

# Neuartige schaltbare Hydrogele

## Ausgangssituation

Polymere Materialien, deren physikochemische Eigenschaften sich über externe Stimuli »schalten« bzw. steuern lassen, sind für unterschiedliche Anwendungsbereiche von stark zunehmendem Interesse. In wässrigen Umgebungen spielen insbesondere sprunghafte Änderungen des Lösungszustandes von Polymersystemen ausgelöst durch pH- und/oder Temperaturänderungen eine wichtige Rolle. Ein sogenanntes LCST-Verhalten (LCST= lower critical solution temperature) zeigen Polymere, wenn sie oberhalb einer bestimmten Temperatur plötzlich mehr oder weniger unlöslich werden. Diese Eigenschaft zeichnet eine ganze Reihe von Polymeren aus, wie z.B. poly-(N-Isopropylacrylamid) (pNIPAM), Polyalkylenoxide, poly-(N-Vinylcaprolactam) oder Phosphazene bzw. deren Copolymere, Graft-Copolymere oder »interpenetrating networks« (IPN) mit verschiedenen Co-Komponenten. Bislang untersuchte Anwendungsrichtungen liegen vor allem in der Medizin (»drug delivery«) und Biotechnologie (Immobilisierung von Zellen oder biochemischen Sensoren, Kontrolle von Enzym-Aktivitäten).

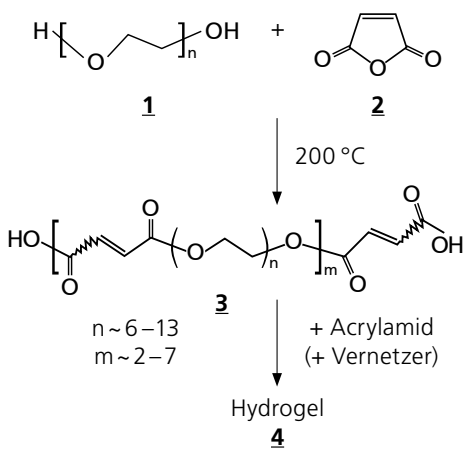


Abb. 1 Synthese der thermosensiblen Hydrogele

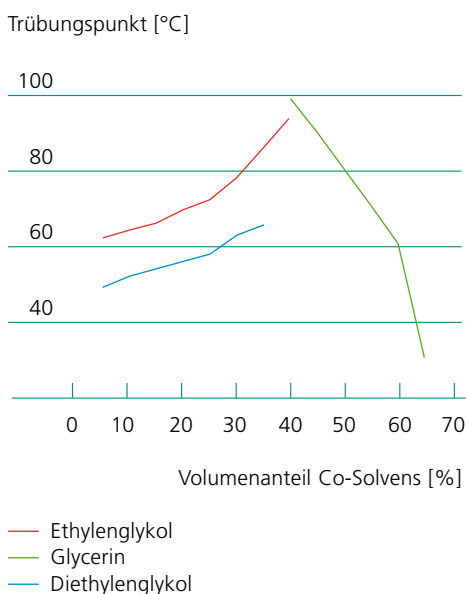


Abb. 2 Abhängigkeit des Trübungspunktes der Oligoester aus MA/PEG 300 (Ethylenglykol, Diethylenglykol) und MA/PEG 600 (Glycerin) von der Solvens-Zusammensetzung

zuschalten«. In Anwesenheit von Wasser/Cosolvens- Mischungen verlieren jedoch derartige Gelsysteme ihre Schalteigenschaft. Die Aufgabe bestand also darin, eine neues thermosensibles Polymersystem für z. B. wässrige Glycerin-, Ethylenglykol- oder Diethylenglykollösungen zu finden.

## Prinzipklärung

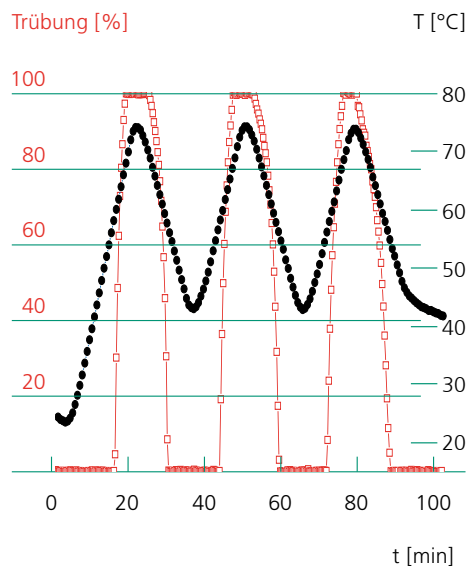
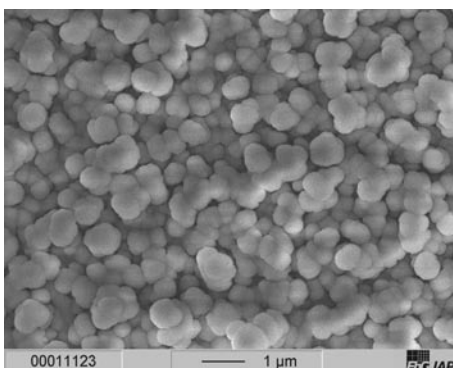
Es zeigte sich, dass Oligokondensate 3 aus Maleinsäureanhydrid (MA) 1 und bestimmten Polyethylenglykolen (PEG) 2 je nach Art des PEG und Kondensationsgrades m in verschiedenen wässrigen Polyollösungen eine Phasenübergangstemperatur aufweisen. Die Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur (= Trübungspunkt) der Oligoester von der Zusammensetzung verschiedener Lösungsmittelgemische ist in Abb. 2 dargestellt. Die Herstellung eines Gelmaterials unter Erhalt der Thermosensitivität der Oligoester gelang durch deren Copolymerisation mit bestimmten Acrylamiden wie NIPAM oder tert-Butylacrylamid (TBAA) sowie zusätzlichem Vernetzer in Lösung. Dabei hängt die Phasenübergangstemperatur der Hydrogele in charakteristischer Weise von der Art und den Anteilen der Co-monomere ab. Die Schalteigenschaften dieser Materialien können mittels Thermoturbidimetrie veranschaulicht werden (vgl. Beispiel Abb. 3). Es wird deutlich, dass die entwickelten Gele auch in Wasser/Polyol-Lösungen mit vergleichsweise geringem Wasseranteil ein reversibles Schaltverhalten aufweisen.

## Anwendbares Material

Die Zielstellung eines in unterschiedlichen Anwendungen möglichst homogen verteilbaren Lösungsmitteldepots erfordert jedoch den Aufbau partikulärer Strukturen. Die dafür geeignete Methode ist

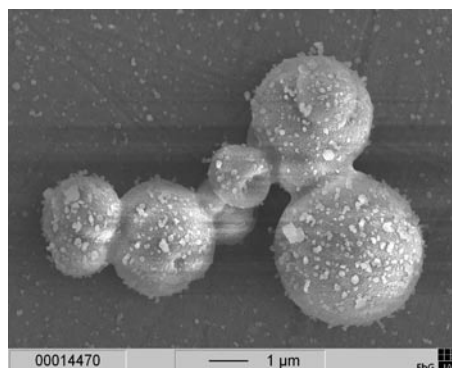
die inverse Emulsionspolymerisation, in deren Verlauf innerhalb feinverteilter hydrophiler Tröpfchen, die sich in einer kontinuierlichen hydrophoben Phase befinden, polymerisiert wird. Durch Übertragung der in den Synthesen in Lösung optimierten Monomerverhältnisse und Polymerisationsbedingungen gelang die Herstellung einer Reihe verschiedener Hydrogelpartikel. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt, dass es sich dabei um relativ uniforme Teilchen im Größenbereich zwischen 0,5 und 1 µm handelt (vgl. **Abb. 4a**). In verschiedenen potenziellen Anwendungen wie z. B. der Verdampfungskoagulation von Polyurethanen aus DMF erweist sich der Schutz der Gelpartikel insbesondere vor Scherung und Lösungsmittelaustausch durch Diffusion als notwendig. Zurückgreifend auf in einem Vorprojekt gewonnene Erfahrungen gelang es hier, auch diese Partikel mit einer stabilen Hülle aus vernetztem Polystyrol zu versehen. Dabei wurde in einer sich an die Herstellung der primären Gelpartikel anschließenden Fällungspolymerisation ein Gemisch aus Styrol und Divinylbenzol derart in der Ölphase polymerisiert, dass sich das resultierende Polymer auf der Oberfläche der Hydrogelpartikel abscheiden konnte. Es entstehen umhüllte Partikel bzw. Partikelaggregate im Größenbereich zwischen 1 und 5 µm (**Abb. 4b**).

**Abb. 4a** Primäre Gelpartikel enthaltend Glycerin/Wasser (60:40, vv)



**Abb. 3** Temperaturabhängiges Trübungsverhalten einer 2,5%igen Hydrogel-Lösung in Glycerin/Wasser (60:40, vv)

**Abb. 4b** Mit vernetztem Polystyrol umhüllte Gelpartikel enthaltend Ethylenglykol/Wasser (30:70, vv)



**Kontakt**



**Dr. Jörg Bohrisch**  
 Dr. Mathias Hahn  
 Telefon: +49 (0) 331 / 568 - 13 31  
 Fax: +49 (0) 331 / 568 - 30 00  
 E-Mail: joerg.bohrisch@iap.fraunhofer.de

**Förderung**  
 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (55ZBR und 154ZBR/2)

**Kooperation**  
 Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH, Freiberg  
 Institut für Polymerforschung e.V., Dresden  
 zum Patent angemeldet (Februar 2004)

**Literatur**  
 [1] J. Bohrisch, M. Hahn, A. Maedler, M. Stoll, A. Laschewsky: Controlled Thermally Induced Liberation of Aqueous Solvent Mixtures from Polymeric Gel Particles, *Polym. Mat. Sci. Eng.* 90 (2004) 360-361  
 [2] J. Bohrisch, M. Hahn, A. Maedler, M. Stoll New Thermo-Sensitive Polymer Systems – Synthesis and Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, eingereicht