

## Abstract

The preparation and characterization of new intelligent copolymer hydrogels is described. Nanostructured copolymer gels are obtained upon a one-step gamma-ray induced copolymerization of aqueous micellar monomer solutions containing N-isopropylacrylamide (NIPAM) or acrylic acid (AS) and polymerizable surfactant monomers. The gels are composed of polymerized micelles being covalently linked via blocks of poly (P)-NIPAM or P-AS. For the first time intelligent gels were prepared containing copolymerized micelles as cross-linking units. In the copolymer gels, the P-NIPAM and P-AS blocks induce the temperature- or pH-sensitive behaviour, whereas the polymerized micelles increase the swelling properties and the mechanical stability of the gels.

The P-NIPAM copolymer gels were prepared using several cationic surfactant monomers and a non-ionic one as comonomers. Especially the hydrogels containing ionic surfactants show a high mechanical stability and a clearly improved, fully reversible swelling behaviour. The addition of 1 wt.-% surfactant to a pure P-NIPAM gel increases the stress at break up to 600 %, and the strain at break up to 200 %. Furthermore, a gel with the same amount of copolymerized surfactant can be reversibly switched over an eight times larger swelling range. In addition, presence of copolymerized surfactants alters the phase transition temperature of the P-NIPAM hydrogels. In particular the presence of a non-ionic surfactant provides a variation over a wide temperature range.

pH-Sensitive hydrogels are obtained upon copolymerization of AS and a non-ionic surfactant. At low pH values a complexation between the copolymerized micelles and the P-AS chains occurs, which leads to clouding of the otherwise clear gels. As a result, the copolymer gels can be used for a pH-dependent switching of light transmission. Presence of only 1 wt.-% surfactant increases the stress at break up to 550 % compared with a pure P-AS gel.

Functional molecules and ions can be fixed in the hydrogel network by a binding to the copolymerized micelles. This offers the possibility to modify the hydrogel properties at the molecular level. Especially the electrostatic adsorption of functional compounds shows a high application potential. Utilizing the high and reversible swelling of the copolymer gels, the counterions of the cationic micelles can be replaced, for example, for fluorescent 1-pyrene-sulfonate ions. The preparation of fluorescent gels as well as the release of the adsorbed functional anions at low pH values are described.

## Kurzzusammenfassung

Die Herstellung und Charakterisierung von neuen intelligenten Copolymerhydrogelen wird beschrieben. Durch eine einstufige gammastrahleninduzierte Copolymerisation von wässrigen mizellaren Monomerlösungen aus N-Isopropylacrylamid (NIPAM) oder Acrylsäure (AS) und polymerisierbaren Tensiden werden nanostrukturierte Copolymergele ausgebildet. Diese bestehen aus polymerisierten Mizellen, die kovalent über Poly (P)-NIPAM- und P-AS-Blöcke verbunden sind. Hierbei liegen erstmals copolymerisierte Mizellen als Vernetzungspunkte in intelligenten Hydrogelen vor. Die P-NIPAM und P-AS-Blöcke induzieren in den Copolymergelen ein temperatur- bzw. pH-sensitives Verhalten, während die Tensidmizellen sowohl Quelleigenschaften als auch mechanische Stabilität der Gele erhöhen.

Die Herstellung der P-NIPAM-Copolymergele erfolgte mit mehreren kationischen und einem nichtionischen Tensidmonomer. Vor allem die Hydrogele mit den ionischen Tensiden zeigen hohe mechanische Stabilität und ein deutlich verbessertes, vollständig reversibles Quellverhalten. Der Zusatz von 1 Gew.-% Tensid erhöht die Spannung beim Bruch eines P-NIPAM-Gels bis maximal 600 % und die Dehnung beim Bruch bis zu 200 %. Außerdem lässt sich ein Gel mit derselben Tensidmenge über einen achtmal größeren Quellbereich reversibel schalten. Durch die Gegenwart der copolymerisierten Tenside kann weiterhin die Phasenübergangstemperatur von P-NIPAM-Gelen verändert werden. Vor allem die Gegenwart des nichtionischen Tensids erlaubt eine Variation über einen sehr weiten Temperaturbereich.

pH-Sensitive Hydrogele werden durch Copolymerisation von AS mit einem nichtionischen Tensid erhalten. Bei niedrigen pH-Werten kommt es zu einer Komplexierung zwischen den copolymerisierten Tensidmizellen und dem umgebenden P-AS-Netzwerk, verbunden mit einer Trübung der sonst klaren Gele. Die Copolymergele erlauben daher eine pH-abhängige Schaltung der Lichttransmission. Die Gegenwart von nur 1 Gew.-% Tensid erhöht die Spannung beim Bruch der P-AS-Gele um maximal 550 %.

Über die copolymerisierten Mizellen lassen sich Funktionsmoleküle und -ionen in den P-NIPAM-Copolymergelen fixieren. Dies erlaubt, die Eigenschaften der Hydrogele auf molekularer Ebene weiter zu verändern. Vor allem eine elektrostatische Funktionalisierung hat ein großes Anwendungspotential. Unter Ausnutzung des starken und reversiblen Quellverhaltens der Copolymergele gelingt es, die Gegenionen der kationischen Mizellen auszutauschen und beispielsweise durch fluoreszierende 1-Pyren sulfonationen zu ersetzen. Die Herstellung der fluoreszierenden Gele und die Wiederfreisetzung der funktionellen Anionen bei niedrigem pH werden beschrieben.