

Von Gurken und anderen Stachelhäutern**

Stephen L. Craig*

Mechanische Eigenschaften · Nanostrukturen ·
Polymere · Reizempfindliche Verbundmaterialien ·
Wasserstoffbrücken

Oftmals holen sich Wissenschaftler ihre Ideen aus der Natur. Die Inspiration der ersten Polymerchemiker kam von den faszinierenden, wenngleich statischen Eigenschaften der Baumwolle, der Seide oder des Gummis – natürliche Polymere, die im alltäglichen Leben vielerlei Anwendung finden. Heute gehört zu den gewünschten Eigenschaften von neuen Materialien in zunehmendem Maße auch die Reaktion auf äußere Reize. Es ist nicht verwunderlich, dass auch hierfür nützliche Konzepte in der Natur zu finden sind, jetzt allerdings in Form zahlreicher dynamischer und adaptiver Materialien. Auf der Suche nach mechanisch adaptiven Verbundwerkstoffen für biomedizinische Anwendungen ließen Capadona et al.^[1] sich von einem exotischen biologischen Material inspirieren: der Dermis der Seegurke *Cucumaria frondosa*.

C. frondosa ist eine von vielen Stachelhäutern, die in der Lage sind, die passiven mechanischen Eigenschaften (z. B. Zugfestigkeit und Steifigkeit) ihres veränderbaren Kollagengewebes (MCT) als Antwort auf einen Nervreiz schnell zu ändern. Zehnfache Änderungen des Moduls werden wiederholt und reversibel innerhalb nur weniger Sekunden erreicht.^[2,3]

Die umschaltbaren mechanischen Eigenschaften beruhen auf einem effizienten Mechanismus.^[3] Die MCT von Stachelhäutern besteht aus unterbrochenen Kollagenfibrillen, die durch ein Netzwerk von Mikrofibrillen in Form gebündelter Fasern organisiert sind. Verbindungen zwischen den Fasern durch eine viskoelastische Matrix sind für die Übertragung der Spannung von Faser zu Faser verantwortlich. Obwohl Organismen verschieden sind und einige Gesichtspunkte des Mechanismus noch immer untersucht werden, ist man sich darüber einig, dass die Veränderbarkeit der MCT durch Wechselwirkungen zwischen den Kollagenfibrillen und

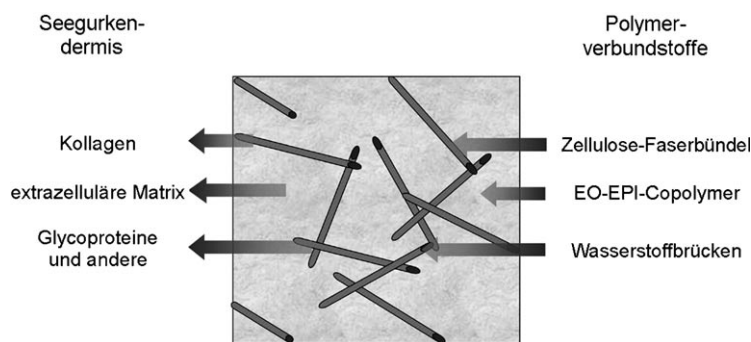


Abbildung 1. Charakterisierung der mechanisch adaptiven Seegurkendermis („reverse engineering“, links) und Entwurf eines synthetischen Polymernanoverbundmaterials mit ähnlicher Reizempfindlichkeit („forward engineering“, rechts).

nicht durch Veränderungen innerhalb der Fibrillen bestimmt wird.^[2,3]

Capadona et al. übertrugen dieses biologische Design nun auf synthetische Systeme. Zunächst führten sie die MCT auf die Minimalarchitektur eines Nanoverbundmaterials zurück („reverse engineering“, Abbildung 1): Ein Großteil einer viskoelastischen Matrix wird durch fein verteilte, steife Fibrillen mit hohem Seitenverhältnis verstärkt (hier Kollagen). Dann entwarfen sie ein Material, das die wesentlichen Elemente der Dermis der Seegurke nachahmt („forward engineering“). Die viskoelastische Matrix der Dermis wird durch ein gummiähnliches Copolymer aus Ethylenoxid (EO) und Epichlorhydrin (EPI) im Verhältnis 1:1 ersetzt. An die Stelle der verstärkenden Kollagenfibrillen treten „schnurhaarähnliche“ Nanofaserbündel aus Zellulose, deren Steifigkeit und Abmessungen ($26 \text{ nm} \times 2.2 \text{ }\mu\text{m}$) ihnen hervorragende Eigenschaften als Füllstoffe für Verbundstoffe verleihen. Ein weiterer Vorteil dieser Faserbündel besteht darin, dass sie aus erneuerbaren Rohstoffen gewonnen werden können, einschließlich einer Gruppe von unbeweglichen Meeresinvertebraten, sogenannter Manteltiere.

Die wohl wichtigste Rolle in der Dermis der Seegurke spielen aber Verbindungen wie Stiparin, ein lösliches Glycoprotein, das Wechselwirkungen zwischen den Kollagenfibrillen aktiviert und dadurch die Dermis versteift.^[4] Capadona et al. griffen in ihrer Synthesestrategie zur Vermittlung der reversiblen Druckübertragung zwischen den Faserbündeln auf ein bewährtes Prinzip zurück: Wasserstoffbrücken, hier

[*] Prof. S. L. Craig
Department of Chemistry
Center for Biologically Inspired Materials and Material Systems
French Family Science Center, Duke University
124 Science Drive, Durham, NC 27708-0346 (USA)
Fax: (+1) 919-660-1605
E-Mail: stephen.craig@duke.edu

[**] Der Autor dankt dem NSF (Forschungsstipendium-Nr. CHE-0646670) für die Unterstützung und D. Needham für aufschlussreiche Gespräche über das Design von bioinspirierten Materialien sowie S. Rowan und C. Weder für die Bilder im Inhaltsverzeichnis.

zwischen Hydroxygruppen auf der Oberfläche der Zellulose-Faserbündel.

Die Nanoverbundmaterialien werden durch Gießen und Druckspritzen hergestellt. AFM- und SEM-Bilder zeigen deutlich, wie die steifen, stabilen Faserbündel ein homogenes und durchdringendes Netzwerk innerhalb der gummiartigen EO-EPI-Matrix bilden. Die Beladung mit Faserbündeln innerhalb der Matrix kann erheblich variiert werden; so sind Verbundmaterialien mit Faserbündelgehalten zwischen 0 und 19 Vol.-% bekannt. Die verteilten Faserbündel haben drastische Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.

Das Zugmodul steigt mit dem Gehalt an Faserbündeln von ca. 3.7 MPa für das reine Polymer (vergleichbar mit normalem Gummi) auf ca. 800 MPa für einen Verbundwerkstoff mit 19 Vol.-% Faserbündelgehalt (vergleichbar mit Polyethylen hoher Dichte, z. B. Trinkflaschen aus Plastik). Die Abhängigkeit des Moduls vom Fasergehalt lässt sich hervorragend mit einem Modell beschreiben, bei dem Druck direkt von einem der verteilten Faserbündel auf das nächste übertragen wird, wobei die Faserbündel auf molekularer Ebene vor allem über Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken. Capadona et al. überlegten sich, dass eine Spaltung der Wasserstoffbrücken, ähnlich einer Störung der Stiparin-induzierten Aggregation in der MCT, die Festigkeit des Verbundstoffs wesentlich verringern sollte. Wasser kann Wasserstoffbrücken zwischen den Faserbündeln aufbrechen, so dass diese in der wässrigen Phase dispergiert vorliegen. Daher wurde Wasser in das Nanoverbundmaterial eingeführt, um die mechanische Kommunikation zwischen den Faserbündeln des Verbundstoffs zu unterbrechen.

Dies gelang in eindrucksvoller Weise: Über einen Zeitraum von zwei Tagen nimmt eingetauchtes Verbundmaterial ca. 30 % des ursprünglichen Volumens an Wasser auf (der größte Teil davon dient offenbar der Quellung der EO/EPI-Matrix). Die Wasseraufnahme senkt erwartungsgemäß den Zugmodul (z. B. von 800 MPa auf 20 MPa für das Verbundmaterial mit 19 Vol.-% Fasergehalt), und die ursprüngliche Steifigkeit wird zurückerhalten, wenn das Verbundmaterial getrocknet wird. Eine Reihe von Kontrollexperimenten und Analysen stützt die Schlussfolgerung, dass die verringerte Steifigkeit in der Tat auf reduzierte Wechselwirkungen zwischen den Faserbündeln zurückzuführen ist und nicht auf eine Reduzierung der Steifigkeit der EO/EPI-Matrix.

Vielleicht der stärkste Beweis ist die Tatsache, dass die Abhängigkeit des Moduls vom Füllstoffgehalt nicht mehr durch ein Modell, bei dem Druck von Faserbündel zu Faserbündel übertragen wird, beschrieben wird, sondern eher durch ein Modell bei dem die mechanischen Eigenschaften auf minimalen Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffteilchen (den Faserbündeln) beruhen.

Die Entwicklung dieser reizempfindlichen Nanoverbundmaterialien beruht in erster Linie auf gutem Design. Doch gutes Design ist wertlos, wenn es nicht von der Theorie in die Praxis umgesetzt werden kann, und es ist wichtig zu beachten, dass homogene Polymernanoverbundstoffe aufgrund der Schwierigkeiten bei der Verteilung der Nanoteilchen üblicherweise schwer herzustellen sind. Capadona et al. haben auch in dieser Hinsicht große Fortschritte erzielt. Sie haben gezeigt, dass homogene Nanoverbundmaterialien zu-

nächst durch Herstellung eines dreidimensionalen Gerüsts der Nanofasern mithilfe eines Sol-Gel-Prozesses und nachfolgendes Auffüllens dieses Gerüsts mit einem Polymer erhalten werden können.^[5]

Wie der Umschaltmechanismus selbst ist auch die einfache Sol-Gel-Strategie äußerst vielseitig und leistungsfähig und für zahlreiche Kombinationen von Matrix und Füllstoff geeignet, einschließlich solcher, die für biomedizinische Anwendungen infrage kommen. Beispielsweise zeigen Capadona et al., dass Faserbündel aus Zellulose in Polyvinylacetat (PVAc), dessen mechanische Eigenschaften zwischen 23 °C (Raumtemperatur) und 37 °C (Körpertemperatur) temperaturabhängig sind, eingebettet werden können.^[1] Diese Temperatureffekte innerhalb der Matrix ergänzen den Verlust der Druckübertragung, wenn das eingebettete Zellulosenetzwerk sich in wässriger Umgebung befindet, und Nanoverbundmaterialien aus PVAc und Faserbündeln (mit 12.2 Vol.-% Fasergehalt) bei Raumtemperatur erweichen mehr als tausendfach (von 4.2 GPa auf 1.6 MPa), wenn sie bei 37 °C in künstliche Rückenmarksflüssigkeit eingelegt werden.^[1]

Dieser Wechsel von mechanischen Eigenschaften könnte sich bei Gehirnimplantaten wie intrakortikalen Mikroelektroden als nützlich erweisen, die zur reibungslosen Einführung in die Rinde zunächst ein Modul über 4 GPa benötigen. Ein niedriger Endmodul des eingeführten Verbundmaterials würde dann die Scherspannung wesentlich reduzieren, die durch Mikrobewegungen eines starren Implantats entsteht. Solche Mikrobewegungen werden für Gewebeschäden und Elektrodenausfälle verantwortlich gemacht.

Der erfolgreiche und allgemeine Ansatz von Capadona et al. bildet eine hervorragende Grundlage für weitere Entwicklungen. Bei den hier beschriebenen Nanoverbundstoffen richtet sich das Hauptaugenmerk auf robuste Oberflächen, um die Druckübertragung zu optimieren. In dem Maße, wie die chemischen Eigenschaften von Nanofaseroberflächen eingestellt werden können, kann eine Reihe von Reizen (elektrische, optische oder Rezeptor-Ligand) zur Erzeugung einer gewünschten Antwort programmiert werden. Dabei stellt die Perkolationsschwelle im eigentlichen Sinne einen Phasenübergang dar, wobei die Veränderung makroskopischer Eigenschaften auf eine relativ kleine Zahl von Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Ein sehr empfindliches Umschalten, jenseits dessen, was beispielsweise mit Polymeradditiven erreicht wird, ist daher möglich.

Die größere Herausforderung liegt jedoch in der Zuleitung und/oder Entfernung des Reizes. Kann die Reaktionszeit, die in den hier beschriebenen Arbeiten zwischen zwei Tagen und 15 Minuten liegt, auf wenige Sekunden, wie im Fall von *C. Frondosa*, reduziert werden? Die Übertragung von chemischen Signalen ist eine grundsätzliche Herausforderung bei der Entwicklung reagierender Materialien, sodass allgemeine Lösungen gefunden werden müssen. Immersion ist sehr wirksam, allerdings ist der diffusionskontrollierte Prozess meist langsam, benötigt einen Überschuss an Reagentien und könnte insbesondere bei In-vivo-Anwendungen schwierig reversibel zu gestalten sein. Eine mögliche Alternative ist die Verwendung von vaskularisierten Materialien nach biologischem Vorbild.^[6,7] Obwohl die derzeitigen Ausführungen

bereits elegant und erfolgreich sind, gibt es vermutlich noch sehr viel von der bescheiden wirkenden Seegurke zu lernen.

Online veröffentlicht am 29. September 2008

[1] J. R. Capadona, K. Shanmuganathan, D. J. Tyler, S. J. Rowan, C. Weder, *Science* **2008**, 319, 1370.

[2] G. K. Szulgit, R. E. Shadwick, *J. Exp. Biol.* **2000**, 203, 1539.

[3] I. C. Wilkie, *J. Exp. Biol.* **2002**, 205, 159.

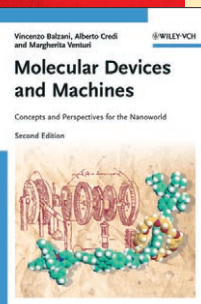
[4] J. A. Trotter, G. Lyons-Levy, K. Chino, T. J. Koob, D. R. Keene, M. A. L. Atkinson, *Matrix Biol.* **1999**, 18, 569.

[5] J. R. Capadona, O. Van Den Berg, L. A. Capadona, M. Schroeter, S. J. Rowan, D. J. Tyler, C. Weder, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 765.

[6] A. Bejan, S. Lorente, *Appl. Therm. Eng.* **2007**, 27, 755.

[7] R. S. Trask, I. P. Bond, *Smart Mater. Struct.* **2006**, 15, 704.

Wiley-VCH BOOK SHOP



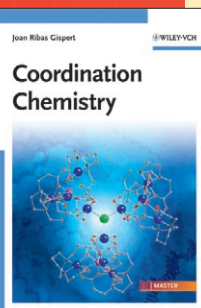
V. Balzani / A. Credi / M. Venturi

Molecular Devices and Machines

Concepts and Perspectives for the Nanoworld

Targeted at a broad audience, this book covers advanced research while being written in an easily understandable language accessible to any interested researcher or graduate student.

588 pp, cl, € 119.00, ISBN: 978-3-527-31800-1



J. Gispert Ribas

Coordination Chemistry

Thoroughly reviewed by leading authors, this is the first textbook to discuss the whole range of contemporary coordination chemistry. In a clearly ordered manner, it covers structure and bonding, supramolecular coordination chemistry, electronic properties and electron transfer.

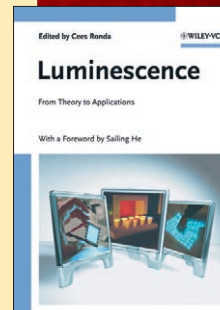
640 pp, pr, € 59.00, ISBN: 978-3-527-31802-5

C. Ronda (ed.)

Luminescence From Theory to Applications

This only up-to-date book on the topic perfectly blends academic knowledge and industrial applications. Adopting a didactical approach, the author discusses all the underlying principles, such that both researchers as well as beginners in the field will profit from the contents. Applications illustrated include displays, LEDs, lamps, and medical applications.

276 pp, cl, € 129.00, ISBN: 978-3-527-31402-7

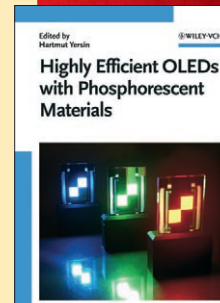


H. Yersin (ed.)

Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials

Edited by a pioneer and written by front-line researchers from academia and industry, this monograph provides access to the latest findings in this rapidly growing field. More than ten contributions cover all areas of OLEDs.

458 pp, cl, € 129.00, ISBN: 978-3-527-40594-7



You can order online via <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany

Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de



BS_o8o4_CAc1_4c_1-2h_gu