

Herstellung und Charakterisierung von smarten thermosensitiven Hydrogelen mit eingebetteten Gold- und Silber-Nanopartikeln

Klaudia Rückmann¹, Raoul G. C. Middendorff¹ und Julia Körner¹

¹Institut für Grundlagen der Elektrotechnik und Messtechnik, Leibniz Universität Hannover, Hannover, Deutschland

Kontakt: rueckmann@geml.uni-hannover.de

Einleitung

Smarte Hydrogele sind viskoelastische dreidimensionale Netzwerke aus hydrophilen Polymerketten, die als Reaktion auf einen äußeren Stimulus (z.B. pH-Wert, Temperatur, Licht, Ionenkonzentration oder bestimmte Moleküle) ihren Quellgrad signifikant ändern, d.h. große Mengen an Wasser auf- bzw. abgeben können [1, 2]. Die Stärke der Änderung hängt dabei sowohl vom äußeren Stimulus als auch von den chemischen und mechanischen Eigenschaften der Hydrogelmatrix ab [3]. Letztere lassen sich z.B. durch die Einbettung von metallischen Nanopartikeln verändern, so dass unter anderem Oberflächenadhäsion, mechanische Stabilität, optische Eigenschaften sowie das Quell- bzw. Entquellverhalten der smarten Hydrogele modifiziert werden können [4-6].

Um basierend auf diesem Ansatz zukünftig Hydrogele mit gewünschten Eigenschaften für Sensoranwendungen zu entwickeln, müssen zunächst die zugrunde liegenden Mechanismen, der Einfluss der Einbettung verschiedener Metall-Nanopartikel (Materialien, Größen, Oberflächenfunktionalisierungen) sowie entsprechende Herstellungsmethoden genauer untersucht und verstanden werden.

In der hier vorgestellten Untersuchung wurde der Einfluss von Gold- und Silber-Nanopartikeln auf das Quellverhalten von smarten thermoresponsiven Poly(N-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) Hydrogelen unterschiedlicher Dicken und Größen bei Temperaturänderung und in verschiedenen Konzentrationen von Phosphat-gepufferter Salzlösung (PBS) untersucht. Dazu wurden sowohl native (nanopartikelfreie) als auch Hydrogele mit eingebetteten Gold(Au)- und Silber(Ag)-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen bei Verwendung gleicher Volumenkonzentrationen durch freie radikalische Polymerisation hergestellt.

Methoden und Materialien

Für die Herstellung aller PNIPAAm-Hydrogele wurden die folgenden Chemikalien verwendet: N-Isopropylacrylamid (NIPAAm, ≥99,0%), N,N'-Methylenbisacrylamid (BIS, 99,0%), Kaliumperoxodisulfat (KPS, ≥99,0%) und N,N,N',N'-Tetramethylethylen-diamin (TEMED, 99,0%). Alle Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland) erworben. Zusätzlich wurden bei der Hydrogelsynthese sowohl

Gold- als auch Silber-Nanopartikel unterschiedlicher Größen verwendet. Alle Nanopartikel sind mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet und in deionisiertem Wasser gelöst. Die verschiedenen Nanopartikel-Stammlösungen mit Konzentrationen von 5,1 mg/ml bis 5,5 mg/ml (Herstellerangabe) wurden von der Firma nanoComposix Europe (Prag, Tschechische Republik) erworben.

Sowohl die nativen (nanopartikelfreien) als auch die PNIPAAm-Hydrogele mit eingebetteten Nanopartikeln (s. Tab. 1) wurden durch freie radikalische Polymerisation aus dem Hauptmonomer NIPAAm in Anwesenheit des Vernetzers BIS synthetisiert. Dabei wurden KPS als Initiator und TEMED als Beschleuniger eingesetzt.

Zur Herstellung der nativen Hydrogele wurden zunächst NIPAAm (Konzentration von 0,51 mol/l), BIS (Konzentration von 0,021 mol/l) und KPS (Konzentration von 0,0037 mol/l) nacheinander in deionisiertem Wasser gelöst. Nach anschließendem Abkühlen der Lösung auf 0 °C in einem Wasserbad wurde diese 15 Minuten mit Stickstoff gespült. Danach erfolgte die Hinzugabe von TEMED mit einer Konzentration von 0,0083 mol/l. Nach der Hydrogelbildung, die über einen Zeitraum von 17 Stunden bei Raumtemperatur stattfand, wurden die Hydrogele für 7 Tage in deionisiertem Wasser gewaschen. Dabei erfolgte der Wasserwechsel jedes Mal nach 24 Stunden.

Bei der Synthese der Nanopartikel-Hydrogele wurde jeweils ein definiertes Volumen der Nanopartikel-Stammlösung in die Pregel-Lösung hinzugefügt, so dass insgesamt eine Nanopartikelkonzentration von 0,0018 vol.% erhalten wurde.

Tab. 1: Für die Untersuchungen verwendete Hydrogele

Hydrogele	Additive (Nanopartikel)	Konzentration an Nanopartikeln
PNIPAAm	keine	0 vol.%
Au-PNIPAAm	Gold (15 nm und 50 nm)	0,0018 vol.%
Ag-PNIPAAm	Silber (50 nm)	0,0018 vol.%

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt zur Übersicht die verschiedenen durch freie radikalische Polymerisation hergestellten Hydrogele in deionisiertem Wasser mit einer Temperatur

von 21 °C. Beim Vergleich des Quellverhaltens der verschiedenen Proben bei Temperaturerhöhung kann beobachtet werden, dass die Ag-Hydrogele ein deutlich schnelleres und stärkeres Entquellen zeigen, als native und Au-Gele (vgl. Abb. 1B und 2). Es ist ein deutlich unterschiedlicher Entquellgrad sowie eine leichte Trübung aller Proben zu erkennen.

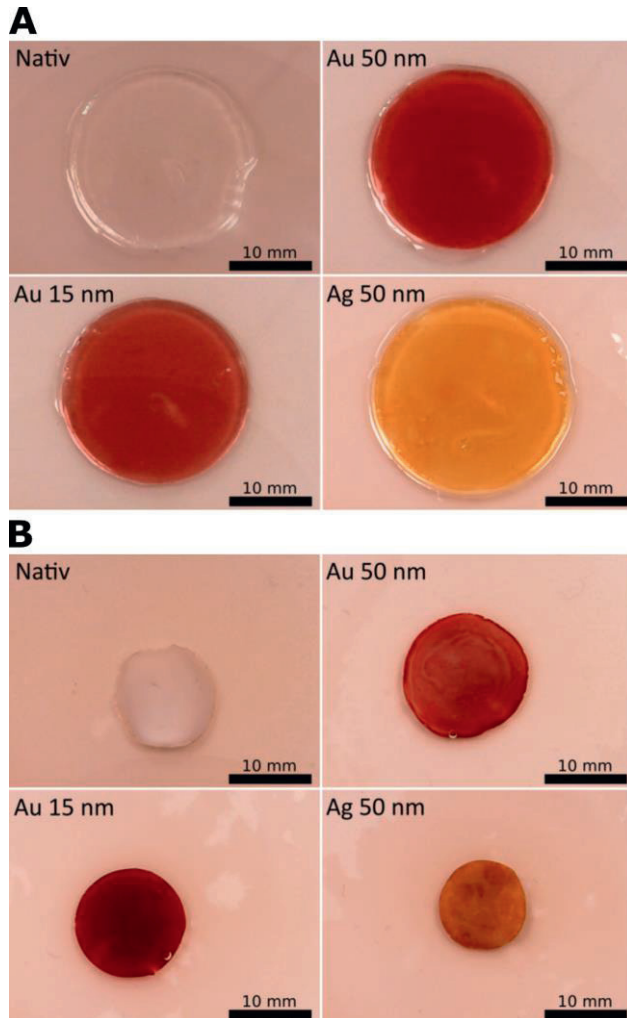


Abb. 1: (A) Thermoresponsive PNIPAAm-Hydrogele ohne Nanopartikel (nativ) und mit unterschiedlich großen eingebetteten Gold(Au)- und Silber(Ag)-Nanopartikeln bei 21 °C. (B) Entquellen der Proben bei Temperaturerhöhung auf 37 °C.

Weiterhin bewirkt die Einbettung von Gold-Nanopartikeln unabhängig von der Partikelgröße keine signifikante Veränderung des durch Temperaturänderung hervorgerufenen Entquellverhaltens. Dies deutet darauf hin, dass der Einbau der Silber-Nanopartikel in die Hydrogelmatrix auf andere Weise erfolgt, als im Fall von Gold. Um die zugrunde liegenden Mechanismen besser zu verstehen, bedarf es weiterer Untersuchungen.

An dieser Stelle lässt sich jedoch bereits festhalten, dass Gold-Nanopartikel zwar das Quellverhalten von

PNIPAAm-Hydrogelen nicht beeinflussen, sehr wohl aber deren Farbe. Damit eignet sich eine entsprechende Dotierung zur Einfärbung von Hydrogelen, so dass diese z.B. mit optischen Methoden deutlich leichter analysiert werden können, als farblose Proben.

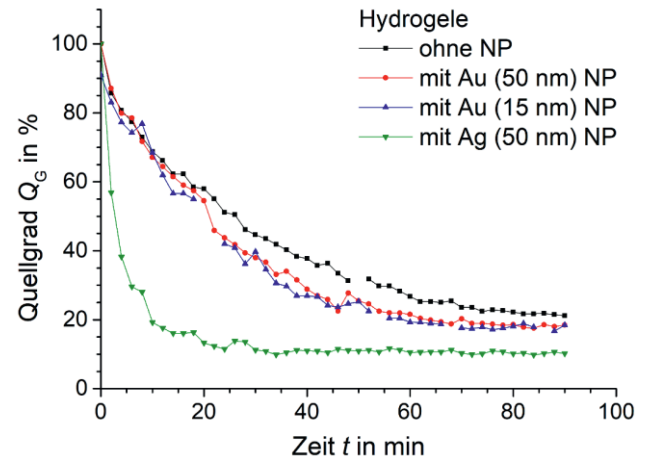


Abb. 2: Zeitabhängige Entquellkurven aller vier Proben bei Temperaturerhöhung auf 37 °C.

Literatur

- [1] RICHTER, A.; PASCHEW, G.; KLATT, S.; LIENIG, J.; ARNDT, K.-F.; ADLER, H.-J.P.: Review on hydrogel-based pH sensors and microsensors. In: *Sensors* 8 (2008), Nr. 1, S. 561-81
- [2] BAHRAM, M.; MOHSENI, N.; MOGHADDER, M.: An introduction to hydrogels and some recent applications. In: Majee, S.B. (Hrsg.): *Emerging concepts in analysis and applications of hydrogels*, IntechOpen, 2016
- [3] GANJI, F.; VASHEGHANI-FARAHANI, S.; VASHEGHANI-FARAHANI, E.: Theoretical description of hydrogel swelling: a review. In: *Iranian Polymer Journal* 19 (2010), Nr. 5, S. 375-98
- [4] THONIYOT, P.; TAN, M.J.; KARIM, A.A.; YOUNG, D.J.; LOH, X.J.: Nanoparticle-hydrogel composites: concept, design, and applications of these promising, multi-functional materials. In: *Advanced Science* 2 (2015), Nr. 1-2, 1400010
- [5] RAFIEIAN, S.; MIRZADEH, H.; MAHDAVI, H.; MASOUMI, M.E.: A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications. In: *Science and Engineering of Composite Materials* 26 (2019), Nr. 1, S. 154-74
- [6] DANNERT, C.; STOKKE, B.T.; DIAS, R.S.: Nanoparticle-hydrogel composites: from molecular interactions to macroscopic behavior. In: *Polymers* 11 (2019), Nr. 2, S. 275-309
- [7] MIDDENDORFF, R.G.C.: *Herstellung und Charakterisierung von smarten Hydrogelen mit eingebetteten Metall-Nanopartikeln*, Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit, 2021