmt. Hierzu wurden die unvernetzten Polymere in verschiedenen Polymerkonzentrationen bei 6 °C im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und gelagert. Für hohe Polymerkonzentrationen dauerte das vollständige Auflösen des Polymers aufgrund der hohen Viskosität bis zu 2 Wochen. Die wässrigen Polymerlösungen wurden anschließend mit einem Einstrahl-Photometer (Specord® S 600 from ANALYTIK JENA) und einer Wellenlänge von 500 nm untersucht. Während der Messung wurde die Glasküvette mit Polymerlösung mit Hilfe eines Peltierelements mit einer Heizrate von 30 K h⁻¹ aufgeheizt. Die Transmission durch die Probe wurde alle 1 K gemessen. Die Temperatur, bei der die Transmission des Lichtstrahls auf 50% fiel, wurde als Trübungspunkttemperatur genommen. Die so generierten Messdaten für die in diesem Abschnitt betrachteten Systeme sind im Anhang der Abbildung A.15 bis Abbildung A.17 zu entnehmen

Zunächst wird das temperaturabhängige Quellverhalten von PEtOx_{122k}-Hydrogelen in deionisiertem Wasser betrachtet. Abbildung 7.7a zeigt die gewonnenen Quellgrade Q der Netzwerke mit verschiedenen N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur. Abbildung 7.7b wiederum zeigt die Trübungspunktkurve von PEtOx_{122k} in deionisiertem Wasser zusammen mit den Quellkurven aus Abbildung 7.7a. Hierzu wurde die PEtOx-Konzentration im gequollenen Hydrogel c_{PEtOx} aus dem Kehrwert des Quellgrads berechnet, da $c_{\text{PEtOx}} = \frac{m_{\text{trocken}} \cdot 100\%}{m_{\text{quell}}} = \frac{100\%}{Q}$ gilt.

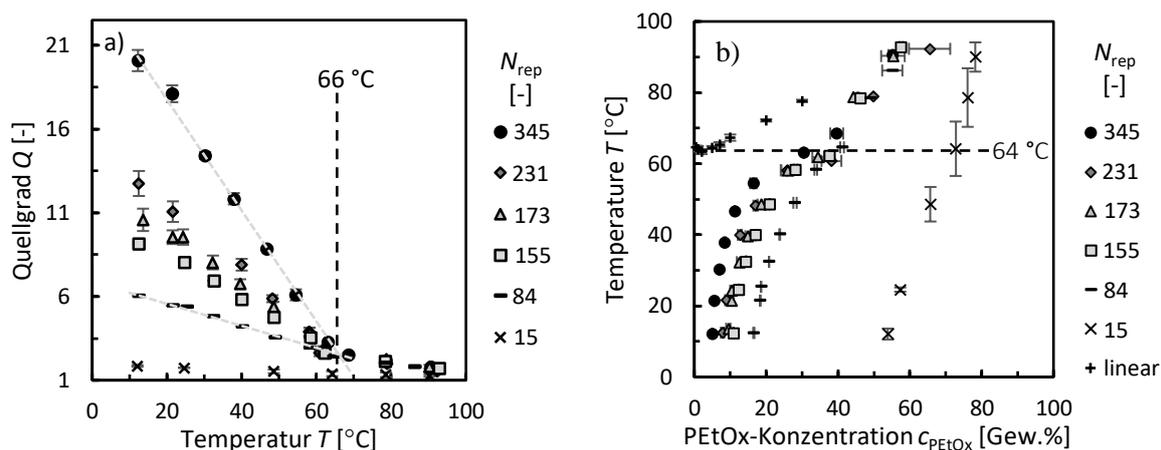


Abbildung 7.7 a) Quellgrad Q von PEtOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser. b) Trübungspunkttemperatur von linearem PEtOx_{122k} in deionisiertem Wasser zusammen mit den Quellkurven aus a). Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁷⁴

Wie in Abbildung 7.7a zu sehen, können die Quellkurven der PEtOx_{122k}-Netzwerke in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Quellraten dQ/dT unterteilt werden. Bis zu einer Temperatur von ca. 66 °C besitzt jedes PEtOx_{122k}-Netzwerk eine andere dQ/dT . Bei 66 °C konvergieren schließlich alle Quellkurven zu einer einzigen Geraden. Unterhalb von 66 °C ist der Quellgrad Q umso höher, desto höher die Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzwerke N_{rep} des Netzwerks ist. Der Quellgrad nimmt mit zunehmender Temperatur fast linear ab. Das Netzwerk mit der höchsten N_{rep} zeigt dabei die höchste dQ/dT mit ungefähr $0,33\text{ K}^{-1}$. Ab 66 °C ändert sich dQ/dT für alle Netzwerke abrupt und auch die Quellgrade der Netzwerke sind unabhängig von N_{rep} nahezu identisch. dQ/dT liegt in diesem Bereich für alle Netzwerke bei lediglich $0,033\text{ K}^{-1}$. Die Temperatur bei der sich die Quellrate schlagartig ändert wird im Folgenden als Knickpunkttemperatur T_{BP} (engl. Break point temperature) bezeichnet.

Ein PEtOx_{122k}-Netzwerk mit einer N_{rep} von 15 Wiederholungseinheiten zeigt keine T_{BP} und allgemein sind die Quellgrade dieses Netzwerks niedriger als die aller anderen PEtOx_{122k}-Netzwerke. Das lineare Quellverhalten dieses Netzwerks entspricht dem für Polymere bekannten Quellverhalten gemäß Flory-Rehner⁵⁰⁰ (siehe Gleichung 7.3). Laut Literatur wird unterhalb T_{BP} die Quellung von Hydrogelen auf Basis von LCST-Polymeren durch Bildung einer Hydratationshülle unterstützt^{98,509}. Jedoch scheint, wie hier zu sehen, die Hydratationshülle bei sehr hoch vernetzten Netzwerken und bei Temperaturen oberhalb T_{BP} keine Rolle mehr zu spielen. Wu et al. untersuchten das temperaturabhängige Quellverhalten von einzelnen hochmolekularen PNIPAM-Ketten. Dabei stellte er fest, dass die PNIPAM-Polymerketten auch oberhalb ihrer LCST noch 66% Wasser enthalten.⁵⁰⁷ Es ist anzunehmen, dass diese Beobachtung in ähnlicher Form auch für PEtOx zutrifft. Die Quellgrade der

PEtOx_{122k}-Netzwerke oberhalb von T_{BP} scheinen dies zu bestätigen. Ein Hydrogel zeigt damit vermutlich kein thermoresponsives Verhalten, wenn der Quellgrad des Hydrogels unterhalb eines Grenzwerts liegt. Für PNiPAM-Hydrogele würde dieser Quellgrad bei ca. 1,5 liegen. Für PEtOx_{122k}-Hydrogele gilt entsprechend Abbildung 7.7a, dass ein Netzwerk, das einen Quellgrad von 2,5 nicht überschreitet kein thermoresponsives Verhalten zeigt, sondern sich über das gesamte Temperaturprofil gemäß Flory-Rehner verhält.

Schaut man sich nun die Trübungspunktkurve in Abbildung 7.7b an, stellt man fest, dass LCST von PEtOx_{122k} in Wasser in etwa bei 64 °C ist und damit in der Nähe der T_{BP} liegt. Die LCST des linearen Polymers und T_{BP} der Netzwerkescheinen unabhängig von N_{rep} im Zusammenhang zu stehen. Das ist äußerst ungewöhnlich, da sich das Quellverhalten von PEtOx-Netzwerken in der Literatur stets mit N_{rep} der Netzwerke verändert hat¹⁰⁰.

Die hier beobachtete Abhängigkeit des Quellgrads von der Temperatur stellt damit keinen typischen Verlauf für Netzwerke dar, die aus Polymeren mit LCST-Verhalten hergestellt wurden. In der Regel zeigen solche Netzwerke eine S-förmige Kurve, wobei der Kurvenverlauf in drei Bereiche unterteilt werden kann (siehe Abbildung 7.3). Im mittleren Bereich findet eine starke Abnahme des Quellgrads innerhalb eines engen Temperaturintervalls statt. Vor und nach diesem Bereich nimmt der Quellgrad mit dQ/dT gemäß der Flory-Rehner-Theorie ab⁵⁰⁰. Die abrupte Quellgradabnahme findet nur bei einer Temperatur in der Nähe der LCST statt, wenn dieser Übergang von einem hohen zum niedrigen Quellgrad innerhalb eines engen Temperaturintervalls abläuft. Im Falle der hier gezeigten PEtOx_{122k}-Hydrogele startet die temperaturinduzierte Quellgradabnahme bei einer Temperatur in der Nähe von 0 °C und stoppt bei T_{BP} bei 66 °C, in der Nähe der LSCT dieses Systems.

An dieser Stelle kann für PEtOx_{122k}-Netzwerke zusammengefasst werden, dass

1. T_{BP} mit der LCST des linearen Polymers in Verbindung steht,
2. es eine lineare Quellgradabnahme über einen breiten Temperaturbereich gibt, und
3. dass die schnelle temperaturinduzierte Quellgradabnahme weit unterhalb der LCST beginnt, obwohl der Phasenübergang bei T_{cp} innerhalb weniger Kelvin abläuft.

Die folgenden Experimente wurden so gewählt, dass ein besserer Einblick in das thermoresponsive Quellverhalten von PEtOx-Netzwerken gewonnen werden kann.

Wenn das Auftreten einer T_{BP} an die Existenz einer LCST gekoppelt ist, sollte keine T_{BP} zu sehen sein, wenn die PEtOx-Netzwerke in einem Lösungsmittel gequollen werden, in dem PEtOx kein LCST zeigt. Da PEtOx unter Standardbedingungen bis zur Siedetemperatur von

Ethanol in Ethanol löslich ist²⁹⁹, wurden die zuvor präparierten PEtOx_{122k}-Netzwerke in Ethanol gequollen. Die erhaltenen Quellkurven sind in Abbildung 7.8 zusammengefasst.

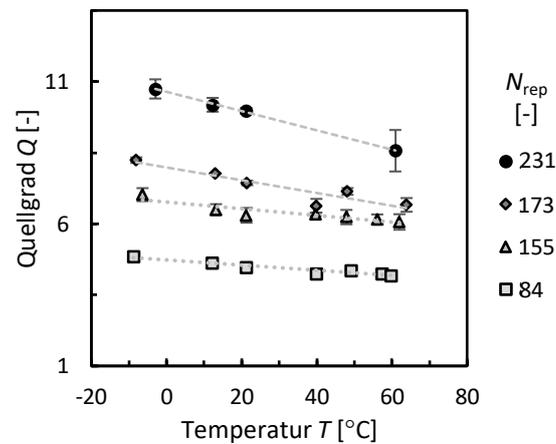


Abbildung 7.8a) Quellgrad Q von PEtOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in Ethanol. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁷⁴

In Ethanol nimmt Q linear mit einer konstanten, aber N_{rep} -abhängigen, dQ/dT ab. dQ/dT nimmt mit steigender N_{rep} von $0,01 \text{ K}^{-1}$ ($N_{\text{rep}} = 84$) bis $0,033 \text{ K}^{-1}$ ($N_{\text{rep}} = 231$) zu. Diese dQ/dT sind in der gleichen Größenordnung, wie dQ/dT der PEtOx_{122k}-Netzwerke in Wasser oberhalb T_{BP} ($0,033 \text{ K}^{-1}$). Das bedeutet, dass oberhalb T_{BP} , wie hier, die temperaturabhängige Quellung gemäß der Flory-Huggins-Löslichkeitstheorie abläuft und, dass die LCST des linearen Polymers eine Grundvoraussetzung und Ursache für das Auftreten einer T_{BP} im Hydrogel ist.

Ein weiterer Weg den Zusammenhang von T_{BP} und LCST zu beleuchten ohne das System vollständig zu ändern, ist es, die LCST durch Modifikation des Lösungsmittels zu ändern. Korrelieren die LCST des linearen Polymers und T_{BP} des entsprechenden Netzwerks, muss sich T_{BP} stets im gleichen Maße wie die LCST ändern. Es ist bekannt, dass PEtOx in binären Wasser-Ethanol-Gemischen mit bis zu 12 Gew.% Ethanol höhere LCSTs zeigen als im reinem Wasser, da die Polymerketten besser hydratisiert werden können.^{299,510,511} In Wasser/Ethanol-Gemischen mit mehr als 12 Gew.% verschwindet das LCST-Verhalten vollständig, da die LCST dann vermutlich über der Siedetemperatur des Gemischs liegt. Aus diesem Grund wurde eine Mischung mit nur 8 Gew.% Ethanol und 92 Gew.% deionisiertem Wasser hergestellt. Wie zuvor wurden die Quellkurven (Abbildung 7.9a) und die Trübungspunktkurven (Abbildung 7.9b) von PEtOx_{122k}-Netzwerken in diesem Lösungsmittel aufgenommen.

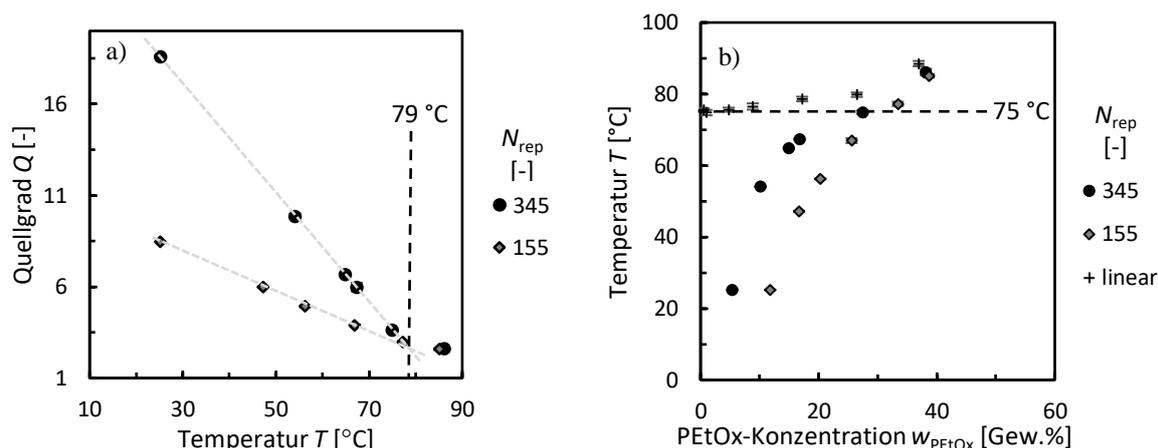


Abbildung 7.9a) Quellgrad Q von PEtOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (92/8 Gew.%). **b)** Trübungspunktkurve von linearem PEtOx_{122k} in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (92/8 Gew.%) zusammen mit den Quellkurven aus a). Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁷⁴

Wie schon bei den Quellkurven der PEtOx_{122k}-Netzwerke in Wasser beobachtet wurde, können die Quellkurven für das System mit Wasser/Ethanol-Gemisch in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Analog zu den Netzwerken in reinem Wasser, hängt auch hier der Quellgrad unterhalb T_{BP} stark von N_{rep} und der Temperatur ab. dQ/dT des Netzwerks mit der höchsten N_{rep} ist erneut unterhalb T_{BP} bei einem Wert von etwa $0,30\text{ K}^{-1}$. Oberhalb T_{BP} nimmt dQ/dT erneut deutlich ab und ist unabhängig von N_{rep} bei ca. $0,06\text{ K}^{-1}$. T_{BP} dieses Systems liegt bei ca. 79 °C und ist damit deutlich höher als die des zuvor betrachteten Systems mit reinem Wasser. Wie in Abbildung 7.9b zu sehen, ist auch die LCST deutlich angestiegen und liegt nun nach Zugabe von 8 Gew.% Ethanol bei ca. 75 °C . Damit ist sowohl T_{BP} als auch die LCST der Netzwerke um ca. 12 K angestiegen und zeigt erneut die Korrelation zwischen T_{BP} und LCST.

Der Vernetzungsgrad, bzw. N_{rep} , spielt, wie in beiden Fällen gesehen wurde, nur unterhalb T_{BP} eine Rolle und bestimmt dQ/dT . T_{BP} an sich wird nicht durch den Vernetzungsgrad beeinflusst. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, wenn man davon ausgeht, dass die LCST und T_{BP} gekoppelt sind. Die LCST von PEtOx ist molekulargewichtsabhängig^{472,473}, weshalb zu erwarten wäre, dass sich mit steigendem Vernetzungsgrad auch die LCST des Netzwerks, also T_{BP} ändert. Der Einfluss des Molekulargewichts des zur Netzwerkherstellung verwendeten Polymers wird im folgenden Abschnitt untersucht.

7.1.4 Einfluss des Molekulargewichts

Wie im vorherigen Abschnitt gesehen wurde, scheinen die T_{BP} der Netzwerke und die LCST des linearen Polymers voneinander abhängig zu sein. Aus diesem Grund besteht die Vermutung, dass T_{BP} des vernetzen Polymers stets der LCST des linearen Polymers entspricht.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden weitere Netzwerke aus PEtOx_{10k} hergestellt, gewaschen und in deionisiertem Wasser gequollen. Die Trübungspunktkurve von unvernetztem PEtOx_{10k} in deionisiertem Wasser wurde ebenfalls bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 7.10 dargestellt.

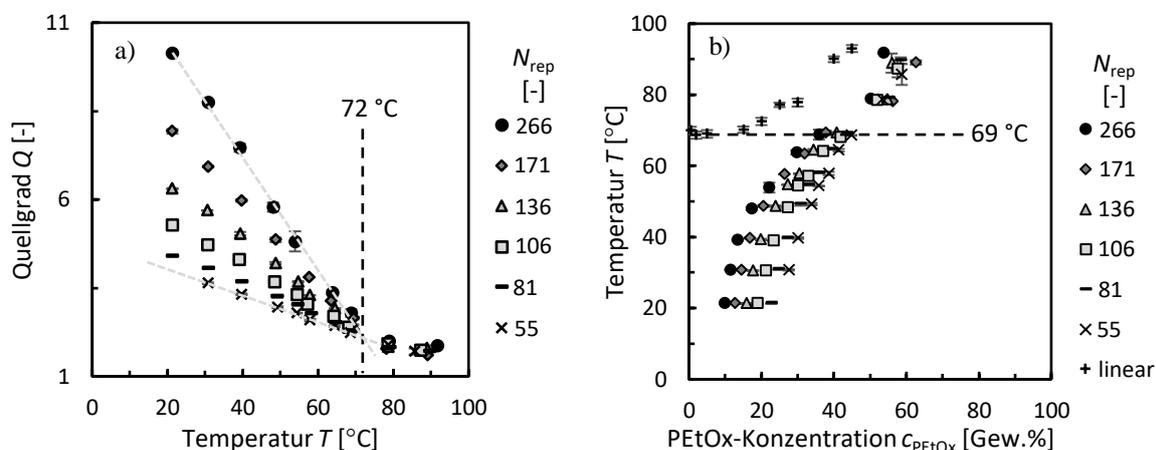


Abbildung 7.10a) Quellgrad Q von PEtOx_{10k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser. **b)** Trübungspunktkurve von linearem PEtOx_{10k} in deionisiertem Wasser zusammen mit den Quellkurven aus a). Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁷⁴

Wie schon für PEtOx_{122k}-Netzwerke in wässrigen Lösungsmitteln beobachtet wurde, können die Quellkurven der PEtOx_{10k}-Netzwerke ebenfalls in zwei Bereiche unterteilt werden. Auch hier sind die Q unterhalb T_{BP} stark von der Temperatur und N_{rep} abhängig. Je höher die Temperatur bzw. niedriger N_{rep} , desto niedriger Q . Die höchste dQ/dT von $0,15\text{ K}^{-1}$ zeigt das PEtOx_{10k}-Netzwerk mit einer N_{rep} von 266 Wiederholungseinheiten. Oberhalb T_{BP} sind dQ/dT der Netzwerke wieder fast identisch mit einem Wert von ungefähr $0,012\text{ K}^{-1}$. Analog zu den PEtOx_{122k}-Netzwerken ist der Unterschied zwischen dQ/dT oberhalb und unterhalb T_{BP} in etwa eine Größenordnung.

Bei den PEtOx_{10k}-Netzwerken liegt T_{BP} mit ca. 72 °C in etwa 8 K höher als bei den PEtOx_{122k}-Netzwerken. Die LCST von PEtOx_{10k} ist ebenfalls mit 69 °C (siehe Abbildung 7.10b) ca. 5 K höher und korreliert wieder sehr gut mit T_{BP} . Damit scheint das Molekulargewicht des linearen Polymers, welches zur Netzwerksynthese verwendet wurde, der entscheidende Faktor für die T_{BP} des Hydrogels zu sein und der Vernetzungsgrad bestimmt lediglich die Quellrate dQ/dT .

In Abbildung 7.10b sieht man zudem sehr deutlich, dass sich die Quellkurven der Hydrogele auch oberhalb T_{BP} leicht unterscheiden. Je höher N_{rep} , desto mehr nähern sich die Quellkurven der Trübungspunktkurve an. Auch in Abbildung 7.7b und Abbildung 7.9b lässt sich dies, wenn auch schwieriger, erkennen. Dieser Zusammenhang zwischen Trübungspunkt- und Quellkurve

ist vermutlich durch den zugrundeliegenden Coil-to-Globule (wörtlich Knäuel-zu-Globulus) Übergang der Polymerketten am Trübungspunkt vorgegeben. Dieser Übergang wird vermutlich nicht durch die Vernetzung geändert. Aus diesem Grund ist die T_{BP} für jedes Polymer/Lösungsmittel-System unabhängig vom Vernetzungsgrad des Hydrogels. Mit Erhöhung des Vernetzungsgrads und somit abnehmendem N_{rep} zwischen den Vernetzungspunkten kann das Hydrogel lediglich immer weniger quellen. Die Hydrogele können also unterhalb T_{BP} nicht das angestrebte thermodynamische Gleichgewicht einer linearen Polymerkette erreichen.

Dies passt zur erweiterten Flory-Huggins-Löslichkeitstheorie für Hydrogele in Gleichung 7.4 (vgl. Gleichung 7.1)^{296,472,497,512}.

$$\frac{G}{RT} = \frac{\phi_1}{w_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{w_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 + \frac{G_{el}}{RT} \quad 7.4$$

G entspricht der freien Enthalpie, R der universellen Gaskonstante und T der Temperatur. Φ_1 und Φ_2 entsprechen dem Volumenanteil des Polymers bzw. Lösungsmittels in der Lösung, während w_1 und w_2 den jeweiligen Gewichtsanteilen entsprechen. χ ist ein empirisch bestimmter temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter. Der Term $\frac{G_{el}}{RT}$ beschreibt das elastische Verhalten des Hydrogels und ist antiproportional von N_{rep} abhängig. Geht der Vernetzungsgrad des Hydrogels gegen 0 und dementsprechend N_{rep} theoretisch gegen unendlich, wird $\frac{G_{el}}{RT}$ immer kleiner. Ist der Vernetzungsgrad des Hydrogels also ausreichend gering, wird $\frac{G_{el}}{RT}$ vernachlässigbar klein und das Hydrogel verhält sich zumindest bei Temperaturen oberhalb T_{BP} wie das lineare Polymer.

7.1.5 Diskussion

Unterschied Schaltbreite Hydrogel/lineares Polymer

Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, ist der Übergangsbereich unterhalb T_{BP} , in dem der Quellgrad stark abnimmt, breiter als der Übergang am Trübungspunkt des linearen Polymers.^{100,472,513} Während der Übergangsbereich, bei den in diesem Abschnitt gezeigten PEtOx-Netzwerken, mit mindestens 50 K sehr breit ist, findet der Übergang der linearen Polymere am Trübungspunkt innerhalb von 1 bis 2 K statt (vgl. Abbildung A.15 bis Abbildung A.17). Eine mögliche Ursache hierfür wäre, dass der hydrophobe Vernetzer Triallylisocyanurat (TAIC), wie ein Comonomer die LCST der Polymerketten senkt⁴⁰⁰. Dies würde zu einem graduellen Knäulen der Polymerketten führen, wobei das Knäulen in Bereichen mit höherer Vernetzerkonzentration, also niedrigerem Trübungspunkt, beginnen würde. Da

allerdings der breite Übergang für Netzwerke mit TAIC-Konzentrationen von weniger als 0,39 Gew.% zu beobachten ist, ist dies eher unwahrscheinlich.

Eine weitere denkbare Erklärung für den breiten Übergangsbereich von Netzwerken im Vergleich zum unvernetzten Polymer ist, dass sich tatsächlich auch die linearen gelösten Polymerketten über einen großen Temperaturbereich hinweg bereits unterhalb der LCST zu knäulen beginnen. Das Netzwerk bildet diesen für das Auge sonst unsichtbaren Vorgang lediglich makroskopisch ab. Erste Indizien hierzu lieferten Wu et al.⁵⁰⁷, die den Verlauf des hydrodynamischen Radius R_h ⁵⁰⁷ von linearem PNiPAM und den des Quellgrads Q ⁵⁰⁵ von leicht vernetztem PNiPAM in Abhängigkeit der Temperatur untersuchten. Beide Verläufe sind in Abbildung 7.11 gegenübergestellt.

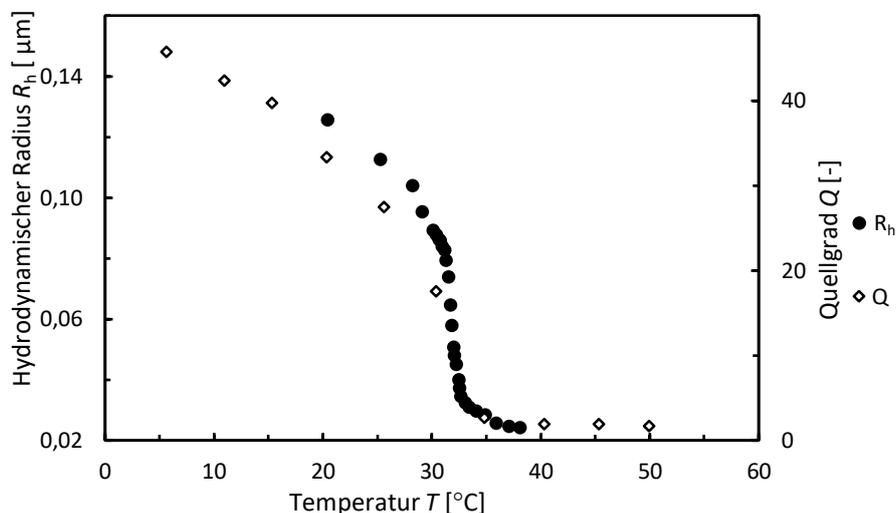


Abbildung 7.11 Vergleich des temperaturabhängigen hydrodynamischen Radius R_h ⁵⁰⁷ von linearem hochmolekularem PNiPAM und dem Quellgrad Q ⁵⁰⁵ von niedrig vernetztem PNiPAM. Das Netzwerk wurde durch Bestrahlung von PNiPAM mit einer ⁶⁰Co γ -Quelle mit einer Dosis von 20 kGy erhalten⁵⁰⁵.

Die Polymerketten dehydrieren partiell mit steigender Temperatur. Die Mischungsentropie erhöht sich, wenn Wassermoleküle aus der Hydrathülle abgegeben werden, da die enthalpischen Wasserstoffbrückenbindungen durch die erhöhte Temperatur geschwächt werden⁹⁸. Dies führt zur Agglomeration der Polymerketten, die einen Übergang zu Polymerglobuli aufgrund der entropiegesteuerten Konformationsänderung vollziehen. Wenn diese Agglomeration unverändert im gequollenen Netzwerk stattfindet, würde das zu dem beobachteten kontinuierlichen Übergang der Netzwerke unterhalb LCST führen. Abbildung 7.11 zeigt für PNiPAM, dass PNiPAM-Netzwerke bei der LCST abrupt den Großteil ihres aufgenommenen Wassers abgeben. Wie ebenfalls in der Abbildung zu sehen, ändert sich der hydrodynamische Radius R_h gleichermaßen mit dem Quellgrad, auch bereits unterhalb der LCST. Zumindest für niedrigvernetzten Netzwerken kann damit gesagt werden, dass

man aus dem Verhalten der gelösten Polymerketten, das Verhalten des Netzwerks im Wasser herleiten kann. Leider ist die Bestimmung von R_h nicht trivial und erfordert Polymerketten mit einem hohen Molekulargewicht und einem Polydispersitätsindex nahe 1⁵⁰⁷. Daher ist es evtl. umgekehrt möglich aus den Quellkurven den Verlauf von R_h abzuleiten. Es bleibt die Frage, warum sich das Verhalten von PEtOx in Lösung von dem von PNiPAM unterscheidet. Während die PNiPAM-Ketten spontan kollabieren und Agglomerate bilden, scheint die Agglomeration von PEtOx ein kontinuierlicher Prozess zu sein. Leider kann R_h von PEtOx aus den oben genannten Gründen nicht ohne weiteres bestimmt werden, um zu untersuchen, ob auch für PEtOx der Zusammenhang zwischen R_h und Q besteht.

Eine andere und einfachere Methode, um die Schärfe des Übergangs vorherzusagen, lässt wahrscheinlich eine genauere Betrachtung der Trübungspunktkurve des Polymers zu. Die Trübungspunktkurve²⁹² von linearem PNiPAM und die Quellkurve⁵⁰⁵ eines niedrig vernetzten PNiPAM-Netzwerks werden hierzu beispielhaft in Abbildung 7.12 mit einander verglichen.

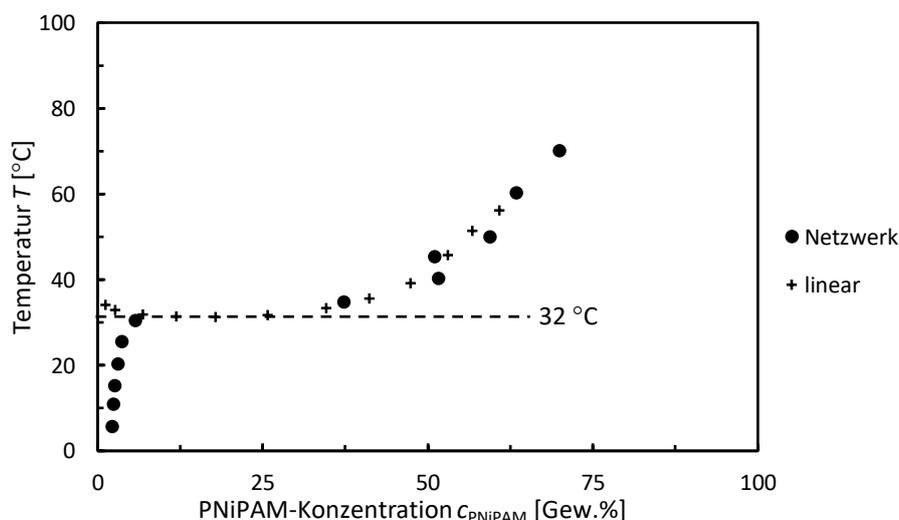


Abbildung 7.12 Trübungspunktkurve T_{cp}^{292} von linearem PNiPAM und Quellkurve⁵⁰⁵ eines niedrig vernetzten PNiPAM-Netzwerks in Wasser. Das Netzwerk wurde durch Bestrahlung von PNiPAM mit einer ^{60}Co γ -Quelle mit einer Dosis von 20 kGy erhalten⁵⁰⁵.

Abbildung 7.12 zeigt deutlich, dass ab T_{BP} , bzw. LCST bei 32 °C, die Quellkurve und die Trübungspunktkurve deckungsgleich sind. Das Polymer verhält sich als Netzwerk im Wasser genauso wie das lineare Polymer. Anhand dieser Abbildung sieht man, dass die Voraussetzung, dass ein Polymernetzwerk in einem kleinen Temperaturintervall den Übergang von hohem zu niedrigem Quellgrad vollzieht, eine nahezu konzentrationsunabhängige Trübungspunktkurve ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunkte eines Polymers wird durch die Hydrophobizität des Polymers bestimmt¹⁰². Die Trübungspunkte von PEtOx sind zum Beispiel

stark konzentrationsabhängig (vgl. Abbildung 7.7). Entsprechend der Annahme, dass die Trübungspunktkurve den Verlauf der Quellkurve vorgibt, zeigen die dargestellten PEtOx-Netzwerke einen kontinuierlichen und breiten Übergang. Die Trübungspunkte von PNiPAM wiederum sind bis zu einer PNiPAM-Konzentration von 30 Gew.% nahezu konzentrationsunabhängig, weshalb PNiPAM-Netzwerke einen scharfen Übergang zeigen. Damit ist es falsch anzunehmen, dass jedes Netzwerk, das aus einem Polymer mit LCST-Verhalten hergestellt wurde, einen scharfen Übergang zeigt, nur weil der Coil-to-Globule-Übergang am Trübungspunkt scharf ist. Um ein Hydrogel zu erhalten, das bei einer diskreten Temperatur das aufgenommene Lösungsmittel abgibt, muss das Ausgangspolymer eine Trübungspunktkurve mit einem Bereich aufweisen in dem die Trübungspunkte konzentrationsunabhängig sind.

N_{rep} -Unabhängigkeit von T_{BP}

Durch die Experimente konnte gezeigt werden, dass T_{BP} stets mit der LCST des linearen Polymers korreliert und entgegen der Erwartung nicht vom Vernetzungsgrads des Netzwerks abhängig ist. Lediglich das Molekulargewicht des zur Herstellung der Netzwerke genutzten Polymers und das genutzte Lösungsmittel spielen eine Rolle. Eine Erhöhung des Molekulargewichts aufgrund der Vernetzung bietet keine Erklärung für diese Beobachtung. Die N_{rep} -Unabhängigkeit von T_{BP} lässt sich vermutlich mit der starken Abhängigkeit der LCST von der Anzahl und Art der Endgruppen des Polymers erklären³⁹⁹. Je niedriger das Molekulargewicht des Polymers, desto größeren Einfluss üben die Endgruppen auf die LCST aus. Da aufgrund des gewählten Vernetzungsmechanismus die Gesamtanzahl der Endgruppen von PEtOx im Netzwerk erhalten bleibt, scheint es einleuchtend, dass hierdurch auch das LCST des Polymers nicht verändert wird, da die Ketten lediglich verknüpft werden. Die Art der Endgruppen spielt in diesem Fall keine Rolle. Diese Beobachtung müsste auf andere Polymere, die vernetzt werden können ohne das Polymer zu modifizieren, übertragbar sein. In der Literatur wurde dieser Zusammenhang vermutlich bisher nicht beobachtet, da POx' in der Regel über Endgruppen mittels Makromonomeransatz vernetzt werden^{100,407,416-425}. Für diese Art der Netzwerkherstellung muss für jeden Vernetzungsgrad ein anderes Molekulargewicht des linearen Polymers eingestellt werden, da bei der Vernetzung über Endgruppen das Netzkettenmolekulargewicht des Netzwerks dem Molekulargewicht des linearen Polymers entspricht. Dadurch zeigen auf diese Art und Weise hergestellte Hydrogele abhängig vom Vernetzungsgrad eine andere T_{BP} .

M_n -Abhängigkeit

Eine Zusammenfassung des Einflusses des Molekulargewichts auf T_{cp} (1 Gew.% PEtOx) und Q ($N_{rep} \sim 170$, bei 90 °C) wird in Abbildung 7.13 dargestellt.

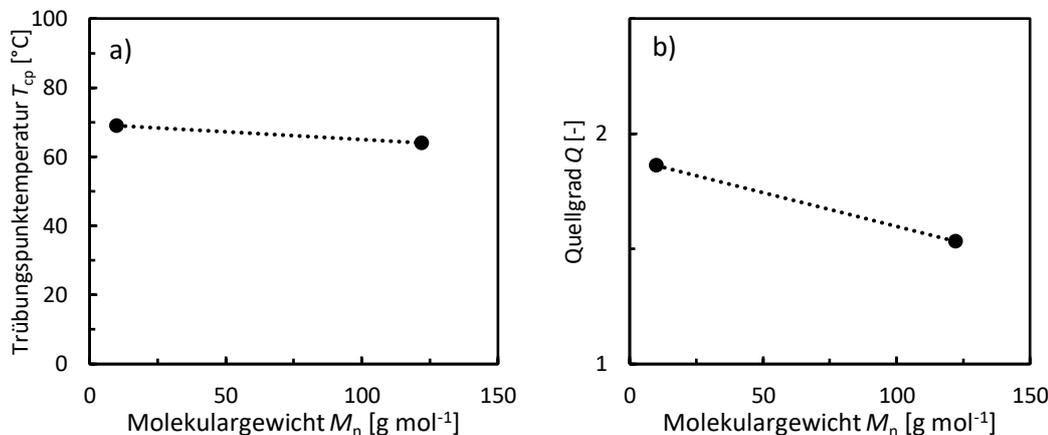


Abbildung 7.13 Vergleich der Auswirkungen des Molekulargewichts M_n auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} (1 Gew.% PEtOx) und b) den Quellgrad Q ($N_{rep} \sim 170$) oberhalb T_{BP} bei 90 °C. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung zur Verdeutlichung des Trends.

Abbildung 7.13a zeigt die Abhängigkeit der T_{cp} vom Molekulargewicht bei einer PEtOx-Konzentration von jeweils 1 Gew.%. Hier sieht man nochmals, dass mit zunehmendem M_n von PEtOx, die T_{cp} abnimmt. Das stimmt mit anderen durchgeführten Studien überein¹⁰⁰. Abbildung 7.13b zeigt den Effekt von M_n auf den Quellgrad oberhalb T_{BP} bei 90 °C ($N_{rep} \sim 170$). Die Quellgrade wurden von Netzwerken mit ähnlicher N_{rep} oberhalb T_{BP} bei 90 °C abgelesen, da unterhalb T_{BP} neben der Löslichkeit weitere Faktoren, wie die Bildung einer Hydratationshülle, eine signifikante Rolle bei der Quellung spielen. Oberhalb T_{BP} sind nur noch die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen entscheidend. Der Quellgrad Q nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab, was darauf schließen lässt, dass die Löslichkeit von PEtOx in Wasser abnimmt. Dieses Verhalten spiegelt den Trend der T_{cp} s wider.

Das LCST-Verhalten eines Polymers beschreibt den Übergang des Systems vom einphasigen, gelösten Zustand in den zweiphasigen Zustand durch Erhöhen der Temperatur. Makroskopisch wird dies durch eine Trübung des Systems am Trübungspunkt, bzw. bei der sogenannten Trübungspunkttemperatur T_{cp} , sichtbar, wobei die LCST, die niedrigste T_{cp} für ein System beschreibt.

Die Konformation einer Polymerkette in Lösung hängt von einer Reihe an Parametern ab. In der Regel sorgt das Zusammenspiel von Wechselwirkungen zwischen Polymer/Polymer, Polymer/Lösungsmittel und Lösungsmittel/Lösungsmittel für drei mögliche Szenarien.

Dominieren die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen, ist die Größe des Polymerknäuels in der Lösung größer als die einer idealen Gausskette. Ein Lösungsmittel in dem dieses Verhalten vorliegt, wird auch als thermodynamisch gut bezeichnet. Überwiegen hingegen die Polymer/Polymer-Wechselwirkungen ist die Größe des Polymerknäuels in der Lösung kleiner als die einer idealen Gausskette. In diesem Fall wird das Lösungsmittel als thermodynamisch schlecht bezeichnet. Nimmt die Qualität des Lösungsmittels weiter ab, findet entweder der von thermoresponsiven Polymeren bekannte Übergang zum Polymerglobulus mit eingehender Phasentrennung statt²⁸⁷ oder aber das Polymer übernimmt die Konformation einer idealen Gausskette. Im letzteren Fall spricht man von einem θ -Lösungsmittel.

Da die oben genannten Wechselwirkungen temperaturabhängig sind, kann sich die Qualität eines Lösungsmittels durch Änderung der Temperatur schlagartig ändern, wodurch im Fall des LCST-Verhaltens ein Polymer plötzlich unlöslich wird.⁴⁸⁹

Thermodynamisch kann dieses Verhalten mit Hilfe der freien Mischungsenthalpie g^E beschrieben werden (Gleichung 7.5),

$$g^E = h^E - Ts^E \quad 7.5$$

in der h^E für die Mischungsenthalpie, s^E für die Mischungsentropie und T für die Temperatur steht.

Im Falle eines Polymers, das ein LCST-Verhalten in wässrigen Medien zeigt, dominieren bei niedrigeren Temperaturen, also unterhalb T_{cp} , die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen, was zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerketten und dem Lösungsmittel führt.

Wenn g^E eines Systems 0 oder größer wird, wird es thermodynamisch instabil. In LCST-Systemen ist die Mischungsenthalpie h^E aufgrund der Bildung einer Hydratationshülle um die Polymerketten negativ. Die Mischungsentropie s^E ist allerdings auch negativ, da durch die Wasserstoffbrückenbindungen die Polymerketten und das Wasser in einen geordneteren Zustand gebracht werden. Während h^E die Mischung von Polymer und Lösungsmittel begünstigt, fördert s^E die Entmischung, da wie man in Gleichung 7.5 sieht, der Einfluss von s^E insgesamt positiv ist. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 7.14 für ein System unter konstantem Druck dargestellt.

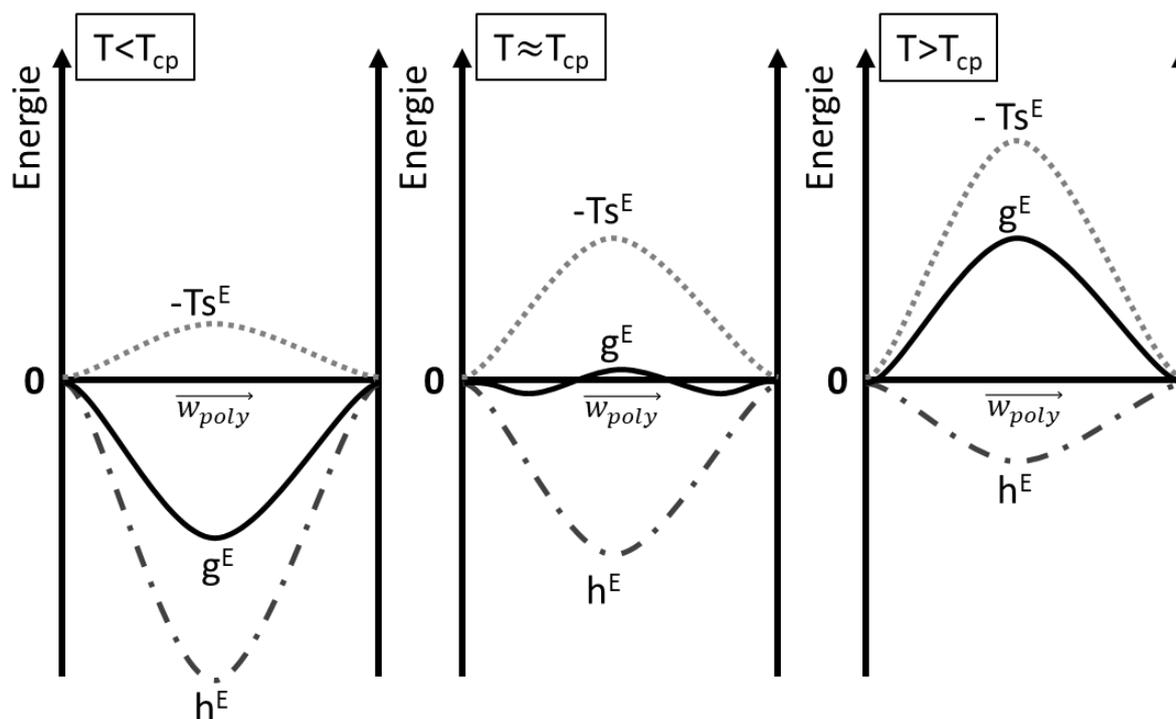


Abbildung 7.14 Freie Enthalpie g^E -Polymerkonzentration w_{poly} -Diagramm eines Polymers mit LCST-Verhalten bei konstantem Druck für verschiedene Temperaturen.

Unterhalb T_{cp} ist g^E negativ. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Beweglichkeit der gebundenen Wasserstoffatome und der Polymerketten immer weiter zu, wodurch die Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt und letztendlich auch zerstört werden können. Daraufhin werden sowohl h^E als auch s^E betragsmäßig kleiner. Jedoch wird s^E durch Multiplikation mit der Temperatur amplifiziert, was dazu führt, dass der Term der Mischungsentropie immer größer wird. In der Nähe des Trübungspunkts sind h^E und Ts^E in etwa gleich groß. Wird die Temperatur nun weiter erhöht, fällt das Polymer aus der Lösung aus. Durch Änderung der Hydrophobizität der Polymerkette kann dementsprechend h^E und s^E so manipuliert werden, dass sich die Trübungspunkttemperatur des Systems ändert.

Ein Modell wie das Molekulargewicht M_n der Polymerkette sich auf den Verlauf von g^E bei einer konstanten Polymerkonzentration auswirken könnten wird in Abbildung 7.15 gezeigt.

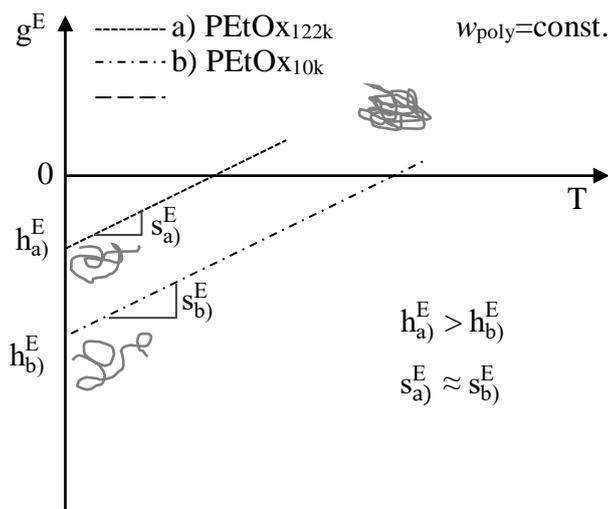


Abbildung 7.15 Vergleich des Verlaufs der freien Mischungsenthalpie g^E von LSCT-Polymeren unterschiedlicher Kettenlänge und entsprechend unterschiedlicher Hydrophobizität.

In Abbildung 7.15 wird der Einfluss des Molekulargewichts M_n der Polymerkette veranschaulicht. Wie in Abbildung 7.13b zu sehen, nimmt mit steigendem M_n der Quellgrad der Hydrogele bei gleicher Temperatur und N_{rep} ab. Bei den Endgruppen des verwendeten PEtOx handelt es sich vermutlich um hydrophile Spezies, wie z.B. OH, die die Löslichkeit der Polymerkette in Wasser erhöhen. Mit steigendem M_n nimmt der prozentuale Anteil der Endgruppen an der Polymerkette ab und damit auch ebenfalls deren Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten. Dies äußert sich durch ein Ansteigen der Mischungsenthalpie h^E (vgl. Abbildung 7.15), was sich in einer geringeren Löslichkeit, bzw. Quellgrad des Hydrogels widerspiegelt. Da der Einfluss von M_n ab einem Wert von ca. 150 kg mol^{-1} verschwindet¹⁰⁰, ändert M_n vermutlich die Mischungsentropie s^E nur insignifikant, weshalb sich die Steigung in Abbildung 7.15 nicht ändert.

Insgesamt wird hierdurch bei gleicher Polymerkonzentration durch Erhöhung von M_n , die T_{cp} zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

An dieser Stelle kann hinsichtlich PEtOx-Hydrogelen in Wasser zusammengefasst werden, dass diese, dank ihrer linearen Quellkurven das Potenzial haben Lösungsmittel temperaturgesteuert gezielt abzugeben. Allerdings ist die T_{BP} der PEtOx-Netzwerke mit mindestens 66 °C recht hoch, wodurch etwas Potenzial hinsichtlich biomedizinischer Anwendungen verloren geht. Eventuell kann durch gezielte Manipulation der Hydrophobizität der POx oder des Lösungsmittels die T_{BP} in Richtung Körpertemperatur verschoben werden. Für zukünftige Anwendungen kann sich zunutze gemacht werden, dass herausgefunden wurde, dass PEtOx-Hydrogele, die über den hier verwendeten radikalischen Mechanismus vernetzt wurden, die T_{BP}

stets in der Nähe der LCST haben und der Vernetzungsgrad lediglich die Quellrate beeinflusst. Damit ein Hydrogel einen scharfen Übergang zeigt, also das aufgenommene Lösungsmittel innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls wieder abgibt, muss die Trübungspunktkurve eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Um den Einfluss der Hydrophobizität auf das LCST-Verhalten und damit auch auf die Thermoresponsivität von Hydrogelen weiter zu untersuchen, wurde im Folgenden die Hydrophobizität der POx-Polymerkette variiert.

7.2 Einfluss der 2-Alkyl-Seitenkette auf die Thermoresponsivität^d

In Abschnitt 7.1 wurde gezeigt, dass alle Quellgrad-Temperatur-Kurven von Hydrogelen, hergestellt aus demselben hochmolekularen PEtOx, bei einer Temperatur konvergieren, ab der der Quellgrad Q unabhängig vom Vernetzungsgrad x_c ist. Die Temperatur an der die Quellkurven konvergieren wurde als Knickpunktemperatur T_{BP} (engl. Break point temperature) bezeichnet. Unterhalb dieser T_{BP} ist der Quellgrad des Hydrogels stark von der Temperatur abhängig. Oberhalb T_{BP} nimmt die Temperaturabhängigkeit des Quellgrads deutlich ab und ist unabhängig vom Vernetzungsgrad für alle Hydrogele gleich. Der Vernetzungsgrad, bzw. die Anzahl der Wiederholungseinheiten einer Netzkette N_{rep} beeinflusst hierbei nur den Quellgrad und die Quellrate unterhalb T_{BP} . Die T_{BP} korrelierte zu dem sehr gut mit der über Trübungsversuche bestimmten LCST des verwendeten linearen PEtOx, welche wiederum bei PEtOx z.B. vom Molekulargewicht oder Lösungsmittel abhängig ist. Diese T_{BP} ist damit für jedes Polymer/Lösungsmittel-System unterschiedlich, aber für jedes Netzwerk dieses Polymers in diesem Lösungsmittel gleich.

In diesem Abschnitt sollen andere Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (POx) als PEtOx betrachtet werden. Anstelle von PEtOx kann bspw. PiPropOx zur Herstellung von thermoresponsiven Hydrogelen verwendet werden, da dieses ebenfalls, wie PEtOx, unter Normalbedingungen ein LCST-Verhalten zeigt. Ein einfacher Ansatz das thermoresponsive Verhalten von POx^e gezielt zu verändern, ist es, die Hydrophobizität durch Copolymerisation mit hydrophoberen POx einzustellen. Hijazi et al.⁴⁰⁰ demonstrierte, dass die LCST von PEtOx gesenkt werden kann, wenn *iso*-Propyl-, Butyl- und/oder Heptyl-2-oxazoline als Comonomere verwendet werden. Poly(2-butyl-2-oxazolin) und Poly(2-heptyl-2-oxazolin) zeigen zwar selbst kein LCST in Wasser, erhöhen aber die Hydrophobizität der Copolymere und senken so die LCST. Das

^d Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht in *Macromolecular Chemistry and Physics: Insights in the Thermal Volume Transition of Poly(2-oxazoline) Hydrogels*, Dominik Segiet, Annika Stockmann, Jan Sadowski, Frank Katzenberg, Jörg C. Tiller* 2021, 2100157. <https://doi.org/10.1002/macp.202100157>

thermoresponsive Verhalten der aus diesen Copolymeren hergestellten Hydrogelen wurde aber bisher noch nicht untersucht. Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit Annika Stockmann⁴⁶⁸ im Rahmen ihrer Masterarbeit entstanden.

7.2.1 Poly(2-iso-propyl-2-oxazolin)

Zunächst wird das Quellverhalten von PiPropOx-Hydrogelen unter Temperaturveränderung untersucht. Bei den verwendeten Proben handelt es sich um dieselben PiPropOx-Proben wie sie in Abschnitt 6.2 diskutiert wurden ($M_n \sim 17 \text{ kg mol}^{-1}$). Zur Berechnung der Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzkette N_{rep} wurde der Quotient des Netzkettenmolekulargewichts M_c (wie in Abschnitt 6.2.2 bestimmt) und des Molekulargewichts einer Wiederholungseinheit M_{rep} gebildet, um die verschiedene POx untereinander vergleichen zu können. Die Quellkurven für verschiedene Vernetzungsgrade und die korrespondierenden Trübungspunktkurven der linearen Polymere sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Die Experimente wurden wie in Abschnitt 7.1 beschrieben durchgeführt.

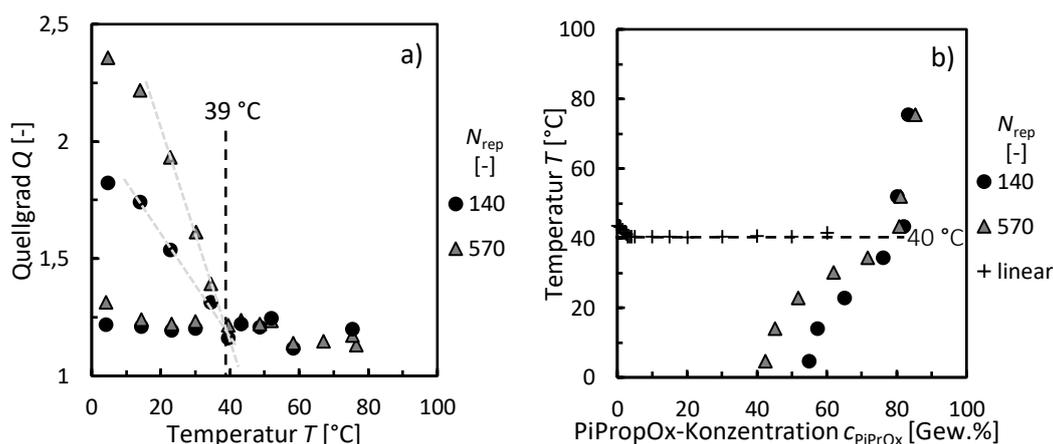


Abbildung 7.16 a) Quellkurven von PiPropOx-Hydrogelen b) Quellkurven und Trübungspunktkurven im direkten Vergleich. Trübungskurve von PiPropOx mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 18 kg mol^{-1} wurde von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁸

Ähnlich wie bei PEtOx-Netzwerken laufen die Quellkurven in einer T_{BP} zusammen, die hier bei ungefähr 39 °C liegt. Je mehr Wiederholungseinheiten N_{rep} zwischen den Netzpunkten liegen, desto höher ist auch hier der Quellgrad unterhalb T_{BP} . Allerdings ist der Quellgrad oberhalb T_{BP} bei den PiPropOx-Hydrogelen geringer als bei den PEtOx-Hydrogelen ($S_{\text{PEtOx}/10k} = 2$, $S_{\text{PiPropOx}} = 1.2$). Da die *iso*-Propyl-Seitenkette von PiPropOx hydrophober ist als die Ethyl-Seitenkette von PEtOx, besitzt PiPropOx vermutlich eine geringe Löslichkeit in Wasser als PEtOx, was sich im niedrigeren Quellgrad oberhalb T_{BP} widerspiegelt.

Anders als bei PEtOx-Netzwerken steigt der Quellgrad dieser Netzwerke nach Abkühlung von 80 °C auf Raumtemperatur nicht wieder auf die ursprünglichen Werte an. Da es bekannt ist,

dass PiPropOx in wässrigen Lösungen oberhalb T_{cp} kristallisieren kann^{383,384}, besteht der Verdacht, dass auch die PiPropOx-Hydrogele oberhalb T_{BP} kristallisieren. Um dies zu überprüfen, wurden die Hydrogele, nach Quellung bei 80 °C und anschließender Trocknung mittels DSC vermessen. Dabei wurden endotherme Peaks bei ca. 190 °C gefunden, die dem Schmelzen der PiPropOx-Kristalle zugeordnet werden können. Diese im gequollenen Netzwerk gebildeten Kristalle wirken wie zusätzliche physikalische Netzpunkte und verhindern, dass das Hydrogel bei niedrigen Temperaturen wieder gemäß der ursprünglichen Topologie des chemischen Netzwerks aufquillt.

Die Quellgrade der PiPropOx-Hydrogele sind zudem insgesamt niedriger als für den Vernetzungsgrad zu erwarten war. Vermutlich lagen bereits nach der Vernetzung der Netzwerke erste Kristalle vor. Die Vernetzung fand oberhalb der Kristallisationstemperatur von PiPropOx (vgl. Abbildung 6.32) bei 160 °C statt. Um ein vollständiges Bild über das Quellverhalten zu erhalten, wurde daher versucht die PiPropOx-Hydrogele amorph einzuschrecken, um die Ausbildung des physikalischen Netzwerks zumindest vor der Quellung zu unterbinden.

Zum Vergleich der Quellkurven mit der Trübungspunktkurve von PiPropOx wurde aus den Quellgraden Q (Abbildung 7.16a) die PiPropOx-Konzentration $c_{PiPropOx}$ im Hydrogel bestimmt ($c_{PiPropOx} = \frac{100\%}{Q}$). Die Trübungspunktkurve von PiPropOx wurde von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Das von Hijazi et al.⁴⁰⁰ zur Bestimmung von T_{cp} verwendete PiPropOx hat mit 18 kg mol^{-1} ein vergleichbares M_n , wie das zur Hydrogelherstellung verwendete PiPropOx dieser Arbeit (17 kg mol^{-1}). Vergleicht man nun die Quelldaten mit der Trübungspunktkurve (siehe Abbildung 7.16b), stellt man fest, dass die für PEtOx gefundene Korrelation zwischen LCST und T_{BP} ebenfalls für PiPropOx gilt. Aufgrund der niedrigen Quellgrade der Proben, ist der Zusammenhang allerdings nicht sehr deutlich erkennbar. Damit die Quellkurven die Trübungspunktkurven besser abbilden, müssen höhere Quellgrade mit den PiPropOx-Hydrogelen erzielt werden.

Ein Unterschied zwischen dem Quellverhalten von PiPropOx und PEtOx besteht im Kurvenverlauf der Quellkurven. Während die Quellkurven von PEtOx einen linearen Verlauf aufweisen, ähneln die Quellkurven von PiPropOx-Netzwerken einer S-Kurve. Die Quellrate ist bei PiPropOx unterhalb T_{BP} nicht konstant, sondern ändert sich stetig in Abhängigkeit der Temperatur. So ist sie unter T_{BP} bei niedrigeren Temperaturen geringer als bei höheren Temperaturen.

Ein offensichtlicher Unterschied zwischen dem thermoresponsiven Verhalten von PEtOx- und PiPropOx-Hydrogelen ist in der Trübungspunktkurve zu finden. Während die T_{cp} s von PEtOx stark von der Polymerkonzentration im Lösungsmittel abhängen, sind die T_{cp} s von PiPropOx, ähnlich wie von PNiPAM, ab einer Konzentration von ca. 5 Gew.% praktisch konzentrationsunabhängig. Da für geringe Vernetzungsgrade die Quellkurven die Trübungspunktkurve approximieren, kann man hieraus schließen, dass bei POx-Hydrogelen eine flache, konzentrationsunabhängige Trübungspunktkurve des Ausgangspolymers die Grundvoraussetzung für ein Hydrogel ist, dass innerhalb eines engen Temperaturintervalls schaltet. *Synthese der Copolymernetzwerke*

Um den Zusammenhang zwischen Quellkurve und Trübungspunktkurve weiter zu validieren, werden weitere POx-Netzwerke hergestellt. Da aber schon Poly(2-butyl-2-oxazolin) nicht mehr wasserlöslich ist und somit auch kein LCST-Verhalten aufweist, wird im Folgenden auf Copolymere zurückgegriffen. Hijazi et al.⁴⁰⁰ zeigte, dass Copolymere mit EtOx und Butyl-2-oxazolin- (ButOx) bzw. Heptyl-2-oxazolin- (HepOx) Wiederholungseinheiten in der Hauptkette ebenfalls ein LCST-Verhalten zeigen. Die LCST der so hergestellten Copolymere kann dabei über den ButOx- bzw. HepOx-Anteil gesteuert werden und sinkt je höher der jeweilige Anteil von ButOx bzw. HepOx an der Hauptkette ist. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass auch die Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunktkurve verändert wird. Während P(EtOx-stat-HepOx)-Copolymere eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit von T_{cp} wie PEtOx zeigen, ähneln die Trübungspunktkurven von P(EtOx-stat-ButOx)-Copolymeren denen von PiPropOx.

Um das Quellverhalten von Hydrogelen auf Basis dieser Polymere zu vermessen, wurden statistische Copolymere mit gleicher Zusammensetzung wie der Copolymere von Hijazi et al. synthetisiert. Die Monomersynthese von ButOx und HepOx erfolgte wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, wobei für HepOx Octannitril (Reinheit: 97%, bezogen von Sigma Aldrich) als Edukt verwendet wurde und die Reaktionszeit sich auf 24 h belief. Das Monomer 2-Ethyl-2-oxazolin (EtOx) wurde nicht wie die anderen 2-R-oxazoline synthetisiert, sondern von der Firma Acros mit einer Reinheit von 99 % erworben. Vor der Copolymerisation wurden alle Monomere mindestens zweimal, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, unter reduziertem Druck destilliert. Die Destillationsparameter für ButOx sind in der Tabelle 6.2 zu finden während die für EtOx und HepOx der Tabelle 7.2 zu entnehmen sind.

Tabelle 7.2 Destillationsparameter von EtOx und HepOx zur Polymerisation.

Monomer	Ölbadtemperatur (°C)	Druck (mbar)
EtOx	60	45
HepOx	130	0

Für die anschließende Polymerisation wurden analog zur Synthesevorschrift in Abschnitt 6.2 5 ml der entsprechenden Monomermischung und Initiatormenge für 7 Tage bei 120 °C reagiert. Nach Bedarf wurden Kleinstmengen trockendestilliertes Chloroform dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, um die Viskosität zu verringern. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ansatz mit Hilfe eines Rotationsverdampfers und einer Vakuumpumpe getrocknet.

Die Analyse der hergestellten Copolymere erfolgte ebenfalls wie in Abschnitt 6.2 beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind der Tabelle 7.3 zu entnehmen. Die Zusammensetzung des Polymers wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Mittels GPC wurde das Molekulargewicht M_n und die Polydispersität D bestimmt. Die zugrundeliegenden Messungen sind Abbildung A.18 bis Abbildung A.23 im Anhang zu entnehmen.

Tabelle 7.3 Zusammensetzung der P(EtOx-s-ButOx)- und P(EtOx-s-HepOx)-Copolymere

Polymer	$M_{n, GPC}$ (kg mol ⁻¹)	D_{GPC} (-)	ButOx _{NMR} (mol%)
P(EtOx-s-ButOx)	23,6	2,8	15
	26,6	2,7	25
	25,2	3,0	43
			HepOx _{NMR} (mol%)
P(EtOx-s-HepOx)	27,0	2,7	13
	20,3	3,2	19
	23,7	2,5	36

Die hergestellten Copolymere wurden anschließend, wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, vernetzt und wie die PiPropOx-Netzwerke gequollen und analysiert. Die Elastizitätsmodul-

Temperatur-Kurven, über die N_{repS} der Netzwerke bestimmt wurden, sind der Abbildung A.24 und Abbildung A.25 im Anhang zu entnehmen. Anders als PiPropOx und reines PButOx und PHepOx sind die Copolymere nach der Vernetzung nicht kristallin und kristallisierten auch während der Versuche nicht aus.

Abbildung 7.17 zeigt zunächst die Ergebnisse für die P(EtOx-stat-ButOx)-Netzwerke. Die folgenden Experimente wurden wie in Abschnitt 7.1 erläutert durchgeführt. Auch hier konnten keine Unterschiede im Quellgrad zwischen dem Heiz –und dem Kühlzyklus festgestellt werden. Die Trübungspunktkurven der Copolymere wurden von Hijazi et al.⁴⁰⁰ für Abbildung 7.17b übernommen, da diese in etwa gleiche Zusammensetzung aufwiesen.

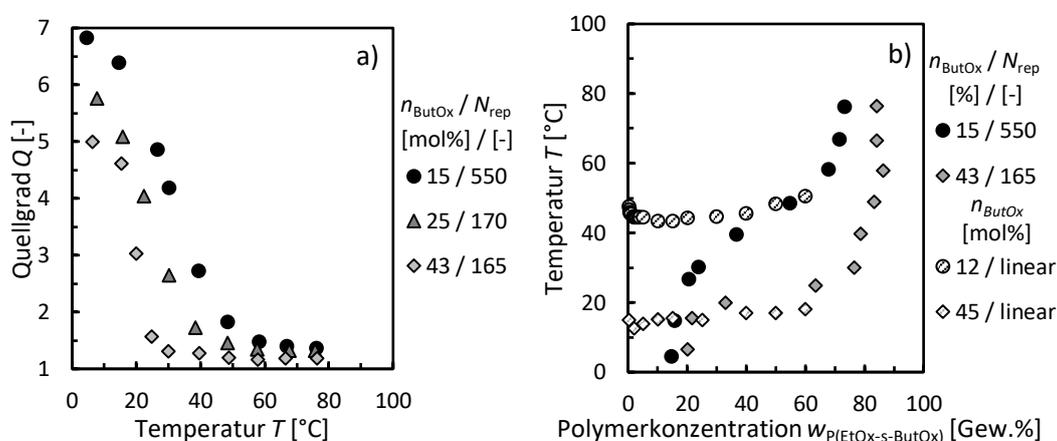


Abbildung 7.17 a) Quellkurven von P(EtOx-stat-ButOx)-Hydrogelen b) Quellkurven und Trübungspunktkurven im direkten Vergleich. Trübungskurven von P(EtOx-stat-ButOx) mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 12 kg mol^{-1} und 45 kg mol^{-1} wurden von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁸

Es ist in Abbildung 7.17a zu erkennen, dass je höher der Anteil des hydrophoben Comonomers ButOx ist, desto geringer ist die T_{BP} der Netzwerke. Für P(EtOx-stat-ButOx) mit einem ButOx-Anteil von 15 mol% liegt T_{BP} bei etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$, während T_{BP} bei einem ButOx-Anteil von 43 mol% auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ herabsinkt. Für biomedizinische Anwendungen wäre die Probe mit 25 mol% ButOx am interessantesten, da hier T_{BP} bei ca. $38 \text{ }^\circ\text{C}$, also Nahe der Körpertemperatur, liegt. Ein solches gequollenes Hydrogel würde also im Körper fast das gesamte aufgenommene Medium, in diesem Fall Wasser, und evtl. im Medium gelöste Wirkstoffe im Körper abgeben.

Auch der Quellgrad sinkt mit steigendem ButOx-Anteil, sofern es der Vergleich hinsichtlich der Vernetzungsgrade zulässt. Die Quellgrade der Copolymer-Netzwerke sind niedriger als die von PEOx-Netzwerken mit vergleichbaren N_{rep} von ca. 170 ($10 \text{ }^\circ\text{C}$ und 0 mol% ButOx: 10, $10 \text{ }^\circ\text{C}$ und 43 mol% ButOx: 4.7) (vgl. Abschnitt 7.1). Dies liegt, wie schon bei den PiPropOx-

Netzwerken festgestellt wurde, an der höheren Hydrophibizität der Copolymere und damit geringeren Löslichkeit in Wasser.

Mit steigendem ButOx-Anteil der Copolymernetzwerke nimmt die Quellrate bei T_{BP} deutlich zu. Während der Quellgrad von PEtOx mit einem vergleichbaren N_{rep} von ca. 170 eine Quellrate dQ/dT von $0,1 \text{ K}^{-1}$ aufweist, beträgt diese für P(EtOx-stat-ButOx) mit 43 mol% ButOx $0,3 \text{ K}^{-1}$. Diese dQ/dT ist trotz des höheren Vernetzungsgrads fast gleich der dQ/dT des kritisch vernetzten PEtOx-Netzwerks (vgl. Abbildung 7.7). Beide Netzwerke geben zwar pro Kelvin in etwa die gleiche Menge Wasser ab, allerdings ist die Gesamtmenge Wasser die von P(EtOx-stat-ButOx) abgegeben werden kann, aufgrund des geringeren Quellgrads, geringer als die des PEtOx-Netzwerks. Vergleicht man die Trübungspunktkurven und die Quellkurven von P(EtOx-stat-ButOx) (Abbildung 7.17b), fällt auf, dass die größere Änderungsrate des Quellgrads mit der geringeren Konzentrationsabhängigkeit von T_{cp} des linearen Copolymers zu begründen ist, wie es schon bei PiPropOx aufgefallen ist (vgl. Abbildung 7.16b).

Im Folgenden werden nun die P(EtOx-stat-HepOx)-Netzwerke betrachtet. Abbildung 7.18a zeigt die temperaturabhängigen Quellkurven, während Abbildung 7.18b die Trübungspunktkurve (übernommen von Hijazi et al.⁴⁰⁰) mit den Quelldaten vergleicht.

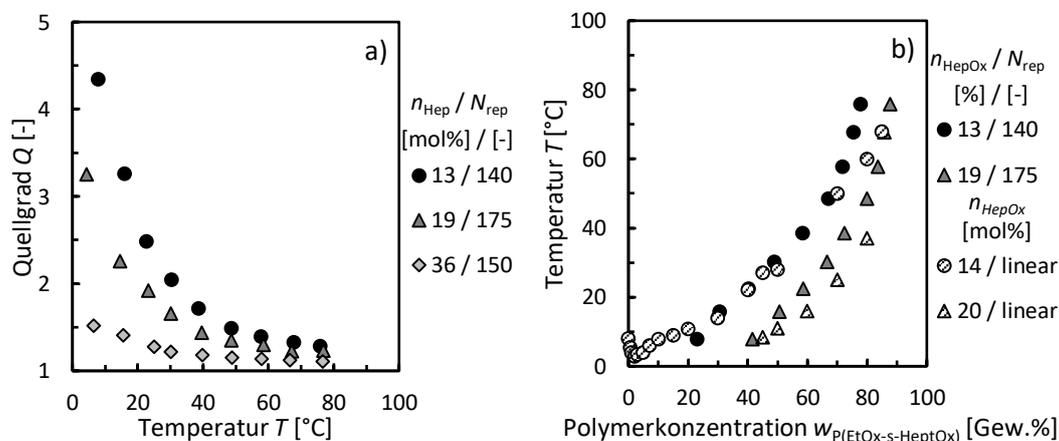


Abbildung 7.18a) Quellkurven von P(EtOx-stat-HepOx)-Hydrogelen b) Quellkurven und Trübungspunktkurven im direkten Vergleich. Trübungskurven von P(EtOx-stat-HepOx) mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 14 kg mol^{-1} und 20 kg mol^{-1} wurden von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁸

P(EtOx-stat-HepOx)-Netzwerke zeigen noch niedrigere Quellgrade als P(EtOx-stat-ButOx)-Netzwerke, was wiederum mit der noch höheren Hydrophibizität von HepOx zu erklären ist. Anders als bei den anderen POx-Netzwerken ist der Übergang von hohem zu niedrigem Quellgrad weniger stark ausgeprägt. Es lässt sich auch keine eindeutige T_{BP} bestimmen, da sich dQ/dT über das gesamte Temperaturprofil stetig ändert. Bei einer HepOx-Konzentration von

36 mol% ist kein Übergang mehr auszumachen, ähnlich dem PEtOx-Netzwerk mit einer N_{rep} von 15. Vergleicht man nun die Quellkurven und Trübungspunktkurven in Abbildung 7.18b, wird deutlich warum kein T_{BP} zuerkennen ist. Die Hydrogele befinden sich selbst bei der niedrigsten Temperatur oberhalb der LCST der linearen P(EtOx-stat-HepOx)-Ketten. Die LCST ist damit bei diesen Hydrogelen bereits überschritten und die Kurven bilden lediglich die Trübungspunktkurve oberhalb der LCST ab.

Anhand dieser Daten lässt das erste Mal sehr gut der Zusammenhang zwischen Trübungspunktkurve und Quellkurve für POx-Hydrogele erkennen, da diese fast deckungsgleich sind. Dies ist ein weiterer Hinweis für die in Abschnitt 7.1.5 und 7.2.1 getätigte Hypothese, dass die Trübungspunktkurve des linearen Polymers die Quellkurve des Hydrogels oberhalb der LCST vorgibt. Damit ist bewiesen, dass zur Realisierung eines thermoresponsiven Hydrogels, welches innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs schaltet und das aufgenommene Lösungsmittel abgibt, sich auf Polymere konzentriert werden sollte, die eine nur geringe Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunktkurve zeigen.

7.2.3 Diskussion

Eine Zusammenfassung der Einflüsse der Hydrophobizität auf die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und den Quellgrad Q (bei 76 °C) in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge bzw. dem Anteil an hydrophoben Comonomere wird in Abbildung 7.19 und Abbildung 7.20 dargestellt. Abbildung 7.19 vergleicht T_{cp} und Q (bei 76 °C) von PEtOx_{10k} (vgl. Abbildung 7.10) mit denen von PiPropOx bei gleicher N_{rep} von ca. 140. T_{cp} wurde jeweils bei 1 Gew.% Polymer abgelesen.

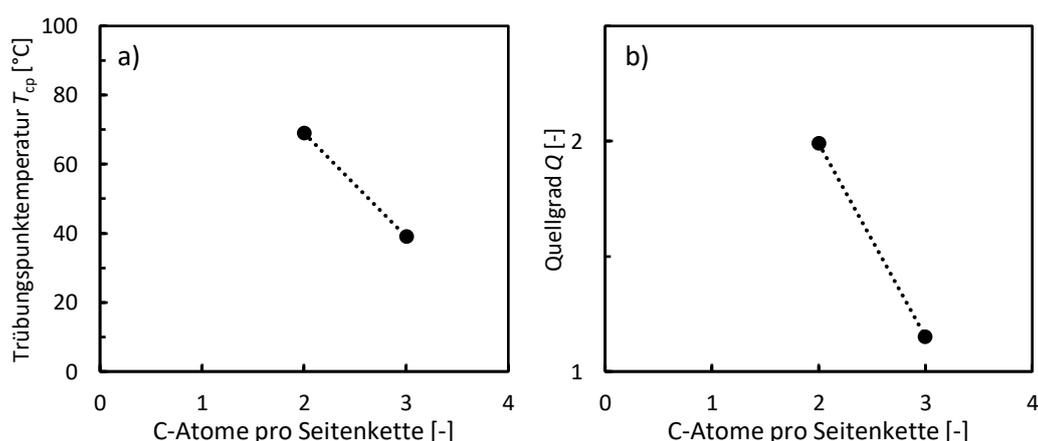


Abbildung 7.19 Vergleich der Auswirkungen der Seitenkettenlänge auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und b) den Quellgrad Q oberhalb T_{BP} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

Sowohl T_{cp} als auch der Quellgrad Q sinken mit steigender Seitenkettenlänge, was darauf hindeutet, dass durch die zunehmende Hydrophobizität der Polymerketten die Löslichkeit des

Polymers in Wasser abnimmt, wie es schon bei der Betrachtung der M_n -Abhängigkeit von T_{cp} und Q beobachtet werden konnte (Abbildung 7.13). In Abbildung 7.20 sind die T_{cp} s und Q s (bei 90 °C, $N_{rep} \sim 170$) von reinem PEOx_{122k} und Poly(EtOx-stat-ButOx) dargestellt.

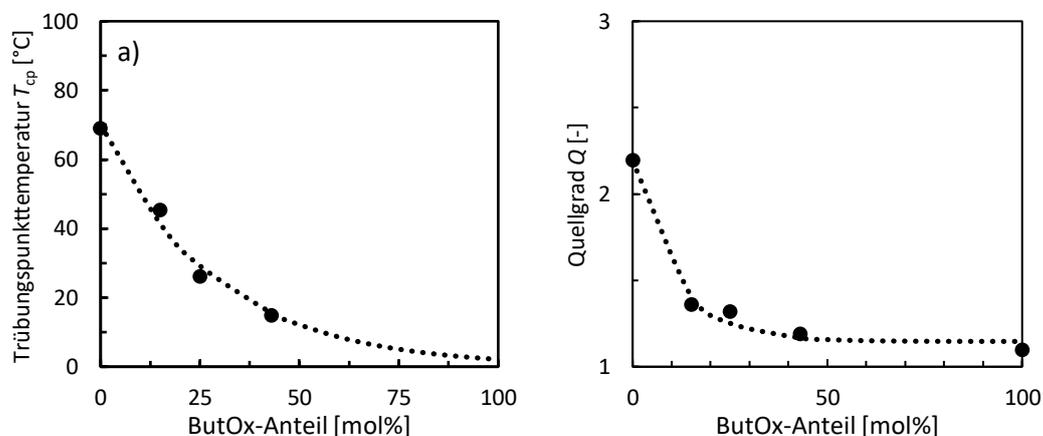


Abbildung 7.20 Vergleich der Auswirkungen des Anteils des hydrophoben Comonomers ButOx auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und b) den Quellgrad Q oberhalb T_{BP} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

In Abbildung 7.20a ist zu sehen, dass die T_{cp} mit steigendem Anteil des hydrophoben Comonomers abnimmt. Der Zusammenhang scheint allerdings nicht linear zu sein, sondern die Kurve flacht mit zunehmendem ButOx-Anteil immer weiter ab. Extrapoliert auf 100% ButOx ergibt sich eine theoretische T_{cp} von ca. 0 °C. Da PButOx als unlöslich in Wasser gilt, scheint diese Einschätzung nicht allzu abwegig zu sein. Auch die Quellgrade in Abbildung 7.20a zeigen eine stark nicht lineare Abhängigkeit vom ButOx-Anteil. Reines PButOx besitzt einen Quellgrad von ca. 1 (siehe Abbildung A.26 im Anhang), was in guter Übereinstimmung mit den interpolierten Werten ist. Die Hydrophobizität der Hauptkette beeinflusst auch hier die Löslichkeit und damit T_{cp} und Q gleichermaßen.

Das Modell aus Abschnitt 7.1.5 soll im Folgenden um den Einfluss Hydrophobizität der Polymerkette erweitert werden. Wie die Hydrophobizität der Hauptkette sich auf den Verlauf von g^E bei einer konstanten Polymerkonzentration auswirken könnten, ist anhand der Ergebnisse der Copolymere in Abbildung 7.21 gezeigt.

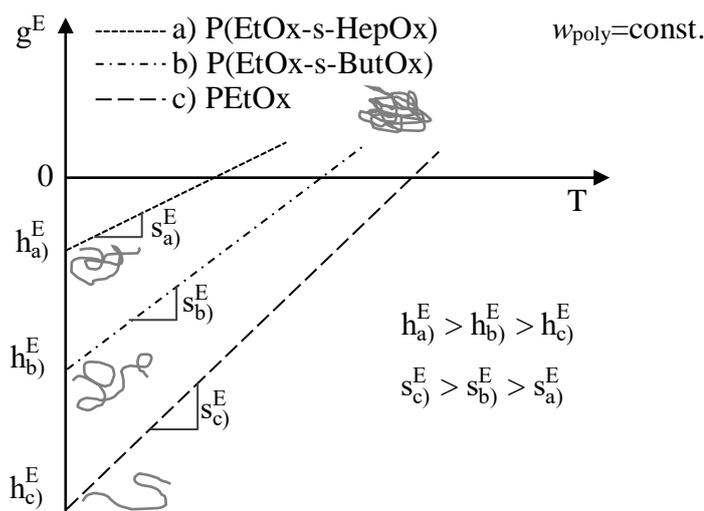


Abbildung 7.21 Vergleich des Verlaufs der freien Mischungsenthalpie g^E von LSCT-Polymeren unterschiedlicher Hydrophobizität.

Mit steigendem Anteil der HepOx- und ButOx-Wiederholungseinheiten an der Hauptkette der Copolymere, wird die Ausbildung einer Hydratationshülle um die Polymerkette erschwert. Die Bindungsstellen für die Wasserstoffatome des Wassers, die Sauerstoffatome der Seitenkette, sind durch sterische Hinderung aufgrund der längeren Alkyl-Seitenkette schlechter erreichbar. Weiterhin sinkt aufgrund der höheren Hydrophobizität der Seitenketten die Löslichkeit des Polymers, wie in Abbildung 7.20b anhand des Quellgrads gesehen werden kann. Dies bedeutet, dass die Mischungsenthalpie h^E im Vergleich zu PEtOx ansteigt (vgl. Abbildung 7.21). Gleichzeitig liegen die Ketten in einer weniger gestreckten Konformation vor, da in einem schlechten Lösungsmittel die Polymer/Polymer-Wechselwirkungen bevorzugt werden. Die Mischungsentropie s^E ist damit im Vergleich zu PEtOx betragsmäßig kleiner, da der Zustand der Kette sich weniger vom thermodynamisch günstigen Zustand unterscheidet (vgl. Steigung Abbildung 7.21). Beide Effekte zusammen ergeben die beobachteten geringeren Quellgrade und Trübungspunkttemperaturen bei gleicher Temperatur und Polymerkonzentration. Diese Erkenntnis deckt sich ebenfalls mit den Ergebnissen zu PiPropOx. Warum P(EtOx-stat-ButOx) und PiPropOx eine geringe Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunkttemperaturen aufweisen als PEtOx und P(EtOx-stat-HepOx) kann an dieser Stelle allerdings nicht geklärt werden. Eventuell besteht ein Zusammenhang zwischen der Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunkte und der Seitenkettenlänge, da gerade Polymere mit einer Seitenkettenlänge von (durchschnittlich) 3 C-Atomen dieses Verhalten zeigen (PiPropOx, PNiPAM, P(EtOx-s-ButOx)).

Um den Einfluss der Hydrophobizität auf das LCST-Verhalten und damit auch auf die Thermoresponsivität von Hydrogelen weiter zu untersuchen, wird im Folgenden die Hydrophobizität des Lösungsmittels mit verschiedenen Salzen modifiziert.

7.3 Einfluss von Salzen auf die Thermoresponsivität

Nachdem in den Abschnitten 7.1 und 7.2 gezeigt werden konnte, dass zwischen der Trübungspunktkurve und der Quellkurve von niedrig vernetzte Hydrogele ein Zusammenhang besteht, soll in diesem Abschnitt der Einfluss des Lösungsmittels auf die Thermoresponsivität betrachtet werden. In Abschnitt 7.1 wurde bereits festgestellt, dass durch Änderung der Hydrophobizität von Wasser durch Zugabe von Ethanol, T_{BP} und LCST gleichermaßen zu höheren Temperaturen verschoben werden. Um den Einfluss der Hydrophobizität des Lösungsmittels weiter zu untersuchen, wird in diesem Abschnitt der Einfluss von Salzen auf das Quellverhalten von PEOx-Hydrogelen untersucht. Dieser Abschnitt enthält Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit Jan Sadowski⁵¹⁴ im Rahmen seiner Bachelorarbeit entstanden.

Wie in Abschnitt 2.2.2 erklärt wurde, konnte der Einfluss von Salzen der Hofmeister-Reihe auf die Löslichkeitseigenschaften von Polymeren bereits für mehrere Polymere gezeigt werden. Der Einfluss von drei Salzen auf die Löslichkeitseigenschaften von PEOx werden in diesem Abschnitt hinsichtlich ihre Klassifikation in der Hofmeister-Reihe ausgewählt.⁵¹⁵

Natriumchlorid (Na^+Cl^-) (NaCl) wurde ausgewählt, da es gemäß Hoogenboom et al.³⁰⁸ ein schwach kosmotropes Salz ist. Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}$) (AS) ist wegen seiner divalenten Ionen ein stark kosmotropes Salz⁵¹⁶. Kosmotrope Ionen sind gut hydrierte Ionen und werden zum Aussalzen verwendet. Sie destabilisieren die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und den polaren Gruppen des Polymers. Hierdurch steigen die „Kosten“ der Hydratation der Ketten und hydrophobe Wechselwirkungen werden verstärkt. Aus diesem Grund sinken unter anderen die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und die Löslichkeit des Polymers.^{310,316,517}

Guanidiniumchlorid ($(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}^+\text{Cl}^-$) (GHCL) wurde als chaotropes Salz ausgewählt. Chaotrope Ionen sind schlecht hydrierte Ionen, die den Trübungspunkt T_{cp} und die Löslichkeit eines Polymers erhöhen^{310,316,517} Zwar salzen auch diese Ionen zum Teil aus, aber insgesamt bewirken sie ein Einsalzen, da die Ionen direkt mit den Amid-Gruppen eines Polymers wechselwirken.^{308,313,518-524}

Die folgenden Experimente wurden wie in Abschnitt 7.1 erläutert durchgeführt. Auch hier konnten keine Unterschiede zwischen den Quellgraden im Heiz –und dem Kühlzyklus

festgestellt werden. Selbst bei hohen Salzkonzentrationen wurde keine Hysterese zwischen Heiz –und dem Kühlzyklus gemessen, was bedeutet, dass kein Ungleichgewicht zwischen dem Inneren des Hydrogels und der äußeren Lösungsmittelphase aufgebaut wird. Die Trübungspunktbestimmung wurde abgebrochen, wenn nach Erhöhung der Polymerkonzentration, bei konstanter Salzkonzentration, entweder Polymer oder Salz ausgefallen ist oder die Viskosität des Gemischs zu hoch für eine Messung wurde.

7.3.1 Einfluss von Guanidinhydrochlorid

Zur Netzwerkherstellung wurde, wie in Abschnitt 7.1, PEOx mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht M_n von 122 kg mol^{-1} verwendet. Zur Berechnung der Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzkette N_{rep} wurde der Quotient des Netzkettenmolekulargewichts M_c (wie in Abschnitt 5.1.3 bestimmt) und des Molekulargewichts einer Wiederholungseinheit M_{rep} gebildet (siehe Abbildung A.27 im Anhang).

Zuerst wurde der Einfluss von GHCl auf die Quelleigenschaften von PEOx-Hydrogelen untersucht. Hierzu wurden wässrige Stammlösungen mit Salzkonzentrationen von 0,05, 0,21 und 1,16 M NaCl hergestellt und PEOx-Netzwerke mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden in ihnen, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, gequollen. Zur Bestimmung der Trübungspunkttemperaturen wurden Lösungen mit verschiedenen PEOx-Konzentrationen mit Hilfe der zuvor hergestellten Stammlösungen angesetzt und, wie in Abschnitt 7.1, beschrieben vermessen. Die so erhaltenen Transmission-Temperatur-Kurven für alle drei Salze bei verschiedenen Konzentrationen sind dem Anhang der Abbildung A.28, Abbildung A.29 und Abbildung A.30 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der GHCl-Systeme sind in Abbildung 7.22 dargestellt. Dabei zeigen die jeweils linken Graphen (a,c,e) die Quellkurven und die jeweils rechten Graphen (b,d,f) das Phasendiagramm des linearen Polymers zusammen mit den Quellkurven des Hydrogels.

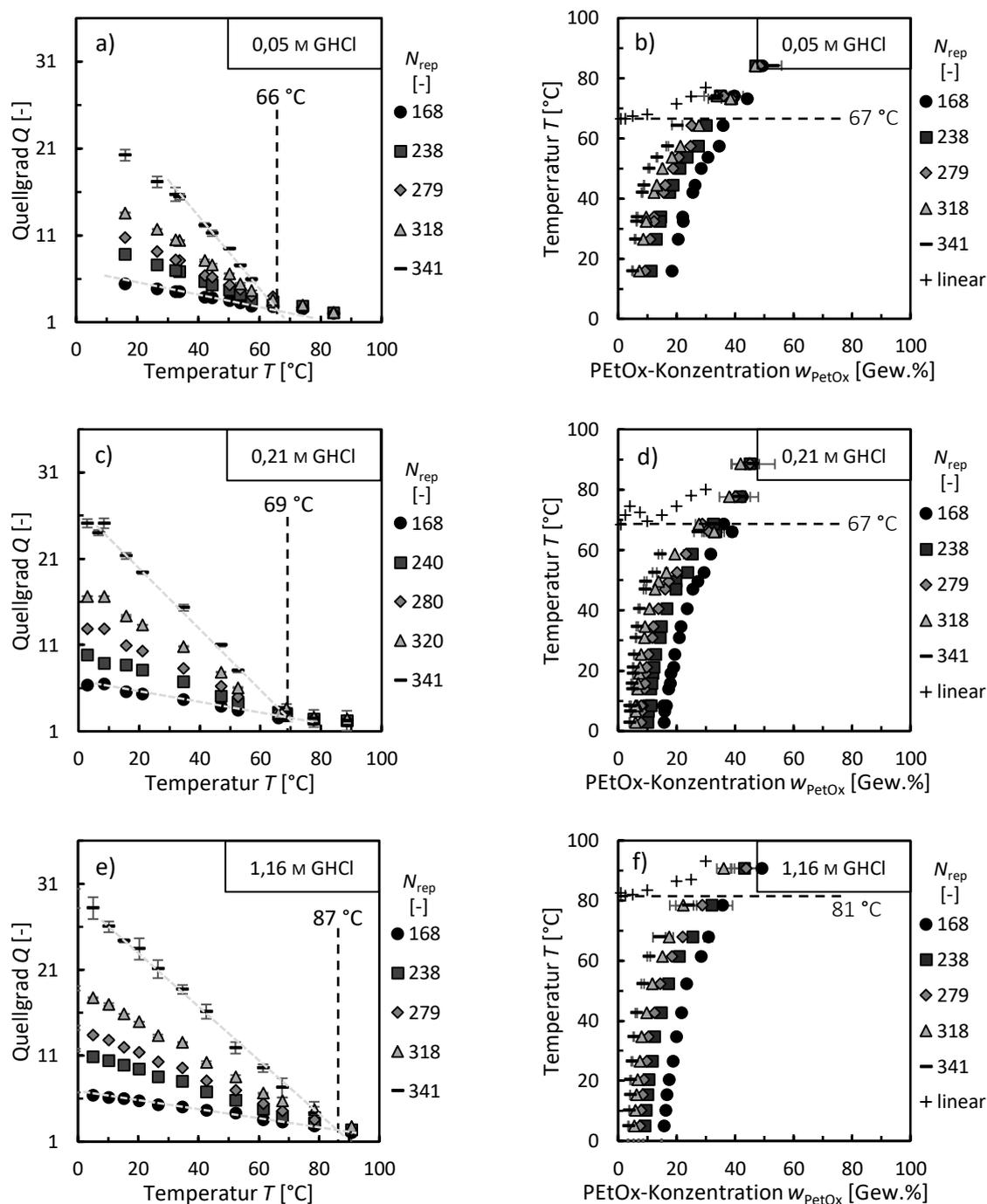


Abbildung 7.22 a),c),e) Quellgrad Q von PEtOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen den Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser mit verschiedenen Konzentrationen an Guanidinhydrochlorid GHCl. b),d),f) Trübungspunktcurve von linearem PEtOx_{122k} in deionisiertem Wasser mit GHCl zusammen mit den Quellkurven. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt. Die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁵¹⁴

Unabhängig von der Salzkonzentration laufen alle Quellkurven in Abbildung 7.22a,c,e in einem Punkt T_{BP} zusammen, wie es schon in Abschnitt 7.1 und 7.2 gesehen werden konnte. Wie Ethanol, hat das chaotrope Salz GHCl zwei Einflüsse auf das Quellverhalten der PEtOx-Hydrogele.

Auf der einen Seite steigt der Quellgrad Q für jeden Vernetzungsgrad x_c mit steigender GHCl-Konzentration über das komplette Temperaturprofil an. Hat das Hydrogel mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad bei einer GHCl-Konzentration von 0,05 M bei 16 °C noch einen Quellgrad von ca. 20, so liegt dieser bei 1,16 M GHCl bei etwa 24. Auf der anderen Seite wandert die T_{BP} ebenfalls zu höheren Temperaturen. So steigt T_{BP} deutlich von ca. 66 °C bei 0,05 M GHCl auf etwa 87 °C bei 1,16 M GHCl. Beide Beobachtungen stimmen mit literaturbekannten Befunden für chaotrope Salze überein.^{310,316,517}

Die Thermoresponsivität, also der qualitative Verlauf der Quellkurven, verändert sich durch Zugabe von GHCl jedoch nicht. Der Übergang von hohem zu niedrigem Quellgrad, geschieht weder in einem breiteren noch engeren Temperaturintervall. Die Quellraten dQ/dT sind für die Hydrogele mit den jeweils niedrigsten Vernetzungsgraden unterhalb T_{BP} zwischen 0,32 und 0,40 K⁻¹ und damit so wie bereits von PEtOx-Hydrogelen in Wasser bekannt. Wenn man sich die korrespondierenden Trübungspunktkurven hierzu anschaut, wird auch hier klar, woran das vermutlich liegt. Die Trübungspunktkurven werden lediglich mit steigender GHCl-Konzentration zu höheren Temperaturen verschoben. Befindet sich die LCST bei 0,05 M GHCl noch bei 67 °C, liegt sie bei 1,16 M GHCl schon bei 81 °C. Der Verlauf und damit die Abhängigkeit der T_{cp} von der PEtOx-Konzentration ändert sich hierbei nicht.

Wie in Abschnitt 7.1 berichtet und in Abschnitt 7.2 nochmals gezeigt wurde, stimmen die T_{BP} und LCST überein. Überträgt man die Quellkurven der Hydrogele in das Phasendiagramm der Trübungspunktkurven (Abbildung 7.22b,d,f) erkennt man außerdem erneut, dass die Quellkurven oberhalb der LCST sich den Trübungskurven annähern, aber diese nie erreichen oder kreuzen. Je geringer zudem der Vernetzungsgrad ist, bzw. je größer die Anzahl der Wiederholungseinheiten zwischen zwei Netzpunkten N_{rep} , desto geringer ist der Abstand zwischen Trübungspunktkurve und Quellkurve. Dieses Verhalten konnte nicht nur in Abschnitt 7.1 und 7.2 für verschiedene POx gezeigt werden, sondern auch bei weiteren thermoresponsiven Polymeren in der Literatur beobachtet werden.^{292,505,512,525,526}

7.3.2 Einfluss von Natriumchlorid

Um den Einfluss von Salzen auf die Thermoresponsivität der PEtOx-Hydrogele weiter zu untersuchen, wurden Versuche mit dem kosmotropen Salz Natriumchlorid (NaCl) durchgeführt (Abbildung 7.23) und hierzu Lösungen mit Salzkonzentrationen von 0,09, 0,35 und 3,02 M hergestellt.

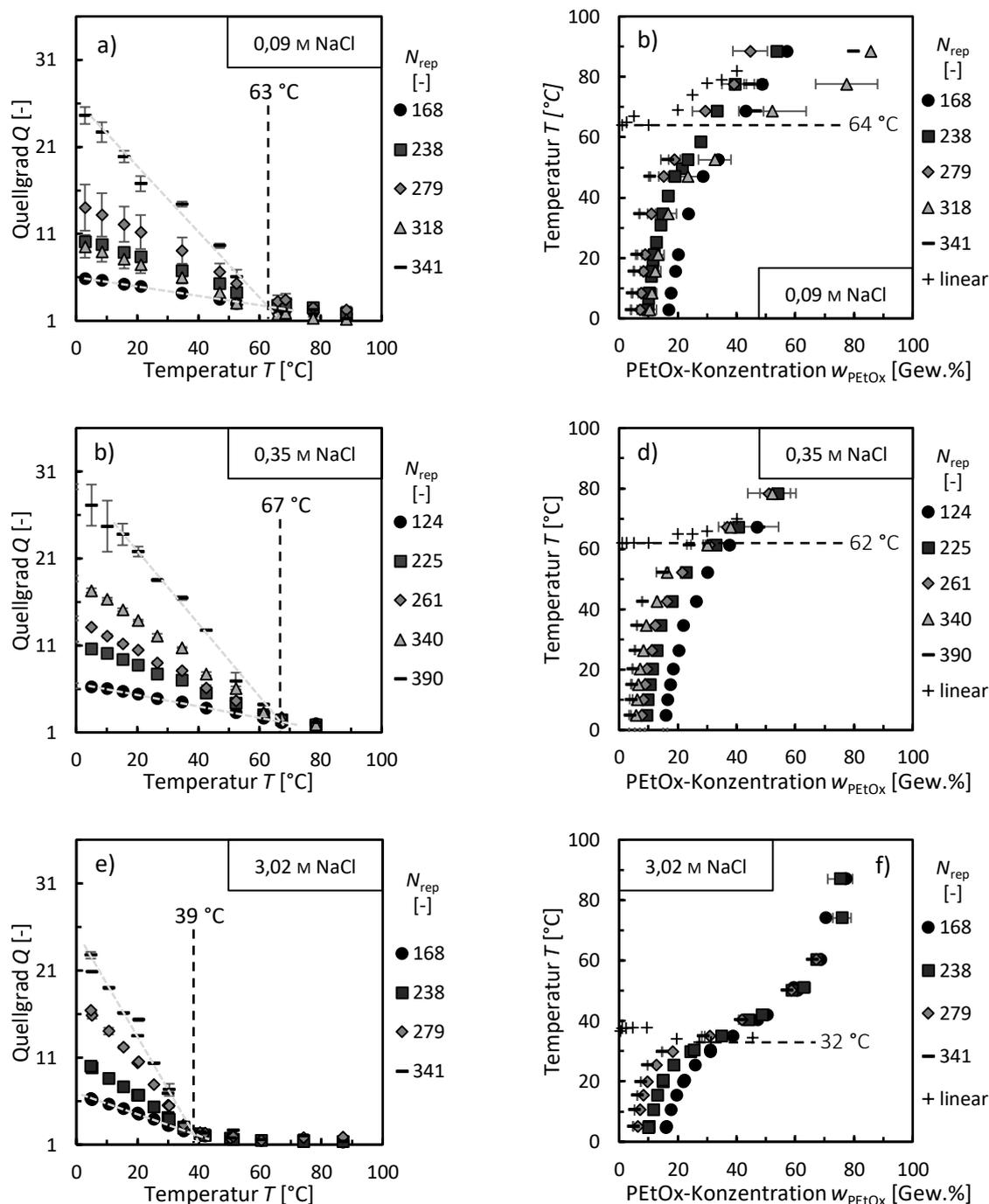


Abbildung 7.23 a),c),e) Quellgrad Q von PEtOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser mit verschiedenen Konzentrationen an Natriumchlorid NaCl. b),d),f) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx_{122k} in deionisiertem Wasser mit NaCl zusammen mit den Quellkurven. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt. Die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁵¹⁴

Die Ergebnisse zeigen, dass NaCl ebenfalls einen Einfluss auf das Quellverhalten von PEtOx-Hydrogelen hat. Allerdings anstatt T_{BP} und T_{CP} zu erhöhen, wie es bei GHeI der Fall ist, werden diese gesenkt (siehe Abbildung 7.23a,c,e). T_{BP} sinkt von in etwa 63 $^{\circ}\text{C}$ bei 0,09 M NaCl zu ca. 39 $^{\circ}\text{C}$ bei 3,02 M NaCl. Das entspricht dem bekannten kosmotropen Einfluss von NaCl. Obwohl

angenommen wird, dass der Effekt von Kationen auf die Löslichkeit geringer ist als der Effekt von Anionen, da Kationen aus der Polymer/Wasser-Grenzschicht ausgeschlossen werden^{404,519,527}, zeigt NaCl anders als GHCl einen kosmotropen Effekt. Beide Salze, NaCl und GHCl haben ein monovalentes Chloranion. Der entscheidende Unterschied zwischen den Salzen sind deren Kationen, die sich vermutlich im Hydrationsradius unterscheiden. Das Natriumkation besitzt einen geringeren Hydrationsradius als das Guanidinkation. Es ist damit vermutlich weniger sterisch gehindert und besitzt eine höhere Ladungsdichte. Es kann damit wahrscheinlich einfacher mit den Polymerketten und/oder der Hydrationshülle wechselwirken. Aus diesem Grund scheint in diesem Fall das kleinere Natriumkation einen stärkeren Einfluss auf das Lösungsverhalten zu haben und das Salz bewirkt insgesamt einen kosmotropen Effekt.

Bei einer Konzentration von 3,02 M NaCl ist T_{BP} der PEtOx-Hydrogele mit ca. 39 °C nicht nur in etwa 20 K niedriger als in reinem Wasser. Die Trübungspunktkurve ist ebenfalls deutlich zu niedrigeren Temperaturen gesunken. Beträgt T_{cp} bei einer PEtOx-Konzentration von 1 Gew.% und 0,09 M NaCl noch ca. 64 °C, so liegt diese bei gleicher PEtOx-Konzentration und 3,02 M NaCl bei ca. 32 °C. Ein LCST kann bei der letztgenannten NaCl-Konzentration nicht eindeutig bestimmt werden, da die Trübungspunktkurve bei höheren PEtOx-Konzentrationen stark abgeflacht ist und nur leicht wieder ansteigt. Bei höheren PEtOx-Konzentrationen, als den in Abbildung 7.23f dargestellten, konnten die Trübungspunkttemperaturen nicht eindeutig bestimmt werden. Die Viskosität der Lösung war zu hoch, was zu starken Temperaturgradienten in der Lösung führte. Der niedrigste gemessene Trübungspunkt liegt bei ca. 32 °C bei einer PEtOx-Konzentration von 27 Gew.% und entspricht vermutlich dem LCST des Systems. Die kritische Lösungskonzentration LCSC wäre in diesem Fall durch Zugabe von NaCl zu höheren Konzentrationen verschoben worden. Ein kosmotropes Salz kann damit vermutlich den gleichen Einfluss auf die LCSC eines LCST-Polymers vom Typ-I ausüben, wie das Molekulargewicht des Polymers. Sinkt die LCSC mit steigendem Molekulargewicht, so nimmt sie mit steigender Konzentration eines kosmotropen Salzes wieder zu (vgl. Abbildung 7.2).

Bei dieser NaCl-Konzentration verläuft die Trübungspunktkurve damit viel flacher als für PEtOx/Lösungsmittel-Systeme mit reinem Wasser oder anderen wässrigen Lösungsmitteln. Dies spiegelt sich auch in der Schärfe des Übergangs an der T_{BP} wider. Liegt die Quellrate dQ/dT von PEtOx in Wasser für den geringsten gemessenen Vernetzungsgrad bei ca. $0,3 \text{ K}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 7.1), so nimmt bei einer NaCl-Konzentration von 3,02 M der Quellgrad unterhalb T_{BP} mit einer Rate dQ/dT von ungefähr $0,6 \text{ K}^{-1}$ ab. Die Wasserfreisetzung verläuft

demnach doppelt so schnell. Je nach Salz werden also nicht nur die T_{BP} und LCST beeinflusst, sondern auch die Gestalt der Trübungspunktkurve und damit auch die Quellrate. Ein PEtOx-Hydrogel das in einer 3,02 M NaCl-Lösung gequollen wird, würde die Salzlösung nicht nur bereits bei 39 °C zum größten Teil abgeben haben, sondern auch mit einer höheren Rate. Dieses Ergebnis deckt sich mit denen von PiPropOx und P(EtOx-s-ButOx).

Diese Entdeckung ist vor allem für potenzielle Anwendungen in der Biomedizin interessant. Die T_{BP} und Quellrate eines thermoresponsiven Hydrogels ist damit selbst nach erfolgter Synthese einstellbar. Hydrogele, die eine T_{BP} besitzen, die bspw. zu hoch für einen Anwendungsfall ist, aber dafür z.B. bessere mechanische Eigenschaften bieten als ein Hydrogel mit geeigneter T_{BP} , können damit nach Zugabe eines Salzes trotzdem verwendet werden. Allerdings sind im Falle von PEtOx und NaCl sehr hohe Salzkonzentrationen nötig, um T_{BP} signifikant zu beeinflussen. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Experimente mit dem stärker kosmotropen Salz Ammoniumsulfat, auch bekannt als Lebensmittelzusatzstoff E517, wiederholt.

7.3.3 Einfluss von Ammoniumsulfat

Da gezeigt werden konnte, dass kosmotrope Salze die Thermoresponsivität eines Hydrogels erhöhen, wird als letztes der Einfluss des stärker kosmotropen Salzes Ammoniumsulfat (AS) untersucht, da mit diesem Salz eventuell das thermoresponsive Verhalten der Hydrogele mit geringeren Salzmengen verändert werden kann. Hierzu wurden Lösungen mit 0,04, 0,15 und 0,40 M AS angefertigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.24 dargestellt.

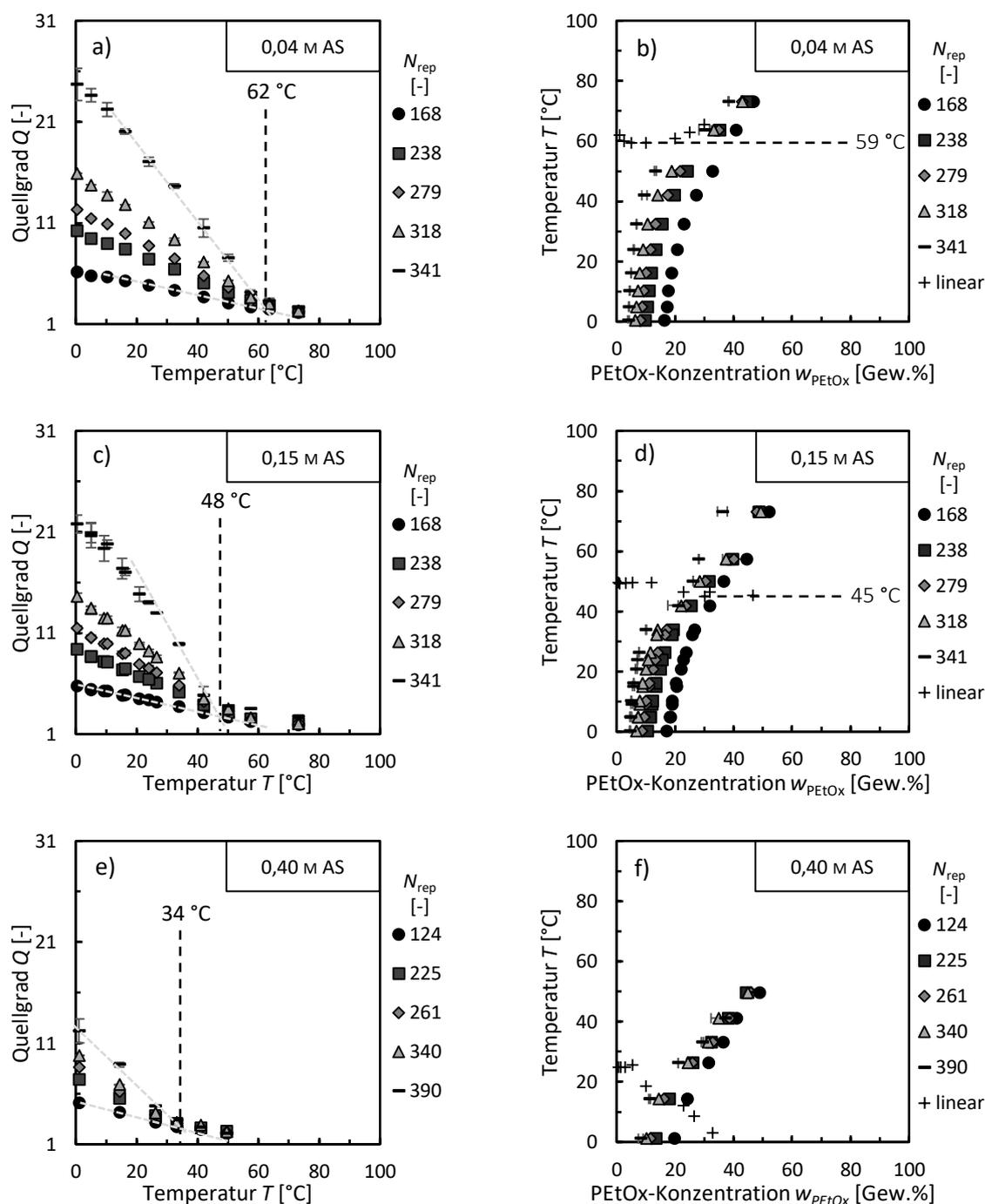


Abbildung 7.24 a),c),e) Quellgrad Q von PEtOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser mit verschiedenen Konzentrationen an Ammoniumsulfat AS. b),d),f) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx_{122k} in deionisiertem Wasser mit AS zusammen mit den Quellkurven. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt. Die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁵¹⁴

Verglichen mit den NaCl-Systemen hat die Zugabe von geringen Mengen AS im Wasser einen großen Einfluss auf das Quellverhalten der Hydrogele und die Löslichkeit von linearem PEtOx in wässrigen Medien (Abbildung 7.24a,c,e). Bei einer Konzentration von nur 0,40 M AS ist T_{BP} bereits nur noch bei 34 °C, was geringer ist als T_{BP} bei einer NaCl-Konzentration von 3,02 M.

Auch der Quellgrad der Hydrogele nimmt stark ab. Zeigt das Hydrogel mit dem geringsten Vernetzungsgrad bei einer AS-Konzentration von 0,04 M und Temperatur von 1 °C noch einen Quellgrad von 25, so liegt dieser bei einer AS-Konzentration von 0,40 M bei lediglich 12. Dieser stärkere Einfluss von AS auf das Quellverhalten (im Vergleich zu NaCl) kommt wahrscheinlich daher, dass divalente Ionen, wie die von AS, einen stärker kosmotropen Einfluss ausüben als monovalente Ionen⁵¹⁶.

Die Trübungspunktkurven (Abbildung 7.24b,d,f) werden ebenfalls mit steigender AS-Konzentration zu tieferen Temperaturen verschoben. Beträgt T_{cp} bei einer PEtOx-Konzentration von 1 Gew.% und 0,04 M AS noch ca. 62 °C, so liegt diese bei gleicher PEtOx-Konzentration und 0,40 M AS bei ca. 25 °C. Die Trübungspunktkurve für 0,15 M AS zeigt einen ähnlich abgeflachten Verlauf wie das System mit 3,02 M NaCl mit einer LCSC von ca. 30 Gew.% und LCST von 45 °C. Die Quellraten dQ/dT spiegeln zumindest für das System mit 0,15 M AS die Änderung der Gestalt der Trübungspunktkurve wider. Ähnlich wie beim System mit 3,02 M NaCl steigt dQ/dT für das Hydrogel mit geringstem Vernetzungsgrad auf ca. $0,54 \text{ K}^{-1}$ an (vgl. $0,3 \text{ K}^{-1}$ für PEtOx in reinem Wasser).

Die Trübungspunktkurve vom System mit 0,40 M AS zeigt interessanterweise lediglich eine stetig fallende Kurve. Die niedrigste gemessene T_{cp} beträgt bei diesem System 3 °C bei einer PEtOx-Konzentration von 32 Gew.%. Vermutlich wurde auch in diesem Fall die LCSC von PEtOx in diesem System, wie beim NaCl-System, zu höheren Konzentrationen verschoben. Liegt die LCSC bei 0,15 M AS schon bei 30 Gew.%, so wird diese bei 0,40 M AS zu noch höheren Konzentrationen verschoben sein. Die LCSC von PEtOx in Wasser liegt vergleichsweise bei ca. 2 Gew.%.

Aufgrund der hohen Viskosität mussten die T_{cps} ab einer PEtOx-Konzentration von 10 Gew.% manuell gemessen werden. Die Proben reagierten aufgrund der hohen Viskosität im Photometer zu träge auf die Heizrate. Leider konnte nicht überprüft werden, wo LCST liegt und ob bei höheren PEtOx-Konzentrationen die T_{cps} wieder ansteigen, da die Löslichkeit von PEtOx im Lösungsmittel zu gering und die Viskosität zu groß war.

Interessanterweise bilden die Quellkurven bei einer AS-Konzentration von 0,15 M und 0,40 M das erste Mal den Verlauf der Trübungspunktkurve nicht nach, sondern schneiden diese sogar. Eine Vermutung ist, dass die Quellkurven des Hydrogels tatsächlich nicht der Trübungspunktkurve, sondern der Schattenkurve folgen. In einem Polymer-System fallen lange Polymerketten zuerst aus und bilden die Schattenphase (siehe Abbildung 7.1). Die Schattenkurve beschreibt die bei der Phasentrennung entstehende polymerreiche Phase. Diese

Phase entspricht dem stets polymerreichen Hydrogel in einer Lösung. Je höher die Polydispersität \mathcal{D} des Polymers, desto stärker unterscheiden sich die Trübungspunktkurve und Schattenkurve. Es ist möglich, dass die Diskrepanz zwischen Trübungspunktkurve und Schattenkurve für PEtOx ($\mathcal{D} \sim 2,9$) in Wasser und niedrigen Salzkonzentrationen nicht sonderlich groß ist und, dass erst das stark kosmotrope Salz das Gleichgewicht zugunsten der Schattenphase verschiebt. Das Salz erhöht die hydrophoben Polymer/Polymer-Wechselwirkungen, die besonders bei langen Polymerketten stärker ausgeprägt sind, wodurch diese mehr vom Salz beeinflusst werden.

Allerdings ist es auch denkbar, dass sich im Hydrogel ein anderes Gleichgewicht als in einem Polymerknäuel einer linearen Polymerkette einstellt. Es wurden zwar während der Messungen keine Hysteresen zwischen Heiz- und Kühlzyklus beobachtet, was ausschließt, dass sich die Systeme zum Zeitpunkt der Messung nicht im Gleichgewicht befunden haben, allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich im Gleichgewicht die Salzkonzentration im Hydrogel von der Salzkonzentration außerhalb des Hydrogels unterscheidet. Die Kationen, die im Falle der linearen Polymerketten in der Polymer/Wasser-Grenzschicht vorliegen und aus dem Polymerknäuel ausgeschlossen werden^{404,519,527}, werden evtl. auch aus dem Hydrogel ausgeschlossen. Hierdurch würden die Ketten im inneren des Hydrogels nicht so stark von Kationen beeinflusst werden, wie im Polymerknäuel, wodurch die Löslichkeit bzw. das Quellvermögen der Polymerketten im Hydrogel insgesamt höher ausfällt als im Polymerknäuel. Der starke Einfluss der Kationen auf das Löslichkeitsverhalten konnte anhand des Vergleichs des GHCl- und NaCl-Systems bereits gezeigt werden.

7.3.4 Diskussion

Eine Zusammenfassung der Einflüsse der verschiedenen Salze auf T_{cp} und Q in Abhängigkeit der Salzkonzentration c_{Salz} wird in Abbildung 7.25 dargestellt.

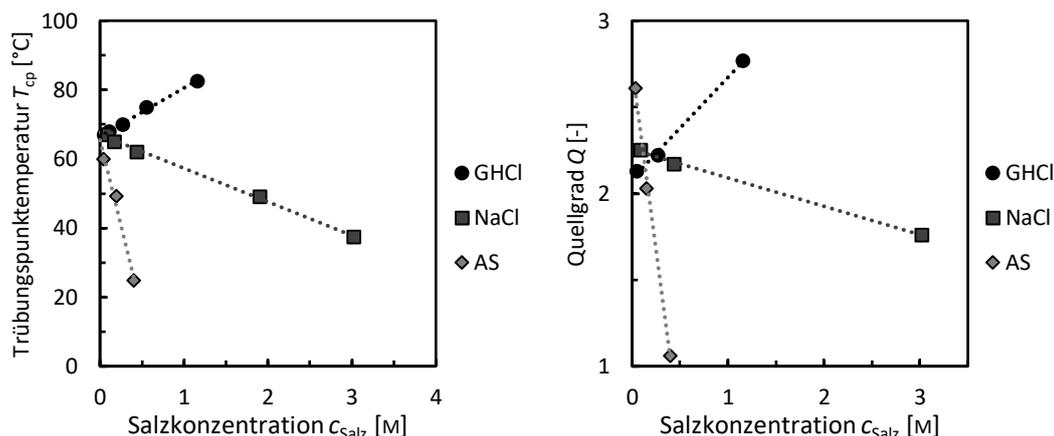


Abbildung 7.25 Vergleich der Auswirkungen der verschiedenen Salze auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und b) den Quellgrad Q oberhalb T_{BP} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.

Abbildung 7.25a zeigt die Abhängigkeit der T_{cp} s von der Salzkonzentration bei einer PEtOx-Konzentration von 1 Gew.%. Die LCST wurde für diesen Vergleich nicht genommen, da diese nicht für alle Systeme bestimmt werden konnte. Die T_{cp} s zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Das stimmt mit anderen durchgeführten Studien überein^{310,517}. Es ist auch sehr gut der chaotrope bzw. kosmotrope Einfluss der verschiedenen Salze zu erkennen.

Abbildung 7.25b zeigt den Effekt der Salze auf den Quellgrad oberhalb T_{BP} . Der Quellgrad wurde oberhalb T_{BP} abgelesen, da unterhalb T_{BP} neben der Löslichkeit weitere Faktoren, wie die Bildung einer Hydratationshülle, eine signifikante Rolle bei der Quellung spielen. Unterhalb T_{BP} sind nur noch die Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen entscheidend. Da die Quellgrade für jedes Salz knapp oberhalb der T_{BP} abgelesen wurden, unterscheiden sich diese Temperaturen bei der der Quellgrad abgelesen wurde von Salz zu Salz, weswegen die Werte der Quellgrade nicht untereinander verglichen werden können. Jedoch bleibt festzuhalten, dass das chaotrope Salz GHCl den Quellgrad, also die Löslichkeit, im Allgemeinen erhöht und die kosmotropen Salze NaCl und AS den Quellgrad im Vergleich gegenüber reinem Wasser senken. Dieses Verhalten spiegelt den Trend auf die T_{cp} s wider.

Das Modell aus Abschnitt 7.1.5 soll im Folgenden um den Einfluss der Salze erweitert werden. Wie die Salze sich auf dem Verlauf der freien Mischungsenthalpie g^E bei einer konstanten Polymerkonzentration auswirken könnten wird in Abbildung 7.26 gezeigt.

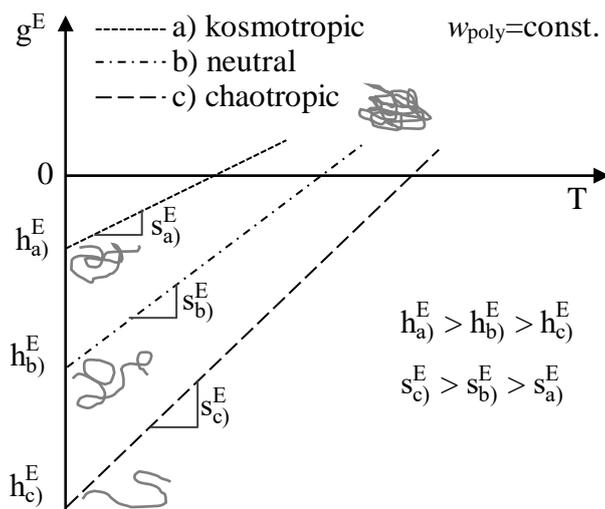


Abbildung 7.26 Vergleich des Verlaufs der freien Mischungsenthalpie g^E eines LSCT-Polymers in Lösungsmitteln mit durch Salzen modifizierter unterschiedlicher Hydrophobizität.

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, verringern kosmotrope Salze, wie NaCl und AS, die T_{cp} von PEtOx im Vergleich zum reinen Wasser. Das bedeutet, dass vermutlich die kosmotropen Salze die Bildung der Hydratationshülle stören und die Wasserstoffbrücken destabilisieren⁵²⁸. Die Fähigkeit die hydrierenden Wassermoleküle zu polarisieren und damit zu stören, korreliert mit der Hydrationsentropie des Salzanions⁵²⁹. Gut hydrierte Anionen, wie die von kosmotropen Salzen, zeigen einen ausgeprägten Effekt³⁰⁹.

Verglichen mit einem System mit reinem Wasser, ist ein System mit einem kosmotropen Salz bei der gleichen Temperatur weniger geordnet. Das spiegelt sich in einer höheren Mischungsenthalpie h^E und kleineren Mischungsentropie s^E wider (vgl. Abbildung 7.26). In Summe bedeutet das, dass g^E , wie schon in Abbildung 7.15 und Abbildung 7.21 gezeigt wurde, bei niedrigeren Temperaturen den Wert 0 erreicht. Bei schlecht hydrierten Ionen, wie es bei dem chaotropen Salz GHCl der Fall ist, ist dieses Szenario umgekehrt, da diese eine höhere Bindungsaffinität^{529,530} gegenüber Amid-Bindungen oder hydrophoben Gruppen wie die Ethyl-Gruppe von PEtOx oder Peptiden^{313,518,519,521,524,528}, aufweisen. Salz/Amid-Wechselwirkungen begünstigen das Einsalzen der polaren Amidgruppe^{313,518-523}, da es zusätzliche Ladungen zu der Polymerkette hinzufügt und, wie beobachtet, die Löslichkeit erhöht³⁰⁹. Die Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen zur Modifizierung der Hydrophobizität der Polymerkette in Abschnitt 7.2.

Der Grad der Orientierung, bei dem die Polymerketten aus der Lösung ausfallen, ist wahrscheinlich für die verschiedenen PEtOx/Salz-Systeme nicht gleich, da die Löslichkeit und der Wassergehalt im Polymerknäuel ebenfalls durch die Salze beeinflusst wird. In

Abbildung 7.25b kann gesehen werden, dass der Quellgrad mit steigender Salzkonzentration sinkt (kosmotrop) bzw. steigt (chaotrop). Die linearen Ketten befinden sich dementsprechend vermutlich ebenfalls in einem geknäulteren (kosmotrop) bzw. entknäulteren (chaotrop) Zustand bei erhöhter Salzkonzentration.

Da das thermoresponsive Verhalten gemäß diesem Modell von den Polymer/Lösungsmittel/Salz-Wechselwirkungen abhängt, sollten Netzpunkte diesen zugrundeliegenden Mechanismus nicht beeinflussen. Das dies vermutlich auch zutrifft, ist an den Phasendiagrammen zu erkennen, da bei diesen die Quellkurven oberhalb der LCST mit den Trübungspunkttemperaturen vergleichbar sind. Ein Hydrogel oberhalb T_{cp} besteht damit so gesehen nur aus verbundenen kollabierten Polymerknäulen. In den vorangegangenen Abschnitten konnte zudem gezeigt werden, dass mit steigendem Vernetzungsgrad die Responsivität der Hydrogele immer weiter abnimmt, bis T_{BP} letztendlich vollständig verschwindet. Des Weiteren wurde gezeigt, dass je niedriger die Polymere vernetzt sind, desto ähnlicher sind die Trübungspunktkurve und Quellkurve der Polymere. Daher sollten thermoresponsive Hydrogele möglichst niedrig vernetzt werden, um ihr volles Potenzial zu nutzen. Warum allerdings der Zusammenhang zwischen Trübungspunktkurve und Quellkurve für erhöhte Konzentrationen kosmotroper Salze nicht zutrifft, kann anhand dieses Modells nicht geklärt werden. Auch bleibt noch zu klären, warum die LCSC mit steigender Konzentration eines kosmotropen Salzes ansteigt.

7.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden Hydrogele aus thermoresponsiven POx hergestellt und die Thermoresponsivität dieser Hydrogele charakterisiert und hinsichtlich verschiedener Einflüsse untersucht. Zunächst wurden Hydrogele mit verschiedenen Vernetzungsgraden aus PEtOx-Chargen mit unterschiedlichen Molekulargewichten hergestellt. Anschließend wurden diese untersucht indem die Änderung des Quellgrads durch Temperaturerhöhung beobachtet. Hierbei wurde festgestellt, dass alle Quellkurven der Netzwerke durch Temperaturerhöhung, unabhängig ihres Vernetzungsgrads, in einem Punkt, der hier als Knickpunkttemperatur T_{BP} bezeichnet wird, zusammenlaufen. Diese Knickpunkttemperatur ist nur abhängig vom zur Netzwerksynthese verwendeten Polymer. Dieses Verhalten der PEtOx-Hydrogele ist anders als das in der Literatur beschriebene Verhalten dieser Hydrogele. Viele Hinweise deuteten darauf hin, dass die T_{BP} der Hydrogele der LCST des linearen Polymers entspricht. Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden Experimente durchgeführt, die gezielt die LCST manipulieren, um so Rückschlüsse aus dem gesammelten Quelldaten schließen zu können.

Aufgrund der Versatilität von POx konnte die Hydrophobizität des Polymer/Lösungsmittel-Systems zum einem durch Änderung der Polymerhauptkette (Molekulargewicht, Seitenkette, Copolymerisation), aber auch durch Änderung der Hydrophobizität des Lösungsmittels Wasser durch Ethanol oder verschiedene Salze beeinflusst werden.

Hierbei wurde festgestellt, dass die LCST des Polymers im Lösungsmittel und die T_{BP} tatsächlich stets fast identisch sind und gleichermaßen beeinflusst werden. Anders als die literaturbekannten thermoresponsiven Hydrogelen, geben die hier verwendeten POx das aufgenommene Lösungsmittel nicht in einem kleinen Temperaturintervall ab, sondern in einem Intervall von bis zu über 50 K. Daher wurde die Vermutung aufgestellt, dass die aufgezeichneten Quellkurven die Änderung des hydrodynamischen Durchmessers einer Polymerkette mit der Temperatur wiedergeben. Durch Vernetzung wird dieses grundlegende Verhalten der Polymerketten nicht verändert, wodurch der Zusammenhang zwischen Quellkurve und hydrodynamischem Durchmesser erklärt würde. Um diese Vermutung für POx bestätigen zu können, sind in der Zukunft weitere Experimente nötig.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Quellkurven oberhalb der T_{BP} den Verlauf der Trübungspunktlinie wiedergeben. Daraus ergibt sich die Erkenntnis, dass das zur Synthese verwendete Polymer eine geringe Konzentrationsabhängigkeit in der Trübungspunktkurve aufweisen muss, um ein in einem kleinen Temperaturintervall schaltendes Hydrogel zu erhalten. Dies konnte anhand von PiPropOx- und Poly(EtOx-stat-ButOx)-Hydrogelen bestätigt werden. Auch durch Zugabe von kosmotropen Salzen, wie NaCl und AS konnte die Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunktkurve verringert und damit die Quellrate der Hydrogele erhöht werden. Woher die Konzentrationsabhängigkeit der Trübungspunkte rührt, konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden und sollte in weiterführenden Arbeiten genauer untersucht werden.

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass durch Änderung der Hydrophobizität des Polymers oder des Lösungsmittels die Löslichkeit des Polymers und damit der Quellgrad beeinflusst werden kann.

Für die Anwendung von thermoresponsiven Hydrogelen bedeuten diese Ergebnisse, dass nicht unbedingt ein Hydrogel gefunden werden muss, dessen T_{BP} mit der gewünschten Anwendungstemperatur übereinstimmt, da die T_{BP} durch Additivierung des Lösungsmittels nachträglich eingestellt werden. So kann auch PEtOx durch Zugabe von geringen Mengen AS das aufgenommene Lösungsmittel bei Körpertemperatur fast vollständig wieder abgeben. Allerdings, um ein Hydrogel zu erhalten, muss in einem geringem Temperaturintervall das

aufgenommene Lösungsmittel abgibt, sollte auf ein Polymer zurückgegriffen werden, dessen Trübungspunktkurve eine geringe Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Zwar kann diese auch durch Salze manipuliert werden, aber wird diese Änderung nicht im gleichen Maße auf die Thermoresponsivität der Hydrogele übertragen. Auch sollte der Vernetzungsgrad der Hydrogele möglich niedrig gewählt werden, um eine hohe Quellrate zu gewährleisten. Andersherum ist für potenzielle medizinische Anwendungen, beispielweise zur gezielten Wirkstofffreisetzung, zu beachten, dass die im Hydrogel gelösten therapeutisch wirksamen Bestandteile oder Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, ebenfalls die thermoresponsiven Eigenschaften des verwendeten Hydrogels für die Anwendung negativ beeinflussen können.

8. Formgedächtniseffekt von Synthetikkautschuk

Dies Kapitel fokussiert sich auf den Formgedächtniseffekt von Synthetikkautschuk (IR). Anders als bei Naturkautschuk (NR) konnte bisher bei IR kein Formgedächtniseffekt oberhalb Raumtemperatur nachgewiesen werden.

Ziel dieses Kapitels ist es IR so zu additivieren, dass die im Programmierungsschritt dehnungsinduziert gebildeten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Zu diesem Zweck wurden die IR-Sorten IR-SKI-3 und Natsyn 2200 mit der niedermolekularen Fettsäure Stearinsäure (StA) (beide), bzw. den Polymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) (nur IR-SKI-3) additiviert und deren thermischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Neben der Realisierung des Formgedächtnisses war es auch Ziel neue Erkenntnisse über die dehnungsinduzierte Kristallisation (SIC) und dem Hintergrund des Formgedächtnisses von Poly(cis-1,4-isopren) zu gewinnen.

8.1 Realisierung eines Formgedächtniseffekts für IR-SKI-3^e

In diesem Abschnitt soll der dem Naturkautschuk (NR) ähnlichste Synthetikkautschuk (IR) IR-SKI-3 durch Additivierung so modifiziert werden, dass dieser einen Formgedächtniseffekt (SME) oberhalb Raumtemperatur zeigt. Um dieses Ziel zu erreichen wurden zunächst geringe Mengen Stearinsäure (StA) dem IR hinzugegeben. Cavicchi et al. realisierten einen SME in hochvernetzten NR-Netzwerken, die keinen SME bei Raumtemperatur zeigten, indem diese in verschiedenen Fettsäuren gequollen wurden, bis diese zwischen 8 und 88 Gew.% Fettsäure aufgenommen hatten. Ab einer Fettsäurekonzentration von ca. 40 Gew.% zeigten diese Netzwerke eine Dehnungsfixierungsverhältnis $R_f > 90\%$. Die Schalttemperatur T_{schalt} dieser Netzwerke entsprach dabei allerdings der Schmelztemperatur der verwendeten Fettsäure.¹³²⁻¹³⁴ Demnach wurde diesen NR-Netzwerken lediglich ein extrinsischer SME aufgeprägt und nicht der intrinsische SME des Netzwerks unterstützt. In diesem Abschnitt werden nur kleine Menge an StA verwendet, um den intrinsischen SME von synthetischem Poly(cis-1,4-isopren) zu verbessern und T_{schalt} oberhalb Raumtemperatur zu erhalten. Um das zu erreichen, wurden bis zu ca. 9 Gew.% StA dem NR-ähnlichsten IR IR-SKI-3 beigemischt. IR-SKI-3 enthält von Werk aus bereits ca. 1 Gew.% \pm 0,5Gew.% StA.

Teile der Ergebnisse dieses Abschnitts wurden in meiner Masterarbeit⁵³¹ erarbeitet.

^e Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht in Polymer: Realizing a shape-memory effect for synthetic rubber (IR) Dominik Segiet, Laura M. Neuendorf, Jörg C. Tiller, Frank Katzenberg* (2020) 203, 122788.

IR-SKI-3-Netzwerke wurden aus jeweils 10 g IR-SKI-3, 0,2, 0,4 oder 0,6 Gew.% des Radikalstarters Dicumylperoxid (DCP) und 0 bis 9 Gew.% zusätzlicher StA hergestellt. Es wurde sich für diese DCP-Konzentrationen entschieden, da bekannt ist, dass mit diesen DCP-Konzentrationen ein Vernetzungsgrad x_c zwischen 0,21% und 0,4% erreicht wird. Unterhalb eines x_c von 0,21% findet während der Programmierung unerwünschte plastische Verformung der Proben statt. Oberhalb von 0,4% zeigten Proben aus Naturkautschuk NR keinen Formgedächtniseffekt bei Raumtemperatur.^{254,255}

Die Komponenten wurden 15 Minuten auf einer beheizten Doppelwalze von Bühler & Co mit 14 rpm bei 80 °C gemischt. Anschließend wurden die IR-Proben in einer Heizpresse der Paul-Otto-Weber GmbH bei 160 °C in 1 mm Dicke Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 20 cm gepresst. Die dabei ablaufende Vernetzungsreaktion wurde nach 30 Minuten durch Abschrecken der Proben mit Wasser beendet. Anschließend wurden aus den erhaltenden Scheiben Knochenproben des Typs 1A gestanzt. Die folgenden Messungen wurden mit diesen Knochenproben durchgeführt.

Eine DMA 2980 von TA Instruments, Inc. wurde zur Bestimmung der Vernetzungsgrade x_c der entstandenen Netzwerke verwendet. Die IR-Netzwerke wurden dazu im “Controlled-Force“-Modus isotherm bei 30 °C mit einer Vorspannkraft von 0,01 N, einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 10 µm vermessen. Die Spannkraft auf die Netzwerke wurde mit einer Rate von 0,01 N min⁻¹ bis zu einem Maximum von 18 N erhöht. Die erhaltenden Daten der Messung wurden gemäß der Mooney-Rivlin^{211,532} Gleichung 8.1 ausgewertet,

$$\sigma \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)^{-1} = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \right) \quad 8.1$$

wobei σ der Spannung und λ dem Verstreckverhältnis der Probe während der Messung entsprechen. C_1 und C_2 sind Konstanten, die durch Auftragung der linken Seite von Gleichung 8.1 gegen λ^{-1} bestimmt werden. Der Vernetzungsgrad x_c kann dann entsprechend der Gleichung 8.2 berechnet werden⁵³³.

$$x_c = \frac{2M_{rep}(C_1M_n - \rho RT)}{\rho RT M_n} \cdot 100\% \quad 8.2$$

M_{rep} steht für das Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit (66,10 g mol⁻¹), M_n entspricht dem Zahlenmittel von IR (siehe Tabelle 2.1), ρ der Dichte von IR (0,93 g cm⁻³), R der universelle Gaskonstante (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) und T der Temperatur während der Messung (303,15 K).

Die Formgedächtnisparameter R_r und R_f und Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r und Dehnungsfixierungsverhältnis R_f wurden, wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben, bestimmt. Die thermomechanischen Formgedächtniszyklen wurden mit Distanzmarkierungen auf den Proben kontrolliert. Die verschiedenen Proben wurden jeweils kaltprogrammiert (Raumtemperatur) und heißprogrammiert (80 °C) (vgl. Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2). Die Bruchdehnung ε_b wurde wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben mit einer Instron 3343 bei 80 °C bestimmt.

Die erhaltenden Werte für x_c , ε_b , sowie R_r und R_f von den verschiedenen kaltprogrammierten IR-Proben wurden unabhängig von der StA-Konzentration gemittelt und sind in Tabelle 8.1 dargestellt. Die Werte wurden gemittelt, da kein Zusammenhang zwischen den Werten und der StA-Konzentration zu erkennen ist. Die Ergebnisse für jedes Netzwerk sind in Tabelle A.1 bis Tabelle A.3 im Anhang zu finden.

Tabelle 8.1 Gemittelte Formgedächtnisparameter, Vernetzungsgrade x_c und Bruchdehnungen ε_b von IR-Proben. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung zwischen den Werten von IR-Proben mit gleichem Vernetzungsgrad, aber unterschiedlicher StA-Konzentration (0-9 Gew.%).

DCP (Gew.%)	x_c (%)	ε_b (%)	R_r (%)	R_f (%)
0,20	0,21±0,06	1395±90	95,9±0,9	93,4±2,1
0,40	0,28±0,05	1041±116	96,1±2,3	94,4±2,9
0,60	0,37±0,06	840±60	96,4±1,9	94,0±1,8

Die Vernetzungsgrade x_c entsprechen mit Werten zwischen 0,21% und 0,37% den zu erwartenden Werten für die verwendete DCP-Konzentration. Die Netzwerke mit einem x_c von 0,37% befinden sich unter der SME-Grenze von 0,4%, die für NR bestimmt wurde. Für die Bruchdehnung ε_b wurden entsprechend der niedrigen Vernetzungsgrade sehr hohe Werte zwischen 840 und 1395% erzielt. Dies zeigt, dass synthetisches Poly(cis-1,4-isopren) die Voraussetzungen erfüllt, wie NR, zu den besten Formgedächtnispolymeren zu gehören. Auch die Werte der Formgedächtnisparameter R_r und R_f sind mit jeweils durchschnittlich ca. 95% kombiniert mit der extrem hohen speicherbaren Dehnung außerordentlich gut.^{45,254}

Als nächstes soll überprüft werden, ob die hergestellten IR-Netzwerke Schalttemperaturen T_{schalt} oberhalb Raumtemperatur aufweisen, um die herausragenden Eigenschaften der Netzwerke unter Normalbedingungen nutzbar zu machen. Hierzu wurde der Schaltprozess der Netzwerke mittels TMA 2940 (TA Instruments, Inc.) aufgezeichnet und die durchschnittliche T_{schalt} bestimmt²⁶. Die Proben wurden hierzu von -20 °C auf 80 °C mit einer Heizrate von

1 K min⁻¹ aufgeheizt. Der Stempel der TMA 2940 hatte eine Vorspannkraft von 0,05 N. Die Ergebnisse der kaltprogrammierten Netzwerke sind in Abbildung 8.1 dargestellt. Im Folgenden werden die Proben nach ihrem x_c und ihrer StA-Konzentration benannt. Eine IR-Probe mit bspw. einem Vernetzungsgrad x_c von 0,21% und StA-Konzentration von 5,8 Gew.% wird als IR_{0,21/5,8} bezeichnet.

Die Schalttemperaturen T_{schalt} von kaltprogrammierten IR-Netzwerken mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden und StA-Konzentrationen c_{StA} sind in Abbildung 8.1 dargestellt. c_{StA} errechnet sich hierbei aus der beigemengten StA-Konzentration und der bereits in IR-SKI-3 enthaltenden StA-Konzentration (1 Gew.% ± 0,5Gew.%).

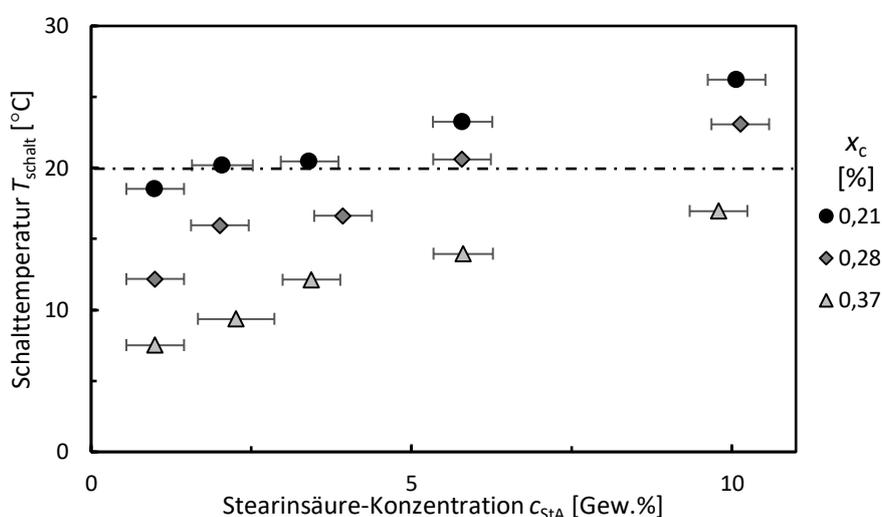


Abbildung 8.1 Durchschnittliche Schalttemperatur T_{schalt} von kaltprogrammierten IR-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden in Abhängigkeit der StA-Konzentration. Die Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Experimente ist mit (—) gezeichnet.⁵³¹

Alle gezeigten IR-Netzwerke ohne zusätzlich beigemengte StA haben eine Schalttemperatur T_{schalt} unterhalb von 20 °C und sind damit nicht für Anwendungen bei Raumtemperatur geeignet. Die niedrigste T_{schalt} zeigt IR_{0,37/1} mit einem Wert von 7,5 °C und die höchste zeigt IR_{0,21/1} mit 18,5 °C. Je niedriger x_c , desto höher ist T_{schalt} . Das stimmt mit bekannten Ergebnissen von NR-Netzwerken überein.⁴⁵ Wird nun StA in die IR-Netzwerke eingebracht, steigt unabhängig vom Vernetzungsgrad die Schalttemperatur an. Für IR_{0,21} sind 2 Gew.% StA ausreichend, um T_{schalt} auf 20 °C anzuheben. Um T_{schalt} von IR_{0,28} auf eine Temperatur oberhalb 20 °C zu erhöhen, werden bereits etwa 5,8 Gew.% StA benötigt. Das IR-Netzwerk mit dem höchsten Vernetzungsgrad zeigt selbst bei einer zusätzlichen StA-Konzentration von 9 Gew.% kein T_{schalt} über 20 °C, sondern erreicht lediglich ca. 17 °C. Die höchste T_{schalt} erreicht IR_{0,21/10} mit 26,2 °C.

Da die T_{schalt} der meisten kaltprogrammierten IR-Netzwerke nur knapp an Raumtemperatur heranreichen und damit zu niedrig für einige Anwendungen sein könnten, wurden die Proben bei 80 °C heißprogrammiert, da bekannt ist, dass hierdurch T_{schalt} steigt.⁴⁵ Hierbei wird die im Netzwerk enthaltene StA während des Programmierschritts aufgeschmolzen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind für die Netzwerke IR_{0,21} und IR_{0,37} in Abbildung 8.2 dargestellt.

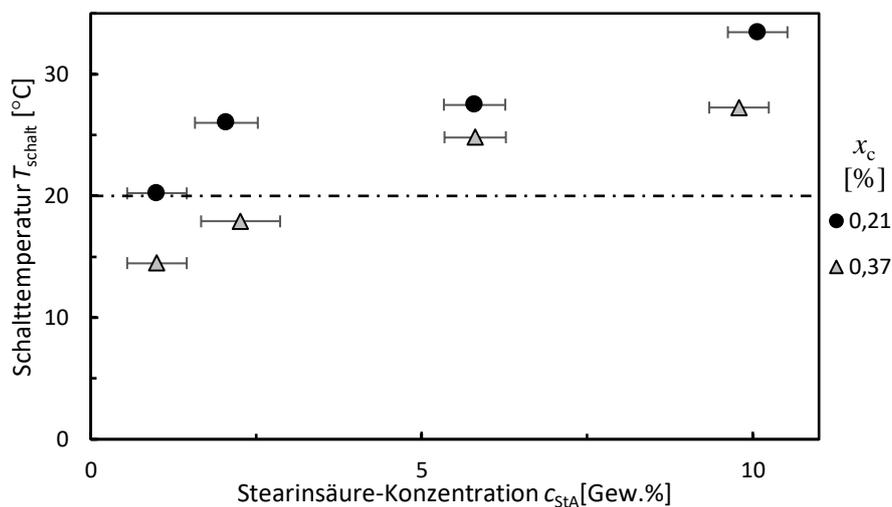


Abbildung 8.2 Durchschnittliche Schalttemperatur T_{schalt} von heißprogrammierten IR-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden in Abhängigkeit der StA-Konzentration. Die Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Experimente ist mit (— •) gezeichnet.⁵³¹

Durch Heißprogrammierung steigt T_{schalt} von IR_{0,21} ohne zusätzliche StA auf 20,2 °C an. Wie auch schon bei den kaltprogrammierten Netzwerken gesehen werden konnte, steigt T_{schalt} mit zusätzlicher StA noch weiter an. Die höchste T_{schalt} zeigt dabei IR_{0,21/10} mit 33,5 °C, einen Wert der deutlich oberhalb von Raumtemperatur liegt. Aber nicht nur IR_{0,21}-Netzwerke zeigen T_{schalt} deutlich oberhalb Raumtemperatur. Selbst IR_{0,37/5,8}, das kaltprogrammiert lediglich eine T_{schalt} von 14 °C aufweist, zeigt nun eine T_{schalt} von 24,8 °C. Damit kann festgehalten werden, dass durch Zugabe geringer Mengen StA IR-SKI-3 erfolgreich einen nutzbaren SME oberhalb Raumtemperatur zeigen kann. Damit ist es der erste dokumentierte Formgedächtnissynthesekautschuk (SMIR, kurz für engl. Shape-memory industrial rubber).

Im Weiteren soll der Schaltprozess genauer betrachtet werden, um zu evaluieren, ob die Zugabe von StA auch Eigenschaften verschlechtert. Dazu sind in Abbildung 8.3 die temperaturabhängigen Dehnungsrückstellungskurven von kaltprogrammierten IR_{0,21}- und IR_{0,37}-Netzwerken mit jeweils hoher und niedriger StA-Konzentration aufgetragen. Die Dehnungsrückstellungsverhältnisse wurde aus den Dickenänderung der TMA-Messungen berechnet und stellen nicht die tatsächliche Längenänderung der Probe dar.

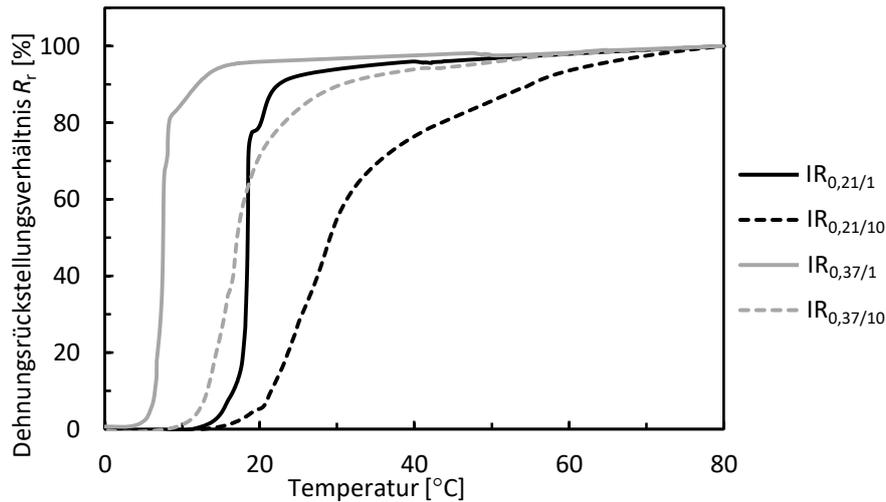


Abbildung 8.3 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r – Temperatur-Kurven von kaltprogrammierten $IR_{0,21}$ -Netzwerken (schwarz) und $IR_{0,37}$ -Netzwerken (grau) mit 1 und 10 Gew.% StA.

Es fällt auf, dass der Schaltbereich ΔT_{schalt} in dem die IR-SKI-3-Netzwerke schalten (0 bis 100% R_r) mit einem Wert von ca. 14 K breiter ist als der von kaltprogrammiertem SMNR bekannten ΔT_{schalt} von etwa 1 K.⁵³⁴ Durch Zugabe von weiterer StA, vergrößert sich der ΔT_{schalt} der SMIRs sogar noch weiter auf bis zu 60 K. Die Erhöhung von T_{schalt} geschieht bei Kaltprogrammierung demnach auf Kosten des diskreten Schaltbereichs.

Diese Auswertung des Schaltprozesses wurde anschließend für heißprogrammierte Netzwerke wiederholt (Abbildung 8.4).

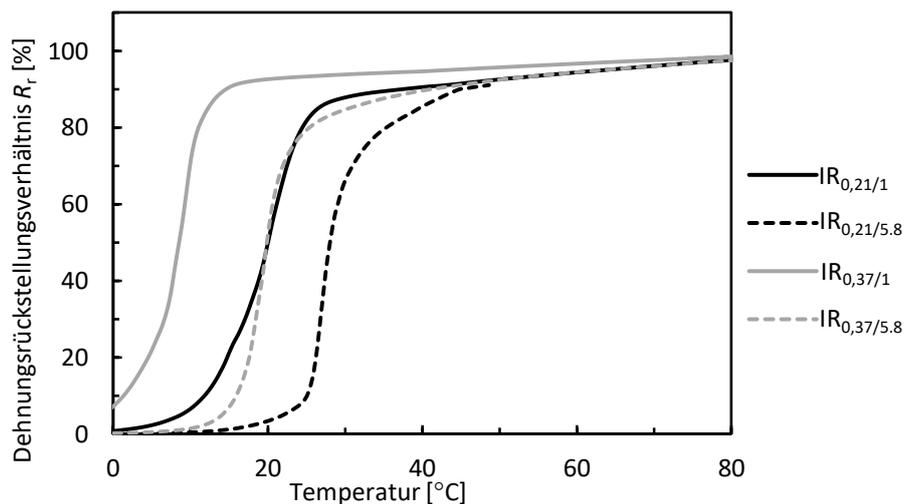


Abbildung 8.4 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r – Temperatur-Kurven von heißprogrammierten $IR_{0,21}$ -Netzwerken (schwarz) und $IR_{0,37}$ -Netzwerken (grau) mit 1 und 10 Gew.% StA.

Anders als bei den kaltprogrammierten Netzwerken nimmt ΔT_{schalt} der heißprogrammierten Netzwerke nicht mit Erhöhung der StA-Konzentration zu. Die Kurven werden vielmehr parallel

zu höheren Temperaturen verschoben. Evtl. könnte das mit dem Aufschmelzen der StA während der Heißprogrammierung im Zusammenhang stehen.

Generell ist noch ungeklärt, wie die StA die T_{schalt} von Poly(cis-1,4-isopren)-Netzwerken beeinflusst, da die Schmelztemperatur von StA bei 69.5 °C^{535} liegt. Daher wird vermutlich durch die hier verwendeten StA-Mengen nur der intrinsische SME des IR beeinflusst und kein extrinsischer SME dem IR aufgeprägt, wie es bei Cavicchi et al. ¹³²⁻¹³⁴ der Fall war, da T_{schalt} der Netzwerke niedriger als die Schmelztemperatur der Stearinsäure (69.5 °C^{535}) ist.

Um dieser Hypothese nachzugehen wurden Messungen mittels Mediumwinkelröntgenstreuung (MAXS, kurz für engl. Medium-angle X-ray scattering) bei kalt- und heißprogrammierten IR_{0,21}-Proben durchgeführt und die Kristallreflexe beobachtet. Hierzu wurde die Proben mit einem Bruker Nanostar vermessen. Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem VANTEC-2000 Detektor der Bruker AXS GmbH mittels einer Mikrofokus Röntgenquelle (I μ S, Incoatec GmbH) mit einer Cu α -Anode, einer Beschleunigungsspannung von 50 kV und einem Kathodenstrom von 600 μ A aufgenommen. Die Wellenlänge des Röntgenstrahls beträgt $1,54056\text{ \AA}$. Die Messung wurden zwischen 0 und 35 °C in Intervallen von 1 K mit einer Akkumulationszeit von je 3 Minuten durchgeführt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 13,25 cm.

Die so erhaltenen Diffraktogramme bei 0 °C und 1 K oberhalb der jeweiligen T_{schalt} der untersuchten Probe sind der Abbildung 8.5 zu entnehmen. Die weiteren erstellten Diffraktogramme für alle weiteren Temperaturen sind dem Anhang Abbildung A.31 bis Abbildung A.34 zu entnehmen.

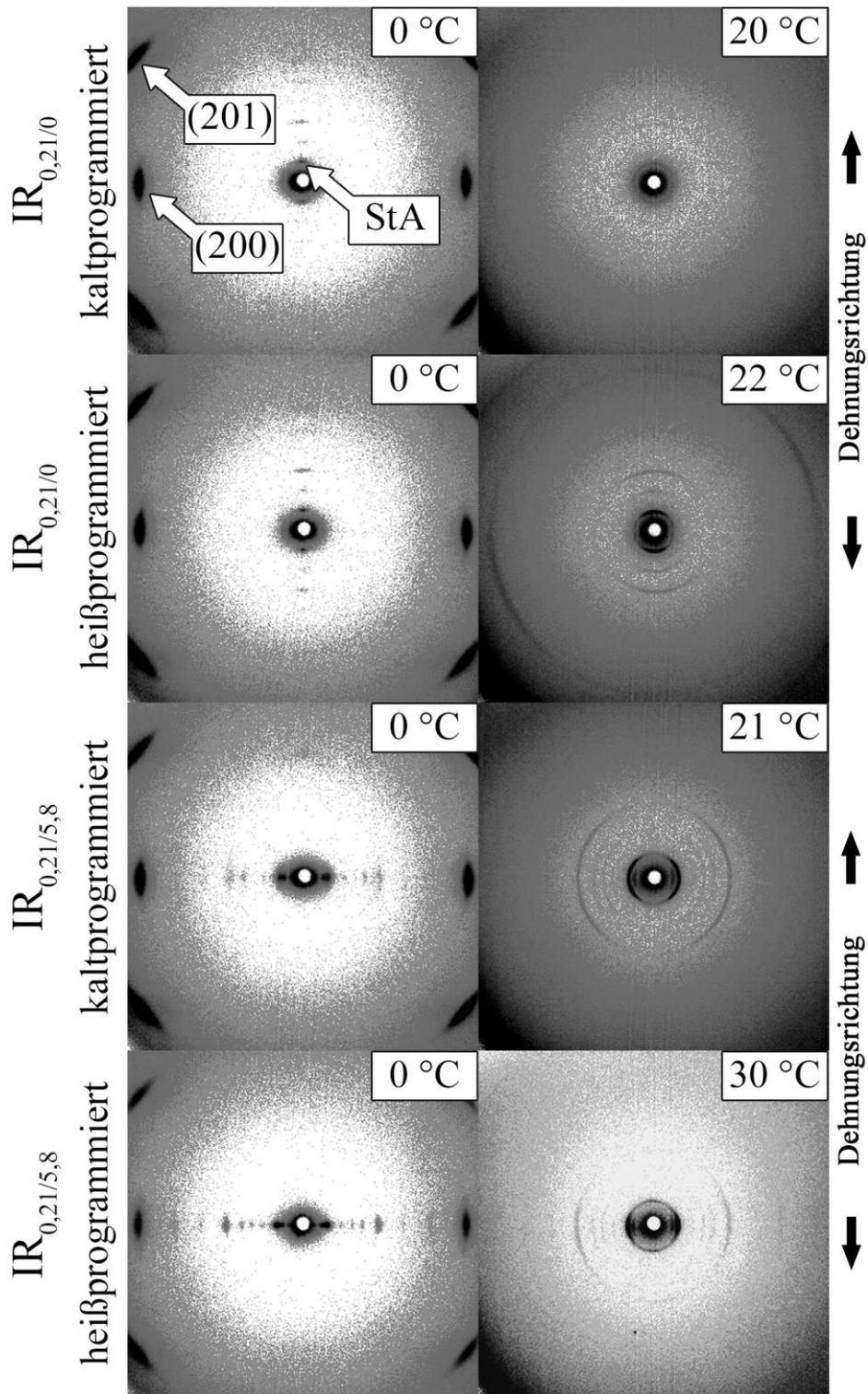


Abbildung 8.5 MAXS Diffraktogramme von kalt- und heißprogrammierten $IR_{0,21/1}$ und $IR_{0,21/5,8}$ bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 1 K oberhalb der jeweiligen Schalttemperatur.⁵³¹

Bei einer Temperatur von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die (200)- und (120)- Reflexe der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle sichtbar.⁵³⁶ Außerdem sieht man im Zentrum des Diffraktogramms die Reflexe von hoch orientierten StA-Kristallen. Diese Reflexe korrelieren mit der Langperiode der Kristallmodifikationen A und C von StA.^{535,537-539} In kalt- und heißprogrammierten $IR_{0,21/1}$ Proben sind die Reflexe der StA-Kristalle senkrecht zum Äquator des Poly(cis-1,4-isopren)-

Kristalle ausgerichtet. Interessanterweise erscheinen dieselben Reflexe für IR_{0,21/5,8}-Proben um 90° verkippt, also parallel zum Äquator. Während die Reflexe der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle oberhalb T_{schalt} vollständig verschwinden, sind die Reflexe der StA-Kristalle weiterhin zu beobachten. Die StA-Kristalle sind somit selbst nach dem Schalten der Proben vorhanden, wenn auch, wie in Abbildung 8.5 zu sehen, weniger orientiert. Das deutet darauf hin, dass StA die vermutlich lediglich die Schmelztemperatur der dehnungsinduziert gebildeten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle und damit die T_{schalt} der IR-Proben erhöht, ohne selbst zu schmelzen. Damit ist weiterhin der intrinsische SME von IR für die Schaltung verantwortlich und es wurde kein extrinsischer SME dem IR aufgeprägt, wie es bei Cavicchi et al. der Fall ist.¹³²⁻¹³⁴

Im Folgenden soll der Einfluss von StA auf den Formgedächtniseffekt von Natsyn 2200 untersucht werden. Dieser Synthetikkautschuk enthält keine StA, was eine genauere Untersuchung des SMEs von IR ohne StA ermöglicht.

8.2 Realisierung eines Formgedächtniseffekts für Natsyn 2200

In Abschnitt 8.1 wurde gezeigt, dass durch Additivierung des Synthetikkautschuks (IR) IR-SKI-3 mit zusätzlicher Stearinsäure (StA) ein Formgedächtniseffekt (SME) bei Raumtemperatur abgerufen werden kann. Der für die bisherigen Studien verwendete IR-SKI-3 enthielt allerdings bereits Kleinstmengen an Stearinsäure. Vermutlich ist die von Werk aus beigemengte StA der Grund warum IR-SKI-3 zu den dem Naturkautschuk ähnlichsten IRs zählt. Welchen Einfluss StA auf den IR nimmt, um die Schalttemperatur über Raumtemperatur zu erhöhen, konnte in Abschnitt 8.1 nicht abschließend geklärt werden. Daher ist das Ziel dieses Abschnitts, mehr Informationen über den SME von Poly(cis-1,4-isopren) zu gewinnen und zu verstehen, wie StA den SME beeinflusst. Dieses Kapitel entstand in Zusammenarbeit mit Sebastian Weckes⁵⁴⁰ im Rahmen seines Wahlpflichtpraktikums und enthält Ergebnisse der Masterarbeit von Jürgen Austermühl⁵⁴¹.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird StA in Konzentrationen von bis zu 9 Gew.% dem Naturkautschuk SMR 10 (NR) und einem additiv- und StA-freien IR Natsyn 2200 beigemengt. Es wurde sich für Natsyn 2200 entschieden, da es sich bei diesem IR um reines Poly(cis-1,4-isopren) handelt und damit Störeinflüsse anderer Komponenten, die anderen IRs beigemengt sind, ausgeschlossen werden können. Die beiden gewählten Poly(cis-1,4-isopren)e wurden wie in Abschnitt 8.1 beschrieben mit Dicumylperoxid (DCP) vernetzt. Anschließend wurde der Vernetzungsgrad x_c bestimmt. Im weiteren Verlauf werden die Proben nach dem Schema Poly(cis-1,4-isopren)-Art, x_c und c_{StA} benannt. Eine IR-Probe mit einem Vernetzungsgrad von

0,23% und einer StA-Konzentration von 1,96 Gew.% würde demnach als $IR_{0,23/1,96}$ bezeichnet werden.

Zuerst wurden die hergestellten Poly(cis-1,4-isopren)-Netzwerke hinsichtlich des Vernetzungsgrads x_c charakterisiert, siehe Tabelle 8.2.

Tabelle 8.2 Vernetzungsgrad x_c der hergestellten IR- und NR-Netzwerke gemittelt über alle Proben mit unterschiedlicher Stearinsäurekonzentration.

DCP (Gew.%)	IR	NR
	x_c (%)	
0,2	$0,23 \pm 0,08$	-
0,4	$0,29 \pm 0,07$	$0,22 \pm 0,08$
0,6	$0,35 \pm 0,09$	-

Wie zu erwarten war, steigt der Vernetzungsgrad x_c mit steigender Konzentration des Radikalstarters DCP an. Interessanterweise ist der x_c von NR bei gleicher DCP-Konzentration niedriger als der von IR. Dies hängt vermutlich mit dem höheren Molekulargewicht des verwendeten NRs und mit den weiteren Komponenten, wie Proteinen, welche im NR enthalten sind und Radikale abfangen können, zusammen. Außerdem nimmt StA keinen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion, wie es bereits in Tabelle 8.1 anhand von IR-SKI-3 gesehen wurde. Dasselbe gilt für die Bruchdehnung ε_b , Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r und Dehnungsfixierungsverhältnis R_f , die für kalt- und heißprogrammierte Proben bestimmt wurden. Die Bruchdehnung ε_b nimmt mit steigendem x_c von anfänglich ca. 1400% für $IR_{0,23}$ auf 1000% für $IR_{0,35}$ ab. Die Werte für R_r und R_f liegen für kalt- und heißprogrammierte Proben bei ca. 90% nach dem ersten Programmierungszyklus. Das passt zu den Ergebnissen aus Abschnitt 8.1, in denen gezeigt wurde, dass StA nur Einfluss auf die Schalttemperatur T_{schalt} und die Breite des Schaltbereichs ΔT_{schalt} nimmt und andere Parameter wie x_c , ε_b , R_r und R_f unbeeinflusst bleiben.

Im Folgenden werden die durchschnittlichen Schalttemperaturen T_{schalt} von kaltprogrammierten (bei Raumtemperatur) und heißprogrammierten (bei 80 °C) IR- und NR-Netzwerken mit verschiedenen StA-Konzentrationen c_{StA} verglichen. Die Bestimmung von T_{schalt} erfolgte, wie in Abschnitt 8.1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.6 dargestellt.

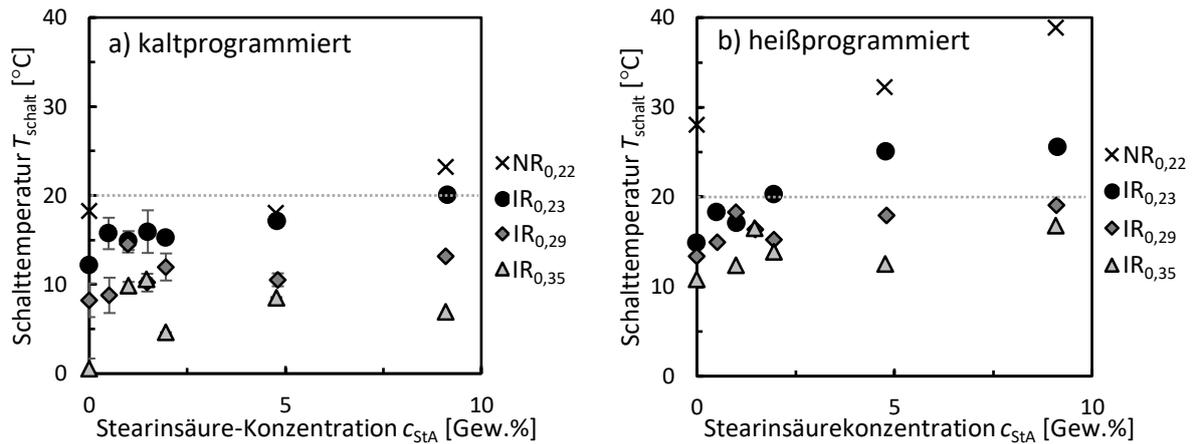


Abbildung 8.6 Durchschnittliche Schalttemperatur T_{schalt} von a) kalt-programmierten (Raumtemperatur) und b) heiß-programmierten (80 °C) NR- und IR-Netzwerken mit verschiedenen StA-Konzentrationen. Die Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Experimente ist mit (.....) gezeichnet.⁵⁴⁰

Wie in Abbildung 8.6a und b zu erkennen, steigen die Schalttemperatur T_{schalt} durch Hinzufügen von StA zu den verschiedenen Poly(cis-1,4-isopren)en stetig mit Erhöhung der StA-Konzentration c_{StA} an, unabhängig von der Programmiermethode. In Übereinstimmung mit früheren Veröffentlichungen ist T_{schalt} umso höher, desto niedriger der Vernetzungsgrad⁴⁵. Zeigt IR_{0,35/0} eine T_{schalt} von 0 °C, so liegt diese für IR_{0,22/0} bei 12 °C. Die T_{schalt} s von NR-Netzwerken sind ohne Ausnahme höher als die der IR-Netzwerke bei gleicher StA-Konzentration c_{StA} . Leider sind T_{schalt} s kaltprogrammierter NR_{0,22} und IR_{0,23} Netzwerke ohne Additivierung mit StA mit 18 °C (NR_{0,22}) und 12 °C (IR_{0,23}) zu niedrig, um die Stabilisierung einer temporären Form bei Raumtemperatur zu ermöglichen. Mit einer c_{StA} von ca. 5 Gew.% steigt T_{schalt} von IR_{0,23} schließlich auf das Niveau von reinem NR_{0,22}. Erst bei einer c_{StA} von ca. 9 Gew.% übertrifft IR_{0,23} die T_{schalt} von reinem NR_{0,22} und erreicht 20 °C. NR_{0,22/9} erreicht bei dieser c_{StA} eine T_{schalt} von etwa 23 °C.

Durch Heißprogrammierung bei 80 °C steigen die T_{schalt} s aller Netzwerke an. T_{schalt} von NR_{0,22/0} wird bspw. um 10 K auf 28 °C erhöht, während T_{schalt} von IR_{0,23/0} nur um 3 K auf 15 °C erhöht wird. Analog zu den kaltprogrammierten Proben wird T_{schalt} durch Zugabe von StA weiter erhöht. Die höchsten T_{schalt} s wurden erneut bei den Netzwerken mit der höchsten StA-Konzentration und dem niedrigsten Vernetzungsgrad gemessen. NR_{0,22/9} zeigt eine T_{schalt} von 38 °C und IR_{0,23/9} von 25 °C. Damit ist es auch möglich dem unadditivierten Synthetikkautschuk Natsyn 2200 einen SME oberhalb Raumtemperatur aufzuprägen, wie es schon für IR-SKI-3 in Abschnitt 8.1 gezeigt werden konnte. Damit können auch Natsyn 2200-Netzwerke als SMIR bezeichnet werden.

Allerdings zeigt IR-SKI-3 bei gleicher StA-Konzentration und Programmierart höhere T_{schalt} als Natsyn 2200 (vgl. Abbildung 8.1, Abbildung 8.2 und Abbildung 8.6). IR-SKI-3 und Natsyn 2200 haben nahezu das gleiche Molekulargewicht, die gleiche Polydispersität \mathcal{D} und cis-1,4-Isopren-Gehalt (vgl. Tabelle 2.1).²⁴⁰⁻²⁴² Aber nur IR-SKI-3 wird als der dem NR ähnlichsten Synthetik kautschuk gehandelt. Der Unterschied der beiden IR sind vermutlich die geringen Mengen StA, die dem IR-SKI-3 von Werk aus beigemischt sind.

Im Folgenden bleibt die Frage zu klären, wie StA die T_{schalt} der verschiedenen Kautschuke erhöht. Zwei Szenarien sind an dieser Stelle denkbar.

1. Die StA-Kristalle sind für die Fixierung der temporären Form der Kautschuk-Netzwerke verantwortlich. Damit würde es sich um einen extrinsischen SME handeln, der durch Schmelzen der StA Kristalle ausgelöst wird, wie von Cavicchi et al demonstriert wurde¹³²⁻¹³⁴.
2. Die StA-Kristalle beeinflussen den intrinsischen SME des Kautschuks, in dem die Schmelztemperatur der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle erhöht wird.

Während höhere StA-Konzentrationen auf jeden Fall einen extrinsischen SME ermöglichen, mit T_{schalt} gemäß der Schmelztemperatur von StA, ist es wahrscheinlicher, dass das zweite beschriebene Szenario für die hier verwendeten geringen StA-Konzentrationen zutrifft. In Abschnitt 8.1 konnte bereits mittels Röntgenstreuung gezeigt werden, dass die StA-Kristalle während des Schaltvorgangs des Netzwerks nicht schmelzen, sondern zunächst lediglich desorientieren und erst bei weitaus höheren Temperaturen als T_{schalt} schmelzen. Um allerdings nochmals genauer zu überprüfen, ob die StA-Kristalle erst bei höheren Temperaturen als T_{schalt} schmelzen, wurden die Schmelztemperaturen T_m und Kristallisationstemperaturen T_c von StA in den verschiedenen NR- und Natsyn 2200-Netzwerken bestimmt. Hierzu wurde sich einer DSC 2910 von TA Instruments, Inc. bedient. Für die Messung wurden je 10 mg einer Probe mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} von 0 bis $80 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und der Wärmestrom aufgezeichnet.

Zusätzlich wurde die Löslichkeit von StA in Kautschuk mittels Flory's Modell für verdünnte Lösungen^{458,542} (Gleichung 8.3) unter der Annahme modelliert, dass die Dichten von StA ($0,94 \text{ g cm}^{-3}$) und Poly(cis-1,4-isopren) ($0,93 \text{ g cm}^{-3}$) gleich sind.

$$1 - \frac{T_m}{T_m^0} = \frac{R}{H_m^0} (D + ET_m)(1 - \varphi_2)^2 \quad 8.3$$

Hier ist T_m^0 die Schmelztemperatur von reiner StA ($69,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁵³⁵), R die universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), H_m^0 die Standardschmelzenthalpie von StA (15899 J g^{-1})⁵⁴³ und φ_2 der Volumenanteil von StA im Netzwerk. D und E sind empirische Rechenparameter die zu den

Werten 17,490 und -0,051 für den Schmelzvorgang und 17,725 und -0,0523 für die Kristallisation berechnet wurden. Die bestimmten T_m und T_c zusammen mit den berechneten Löslichkeitslinien sind der Abbildung 8.7 zu entnehmen. Zusätzliche T_m s wurden von Cavicchi et al.¹³⁴ übernommen.

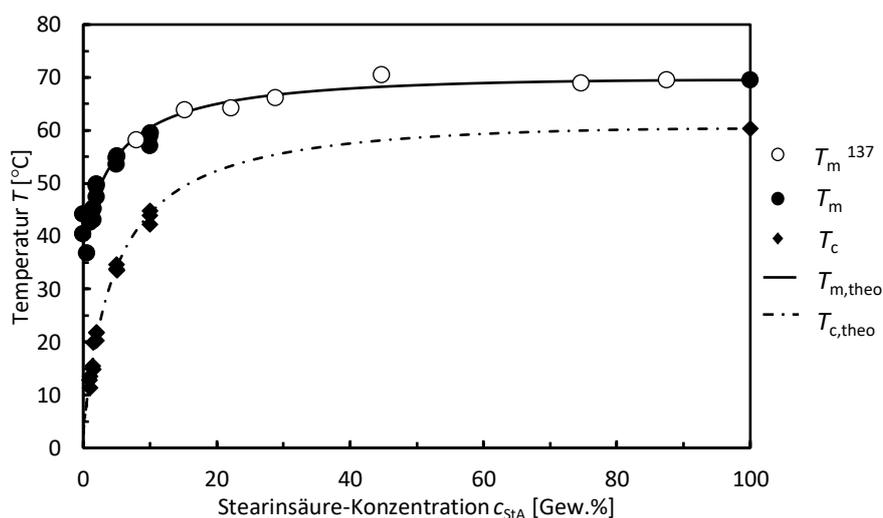


Abbildung 8.7 Schmelztemperaturen und Kristallisationstemperaturen von StA in NR- und Natsyn 2200-Proben in Abhängigkeit der StA-Konzentration. Zusätzliche Schmelztemperaturen zur Berechnung der Löslichkeitslinien wurden von Cavicchi et al. übernommen.¹³⁴ Die Linien geben die berechnete Löslichkeitslinien wieder.⁵³¹

T_m und T_c sind unabhängig vom Vernetzungsgrad der Proben und von der Kautschukart. Sowohl niedrigvernetzter NR als auch hochvernetzter IR zeigen ähnliche Temperaturen bei gleicher StA-Konzentration c_{StA} . Mit sinkender c_{StA} nimmt, wie zu erwarten T_m und T_c von StA ab. Die niedrigste gemessene T_m von StA liegt in etwa bei 37 °C bei einer c_{StA} von 0,5 Gew.%. Die höchste gemessene T_{schalt} der Natsyn 2200-Netzwerke liegt etwa bei 25 °C bei einer c_{StA} von 9 Gew.%. Die gemessenen T_m von StA in NR- und Natsyn 2200-Proben liegen damit für kalt- und heißprogrammierte Proben klar oberhalb der jeweiligen T_{schalt} des Netzwerks. Damit konnte gezeigt werden, dass der SME von IR-SKI-3- und Natsyn 2200-Netzwerken nicht extrinsisch durch das Schmelzen der StA-Kristalle ausgelöst wird, sondern nur mit dem Schmelzen der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle in Verbindung steht.

Um dies nun ebenfalls zu überprüfen, soll zunächst der Schaltprozess der Netzwerke genauer untersucht werden. Hierzu werden wie in Abschnitt 8.1 beschrieben MAXS Messungen durchgeführt. Die Messungen wurden bei 0 °C begonnen und die Temperatur alle 3 Minuten um 1 K erhöht. Die Intensität des (200)-Reflexes wird anschließend für jede Temperatur ausgewertet und mit der mittels TMA bestimmten Dickenänderung Δd der Probe während des

Schaltprozess verglichen. Die Ergebnisse für kalt- und heißprogrammiertes $IR_{0,23/1,96}$ sind der Abbildung 8.8 zu entnehmen. Die Ergebnisse für kalt- und heißprogrammierte $IR_{0,23/4,79}$ -Proben sind im Anhang der Abbildung A.35 zu entnehmen.

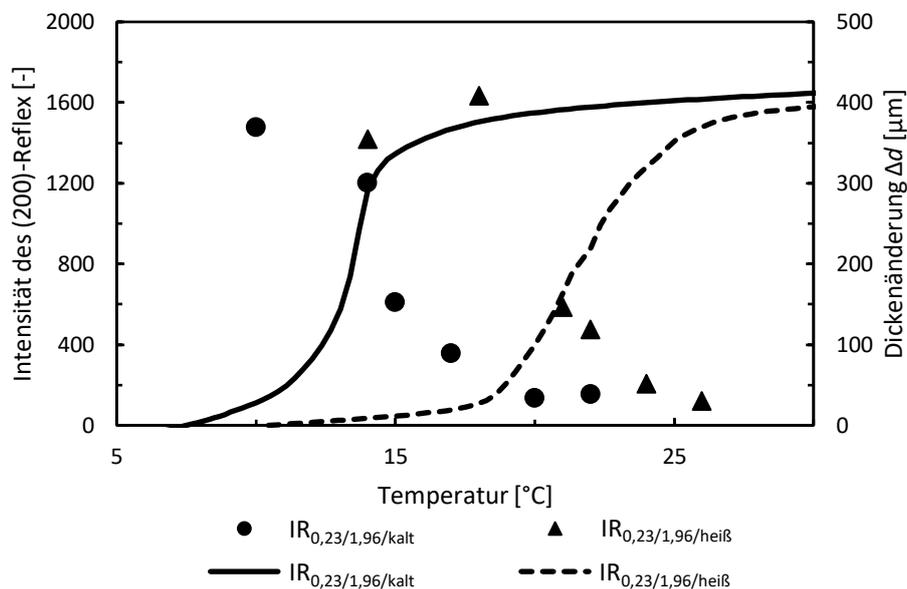


Abbildung 8.8 Intensitäten des (200)-Reflexes von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle (Punkte) im Vergleich mit der Dickenänderung (Linien) während des Schaltvorgangs von kalt- und heißprogrammierten $IR_{0,23/1,96}$ -Netzwerken.⁵³¹

Wie in Abbildung 8.8 zu sehen, nimmt die Intensität der (200)-Reflexe mit steigender Temperatur immer weiter ab, während simultan die Dickenänderung weiter zunimmt. Die größte Änderung der Intensität tritt für die kalt- und die heißprogrammierte Probe jeweils in etwa bei der größten Zunahme der Dickenänderung Δd , also T_{schalt} , auf. Damit steht fest, dass beim Schalten der Netzwerke, die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle schmelzen. Die T_m der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle ist damit der T_{schalt} der Netzwerke gleichzusetzen. Es bleibt aber die Frage, wie StA den intrinsischen SME der verschiedenen Kautschuke beeinflusst. Das zweite mögliche Szenario, das noch untersucht werden muss, besagt, dass StA die Schmelztemperatur der dehnungsinduziert entstandenen Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle erhöht.

Es fällt zum Beispiel auf, dass die T_{schalt} s von Natsyn 2200 zwar genauso durch Zugabe von StA erhöht werden, wie von NR und IR-SKI-3, diese aber dennoch insgesamt, selbst im Vergleich zum fast gleichen IR-SKI-3, niedriger ausfallen. Dies steht vermutlich mit den Fettsäuren im NR und der StA im IR-SKI-3 in Verbindung.

Aus der Literatur ist bekannt, dass NR eine schnellere temperaturinduzierte Kristallisation (TIC, kurz für engl. Temperature-induced crystallization) zeigt als alle Synthetikkautschuke. Die, wenn auch nur geringfügig, höhere Taktizität und die in NR gelösten und mit den NR-

Ketten verknüpften Fettsäuren werden hiermit in Verbindung gebracht. Es konnte bereits in der Literatur gezeigt werden, dass durch Mischen von StA und IR oder verestern von StA an die 3,4-isomeren Einheiten von IR-Ketten die Kristallisationsrate und Kristallinität bei TIC erhöht werden kann.²⁴⁸ Eine offensichtliche Erklärung für die generell höheren T_{schaltS} der NR-Netzwerke wäre eine größere Lamellendicke der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle aufgrund der höheren Taktizität, über die gemäß Gibbs-Thomson⁵⁴⁴⁻⁵⁴⁶ eine höhere T_m und damit auch T_{schalt} resultiert. Eine weitere Erklärung wäre, dass nach der dehnungsinduzierten Kristallisation (SIC, kurz für engl. Strain-induced crystallization) im Programmierschritt weitere TIC beim Abkühlen der Proben abläuft und T_{schalt} somit nach der Programmierung nachträglich erhöht wird^{244,248}. Allerdings ist TIC dafür bekannt relativ langsam abzulaufen und, dass es selbst unter isothermen Bedingungen bei -25 °C mit der höchsten Kristallisationsrate bis zu 3 h dauern kann, bis die Kristallisation abgeschlossen ist. Da zwischen Programmierung und Messung der Proben in der Regel nicht mehr als 20 Minuten vergangen, ist der Einfluss von TIC eher als gering einzuschätzen.

SIC wird daher ausschließlich für den SME niedrig vernetzter Poly(cis-1,4-isopren)e verantwortlich gemacht. Es wird davon ausgegangen, dass mit der Bildung von steifen Kristallen im Programmierschritt, die entropische Rückstellkraft der amorphen Phase soweit reduziert wird, dass die Rückstellung in die ursprüngliche permanente Form verhindert wird²²¹.

Wird NR bis auf 200% Dehnung gestreckt, setzt SIC innerhalb von 60 ms ein. Ab einer Dehnung von 400% nimmt die Kristallinität von NR rapide zu^{221,258}. Für IR wurde festgestellt, dass die rapide Kristallisation erst ungefähr bei 550% Dehnung einsetzt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass IR nach abgeschlossener SIC eine niedrigere Kristallinität als NR aufweist²²¹. IR hat wie bereits mehrfach erwähnt eine niedrigere Taktizität und Regularität der Hauptkette als NR (vgl. Tabelle 2.1). Die Schmelztemperatur von IR ist damit wahrscheinlich auch niedriger als die von NR, da die maximal erreichbaren Lamellendicken von IR kleiner sind.^{208,240,241,244} Dies würde zumindest den Unterschied zwischen den T_{schalt} von NR und IR erklären, aber nicht, warum T_{schalt} mit steigender StA-Konzentration ansteigt, denn der Einfluss von StA auf SIC wurde in der Literatur für vernachlässigbar klein befunden.²²⁶

Im Folgenden werden die Schmelztemperaturen T_m der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle nach der Programmierung betrachtet und überprüft, ob diese mit den T_{schaltS} der Netzwerke korrelieren. Eine verlässliche Methode um T_m zu bestimmen ist mittels DSC. Leider überlagern sich die Schmelzenthalpie der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle mit der entropischen Relaxationenthalpie der amorphen Phase, da wie in Abbildung 8.8 zu sehen, Schmelzen und Dehnungsrückstellung

simultan abläuft. Außerdem verliert die Probe beim Zusammenziehen häufig den Kontakt zum Aluminiumtiegel der DSC, wodurch der Wärmefluss nicht einwandfrei detektiert werden kann. Aus diesem Grund kann die DSC nicht zur Bestimmung von T_m benutzt werden. Allerdings kann nach Gibbs-Thomson⁵⁴⁴⁻⁵⁴⁶ die Schmelztemperatur T_m eines lamellar kristallisierten Polymers über dessen Lamellendicke L abgeschätzt werden. Hierzu wurden erneut MAXS-Messungen durchgeführt, um die Lamellendicke L von kalt- und heißprogrammierten Poly(cis-1,4-isopren)-Netzwerken zu bestimmen. Um den hierzu notwendigen (002)-Reflex in der MAXS zu sehen, wurden die Proben um 11° in Richtung des Röntgenstrahls verkippt. Anschließend wurde die Halbwertsbreite $\Delta(2\theta)$ des (002)-Reflexes an der Position $2\theta = 21,94^\circ$ bestimmt.

Der Zusammenhang von T_m und L kann nach der Gibbs-Thomson-Gleichung⁵⁴⁴⁻⁵⁴⁶ (siehe Gleichung 8.4) wie folgt ausgedrückt werden.

$$T_{m,rech} = T_m^0 - \frac{2 \sigma T_m^0}{\Delta H_m^0 \cdot L} \quad 8.4$$

Die berechnete Schmelztemperatur $T_{m,rech}$ der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle nach dem Programmierschritt wurden mit den folgenden Werten abgeschätzt. Die freie Oberflächenenergie σ der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle beläuft sich auf $0,0244 \text{ J m}^{-2}$ ⁵⁴⁷, deren Gleichgewichtsschmelzenthalpie ΔH_m^0 auf $6,4 \times 10^7 \text{ J m}^3$ ⁵⁴⁸ und deren Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 auf $35,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁵⁴⁷. Die zur Berechnung fehlende Lamellendicke L wurde mittels der Scherrer-Gleichung⁵⁴⁹ (Gleichung 8.5) aus der Halbwertsbreite $\Delta(2\theta)$ des (002)-Reflexes der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle berechnet.

$$L = \frac{K \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta_{(002)})} \quad 8.5$$

Der Formfaktor K wurde hierzu zu 0,9 angenommen, was ein typischer Wert für Polymere ist. Die Wellenlänge λ der verwendeten Cu- K_α -Anode ist 0,154056 nm. Der Bragg-Winkel 2θ des (002)-Reflexes ist $21,94^\circ$. Die Halbwertsbreite wurde für jede Probe bestimmt.

In Abbildung 8.9 sind die so berechneten T_{ms} und T_{schalt} s von kalt- und heißprogrammierten NR_{0,22} und IR_{0,23} in Abhängigkeit der StA-Konzentration gegenübergestellt.

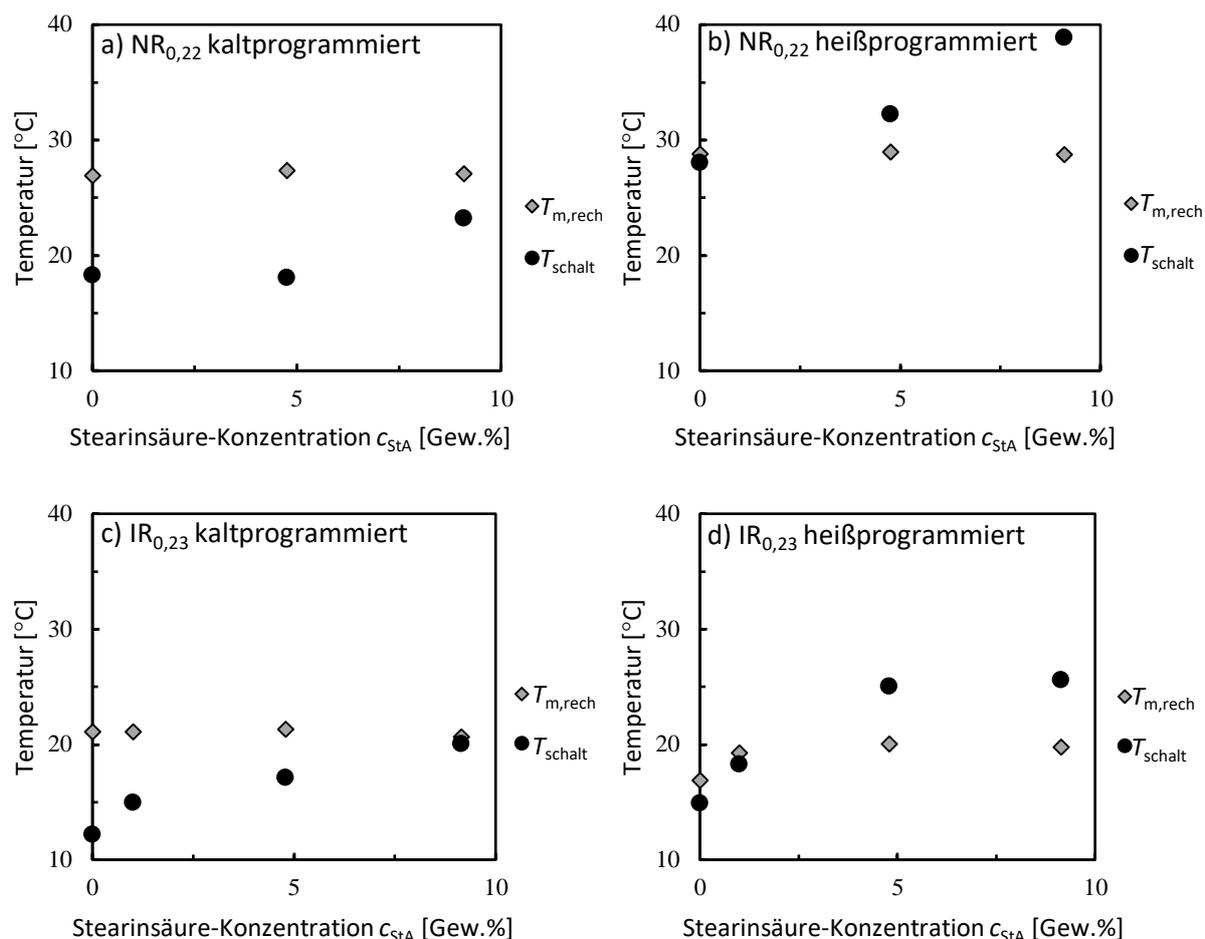


Abbildung 8.9 Vergleich der Schmelztemperatur T_m (grau) und Schalttemperatur T_{schalt} (schwarz) von a) kaltprogrammiertem und b) heißprogrammiertem $\text{NR}_{0,22}$, sowie c) kaltprogrammiertem und d) heißprogrammiertem $\text{IR}_{0,23}$ bei verschiedenen Stearinsäure-Konzentrationen c_{StA} .⁵⁴¹

Wie anhand der Abbildung zu erkennen ist, sind die errechneten $T_{m,\text{rech}}$ s für kalt- und heißprogrammierte Proben nahezu identisch. Die dazu korrelierenden Lamellendicken L liegen für IR zwischen 6,3 und 8 nm und für NR zwischen 14 und 18 nm, was einem theoretischen T_m von IR zwischen 16,9 und 21,6 °C und von NR zwischen 26,9 und 28,3 °C entspricht. Auch mit Zugabe von StA nimmt die berechnete Schmelztemperatur nicht weiter zu. Damit ist erwiesen, dass StA keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt von dehnungsinduziert kristallisierten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen nimmt.

Der Unterschied der Kristallitdimension von IR und NR kann mit der höheren Taktizität von NR und den damit verbundenen größeren möglichen Kristallisationskeimen und dickeren Lamellen erklärt werden^{208,240,241,244}. Die niedrigere Taktizität von IR ist evtl. auch der Grund für das spätere Einsetzen der SIC im Vergleich zu NR, da mehr Dehnung benötigt wird, um die kritische Keimdimension zu erreichen.²²¹ Candau et al. berichtete von Lamellendicken bei NR von etwa 9 nm⁵⁵⁰, die in etwa denen von den in dieser Arbeit vermessenen IR-Netzwerken

entsprechen. Der Unterschied zwischen den gemessenen Lamellendicken von Candau et al. und denen dieser Arbeit ist vermutlich der Vernetzungsgrad der Netzwerke. Während die Netzwerke von Candau et al. einen Vernetzungsgrad von etwa 1% aufweisen, ist der Vernetzungsgrad der hier vermessenen NR-Netzwerke bei gerademal 0,22%. Aufgrund des höheren Vernetzungsgrads haben die NR-Netzwerke von Candau et al. mehr Fehlstellen (Netzknoten) entlang der Polymerkette, was die Größe möglicher kritischer Keime limitiert. Das passt zu der Erkenntnis, dass NR-Netzwerke mit einem zu hohen Vernetzungsgrad $>0,4\%$, wie z.B. IR, keinen SME bei Raumtemperatur zeigen, da die Schmelztemperatur der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle zu niedrig ist.

Da kein Unterschied zwischen den Kristallitdimensionen von kalt- und heißprogrammierten Proben zu erkennen ist, muss die Ursache der unterschiedlichen Schalttemperaturen im Zusammenhang mit den Programmierarten stehen. T_{schalt} der kaltprogrammierten Proben ist stets niedriger als die berechneten theoretischen $T_{\text{m,rech}}$ der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle. Mit Zugabe von StA nähert sich T_{schalt} immer mehr $T_{\text{m,rech}}$ der Netzwerke an. Bei heißprogrammierten Proben verhält es sich andersrum. Bei niedrigen c_{StA} liegt T_{schalt} knapp unterhalb der berechneten $T_{\text{m,rech}}$ und steigt mit zunehmender c_{StA} weiter an, sodass T_{schalt} am Ende bei NR sogar 10 K höher als $T_{\text{m,rech}}$ ist. Da weder das Schmelzen von StA noch die Änderung der Schmelztemperatur der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle durch die Zugabe von StA der Grund für den Anstieg von T_{schalt} ist, bleibt die amorphe Poly(cis-1,4-isopren)-Phase als die einzige Komponente übrig. Somit scheint das unterschiedliche Verhalten der kalt- und heißprogrammierten Proben durch eine Beeinflussung der amorphen Phase hervorgerufen zu werden.

Beim Einsetzen der SIC bilden sich die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle und die umgebene amorphe Phase entspannt.^{224,551,552} Im Falle von SMNR oder SMIR ist diese Relaxation ausreichend, um auch bei hohen Dehnungen eine temporäre Form zu stabilisieren. Die entropische Rückstellkraft F_e ist damit nicht groß genug, die mit steifen Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen durchsetzte amorphe Phase in den thermodynamisch günstigeren geknäulten Zustand zu bringen. Wird allerdings im Folgenden die Temperatur erhöht, nimmt die entropische Rückstellkraft F_e der amorphen Phase zu, was auch unterhalb der berechneten Schmelztemperatur $T_{\text{m,rech}}$ zum Schalten des Polymers führt (vgl. Gleichung 6.1). Die erzeugte Kraft wirkt dabei auf die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle, wodurch vermutlich die T_m der Kristalle und damit auch T_{schalt} gesenkt wird. Anders kann an dieser Stelle das Schalten der Proben unterhalb $T_{\text{m,rech}}$ nicht erklärt werden.

Diese Annahme wird von Befunden aus vorangegangenen Arbeiten des Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften unterstützt.^{25,26} In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass Stress senkrecht zur Orientierung der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle die Schalttemperatur T_{schalt} von SMNR senkt. Umgekehrt erhöht Stress parallel zur Orientierung der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle die Schalttemperatur T_{schalt} . Folglich ist es möglich selbst nach der Programmierung die Schalttemperatur der Netzwerke zu erhöhen.^{26,45} Dementsprechend kann vermutlich Stress, der von der amorphen Phase auf die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle appliziert wird, die Schmelztemperatur der Kristalle im großem Maße beeinflussen. In Abbildung 8.10 sind vereinfacht die Spannungen σ abgebildet, die theoretisch auf einen Polymerkristall wirken können. Dabei wird zwischen T_m -erhöhenden und T_m -verringern Spannungen unterschieden.

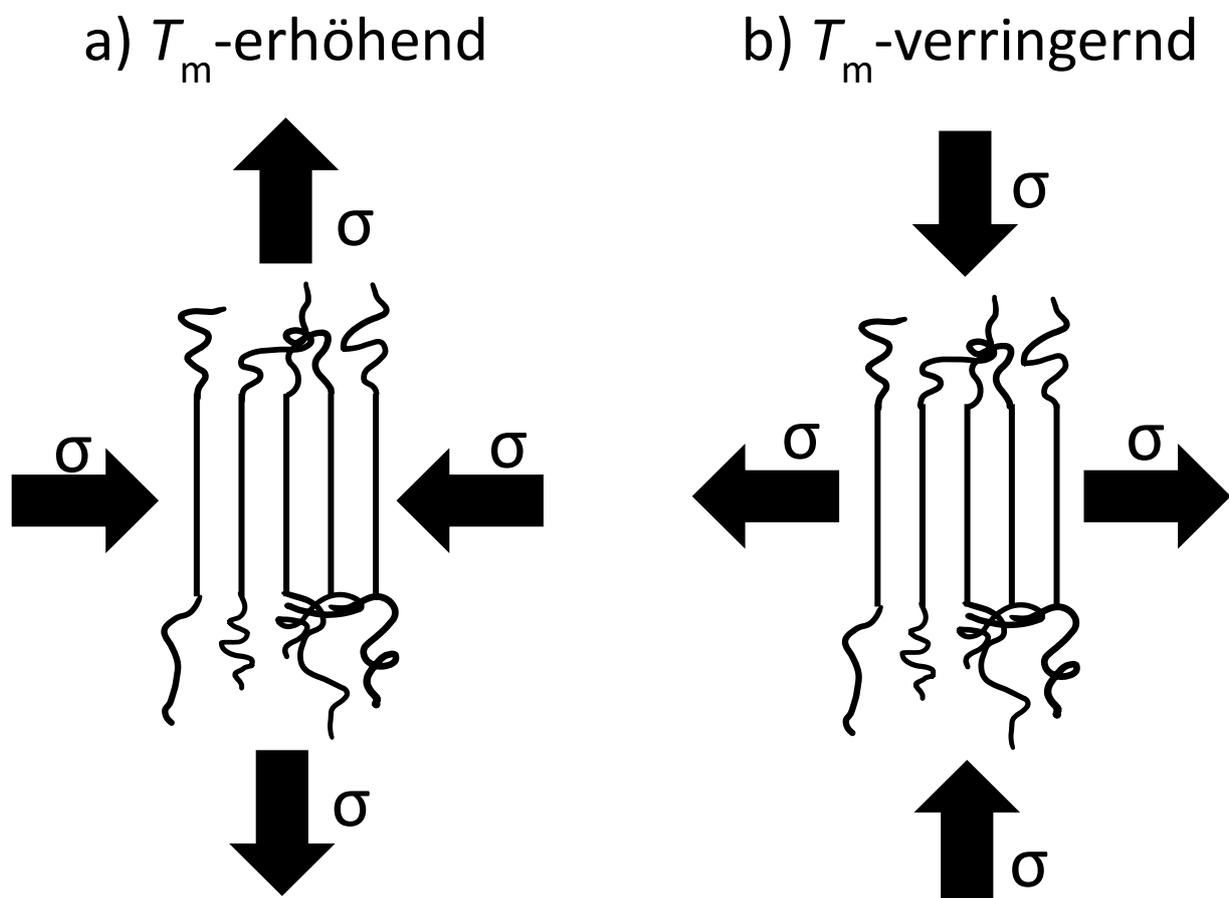


Abbildung 8.10 Mögliche Spannungen σ , die auf Polymerkristalle wirken können und ihre mögliche Auswirkung auf den Schmelzpunkt der Polymerkristalle.

Allerdings sind nicht alle diese Spannungen tatsächlich realistisch. Die dargestellten Druckspannungen können vermutlich nicht von der amorphen Phase aufgebaut werden. In

Abbildung 8.11 sind beispielhaft verschaltete Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle dargestellt, um zu demonstrieren, wie die amorphe Phase Stress zwischen den Kristallen generieren kann.

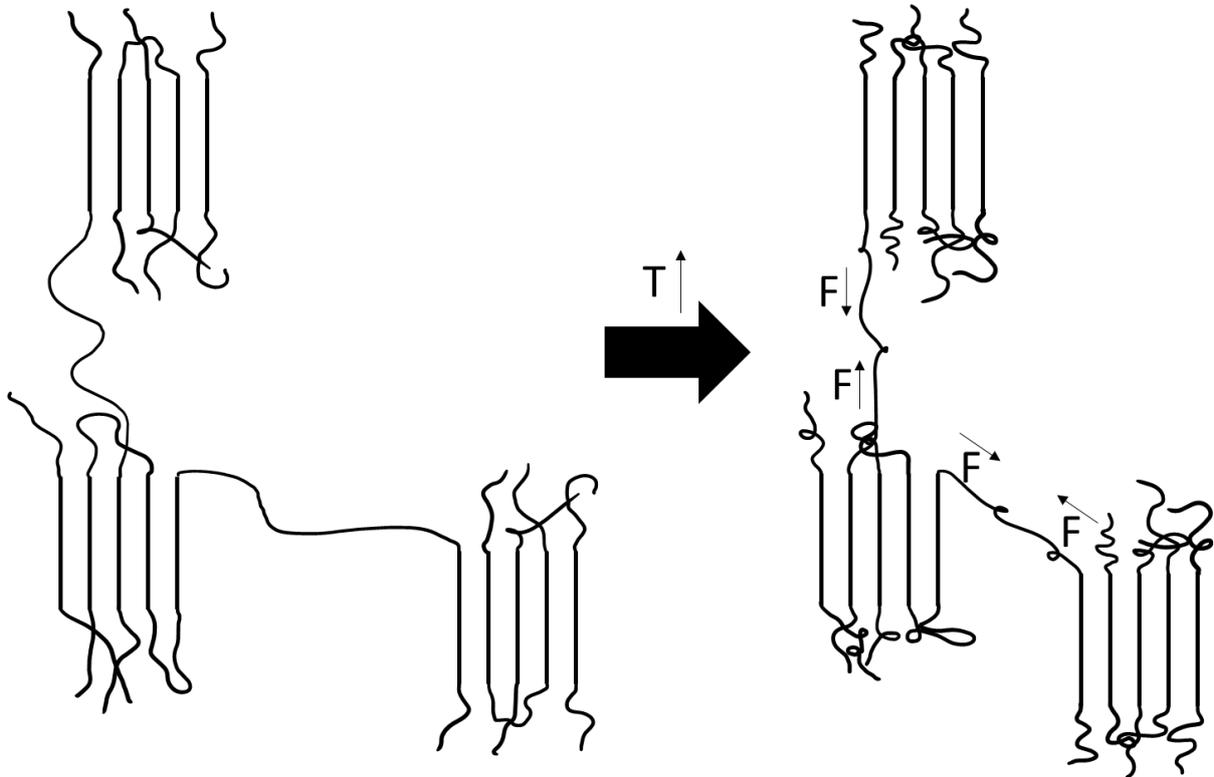


Abbildung 8.11 Darstellung der möglichen Kräfte, die die amorphe Phase auf Polymerkristalle (durch temperaturbedingte Knäulung der amorphon Polymerketten) ausüben kann.

Wie in Abbildung 8.11 zu sehen, kann die amorphe Phase je nachdem wie die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle verschaltet sind, sowohl Stress parallel als auch senkrecht zu deren Orientierung ausüben und so die Kristalle mechanisch stabilisieren (senkrecht) oder destabilisieren (parallel). Die Summe der an einen Polymerkristall angreifenden Kräfte gibt schließlich vor, ob T_m erhöht oder verringert wird.

Bleibt die Frage, wie StA den Stress der amorphon Phase reduziert und so ein Schmelzen der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle unterhalb der theoretischen Schmelztemperatur verhindert wird. In NR liegen die StA-Kristalle vor der Kaltprogrammierung gleichmäßig verteilt vor und zeigen keine bevorzugte Orientierung in der amorphon Matrix.²²⁴ Im Programmierschritt wird die amorphe Phase in Dehnungsrichtung orientiert. Die in der Matrix eingebetteten StA-Kristalle werden ebenfalls in der Matrix orientiert. Laut Tosaka et al.²²⁴ bilden sich die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle erst nachdem die StA-Kristalle bereits orientiert wurden. Nach Abschluss der Programmierung sind die orientierten StA-Kristalle zusammen mit den dehnungsinduziert entstandenen orientierten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen in der ebenfalls orientierten

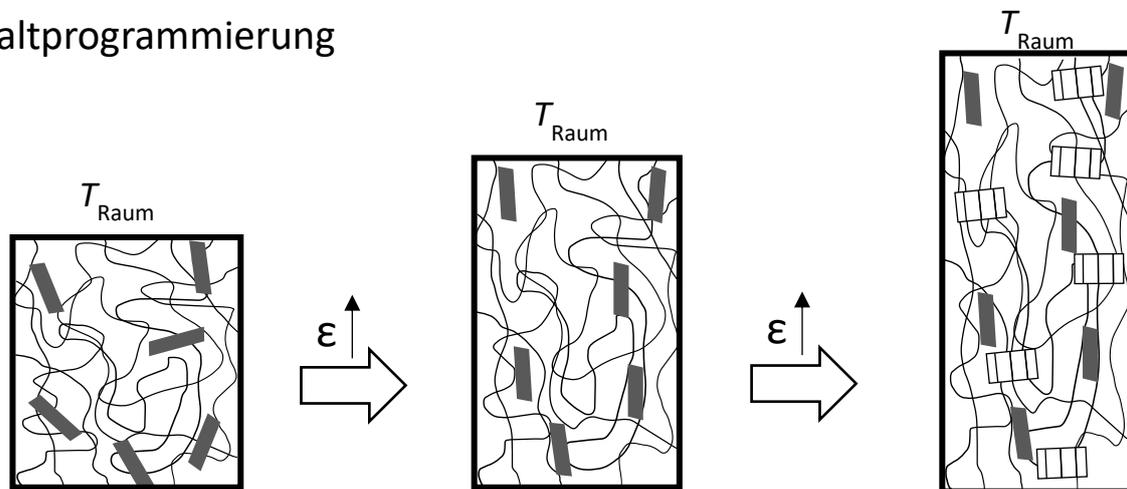
amorphen Maxtrix eingebettet. Wird nun die Temperatur zur Schaltung des Polymers erhöht, nimmt die entropische Rückstellkraft der zuvor entspannten amorphen Phase zu. Die steifen StA-Kristalle reduzieren nun vermutlich die Kraftübertragung auf die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle, wodurch sich T_{schalt} der Netzwerke mit steigender StA-Konzentration $T_{\text{m,rech}}$ annähert (vgl. Abbildung 8.7).

Die erhöhte Temperatur während der Heißprogrammierung ermöglicht wahrscheinlich eine bessere Diffusion der Polymerketten, wodurch sich diese thermodynamisch günstiger anordnen können und vorhandene Verschlaufungen besser lösen können. Dies wird durch Abbildung 8.7b und d unterstützt, da nur nach Heißprogrammierung die $T_{\text{m,rech}}$ der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle der beobachteten T_{schalt} entspricht. Die amorphe Matrix liegt also nach Heißprogrammierung vermutlich geknäulter und damit nach Gleichung 6.1 entspannter vor. Hinzu kommt, dass während der Heißprogrammierung der Kautschuknetzwerke StA-Kristalle aufgeschmolzen werden. Dadurch sind keine störenden steifen Kristalle in der amorphen Matrix, die die Orientierung der Matrix erschweren. Außerdem wird angenommen, dass das in Poly(cis-1,4-isopren) gelöste StA, wie ein Weichmacher wirkt.²²⁶ Die amorphe Phase kann sich aufgrund dieser beiden Umstände während der Dehnung vermutlich nochmals thermodynamisch günstiger anordnen, wodurch die nach der SIC verbleibende amorphe Phase entspannter vorliegt. Aufgrund der oben genannten Gründe ist die Entropiedifferenz zwischen entspannter und gedehnter amorpher Phase bei der Heißprogrammierung geringer als bei der Kaltprogrammierung. Laut Gleichung 6.1 nimmt somit die entropische Rückstellkraft mit steigender Temperatur langsamer zu und die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle sind bei gleicher Temperatur einer geringeren Kraft ausgesetzt.

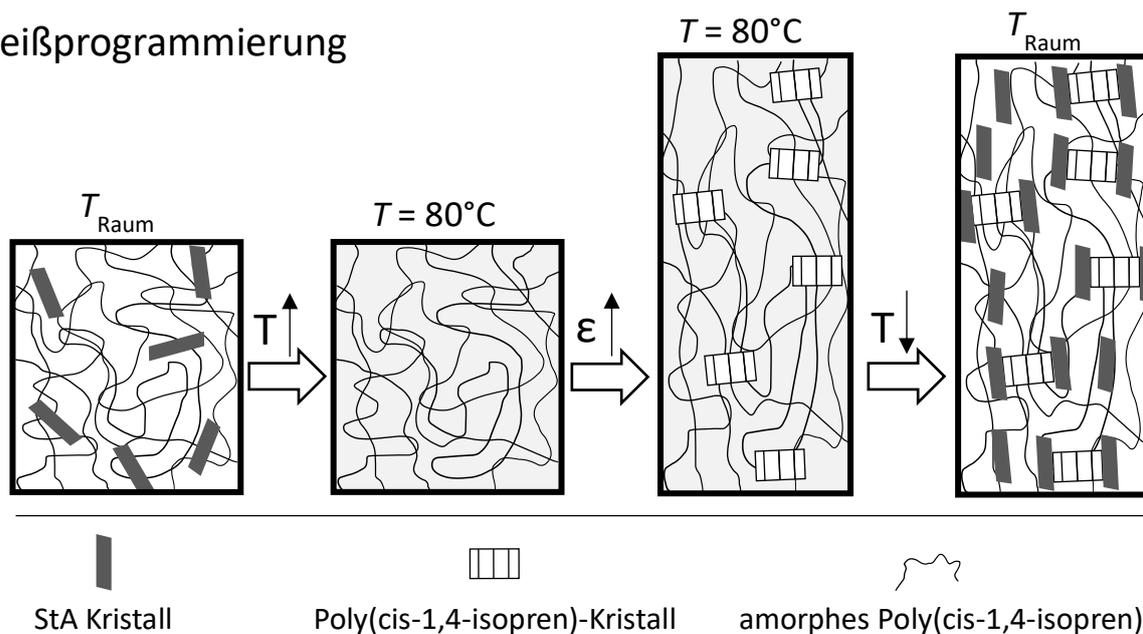
Durch das Aufschmelzen der StA-Kristalle während der Programmierung entsteht ein weiterer Unterschied zwischen kalt- und heißprogrammierten Proben. Werden die Proben zum Fixieren abgekühlt, kristallisiert die StA in einer orientierten amorphen Matrix zwischen den gebildeten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen. Interessanterweise sind diese StA-Kristalle wie die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle hochorientiert (siehe Abbildung 8.5). Die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle dienen damit vermutlich als Kristallisationskeim für die StA-Kristalle. Diese wachsen somit epitaktisch oder zumindest sterisch geführt in der Nähe der hochorientierten Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen auf. Bisher wurde angenommen, dass die StA-Kristalle dem Poly(cis-1,4-isopren) während der TIC als Nukleationskeime dienen.²²⁶ Es ist also nicht abwegig, dass auch die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle andersherum der StA als Nukleationskeim dienen können. Anders als bei der Kaltprogrammierung, sind die bei der Heißprogrammierung neu gebildeten StA-Kristalle örtlich an die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle gebunden und können somit besser

vor T_m -erniedrigender mechanischer Einwirkung schützen. StA-Kristalle, die nicht epitaktisch auf Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle aufwachsen, kristallisieren vermutlich bevorzugt im freien Volumen der amorphen Matrix, wodurch die Relaxationsneigung dieser erheblich abnimmt. Die Kombination aus entspannterer und unbeweglicherer amorpher Matrix und StA-Kristalle, die auf Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle aufwachsen, sorgt vermutlich für die starke Abnahme des Stresses, den die amorphe Phase bei Temperaturerhöhung auf die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle ausüben kann. Das bewirkt die beobachtete Zunahme von T_{schalt} zwischen kalt- und heißprogrammierten Proben bei gleichbleibender Kristallitdimension. Abbildung 8.12 stellt die oben beschriebenen Unterschiede zwischen kalt- und heißprogrammierten Proben nochmal bildlich dar.

Kaltprogrammierung



Heißprogrammierung





 StA Kristall Poly(cis-1,4-isopren)-Kristall amorphes Poly(cis-1,4-isopren)

Abbildung 8.12 Darstellung der vermuteten Anordnung von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen und StA nach Kalt- und Heißprogrammierung.

Damit lässt sich die Hypothese formulieren, dass durch Zugabe von StA die dehnungsinduziert entstandenen Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle vor thermisch induziertem mechanischem Stress der amorphen Phase geschützt werden. Das Schalten der Kautschuknetzwerke wird also durch stressinduziertes Schmelzen der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle ausgelöst. Die Kristallinität der Proben spielt hierbei vermutlich auch eine Rolle, da bei einer höheren Kristallinität die Spannung auf mehr Kristalle verteilt wird. Leider konnten, wie schon mehrfach erwähnt, programmierte Proben nicht mittels DSC untersucht werden, um deren Kristallinität zu untersuchen.

Wenn aufgestellte Hypothese wahr ist, muss es möglich sein, eine Probe durch stufenweise Temperaturerhöhung zu schalten. Wird die Temperatur konstant gehalten, wird die im Polymer aufgebaute entropische Rückstellkraft nur soweit abgebaut, bis ein neues Gleichgewicht gefunden wird. Erst durch erneute Temperaturerhöhung schaltet das Netzwerk weiter. Um dies zu überprüfen, wurde der Schaltvorgang von heißprogrammierten IR_{0,23/1} mittels TMA überwacht. Es wurde sich für eine heißprogrammierte Probe entschieden, da die TMA die Temperatur erst ab Raumtemperatur regeln kann und T_{schalt} von kaltprogrammierten Proben somit zu niedrig für diesen Versuch sind. Während des Versuchs wurde die Dickenänderung Δd der heißprogrammierten Probe aufgezeichnet. Die Temperatur wurde während des Versuches alle 120 s um 1 K erhöht. Die Ergebnisse sind der Abbildung 8.13 zu entnehmen.

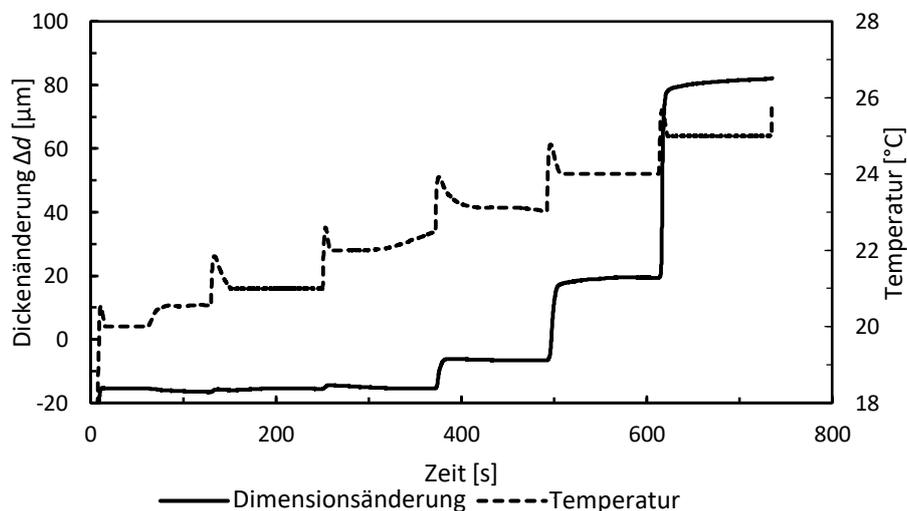


Abbildung 8.13 Dickenänderung Δd einer heißprogrammierten IR_{0,23/1} Probe während eines schrittweisen Aufheizens in 1 K Intervallen alle 120 Sekunden.⁵³¹

Wie der obigen Abbildung zu entnehmen ist, schaltet die Probe ab 21 °C simultan mit jeder weiteren schrittweisen Erhöhung der Temperatur. In der 120 sekundigen Wartezeit ist keine signifikante weitere Dickenzunahme zu verzeichnen. Dieses Ergebnis deckt sich mit der zuvor

getätigten Hypothese. Unterhalb von 21 °C reicht die entropische Rückstellkraft nicht aus, um die amorphe Phase in den thermodynamisch günstigeren geknäulten Zustand zu überführen, da die in der Probe vorhandenen Kristalle eine Rückstellung verhindern. Ab 21 °C ist die entropische Rückstellkraft groß genug, um erste Bereiche der Probe zurückzustellen, wodurch die Dicke der Probe zunimmt. Ist die induzierte Kraft abgebaut bzw. nicht groß genug, kommt das Schalten wieder zum Erliegen, bis erneut eine Temperaturerhöhung durchgeführt wird. Mit steigender Temperaturerhöhung nimmt die Dickenänderung immer weiter zu, da immer mehr Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle der Rückstellkraft nachgeben.

Damit konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von geringen Mengen StA der SME von Naturkautschuk und anderen synthetischen Pendanten signifikant verbessert wird. Gerade für die synthetischen Poly(cis-1,4-isopren)e ist das eine wichtige Erkenntnis, da dies diese für zukünftige Anwendungen, in denen NR nicht genutzt werden kann, nutzbar macht. Diese Erkenntnis ist ähnlich zu den Befunden zum SME von PEtOx-Netzwerken, bei denen durch Aufnahme von geringen Mengen Wasser ein SME bereits bei Raumtemperatur auftritt (Abschnitt 6.1.3). Dies eröffnet viele neue Möglichkeiten bekannte Polymere durch geringe Additivierung als SMPs nutzbar zu machen.

Eine weitere wichtige Erkenntnis die aus den letzten beiden Abschnitten abgeleitet werden kann, ist, dass die amorphe Phase maßgeblich die Schmelztemperatur eines Polymers beeinflussen kann. Evtl. helfen die Erkenntnisse den bis heute nicht vollständig verstandenen Mechanismus der SIC zu aufzudecken.

8.3 Additivierung mit Poly(2-ethyl-2-oxazolin)^f

In diesem Abschnitt wird dem Synthetikkautschuk IR-SKI-3 durch Bildung eines Conetzwerks eine Sensitivität gegenüber Wasser gegeben. Schon in der Vergangenheit wurden aus Naturkautschuk (NR) oder IR und anderen Polymeren Blends hergestellt, um die Eigenschaften des Kautschuks zu ändern/verbessern²⁶⁰⁻²⁸². Zu diesem Zweck soll hier das biokompatible^{91-93,341,342} und amphiphile^{98,99,381,387,390,391} Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) verwendet werden. Durch die Amphiphilie von PEtOx ist eine Sensitivität von PEtOx durch Quellen gewährleistet und es besteht evtl. eine ausreichende Grenzlöslichkeit von PEtOx in IR, um eine Phasenseparation der Polymere im Blend zu vermeiden. Für PEtOx wurde in Abschnitt 6.1 bereits ein Formgedächtniseffekt nachgewiesen, der auf einem Glasübergang basiert. Es wurde

^f Teile dieses Kapitels wurden veröffentlicht in Polymer: Realizing a shape-memory effect for synthetic rubber (IR) Dominik Segiet, Laura M. Neuendorf, Jörg C. Tiller, Frank Katzenberg* (2020) 203, 122788.

gezeigt, dass vernetztes PEtOx sehr hohe speicherbare Dehnungen ermöglicht und eine T_{schalt} von ca. 60 °C besitzt, die durch Kontakt mit geeigneten Lösungsmitteln unterhalb von Raumtemperatur gesenkt werden kann. Damit bringt PEtOx hervorragende und interessante Eigenschaften mit, um Synthetikkautschuk zu modifizieren. Teile der Ergebnisse dieses Abschnitts wurden zusammen mit Laura M. Neuendorf⁵³ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit erarbeitet.

Die IR/PEtOx-Conetzwerke wurden hergestellt, indem Mischungen aus IR und PEtOx mit einer Gesamtmasse von 10 g bei 70 °C unter ständigem Rühren für 8 h in 100 ml Chloroform gelöst wurden bis eine homogene und hochviskose Flüssigkeit gebildet wurde. Die Proben wurden dann bei 80 °C in einem Ofen getrocknet. Anschließend wurden die Proben für 20 Minuten in einer beheizten Doppelwalze von Bühler & Co mit 14 rpm mastiziert, wobei 0,39 Gew.% des Radikalstarters Dicumylperoxid (DCP) und 3,18 Gew.% des Vernetzers Triallylisocyanurat (TAIC) in die Probenmasse eingearbeitet wurden. Zwar kann IR, wie in Abschnitt 8.1 und 8.2 gezeigt wurde, auch ohne TAIC vernetzt werden, aber es ist für die Vernetzung von PEtOx notwendig (siehe Abschnitt 5.1). Zum Schluss wurden die Proben zur Vernetzung 30 Minuten lang bei 160 °C in einer Heizpresse der Paul-Otto-Weber GmbH in 1 mm dicke Scheiben mit einem Durchmesser von ca. 20 cm gepresst. Anschließend wurden Knochenproben des Typs 1A aus den Scheiben gestanzt. Auf diese Art und Weise wurden Conetzwerke mit PEtOx-Konzentrationen zwischen 0 und 100 Gew.% hergestellt.

Leider konnten von den Conetzwerken kein Vernetzungsgrad bestimmt werden, da die Dichte der Conetzwerk unbekannt war.

Stattdessen wurden lediglich die Formgedächtniseigenschaften der Conetzwerke betrachtet. Zuerst wurde die Bruchdehnung ε_b bestimmt. Da Conetzwerke bei Raumtemperatur ab einer PEtOx-Konzentration von 40 Gew.% brüchig wurden, wurden die Bruchdehnungen ε_b bei 80 °C bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.14 zusammengefasst.

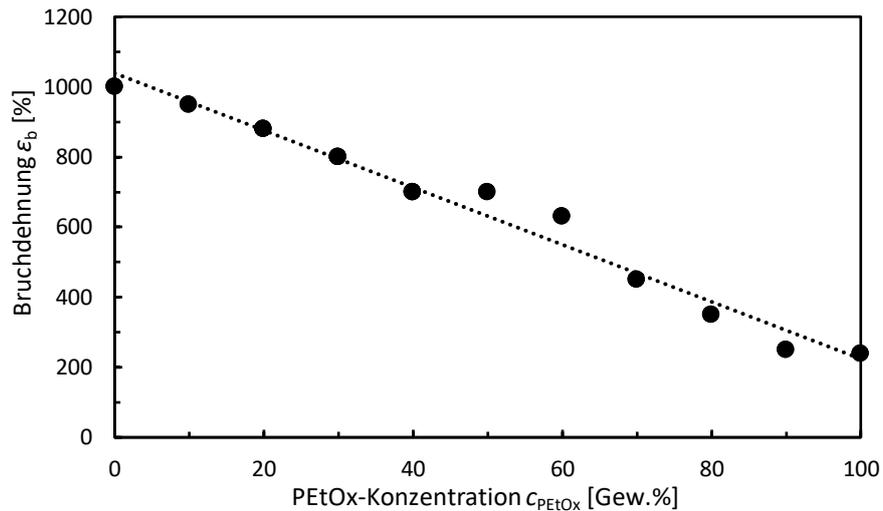


Abbildung 8.14 Bruchdehnung ϵ_b der IR/PEtOx-Conetzwerke in Abhängigkeit der PEtOx-Konzentration c_{PEtOx} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁵⁵³

Die Bruchdehnung ϵ_b nimmt nahezu linear von etwa 1000% Dehnung des IR-SKI-3 auf 240% des reinen PEtOx Netzwerks ab. Gerade bei geringen PEtOx-Konzentrationen sind mehrere 100% Dehnung möglich. Damit zeigen alle Conetzwerke mehr als ausreichend hohe Bruchdehnungen ϵ_b um Formgedächtnismaterialien zu realisieren.

Als nächstes wurden die Formgedächtnisparameter Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben, bestimmt. Die Proben wurden hierzu bei 80 °C auf 95% der Bruchdehnung ϵ_b gezogen. Zur Bestimmung von R_f wurde zudem die fixierte Dehnung ϵ_f nach 30 und 60 Minuten bestimmt, da bekannt ist, dass R_f von PEtOx von der umgebenen Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden kann (Abschnitt 6.1). Die Dehnungsfixierungsverhältnisse R_f der Conetzwerke in Abhängigkeit der PEtOx-Konzentration und Lagerungszeit sind in Abbildung 8.15 dargestellt.

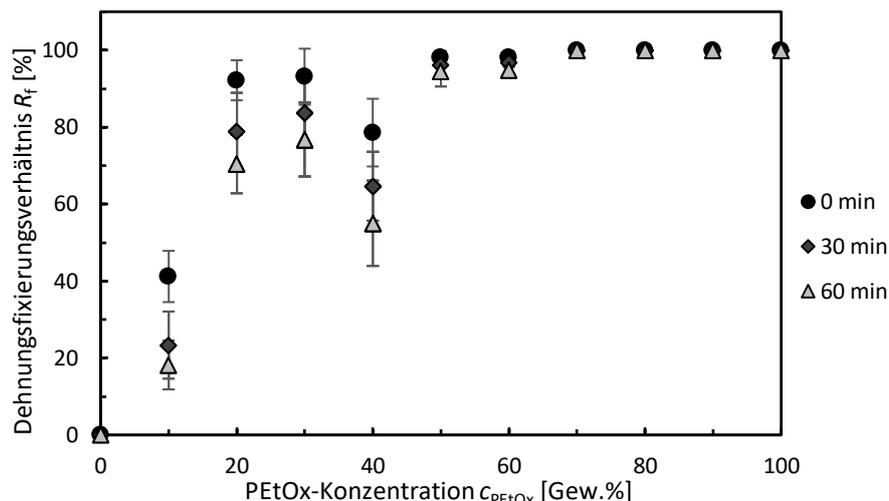


Abbildung 8.15 Dehnungsfixierungsverhältnis R_f von IR/PEtOx-Conetzwerken mit verschiedenen PEtOx-Konzentrationen c_{PEtOx} nach 0 min, 30 min und 60 min nach Programmierung bei 80 °C. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁵⁵³

Wie aus Abschnitt 8.1 bekannt, ist reiner IR nicht in der Lage die aufgebrachte Dehnung zu speichern, da die Schalttemperatur T_{schalt} dieses Netzwerks mit der verwendeten Vernetzermenge bei ca 15 °C liegt (siehe Abbildung 8.2). Mit steigender PEtOx-Konzentration nimmt R_f immer weiter zu, bis es ab ca. 50 Gew.% PEtOx über 96% liegt. Da wie in Abschnitt 5.1 gezeigt werden konnte, dass vernetztes PEtOx mittels Luftfeuchtigkeit geschaltet werden kann, wurden R_f nach 30 und 60 Minuten erneut ausgenommen. Unerwarteterweise zeigten nur Proben mit PEtOx-Konzentration weniger 50 Gew.% eine wesentliche Änderung von R_f . Da aber die Dehnungsrückstellungsrate dR_f/dt bei Schaltung über Luftfeuchtigkeit unter $1\% \text{ h}^{-1}$ liegt, sind die hohen R_f s von nahezu 100% auch nach 60 Minuten erklärbar. Unterhalb von 50 Gew.% PEtOx dominiert vermutlich der SME von IR, wodurch die glasartige PEtOx-Phase das Schmelzen der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle und damit verbundene Dehnungsrückstellung nicht vollständig verhindern kann. Wie in den vorherigen Abschnitten 8.1 und 8.2 gezeigt wurde, ist die Stabilisierung der amorphen Phase essentiell für den SME von IR.

Die Dehnungsrückstellungsverhältnisse R_f der Conetzwerke in Abhängigkeit der PEtOx-Konzentration sind in Abbildung 8.16 dargestellt.

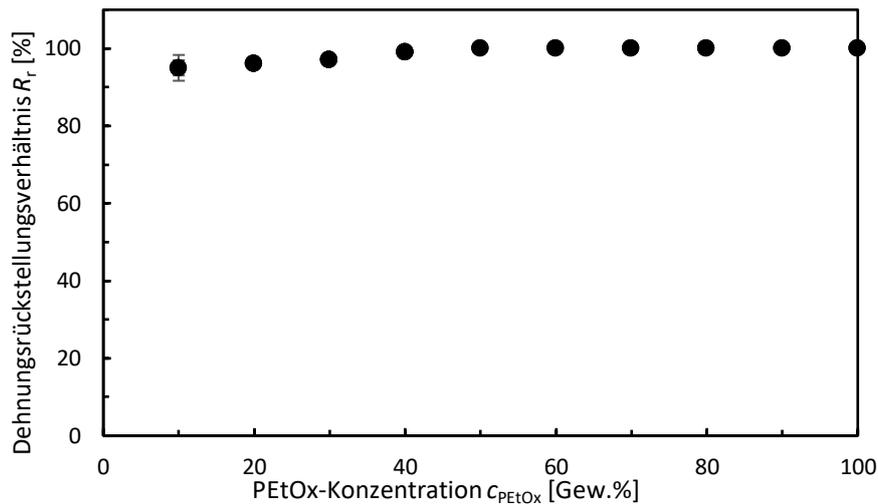


Abbildung 8.16 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r von IR/PETox Conetzwerken mit verschiedenen PETox-Konzentrationen c_{PETox} nach Programmierung bei 80 °C. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁵⁵³

Die Dehnungsrückstellungsverhältnisse R_r der Conetzwerke liegen zwischen den Werten von reinem IR und PETox und steigen damit mit zunehmender PETox-Konzentration auf nahezu 100% an. Damit zeigen die Conetzwerke für alle bisher gemessenen Formgedächtnisparameter hervorragende Ergebnisse.

Als nächstens werden die Schalttemperaturen T_{schalt} der Conetzwerke mittels TMA nach dem Verfahren aus Abschnitt 6.1.2 bestimmt. Alle Proben wurden hierzu bei 80 °C heißprogrammiert. Die ermittelten T_{schalt} S für verschiedene PETox-Konzentrationen sind in Abbildung 8.17 dargestellt. Die entsprechenden TMA-Kurven sind Abbildung A.36 im Anhang zu entnehmen.

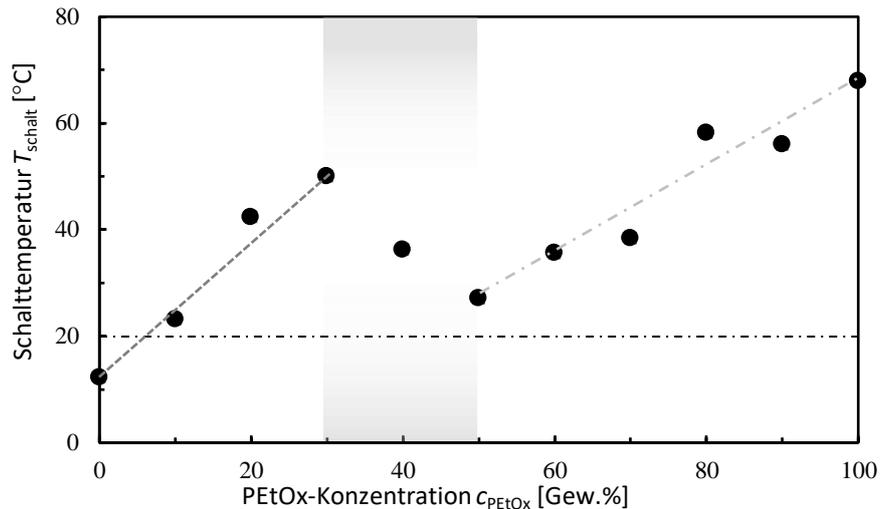


Abbildung 8.17 Schalttemperaturen T_{schalt} von IR/PETox-Conetzwerken mit verschiedenen PETox-Konzentrationen c_{PETox} nach Programmierung bei 80 °C. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁵⁵³

Die in Abbildung 8.17 abgebildeten T_{schalt} s steigen von den 12 °C des reinen IR-Netzwerks auf ungefähr 50 °C an, wenn die PETox-Konzentration auf 30 °Gew.% erhöht wird. Das PETox im Conetzwerk erhöht T_{schalt} damit auf ähnliche Weise wie Stearinsäure (StA). Da PETox nicht kristallin ist, wird es vermutlich nicht wie StA den Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen als Keim dienen. Wie in Abschnitt 8.1 und 8.2 beschrieben, wird vermutlich durch Stress, den die amorphe Phase auf die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle ausübt, T_{schalt} reduziert. Die steife PETox-Phase in der amorphen Poly(cis-1,4-isopren)-Matrix verringert vermutlich wie StA diesen Stress indem die Mobilität der amorphen Phase reduziert wird, was zur Folge hat, dass die Poly(Cis-1,4-isopren)-Kristalle bei höheren Temperaturen schmelzen. Damit unterstützt PETox bis zu dieser Konzentration den intrinsischen SME von IR.

Wird nun die PETox-Konzentration weiter erhöht, fällt T_{schalt} des Conetzwerks unerwarteterweise bei einer PETox-Konzentration von 50 Gew.% auf bis 27 °C ab. Vermutlich sind in diesem Konzentrationsbereich (grau hervorgehoben in Abbildung 8.17) IR und PETox gleichermaßen für die Stabilisierung der Netzwerke verantwortlich. Wird nun die PETox-Konzentration weiter erhöht, steigt T_{schalt} kontinuierlich auf bis zu 68 °C, was T_{schalt} des reinen PETox-Netzwerks entspricht (siehe Abschnitt 5.1). Bei Konzentrationen über 50 Gew.% PETox ist wahrscheinlich nur der T_g -basierte SME von PETox für die Fixierung und Schaltung der Proben verantwortlich.

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden MAXS-Messungen, wie in Abschnitt 8.1 beschrieben, durchgeführt. Da der SME von vernetztem IR und vernetztem PETox auf verschiedenen Mechanismen fundieren (IR ist T_m -basiert, PETox ist T_g -basiert), wurden sich

für die MAXS entschieden, da man mit dieser Methode erkennen kann, ob IR-Kristalle vorliegen.

Abbildung 8.18 zeigt die Diffraktogramme von bei 80 °C heißprogrammierten Conetzwerken mit jeweils 50, 60 und 70 Gew.% PEtOx bei 0 °C.

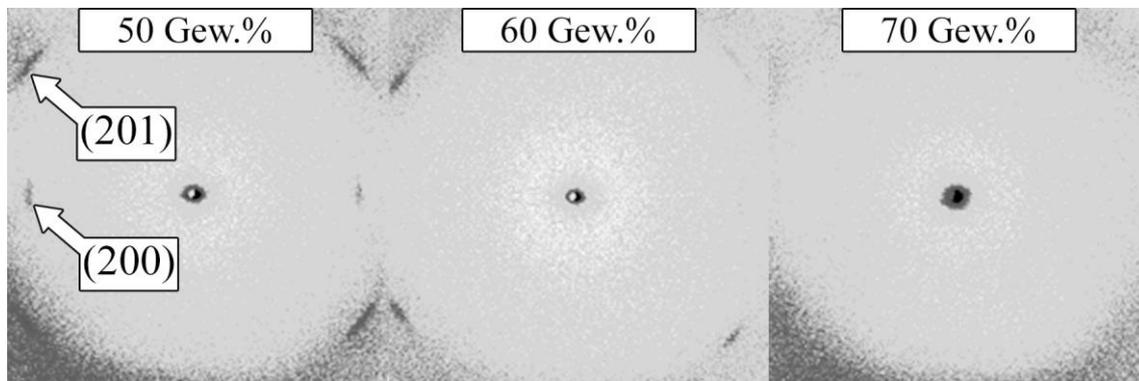


Abbildung 8.18 Mittels MAXS aufgezeichnete Diffraktogramme von heißprogrammierten IR/PEtOx-Conetzwerken bei 0 °C.⁵⁵³

Die (200)- und (120)- Reflexe der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle sind bis zu einer PEtOx-Konzentration von 60 Gew.% zu erkennen.⁵³⁶ Conetzwerke mit mehr als 60 Gew.% PEtOx zeigen keine Reflexe der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen. Somit ist ab dieser PEtOx-Konzentration nur noch der SME von PEtOx für die Dehnungsfixierung verantwortlich und nicht mehr der SME des IR-Netzwerks.

Durch Desorientierung der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle in Folge des Schaltens der Probe und Schmelzen der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle nimmt die mittels MAXS gemessene Intensität I der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle ab, bis die Kristallreflexe vollständig verschwinden. Durch Aufzeichnen der Intensität kann auf diese Weise genauer zwischen dem intrinsischen SME von IR und einem extrinsischen SME von PEtOx unterschieden werden. Die Intensität der (201)-Reflexe der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle mit weniger als 60 Gew.% PEtOx wurden im Folgenden über einen Temperaturbereich von 0 bis 50 °C kontrolliert, um zu sehen, bei welcher Temperatur die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle tatsächlich schmelzen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.19 dargestellt. Die in der Abbildung angegebenen Temperaturen entsprechen der mittels TMA bestimmten T_{schalt} der markierten Zusammensetzung.

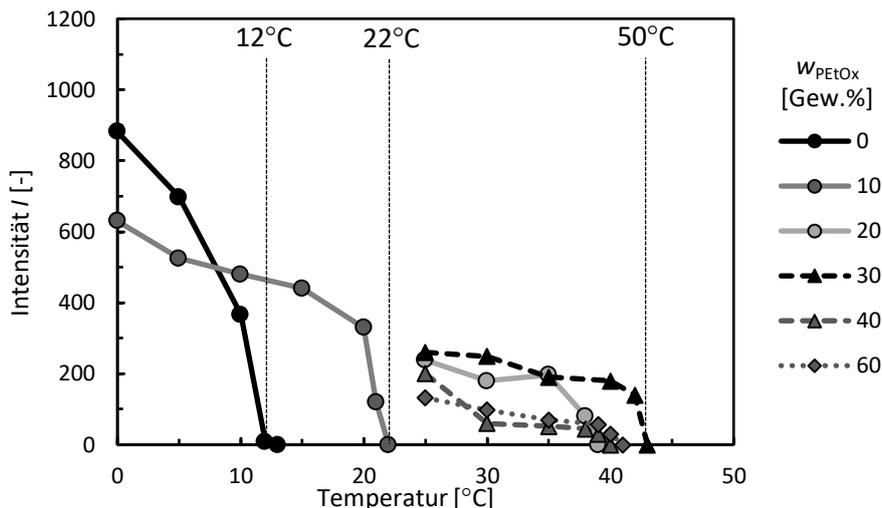


Abbildung 8.19 Intensität I des (201)-Reflexes von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen in heißprogrammierten Conetzwerken in Abhängigkeit der Temperatur. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der mittels TMA bestimmten T_{schalt} der markierten Zusammensetzung. Die angegebenen Linien dienen lediglich der optischen Führung.⁵⁵³

Wie in Abbildung 8.19 zu sehen, stimmen die mittels MAXS bestimmten Schmelztemperaturen der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle bis zu einer PEtOx-Konzentration von 30 Gew.% gut mit den gemessenen T_{schalt} überein. Das passt zu der zuvor getätigten Vermutung, dass bis zu dieser Konzentration der intrinsische SME von IR für den SME des Conetzwerks verantwortlich ist. Wird IR mit mehr PEtOx gemischt, ändert sich die Schmelztemperatur der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle allerdings nicht weiter, sondern bleibt konstant bei ca. 40 °C. Das stimmt nicht mit den gemessenen T_{schalt} s aus Abbildung 8.17 überein, in der zu sehen ist, dass zwischen 30 und 50 Gew.% PEtOx T_{schalt} auf bis zu 27 °C absinkt. Der intrinsische SME von IR verliert in diesem Konzentrationsbereich, vermutlich aufgrund geringerer Kristallinität des IRs, an Einfluss und der extrinsische SME von PEtOx wird dominanter.

Der lineare Zusammenhang von T_{schalt} ab PEtOx-Konzentrationen über 50 Gew.% deutet darauf hin, dass die T_g von PEtOx, die ab diesen Konzentrationen für den SME verantwortlich ist, vom IR beeinflusst wird. Die T_g der IR/PEtOx-Mischphase wäre also niedriger als T_g von reinem PEtOx. Um das zu untersuchen, wurden die T_g der Conetzwerke mittels DMA 2980 von TA Instruments, Inc. vermessen. Aufgrund der für die Messungen benötigten niedrigen Temperaturen konnte sich nicht einer DSC bedient werden, mit welcher T_g in der Regel bestimmt wird. Die Proben wurden zur Vermessung in der DMA auf -80 °C heruntergekühlt und mit einer kontrollierten Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 80 °C aufgeheizt. Die Messung wurde mit einer Frequenz von 1 Hz, einer Amplitude von 10 μm und einer Vorspannkraft von 0,01 N durchgeführt. Die T_g wurden am Maximum des Verlustfaktors $\tan \delta$ abgelesen. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 8.20 dargestellt.

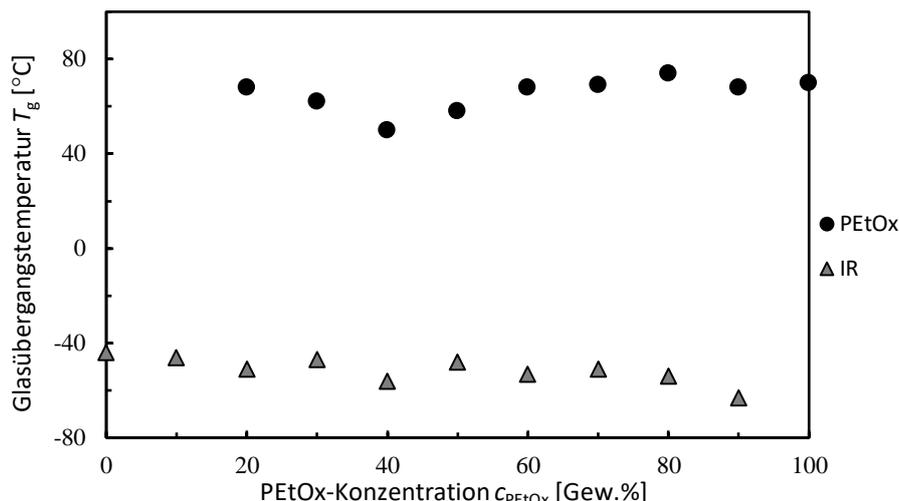


Abbildung 8.20 Mittels DMA bestimmte Glasübergangstemperatur T_g von IR und PEtOx in Abhängigkeit der PEtOx-Konzentration des Conetzwerks.⁵⁵³

Die T_g von IR-SKI-3 konnte in jeder Probe gemessen werden, während T_g von PEtOx unterhalb einer PEtOx-Konzentration von 20 Gew.% nicht mehr gemessen werden konnte. Die T_g s beider Polymere scheinen nahezu unbeeinflusst von der Zusammensetzung des Conetzwerks zu sein. Nur das Conetzwerk mit 40 Gew.% PEtOx zeigt ein T_g , das in etwa 18 K niedriger als das von reinem PEtOx ist. Das passt zu dem niedrigeren R_f , das dieses Conetzwerk im Vergleich zu den Conetzwerken mit 30 und 50 Gew.% zeigt (siehe Abbildung 8.15). Die Abnahme der T_{schalt} in dem Konzentrationsbereich zwischen 30 und 50 Gew.% (siehe Abbildung 8.17) scheint damit mit mehreren Faktoren, wie abnehmende Kristallinität des IRs und abnehmende T_g von PEtOx, im Zusammenhang zu stehen.

Die IR/PEtOx-Conetzwerke mit PEtOx-Konzentrationen über 20 Gew.% zeigen sehr gute thermische Formgedächtniseigenschaften. Die Conetzwerke wurden aber vor allem zu dem Zweck erstellt, um die vorteilhaften Eigenschaften des IRs mit der Amphiphilie von PEtOx zu kombinieren. Aus diesem Grund soll abschließend die Sensitivität der Netzwerke gegenüber verschiedenen polaren und unpolaren Lösungsmitteln getestet werden. Dies geschah unter dem Aspekt, dass wenn ein Netzwerk im Lösungsmittel quillt, es auch durch dieses, wie es in Abschnitt 6.1.4 für PEtOx gezeigt wurde, geschaltet werden kann. Hierzu wurden die gravimetrischen Quellgrade Q (berechnet mit Gleichung 5.3) der verschiedenen IR/PEtOx-Conetzwerke in diversen polaren und unpolaren Lösungsmitteln bestimmt. Vor der Messung wurden die Proben in einer Vakuumkammer bei 100 °C und 60 mbar für 2 Tage getrocknet, ehe sie dann für 3 Tage im jeweiligen Lösungsmittel gequollen wurden. Die Ergebnisse der Quellexperimente sind in Abbildung 8.21 zusammengefasst.

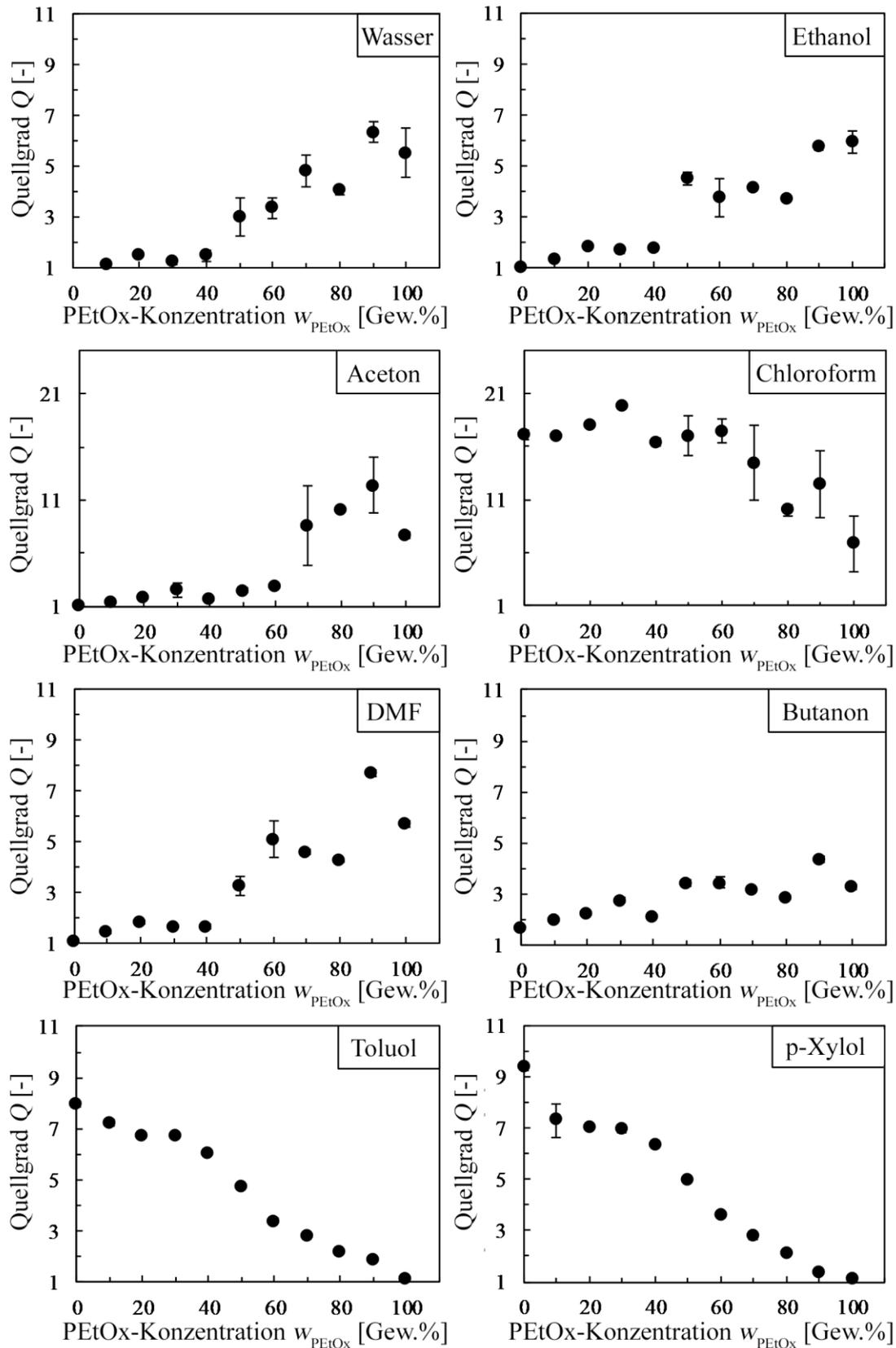


Abbildung 8.21 Gravimetrische Quellgrade Q von IR/PEtOx-Netzwerken verschiedener Zusammensetzung in verschiedenen Lösungsmitteln. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.⁵⁵³

Wie zu erwarten quellen die Conetzwerke über den gesamten Konzentrationsbereich in Butanon und Chloroform, da sie gute Lösungsmittel für beide Polymere darstellen. In allen anderen Lösungsmitteln quillt das Conetzwerk je nach Zusammensetzung auch in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Ethanol. Damit ist die gewünschte Wassersensitivität der Conetzwerke bewiesen. Es konnten alle Conetzwerke mit einer PEtOx-Konzentration von 40 Gew.% und mehr in hydrophilen Lösungsmitteln, sowie Aceton und DMF geschaltet werden. Toluol und p-Xylol schalteten nur, wenn die PEtOx-Konzentration unterhalb von 70 Gew.% ist. Chloroform und Butanon konnten, wie erwartet, jedes Conetzwerk schalten. Nach dem Schalten nehmen die Conetzwerke nicht ihre permanente Form ein, sondern verbleiben in einer weiteren temporären Form. Erst nach Trocknung der Proben erlangten diese vollständig ihre permanente Form zurück (vgl. Abschnitt 6.1.3 und 6.1.4).

Interessanterweise zeigen die Quellkurven einen Verlauf ähnlich einer S-Kurve, bei der der Quellgrad Q des Conetzwerks mit 50 Gew.% PEtOx in etwa der Hälfte des Quellgrads der Reinkomponenten entspricht. Diese S-Kurven sind typisch für amphiphile Polymerconetzwerke (APCN) und deuten auf eine breite co-kontinuierliche Morphologie der amphiphilen IR- und PEtOx-Phasen hin.^{407,423,554-562} Falls dies nicht der Fall ist, könnte diese Form ein Artefakt der verschiedenen Vernetzungsmechanismen -und -raten der beiden Polymere sein, wodurch die IR- und PEtOx-Phase jeweils andere Vernetzungsgrade im Conetzwerk aufweisen.⁵⁶³

Um zu überprüfen, ob die IR- und PEtOx-Phasen co-kontinuierlich angeordnet sind, wurde die Morphologie von Proben mit 40 und 50 Gew.% PEtOx mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, kurz für engl. Atomic force microscopy) untersucht. Die AFM-Messungen wurden mit einem Dimension Icon Scanning Probe Microscope (Veeco Instruments), ausgestattet mit einem Nanoscope V Controller, und einer AVH-1000 Workstation, durchgeführt. Alle Messungen geschahen im Tapping-Modus mit einem RTESP-Cantilever. Die Phasenbilder wurden 5% unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers mit einer Scangeschwindigkeit von 1 Hz und einer Auflösung von 512 Pixeln pro Linie ausgeführt. Für die Messung wurden die Proben unter Flüssigstickstoff gebrochen. Die so erhaltenen Bilder der Conetzwerke sind in Abbildung 8.22 dargestellt.

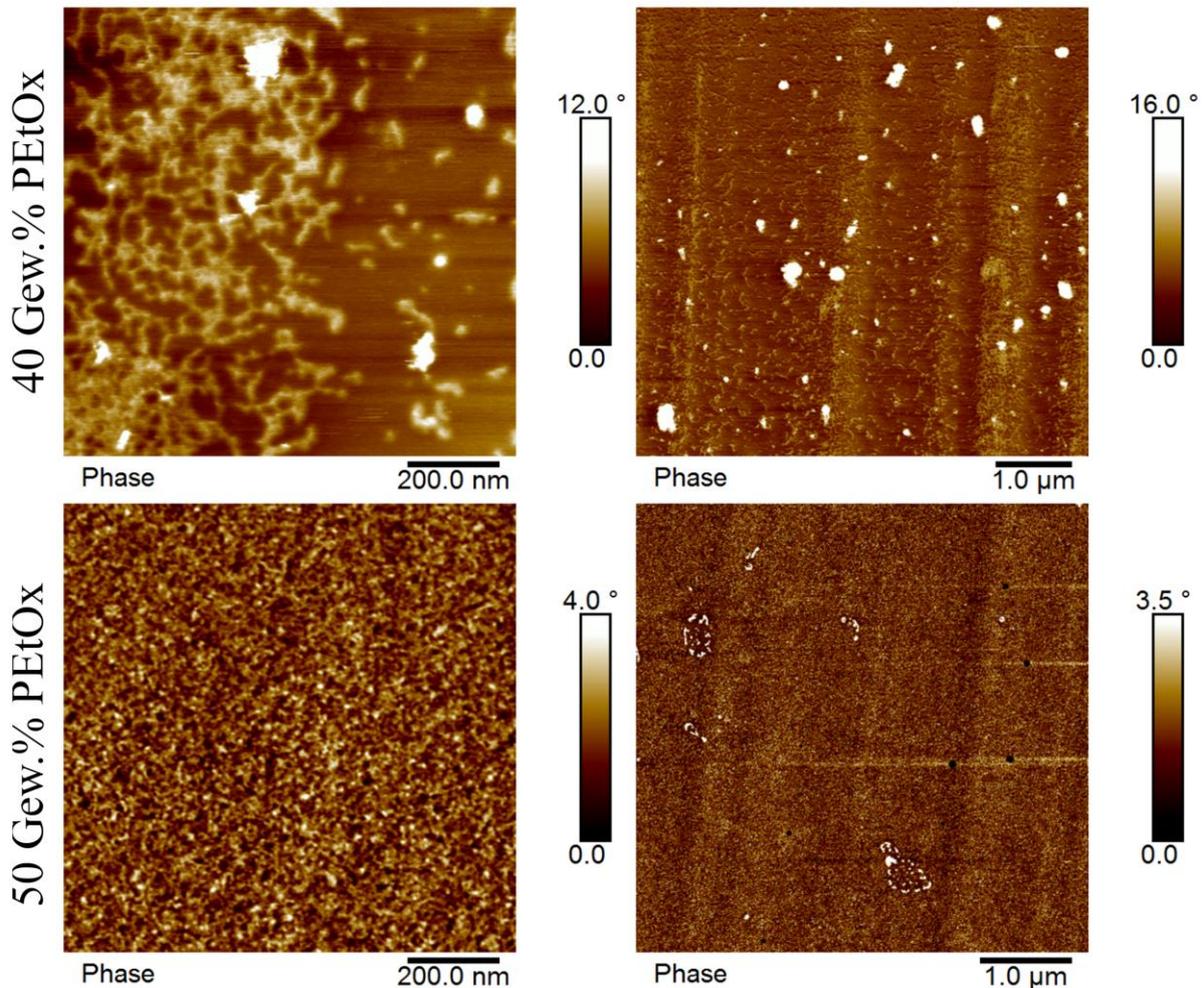


Abbildung 8.22 Mittels AFM erhaltene Phasenkontrastaufnahmen von IR/PEtOx-Conetzwerken mit 40 Gew.% (oben) und 50 Gew.% (unten) PEtOx. IR ist dunkel und PEtOx ist hell dargestellt.⁵⁵³

Das Netzwerk mit 40 Gew.% PEtOx zeigt Ausfällungen von IR in einer co-kontinuierlichen nanoseparierten IR/PEtOx-Phase. Für 50 Gew.% ist die co-kontinuierliche Nanoseparation der IR/PEtOx-Phase deutlich zu erkennen und die Aufnahme entspricht AFM-Aufnahmen literaturbekannter APCNs. Dieses IR/PEtOx-Conetzwerk ist eines der wenigen Beispiele für ein nanosepariertes APCN, dass durch Vernetzung von zwei vermischten hochmolekularen Thermoplasten entsteht. Aufgrund dieser co-kontinuierlichen Struktur kann Lösungsmittel beide Phasen, die IR-Phase und die PEtOx-Phase, erreichen. Die nanoskalige Phasenseparation ist vermutlich auch für das abnehmende T_g der PEtOx-Phase (siehe Abbildung 8.20) verantwortlich, da sich wahrscheinlich eine Mischglasübergangstemperatur in Nähe der Phasengrenze zwischen IR und PEtOx ausbildet.

Insgesamt lässt sich zu den IR/PEtOx-Conetzwerken zusammenfassen, dass sie, abhängig von der Zusammensetzung, sehr gute und interessante Eigenschaften aufweisen. Gerade die Netzwerke mit PEtOx-Konzentrationen zwischen 40 und 60 Gew.% zeichnen sich durch gute

Formgedächtnisparameter, wie hohe maximale Dehnung, R_r und R_f , aus. Auch die Amphiphilie der Netzwerke macht sie sehr versatil einsetzbar.

8.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass durch Additivierung von unterschiedlichen Poly(cis-1,4-isopren)en deren Formgedächtniseffekt verbessert werden kann. In einer ersten Versuchsreihe wurde Stearinsäure, eine Fettsäure die auch im Naturkautschuk vorkommt, in Mengen von weniger als 10 Gew.% mit verschiedenen Poly(cis-1,4-isopren)en vermennt. Dabei wurde festgestellt, dass durch Zugabe von Kleinstmengen an Stearinsäure die Schalttemperatur der Netzwerke signifikant ansteigt. Für die beiden getesteten Synthetikkautschuke Natsyn 2200 und IR-SKI-3 bedeutete dies, dass diese eine Schalttemperatur oberhalb Raumtemperatur erreichen konnten und diese damit zum ersten Mal einen unter Normalbedingungen nutzbaren Formgedächtniseffekt zeigen. Andere Eigenschaften, wie der Vernetzungsgrad, die maximale Dehnung oder das Dehnungsrückstellungs- und Dehnungsfixierungsverhältnis blieben von der Stearinsäure unbeeinflusst bei außergewöhnlich guten Werten.

Da der Mechanismus der dehnungsinduzierten Kristallisation von Poly(cis-1,4-isopren) bis heute nicht vollständig verstanden ist, wurde der Formgedächtniseffekt und der Einfluss von Stearinsäure auf die Netzwerktopologie genauer beleuchtet. Hierbei wurde festgestellt, dass nicht das Schmelzen von Stearinsäurekristallen für die Erhöhung der Schalttemperatur verantwortlich ist, sondern, dass die Proben schalten, sobald die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle schmelzen. Interessanterweise ist allerdings die Kristallitdimension und damit die theoretische Schmelztemperatur der Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle unabhängig von der Stearinsäurekonzentration. Hieraus ergab sich die wichtige Erkenntnis, dass nicht die kristallinen Phasen im Netzwerk durch Stearinsäure maßgeblich beeinflusst werden, sondern nur die amorphe Phase. Es wird daher angenommen, dass die amorphe Phase Kräfte auf die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle appliziert, die die Schmelztemperatur sowohl erhöhen sowie auch senken können. Die Stearinsäure wiederum verringert den Einfluss dieser Kräfte, wodurch die Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle erst bei höheren Temperaturen schmelzen. Dies ist ein wichtiger Schritt zum Verständnis der dehnungsinduzierten Kristallisation, da bisher in der Literatur vor allem die kristalline Phase im Augenmerk der Forschung stand.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Blends von IR-SKI-3 mit dem hydrophilen Polymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin) hergestellt und vernetzt, um die guten mechanischen Eigenschaften von IR mit den Löslichkeitseigenschaften von PEtOx zu kombinieren. Auf diese Weise wurde

bei einem 50/50-Verhältnis der beiden Polymere ein Formgedächtnisnetzwerk erhalten, das nicht nur sehr gute Formgedächtniseigenschaften hat, sondern auch amphiphil ist und in verschiedenen hydrophilen und hydrophoben Lösungsmitteln quellen kann. Dadurch ist dieses Netzwerk nicht nur in der Lage durch Temperatur, sondern auch durch eine Reihe an Lösungsmitteln geschaltet zu werden. Bei genauerer Betrachtung des Netzwerks wurde zudem festgestellt, dass die Netzwerktopologie der eines amphiphilen Polymernetzwerks entspricht. Das ist insofern besonders, da diese in der Regel durch Copolymerisation von verschiedenen polaren Monomeren hergestellt werden und nicht durch die Zwangsmischung von Hochpolymeren. Diese Entdeckung ist für die weitere Erforschung neuer Formgedächtnismaterialien sehr interessant und sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit verfolgte zwei Schwerpunkte. Zum einen sollten tiefere Einblicke in die thermoresponsiven Eigenschaften von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en (POx) gewonnen werden, indem die Thermoresponsivität von POx-Hydrogelen der von linearen POx gegenübergestellt wird. Zum anderen sollten die Formgedächtniseigenschaften von verschiedenen POx und Poly(cis-1,4-isopren) untersucht werden.

Zur Erreichung des ersten Ziels wurde eine geeignete Vernetzungsmethode entwickelt, die es ermöglicht unterschiedliche POx unabhängig von Zusammensetzung (Seiten -und Endgruppen) und Molekulargewicht zu vernetzen. Dieses erste Zwischenziel wurde mit der Verwendung von Dicumylperoxid als Radikalstarter und Triallylisocyanurat als Vernetzter erreicht und erfolgreich bei verschiedenen POx angewendet.

Die thermischen und mechanischen Eigenschaften von Netzwerken, hergestellt aus dem kommerziell erhältlichen POx Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) wurden anschließend genauer untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die physikalischen Eigenschaften von PEtOx-Netzwerken stark an den Quellgrad gekoppelt sind. So nimmt mit steigendem Quellgrad die Glasübergangstemperatur ab und damit die Elastizität und Dehnbarkeit der Netzwerke zu. Wird der Quellgrad allerdings zu sehr erhöht, werden die Netzwerke ab einem Quellgrad von ca. 2 sehr fragil und sind nicht für Anwendungen mit mechanischer Belastung geeignet. Allerdings sollte diese Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Quellgrad sich sehr nützlich für die Formgedächtniseigenschaften der PEtOx-Netzwerke erweisen, da die Schalttemperatur durch die Umgebungsbedingungen der Netzwerke gezielt eingestellt werden kann. Letztendlich konnte für die PEtOx-Netzwerke gezeigt werden, dass diese dank hoher Dehnungen und nahezu vollständig reversibler Dehnungsspeicherung und -rückstellung hervorragende Formgedächtnismaterialien sind, die nicht nur durch Temperatur und geringste Mengen Lösungsmittel geschaltet, sondern auch programmiert werden können. An dieser Stelle wurde auch festgestellt, dass eine Dehnung der PEtOx-Netzwerke die Löslichkeit von Wasser im Netzwerk herabsetzt. Das bedeutet, dass sich das Material adaptiv an äußere Reize anpasst, was in Zukunft evtl. in Membranen zur aktiven Beschleunigung der Permeation genutzt werden kann. Andere untersuchte POx versprachen zwar ebenfalls sehr gute Formgedächtniseigenschaften und die Möglichkeit der Speicherung einer zweiten temporären Form, allerdings waren diese POx aufgrund eines nur sehr geringen Molekulargewichts zu fragil.

Hinsichtlich der thermoresponsiven Eigenschaften von POx-Hydrogelen wurde festgestellt, dass Quellkurven von Hydrogelen mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden, hergestellt aus demselben Polymer, stets in einem Punkt konvergieren. Diese Eigenschaft konnte für alle untersuchten Polymer/Lösungsmittel-Systeme beobachtet werden. Es konnten zudem wichtige Zusammenhänge zwischen der Trübungspunktkurve des linearen Polymers und der Quellkurve der Hydrogele gezogen werden, die in Zukunft die Herstellung und Auswahl von Polymeren zur Herstellung thermoresponsiver Hydrogele vereinfacht. Die Temperatur, bei der die Quellkurven konvergieren, die Knickpunkttemperatur T_{BP} , ist beispielweise von der Lage der LCST des Systems abhängig. Das heißt, anhand der LCST des linearen Polymers kann bereits ausgewählt werden, in welchem Bereich die Thermoresponsivität des Hydrogels abgerufen werden kann. Des Weiteren wurde festgestellt, dass oberhalb der LCST, die Quellkurven der Trübungspunktkurve, also der Löslichkeitslinie des linearen Polymers folgen. Um also ein Hydrogel zu erhalten, das das aufgenommene Lösungsmittel in einem kleinen Temperaturbereich abgibt, müssen demnach Polymere als Grundlage genommen werden, deren Trübungspunktkurve nur eine geringe Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Durch die Mischung von Wasser mit Salzen wurde festgestellt, dass das thermoresponsive Verhalten der Hydrogele maßgeblich manipuliert werden kann. Das bereitet den Weg für viele weitere Studien, da nun z.B. die Thermoresponsivität durch Zugabe von Salzen in einen bestimmten Temperaturbereich gerückt werden kann. Auch die Breite des Temperaturbereichs kann durch Zugabe von Salzen verringert werden. Andererseits sollte nun für die Anwendung von thermoresponsiven Hydrogelen als Wirkstofffreisetzungssysteme nicht nur die Thermoresponsivität des Hydrogels in Wasser betrachtet werden, sondern auch die Auswirkung der Wirk- und Hilfsstoffe im Wasser berücksichtigt werden.

Für das zweite Ziel dieser Arbeit wurden die Formgedächtniseigenschaften von verschiedenen Poly(cis-1,4-isopren)en und, wie oben bereits erwähnt, POx evaluiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass durch Mischen von Poly(cis-1,4-isopren) mit geringen Mengen Stearinsäure die Schalttemperatur auf oberhalb von Raumtemperatur angehoben werden konnte, wodurch nun auch antiallergische synthetische Poly(cis-1,4-isopren)e einen unter Normalbedingungen nutzbaren Formgedächtniseffekt zeigen können. Darüber hinaus wurden tiefere Einblicke in den Mechanismus hinter dem Formgedächtniseffekt von Poly(cis-1,4-isopren), der dehnungsinduzierten Kristallisation, gewonnen. Die Versuche deuten darauf hin, dass die amorphe Phase die Schmelz-, bzw. Schalttemperatur von Poly(cis-1,4-isopren)-Netzwerken bestimmt und nicht etwa die Morphologie der kristallinen Phase. Ausgehend von dieser

Erkenntnis könnte in der Zukunft die dehnungsinduzierte Kristallisation weiter aufgeklärt werden.

Neben Stearinsäure wurde auch Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx) mit Poly(cis-1,4-isopren) verblendet und vernetzt, um evtl. eine Synergie der besten Eigenschaften der beiden Polymere zu erhalten. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, können PEtOx-Netzwerke in hydrophilen Lösungsmitteln wie Wasser quellen und schalten, verlieren aber dadurch ihre mechanische Stabilität. Poly(cis-1,4-isopren)-Netzwerke andererseits können nur in hydrophoben Lösungsmitteln quellen und schalten, behalten aber zum Großteil ihre mechanischen Eigenschaften. Die hergestellten Polymerblends zeigten die erhofften Ergebnisse. Besonders die Polymerblends mit einem gleichwertigen Anteil von Poly(cis-1,4-isopren) und PEtOx zeigten die vielversprechendsten Eigenschaften. Diese Blends zeigten neben einer Schalttemperatur oberhalb Raumtemperatur, hohen speicherbaren Dehnungen auch eine Sensitivität sowohl auf hydrophile, wie auch hydrophobe Lösungsmittel. Damit lassen sich diese Blends zu den multisensitiven Materialien zählen. Genauere Untersuchungen zeigten zudem, dass dieser Blend die typische Morphologie eines amphiphilen Polymerconetzwirk (APCN) aufweist. Damit konnte eine neue Möglichkeit gezeigt werden, diese Art an Conetzwirken herzustellen, was die Entwicklung weiterer APCN in Zukunft vorantreiben kann.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass durch Zugabe von geringen Mengen einer zweiten Substanz, sei es ein Salz, Stearinsäure oder durch Quellung über Luftfeuchtigkeit, die intelligenten Eigenschaften eines Polymer(netzwerk)s im großen Ausmaß manipuliert werden können und hierdurch augenscheinlich für potenzielle Anwendung zunächst unbrauchbar erscheinende Polymere plötzlich geeignet sind. In dieser Arbeit sind in vielen Bereichen der intelligenten Materialien neue Entdeckungen gemacht worden, die helfen, die könnten weitere Entwicklung dieser Materialien zu verbessern und zu vereinfachen.

Literaturverzeichnis

- 1 Bogue, R. *Shape-Memory Materials: A Review of Technology and Applications* Assembly Autom (2009), 29, 214-219.
- 2 Huang, W. M.; Ding, Z.; Wang, C. C., et al. *Shape Memory Materials* Mater Today (2010), 13, 54-61.
- 3 Weder, C. *Mechanoresponsive Materials* J Mater Chem (2011), 21, 8235-8236.
- 4 Bispo, M.; Guillon, D.; Donnio, B., et al. *Main-Chain Liquid Crystalline Elastomers: Monomer and Cross-Linker Molecular Control of the Thermotropic and Elastic Properties* Macromolecules (2008), 41, 3098-3108.
- 5 Herbert, K. M.; Schrettl, S.; Rowan, S. J., et al. *50th Anniversary Perspective: Solid-State Multistimuli, Multiresponsive Polymeric Materials* Macromolecules (2017), 50, 8845-8870.
- 6 Li, Y.; Gao, G. H.; Lee, D. S. *Stimulus-Sensitive Polymeric Nanoparticles and Their Applications as Drug and Gene Carriers* Advanced Healthcare Materials (2013), 2, 388-417.
- 7 Schattling, P.; Jochum, F. D.; Theato, P. *Multi-Stimuli Responsive Polymers – the All-in-One Talents* Polymer Chemistry (2014), 5, 25-36.
- 8 Alarcón, C. d. I. H.; Pennadam, S.; Alexander, C. *Stimuli Responsive Polymers for Biomedical Applications* Chemical Society Reviews (2005), 34, 276-285.
- 9 Gil, E. S.; Hudson, S. M. *Stimuli-Responsive Polymers and Their Bioconjugates* Progress in Polymer Science (2004), 29, 1173-1222.
- 10 Kelley, E. G.; Albert, J. N. L.; Sullivan, M. O., et al. *Stimuli-Responsive Copolymer Solution and Surface Assemblies for Biomedical Applications* Chemical Society Reviews (2013), 42, 7057-7071.
- 11 Kempaiah, R.; Nie, Z. *From Nature to Synthetic Systems: Shape Transformation in Soft Materials* Journal of Materials Chemistry B (2014), 2, 2357-2368.
- 12 Bellamkonda, R. V. *Marine Inspiration* Nature Materials (2008), 7, 347-348.
- 13 Gosline, J. M.; Denny, M. W.; DeMont, M. E. *Spider Silk as Rubber* Nature (1984), 309, 551-552.
- 14 Lazaris, A.; Arcidiacono, S.; Huang, Y., et al. *Spider Silk Fibers Spun from Soluble Recombinant Silk Produced in Mammalian Cells* Science (2002), 295, 472.
- 15 Emile, O.; Le Floch, A.; Vollrath, F. *Shape Memory in Spider Draglines* Nature (2006), 440, 621-621.
- 16 Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. *Review of Progress in Shape-Memory Polymers* J Mater Chem (2007), 17, 1543-1558.
- 17 Zhang, Q.; Hoogenboom, R. *Polymers with Upper Critical Solution Temperature Behavior in Alcohol/Water Solvent Mixtures* Progress in Polymer Science (2015), 48, 122-142.
- 18 Weber, C.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Temperature Responsive Bio-Compatible Polymers Based on Poly(Ethylene Oxide) and Poly(2-Oxazoline)s* Progress in Polymer Science (2012), 37, 686-714.
- 19 Schmaljohann, D. *Thermo- and Ph-Responsive Polymers in Drug Delivery* Advanced Drug Delivery Reviews (2006), 58, 1655-1670.
- 20 Jochum, F. D.; Theato, P. *Temperature- and Light-Responsive Smart Polymer Materials* Chemical Society Reviews (2013), 42, 7468-7483.
- 21 Seuring, J.; Agarwal, S. *Polymers with Upper Critical Solution Temperature in Aqueous Solution* Macromolecular Rapid Communications (2012), 33, 1898-1920.
- 22 Roy, D.; Brooks, W. L. A.; Sumerlin, B. S. *New Directions in Thermoresponsive Polymers* Chemical Society Reviews (2013), 42, 7214-7243.

- 23 Ward, M. A.; Georgiou, T. K. *Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications* Polymers (2011), 3, 1215-1242.
- 24 Halperin, A.; Kröger, M.; Winnik, F. M. *Poly(N-Isopropylacrylamide) Phase Diagrams: Fifty Years of Research* Angewandte Chemie International Edition (2015), 54, 15342-15367.
- 25 Heuwers, B.; Quitmann, D.; Hoehner, R., et al. *Stress-Induced Stabilization of Crystals in Shape Memory Natural Rubber* Macromolecular Rapid Communications (2013), 34, 180-184.
- 26 Heuwers, B.; Quitmann, D.; Katzenberg, F., et al. *Stress-Induced Melting of Crystals in Natural Rubber: A New Way to Tailor the Transition Temperature of Shape Memory Polymers* Macromol Rapid Comm (2012), 33, 1517-1522.
- 27 Lendlein, A.; Kelch, S. *Shape-Memory Polymers* Angewandte Chemie International Edition (2002), 41, 2034-2057.
- 28 Xie, T. *Recent Advances in Shape Memory Polymer* Polymer (2011), 52, 4985-5000.
- 29 Hager, M. D.; Bode, S.; Weber, C., et al. *Shape Memory Polymers: Past, Present and Future Developments* Prog Polym Sci (2015), 49-50, 3-33.
- 30 Meng, H.; Hu, J. *A Brief Review of Stimulus-Active Polymers Responsive to Thermal, Light, Magnetic, Electric, and Water/Solvent Stimuli* Journal of Intelligent Material Systems and Structures (2010), 21, 859-885.
- 31 Lendlein, A.; Kelch, S. *Shape - Memory Polymers* Angewandte Chemie International Edition (2002), 41, 2034-2057.
- 32 Hu, J. L.; Ji, F. L.; Wong, Y. W. *Dependency of the Shape Memory Properties of a Polyurethane Upon Thermomechanical Cyclic Conditions* Polymer international (2005), 54, 600-605.
- 33 Hyashi, S. *Properties and Applications of Polyurethane* Int Prog Urethanes (1993), 6, 90-115.
- 34 Tobushi, H.; Hashimoto, T.; Ito, N., et al. *Shape Fixity and Shape Recovery in a Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series* Journal of Intelligent Material Systems and Structures (1998), 9, 127-136.
- 35 Lin, J.; Chen, L. *Study on Shape - Memory Behavior of Polyether - Based Polyurethanes. Ii. Influence of Soft - Segment Molecular Weight* Journal of applied polymer science (1998), 69, 1575-1586.
- 36 Wei, Z.; Sandström, R.; Miyazaki, S. *Shape-Memory Materials and Hybrid Composites for Smart Systems: Part I Shape-Memory Materials* Journal of materials science (1998), 33, 3743-3762.
- 37 Yang, J. H.; Chun, B. C.; Chung, Y.-C., et al. *Comparison of Thermal/Mechanical Properties and Shape Memory Effect of Polyurethane Block-Copolymers with Planar or Bent Shape of Hard Segment* Polymer (2003), 44, 3251-3258.
- 38 Liang, C.; Rogers, C. A. *One-Dimensional Thermomechanical Constitutive Relations for Shape Memory Materials* Journal of intelligent material systems and structures (1997), 8, 285-302.
- 39 Xie, T.; Rousseau, I. A. *Facile Tailoring of Thermal Transition Temperatures of Epoxy Shape Memory Polymers* Polymer (2009), 50, 1852-1856.
- 40 Vernon, L. B.; Vernon, H. M. US2234993A, *Process of Manufacturing Articles of Thermoplastic Synthetic Resins* 1941.
- 41 Rainer, W. C.; Redding, E. M.; Hitov, J. j., et al. US3144398A, *Polyethylene Product and Process* 1964.
- 42 Perrone, R. J. US3326869A, *Silicone-Rubber, Polyethylene Composition; Heat Shrinkable Articles Made Therefrom and Process Therefor*, 1967.
- 43 Huang, W. M.; Yang, B.; Fu, Y. Q. *Polyurethane Shape Memory Polymers*; CRC press, 2011.

- 44 Katzenberg, F.; Heuwers, B.; Tiller, J. C. *Superheated Rubber for Cold Storage* *Adv Mater* (2011), 23, 1909-1911.
- 45 Heuwers, B.; Beckel, A.; Krieger, A., et al. *Shape-Memory Natural Rubber: An Exceptional Material for Strain and Energy Storage* *Macromolecular Chemistry and Physics* (2013), 214, 912-923.
- 46 Voit, W.; Ware, T.; Dasari, R. R., et al. *High-Strain Shape-Memory Polymers* *Adv Funct Mater* (2010), 20, 162-171.
- 47 Hoeher, R.; Raidt, T.; Rose, M., et al. *Recoverable Strain Storage Capacity of Shape Memory Polyethylene* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2013), 51, 1033-1040.
- 48 Katzenberg, F.; Tiller, J. C. *Shape Memory Natural Rubber* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2016), 54, 1381-1388.
- 49 Anthamatten, M.; Roddecha, S.; Li, J. *Energy Storage Capacity of Shape-Memory Polymers* *Macromolecules* (2013), 46, 4230-4234.
- 50 Hoeher, R.; Raidt, T.; Katzenberg, F., et al. *Heating Rate Sensitive Multi-Shape Memory Polypropylene: A Predictive Material* *ACS Appl Mater Interfaces* (2016), 8, 13684-13687.
- 51 Lendlein, A.; Jiang, H. Y.; Junger, O., et al. *Light-Induced Shape-Memory Polymers* *Nature* (2005), 434, 879-882.
- 52 Maitland, D. J.; Metzger, M. F.; Schumann, D., et al. *Photothermal Properties of Shape Memory Polymer Micro-Actuators for Treating Stroke* *Lasers in Surgery and Medicine* (2002), 30, 1-11.
- 53 Han, J.; Fei, G.; Li, G., et al. *High Intensity Focused Ultrasound Triggered Shape Memory and Drug Release from Biodegradable Polyurethane* *Macromolecular Chemistry and Physics* (2013), 214, 1195-1203.
- 54 Quitmann, D.; Gushterov, N.; Sadowski, G., et al. *Environmental Memory of Polymer Networks under Stress* *Advanced Materials* (2014), 26, 3441-3444.
- 55 Mather, P. T.; Luo, X.; Rousseau, I. A. *Shape Memory Polymer Research* *Annual Review of Materials Research* (2009), 39, 445-471.
- 56 Quitmann, D.; Gushterov, N.; Sadowski, G., et al. *Solvent-Sensitive Reversible Stress-Response of Shape Memory Natural Rubber* *Acs Appl Mater Inter* (2013), 5, 3504-3507.
- 57 Yang, B.; Huang, W. M.; Li, C., et al. *On the Effects of Moisture in a Polyurethane Shape Memory Polymer* *Smart Materials and Structures* (2003), 13, 191-195.
- 58 Chae Jung, Y.; Hwa So, H.; Whan Cho, J. *Water - Responsive Shape Memory Polyurethane Block Copolymer Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane* *Journal of Macromolecular Science, Part B* (2006), 45, 453-461.
- 59 Behl, M.; Lendlein, A. *Shape-Memory Polymers* *Mater Today* (2007), 10, 20-28.
- 60 Huang, W. M.; Yang, B.; Zhao, Y., et al. *Thermo-Moisture Responsive Polyurethane Shape-Memory Polymer and Composites: A Review* *J Mater Chem* (2010), 20, 3367-3381.
- 61 Huang, W. M.; Yang, B.; An, L., et al. *Water-Driven Programmable Polyurethane Shape Memory Polymer: Demonstration and Mechanism* *Applied Physics Letters* (2005), 86, 114105.
- 62 Razzaq, M. Y.; Anhalt, M.; Frommann, L., et al. *Thermal, Electrical and Magnetic Studies of Magnetite Filled Polyurethane Shape Memory Polymers* *Materials Science and Engineering: A* (2007), 444, 227-235.
- 63 Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T., et al. *Initiation of Shape-Memory Effect by Inductive Heating of Magnetic Nanoparticles in Thermoplastic Polymers* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (2006), 103, 3540.

- 64 Buckley, P. R.; Mckinley, G. H.; Wilson, T. S., et al. *Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices* IEEE Transactions on Biomedical Engineering (2006), 53, 2075-2083.
- 65 Schmidt, A. M. *Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles* Macromolecular Rapid Communications (2006), 27, 1168-1172.
- 66 Leng, J.; Lv, H.; Liu, Y., et al. *Electroactivate Shape-Memory Polymer Filled with Nanocarbon Particles and Short Carbon Fibers* Applied Physics Letters (2007), 91, 144105.
- 67 Leng, J.; Lan, X.; Liu, Y., et al. *Electrical Conductivity of Thermoresponsive Shape-Memory Polymer with Embedded Micron Sized Ni Powder Chains* Applied Physics Letters (2008), 92, 014104.
- 68 Kumpfer, J. R.; Rowan, S. J. *Thermo-, Photo-, and Chemo-Responsive Shape-Memory Properties from Photo-Cross-Linked Metallo-Supramolecular Polymers* Journal of the American Chemical Society (2011), 133, 12866-12874.
- 69 Mondal, S.; Hu, J.; Yong, Z. *Free Volume and Water Vapor Permeability of Dense Segmented Polyurethane Membrane* Journal of Membrane Science (2006), 280, 427-432.
- 70 Mondal, S.; Hu, J. L. *Temperature Stimulating Shape Memory Polyurethane for Smart Clothing* Indian Journal of Fibre and Textile Research (2006), 31, 66-71.
- 71 Meng, Q.; Hu, J.; Yeung, L. *An Electro-Active Shape Memory Fibre by Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes* Smart materials and structures (2007), 16, 830.
- 72 Okuyama, Y.; Yoshida, R.; Sakai, K., et al. *Swelling Controlled Zero Order and Sigmoidal Drug Release from Thermo-Responsive Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-Butyl Methacrylate) Hydrogel* Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition (1993), 4, 545-556.
- 73 Jones, D. S.; Lorimer, C. P.; McCoy, C. P., et al. *Characterization of the Physicochemical, Antimicrobial, and Drug Release Properties of Thermoresponsive Hydrogel Copolymers Designed for Medical Device Applications* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials (2008), 85B, 417-426.
- 74 Jones, D. S.; Lorimer, C. J.; Andrews, G. P., et al. *An Examination of the Thermorheological and Drug Release Properties of Zinc Tetraphenylporphyrin-Containing Thermoresponsive Hydrogels, Designed as Light Activated Antimicrobial Implants* Chemical Engineering Science (2007), 62, 990-999.
- 75 Coughlan, D. C.; Corrigan, O. I. *Release Kinetics of Benzoic Acid and Its Sodium Salt from a Series of Poly(N - Isopropylacrylamide) Matrices with Various Percentage Crosslinking* Journal of Pharmaceutical Sciences (2008), 97, 318-330.
- 76 Chen, M.-C.; Tsai, H.-W.; Chang, Y., et al. *Rapidly Self-Expandable Polymeric Stents with a Shape-Memory Property* Biomacromolecules (2007), 8, 2774-2780.
- 77 Langer, R.; Vacanti, J. P. *Tissue Engineering Science* (1993), 260, 920.
- 78 Cunliffe, D.; de las Heras Alarcón, C.; Peters, V., et al. *Thermoresponsive Surface-Grafted Poly(N-Isopropylacrylamide) Copolymers: Effect of Phase Transitions on Protein and Bacterial Attachment* Langmuir (2003), 19, 2888-2899.
- 79 Kumashiro, Y.; Yamato, M.; Okano, T. *Cell Attachment-Detachment Control on Temperature-Responsive Thin Surfaces for Novel Tissue Engineering* Annals of Biomedical Engineering (2010), 38, 1977-1988.
- 80 Varghese, V. M.; Raj, V.; Sreenivasan, K., et al. *In Vitro Cytocompatibility Evaluation of a Thermoresponsive Nipaam-Mma Copolymeric Surface Using L929 Cells* Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2010), 21, 1631-1639.
- 81 Reed, J. A.; Lucero, A. E.; Hu, S., et al. *A Low-Cost, Rapid Deposition Method for "Smart" Films: Applications in Mammalian Cell Release* Acs Appl Mater Inter (2010), 2, 1048-1051.

- 82 Enriquez-Sarano, M.; Schaff, H. V.; Orszulak, T. A., et al. *Valve Repair Improves the Outcome of Surgery for Mitral Regurgitation* *Circulation* (1995), 91, 1022-1028.
- 83 Lantada, A. D.; Lafont, P.; Rada, I., et al. *International Joint Conference on Biomedical Engineering Systems and Technologies*, 2008, pp 59-72.
- 84 Metzger, M. F.; Wilson, T. S.; Schumann, D., et al. *Mechanical Properties of Mechanical Actuator for Treating Ischemic Stroke* *Biomedical Microdevices* (2002), 4, 89-96.
- 85 Pittenger, M. F.; Mackay, A. M.; Beck, S. C., et al. *Multilineage Potential of Adult Human Mesenchymal Stem Cells* *science* (1999), 284, 143-147.
- 86 Raidt, T.; Hoehner, R.; Katzenberg, F., et al. *Chemical Cross-Linking of Polypropylenes Towards New Shape Memory Polymers* *Macromol Rapid Comm* (2015), 36, 744-749.
- 87 Hayashi, M.; Nakade, S.; Sunagawa, M., et al. *Highly Purified Natural Rubber Iii. Biological Properties* *NIPPON GOMU KYOKAISHI* (1996), 69, 562-565.
- 88 Sakaki, T.; Hioki, Y.; Kojima, M., et al. *Highly Purified Natural Rubber I. Preparation of Anionic Latex and Its Physical Properties* *NIPPON GOMU KYOKAISHI* (1996), 69, 553-556.
- 89 Nakade, S.; Kuga, A.; Hayashi, M., et al. *Highly Purified Natural Rubber Iv. Preparation and Characteristics of Gloves and Condoms* *J Rubber Res* (1997), 12, 33-42.
- 90 Nutter, A. F. *Contact Urticaria to Rubber* *British Journal of Dermatology* (1979), 101, 597-598.
- 91 Woodle, M. C.; Engbers, C. M.; Zalipsky, S. *New Amphipatic Polymer Lipid Conjugates Forming Long-Circulating Reticuloendothelial System-Evading Liposomes* *Bioconjugate Chem* (1994), 5, 493-496.
- 92 Mero, A.; Pasut, G.; Dalla Via, L., et al. *Synthesis and Characterization of Poly (2-Ethyl 2-Oxazoline)-Conjugates with Proteins and Drugs: Suitable Alternatives to Peg-Conjugates?* *Journal of Controlled Release* (2008), 125, 87-95.
- 93 Zalipsky, S.; Hansen, C. B.; Oaks, J. M., et al. *Evaluation of Blood Clearance Rates and Biodistribution of Poly(2-Oxazoline)-Grafted Liposomes* *J Pharm Sci* (1996), 85, 133-137.
- 94 Huckaby, J. T.; Jacobs, T. M.; Li, Z., et al. *Structure of an Anti-Peg Antibody Reveals an Open Ring That Captures Highly Flexible Peg Polymers* *Communications Chemistry* (2020), 3, 124.
- 95 Kozma, G. T.; Shimizu, T.; Ishida, T., et al. *Anti-Peg Antibodies: Properties, Formation, Testing and Role in Adverse Immune Reactions to Pegylated Nano-Biopharmaceuticals* *Adv Drug Deliver Rev* (2020), 154-155, 163-175.
- 96 Wan, X.; Zhang, J.; Yu, W., et al. *Effect of Protein Immunogenicity and Peg Size and Branching on the Anti-Peg Immune Response to Pegylated Proteins* *Process Biochemistry* (2017), 52, 183-191.
- 97 Yang, Q.; Lai, S. K. *Anti-Peg Immunity: Emergence, Characteristics, and Unaddressed Questions* *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol* (2015), 7, 655-677.
- 98 Chen, F. P.; Ames, A. E.; Taylor, L. D. *Aqueous-Solutions of Poly(Ethylloxazoline) and Its Lower Consolute Phase-Transition* *Macromolecules* (1990), 23, 4688-4695.
- 99 Lin, P. Y.; Clash, C.; Pearce, E. M., et al. *Solubility and Miscibility of Poly(Ethyl Oxazoline)* *J Polym Sci Pol Phys* (1988), 26, 603-619.
- 100 Christova, D.; Velichkova, R.; Loos, W., et al. *New Thermo-Responsive Polymer Materials Based on Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline) Segments* *Polymer* (2003), 44, 2255-2261.
- 101 Uyama, H.; Kobayashi, S. *A Novel Thermosensitive Polymer - Poly(2-Iso-Propyl-2-Oxazoline)* *Chem Lett* (1992), 1643-1646.
- 102 Hoogenboom, R.; Thijs, H. M. L.; Jochems, M. J. H. C., et al. *Tuning the Lcst of Poly(2-Oxazoline)S by Varying Composition and Molecular Weight: Alternatives to Poly(N-Isopropylacrylamide)?* *Chem Commun* (2008), 5758-5760.

- 103 Glassner, M.; Lava, K.; de la Rosa, V. R., et al. *Tuning the Lcst of Poly(2-Cyclopropyl-2-Oxazoline) Via Gradient Copolymerization with 2-Ethyl-2-Oxazoline* J Polym Sci Pol Chem (2014), 52, 3118-3122.
- 104 Park, J. S.; Kataoka, K. *Precise Control of Lower Critical Solution Temperature of Thermosensitive Poly(2-Isopropyl-2-Oxazoline) Via Gradient Copolymerization with 2-Ethyl-2-Oxazoline as a Hydrophilic Comonomer* Macromolecules (2006), 39, 6622-6630.
- 105 Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H., et al. *Recent Advances in Shape–Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications* Progress in Polymer Science (2012), 37, 1720-1763.
- 106 Behl, M.; Razzaq, M. Y.; Lendlein, A. *Multifunctional Shape - Memory Polymers* Advanced materials (2010), 22, 3388-3410.
- 107 Julich - Gruner, K. K.; Löwenberg, C.; Neffe, A. T., et al. *Recent Trends in the Chemistry of Shape - Memory Polymers* Macromolecular Chemistry and Physics (2013), 214, 527-536.
- 108 Meng, H.; Li, G. *A Review of Stimuli-Responsive Shape Memory Polymer Composites* Polymer (2013), 54, 2199-2221.
- 109 Ping, P.; Wang, W.; Chen, X., et al. *Poly (E-Caprolactone) Polyurethane and Its Shape-Memory Property* Biomacromolecules (2005), 6, 587-592.
- 110 Zhou, S.; Zheng, X.; Yu, X., et al. *Hydrogen Bonding Interaction of Poly(D,L-Lactide)/Hydroxyapatite Nanocomposites* Chemistry of Materials (2007), 19, 247-253.
- 111 Dong, J.; Weiss, R. A. *Shape Memory Behavior of Zinc Oleate-Filled Elastomeric Ionomers* Macromolecules (2011), 44, 8871-8879.
- 112 Gao, Y.; Liu, W.; Zhu, S. *Reversible Shape Memory Polymer from Semicrystalline Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) with Dynamic Covalent Polymer Networks* Macromolecules (2018), 51, 8956-8963.
- 113 Lewis, C. L.; Dell, E. M. *A Review of Shape Memory Polymers Bearing Reversible Binding Groups* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2016), 54, 1340-1364.
- 114 Perera, M. M.; Ayres, N. *Dynamic Covalent Bonds in Self-Healing, Shape Memory, and Controllable Stiffness Hydrogels* Polymer Chemistry (2020), 11, 1410-1423.
- 115 Winne, J. M.; Leibler, L.; Du Prez, F. E. *Dynamic Covalent Chemistry in Polymer Networks: A Mechanistic Perspective* Polymer Chemistry (2019), 10, 6091-6108.
- 116 Xiao, X.; Kong, D.; Qiu, X., et al. *Shape-Memory Polymers with Adjustable High Glass Transition Temperatures* Macromolecules (2015), 48, 3582-3589.
- 117 Liu, G.; Ding, X.; Cao, Y., et al. *Shape Memory of Hydrogen-Bonded Polymer Network/Poly(Ethylene Glycol) Complexes* Macromolecules (2004), 37, 2228-2232.
- 118 Ohm, C.; Brehmer, M.; Zentel, R. *Liquid Crystalline Elastomers as Actuators and Sensors* Advanced Materials (2010), 22, 3366-3387.
- 119 Rousseau, I. A.; Mather, P. T. *Shape Memory Effect Exhibited by Smectic-C Liquid Crystalline Elastomers* Journal of the American Chemical Society (2003), 125, 15300-15301.
- 120 Jiang, H. Y.; Kelch, S.; Lendlein, A. *Polymers Move in Response to Light* Advanced Materials (2006), 18, 1471-1475.
- 121 Aoki, D.; Teramoto, Y.; Nishio, Y. *Sh-Containing Cellulose Acetate Derivatives: Preparation and Characterization as a Shape Memory-Recovery Material* Biomacromolecules (2007), 8, 3749-3757.
- 122 Inoue, K.; Yamashiro, M.; Iji, M. *Recyclable Shape-Memory Polymer: Poly(Lactic Acid) Crosslinked by a Thermoreversible Diels–Alder Reaction* Journal of Applied Polymer Science (2009), 112, 876-885.

- 123 Fadeev, M.; Davidson-Rozenfeld, G.; Biniuri, Y., et al. *Redox-Triggered Hydrogels Revealing Switchable Stiffness Properties and Shape-Memory Functions* *Polymer Chemistry* (2018), 9, 2905-2912.
- 124 Sharp, A. A.; Panchawagh, H. V.; Ortega, A., et al. *Toward a Self-Deploying Shape Memory Polymer Neuronal Electrode* *Journal of Neural Engineering* (2006), 3, L23-L30.
- 125 Jeong, H. M.; Ahn, B. K.; Kim, B. K. *Miscibility and Shape Memory Effect of Thermoplastic Polyurethane Blends with Phenoxy Resin* *European Polymer Journal* (2001), 37, 2245-2252.
- 126 Jeong, H. M.; Song, J. H.; Lee, S. Y., et al. *Miscibility and Shape Memory Property of Poly (Vinyl Chloride)/Thermoplastic Polyurethane Blends* *Journal of materials science* (2001), 36, 5457-5463.
- 127 Zhang, W.; Chen, L.; Zhang, Y. *Surprising Shape-Memory Effect of Polylactide Resulted from Toughening by Polyamide Elastomer* *Polymer* (2009), 50, 1311-1315.
- 128 Mather, P. T.; Liu, C.; Campo, C. J. *Blends of Amorphous and Semicrystalline Polymers Having Shape Memory Properties*, 2007.
- 129 Mather, P. T.; Liu, C.; Campo, C. J. *Blends of Amorphous and Semicrystalline Polymers Having Shape Memory Properties*, 2008.
- 130 Zhang, H.; Wang, H.; Zhong, W., et al. *A Novel Type of Shape Memory Polymer Blend and the Shape Memory Mechanism* *Polymer* (2009), 50, 1596-1601.
- 131 Weiss, R.; Izzo, E.; Mandelbaum, S. *New Design of Shape Memory Polymers: Mixtures of an Elastomeric Ionomer and Low Molar Mass Fatty Acids and Their Salts* *Macromolecules* (2008), 41, 2978-2980.
- 132 Brostowitz, N. R.; Weiss, R. A.; Cavicchi, K. A. *Facile Fabrication of a Shape Memory Polymer by Swelling Cross-Linked Natural Rubber with Stearic Acid* *Acs Macro Lett* (2014), 3, 374-377.
- 133 Cavicchi, K. A. *Shape Memory Polymers from Blends of Elastomers and Small Molecule Additives* *Macromolecular Symposia* (2015), 358, 194-201.
- 134 Pantoja, M.; Lin, Z.; Cakmak, M., et al. *Structure–Property Relationships of Fatty Acid Swollen, Crosslinked Natural Rubber Shape Memory Polymers* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2018), 56, 673-688.
- 135 Zhu, G.; Xu, S.; Wang, J., et al. *Shape Memory Behaviour of Radiation-Crosslinked Pcl/Pmvs Blends* *Radiation Physics and Chemistry* (2006), 75, 443-448.
- 136 Zhang, S.; Feng, Y.; Zhang, L., et al. *Novel Interpenetrating Networks with Shape - Memory Properties* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2007), 45, 768-775.
- 137 Nagata, M.; Yamamoto, Y. *Synthesis and Characterization of Photocrosslinked Poly (ϵ - Caprolactone) S Showing Shape - Memory Properties* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2009), 47, 2422-2433.
- 138 Behl, M.; Lendlein, A. *Triple-Shape Polymers* *J Mater Chem* (2010), 20, 3335-3345.
- 139 Zhao, Q.; Behl, M.; Lendlein, A. *Shape-Memory Polymers with Multiple Transitions: Complex Actively Moving Polymers* *Soft Matter* (2013), 9, 1744-1755.
- 140 Bellin, I.; Kelch, S.; Langer, R., et al. *Polymeric Triple-Shape Materials* *Proceedings of the National Academy of Sciences* (2006), 103, 18043.
- 141 Qin, H.; Mather, P. T. *Combined One-Way and Two-Way Shape Memory in a Glass-Forming Nematic Network* *Macromolecules* (2009), 42, 273-280.
- 142 Chung, T.; Romo-Uribe, A.; Mather, P. T. *Two-Way Reversible Shape Memory in a Semicrystalline Network* *Macromolecules* (2008), 41, 184-192.
- 143 Ahir, S. V.; Terentjev, E. M. *Photomechanical Actuation in Polymer–Nanotube Composites* *Nature materials* (2005), 4, 491-495.
- 144 Vaia, R. *Remote-Controlled Actuators* *Nature Materials* (2005), 4, 429-430.

- 145 Hoehner, R.; Raidt, T.; Novak, N., et al. *Shape-Memory PvdF Exhibiting Switchable Piezoelectricity* Macromolecular Rapid Communications (2015), 36, 2042-2046.
- 146 Turner, S. A.; Zhou, J.; Sheiko, S. S., et al. *Switchable Micropatterned Surface Topographies Mediated by Reversible Shape Memory* Acs Appl Mater Inter (2014), 6, 8017-8021.
- 147 Li, J.; An, Y.; Huang, R., et al. *Unique Aspects of a Shape Memory Polymer as the Substrate for Surface Wrinkling* Acs Appl Mater Inter (2012), 4, 598-603.
- 148 Fu, C.-C.; Grimes, A.; Long, M., et al. *Tunable Nanowrinkles on Shape Memory Polymer Sheets* Advanced Materials (2009), 21, 4472-4476.
- 149 Chatterjee, S.; Velankar, S. S. *Reversibly Texturing Active Surfaces with Spatial and Temporal Control* Journal of Intelligent Material Systems and Structures (2015), 26, 328-339.
- 150 Xu, H.; Yu, C.; Wang, S., et al. *Deformable, Programmable, and Shape-Memorizing Micro-Optics* Adv. Funct. Mater. (2013), 23, 3299-3306.
- 151 Xie, T.; Xiao, X.; Li, J., et al. *Encoding Localized Strain History through Wrinkle Based Structural Colors* Advanced Materials (2010), 22, 4390-4394.
- 152 Lee, E.; Zhang, M.; Cho, Y., et al. *Tilted Pillars on Wrinkled Elastomers as a Reversibly Tunable Optical Window* Advanced Materials (2014), 26, 4127-4133.
- 153 Espinha, A.; Serrano, M. C.; Blanco, Á., et al. *Thermoresponsive Shape-Memory Photonic Nanostructures* Advanced Optical Materials (2014), 2, 516-521.
- 154 Xie, T.; Xiao, X. *Self-Peeling Reversible Dry Adhesive System* Chemistry of Materials (2008), 20, 2866-2868.
- 155 Eisenhaure, J. D.; Xie, T.; Varghese, S., et al. *Microstructured Shape Memory Polymer Surfaces with Reversible Dry Adhesion* Acs Appl Mater Inter (2013), 5, 7714-7717.
- 156 Boesel, L. F.; Greiner, C.; Arzt, E., et al. *Gecko-Inspired Surfaces: A Path to Strong and Reversible Dry Adhesives* Advanced Materials (2010), 22, 2125-2137.
- 157 Castano, L. M.; Flatau, A. B. *Smart Fabric Sensors and E-Textile Technologies: A Review* Smart Materials and structures (2014), 23, 053001.
- 158 Hu, J.; Meng, H.; Li, G., et al. *A Review of Stimuli-Responsive Polymers for Smart Textile Applications* Smart Materials and Structures (2012), 21, 053001.
- 159 Hu, J.; Chen, S. *A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications* J Mater Chem (2010), 20, 3346-3355.
- 160 Small IV, W.; Singhal, P.; Wilson, T. S., et al. *Biomedical Applications of Thermally Activated Shape Memory Polymers* J Mater Chem (2010), 20, 3356-3366.
- 161 Ping, P.; Wang, W.; Zhang, P., et al. *Shape-Memory and Biocompatibility Properties of Segmented Polyurethanes Based on Poly(L-Lactide)* Frontiers of Chemistry in China (2007), 2, 331-336.
- 162 Neuss, S.; Blumenkamp, I.; Stainforth, R., et al. *The Use of a Shape-Memory Poly(E-Caprolactone)Dimethacrylate Network as a Tissue Engineering Scaffold* Biomaterials (2009), 30, 1697-1705.
- 163 Yakacki, C.; Lyons, M.; Rech, B., et al. *Cytotoxicity and Thermomechanical Behavior of Biomedical Shape-Memory Polymer Networks Post-Sterilization* Biomaterials (2008), 3, 015010.
- 164 Neffe, A. T.; Hanh, B. D.; Steuer, S., et al. *Polymer Networks Combining Controlled Drug Release, Biodegradation, and Shape Memory Capability* Advanced Materials (2009), 21, 3394-3398.
- 165 Hoffman, A. S. *Environmentally Sensitive Polymers and Hydrogels - Smart Biomaterials* Mrs Bull (1991), 16, 42-46.
- 166 Okano, T.; Bae, Y. H.; Jacobs, H., et al. *Thermally on Off Switching Polymers for Drug Permeation and Release* J Control Release (1990), 11, 255-265.

- 167 Kwon, I. C.; Bae, Y. H.; Kim, S. W. *Electrically Erodible Polymer Gel for Controlled Release of Drugs* Nature (1991), 354, 291-293.
- 168 Dong, L. C.; Hoffman, A. S. *A Novel-Approach for Preparation of Ph-Sensitive Hydrogels for Enteric Drug Delivery* Journal of Controlled Release (1991), 15, 141-152.
- 169 Antonsen, K. P.; Bohnert, J. L.; Nabeshima, Y., et al. *Controlled Release of Proteins from 2-Hydroxyethyl Methacrylate Copolymer Gels* Biomat Artif Cell Im (1993), 21, 1-22.
- 170 Siegel, R. A.; Langer, R. *Mechanistic Studies of Macromolecular Drug Release from Macroporous Polymers .2. Models for the Slow Kinetics of Drug Release* J Control Release (1990), 14, 153-167.
- 171 Siegel, R. A.; Falamarzian, M.; Firestone, B. A., et al. *Ph-Controlled Release from Hydrophobic Poly-Electrolyte Copolymer Hydrogels* J Control Release (1988), 8, 179-182.
- 172 Zange, R.; Li, Y.; Kissel, T. *Biocompatibility Testing of ABA Triblock Copolymers Consisting of Poly (L-Lactic-Co-Glycolic Acid) A Blocks Attached to a Central Poly (Ethylene Oxide) B Block under in Vitro Conditions Using Different L929 Mouse Fibroblasts Cell Culture Models* Journal of controlled release (1998), 56, 249-258.
- 173 Schmidt, P. C. *Praxis Der Sterilisation Desinfektion -Konservierung Keimidentifizierung - Betriebshygiene. Von Karl Heinz Wallhäußer 5. Völlig Überarbeitete Auflage, 130 Abbildungen, 434 Tabellen, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1995. Dm 260,-. Isbn 3-1341-6305-5 Pharmazie in unserer Zeit* (1996), 25, 161-161.
- 174 Lendlein, A.; Schmidt, A. M.; Langer, R. *Ab-Polymer Networks Based on Oligo (ϵ -Caprolactone) Segments Showing Shape-Memory Properties* Proceedings of the National Academy of Sciences (2001), 98, 842-847.
- 175 Rickert, D.; Lendlein, A.; Schmidt, A. M., et al. *In Vitro Cytotoxicity Testing of Ab-Polymer Networks Based on Oligo(ϵ -Caprolactone) Segments after Different Sterilization Techniques* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials (2003), 67B, 722-731.
- 176 Oyen, M. L. *Mechanical Characterisation of Hydrogel Materials* International Materials Reviews (2014), 59, 44-59.
- 177 Small IV, W.; Wilson, T. S.; Bennett, W. J., et al. *Laser-Activated Shape Memory Polymer Intravascular Thrombectomy Device* Optics Express (2005), 13, 8204-8213.
- 178 Small IV, W.; Buckley, P. R.; Wilson, T. S., et al. *Shape Memory Polymer Stent with Expandable Foam: A New Concept for Endovascular Embolization of Fusiform Aneurysms* IEEE Transactions on Biomedical Engineering (2007), 54, 1157-1160.
- 179 Marshall, J. E.; Gallagher, S.; Terentjev, E. M., et al. *Anisotropic Colloidal Micromuscles from Liquid Crystal Elastomers* Journal of the American Chemical Society (2014), 136, 474-479.
- 180 Thomsen, D. L.; Keller, P.; Naciri, J., et al. *Liquid Crystal Elastomers with Mechanical Properties of a Muscle* Macromolecules (2001), 34, 5868-5875.
- 181 Chiarelli, P.; Umezawa, K.; Derossi, D. *A Polymer Composite Showing Electrocontractile Response* Polymer Gels (1991), 195-203.
- 182 Kuckling, D.; Adler, H. J.; Arndt, K. F., et al. *Photocrosslinking of Thin Polymer Films - Materials for Sensors and Actuators* Macromolecular Symposia (1999), 142, 111-120.
- 183 Guenther, M.; Gerlach, G.; Corten, C., et al. *Application of Polyelectrolytic Temperature-Responsive Hydrogels in Chemical Sensors* Macromolecular Symposia (2007), 254, 314-321.
- 184 Hoffmann, J.; Plotner, M.; Kuckling, D., et al. *Photopatterning of Thermally Sensitive Hydrogels Useful for Microactuators* Sensor Actuat a-Phys (1999), 77, 139-144.
- 185 Richter, A.; Howitz, S.; Kuckling, D., et al. *Influence of Volume Phase Transition Phenomena on the Behavior of Hydrogel-Based Valves* Sensor Actuat B-Chem (2004), 99, 451-458.

- 186 Lendlein, A.; Langer, R. *Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications* Science (2002), 296, 1673.
- 187 Muschenborn, A. D.; Ortega, J. M.; Szafron, J. M., et al. *Porous Media Properties of Reticulated Shape Memory Polymer Foams and Mock Embolic Coils for Aneurysm Treatment* Biomedical engineering online (2013), 12, 103.
- 188 Hwang, W.; Singhal, P.; Miller, M. W., et al. *In Vitro Study of Transcatheter Delivery of a Shape Memory Polymer Foam Embolic Device for Treating Cerebral Aneurysms* Journal of Medical Devices (2013), 7.
- 189 Rodriguez, J. N.; Clubb, F. J.; Wilson, T. S., et al. *In Vivo Response to an Implanted Shape Memory Polyurethane Foam in a Porcine Aneurysm Model* Journal of Biomedical Materials Research Part A (2014), 102, 1231-1242.
- 190 Yakacki, C. M.; Shandas, R.; Lanning, C., et al. *Unconstrained Recovery Characterization of Shape-Memory Polymer Networks for Cardiovascular Applications* Biomaterials (2007), 28, 2255-2263.
- 191 Yakacki, C. M.; Willis, S.; Luders, C., et al. *Deformation Limits in Shape - Memory Polymers* Advanced Engineering Materials (2008), 10, 112-119.
- 192 Higashida, R. T.; Meyers, P. M. *Intracranial Angioplasty and Stenting for Cerebral Atherosclerosis: New Treatments for Stroke Are Needed!* Neuroradiology (2006), 48, 367-372.
- 193 Rolland, P. H.; Mekkaoui, C.; Vidal, V., et al. *Compliance Matching Stent Placement in the Carotid Artery of the Swine Promotes Optimal Blood Flow and Attenuates Restenosis* European Journal of Vascular and Endovascular Surgery (2004), 28, 431-438.
- 194 Wache, H.; Tartakowska, D.; Hentrich, A., et al. *Development of a Polymer Stent with Shape Memory Effect as a Drug Delivery System* Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2003), 14, 109-112.
- 195 Baer, G. M.; Wilson, T. S.; Small IV, W., et al. *Thermomechanical Properties, Collapse Pressure, and Expansion of Shape Memory Polymer Neurovascular Stent Prototypes* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials (2009), 90, 421-429.
- 196 Gall, K.; Yakacki, C. M.; Liu, Y., et al. *Thermomechanics of the Shape Memory Effect in Polymers for Biomedical Applications* Journal of Biomedical Materials Research Part A (2005), 73A, 339-348.
- 197 Baer, G. M.; Small, W.; Wilson, T. S., et al. *Fabrication and in Vitro Deployment of a Laser-Activated Shape Memory Polymer Vascular Stent* Biomedical engineering online (2007), 6, 1-8.
- 198 Ajili, S. H.; Ebrahimi, N. G.; Soleimani, M. *Polyurethane/Polycaprolactane Blend with Shape Memory Effect as a Proposed Material for Cardiovascular Implants* Acta Biomaterialia (2009), 5, 1519-1530.
- 199 Yakacki, C. M.; Shandas, R.; Safranski, D., et al. *Strong, Tailored, Biocompatible Shape-Memory Polymer Networks* Adv. Funct. Mater. (2008), 18, 2428-2435.
- 200 Nakasima, A.; Hu, J. R.; Ichinose, M., et al. *Potential Application of Shape Memory Plastic as Elastic Material in Clinical Orthodontics* European Journal of Orthodontics (1991), 13, 179-186.
- 201 Ortega, J. M.; Small, W.; Wilson, T. S., et al. *A Shape Memory Polymer Dialysis Needle Adapter for the Reduction of Hemodynamic Stress within Arteriovenous Grafts* IEEE Transactions on Biomedical Engineering (2007), 54, 1722-1724.
- 202 Rattanasom, N.; Prasertsri, S.; Ruangritnumchai, T. *Comparison of the Mechanical Properties at Similar Hardness Level of Natural Rubber Filled with Various Reinforcing-Fillers* Polymer testing (2009), 28, 8-12.
- 203 Eng, A.; Tanaka, Y.; Gan, S. *Ftir Studies on Amino Groups in Purified Hevea Rubber* (1992).

- 204 Kawahara, S.; Kakubo, T.; Suzuki, M., et al. *Thermal Properties and Crystallization Behavior of Highly Deproteinized Natural Rubber* Rubber Chem Technol (1999), 72, 174-180.
- 205 Kawahara, S.; Kakubo, T.; Nishiyama, N., et al. *Crystallization Behavior and Strength of Natural Rubber: Skim Rubber, Deproteinized Natural Rubber, and Pale Crepe* Journal of Applied Polymer Science (2000), 78, 1510-1516.
- 206 Kawahara, S.; Takano, K.; Yunyongwattanakorn, J., et al. *Crystal Nucleation and Growth of Natural Rubber Purified by Deproteinization and Trans-Esterification* Polym J (2004), 36, 361-367.
- 207 Tuampoemsab, S.; Sakdapipanich, J.; Tanaka, Y. *Influence of Some Non-Rubber Components on Aging Behavior of Purified Natural Rubber* Rubber Chem Technol (2007), 80, 159-168.
- 208 Tanaka, Y.; Kawahara, S.; Tangpakdee, J. *Structural Characterization of Natural Rubber* Kaut Gummi Kunstst (1997), 50, 6-11.
- 209 Katz, J. *Röntgenspektrogramme Von Kautschuk Bei Verschiedenen Dehnungsgraden. Eine Neue Untersuchungsmethode Für Kautschuk Und Seine Dehnbarkeit* Chem. ztg (1925), 49, 353.
- 210 Katz, J. *X-Ray Spectrography of Polymers and in Particular Those Having a Rubber-Like Extensibility* Transactions of the Faraday Society (1936), 32, 77-94.
- 211 Mooney, M. *A Theory of Large Elastic Deformation* J Appl Phys (1940), 11, 582-592.
- 212 Flory, P. J. *Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching* The Journal of Chemical Physics (1947), 15, 397-408.
- 213 Rivlin, R. S. *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials. I. Fundamental Concepts* Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences (1948), 240, 459-508.
- 214 Fukahori, Y. *Mechanism of the Self-Reinforcement of Cross-Linked Nr Generated through the Strain-Induced Crystallization* Polymer (2010), 51, 1621-1631.
- 215 Yeh, G. *Strain - Induced Crystallization I. Limiting Extents of Strain - Induced Nuclei* Polymer Engineering & Science (1976), 16, 138-144.
- 216 Yeh, G. *Strain - Induced Crystallization Ii. Subsequent Fibrillar - to - Lamellar Transformation* Polymer Engineering & Science (1976), 16, 145-151.
- 217 Yeh, G. S.; Hong, K. *Strain - Induced Crystallization, Part Iii: Theory* Polymer Engineering & Science (1979), 19, 395-400.
- 218 Yeh, G. S.; Hong, K.; Krueger, D. *Strain - Induced Crystallization, Part Iv: Induction Time Analysis* Polymer Engineering & Science (1979), 19, 401-405.
- 219 Toki, S.; Burger, C.; Hsiao, B. S., et al. *Multi-Scaled Microstructures in Natural Rubber Characterized by Synchrotron X-Ray Scattering and Optical Microscopy* J Polym Sci Pol Phys (2008), 46, 2456-2464.
- 220 Toki, S.; Che, J.; Rong, L. X., et al. *Entanglements and Networks to Strain-Induced Crystallization and Stress-Strain Relations in Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene at Various Temperatures* Macromolecules (2013), 46, 5238-5248.
- 221 Toki, S.; Fujimaki, T.; Okuyama, M. *Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber as Detected Real-Time by Wide-Angle X-Ray Diffraction Technique* Polymer (2000), 41, 5423-5429.
- 222 Toki, S.; Hsiao, B. S. *Nature of Strain-Induced Structures in Natural and Synthetic Rubbers under Stretching* Macromolecules (2003), 36, 5915-5917.
- 223 Toki, S.; Sics, I.; Ran, S., et al. *New Insights into Structural Development in Natural Rubber During Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-Ray Diffraction* Macromolecules (2002), 35, 6578-6584.

- 224 Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S., et al. *Orientation and Crystallization of Natural Rubber Network as Revealed by Wxrd Using Synchrotron Radiation* *Macromolecules* (2004), 37, 3299-3309.
- 225 Tosaka, M.; Kawakami, D.; Senoo, K., et al. *Crystallization and Stress Relaxation in Highly Stretched Samples of Natural Rubber and Its Synthetic Analogue* *Macromolecules* (2006), 39, 5100-5105.
- 226 Kohjiya, S.; Tosaka, M.; Masahiro, F., et al. *Role of Stearic Acid in the Strain-Induced Crystallization of Crosslinked Natural Rubber and Synthetic Cis-1,4-Polyisoprene* *Polymer* (2007), 48, 3801-3808.
- 227 Wood, L. A.; Bekkedahl, N. *Crystallization of Unvulcanized Rubber at Different Temperatures* *Journal of Applied Physics* (1946), 17, 362-375.
- 228 Trabelsi, S.; Albouy, P.-A.; Rault, J. *Stress-Induced Crystallization around a Crack Tip in Natural Rubber* *Macromolecules* (2002), 35, 10054-10061.
- 229 Valladares, D.; Toki, S.; Sen, T., et al. *Macromolecular Symposia*, 2002, pp 149-166.
- 230 Toki, S.; Sics, I.; Ran, S., et al. *Molecular Orientation and Structural Development in Vulcanized Polyisoprene Rubbers During Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X-Ray Diffraction* *Polymer* (2003), 44, 6003-6011.
- 231 Trabelsi, S.; Albouy, P.-A.; Rault, J. *Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber* *Macromolecules* (2003), 36, 7624-7639.
- 232 Tosaka, M.; Kohjiya, S.; Murakami, S., et al. *Effect of Network-Chain Length on Strain-Induced Crystallization of Nr and Ir Vulcanizates* *Rubber Chem Technol* (2004), 77, 711-723.
- 233 Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B. S., et al. *Structural Developments in Synthetic Rubbers During Uniaxial Deformation by in Situ Synchrotron X - Ray Diffraction* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2004), 42, 956-964.
- 234 Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B. S., et al. *Probing the Nature of Strain-Induced Crystallization in Polyisoprene Rubber by Combined Thermomechanical and in Situ X-Ray Diffraction Techniques* *Macromolecules* (2005), 38, 7064-7073.
- 235 Toki, S.; Hsiao, B. S.; Kohjiya, S., et al. *Synchrotron X-Ray Studies of Vulcanized Rubbers and Thermoplastic Elastomers* *Rubber Chem Technol* (2006), 79, 460-488.
- 236 Tosaka, M.; Senoo, K.; Kohjiya, S., et al. *Crystallization of Stretched Network Chains in Cross-Linked Natural Rubber* *Journal of applied physics* (2007), 101, 084909.
- 237 Toki, S.; Hsiao, B. S.; Amnuaypornsrri, S., et al. *New Insights into the Relationship between Network Structure and Strain-Induced Crystallization in Un-Vulcanized and Vulcanized Natural Rubber by Synchrotron X-Ray Diffraction* *Polymer* (2009), 50, 2142-2148.
- 238 Tosaka, M.; Toki, S.; Che, J., et al. *Development of Internal Fine Structure in Stretched Rubber Vulcanizates* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2011), 49, 1157-1162.
- 239 Toki, S.; Takagi, R.; Ito, M., et al. *Rupture, Orientation and Strain-Induced Crystallization of Polymer Chain and Network in Vulcanized Polyisoprene During Uniaxial Deformation by in-Situ Electron Spin Resonance (Esr) and Synchrotron X-Ray Analysis* *Polymer* (2011), 52, 2453-2459.
- 240 Burfield, D. R. *Comparative D.S.C. Studies of the Crystallization of Natural Rubber and Its Synthetic Analogues* *Polymer* (1984), 25, 1823-1826.
- 241 Shuttleworth, M. J.; Watson, A. A. In *Developments in Rubber Technology—2: Synthetic Rubbers*; Whelan, A.; Lee, K. S., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1981, p 233-267.
- 242 Fulton, W. S.; Groves, S. A. *Determination of the Molecular Architecture of Synthetic and Natural Rubber by the Use of Thermal Field-Flow Fractionation and Multi-Angle Laser Light Scattering* *J. nat. Rubb. Res.* (1997), 12, 154-165.

- 243 Burfield, D. R.; Tanaka, Y. *Cold Crystallization of Natural-Rubber and Its Synthetic Analogs - the Influence of Chain Microstructure* Polymer (1987), 28, 907-910.
- 244 Gent, A. N.; Kawahara, S.; Zhao, J. *Crystallization and Strength of Natural Rubber and Synthetic Cis-1,4-Polyisoprene* Rubber Chem Technol (1998), 71, 668-678.
- 245 Candau, N.; Chazeau, L.; Chenal, J. M., et al. *A Comparison of the Abilities of Natural Rubber (Nr) and Synthetic Polyisoprene Cis-1,4 Rubber (Ir) to Crystallize under Strain at High Strain Rates* Phys Chem Chem Phys (2016), 18, 3472-3481.
- 246 Schoenberg, E.; Marsh, H. A.; Walters, S. J., et al. *Polyisoprene* Rubber Chem Technol (1979), 52, 526-604.
- 247 Kakubo, T.; Matsuura, A.; Kawahara, S., et al. *Origin of Characteristic Properties of Natural Rubber - Effect of Fatty Acids on Crystallization of Cis-1,4-Polyisoprene* Rubber Chem Technol (1998), 71, 70-75.
- 248 Kawahara, S.; Kakubo, T.; Sakdapipanich, J. T., et al. *Characterization of Fatty Acids Linked to Natural Rubber - Role of Linked Fatty Acids on Crystallization of the Rubber* Polymer (2000), 41, 7483-7488.
- 249 Kawahara, S.; Nishiyama, N.; Kakubo, T., et al. *Origin of Characteristic Properties of Natural Rubber - Synergistic Effect of Fatty Acids on Crystallization of Cis-1,4-Polyisoprene .1. Saturated and Unsaturated Fatty Acids* Rubber Chem Technol (1996), 69, 600-607.
- 250 Nishiyama, N.; Kawahara, S.; Kakubo, T., et al. *Origin of Characteristic Properties of Natural Rubber - Synergistic Effect of Fatty Acids on Crystallization of Cis-1,4-Polyisoprene .2. Mixed and Esterified Fatty Acids in Natural Rubber* Rubber Chem Technol (1996), 69, 608-614.
- 251 Kawahara, S.; Ruangdech, J.; Isono, Y., et al. *Effects of Nonrubber Components on the Crystallization Behavior of Natural Rubber* J Macromol Sci Phys (2003), B42, 761-771.
- 252 Seiichi, K.; Takashi, K.; Naoyuki, N., et al. *Crystallization Behavior and Strength of Natural Rubber: Skim Rubber, Deproteinized Natural Rubber, and Pale Crepe* J Appl Polym Sci (2000), 78, 1510-1516.
- 253 Jitladda, S.; Porntip, R. *Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence* (2012).
- 254 Katzenberg, F.; Heuwers, B.; Tiller, J. C. *Superheated Rubber for Cold Storage* Adv Mater (2011), 23, 1909-+.
- 255 Katzenberg, F.; Heuwers, B.; Tiller, J. C. *Polymer Oder Polymernetzwerk*, 2011.
- 256 Ota, S. *Current Status of Irradiated Heat-Shrinkable Tubing in Japan* Radiation Physics and Chemistry (1977) (1981), 18, 81-87.
- 257 Ashby, M. F. *Materials and Sustainable Development*; Butterworth-Heinemann, 2015.
- 258 Mitchell, J. C.; Meier, D. J. *Rapid Stress-Induced Crystallization in Natural Rubber* Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics (1968), 6, 1689-1703.
- 259 Quitmann, D.; Dibolik, M.; Katzenberg, F., et al. *Altering the Trigger-Behavior of Programmed Shape Memory Natural Rubber (Smnr) by Solvent Vapor* Macromol Mater Eng (2015), 300, 25-30.
- 260 Parkes, A. 1846.
- 261 Clarke, J.; Clarke, B.; Freakley, P. K. *Relationships between Mixing Method, Microstructure and Strength of Nr : Br Blends* Rubber Chem Technol (2001), 74, 1-15.
- 262 Hamed, G. R.; Kim, H. J. *Cut Growth in Vulcanizates of Natural Rubber, Cis-Polybutadiene, and a 50/50 Blend: Part Ii. Cracking Patterns in the Strained State* Rubber Chem Technol (1999), 72, 895-909.
- 263 Hamed, G. R.; Kim, H. J.; Gent, A. N. *Cut Growth in Vulcanizates of Natural Rubber, Cis-Polybutadiene, and a 50/50 Blend During Single and Repeated Extension* Rubber Chem Technol (1996), 69, 807-818.

- 264 Lee, M. P.; Moet, A. *Analysis of Fatigue-Crack Propagation in Nr Br Rubber Blend* Rubber Chem Technol (1993), 66, 304-316.
- 265 Akiyama, S.; Kawahara, S.; Akiba, I., et al. *Free Volume of Cis-1,4 Polyisoprene/Polybutadiene Blends* Polym Bull (2000), 45, 275-279.
- 266 Taghvaei-Ganjali, S.; Motiee, F.; Fotoohi, F. *Correlation between Physico-Mechanical Properties of Nr-Br Blends in Tire Tread Formulation with Their Thermal Behaviors* Rubber Chem Technol (2008), 81, 297-317.
- 267 Clarke, J.; Clarke, B.; Freakley, P. K., et al. *Compatibilising Effect of Carbon Black on Morphology of Nr-Nbr Blends* Plast Rubber Compos (2001), 30, 39-44.
- 268 Ellul, M. D.; Patel, J.; Tinker, A. J. *Cross-Link Densities and Phase Morphologies in Dynamically Vulcanized Tpes* Rubber Chem Technol (1995), 68, 573-584.
- 269 Fensham, P.; Huson, M. B.; Jooste, D. A., et al. *Improvement in the Green Strength of Cis-Polyisoprene through Grafting of Trans-Polyisoprene and by Treatment with Butadiene Sulfone or Sulfur-Dioxide* S Afr J Sci (1991), 87, 318-322.
- 270 Bhowmick, A. K.; Kuo, C. C.; Manzur, A., et al. *Properties of Cis-Polyisoprene and Trans-Polyisoprene Blend* Elastomerics (1984), 116, 32-32.
- 271 Manzur, A. *Strain-Induced Crystallization in Cis-Polyisoprene and Trans-Polyisoprene Blends - Apparent Crystallinity* J Macromol Sci Phys (1989), B28, 329-337.
- 272 Baboo, M.; Dixit, M.; Sharma, K., et al. *The Structure and Thermomechanical Properties of Blends of Trans-Polyisoprene with Cis-Polyisoprene* Int J Polym Mater (2009), 58, 636-646.
- 273 Baboo, M.; Dixit, M.; Sharma, K., et al. *Mechanical and Thermal Characterization of Cis-Polyisoprene and Trans-Polyisoprene Blends* Polym Bull (2011), 66, 661-672.
- 274 Baboo, M.; Sharma, K.; Saxena, N. S. *Study on Mechanical and Thermal Properties of Composites of Cis- and Trans-Polyisoprene Blends Filled with Polyaniline* Polym Composite (2011), 32, 2028-2037.
- 275 Baboo, M.; Sharma, K.; Saxena, N. S. *Study on Thermal and Mechanical Properties of Cis- and Trans-Polyisoprene Blends Implanted by Carbon Ions* Nucl Instrum Meth B (2011), 269, 2479-2486.
- 276 Baboo, M.; Sharma, K.; Saxena, N. S. *Study of Mechanical and Thermal Transport Properties of Cis- and Trans-Polyisoprene Blends in Low Temperature Range* Aip Conf Proc (2014), 1620, 258-265.
- 277 Yao, K. C.; Nie, H. R.; Liang, Y. R., et al. *Polymorphic Crystallization Behaviors in Cis-1,4-Polyisoprene/Trans-1,4-Polyisoprene Blends* Polymer (2015), 80, 259-264.
- 278 Wootthikanokkhan, J.; Clythong, N. *Effects of Accelerator Type and Curing Temperature on Crosslink Distributions and Tensile Properties of Natural-Acrylic Rubber Blends* Rubber Chem Technol (2003), 76, 1116-1127.
- 279 Wootthikanokkhan, J.; Tongrubbai, B. *Compatibilization Efficacy of Poly(Isoprene-Butyl Acrylate) Block Copolymers in Natural/Acrylic Rubber Blends* J Appl Polym Sci (2003), 88, 921-927.
- 280 Wootthikanokkhan, J.; Tunjongnawin, P. *Investigation of the Effect of Mixing Schemes on Cross-Link Distribution and Tensile Properties of Natural-Acrylic Rubber Blends* Polym Test (2003), 22, 305-312.
- 281 Kardan, M. *Adhesive and Cohesive Strength in Polyisoprene/Polychloroprene Blends* Rubber Chem Technol (2001), 74, 614-621.
- 282 Baboo, M.; Gupta, S.; Sharma, K., et al. *Compositional Effect on Thermo-Mechanical, Thermal and Tensile Properties of Cis-Polyisoprene and Chloroprene Rubber Blends* Phase Transit (2017), 90, 703-716.
- 283 Chang, Y. W.; Mishra, J. K.; Cheong, J. H., et al. *Thermomechanical Properties and Shape Memory Effect of Epoxidized Natural Rubber Crosslinked by 3 - Amino - 1, 2, 4 - Triazole* Polymer international (2007), 56, 694-698.

- 284 Lin, T.; Guo, B. *Curing of Rubber Via Oxa-Michael Reaction toward Significantly Increased Aging Resistance* Industrial & Engineering Chemistry Research (2013), 52, 18123-18130.
- 285 Lin, T.; Ma, S.; Lu, Y., et al. *New Design of Shape Memory Polymers Based on Natural Rubber Crosslinked Via Oxa-Michael Reaction* Acs Appl Mater Inter (2014), 6, 5695-5703.
- 286 Bloksma, M. M.; Paulus, R. M.; van Kuringen, H. P. C., et al. *Thermoresponsive Poly(2-Oxazine)S* Macromol Rapid Comm (2012), 33, 92-96.
- 287 Zhang, Q.; Weber, C.; Schubert, U. S., et al. *Thermoresponsive Polymers with Lower Critical Solution Temperature: From Fundamental Aspects and Measuring Techniques to Recommended Turbidimetry Conditions* Materials Horizons (2017), 4, 109-116.
- 288 Wani, T. U.; Raza, S. N.; Khan, N. A. *Nanoparticle Opsonization: Forces Involved and Protection by Long Chain Polymers* Polym Bull (2020), 77, 3865-3889.
- 289 Ishihara, K.; Kobayashi, M.; Ishimaru, N., et al. *Glucose-Induced Permeation Control of Insulin through a Complex Membrane Consisting of Immobilized Glucose-Oxidase and a Poly(Amine)* Polym J (1984), 16, 625-631.
- 290 Cussler, E. L.; Stokar, M. R.; Varberg, J. E. *Gels as Size Selective Extraction Solvents* Aiche J (1984), 30, 578-582.
- 291 Idziak, I.; Avoce, D.; Lessard, D., et al. *Thermosensitivity of Aqueous Solutions of Poly(N,N-Diethylacrylamide)* Macromolecules (1999), 32, 1260-1263.
- 292 Heskins, M.; Guillet, J. E. *Solution Properties of Poly(N-Isopropylacrylamide)* Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry (1968), 2, 1441-1455.
- 293 Fujishige, S.; Kubota, K.; Ando, I. *Phase Transition of Aqueous Solutions of Poly (N-Isopropylacrylamide) and Poly (N-Isopropylmethacrylamide)* The Journal of Physical Chemistry (1989), 93, 3311-3313.
- 294 Brun-Graepi, A. K. A. S.; Richard, C.; Bessodes, M., et al. *Thermoresponsive Surfaces for Cell Culture and Enzyme-Free Cell Detachment* Progress in Polymer Science (2010), 35, 1311-1324.
- 295 Dai, S.; Ravi, P.; Tam, K. C. *Thermo-and Photo-Responsive Polymeric Systems* Soft Matter (2009), 5, 2513-2533.
- 296 Meeussen, F.; Nies, E.; Berghmans, H., et al. *Phase Behaviour of Poly(N-Vinyl Caprolactam) in Water* Polymer (2000), 41, 8597-8602.
- 297 Nishi, T.; Kwei, T. K. *Cloud Point Curves for Polyvinyl Methyl-Ether) and Monodisperse Polystyrene Mixtures* Polymer (1975), 16, 285-290.
- 298 de la Rosa, V. R. *Poly(2-Oxazoline)S as Materials for Biomedical Applications* Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2014), 25, 1211-1225.
- 299 Lambermont-Thijs, H. M. L.; van Kuringen, H. P. C.; van der Put, J. P. W., et al. *Temperature Induced Solubility Transitions of Various Poly(2-Oxazoline)S in Ethanol-Water Solvent Mixtures* Polymers (2010), 2, 188-199.
- 300 Makhaeva, E. E.; Tenhu, H.; Khokhlov, A. R. *Conformational Changes of Poly(Vinylcaprolactam) Macromolecules and Their Complexes with Ionic Surfactants in Aqueous Solution* Macromolecules (1998), 31, 6112-6118.
- 301 Steinhauer, W.; Hoogenboom, R.; Keul, H., et al. *Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate and 2-Methoxyethyl Acrylate Via Raft: Kinetics and Thermoresponsive Properties* Macromolecules (2010), 43, 7041-7047.
- 302 Steinhauer, W.; Hoogenboom, R.; Keul, H., et al. *Block and Gradient Copolymers of 2-Hydroxyethyl Acrylate and 2-Methoxyethyl Acrylate Via Raft: Polymerization Kinetics, Thermoresponsive Properties, and Micellization* Macromolecules (2013), 46, 1447-1460.
- 303 Zhang, Q.; Schattling, P.; Theato, P., et al. *Tuning the Upper Critical Solution Temperature Behavior of Poly (Methyl Methacrylate) in Aqueous Ethanol by Modification of an Activated Ester Comonomer* Polymer Chemistry (2012), 3, 1418-1426.

- 304 Zhang, Q.; Schattling, P.; Theato, P., et al. *Uv-Tunable Upper Critical Solution Temperature Behavior of Azobenzene Containing Poly(Methyl Methacrylate) in Aqueous Ethanol* European Polymer Journal (2015), 62, 435-441.
- 305 Jochum, F. D.; Zur Borg, L.; Roth, P. J., et al. *Thermo-and Light-Responsive Polymers Containing Photoswitchable Azobenzene End Groups* Macromolecules (2009), 42, 7854-7862.
- 306 Jeong, N. S.; Hasan, M.; Phillips, D. J., et al. *Polymers with Molecular Weight Dependent Lcsts Are Essential for Cooperative Behaviour* Polymer Chemistry (2012), 3, 794-799.
- 307 Zhang, Y.; Furyk, S.; Bergbreiter, D. E., et al. *Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: Nipam and the Hofmeister Series* Journal of the American Chemical Society (2005), 127, 14505-14510.
- 308 Bloksma, M. M.; Bakker, D. J.; Weber, C., et al. *The Effect of Hofmeister Salts on the Lcst Transition of Poly(2-Oxazoline)S with Varying Hydrophilicity* Macromol Rapid Comm (2010), 31, 724-728.
- 309 Jaspers, M.; Rowan, A. E.; Kouwer, P. H. J. *Tuning Hydrogel Mechanics Using the Hofmeister Effect* Adv. Funct. Mater. (2015), 25, 6503-6510.
- 310 Swann, J. M. G.; Bras, W.; Topham, P. D., et al. *Effect of the Hofmeister Anions Upon the Swelling of a Self-Assembled Ph-Responsive Hydrogel* Langmuir (2010), 26, 10191-10197.
- 311 Heyda, J.; Dzubiella, J. *Thermodynamic Description of Hofmeister Effects on the Lcst of Thermosensitive Polymers* J Phys Chem B (2014), 118, 10979-10988.
- 312 Reddy, P. M.; Hsieh, S. R.; Chang, C. J., et al. *Amplification of Hofmeister Effect on Poly(N-Isopropylacrylamide) by Crown Ether* Colloid Surface A (2017), 528, 1-9.
- 313 Zhang, Y. J.; Furyk, S.; Bergbreiter, D. E., et al. *Specific Ion Effects on the Water Solubility of Macromolecules: Nipam and the Hofmeister Series* Journal of the American Chemical Society (2005), 127, 14505-14510.
- 314 Zhang, Y.; Furyk, S.; Sagle, L. B., et al. *Effects of Hofmeister Anions on the Lcst of Nipam as a Function of Molecular Weight* J Phys Chem C (2007), 111, 8916-8924.
- 315 Cho, Y. H.; Zhang, Y. J.; Christensen, T., et al. *Effects of Hofmeister Anions on the Phase Transition Temperature of Elastin-Like Polypeptides* J Phys Chem B (2008), 112, 13765-13771.
- 316 Ball, V. *Hofmeister Effects of Monovalent Sodium Salts in the Gelation Kinetics of Gelatin* J Phys Chem B (2019), 123, 8405-8410.
- 317 He, Q. Y.; Huang, Y.; Wang, S. Y. *Hofmeister Effect-Assisted One Step Fabrication of Ductile and Strong Gelatin Hydrogels* Adv. Funct. Mater. (2018), 28.
- 318 Paterova, J.; Rembert, K. B.; Heyda, J., et al. *Reversal of the Hofmeister Series: Specific Ion Effects on Peptides* J Phys Chem B (2013), 117, 8150-8158.
- 319 Magnusson, J. P.; Khan, A.; Pasparakis, G., et al. *Ion-Sensitive "Isothermal" Responsive Polymers Prepared in Water* Journal of the American Chemical Society (2008), 130, 10852-+.
- 320 Moghaddam, S. Z.; Thormann, E. *Hofmeister Effect of Salt Mixtures on Thermo-Responsive Poly(Propylene Oxide)* Phys Chem Chem Phys (2015), 17, 6359-6366.
- 321 Chen, W.; Li, D. L.; Bu, Y. H., et al. *Design of Strong and Tough Methylcellulose-Based Hydrogels Using Kosmotropic Hofmeister Salts* Cellulose (2020), 27, 1113-1126.
- 322 Pegram, L. M.; Record, M. T. *Thermodynamic Origin of Hofmeister Ion Effects* J Phys Chem B (2008), 112, 9428-9436.
- 323 Chen, X.; Flores, S. C.; Lim, S. M., et al. *Specific Anion Effects on Water Structure Adjacent to Protein Monolayers* Langmuir (2010), 26, 16447-16454.
- 324 Chen, X.; Yang, T.; Kataoka, S., et al. *Specific Ion Effects on Interfacial Water Structure near Macromolecules* Journal of the American Chemical Society (2007), 129, 12272-12279.

- 325 Jungwirth, P.; Cremer, P. S. *Beyond Hofmeister* Nat Chem (2014), 6, 261-263.
- 326 Tomalia, D. A.; Sheetz, D. P. *Homopolymerization of 2-Alkyl- and 2-Aryl-2-Oxazolines* J Polym Sci A1 (1966), 4, 2253-&.
- 327 Seeliger, W.; Aufderhaar, E.; Diepers, W., et al. *Recent Syntheses and Reactions of Cyclic Imidic Esters* Angew Chem Int Edit (1966), 5, 875-+.
- 328 Bassiri, T. G.; Levy, A.; Litt, M. *Polymerization of Cyclic Imino Ethers .I. Oxazolines* J Polym Sci Pol Lett (1967), 5, 871-&.
- 329 Kagiya, T.; Narisawa, S.; Maeda, T., et al. *Ring-Opening Polymerization of 2-Substituted 2-Oxazolines* J Polym Sci Pol Lett (1966), 4, 441-&.
- 330 Kobayashi, S. *Ethylenimine Polymers* Progress in Polymer Science (1990), 15, 751-823.
- 331 Aoi, K.; Okada, M. *Polymerization of Oxazolines* Prog Polym Sci (1996), 21, 151-208.
- 332 Kobayashi, S.; Uyama, H. *Polymerization of Cyclic Imino Ethers: From Its Discovery to the Present State of the Art* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (2002), 40, 192-209.
- 333 Kempe, K.; Becer, C. R.; Schubert, U. S. *Microwave-Assisted Polymerizations: Recent Status and Future Perspectives* Macromolecules (2011), 44, 5825-5842.
- 334 Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R.; Abeln, C. H., et al. *Single - Mode Microwave Ovens as New Reaction Devices: Accelerating the Living Polymerization of 2 - Ethyl - 2 - Oxazoline* Macromolecular rapid communications (2004), 25, 1895-1899.
- 335 Lambermont-Thijs, H. M.; Fijten, M. W.; van der Linden, A., et al. *Efficient Cationic Ring-Opening Polymerization of Diverse Cyclic Imino Ethers: Unexpected Copolymerization Behavior* Macromolecules (2011), 44, 4320-4325.
- 336 Bloksma, M. M.; Schubert, U. S.; Hoogenboom, R. *Poly (Cyclic Imino Ether) S Beyond 2 - Substituted - 2 - Oxazolines* Macromolecular Rapid Communications (2011), 32, 1419-1441.
- 337 Saegusa, T.; Hirao, T.; Ito, Y. *Polymerization of (4s, 5r)-4-Carbomethoxy-5-Methyl-2-Oxazoline* Macromolecules (1975), 8, 87-87.
- 338 Knop, K.; Hoogenboom, R.; Fischer, D., et al. *Poly(Ethylene Glycol) in Drug Delivery: Pros and Cons as Well as Potential Alternatives* Angew Chem Int Edit (2010), 49, 6288-6308.
- 339 Barz, M.; Luxenhofer, R.; Zentel, R., et al. *Overcoming the Peg-Addiction: Well-Defined Alternatives to Peg, from Structure–Property Relationships to Better Defined Therapeutics* Polymer Chemistry (2011), 2, 1900-1918.
- 340 Chapman, R. G.; Ostuni, E.; Takayama, S., et al. *Surveying for Surfaces That Resist the Adsorption of Proteins* Journal of the American Chemical Society (2000), 122, 8303-8304.
- 341 Luxenhofer, R.; Sahay, G.; Schulz, A., et al. *Structure-Property Relationship in Cytotoxicity and Cell Uptake of Poly(2-Oxazoline) Amphiphiles* J Control Release (2011), 153, 73-82.
- 342 Rathna, G. *Gelatin Hydrogels: Enhanced Biocompatibility, Drug Release and Cell Viability* Journal of Materials Science: Materials in Medicine (2008), 19, 2351-2358.
- 343 Konradi, R.; Pidhatika, B.; Muhlebach, A., et al. *Poly-2-Methyl-2-Oxazoline: A Peptide-Like Polymer for Protein-Repellent Surfaces* Langmuir (2008), 24, 613-616.
- 344 Pidhatika, B.; Moller, J.; Vogel, V., et al. *Nonfouling Surface Coatings Based on Poly(2-Methyl-2-Oxazoline)* Chimia (2008), 62, 264-269.
- 345 Konradi, R.; Acikgoz, C.; Textor, M. *Polyoxazolines for Nonfouling Surface Coatings— a Direct Comparison to the Gold Standard Peg* Macromolecular rapid communications (2012), 33, 1663-1676.
- 346 Bauer, M.; Lautenschlaeger, C.; Kempe, K., et al. *Poly (2 - Ethyl - 2 - Oxazoline) as Alternative for the Stealth Polymer Poly (Ethylene Glycol): Comparison of in Vitro Cytotoxicity and Hemocompatibility* Macromolecular bioscience (2012), 12, 986-998.

- 347 Wang, X.; Li, X.; Li, Y., et al. *Synthesis, Characterization and Biocompatibility of Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline)–Poly (D, L-Lactide)–Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline) Hydrogels* Acta Biomaterialia (2011), 7, 4149-4159.
- 348 Kronek, J.; Kronekova, Z.; Luston, J., et al. *In Vitro Bio-Immunological and Cytotoxicity Studies of Poly(2-Oxazolines)* J Mater Sci-Mater M (2011), 22, 1725-1734.
- 349 Viegas, T. X.; Bentley, M. D.; Harris, J. M., et al. *Polyoxazoline: Chemistry, Properties, and Applications in Drug Delivery* Bioconjugate Chemistry (2011), 22, 976-986.
- 350 Pidhatika, B.; Rodenstein, M.; Chen, Y., et al. *Comparative Stability Studies of Poly (2-Methyl-2-Oxazoline) and Poly (Ethylene Glycol) Brush Coatings* Biointerphases (2012), 7, 1.
- 351 Tomalia, D. A.; Killat, G. R.; Wiley and Sons: New York, 1985, p 680.
- 352 Goddard, P.; Hutchinson, L. E.; Brown, J., et al. *Soluble Polymeric Carriers for Drug Delivery. Part 2. Preparation and in Vivo Behaviour of N-Acylethylenimine Copolymers* J Control Release (1989), 10, 5-16.
- 353 Gaertner, F. C.; Luxenhofer, R.; Blechert, B., et al. *Synthesis, Biodistribution and Excretion of Radiolabeled Poly(2-Alkyl-2-Oxazoline)S* Journal of Controlled Release (2007), 119, 291-300.
- 354 Wang, C.-H.; Fan, K.-R.; Hsiue, G.-H. *Enzymatic Degradation of Plla-Peoz-Plla Triblock Copolymers* Biomaterials (2005), 26, 2803-2811.
- 355 Jeong, J. H.; Song, S. H.; Lim, D. W., et al. *DNA Transfection Using Linear Poly (Ethylenimine) Prepared by Controlled Acid Hydrolysis of Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline)* Journal of controlled Release (2001), 73, 391-399.
- 356 Hoogenboom, R.; Schlaad, H. *Bioinspired Poly(2-Oxazoline)S* Polymers-Basel (2011), 3, 467-488.
- 357 Weber, C.; Rogers, S.; Vollrath, A., et al. *Aqueous Solution Behavior of Comb-Shaped Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline)* J Polym Sci Pol Chem (2013), 51, 139-148.
- 358 Lava, K.; Verbraeken, B.; Hoogenboom, R. *Poly(2-Oxazoline)S and Click Chemistry: A Versatile Toolbox toward Multi-Functional Polymers* European Polymer Journal (2015), 65, 98-111.
- 359 Reif, M.; Jordan, R. *A, Ω - Functionalized Poly (2 - Oxazoline) S Bearing Hydroxyl and Amino Functions* Macromolecular Chemistry and Physics (2011), 212, 1815-1824.
- 360 Shimano, Y.; Sato, K.; Kobayashi, S. *Synthesis of Novel Macromonomers and Telechelics of Poly (2 - Alkyl - 2 - Oxazoline) S* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1995), 33, 2715-2723.
- 361 Luxenhofer, R.; Bezen, M.; Jordan, R. *Kinetic Investigations on the Polymerization of 2 - Oxazolines Using Pluritriflate Initators* Macromolecular rapid communications (2008), 29, 1509-1513.
- 362 Kowalczyk, A.; Kronek, J.; Bosowska, K., et al. *Star Poly (2 - Ethyl - 2 - Oxazoline) S— Synthesis and Thermosensitivity* Polymer international (2011), 60, 1001-1009.
- 363 Zhang, N.; Luxenhofer, R.; Jordan, R. *Thermoresponsive Poly (2 - Oxazoline) Molecular Brushes by Living Ionic Polymerization: Kinetic Investigations of Pendant Chain Grafting and Cloud Point Modulation by Backbone and Side Chain Length Variation* Macromolecular Chemistry and Physics (2012), 213, 973-981.
- 364 Zhang, N.; Huber, S.; Schulz, A., et al. *Cylindrical Molecular Brushes of Poly (2-Oxazoline) S from 2-Isopropenyl-2-Oxazoline* Macromolecules (2009), 42, 2215-2221.
- 365 Kobayashi, S.; Kaku, M.; Sawada, S., et al. *Synthesis of Poly (2-Methyl-2-Oxazoline) Macromers* Polym Bull (1985), 13, 447-451.
- 366 Shoda, S. I.; Masuda, E.; Furukawa, M., et al. *Synthesis and Surfactant Property of Copolymers Having a Poly (2 - Oxazoline) Graft Chain* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1992), 30, 1489-1494.

- 367 Uyama, H.; Honda, Y.; Kobayashi, S. *Synthesis and Emulsion Copolymerization of Amphiphilic Poly (2 - Oxazoline) Macromonomer Possessing a Vinyl Ester Group* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1993), 31, 123-128.
- 368 Groß, A.; Maier, G.; Nuyken, O. *Synthesis and Copolymerization of Macromonomers Based on 2 - Nonyl - and 2 - Phenyl - 2 - Oxazoline* Macromolecular Chemistry and Physics (1996), 197, 2811-2826.
- 369 Fijten, M. W.; Haensch, C.; van Lankvelt, B. M., et al. *Clickable Poly (2 - Oxazoline) S as Versatile Building Blocks* Macromolecular Chemistry and Physics (2008), 209, 1887-1895.
- 370 Guillerm, B.; Darcos, V.; Lapinte, V., et al. *Synthesis and Evaluation of Triazole-Linked Poly (E-Caprolactone)-Graft-Poly (2-Methyl-2-Oxazoline) Copolymers as Potential Drug Carriers* Chem Commun (2012), 48, 2879-2881.
- 371 Weber, C.; Remzi Becer, C.; Guenther, W., et al. *Dual Responsive Methacrylic Acid and Oligo (2-Ethyl-2-Oxazoline) Containing Graft Copolymers* Macromolecules (2010), 43, 160-167.
- 372 Weber, C.; Krieg, A.; Paulus, R. M., et al. *Macromolecular Symposia*, 2011, pp 17-24.
- 373 Kobayashi, S.; Uyama, H.; Higuchi, N., et al. *Synthesis of a Nonionic Polymer Surfactant from Cyclic Imino Ethers by the Terminator Method* Macromolecules (1990), 23, 54-59.
- 374 Velander, W. H.; Madurawe, R. D.; Subramanian, A., et al. *Polyoxazoline - Peptide Adducts That Retain Antibody Avidity* Biotechnology and bioengineering (1992), 39, 1024-1030.
- 375 Tauhardt, L.; Frant, M.; Pretzel, D., et al. *Amine End-Functionalized Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline) as Promising Coating Material for Antifouling Applications* Journal of Materials Chemistry B (2014), 2, 4883-4893.
- 376 Kempe, K.; Hoogenboom, R.; Jaeger, M., et al. *Three-Fold Metal-Free Efficient ("Click") Reactions onto a Multifunctional Poly (2-Oxazoline) Designer Scaffold* Macromolecules (2011), 44, 6424-6432.
- 377 Miyamoto, M.; Naka, K.; Tokumizu, M., et al. *End Capping of Growing Species of Poly (2-Oxazoline) with Carboxylic Acid: A Novel and Convenient Route to Prepare Vinyl-and Carboxy-Terminated Macromonomers* Macromolecules (1989), 22, 1604-1607.
- 378 Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R.; Leenen, M., et al. *Microwave-Assisted Synthesis of a 42-Membered Library of Diblock Copoly (2-Oxazoline) S and Chain-Extended Homo Poly (2-Oxazoline) S and Their Thermal Characterization* Macromolecules (2005), 38, 7957-7966.
- 379 Jerca, V. V.; Lava, K.; Verbraeken, B., et al. *Poly (2-Cycloalkyl-2-Oxazoline) S: High Melting Temperature Polymers Solely Based on Debye and Keesom Van Der Waals Interactions* Polymer Chemistry (2016), 7, 1309-1322.
- 380 Rettler, E. F. J.; Kranenburg, J. M.; Lambermont-Thijs, H. M. L., et al. *Thermal, Mechanical, and Surface Properties of Poly(2-N-Alkyl-2-Oxazoline)S* Macromolecular Chemistry and Physics (2010), 211, 2443-2448.
- 381 Hoogenboom, R.; Fijten, M. W. M.; Thijs, H. M. L., et al. *Microwave-Assisted Synthesis and Properties of a Series of Poly(2-Alkyl-2-Oxazoline)S* Des Monomers Polym (2005), 8, 659-671.
- 382 Litt, M.; Rahl, F.; Roldan, L. G. *Polymerization of Cyclic Imino Ethers .6. X-Ray Study of Some Polyaziridines* J Polym Sci A2 (1969), 7.
- 383 Demirel, A. L.; Meyer, M.; Schlaad, H. *Formation of Polyamide Nanofibers by Directional Crystallization in Aqueous Solution* Angew Chem Int Edit (2007), 46, 8622-8624.
- 384 Meyer, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. *Unexpected Thermal Characteristics of Aqueous Solutions of Poly (2-Isopropyl-2-Oxazoline)* Soft Matter (2007), 3, 430-431.

- 385 Güner, P. T.; Mikó, A.; Schweinberger, F. F., et al. *Self-Assembled Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline) Fibers in Aqueous Solutions* Polymer Chemistry (2012), 3, 322-324.
- 386 Demirel, A. L.; Guner, P. T.; Verbraeken, B., et al. *Revisiting the Crystallization of Poly(2-Alkyl-2-Oxazoline)S* J Polym Sci Pol Phys (2016), 54, 721-729.
- 387 Rettler, E. F. J.; Lambermont-Thijs, H. M. L.; Kranenburg, J. M., et al. *Water Uptake of Poly(2-N-Alkyl-2-Oxazoline)S: Influence of Crystallinity and Hydrogen-Bonding on the Mechanical Properties* J Mater Chem (2011), 21, 17331-17337.
- 388 Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to Polymers*; CRC press, 2011.
- 389 Hoogenboom, R.; Schlaad, H. *Thermoresponsive Poly(2-Oxazoline)S, Polypeptoids, and Polypeptides* Polymer Chemistry (2017), 8, 24-40.
- 390 Luxenhofer, R.; Han, Y. C.; Schulz, A., et al. *Poly(2-Oxazoline)S as Polymer Therapeutics* Macromolecular Rapid Communications (2012), 33, 1613-1631.
- 391 Adams, N.; Schubert, U. S. *Poly(2-Oxazolines) in Biological and Biomedical Application Contexts* Adv Drug Deliver Rev (2007), 59, 1504-1520.
- 392 Allen, T. M.; Cullis, P. R. *Drug Delivery Systems: Entering the Mainstream Science* (2004), 303, 1818-1822.
- 393 Chiu, T. T.; Thill, B. P.; Fairchok, W. J.; ACS Publications, 1986.
- 394 Gandhi, A.; Paul, A.; Sen, S. O., et al. *Studies on Thermoresponsive Polymers: Phase Behaviour, Drug Delivery and Biomedical Applications* Asian Journal of Pharmaceutical Sciences (2015), 10, 99-107.
- 395 Diab, C.; Akiyama, Y.; Kataoka, K., et al. *Microcalorimetric Study of the Temperature-Induced Phase Separation in Aqueous Solutions of Poly(2-Isopropyl-2-Oxazolines)* Macromolecules (2004), 37, 2556-2562.
- 396 Zhao, J.; Hoogenboom, R.; Van Assche, G., et al. *Demixing and Remixing Kinetics of Poly(2-Isopropyl-2-Oxazoline) (Pipoz) Aqueous Solutions Studied by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry* Macromolecules (2010), 43, 6853-6860.
- 397 Park, J.-S.; Akiyama, Y.; Winnik, F. M., et al. *Versatile Synthesis of End-Functionalized Thermosensitive Poly (2-Isopropyl-2-Oxazolines)* Macromolecules (2004), 37, 6786-6792.
- 398 Diehl, C.; Schlaad, H. *Thermo-Responsive Polyoxazolines with Widely Tuneable Lcst* Macromol Biosci (2009), 9, 157-161.
- 399 Huber, S.; Hutter, N.; Jordan, R. *Effect of End Group Polarity Upon the Lower Critical Solution Temperature of Poly(2-Isopropyl-2-Oxazoline)* Colloid Polym Sci (2008), 286, 1653-1661.
- 400 Hijazi, M.; Schmidt, M.; Xia, H., et al. *Investigations on the Thermoresponsive Behavior of Copoly(2-Oxazoline)S in Water* Polymer (2019), 175, 294-301.
- 401 Hofmann, C.; Schönhoff, M. *Do Additives Shift the Lcst of Poly (N-Isopropylacrylamide) by Solvent Quality Changes or by Direct Interactions?*, 2009.
- 402 Pei, Y.; Chen, J.; Yang, L. M., et al. *The Effect of Ph on the Lcst of Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-Acrylic Acid)* J Biomat Sci-Polym E (2004), 15, 585-594.
- 403 Kim, C.; Lee, S. C.; Kang, S. W., et al. *Phase - Transition Characteristics of Amphiphilic Poly (2 - Ethyl - 2 - Oxazoline)/Poly (E - Caprolactone) Block Copolymers in Aqueous Solutions* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (2000), 38, 2400-2408.
- 404 Zhang, J.; Zhang, B. H.; Chen, Q., et al. *Hofmeister Anion-Induced Tunable Rheology of Self-Healing Supramolecular Hydrogels* Nanoscale Res Lett (2019), 14.
- 405 Park, J. S.; Kataoka, K. *Comprehensive and Accurate Control of Thermosensitivity of Poly(2-Alkyl-2-Oxazoline)S Via Well-Defined Gradient or Random Copolymerization* Macromolecules (2007), 40, 3599-3609.
- 406 Huber, S.; Jordan, R. *Modulation of the Lower Critical Solution Temperature of 2-Alkyl-2-Oxazoline Copolymers* Colloid Polym Sci (2008), 286, 395-402.

- 407 Krumm, C.; Konieczny, S.; Dropalla, G. J., et al. *Amphiphilic Polymer Conetworks Based on End Group Cross-Linked Poly(2-Oxazoline) Homo- and Triblock Copolymers* *Macromolecules* (2013), 46, 3234-3245.
- 408 Oh, J. K.; Bencherif, S. A.; Matyjaszewski, K. *Atom Transfer Radical Polymerization in Inverse Miniemulsion: A Versatile Route toward Preparation and Functionalization of Microgels/Nanogels for Targeted Drug Delivery Applications* *Polymer* (2009), 50, 4407-4423.
- 409 Rimmer, S. *6 Synthesis of Man-Made Polymers* *Annual Reports Section "B" (Organic Chemistry)* (2001), 97, 209-228.
- 410 Endo, T.; Sudo, A. *Development and Application of Novel Ring-Opening Polymerizations to Functional Networked Polymers* *J Polym Sci Pol Chem* (2009), 47, 4847-4858.
- 411 Zahoranova, A.; Kronekova, Z.; Zahoran, M., et al. *Poly(2-Oxazoline) Hydrogels Crosslinked with Aliphatic Bis(2-Oxazoline)S: Properties, Cytotoxicity, and Cell Cultivation* *J Polym Sci Pol Chem* (2016), 54, 1548-1559.
- 412 Kelly, A. M.; Hecke, A.; Wirnsberger, B., et al. *Synthesis of Poly(2-Oxazoline)-Based Hydrogels with Tailor-Made Swelling Degrees Capable of Stimuli-Triggered Compound Release* *Macromolecular Rapid Communications* (2011), 32, 1815-1819.
- 413 Hartlieb, M.; Schubert, S.; Kempe, K., et al. *Stabilization of Factor Viii by Poly(2-Oxazoline) Hydrogels* *J Polym Sci Pol Chem* (2015), 53, 10-14.
- 414 Hartlieb, M.; Kempe, K.; Schubert, U. S. *Covalently Cross-Linked Poly(2-Oxazoline) Materials for Biomedical Applications - from Hydrogels to Self-Assembled and Templated Structures* *J Mater Chem B* (2015), 3, 526-538.
- 415 Dargaville, T. R.; Forster, R.; Farrugia, B. L., et al. *Poly(2-Oxazoline) Hydrogel Monoliths Via Thiol-Ene Coupling* *Macromol Rapid Comm* (2012), 33, 1695-1700.
- 416 Fimberger, M.; Tsekmes, I. A.; Kochetov, R., et al. *Crosslinked Poly(2-Oxazoline)S as "Green" Materials for Electronic Applications* *Polymers-Basel* (2016), 8.
- 417 Sramkova, P.; Zahoranova, A.; Kronekova, Z., et al. *Poly(2-Oxazoline) Hydrogels by Photoinduced Thiol-Ene "Click" Reaction Using Different Dithiol Crosslinkers* *J Polym Res* (2017), 24.
- 418 van der Heide, D. J.; Verbraeken, B.; Hoogenboom, R., et al. *Porous Poly (2-Oxazoline) Scaffolds for Developing 3d Primary Human Tissue Culture* *Biomaterials and Tissue Technology* (2017), 1, 1-5.
- 419 Park, J.-R.; Van Guyse, J. F.; Podevyn, A., et al. *Influence of Side-Chain Length on Long-Term Release Kinetics from Poly (2-Oxazoline)-Drug Conjugate Networks* *European Polymer Journal* (2019), 120, 109217.
- 420 Jerca, F. A.; Anghelache, A. M.; Ghibu, E., et al. *Poly (2-Isopropenyl-2-Oxazoline) Hydrogels for Biomedical Applications* *Chemistry of Materials* (2018), 30, 7938-7949.
- 421 Wloka, T.; Czich, S.; Kleinstauber, M., et al. *Microfabrication of 3d-Hydrogels Via Two-Photon Polymerization of Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline) Diacrylates* *European Polymer Journal* (2020), 122, 109295.
- 422 Schmidt, M.; Raidt, T.; Ring, S., et al. *Investigations on "near Perfect" Poly(2-Oxazoline) Based Amphiphilic Polymer Conetworks with a Crystallizable Block* *European Polymer Journal* (2017), 88, 562-574.
- 423 Sittko, I.; Kremser, K.; Roth, M., et al. *Amphiphilic Polymer Conetworks with Defined Nanostructure and Tailored Swelling Behavior for Exploring the Activation of an Entrapped Lipase in Organic Solvents* *Polymer* (2015), 64, 122-129.
- 424 Wang, C.-H.; Hsiue, G.-H. *Synthesis and Characterization of Temperature- and Ph-Sensitive Hydrogels Based on Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline) and Poly(D,L-Lactide)* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2002), 40, 1112-1121.

- 425 Christova, D.; Velichkova, R.; Goethals, E. J. *Bis-Macromonomers of 2-Alkyl-2-Oxazolines—Synthesis and Polymerization* *Macromol Rapid Comm* (1997), 18, 1067-1073.
- 426 Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Cobalt(III) Bipyridyl-Branched Polyoxazoline Complex as a Thermally and Redox Reversible Hydrogel* *Macromolecules* (1993), 26, 6320-6323.
- 427 Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Iron(II) Bipyridyl-Branched Polyoxazoline Complex as a Thermally Reversible Hydrogel* *Macromolecules* (1993), 26, 6315-6319.
- 428 Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Iron(II) Bipyridyl-Branched Polyoxazoline Complex as a Thermally and Redox Reversible Hydrogel* *Macromolecules* (1993), 26, 6315-6319.
- 429 Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Synthesis of Bipyridyl-Branched Polyoxazoline and Its Gelation by Means of Metal Coordination* *Polym J* (1993), 25, 599-608.
- 430 Chujo, Y.; Sada, K.; Matsumoto, K., et al. *A Novel Nonionic Hydrogel from 2-Methyl-2-Oxazoline .2. Synthesis of Nonionic Hydrogel, Lipogel, and Amphigel by Copolymerization of 2-Oxazolines and a Bisoxazoline* *Macromolecules* (1990), 23, 1234-1237.
- 431 Rueda, J.; Suica, R.; Komber, H., et al. *Synthesis of New Polymethyloxazoline Hydrogels by the “Macroinitiator” Method* *Macromolecular Chemistry and Physics* (2003), 204, 954-960.
- 432 Rueda, J. C.; Komber, H.; Voit, B. *Synthesis of New Amphiphilic and Lyophobic Polymer Networks Containing 2 - Methyl - and 2 - Nonyl - 2 - Oxazoline by the Macroinitiator Method* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2005), 43, 122-128.
- 433 Shin, Y. H.; Yun, S. H.; Pyo, S. H., et al. *Polymer - Coated Tips for Patterning of Viruses by Dip - Pen Nanolithography* *Angewandte Chemie* (2010), 122, 9883-9886.
- 434 Kempe, K.; Vollrath, A.; Schaefer, H. W., et al. *Multifunctional Poly (2 - Oxazoline) Nanoparticles for Biological Applications* *Macromolecular rapid communications* (2010), 31, 1869-1873.
- 435 Percec, V.; Bera, T. K.; Butera, R. J. *A New Strategy for the Preparation of Supramolecular Neutral Hydrogels* *Biomacromolecules* (2002), 3, 272-279.
- 436 Pantchev, I.; Velichkova, R.; Lakov, L., et al. *Amphiphilic Polyelectrolyte Networks Derived from 2-Oxazolines* *Polymer* (1998), 39, 7089-7097.
- 437 El - Hag Ali, A.; AlArifi, A. *Swelling and Drug Release Profile of Poly (2 - Ethyl - 2 - Oxazoline) - Based Hydrogels Prepared by Gamma Radiation - Induced Copolymerization* *Journal of applied polymer science* (2011), 120, 3071-3077.
- 438 Chujo, Y.; Sada, K.; Naka, A., et al. *Synthesis and Redox Gelation of Disulfide-Modified Polyoxazoline* *Macromolecules* (1993), 26, 883-887.
- 439 Chujo, Y.; Sada, K.; Nomura, R., et al. *Photogelation and Redox Properties of Anthracene-Disulfide-Modified Polyoxazolines* *Macromolecules* (1993), 26, 5611-5614.
- 440 Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Polyoxazoline Having a Coumarin Moiety as a Pendant Group. Synthesis and Photogelation* *Macromolecules* (1990), 23, 2693-2697.
- 441 Chujo, Y.; Sada, K.; Saegusa, T. *Reversible Gelation of Polyoxazoline by Means of Diels-Alder Reaction* *Macromolecules* (1990), 23, 2636-2641.
- 442 Christova, D.; Velichkova, R.; Goethals, E. J., et al. *Amphiphilic Segmented Polymer Networks Based on Poly(2-Alkyl-2-Oxazoline) and Poly(Methyl Methacrylate)* *Polymer* (2002), 43, 4585-4590.
- 443 Rueda, J. C.; Komber, H.; Cedrón, J. C., et al. *Synthesis of New Hydrogels by Copolymerization of Poly (2 - Methyl - 2 - Oxazoline) Bis (Macromonomers) and N - Vinylpyrrolidone* *Macromolecular Chemistry and Physics* (2003), 204, 947-953.
- 444 Cuggino, J. C.; Igarzabal, C. I. A.; Rueda, J. C., et al. *Synthesis and Characterization of New Hydrogels through Copolymerization of N-Acryloyl-Tris-(Hydroxymethyl)*

- Aminomethane and Different Crosslinking Agents* European polymer journal (2008), 44, 3548-3555.
- 445 Kim, S. J.; Lee, K. J.; Kim, S. I. *Thermo - Sensitive Swelling Behavior of Poly (2 - Ethyl - 2 - Oxazoline)/Poly (Vinyl Alcohol) Interpenetrating Polymer Network Hydrogels* Journal of Macromolecular Science, Part A (2004), 41, 267-274.
- 446 Kim, S. J.; Lee, K. J.; Kim, I. Y., et al. *Temperature and Ph - Response Swelling Behavior of Poly (2 - Ethyl - 2 - Oxazoline)/Chitosan Interpenetrating Polymer Network Hydrogels* Journal of applied polymer science (2006), 99, 1100-1103.
- 447 David, G.; Simionescu, B. C.; Albertsson, A.-C. *Rapid Deswelling Response of Poly (N-Isopropylacrylamide)/Poly (2-Alkyl-2-Oxazoline)/Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogels* Biomacromolecules (2008), 9, 1678-1683.
- 448 Lee, C.-W.; Park, H.-S.; Gong, M.-S. *Humidity Sensitive Properties of Quaternary Ammonium Salts Containing Polyelectrolytes Crosslinked with 2-Oxazoline Crosslinker* Sensors and Actuators B: Chemical (2005), 109, 256-263.
- 449 Wang, C.-H.; Hsiue, G.-H. *New Amphiphilic Poly (2-Ethyl-2-Oxazoline)/Poly (L-Lactide) Triblock Copolymers* Biomacromolecules (2003), 4, 1487-1490.
- 450 Lee, S. C.; Kang, S. W.; Kim, C., et al. *Synthesis and Characterization of Amphiphilic Poly(2-Ethyl-2-Oxazoline)/Poly(E-Caprolactone) Alternating Multiblock Copolymers* Polymer (2000), 41, 7091-7097.
- 451 Hwang, Y.-S.; Chiang, P.-R.; Hong, W.-H., et al. *Study in Vivo Intraocular Biocompatibility of in Situ Gelation Hydrogels: Poly(2-Ethyl Oxazoline)-Block-Poly(E-Caprolactone)-Block-Poly(2-Ethyl Oxazoline) Copolymer, Matrigel and Pluronic F127* Plos One (2013), 8, e67495.
- 452 Özdem, H., *Untersuchung Der Quelleigenschaften Von Vernetztem Poly-2-Ethyl-2-Oxazolin*, Bachelorarbeit, (2018), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 453 Yang, S. L.; Wu, Z. H.; Yang, W., et al. *Thermal and Mechanical Properties of Chemical Crosslinked Polylactide (Pla)* Polym Test (2008), 27, 957-963.
- 454 Parks, C. R.; Lorenz, O. *Crosslinking Efficiency in Reaction of Dicumyl Peroxide with Dimethyloctadiene* J Polym Sci (1961), 50, 287-&.
- 455 Lv, J. Y.; Chen, L. P.; Chen, W. H., et al. *Kinetic Analysis and Self-Accelerating Decomposition Temperature (Sadt) of Dicumyl Peroxide* Thermochim Acta (2013), 571, 60-63.
- 456 Bertram, A.-C., *Formgedächtnis-Eigenschaften Von Kritisch Vernetzten Thermoplasten*, Bachelorarbeit, (2017), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 457 Kranenburg, J. M.; Tweedie, C. A.; Hoogenboom, R., et al. *Elastic Moduli for a Diblock Copoly(2-Oxazoline) Library Obtained by High-Throughput Screening* J Mater Chem (2007), 17, 2713-2721.
- 458 Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- 459 Lacoste, J. F.; Bounor-Legaré, V.; Joubert, C., et al. *Crosslinking of Pet through Solid State Functionalization with Alkoxysilane Derivatives* Polymer (2007), 48, 4615-4627.
- 460 Storkmann, C., *Optimierung Der Vernetzungsreaktion Vom Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)*, Bachelorarbeit, (2019), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 461 Weckes, S., *Untersuchung Der Mechanischen Eigenschaften Von Vernetztem Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)*, Bachelorarbeit, (2019), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund

- 462 Zimmermann, S. T.; Balkenende, D. W. R.; Lavrenova, A., et al. *Nanopatterning of a Stimuli-Responsive Fluorescent Supramolecular Polymer by Thermal Scanning Probe Lithography* *Acs Appl Mater Inter* (2017), 9, 41454-41461.
- 463 Mazurek-Budzyńska, M.; Razzaq, M. Y.; Tomczyk, K., et al. *Poly(Carbonate-Urea-Urethane) Networks Exhibiting High-Strain Shape-Memory Effect* *Polymers for Advanced Technologies* (2017), 28, 1285-1293.
- 464 Walter, S., *Charakterisierung Der Lösungsmittel-Triggerbarkeit Von Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)-Netzwerken*, Bachelorarbeit, (2018), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 465 Maybaum, C., *Untersuchung Der Kaltprogrammierbarkeit Von Niedrig Gequollenen Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)-Netzwerken*, Masterarbeit, (2020), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 466 Toki, S.; Sics, I.; Ran, S., et al. *Strain-Induced Molecular Orientation and Crystallization in Natural and Synthetic Rubbers under Uniaxial Deformation by in-Situ Synchrotron X-Ray Study* *Rubber Chem Technol* (2004), 77, 317-335.
- 467 Zysk, M., *Charakterisierung Des Formgedächtnisverhaltens Von Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)-Netzwerken in Verschiedenen Lösungsmittelgemischen*, Bachelorarbeit, (2020), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 468 Stockmann, A., *Synthese Und Charakterisierung Von Thermisch Schaltbaren Netzwerken Aus Copoly(2-R-2-Oxazolin)En*, Bachelorarbeit, (2019), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 469 Kempe, K.; Lobert, M.; Hoogenboom, R., et al. *Screening the Synthesis of 2-Substituted-2-Oxazolines* *Journal of Combinatorial Chemistry* (2009), 11, 274-280.
- 470 Guillerm, B.; Monge, S.; Lapinte, V., et al. *How to Modulate the Chemical Structure of Polyoxazolines by Appropriate Functionalization* *Macromol Rapid Comm* (2012), 33, 1600-1612.
- 471 Koningsveld, R.; Berghmans, H.; Simha, R., et al. *The Two Critical Concentrations in Polymer Science* *J Phys Chem B* (2004), 108, 16168-16173.
- 472 Moerkerke, R.; Meeussen, F.; Koningsveld, R., et al. *Phase Transitions in Swollen Networks. 3. Swelling Behavior of Radiation Cross-Linked Poly(Vinyl Methyl Ether) in Water* *Macromolecules* (1998), 31, 2223-2229.
- 473 Aseyev, V. O.; Tenhu, H.; Winnik, F. M. *Temperature Dependence of the Colloidal Stability of Neutral Amphiphilic Polymers in Water* *Conformation-Dependent Design of Sequences in Copolymers Ii* (2006), 196, 1-85.
- 474 Jerusalem, R., *Untersuchung Des Lcst-Verhaltens Von Vernetztem Poly(2-Ethyl-Oxazolin) in Abhängigkeit Des Vernetzungsgrades*, Bachelorarbeit, (2019), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 475 Zhang, Q.; Hong, J.-D.; Hoogenboom, R. *A Triple Thermoresponsive Schizophrenic Diblock Copolymer* *Polymer Chemistry* (2013), 4, 4322-4325.
- 476 Monge, S.; Antoniacomi, S.; Lapinte, V., et al. *Poly (Tris (Hydroxymethyl) Acrylamidomethane)-Based Copolymers: A New Class of Acid-Labile Thermosensitive Polymers* *Polymer Chemistry* (2012), 3, 2502-2507.
- 477 Zhang, Q.; Vanparijs, N.; Louage, B., et al. *Dual Ph-and Temperature-Responsive Raft-Based Block Co-Polymer Micelles and Polymer-Protein Conjugates with Transient Solubility* *Polymer Chemistry* (2014), 5, 1140-1144.

- 478 Sahn, M.; Yildirim, T.; Dirauf, M., et al. *Lcst Behavior of Symmetrical Pnipam-B-Petox-B-Pnipam Triblock Copolymers* *Macromolecules* (2016), 49, 7257-7267.
- 479 Lutz, J.-F.; Weichenhan, K.; Akdemir, Ö., et al. *About the Phase Transitions in Aqueous Solutions of Thermoresponsive Copolymers and Hydrogels Based on 2-(2-Methoxyethoxy) Ethyl Methacrylate and Oligo (Ethylene Glycol) Methacrylate* *Macromolecules* (2007), 40, 2503-2508.
- 480 Karesoja, M.; Karjalainen, E.; Hietala, S., et al. *Phase Separation of Aqueous Poly (2-Dimethylaminoethyl Methacrylate-Block-N-Vinylcaprolactams)* *The Journal of Physical Chemistry B* (2014), 118, 10776-10784.
- 481 Hou, L.; Wu, P. *Lcst Transition of Pnipam-B-Pvcl in Water: Cooperative Aggregation of Two Distinct Thermally Responsive Segments* *Soft Matter* (2014), 10, 3578-3586.
- 482 Niskanen, J.; Karesoja, M.; Rossi, T., et al. *Temperature and Ph Responsive Hybrid Nanoclay Grafted with Pdmaema* *Polymer Chemistry* (2011), 2, 2027-2036.
- 483 Laukkanen, A.; Valtola, L.; Winnik, F. M., et al. *Thermosensitive Graft Copolymers of an Amphiphilic Macromonomer and N-Vinylcaprolactam: Synthesis and Solution Properties in Dilute Aqueous Solutions Below and above the Lcst* *Polymer* (2005), 46, 7055-7065.
- 484 Niskanen, J.; Wu, C.; Ostrowski, M., et al. *Interfacial and Fluorescence Studies on Stereoblock Poly (N-Isopropylacryl Amide)* *S Langmuir* (2012), 28, 14792-14798.
- 485 Li, T.; Tang, H.; Wu, P. *Remarkable Distinctions in the Heat-Induced Phase Transition Processes of Two Poly (2-Isopropyl-2-Oxazoline)-Based Mixed Aqueous Solutions* *Soft Matter* (2015), 11, 3046-3055.
- 486 Maeda, Y.; Mochiduki, H.; Ikeda, I. *Hydration Changes During Thermosensitive Association of a Block Copolymer Consisting of Lcst and Ucst Blocks* *Macromolecular rapid communications* (2004), 25, 1330-1334.
- 487 Matsuda, Y.; Miyazaki, Y.; Sugihara, S., et al. *Phase Separation Behavior of Aqueous Solutions of a Thermoresponsive Polymer* *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2005), 43, 2937-2949.
- 488 Koningsveld, R. *Liquid-Liquid Equilibria in Multicomponent Polymer Systems* *Discussions of the Faraday Society* (1970), 49, 144-161.
- 489 Koningsveld, R.; Stockmayer, W. H.; Nies, E.; Oxford : Oxford university press, 2001, p 137-160.
- 490 Sollich, P. *Predicting Phase Equilibria in Polydisperse Systems* *Journal of Physics: Condensed Matter* (2001), 14, R79.
- 491 Kurata, M.; Fujita, H.; Harwood Academic Publishers, 1982, p 79-86.
- 492 Koningsveld, R.; Stockmayer, W. H.; Nies, E.; Oxford : Oxford university press, 2001, p 79-86.
- 493 Jacobs, D.; Anthony, D.; Mockler, R., et al. *Coexistence Curve of a Binary Mixture* *Chemical Physics* (1977), 20, 219-226.
- 494 Jacobs, D.; Braganza, C. I.; Brinck, A. P., et al. *Universality in Eight-Arm Star Polystyrene and Methylcyclohexane Mixtures near the Critical Point* *The Journal of chemical physics* (2007), 127, 124905.
- 495 Wilding, N. B.; Sollich, P.; Fasolo, M., et al. *Phase Behavior and Particle Size Cutoff Effects in Polydisperse Fluids* *The Journal of chemical physics* (2006), 125, 014908.
- 496 Binder, K.; Müller, M.; Virnau, P., et al. *Polymer Plus Solvent Systems: Phase Diagrams, Interface Free Energies, and Nucleation* *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences I* (2005), 173, 1-104.
- 497 Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford university press New York, 2003.
- 498 Dušek, K. *Solubility of Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) in Some Aliphatic Alcohols* *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* (1969), 34, 3309-3317.

- 499 Šolc, K.; Dušek, K.; Koningsveld, R., et al. "Zero" and "Off-Zero" Critical Concentrations in Solutions of Polydisperse Polymers with Very High Molar Masses Collection of Czechoslovak chemical communications (1995), 60, 1661-1688.
- 500 Flory, P. J.; Rehner, J. *Statistical Mechanics of Cross - Linked Polymer Networks II. Swelling* The Journal of Chemical Physics (1943), 11, 521-526.
- 501 Tanaka, T. *Collapse of Gels and the Critical Endpoint* Phys Rev Lett (1978), 40, 820-823.
- 502 Ilavsky, M. *Phase Transition in Swollen Gels. 2. Effect of Charge Concentration on the Collapse and Mechanical Behavior of Polyacrylamide Networks* Macromolecules (1982), 15, 782-788.
- 503 Wu, C.; Zhou, S. Q. *Volume Phase Transition of Swollen Gels: Discontinuous or Continuous?* Macromolecules (1997), 30, 574-576.
- 504 Rey, M.; Hou, X. A.; Tang, J. S. J., et al. *Interfacial Arrangement and Phase Transitions of Pnipam Microgels with Different Crosslinking Densities* Soft Matter (2017), 13, 8717-8727.
- 505 Nagaoka, N.; Safran, A.; Yoshida, M., et al. *Synthesis of Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels by Radiation Polymerization and Cross-Linking* Macromolecules (1993), 26, 7386-7388.
- 506 Kaneko, Y.; Nakamura, S.; Sakai, K., et al. *Rapid Deswelling Response of Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels by the Formation of Water Release Channels Using Poly(Ethylene Oxide) Graft Chains* Macromolecules (1998), 31, 6099-6105.
- 507 Wang, X. H.; Qiu, X. P.; Wu, C. *Comparison of the Coil-to-Globule and the Globule-to-Coil Transitions of a Single Poly(N-Isopropylacrylamide) Homopolymer Chain in Water* Macromolecules (1998), 31, 2972-2976.
- 508 Liu, Q. F.; Zhang, P.; Qing, A. X., et al. *Poly(N-Isopropylacrylamide) Hydrogels with Improved Shrinking Kinetics by Raft Polymerization* Polymer (2006), 47, 2330-2336.
- 509 Chen, C. H.; Wilson, J.; Chen, W., et al. *A Light-Scattering Study of Poly(2-Alkyl-2-Oxazoline)S - Effect of Temperature and Solvent Type* Polymer (1994), 35, 3587-3591.
- 510 Hoogenboom, R.; Thijs, H. M. L.; Wouters, D., et al. *Tuning Solution Polymer Properties by Binary Water-Ethanol Solvent Mixtures* Soft Matter (2008), 4, 103-107.
- 511 Lambermont-Thijs, H. M. L.; Hoogenboom, R.; Fustin, C. A., et al. *Solubility Behavior of Amphiphilic Block and Random Copolymers Based on 2-Ethyl-2-Oxazoline and 2-Nonyl-2-Oxazoline in Binary Water-Ethanol Mixtures* J Polym Sci Pol Chem (2009), 47, 515-522.
- 512 Meeussen, F.; Bauwens, Y.; Moerkerke, R., et al. *Molecular Complex Formation in the System Poly(Vinyl Methyl Ether)/Water* Polymer (2000), 41, 3737-3743.
- 513 Tobis, J.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. *Synthesis and Characterization of Chiral and Thermo Responsive Amphiphilic Conetworks* Polymer (2010), 51, 35-45.
- 514 Sadowski, J., *Untersuchung Des Lcst- Und Quellverhaltens Von Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin) in Abhängigkeit Des Vernetzungsgrades Und Temperatur in Verschiedenen Lösungsmitteln*, Bachelorarbeit, (2020), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 515 Hofmeister, F. *Zur Lehre Von Der Wirkung Der Salze* Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie (1888), 24, 247-260.
- 516 Collins, K. D.; Washabaugh, M. W. *The Hofmeister Effect and the Behavior of Water at Interfaces* Q Rev Biophys (1985), 18, 323-422.
- 517 Zhang, Y. J.; Cremer, P. S. *Interactions between Macromolecules and Ions: The Hofmeister Series* Curr Opin Chem Biol (2006), 10, 658-663.
- 518 Baldwin, R. L. *How Hofmeister Ion Interactions Affect Protein Stability* Biophysical Journal (1996), 71, 2056-2063.

- 519 Rembert, K. B.; Paterova, J.; Heyda, J., et al. *Molecular Mechanisms of Ion-Specific Effects on Proteins* Journal of the American Chemical Society (2012), 134, 10039-10046.
- 520 Schrier, E. E.; Schrier, E. B. *Salting-out Behavior of Amides and Its Relation to Denaturation of Proteins by Salts* J Phys Chem-Us (1967), 71, 1851-1860.
- 521 Nandi, P. K.; Robinson, D. R. *Effects of Salts on Free-Energy of Peptide Group* Journal of the American Chemical Society (1972), 94, 1299-1308.
- 522 Hamabata, A.; von Hippel, P. H. *Model Studies on Effects of Neutral Salts on Conformational Stability of Biological Macromolecules .2. Effects of Vicinal Hydrophobic Groups on Specificity of Binding of Ions to Amide Groups* Biochemistry-Us (1973), 12, 1264-1271.
- 523 Von Hippel, P. H.; Peticola, V.; Schack, L., et al. *Model Studies on Effects of Neutral Salts on Conformational Stability of Biological Macromolecules .1. Ion Binding to Polyacrylamide and Polystyrene Columns* Biochemistry-Us (1973), 12, 1256-1264.
- 524 Nandi, P. K.; Robinson, D. R. *Effects of Salts on Free-Energies of Nonpolar Groups in Model Peptides* Journal of the American Chemical Society (1972), 94, 1308-&.
- 525 Loozen, E.; Nies, E.; Heremans, K., et al. *The Influence of Pressure on the Lower Critical Solution Temperature Miscibility Behavior of Aqueous Solutions of Poly(Vinyl Methyl Ether) and the Relation to the Compositional Curvature of the Volume of Mixing* J Phys Chem B (2006), 110, 7793-7802.
- 526 SchaferSoenen, H.; Moerkerke, R.; Berghmans, H., et al. *Zero and Off-Zero Critical Concentrations in Systems Containing Polydisperse Polymers with Very High Molar Masses .2. The System Water-Poly(Vinyl Methyl Ether) Macromolecules* (1997), 30, 410-416.
- 527 Tobias, D. J.; Hemminger, J. C. *Chemistry - Getting Specific About Specific Ion Effects* Science (2008), 319, 1197-1198.
- 528 Deyerle, B. A.; Zhang, Y. J. *Effects of Hofmeister Anions on the Aggregation Behavior of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers* Langmuir (2011), 27, 9203-9210.
- 529 Zangi, R.; Hagen, M.; Berne, B. J. *Effect of Ions on the Hydrophobic Interaction between Two Plates* Journal of the American Chemical Society (2007), 129, 4678-4686.
- 530 Gibb, C. L. D.; Gibb, B. C. *Anion Binding to Hydrophobic Concavity Is Central to the Salting-in Effects of Hofmeister Chaotropes* Journal of the American Chemical Society (2011), 133, 7344-7347.
- 531 Segiet, D., *Einfluss Von Stearinsäure Auf Die Formgedächtniseigenschaften Von Dehnungsinduziert-Kristallisierbaren Polymernetzwerken*, Masterarbeit, (2016), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 532 Rivlin, R. S. *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials .4. Further Developments of the General Theory* Philos Tr R Soc S-A (1948), 241, 379-397.
- 533 Gordon, M. *The Physics of Rubber Elasticity (Third Edition)*. L. R. G. Treloar, Clarendon Press, Oxford. 1975 Pp. Xii + 370. Price: £14.00 British Polymer Journal (1976), 8, 39-39.
- 534 Quitmann, D.; Reinders, F. M.; Heuwers, B., et al. *Programming of Shape Memory Natural Rubber for near-Discrete Shape Transitions* Acs Appl Mater Inter (2015), 7, 1486-1490.
- 535 Garti, N.; Wellner, E.; Sarig, S. *Stearic Acid Polymorphs in Correlation with Crystallization Conditions and Solvents* Kristall und Technik (1980), 15, 1303-1310.
- 536 Amnuaypornsrri, S.; Kawahara, S.; Toki, S., et al. *Strain-Included Crystallization of Un-Vulcanized Natural Rubber Measured by Synchrotron X-Ray Diffraction* Kkg-Kaut Gummi Kunst (2012), 65, 46-50.

- 537 Piper, S. H.; Malkin, T.; Austin, H. E. *Ccvi.-an X-Ray Study of Some Structural Modifications of Long-Chain Compounds* Journal of the Chemical Society (Resumed) (1926), 129, 2310-2318.
- 538 Sato, K.; Okada, M. *Growth of Large Single Crystals of Stearic Acid from Solution* J Cryst Growth (1977), 42, 259-263.
- 539 Beckmann, W.; Boistelle, R.; Sato, K. *Solubility of the α , β , and γ Polymorphs of Stearic Acid in Decane, Methanol, and Butanone* Journal of Chemical & Engineering Data (1984), 29, 211-214.
- 540 Weckes, S., *Untersuchung Des Einflusses Von Stearinsäure Auf Die Formgedächtniseigenschaften Von 1,4-Cis-Polyisopren*, Wahlpflichtpraktikum, (2018), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 541 Austermühl, J., *Röntgenographische Untersuchungen Zum Formgedächtniseffekt Von Naturkautschuk*, Masterarbeit, (2016), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 542 Huggins, M. L. *Theory of Solutions of High Polymers I* Journal of the American Chemical Society (1942), 64, 1712-1719.
- 543 Lebedeva, N. D. *Heats of Combustion of Monocarboxylic Acids* Russ. J. Phys. Chem. (1964), 38, 1435-1437.
- 544 Hoffman, J. D.; Weeks, J. J. *Melting Process and Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene* J Res Nbs a Phys Ch (1962), 66, 13-+.
- 545 Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. *Formation of Polymer Crystals with Folded Chains from Dilute Solution* J Chem Phys (1959), 31, 1680-1681.
- 546 Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. *Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution* J Res Nbs a Phys Ch (1960), 64, 73-102.
- 547 Dalal, E.; Taylor, K. D.; Phillips, P. J. *The Equilibrium Melting Temperature of Cis-Polyisoprene* Polymer (1983), 24, 1623-1630.
- 548 Kim, H. g.; Mandelkern, L. *Multiple Melting Transitions in Natural Rubber* Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics (1972), 10, 1125-1133.
- 549 Scherrer, P. *Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur Von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen* Göttinger Nachrichten Gesell. (1918), 2, 98-100.
- 550 Candau, N.; Laghmach, R.; Chazeau, L., et al. *Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities Heterogeneities* Macromolecules (2014), 47, 5815-5824.
- 551 Miyamoto, Y.; Yamao, H.; Sekimoto, K. *Crystallization and Melting of Polyisoprene Rubber under Uniaxial Deformation* Macromolecules (2003), 36, 6462-6471.
- 552 Amram, B.; Bokobza, L.; Queslel, J. P., et al. *Fourier-Transform Infra-Red Dichroism Study of Molecular Orientation in Synthetic High Cis-1,4-Polyisoprene and in Natural Rubber* Polymer (1986), 27, 877-882.
- 553 Neuendorf, L. M., *Amphiphile Copolymernetzwerke Auf Basis Von Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin) Und Poly(Cis-1,4-Isopren)*, Bachelorarbeit, (2018), Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften, Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen, Technische Universität Dortmund
- 554 Erdodi, G.; Kennedy, J. P. *Amphiphilic Conetworks: Definition, Synthesis, Applications* Progress in Polymer Science (2006), 31, 1-18.
- 555 Savin, G.; Bruns, N.; Thomann, Y., et al. *Nanophase Separated Amphiphilic Microbeads* Macromolecules (2005), 38, 7536-7539.
- 556 Bruns, N.; Tiller, J. C. *Nanophasic Amphiphilic Conetworks with a Fluorophilic Phase* Macromolecules (2006), 39, 4386-4394.

- 557 Hanko, M.; Bruns, N.; Rentmeister, S., et al. *Nanophase-Separated Amphiphilic Conetworks as Versatile Matrixes for Optical Chemical and Biochemical Sensors* Anal. Chem. (2006), 78, 6376-6383.
- 558 Hanko, M.; Bruns, N.; Tiller, J. C., et al. *Optical Biochemical Sensor for Determining Hydroperoxides in Nonpolar Organic Liquids as Archetype for Sensors Consisting of Amphiphilic Conetworks as Immobilisation Matrices* Anal. Bioanal. Chem. (2006), 386, 1273-1283.
- 559 Bruns, N.; Bannwarth, W.; Tiller, J. C. *Amphiphilic Conetworks as Activating Carriers for the Enhancement of Enzymatic Activity in Supercritical Co₂* Biotechnology and Bioengineering (2008), 101, 19-26.
- 560 Tobis, J.; Boch, L.; Thomann, Y., et al. *Amphiphilic Polymer Conetworks as Chiral Separation Membranes* Journal of Membrane Science (2011), 372, 219-227.
- 561 Schoenfeld, I.; Dech, S.; Ryabenky, B., et al. *Investigations on Diffusion Limitations of Biocatalyzed Reactions in Amphiphilic Polymer Conetworks in Organic Solvents* Biotechnol Bioeng (2013), 110, 2333-2342.
- 562 Tobis, J.; Tiller, J. C. *Impact of the Configuration of a Chiral, Activating Carrier on the Enantioselectivity of Entrapped Lipase from Candida Rugosa in Cyclohexane* Biotechnol Lett (2014), 36, 1661-1667.
- 563 Coran, A. Y. *Blends of Dissimilar Rubbers - Cure-Rate Incompatibility* Rubber Chem Technol (1988), 61, 281-292.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1a) Möglicher Aufbau einer Polymerkette von Naturkautschuk. b) Mögliches natürliches physikalisches Netzwerk von Naturkautschuk. ^{206,208}	8
Abbildung 2.2 Strukturformel eines Poly(2-alkyl-2-oxazolin)s	13
Abbildung 2.3 Kationische ringöffnende Reaktion von POx nach Lava et al. ³⁵⁸ mit dem Initiator α , Gegenion X^- und dem Terminierungsmittel ω	14
Abbildung 2.4 Glasübergangstemperatur T_g und Schmelztemperatur T_m verschiedener POx in Abhängigkeit der Länge des Alkyl-Rests. ^{328,380-387} Raumtemperatur wird mit (...) angedeutet.	16
Abbildung 2.5 Die vier häufigsten Mechanismen zur Vernetzung von POx	19
Abbildung 5.1 Vermutlicher Vernetzungsmechanismus von PEtOx. ⁴⁵³ a) Thermische Zersetzung von Dicumylperoxid. ⁴⁵⁴ Reaktion der entstandenen Radikale mit b) Triallylisocyanurat und c) PEtOx. d) Vernetzungsreaktion von PEtOx und TAIC. .27	27
Abbildung 5.2 Massenabnahme von Aceton in PEtOx und der Reinstoffe TAIC und DCP unter Stickstoff durch Temperaturerhöhung bis 200 °C. Gemessen mittels TGA 2950. ⁴⁵²	29
Abbildung 5.3 Bildliche Darstellung des erstellten Vernetzungsverfahrens von PEtOx.	29
Abbildung 5.4 Verlauf des Elastizitätsmoduls E über die Temperatur T der PEtOx-Charge mit 500 kg mol ⁻¹ bei verschiedenen Vernetzerkonzentrationen. ⁴⁵²	30
Abbildung 5.5 Berechneter Vernetzungsgrad x_c von Netzwerken hergestellt aus PEtOx-Chargen mit verschiedenen Molekulargewichten M_w . Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung. ⁴⁵²	32
Abbildung 5.6a) Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Temperatur für 0,05 Gew.-% DCP bei verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen b) Vernetzungsgrad in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnis‘ der Proben mit 0,05 Gew.-% DCP. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx ₅₀₀ durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶⁰	33
Abbildung 5.7a) Quellgrad in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnis‘ der Proben mit 0,05 Gew.-% DCP b) Gelgehalt in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnis‘ der Proben mit 0,05 Gew.-% DCP. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx ₅₀₀ durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶⁰ .35	35
Abbildung 5.8 In Wasser gequollene Proben mit 0,05 Gew.-% DCP und mit verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. ⁴⁶⁰	35
Abbildung 5.9 Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit der Temperatur für 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und 0,4 Gew.-% DCP bei verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx ₅₀₀ durchgeführt. ⁴⁶⁰	37
Abbildung 5.10 Vernetzungsgrad x_c in Abhängigkeit der Temperatur für 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und 0,4 Gew.-% DCP bei verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. Alle Messungen wurden mindestens doppelt mit PEtOx ₅₀₀ durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶⁰	37
Abbildung 5.11 Quellgrad in Abhängigkeit des DCP:TAIC-Verhältnisses der PEtOx ₅₀₀ -Proben mit 0,1 Gew.-%, 0,2 Gew.-% und 0,4 Gew.-% DCP. ⁴⁶⁰	38
Abbildung 5.12 Vergleich der optischen Formstabilität von in Wasser gequollene Proben mit verschiedenen DCP-Konzentrationen bei einem DCP:TAIC-Verhältnis von 1, 2 und 4. ⁴⁶⁰	39
Abbildung 5.13 In Wasser gequollene Proben mit 0,05 Gew.-% DCP bei unterschiedlichen DCP:TAIC-Verhältnissen und einer Quelltemperaturen von 72 °C. ⁴⁶⁰	40

Abbildung 5.14 Quellgrad in Abhängigkeit der Temperatur der Proben PEtOx _{0,1} und PEtOx _{0,2} mit verschiedenen DCP:TAIC-Verhältnissen. Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung. ⁴⁶⁰	40
Abbildung 5.15 Entwicklung des Quellgrads Q einer gewaschenen und vakuumgetrockneten vernetzten PEtOx-Probe nach Lagerung bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40%. Alle Messungen wurden mindestens einmal wiederholt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler.	43
Abbildung 5.16 Quellgrad Q von wasser- und luftgequollenen PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads x_c . Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁵²	44
Abbildung 5.17 Bruchdehnung ε_b von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c bei unterschiedlichen Bedingungen: a) vakuumgetrocknet bei 25 °C, b) vakuumgetrocknet bei 80 °C, c) luftgequollen bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%, d) wassergequollen bei 25 °C. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶¹	45
Abbildung 5.18 Bruchspannung σ_b von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c bei unterschiedlichen Bedingungen: a) vakuumgetrocknet bei 25 °C, b) vakuumgetrocknet bei 80 °C, c) luftgequollen bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%, d) wassergequollen bei 25 °C. Alle Messungen wurden mindestens einmal wiederholt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶¹	45
Abbildung 5.19 Bruchdehnung ε_b (— ·) bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten luftgequollener PEtOx-Netzwerke und die korrespondierende Glasübergangstemperatur T_g (···) in Abhängigkeit vom Quellgrad Q . Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.	47
Abbildung 5.20 Bruchspannung σ_b (— ·) bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten luftgequollener PEtOx-Netzwerke und die korrespondierende Glasübergangstemperatur T_g (···) in Abhängigkeit vom Quellgrad Q . Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.	47
Abbildung 6.1 Erster (—) und zweiter (··) thermomechanischer Zyklus der Heißprogrammierung mit Temperaturschaltung.	52
Abbildung 6.2 Erster (—) und zweiter (··) thermomechanischer Zyklus der Kaltprogrammierung mit Temperaturschaltung.	54
Abbildung 6.3 Erster (—) und zweiter (··) thermomechanischer Zyklus einer Heißprogrammierung mit Lösungsmittelschaltung.	55
Abbildung 6.4 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (—) und Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT (•) von PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet mit einer Heizrate von 1 K min ⁻¹ . Die maximale Dehnungsrückstellungsrate ist mit einer gestrichelten Linie (··) hervorgehoben.	57
Abbildung 6.5 Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT von temperaturgeschalteten PEtOx _{0,28} Proben bei verschiedenen Heizraten.	57
Abbildung 6.6 Kraft-Weg-Kurve des thermomechanischen Formgedächtniszykluses eines kritisch vernetzten PEtOx-Netzwerks ($x_c = 0.27\%$). Die gespeicherte Energie W_{speicher} und die Dehnarbeit W_{dehn} sind als gestrichelte Flächen gekennzeichnet. ⁴⁶¹	58
Abbildung 6.7 Gespeicherte Energie W_{speicher} und Energiespeichereffizienz η von PEtOx-Netzwerken mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden. ⁴⁶¹	59
Abbildung 6.8 Gleichgewichtsquellgrade Q von PEtOx-Netzwerken mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden nach 10 tägiger Lagerung bei 25 °C und verschiedenen relativen Luftfeuchten RH . Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶⁴	60

Abbildung 6.9 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (---) und Glasübergangstemperatur T_g (---) von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit RH. Die Werte wurden nach 10 d bei einer konstanten Temperatur von 25 °C bestimmt. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁴⁶⁴	61
Abbildung 6.10 Dehnungsrückstellungsraten von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit RH. ⁴⁶⁴	62
Abbildung 6.11 Thermische Schaltung eines bei 80 °C thermisch und über Luftfeuchtigkeit athermisch programmierten PEtOx-Netzwerks. Das Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r (—) und die Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dT (●) wurden in Abhängigkeit der Temperatur mit einer Heizrate von 1 K min ⁻¹ aufgezeichnet.....	63
Abbildung 6.12 Schalttempertur T_{schalt} von kritisch vernetzten PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit RH. Die gestrichelte Linie (---) gibt die Trendlinie wieder.	64
Abbildung 6.13 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r kaltprogrammierter PEtOx-Netzwerke, die bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten gequollen wurden. ⁴⁶⁵	65
Abbildung 6.14a) Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und b) Schalttemperatur T_{schalt} in Abhängigkeit des Quellgrads Q . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁴⁶⁵	66
Abbildung 6.15a) Änderung des Quellgrads Q eines PEtOx-Netzwerks bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. b) Änderung des Quellgrads Q durch Dehnung eines bei 50% Luftfeuchtigkeit gequollenen PEtOx-Netzwerks. Die gestrichelte Linie dienen der optischen Führung. ⁴⁶⁵	67
Abbildung 6.16 Abnahme des Quellgrads Q eines PEtOx-Netzwerks nach Änderung der Luftfeuchtigkeit von 50 auf 30% bei verschiedenen Dicken und Dehnungen. ⁴⁶⁵	68
Abbildung 6.17 Darstellung der fortlaufenden Trübung der kaltprogrammierten PEtOx-Netzwerke. ⁴⁶⁵	69
Abbildung 6.18 Bruchstellen einer Probe mit einem Quellgrad von ca. 1,04 (links) und ca. 1,08 (rechts). ⁴⁶⁵	70
Abbildung 6.19 Örtliches Auftreten der Trübung innerhalb einer Probe mit einem Quellgrad von ca. 1,04 (links) und ca. 1,08 (rechts). ⁴⁶⁵	70
Abbildung 6.20 Demonstration des Aufklarens einer Kaltprogrammierten PEtOx-Probe durch Schaltung mittels Temperatur. ⁴⁶⁵	71
Abbildung 6.21 Diffraktogramm eines kaltprogrammierten PEtOx-Netzwerks. ⁴⁶⁵	72
Abbildung 6.22a) Vernetzungsgrad x_c in Abhängigkeit der Vernetzterkonzentration $w_{\text{DCP+TAIC}}$. DCP, Dicumylperoxid; TAIC, Triallylisocyanurat. b) Applizierte Programmierdehnung ϵ_{95} , die 95% der zuvor bestimmten Bruchdehnung entspricht. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁴⁶⁷	75
Abbildung 6.23 Herstellungsprozess der Proben des Typs A zur Untersuchung der Lösungsmittelsensitivität.	75
Abbildung 6.24 Herstellungsprozess der Proben des Typs B zur Untersuchung der Lösungsmittelsensitivität.	76
Abbildung 6.25 Dehnungsrückstellungverhältnis R_r von Proben mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c und Programmierdehnungen ϵ_{95} in Diethyl/Ethanol-Gemischen mit verschiedenen Ethanol-Konzentrationen c_{eth} . a) Typ A $x_c=0,28\%$ b) Typ A $x_c=0,60\%$ c) Typ B $x_c=0,28\%$ d) Typ B $x_c=0,60\%$ ⁴⁶⁷	77
Abbildung 6.26 Durchschnittliche Schaltzeit t_{schalt} von Proben des a) Typs A und des b) Typs B. Maximale Dehnungsrückstellungsrate dR_r/dt von Proben des a) Typs A und des b) Typs B. ⁴⁶⁷	79

Abbildung 6.27 Messapparatur (Temperiergefäß + Zugprüfmaschine) zur Schaltung im Lösungsmittel unter konstanter Dehnung. ⁴⁶⁷	81
Abbildung 6.28 Spannung-Zeit-Kurven für Proben des Typs A und B bei 1 Gew.% Ethanol und einem Vernetzungsgrad x_c von a) 0,28% und b) 0,60% und 15 Gew.% Ethanol und einem Vernetzungsgrad x_c c) 0,28% und d) 0,60%. ⁴⁶⁷	82
Abbildung 6.29 ¹ H-NMR-Spektrum einer PButOx-Probe mit charakteristischen Signalen. ⁴⁶⁸	85
Abbildung 6.30 a) Vernetzungsgrade x_c gegen Konzentration w_{DCP} des Radikalstarters DCP. b) Bruchdehnung ε_b gegen Vernetzungsgrad x_c . ⁴⁶⁸	88
Abbildung 6.31 DSC-Verlauf von a) PiPropOx und b) PButOx. ⁴⁶⁸	89
Abbildung 6.32 Elastizitätsmodul-Temperatur-Verlauf von vernetztem a) PiPropOx und b) PButOx. ⁴⁶⁸	90
Abbildung 6.33 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r von verschiedenen PButOx-Netzwerken in Abhängigkeit der Temperatur. ⁴⁶⁸	91
Abbildung 7.1 Phasendiagramm eines Polymer/Lösungsmittel-Gemischs mit LCST-Verhalten. Dargestellt sind die Trübungspunktkurve (—), Schattenkurve (— —) und Binodalkurven (- - -).....	95
Abbildung 7.2 Phasendiagramme der drei verschiedenen LCST-Typen unter der Annahme einer abnehmenden Löslichkeit mit zunehmenden Polymerisationsgrad N	97
Abbildung 7.3 a) Quellkurve eines endgruppenvernetztes PEtOx-Hydrogels in Wasser ¹⁰⁰ . b) Typischer Verlauf einer Quellkurve gemäß Flory-Rehner-Theorie eines Hydrogels ohne thermoresponsiver Eigenschaften.	99
Abbildung 7.4 Verlauf des Elastizitätsmoduls E über die Temperatur T von a) PEtOx _{122k} und b) PEtOx _{10k} für verschiedene Vernetzerkonzentrationen. ⁴⁷⁴	100
Abbildung 7.5 Gelgehalt g von PEtOx _{122k} - und PEtOx _{10k} -Netzwerken in Abhängigkeit der DCP-Konzentration c_{DCP} . ⁴⁷⁴	101
Abbildung 7.6 Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Netzketten N_{rep} der PEtOx _{122k} - und PEtOx _{10k} -Netzwerke in Abhängigkeit der DCP-Konzentration c_{DCP} . ⁴⁷⁴	102
Abbildung 7.7 a) Quellgrad Q von PEtOx _{122k} -Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser. b) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx _{122k} in deionisiertem Wasser zusammen mit den Quellkurven aus a). Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁴⁷⁴	104
Abbildung 7.8 a) Quellgrad Q von PEtOx _{122k} -Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in Ethanol. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁴⁷⁴	106
Abbildung 7.9 a) Quellgrad Q von PEtOx _{122k} -Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (92/8 Gew.%). b) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx _{122k} in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (92/8 Gew.%) zusammen mit den Quellkurven aus a). Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁴⁷⁴	107
Abbildung 7.10 a) Quellgrad Q von PEtOx _{10k} -Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser. b) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx _{10k} in deionisiertem Wasser zusammen mit den Quellkurven aus a). Alle Messpunkte	

- wurden dreifach bestimmt und die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁷⁴.108
- Abbildung 7.11** Vergleich des temperaturabhängigen hydrodynamischen Radius R_h ⁵⁰⁷ von linearem hochmolekularem PNiPAM und dem Quellgrad Q ⁵⁰⁵ von niedrig vernetztem PNiPAM. Das Netzwerk wurde durch Bestrahlung von PNiPAM mit einer ⁶⁰Co γ -Quelle mit einer Dosis von 20 kGy erhalten⁵⁰⁵110
- Abbildung 7.12** Trübungspunktkurve T_{cp} ²⁹² von linearem PNiPAM und Quellkurve⁵⁰⁵ eines niedrig vernetzten PNiPAM-Netzwerks in Wasser. Das Netzwerk wurde durch Bestrahlung von PNiPAM mit einer ⁶⁰Co γ -Quelle mit einer Dosis von 20 kGy erhalten⁵⁰⁵111
- Abbildung 7.13** Vergleich der Auswirkungen des Molekulargewichts M_n auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} (1 Gew.% PEOx) und b) den Quellgrad Q ($N_{rep} \sim 170$) oberhalb T_{BP} bei 90 °C. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung zur Verdeutlichung des Trends.113
- Abbildung 7.14** Freie Enthalpie g^E -Polymerkonzentration w_{poly} -Diagramm eines Polymers mit LCST-Verhalten bei konstantem Druck für verschiedene Temperaturen.115
- Abbildung 7.15** Vergleich des Verlaufs der freien Mischungsenthalpie g^E von LSCT-Polymeren unterschiedlicher Kettenlänge und entsprechend unterschiedlicher Hydrophobizität.....116
- Abbildung 7.16a)** Quellkurven von PiPropOx-Hydrogelen b) Quellkurven und Trübungspunktkurven im direkten Vergleich. Trübungskurve von PiPropOx mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 18 kg mol⁻¹ wurde von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁸118
- Abbildung 7.17a)** Quellkurven von P(EtOx-stat-ButOx)-Hydrogelen b) Quellkurven und Trübungspunktkurven im direkten Vergleich. Trübungskurven von P(EtOx-stat-ButOx) mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 12 kg mol⁻¹ und 45 kg mol⁻¹ wurden von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁸122
- Abbildung 7.18a)** Quellkurven von P(EtOx-stat-HepOx)-Hydrogelen b) Quellkurven und Trübungspunktkurven im direkten Vergleich. Trübungskurven von P(EtOx-stat-HepOx) mit einem Molekulargewicht M_n von ca. 14 kg mol⁻¹ und 20 kg mol⁻¹ wurden von Hijazi et al.⁴⁰⁰ übernommen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁴⁶⁸123
- Abbildung 7.19** Vergleich der Auswirkungen der Seitenkettenlänge auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und b) den Quellgrad Q oberhalb T_{BP} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.124
- Abbildung 7.20** Vergleich der Auswirkungen des Anteils des hydrophoben Comonomers ButOx auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und b) den Quellgrad Q oberhalb T_{BP} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.125
- Abbildung 7.21** Vergleich des Verlaufs der freien Mischungsenthalpie g^E von LSCT-Polymeren unterschiedlicher Hydrophobizität.126
- Abbildung 7.22a),c),e)** Quellgrad Q von PEOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen den Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser mit verschiedenen Konzentrationen an Guanidinhydrochlorid GHCl. b),d),f) Trübungspunktkurve von linearem PEOx_{122k} in deionisiertem Wasser mit GHCl zusammen mit den Quellkurven. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt. Die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.⁵¹⁴.129
- Abbildung 7.23a),c),e)** Quellgrad Q von PEOx_{122k}-Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser mit verschiedenen Konzentrationen an Natriumchlorid NaCl.

	b),d),f) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx _{122k} in deionisiertem Wasser mit NaCl zusammen mit den Quellkurven. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt. Die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁵¹⁴	131
Abbildung 7.24a),c),e)	Quellgrad Q von PEtOx _{122k} -Hydrogelen mit sinkender Anzahl von Wiederholungseinheiten zwischen Netzpunkten N_{rep} in Abhängigkeit der Temperatur in deionisiertem Wasser mit verschiedenen Konzentrationen an Ammoniumsulfat AS. b),d),f) Trübungspunktkurve von linearem PEtOx _{122k} in deionisiertem Wasser mit AS zusammen mit den Quellkurven. Alle Messpunkte wurden dreifach bestimmt. Die angegebenen Fehler entsprechen der jeweiligen Standardabweichung. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁵¹⁴	134
Abbildung 7.25	Vergleich der Auswirkungen der verschiedenen Salze auf a) die Trübungspunkttemperatur T_{cp} und b) den Quellgrad Q oberhalb T_{BP} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung.	137
Abbildung 7.26	Vergleich des Verlaufs der freien Mischungsenthalpie g^E eines LSCT-Polymers in Lösungsmitteln mit durch Salzen modifizierter unterschiedlicher Hydrophobizität.....	138
Abbildung 8.1	Durchschnittliche Schalttemperatur T_{schalt} von kaltprogrammierten IR-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden in Abhängigkeit der StA-Konzentration. Die Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Experimente ist mit (— .) gezeichnet. ⁵³¹	145
Abbildung 8.2	Durchschnittliche Schalttemperatur T_{schalt} von heißprogrammierten IR-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden in Abhängigkeit der StA-Konzentration. . Die Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Experimente ist mit (— .) gezeichnet. ⁵³¹	146
Abbildung 8.3	Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r – Temperatur-Kurven von kaltprogrammierten IR _{0,21} -Netzwerken (schwarz) und IR _{0,37} -Netzwerken (grau) mit 1 und 10 Gew.% StA.....	147
Abbildung 8.4	Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r – Temperatur-Kurven von heißprogrammierten IR _{0,21} -Netzwerken (schwarz) und IR _{0,37} -Netzwerken (grau) mit 1 und 10 Gew.% StA.	147
Abbildung 8.5	MAXS Diffraktogramme von kalt- und heißprogrammierten IR _{0,21/1} und IR _{0,21/5,8} bei 0 °C und 1 K oberhalb der jeweiligen Schalttemperatur. ⁵³¹	149
Abbildung 8.6	Durchschnittliche Schalttemperatur T_{schalt} von a) kalt-programmierten (Raumtemperatur) und b) heiß-programmierten (80 °C) NR- und IR-Netzwerken mit verschiedenen StA-Konzentrationen. Die Raumtemperatur zum Zeitpunkt der Experimente ist mit (- - - -) gezeichnet. ⁵⁴⁰	152
Abbildung 8.7	Schmelztemperaturen und Kristallisationstemperaturen von StA in NR- und Natsyn 2200-Proben in Abhängigkeit der StA-Konzentration. Zusätzliche Schmelztemperaturen zur Berechnung der Löslichkeitslinien wurden von Cavicchi et al. übernommen. ¹³⁴ Die Linien geben die berechnete Löslichkeitslinien wieder. ⁵³¹	154
Abbildung 8.8	Intensitäten des (200)-Reflexe von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristalle (Punkte) im Vergleich mit der Dickenänderung (Linien) während des Schaltvorgangs von kalt- und heißprogrammierten IR _{0,23/1,96} -Netzwerken. ⁵³¹	155
Abbildung 8.9	Vergleich der Schmelztemperatur T_m (grau) und Schalttemperatur T_{schalt} (schwarz) von a) kaltprogrammiertem und b) heißprogrammiertem NR _{0,22} , sowie c) kaltprogrammiertem und d) heißprogrammiertem IR _{0,22} bei verschiedenen Stearinsäure-Konzentrationen c_{StA} . ⁵⁴¹	158
Abbildung 8.10	Mögliche Spannungen σ , die auf Polymerkristalle wirken können und ihre mögliche Auswirkung auf den Schmelzpunkt der Polymerkristalle.	160

Abbildung 8.11 Darstellung der möglichen Kräfte, die die amorphe Phase auf Polymerkristalle (durch temperaturbedingte Knäulung der amorphen Polymerketten) ausüben kann.	161
Abbildung 8.12 Darstellung der vermuteten Anordnung von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen und StA nach Kalt- und Heißprogrammierung.	163
Abbildung 8.13 Dickenänderung Δd einer heißprogrammierten IR _{0,23/1} Probe während eines schrittweisen Aufheizens in 1 K Intervallen alle 120 Sekunden. ⁵⁵¹	164
Abbildung 8.14 Bruchdehnung ε_b der IR/PEtOx-Conetzwerke in Abhängigkeit der PEtOx-Konzentration c_{PEtOx} . Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁵⁵³ ..	167
Abbildung 8.15 Dehnungsfixierungsverhältnis R_f von IR/PEtOx-Conetzwerken mit verschiedenen PEtOx-Konzentrationen c_{PEtOx} nach 0 min, 30 min und 60 min nach Programmierung bei 80 °C. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁵⁵³	168
Abbildung 8.16 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r von IR/PEtOx Conetzwerken mit verschiedenen PEtOx-Konzentrationen c_{PEtOx} nach Programmierung bei 80 °C. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁵⁵³	169
Abbildung 8.17 Schalttemperaturen T_{schalt} von IR/PEtOx-Conetzwerken mit verschiedenen PEtOx-Konzentrationen c_{PEtOx} nach Programmierung bei 80 °C. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. ⁵⁵³	170
Abbildung 8.18 Mittels MAXS aufgezeichnete Diffraktogramme von heißprogrammierten IR/PEtOx-Conetzwerken bei 0 °C. ⁵⁵³	171
Abbildung 8.19 Intensität I des (201)-Reflexes von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen in heißprogrammierten Conetzwerken in Abhängigkeit der Temperatur. Die angegebenen Temperaturen entsprechen der mittels TMA bestimmten T_{schalt} der markierten Zusammensetzung. Die angegebenen Linien dienen lediglich der optischen Führung. ⁵⁵³	172
Abbildung 8.20 Mittels DMA bestimmte Glasübergangstemperatur T_g von IR und PEtOx in Abhängigkeit der PEtOx-Konzentration des Conetzwerks. ⁵⁵³	173
Abbildung 8.21 Gravimetrische Quellgrade Q von IR/PEtOx-Conetzwerken verschiedener Zusammensetzung in verschiedenen Lösungsmitteln. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt. Der angegebene Fehler entspricht dem Standardfehler. ⁵⁵³	174
Abbildung 8.22 Mittels AFM erhaltene Phasenkontrastaufnahmen von IR/PEtOx-Conetzwerken mit 40 Gew.% (oben) und 50 Gew.% (unten) PEtOx. IR ist dunkel und PEtOx ist hell dargestellt. ⁵⁵³	176
Abbildung A.1 Elastizitätsmodul E von Netzwerken, hergestellt aus PEtOx mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w , bei 160 °C in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration c_{DCP} . A	
Abbildung A.2 Gelgehalt g von Netzwerken, hergestellt aus PEtOx mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w , bei 160 °C in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration c_{DCP}	A
Abbildung A.3 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PEtOx-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c . ⁴⁶¹	B
Abbildung A.4 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PEtOx-Netzwerken, die bei 100 °C in Wasser gequollen wurden mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c a) 0,27% b) 0,43% c) 0,63% d) 1,20% e) 2,00% und f) 2,83%.	C
Abbildung A.5 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PEtOx-Netzwerken, die bei für 3 Tage bei 40% Luftfeuchtigkeit gelagert wurden mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c a) 0,43% b) 0,63% c) 1,20% d) 3,57% und e) 5,62%.	D

Abbildung A.6	Relevante Bereiche der DSC-Kurven von verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten RH gequollenen vernetzten PEtOx-Netzwerken zur Bestimmung von T_g in Abhängigkeit des Quellgrads Q .	E
Abbildung A.7	a) Dehnungsfixierungsverhältnis und b) Dehnungsrückstellungsverhältnis von PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads x_c .	E
Abbildung A.8	Thermomechanischer Zyklus von PEtOx mit einem Vernetzungsgrad x_c von a) 0,62% b) 1,14% c) 2,04% d) 2,89% und e) 3,65%.	F
Abbildung A.9	Verlauf des Dehnungsrückstellungsverhältnisses von verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten RH gequollenen vernetzten PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit der Temperatur.	G
Abbildung A.10	Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von PEtOx-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen Vernetzterkonzentrationen $c_{DCP+TAIC}$.	G
Abbildung A.11	Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r in Abhängigkeit der Zeit von PEtOx-Netzwerken des Typs A mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in DME/Ethanol mit steigender Ethanol-Konzentration: a) 2 Gew.% b) 3 Gew.% c) 4 Gew.% d) 5 Gew.% e) 7,5 Gew.% und f) 10 Gew.%.	H
Abbildung A.12	Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r in Abhängigkeit der Zeit von PEtOx-Netzwerken des Typs B mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in DME/Ethanol mit steigender Ethanol-Konzentration: a) 2 Gew.% b) 3 Gew.% c) 4 Gew.% d) 5 Gew.% e) 7,5 Gew.% und f) 10 Gew.%.	I
Abbildung A.13	1H -NMR einer PiPropOx-Probe.	J
Abbildung A.14	Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von PButOx-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen Vernetzterkonzentrationen c_{DCP} .	J
Abbildung A.15	Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx _{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser.	K
Abbildung A.16	Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx _{10k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser.	K
Abbildung A.17	Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx _{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (92/8 Gew.%).	K
Abbildung A.18	1H -NMR einer P(EtOx-stat-ButOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 50 mol%.	L
Abbildung A.19	1H -NMR einer P(EtOx-stat-ButOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 30 mol%.	L
Abbildung A.20	1H -NMR einer P(EtOx-stat-ButOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 20 mol%.	M
Abbildung A.21	1H -NMR einer P(EtOx-stat-HepOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 50 mol%.	M
Abbildung A.22	1H -NMR einer P(EtOx-stat-HepOx)-Probe mit einem HepOx-Anteil von 30 mol%.	N
Abbildung A.23	1H -NMR einer P(EtOx-stat-HepOx)-Probe mit einem HepOx-Anteil von 20 mol%.	N
Abbildung A.24	Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von P(EtOx-stat-ButOx)-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen ButOx-Anteilen c_{ButOx} und Vernetzterkonzentrationen c_{DCP} .	O
Abbildung A.25	Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von P(EtOx-stat-HepOx)-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen ButOx-Anteilen c_{HepOx} und Vernetzterkonzentrationen c_{DCP} .	O

Abbildung A.26 Quellgrad Q von PButOx-Netzwerken in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. ⁴⁶⁸	O
Abbildung A.27 Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von PEtOx-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen Vernetzterkonzentrationen c_{DCP}	P
Abbildung A.28 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx _{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser mit a) 0,05 M b) 0,21 M c) 1,16 M GHCl. ⁵¹⁴	Q
Abbildung A.29 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx _{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser mit a) 0,09 M b) 0,35 M c) 3,02 M NaCl. ⁵¹⁴	Q
Abbildung A.30 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx _{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser mit a) 0,09 M b) 0,35 M c) 3,02 M GHCl. ⁵¹⁴	R
Abbildung A.31 Diffraktogramme von kaltprogrammiertem (Raumtemperatur) IR _{0,21/0} bei verschiedenen Temperaturen. ⁵³¹	T
Abbildung A.32 Diffraktogramme von heißprogrammiertem (80 °C) IR _{0,21/0} bei verschiedenen Temperaturen. ⁵³¹	T
Abbildung A.33 Diffraktogramme von kaltprogrammiertem IR _{0,21/4,8} bei verschiedenen Temperaturen. ⁵³¹	U
Abbildung A.34 Diffraktogramme von heißprogrammiertem (80 °C) IR _{0,21/4,8} bei verschiedenen Temperaturen. ⁵³¹	U
Abbildung A.35 Verlauf der Intensität des (200)-Reflexes von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen in Abhängigkeit der Temperatur (—/—) im Vergleich zur Dickenänderung Δd der Probe während der Schaltung (●/▲). ⁵³¹	V
Abbildung A.36 Dickenänderung gegen Temperatur Kurven zur Bestimmung der Schalttemperatur von Conetzwerken hergestellt aus PEtOx und IR-SKI-3 mit unterschiedlicher Zusammensetzung. ⁵⁵³	V

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Vergleich der Zusammensetzung der NR-Sorte SMR 10 und der IR-Sorten IR-SKI-3 und Natsyn 2200.....	9
Tabelle 2.2	Bekannte Vernetzungsreaktionen für Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e	20
Tabelle 6.1	Vergleich der amorphen Orientierung O_{amorph} der amorphen Phase von unterschiedlich präparierten PEOx-Netzwerken.....	73
Tabelle 6.2	Destillationsparameter der verwendeten 2-Alkyl-2-oxazoline	84
Tabelle 6.3	Integralwerte, Protonenanzahl und berechnete Polymerkettenlängen DP_j von einer PButOx-Probe.	86
Tabelle 6.4	Kettenlänge und Molekulargewicht der Homopolymere PiPropOx und PButOx laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse.....	86
Tabelle 6.5	Kettenlänge DP_{GPC} und Molekulargewicht $M_{n,\text{GPC}}$ und Polydispersität D_{GPC} der Homopolymere PiPropOx und PButOx laut GPC-Analyse.....	87
Tabelle 7.1	Molekulargewicht M_n , M_w und Polydispersitätsindex D von verschiedenen hochmolekularen kommerziell erwerblichen PEOx-Chargen.	99
Tabelle 7.2	Destillationsparameter von EtOx und HepOx zur Polymerisation.	120
Tabelle 7.3	Zusammensetzung der P(EtOx-s-ButOx)- und P(EtOx-s-HepOx)-Copolymere	121
Tabelle 8.1	Gemittelte Formgedächtnisparameter, Vernetzungsgrade x_c und Bruchdehnungen ε_b von IR-Proben. Der angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung zwischen den Werten von IR-Proben mit gleichem Vernetzungsgrad, aber unterschiedlicher StA-Konzentration (0-9 Gew.%).	144
Tabelle 8.2	Vernetzungsgrad x_c der hergestellten IR- und NR-Netzwerke gemittelt über alle Proben mit unterschiedlicher Stearinsäurekonzentration.	151
Tabelle A.1	Formgedächtnisparameter Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Bruchdehnung ε_b von IR-SKI-3 Netzwerken mit einem Vernetzungsgrad von 0,21% in Abhängigkeit der Stearinsäure-Konzentration c_{StA}	S
Tabelle A.2	Formgedächtnisparameter Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Bruchdehnung ε_b von IR-SKI-3 Netzwerken mit einem Vernetzungsgrad von 0,28% in Abhängigkeit der Stearinsäure-Konzentration c_{StA}	S
Tabelle A.3	Formgedächtnisparameter Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Bruchdehnung ε_b von IR-SKI-3 Netzwerken mit einem Vernetzungsgrad von 0,37% in Abhängigkeit der Stearinsäure-Konzentration c_{StA}	S

Anhang

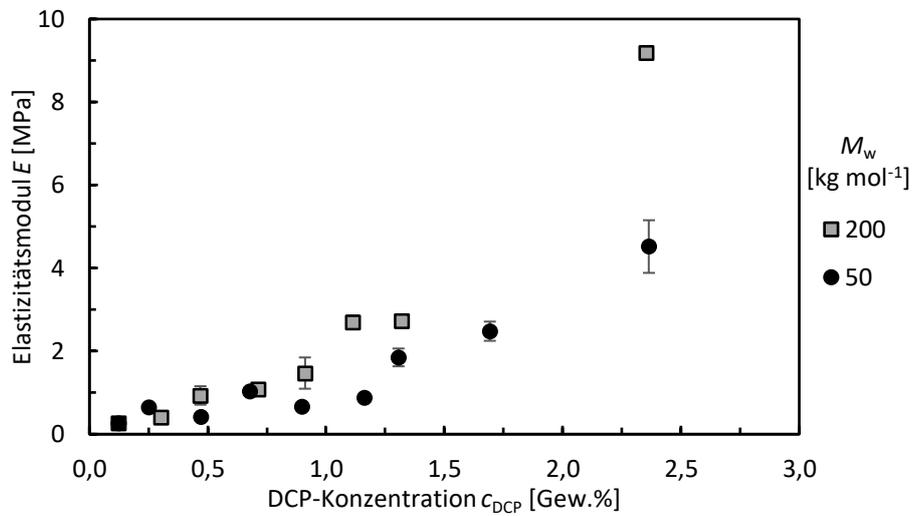


Abbildung A.1 Elastizitätsmodul E von Netzwerken, hergestellt aus PEtOx mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w , bei 160 °C in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration c_{DCP} .

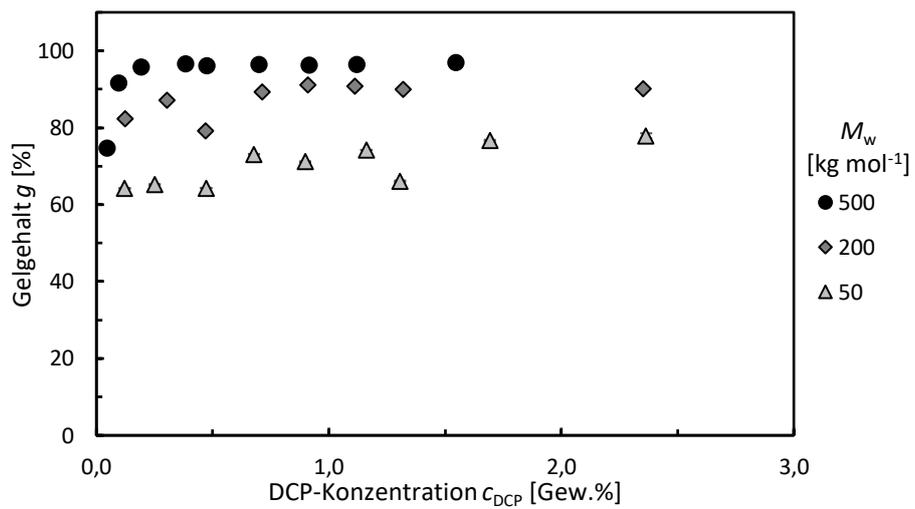


Abbildung A.2 Gelgehalt g von Netzwerken, hergestellt aus PEtOx mit unterschiedlichen Molekulargewichten M_w , bei 160 °C in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration c_{DCP} .

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + 3 \cdot \alpha_1 \cdot (T_1 - T_0) + 3 \cdot \alpha_2 \cdot (T_2 - T_1)} \right)$$

A.1

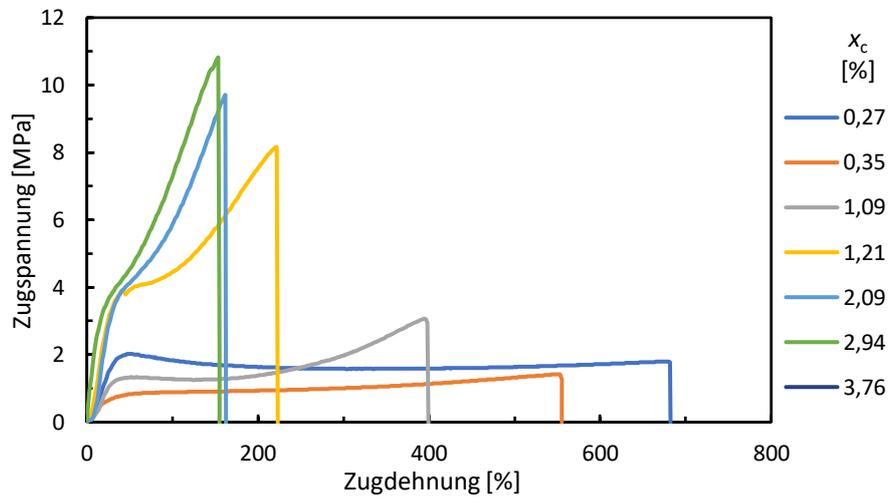


Abbildung A.3 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PETox-Netzwerken mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c .⁴⁶¹

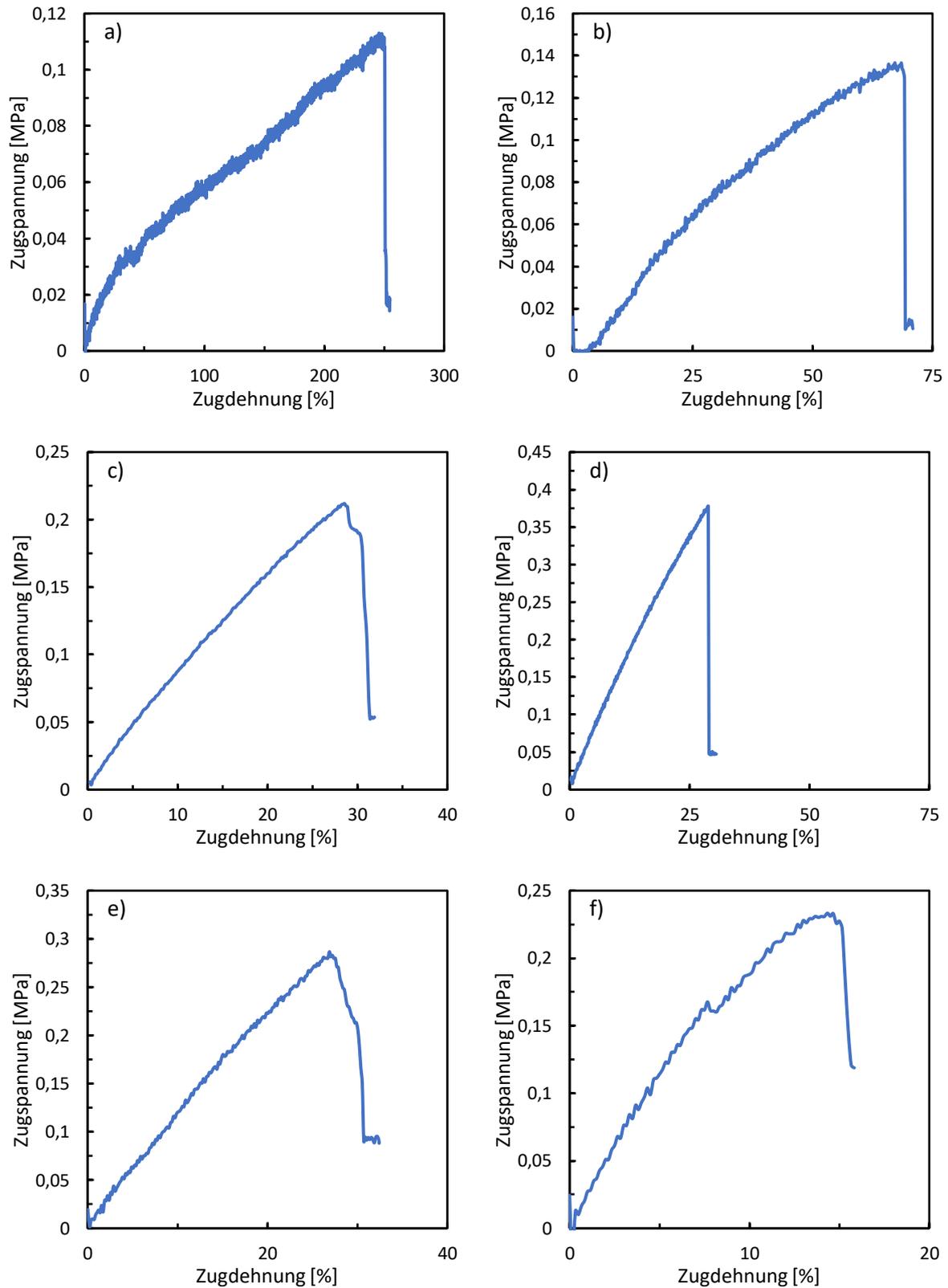


Abbildung A.4 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PEtOx-Netzwerken, die bei 100 °C in Wasser gequollen wurden mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c a) 0,27% b) 0,43% c) 0,63% d) 1,20% e) 2,00% und f) 2,83%.

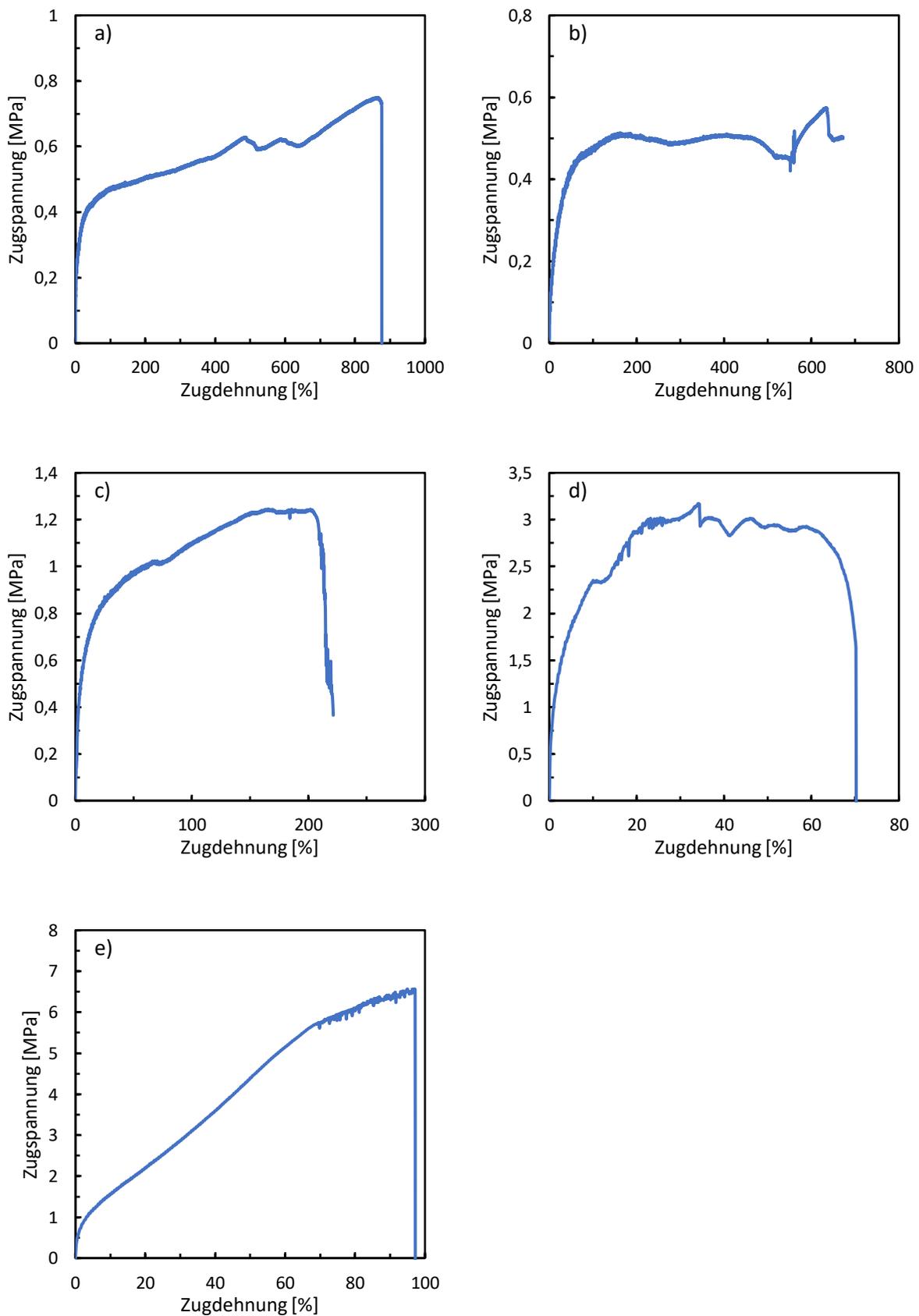


Abbildung A.5 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PEOx-Netzwerken, die bei für 3 Tage bei 40% Luftfeuchtigkeit gelagert wurden mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c : a) 0,43% b) 0,63% c) 1,20% d) 3,57% und e) 5,62%.

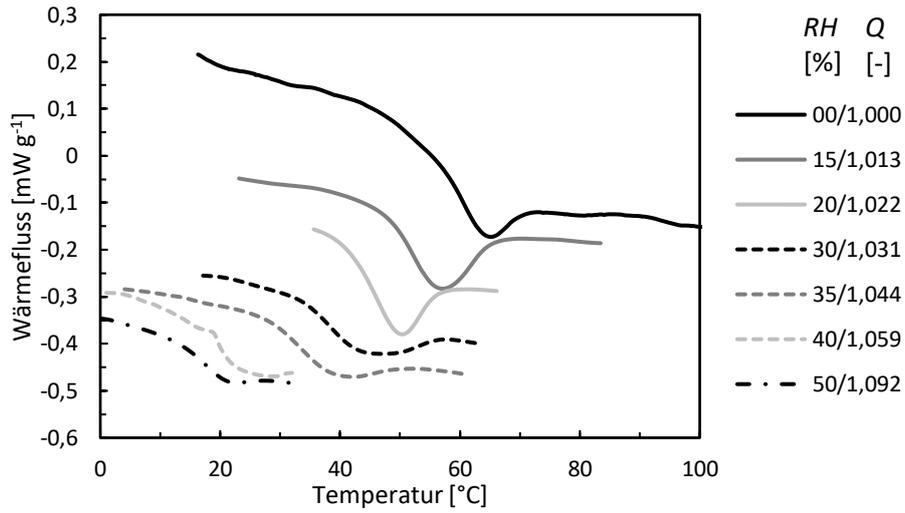


Abbildung A.6 Relevante Bereiche der DSC-Kurven von verschiedenen relativen Luftfechtigkeiten RH gequollenen vernetzten PEtOx-Netzwerken zur Bestimmung von T_g in Abhängigkeit des Quellgrads Q .

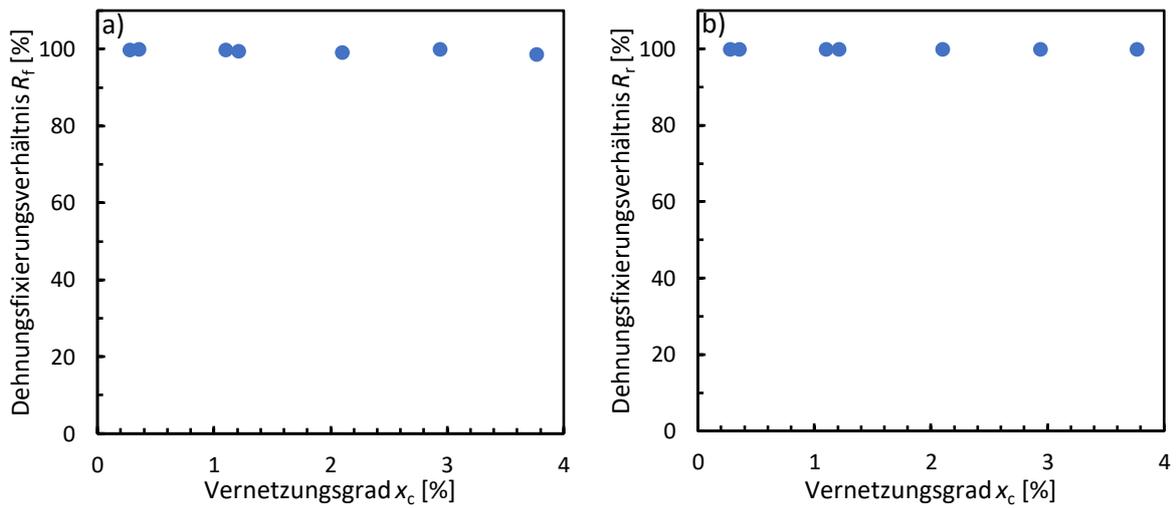


Abbildung A.7a) Dehnungsfixierungsverhältnis und b) Dehnungsrückstellungsverhältnis von PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads x_c .⁴⁵²

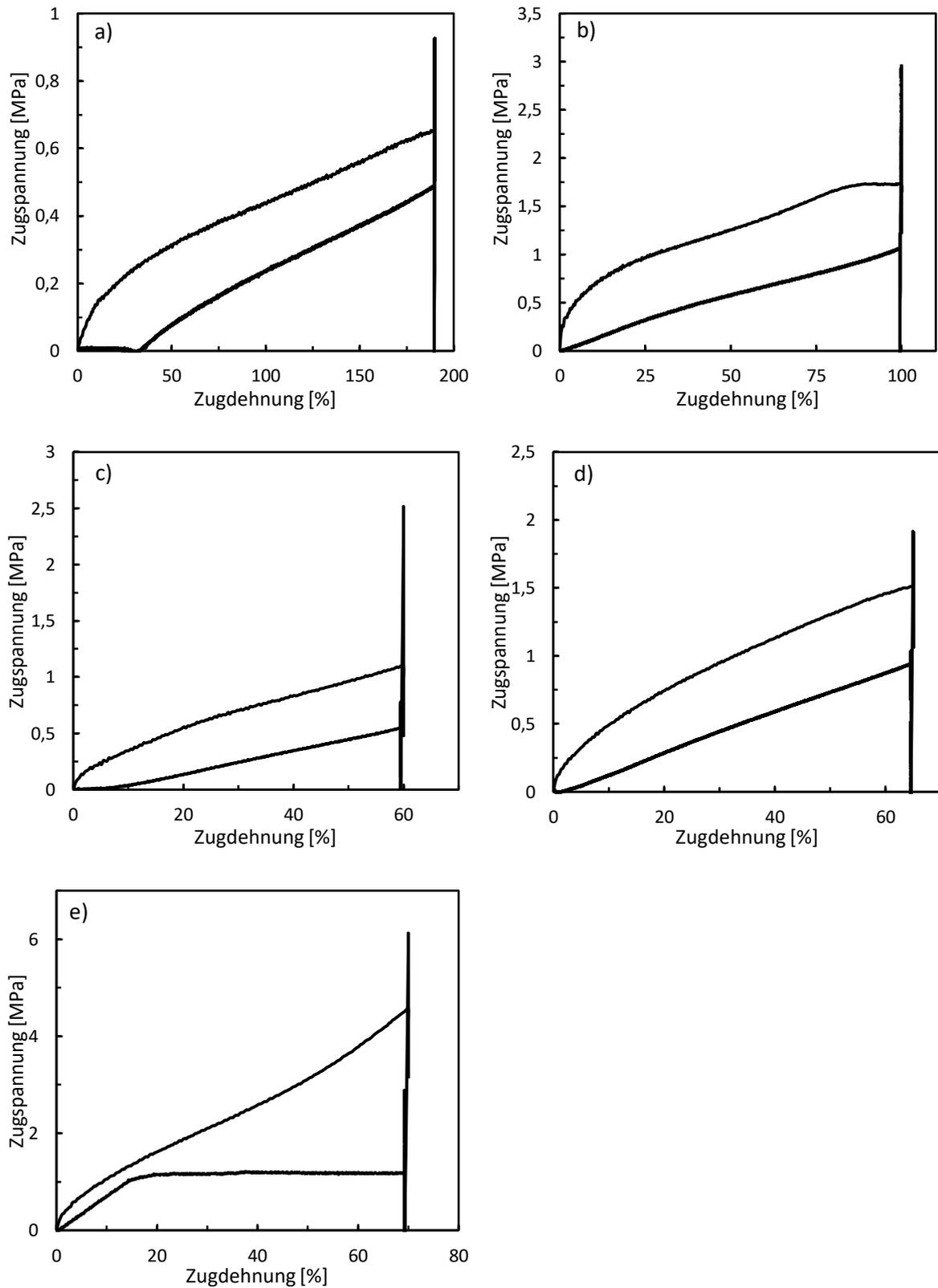


Abbildung A.8 Thermomechanischer Zyklus von PEtOx mit einem Vernetzungsgrad x_c von a) 0,62% b) 1,14% c) 2,04% d) 2,89% und e) 3,65%.⁴⁶¹

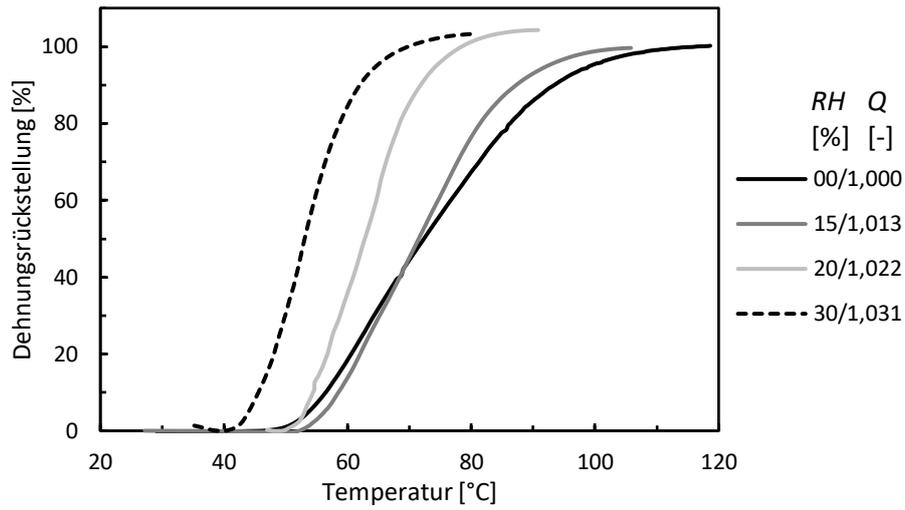


Abbildung A.9 Verlauf des Dehnungsrückstellungsverhältnisses von verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten RH gequollenen vernetzten PEtOx-Netzwerken in Abhängigkeit der Temperatur.

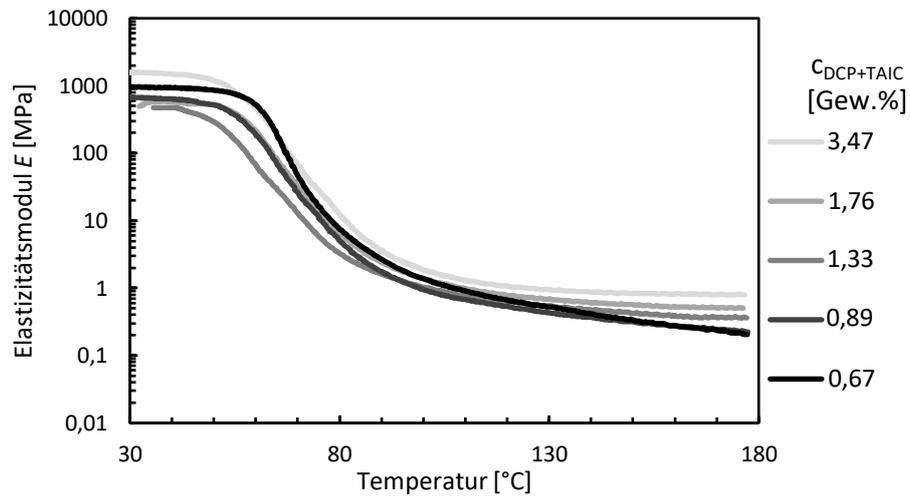


Abbildung A.10 Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von PEtOx-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen Vernetzterkonzentrationen $c_{DCP+TAIC}$.

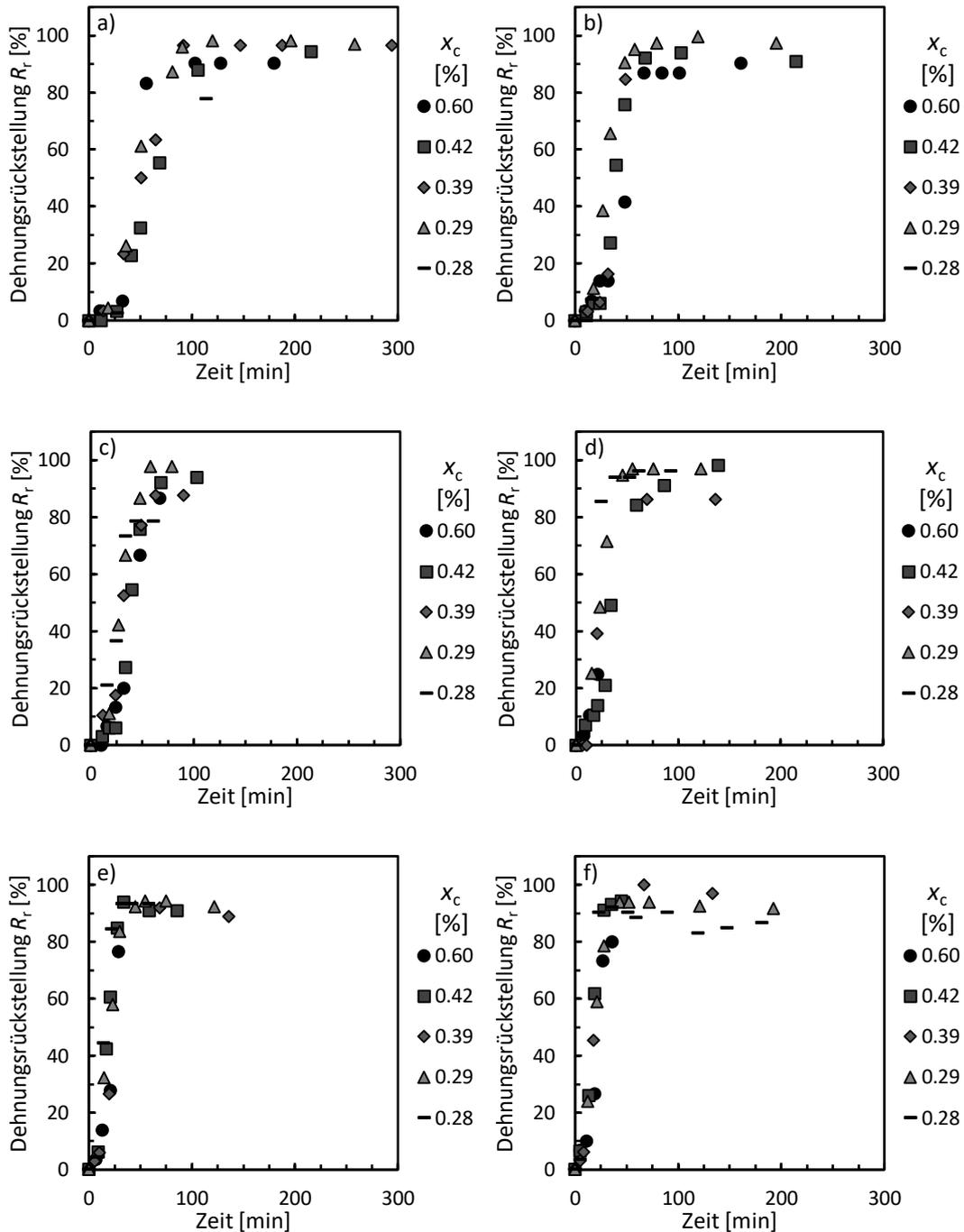


Abbildung A.11 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r in Abhängigkeit der Zeit von PEtOx-Netzwerken des Typs A mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in DME/Ethanol mit steigender Ethanol-Konzentration: a) 2 Gew.% b) 3 Gew.% c) 4 Gew.% d) 5 Gew.% e) 7,5 Gew.% und f) 10 Gew.%.⁴⁶⁷

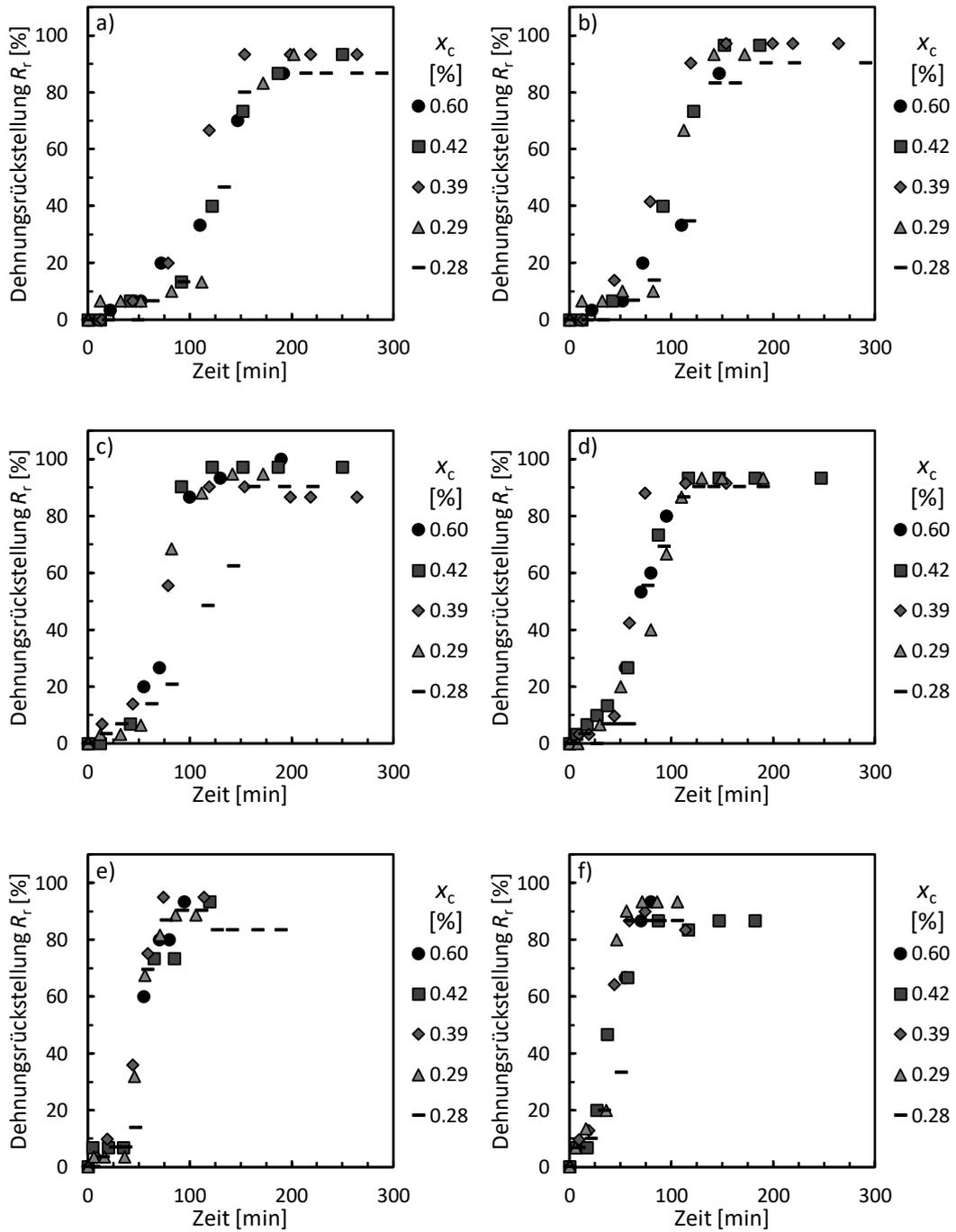


Abbildung A.12 Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r in Abhängigkeit der Zeit von PEtOx-Netzwerken des Typs B mit verschiedenen Vernetzungsgraden x_c in DME/Ethanol mit steigender Ethanol-Konzentration: a) 2 Gew.% b) 3 Gew.% c) 4 Gew.% d) 5 Gew.% e) 7,5 Gew.% und f) 10 Gew.%.⁴⁶⁷

Anhang 6.2

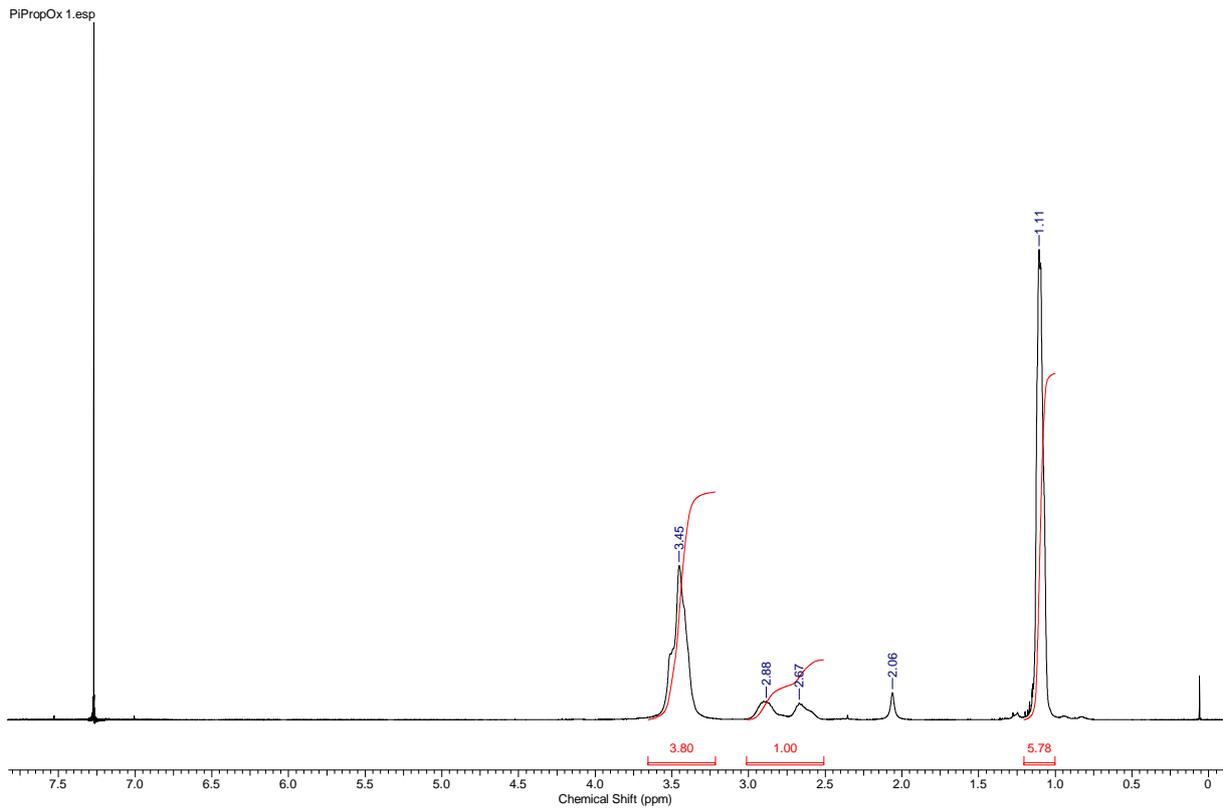


Abbildung A.13 $^1\text{H-NMR}$ einer PiPropOx-Probe.⁴⁶⁸

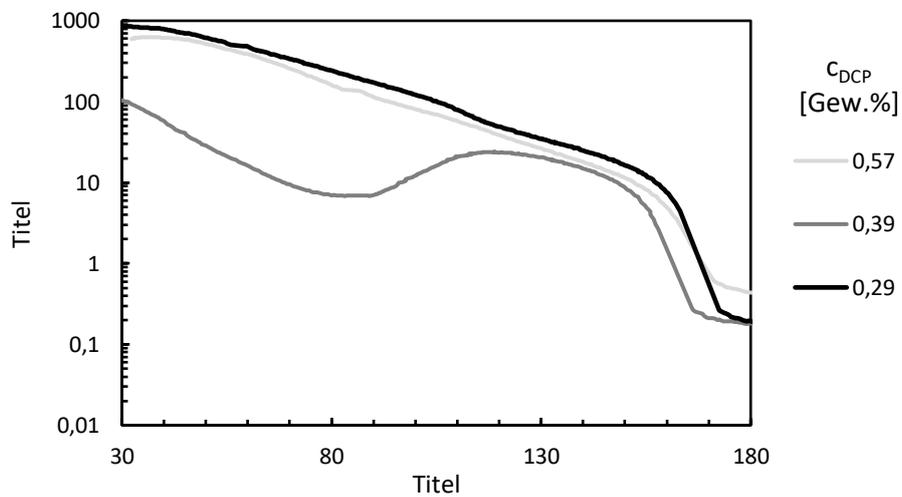


Abbildung A.14 Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von PButOx-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen Vernetzerkonzentrationen c_{DCP} .⁴⁶⁸

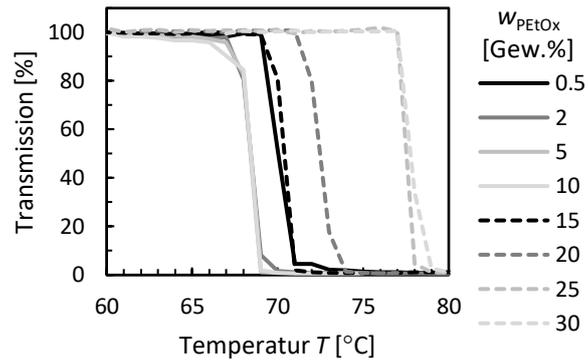


Abbildung A.15 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx_{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser.⁴⁷⁴

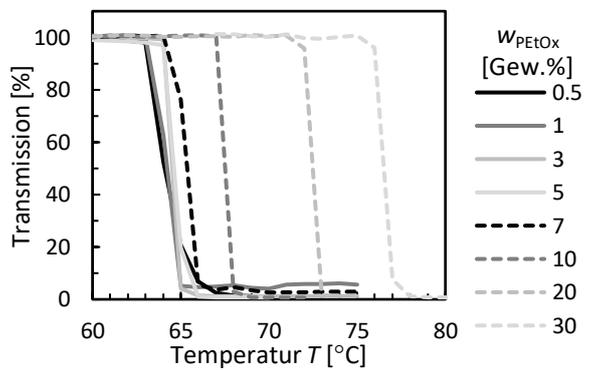


Abbildung A.16 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx_{10k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser.⁴⁷⁴

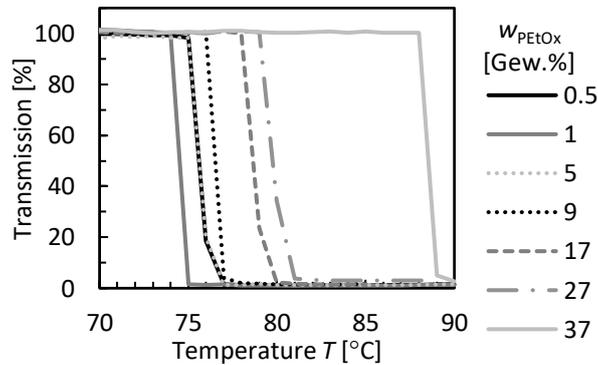


Abbildung A.17: Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx_{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (92/8 Gew.%).⁴⁷⁴

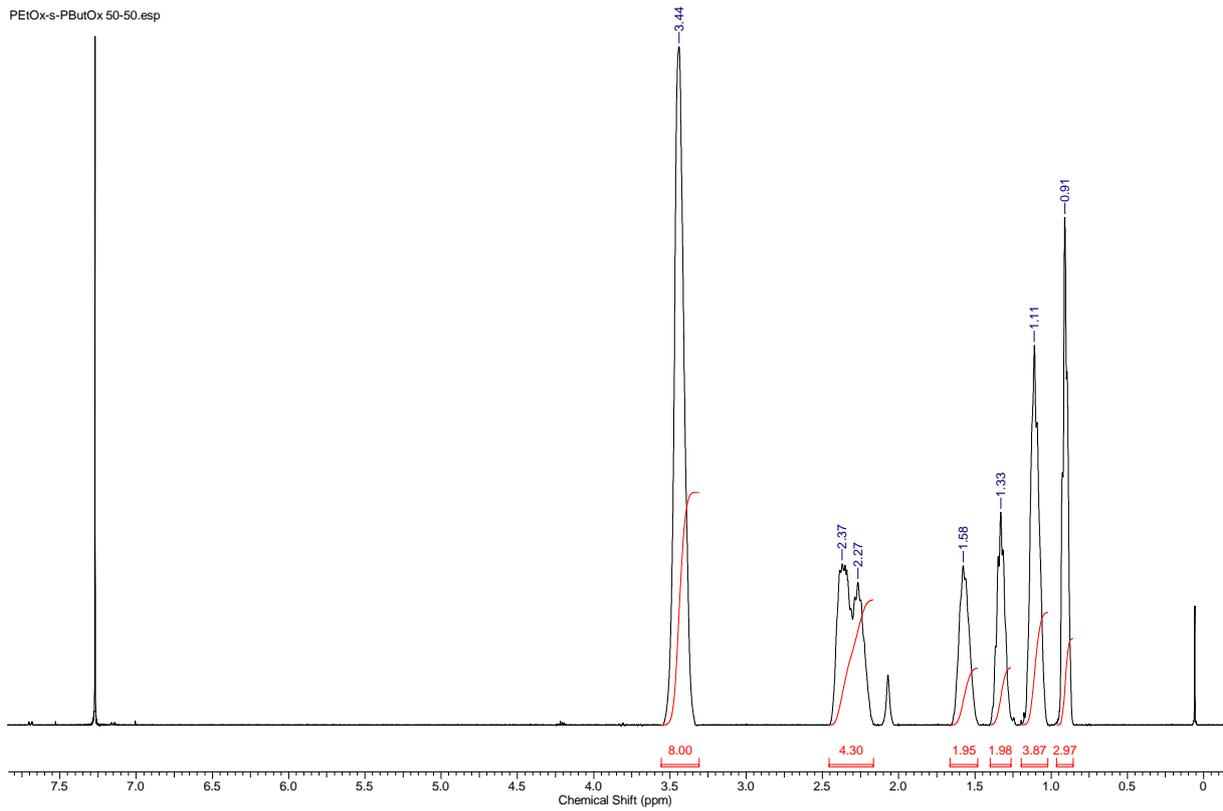


Abbildung A.18 $^1\text{H-NMR}$ einer P(EtOx-stat-ButOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 50 mol%.⁴⁶⁸

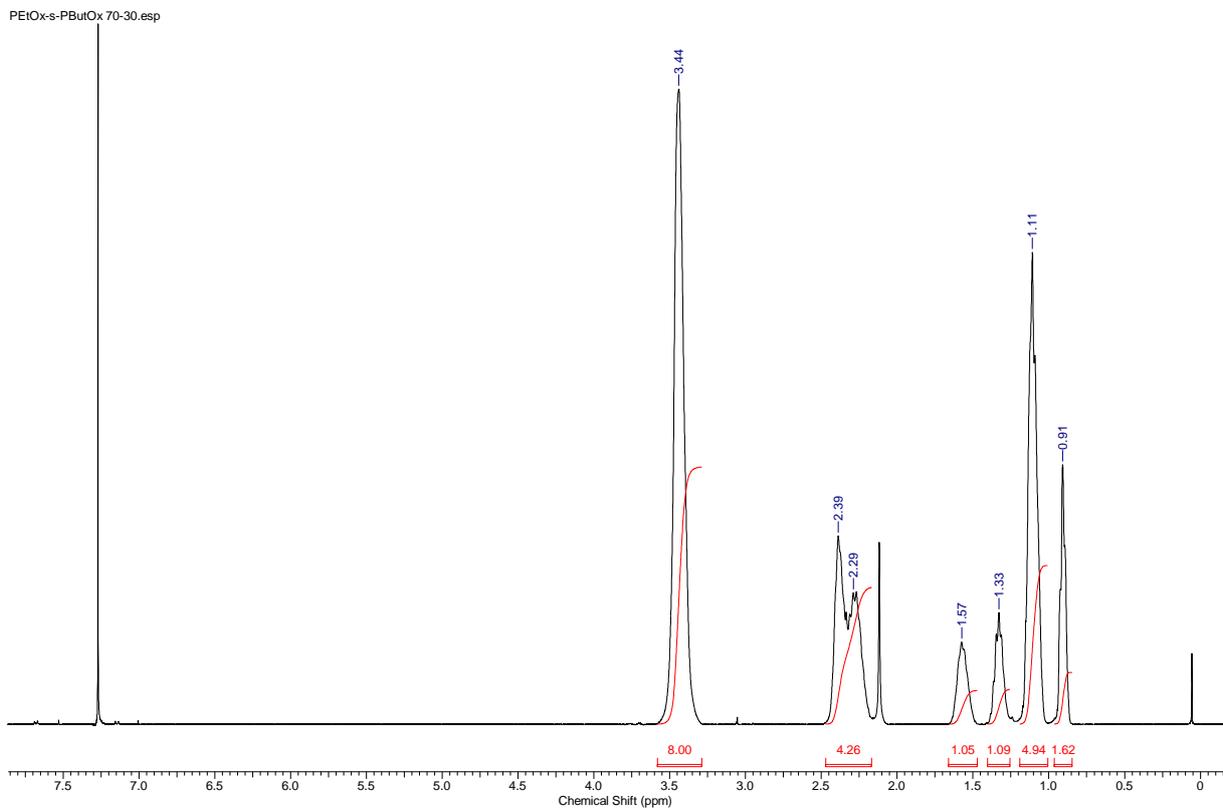


Abbildung A.19 $^1\text{H-NMR}$ einer P(EtOx-stat-ButOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 30 mol%.⁴⁶⁸

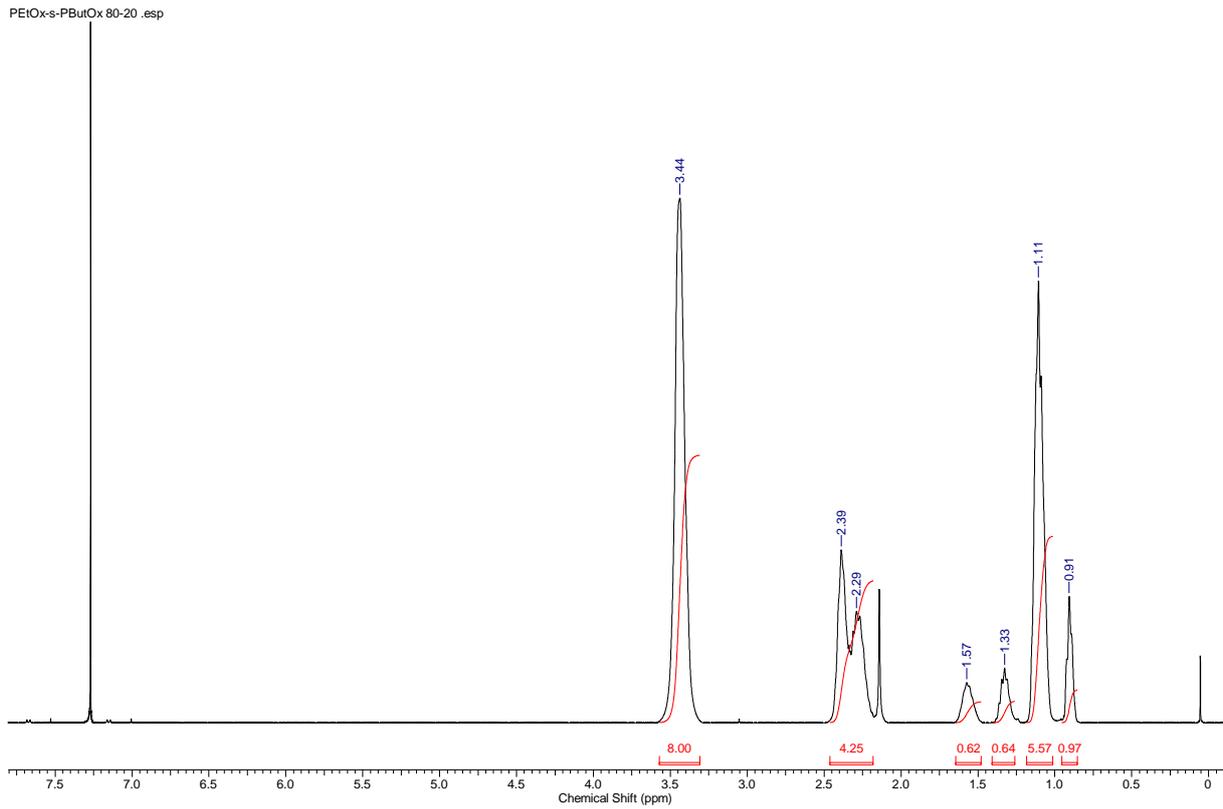


Abbildung A.20 $^1\text{H-NMR}$ einer P(EtOx-stat-ButOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 20 mol%.⁴⁶⁸

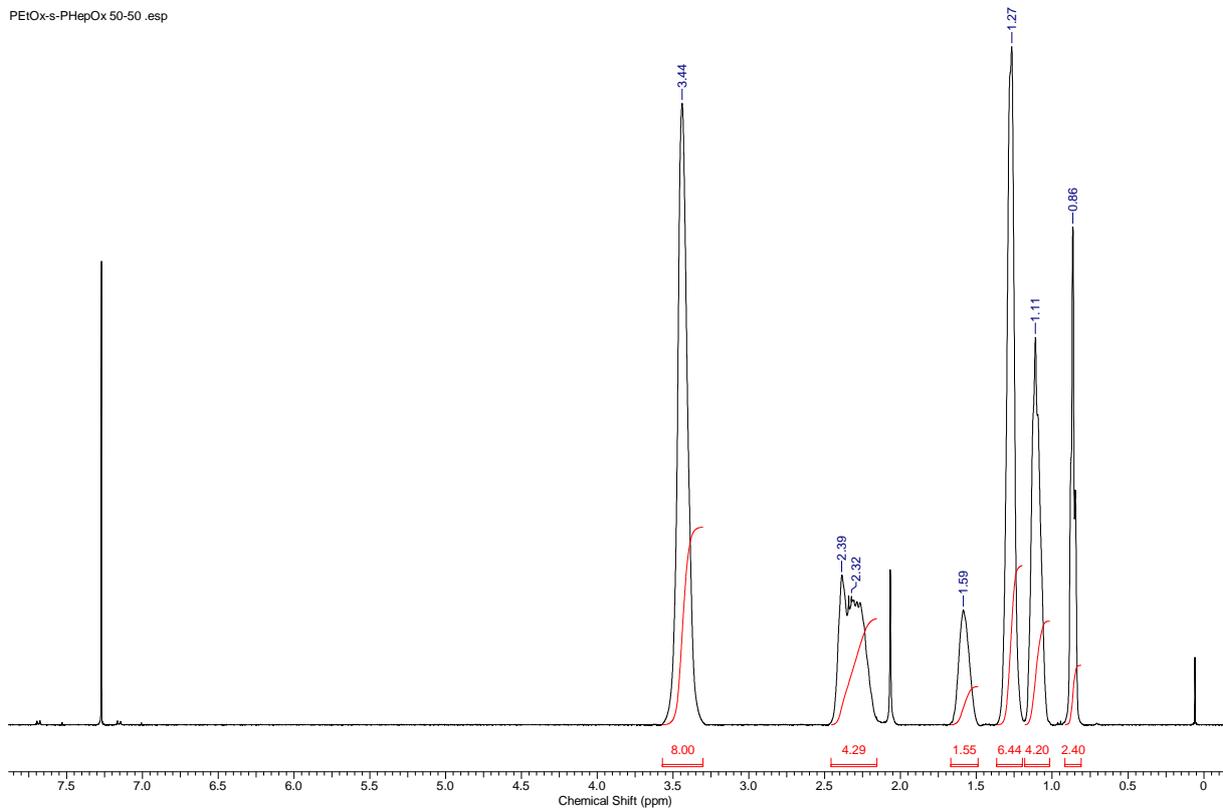


Abbildung A.21 $^1\text{H-NMR}$ einer P(EtOx-stat-HepOx)-Probe mit einem ButOx-Anteil von 50 mol%.⁴⁶⁸

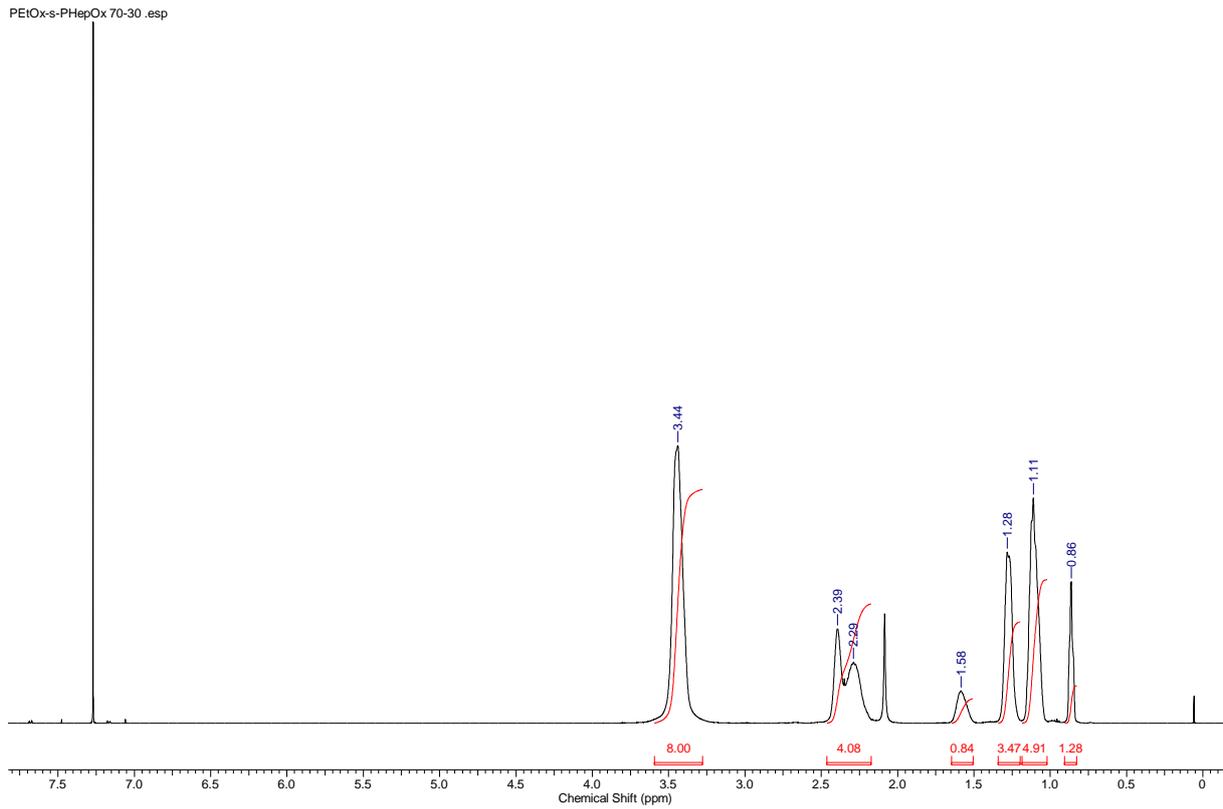


Abbildung A.22 ^1H -NMR einer P(EtOx-stat-HepOx)-Probe mit einem HepOx-Anteil von 30 mol%.⁴⁶⁸

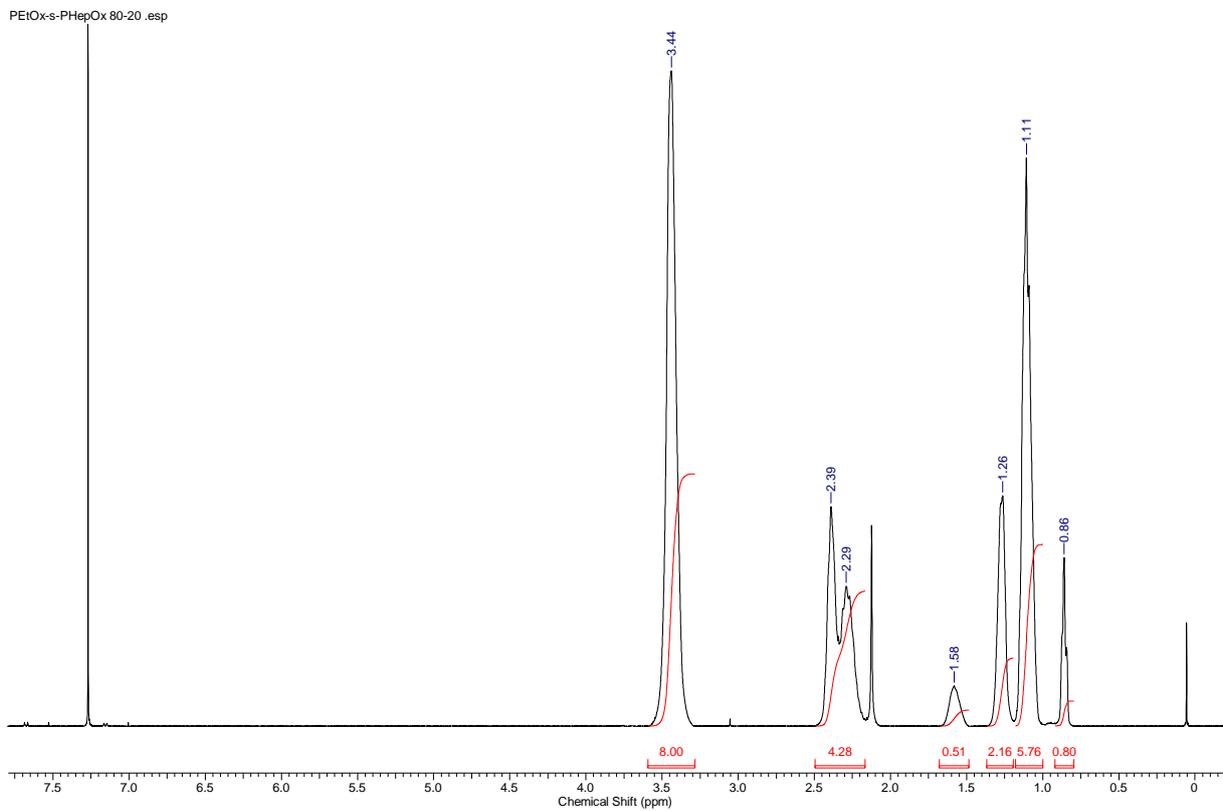


Abbildung A.23 ^1H -NMR einer P(EtOx-stat-HepOx)-Probe mit einem HepOx-Anteil von 20 mol%.⁴⁶⁸

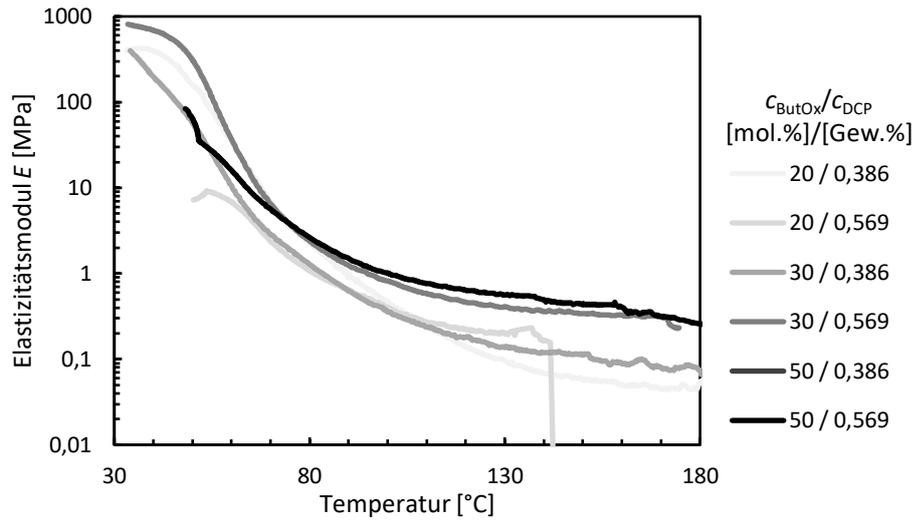


Abbildung A.24 Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von P(EtOx-stat-ButOx)-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen ButOx-Anteilen c_{ButOx} und Vernetzterkonzentrationen c_{DCP} .⁴⁶⁸

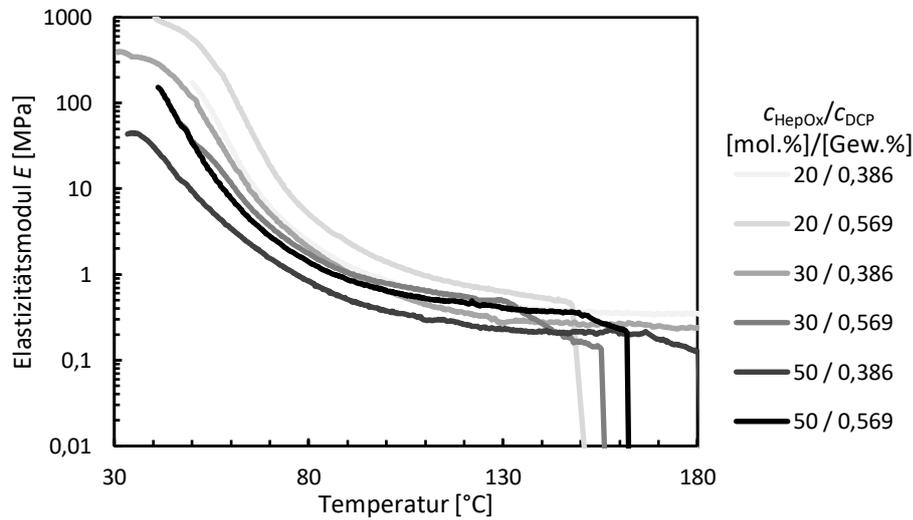


Abbildung A.25 Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von P(EtOx-stat-HepOx)-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen HepOx-Anteilen c_{HepOx} und Vernetzterkonzentrationen c_{DCP} .⁴⁶⁸

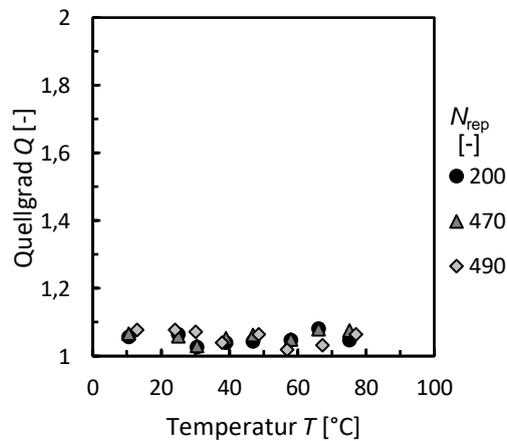


Abbildung A.26 Quellgrad Q von PButOx-Netzwerken in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.⁴⁶⁸

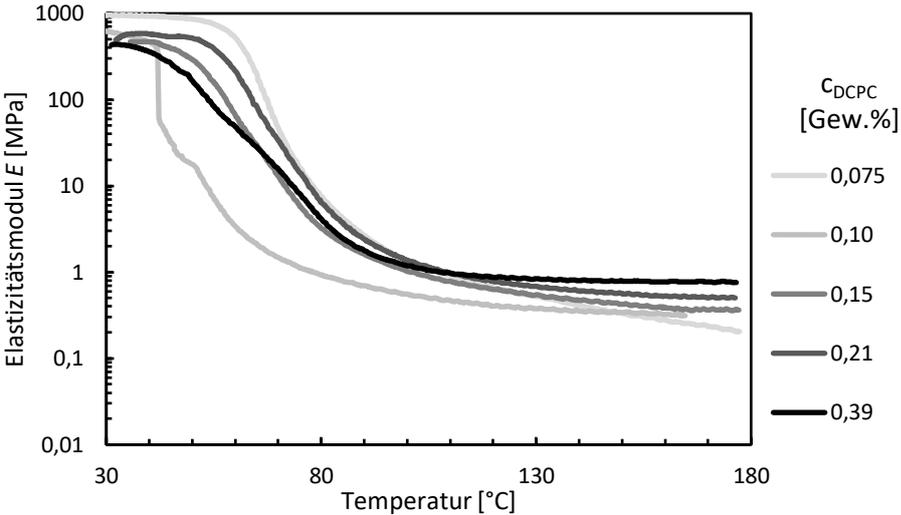


Abbildung A.27 Elastizitätsmodul E -Temperatur-Verläufe von PEOx-Netzwerken vernetzt mit verschiedenen Vernetzterkonzentrationen c_{DCP} .

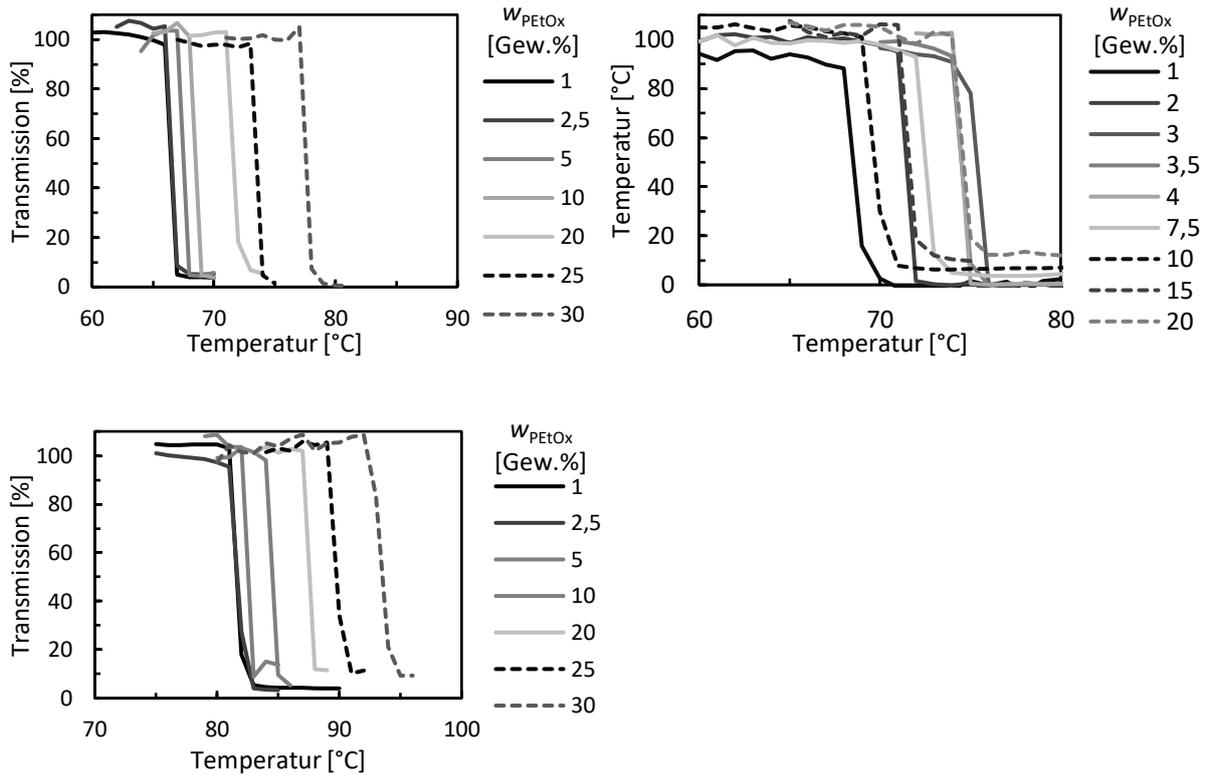


Abbildung A.28 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx_{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser mit a) 0,05 M b) 0,21 M c) 1,16 M GHCl.⁵¹⁴

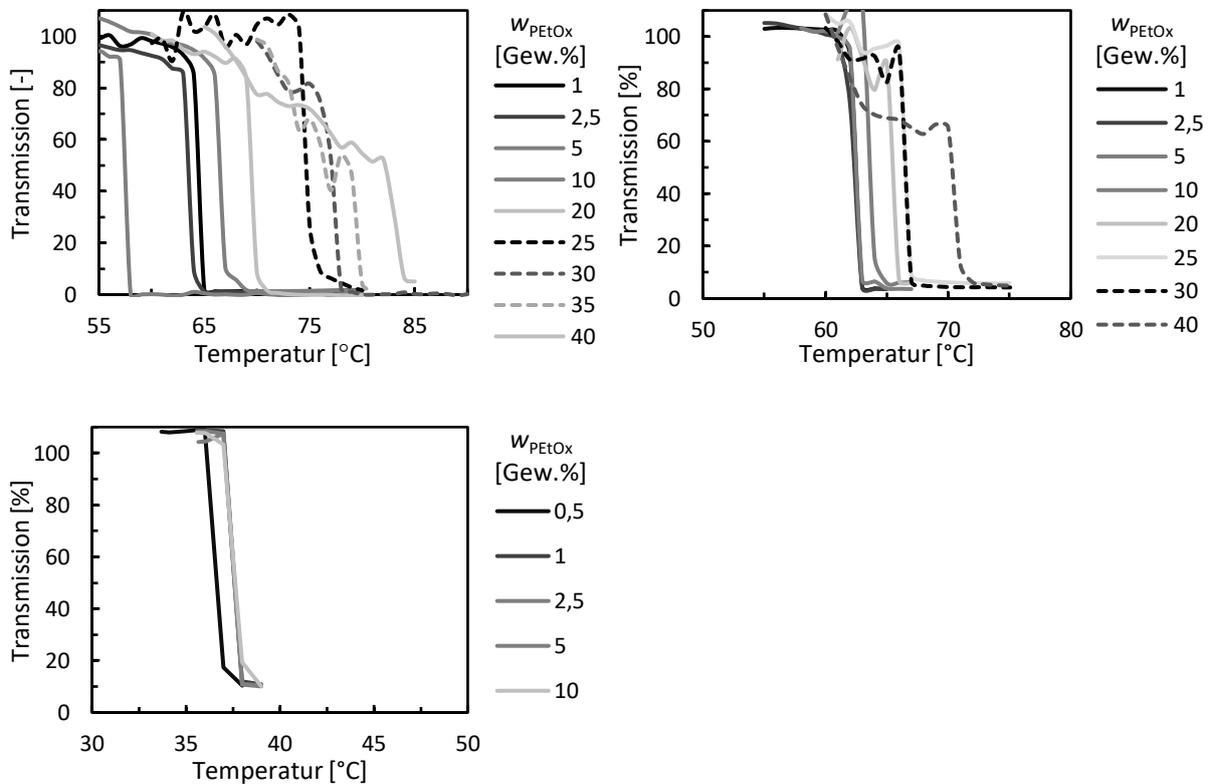


Abbildung A.29 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx_{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser mit a) 0,09 M b) 0,35 M c) 3,02 M NaCl.⁵¹⁴

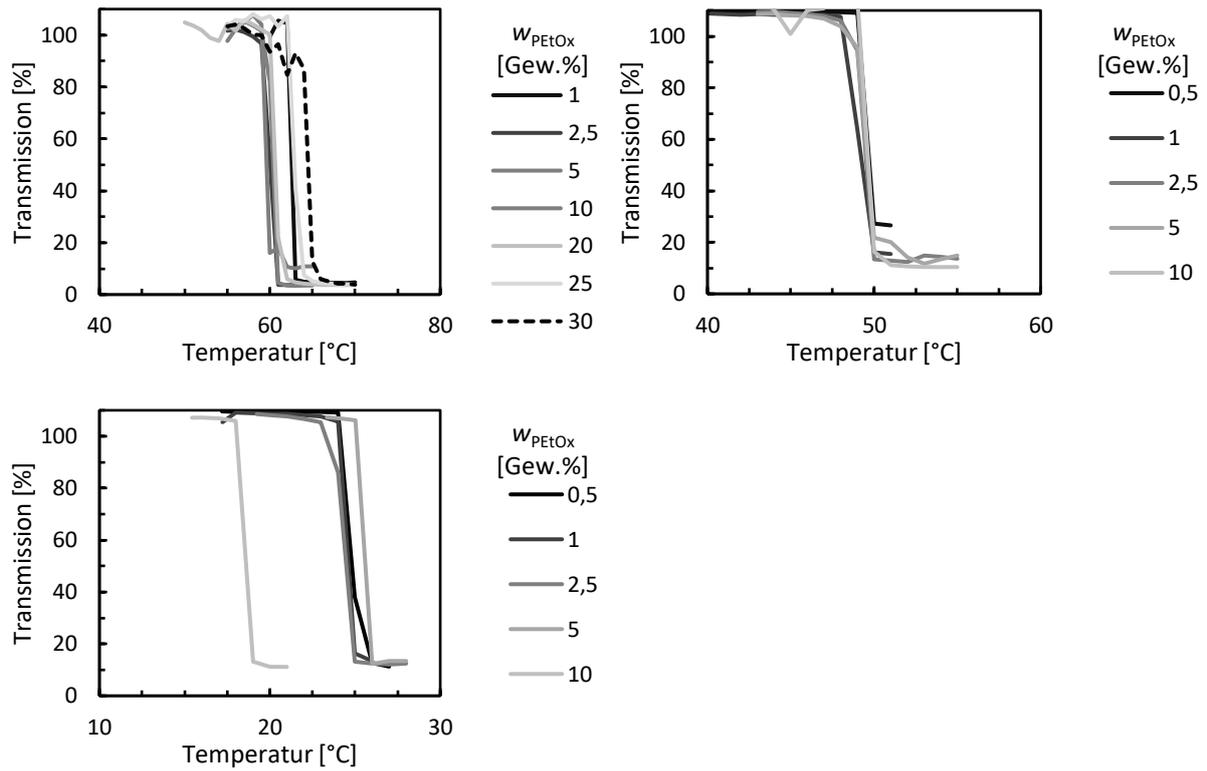


Abbildung A.30 Transmission gegen Temperatur Messungen zur Bestimmung der Trübungspunkttemperatur von PEtOx_{122k} bei ausgewählten PEtOx-Konzentrationen w_{PEtOx} in Wasser mit a) 0,09 M b) 0,35 M c) 3,02 M GHCl.⁵¹⁴

Tabelle A.1 Formgedächtnisparameter Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Bruchdehnung ε_b von IR-SKI-3 Netzwerken mit einem Vernetzungsgrad von 0,21% in Abhängigkeit der Stearinsäure-Konzentration c_{StA} .

c_{StA} (Gew.%)	R_r (%)	R_f (%)	ε_b (%)
1	95.8	91.4	1250
2.01	96.3	92.4	1350
3.14	97.8	94.4	1340
5.8	95.4	97.5	1510
10.1	95.3	91.2	1490

Tabelle A.2 Formgedächtnisparameter Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Bruchdehnung ε_b von IR-SKI-3 Netzwerken mit einem Vernetzungsgrad von 0,28% in Abhängigkeit der Stearinsäure-Konzentration c_{StA} .

c_{StA} (Gew.%)	R_r (%)	R_f (%)	ε_b (%)
1	97.7	95.9	880
2.01	99.0	93.9	1050
3.93	98.5	98.6	1100
5.8	93.8	88.9	900
10.1	93.8	94.3	1120

Tabelle A.3 Formgedächtnisparameter Dehnungsrückstellungsverhältnis R_r , Dehnungsfixierungsverhältnis R_f und Bruchdehnung ε_b von IR-SKI-3 Netzwerken mit einem Vernetzungsgrad von 0,37% in Abhängigkeit der Stearinsäure-Konzentration c_{StA} .

c_{StA} (Gew.%)	R_r (%)	R_f (%)	ε_b (%)
1	98.8	91.4	830
2.01	97.8	92.2	930
3.14	97.7	95.9	760
5.8	96.1	94.2	707
10.1	93.5	96.6	770

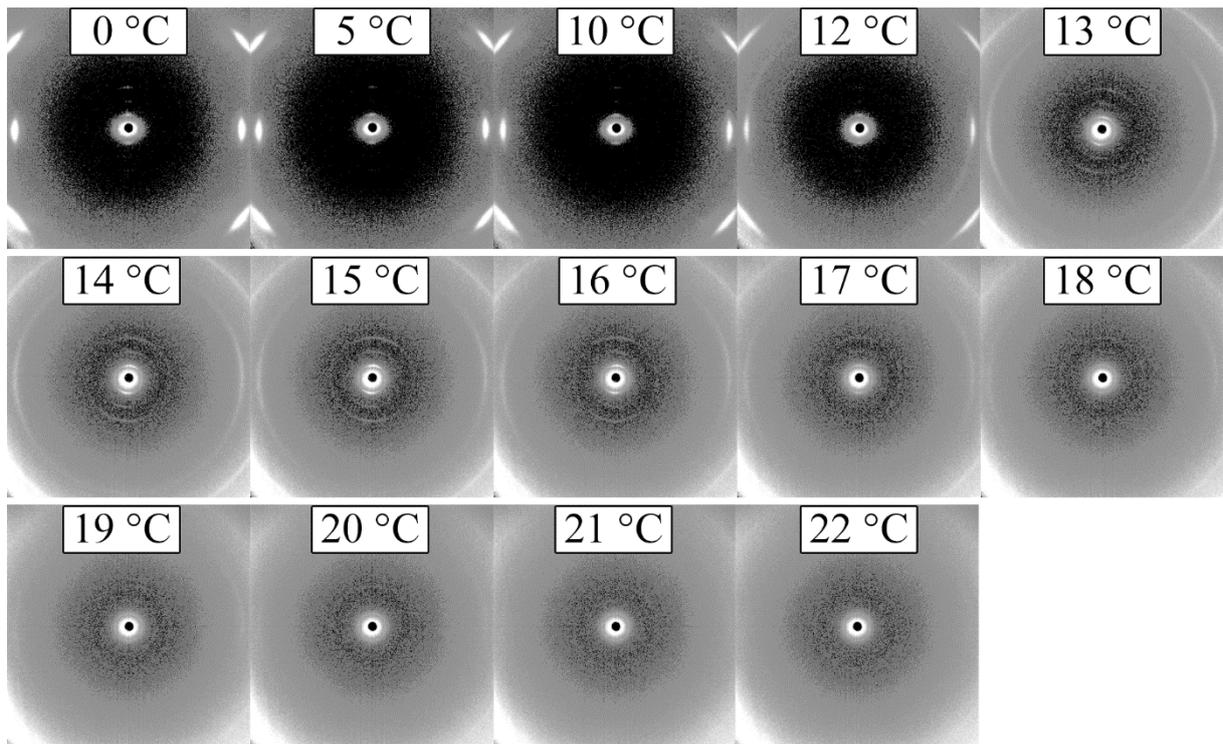


Abbildung A.31 Diffraktogramme von kaltprogrammiertem (Raumtemperatur) $IR_{0,21/0}$ bei verschiedenen Temperaturen.⁵³¹

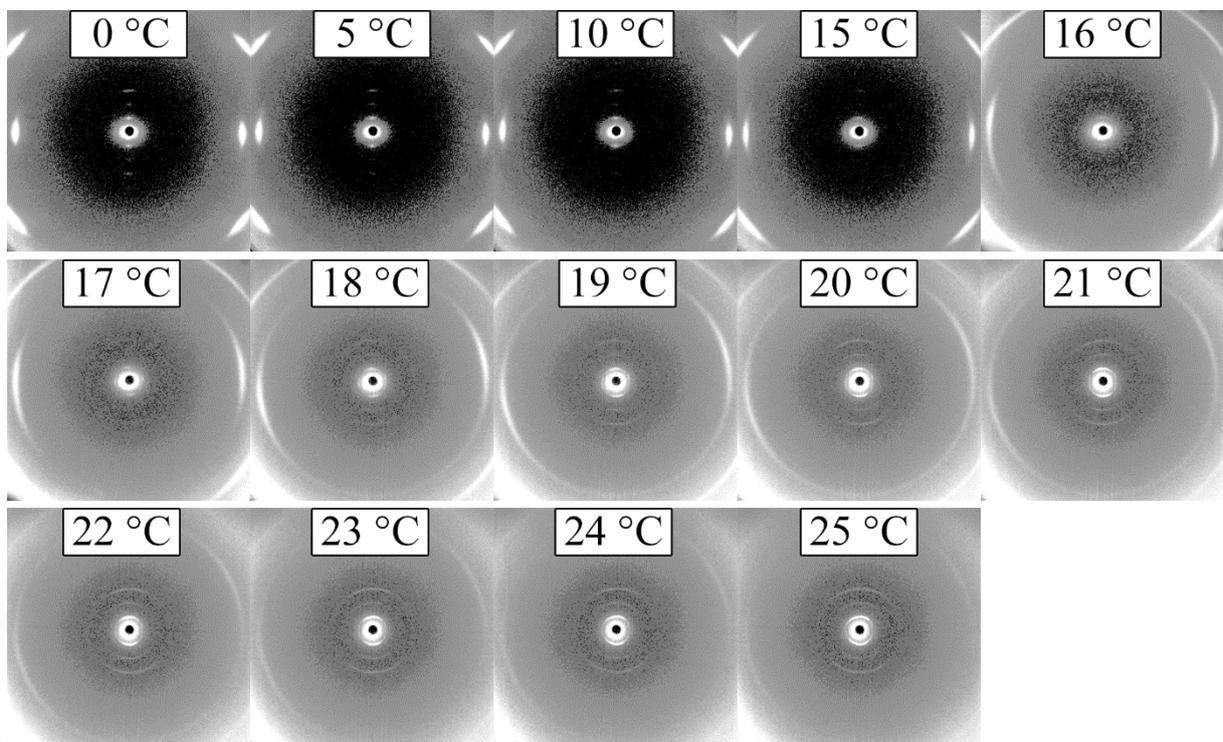


Abbildung A.32 Diffraktogramme von heißprogrammiertem (80 °C) $IR_{0,21/0}$ bei verschiedenen Temperaturen.⁵³¹

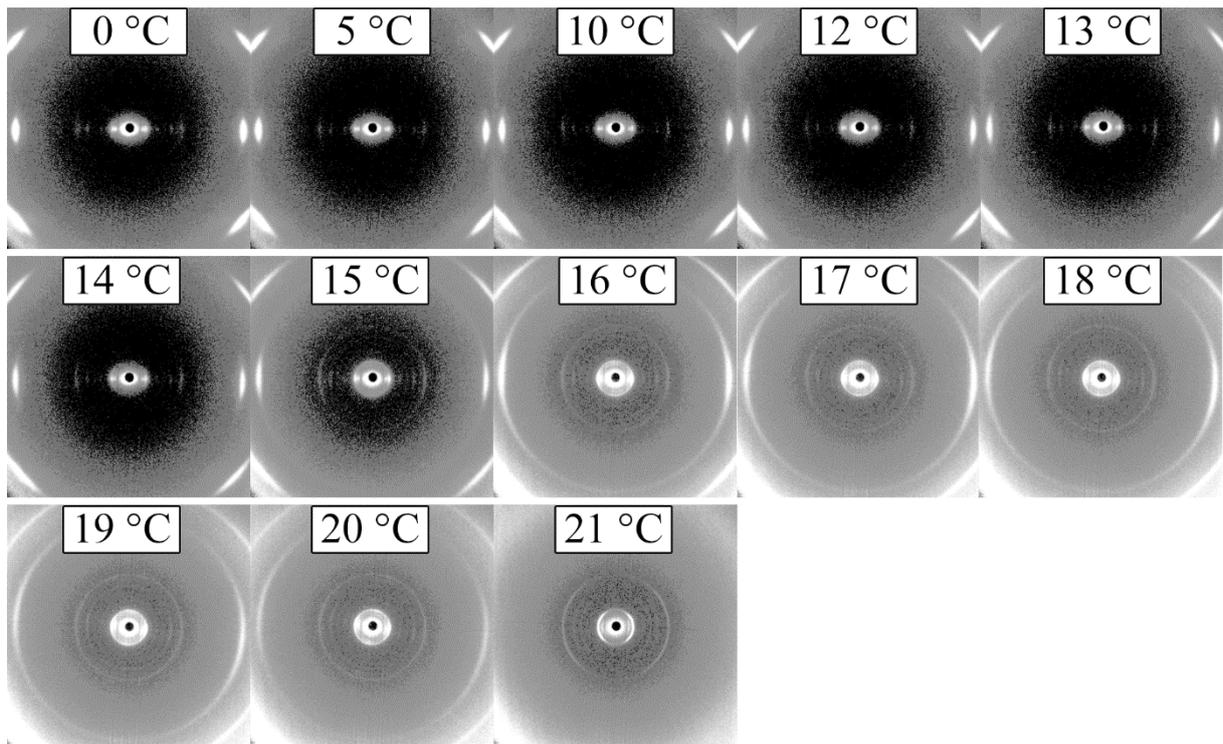


Abbildung A.33 Diffraktogramme von kaltprogrammiertem IR_{0,21/4,8} bei verschiedenen Temperaturen.⁵³¹

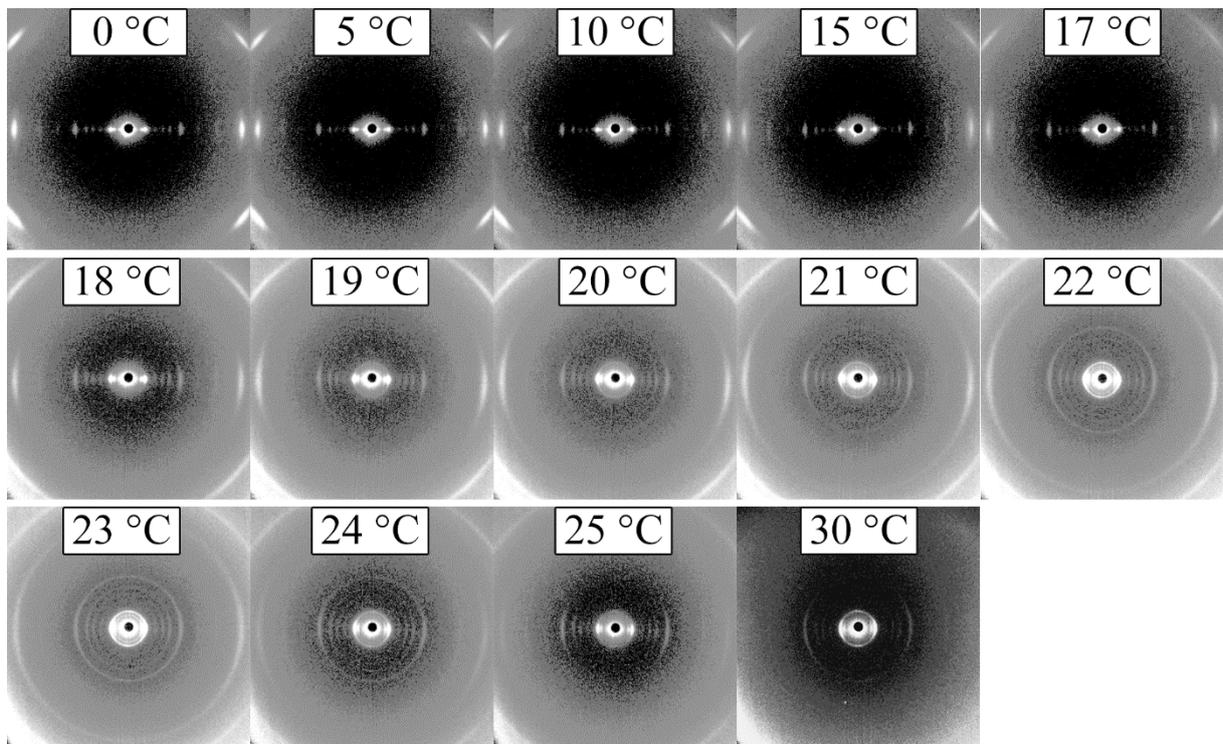


Abbildung A.34 Diffraktogramme von heißprogrammiertem (80 °C) IR_{0,21/4,8} bei verschiedenen Temperaturen.⁵³¹

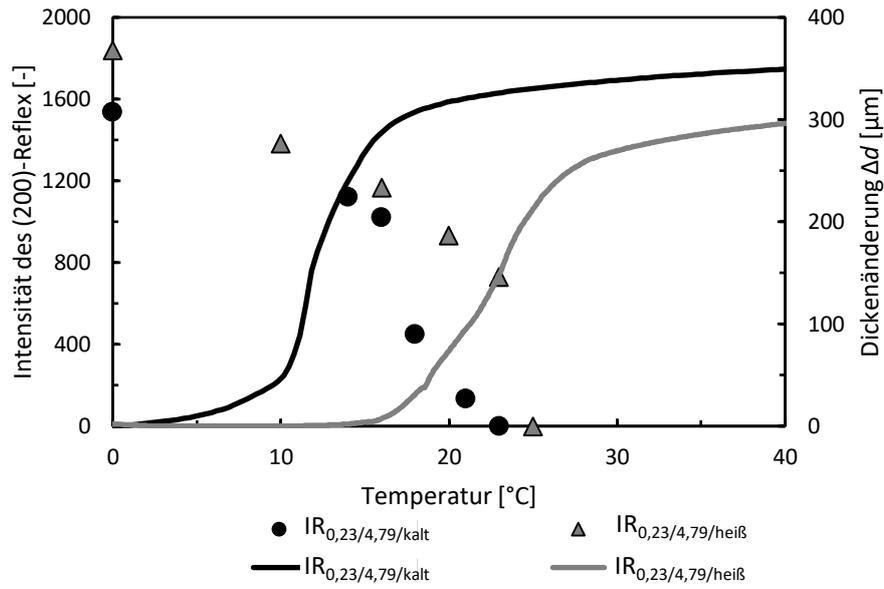


Abbildung A.35 Verlauf der Intensität des (200)-Reflexes von Poly(cis-1,4-isopren)-Kristallen in Abhängigkeit der Temperatur (—/—) im Vergleich zur Dickenänderung Δd der Probe während der Schaltung (●/▲).⁵³¹

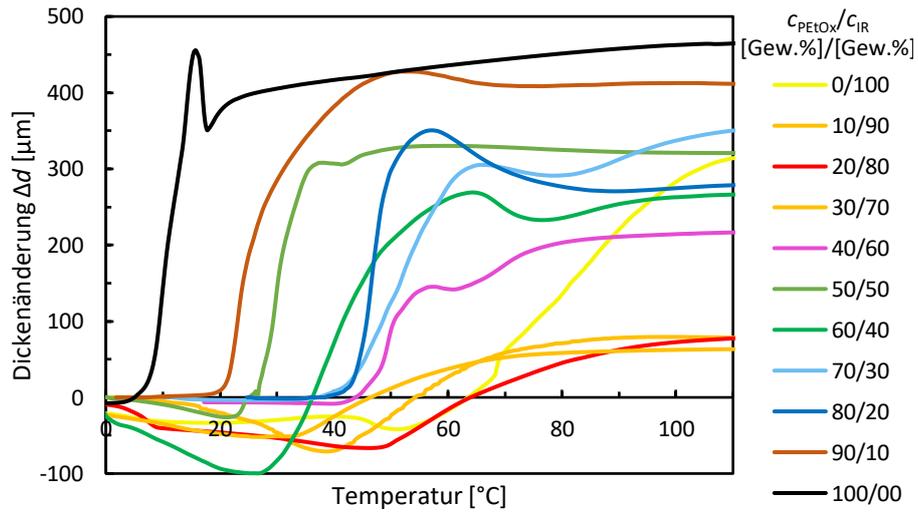


Abbildung A.36 Dickenänderung gegen Temperatur Kurven zur Bestimmung der Schalttemperatur von Conetzwerten hergestellt aus PEtOx und IR-SKI-3 mit unterschiedlicher Zusammensetzung.⁵⁵³

Curriculum Vitae

ANGABEN ZUR PERSON

Name: M.Sc. Dominik Segiet

Geburtsdatum: 27. Mai 1992

Geburtsort Dortmund

BERUFLICHER WERDEGANG

08/2002-06/2011 Industriepraktikum, Bayer AG in Bergkamen

07/2011-08/2011 Freiwilliges Grundpraktikum, Montanhydraulik GmbH in Holzwickede

AUSBILDUNG

04/2015-01/2017 Master of Science, Technische Universität Dortmund

10/2011-04/2015 Bachelor of Science, Technische Universität Dortmund

08/2002-06/2011 Allgemeine Hochschulreife, Clara-Schumann-Gymnasium in Holzwickede

FREIWILLIGE ARBEIT

2016-2020 Aktives Mitglied der *creative junge Verfahreningenieure* des VDI-GVC