

Biomimetische Selbstheilung

*Charles E. Diesendruck, Nancy R. Sottos, Jeffrey S. Moore und Scott R. White**

Stichwörter:

Mechanochemie · Mikrokapseln ·
Mikrovaskuläre Regeneration ·
Selbstheilung



Selbstheilung ist ein natürlicher Vorgang, der allen lebenden Organismen zu eigen ist und eine höhere Lebensspanne sowie die Fähigkeit zur Anpassung an Umgebungsveränderungen mit sich bringt. Inspiriert von dieser evolutionär entwickelten Funktionalität haben Wissenschaftler und Ingenieure synthetische Materialien mit Selbstheilungsvermögen erschaffen. In Anlehnung an mechanisch ausgelöste chemische Vorgänge und die Speicherung und Abgabe flüssiger Reagentien in der Natur wurden neue Materialien mit höherer Lebensspanne entwickelt, die nach Beschädigung ihre mechanische Integrität sowie zusätzliche Funktionen regenerieren können. Dieser Aufsatz beschreibt die Grundlagen dieses aktuellen Gebiets an der Schnittstelle zwischen Chemie, Physik, Material- und Ingenieurwissenschaften.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	10573
2. Konzepte, Herausforderungen und Paradoxa der Selbstheilung	10573
3. Intrinsische Selbstheilung	10575
4. Extrinsische Selbstheilung	10578
5. Regeneration	10588
6. Zusammenfassung und Ausblick	10590

1. Einführung

Heilung bedeutet „die Herstellung oder Wiederherstellung der körperlichen und seelischen Integrität aus einem Leiden oder einer Krankheit, oder die Überwindung einer Versehrtheit oder Verletzung durch Genesung“.^[1] Die Fähigkeit zur Selbstheilung stellt einen wichtigen evolutionären Vorteil dar,^[2] da lebende Organismen sowohl intrinsischen Komplikationen ausgesetzt sind, wie z. B. Nebenreaktionen und der Bildung aggressiver reaktionsfähiger Zwischenprodukte,^[3] als auch Angriffen von außen, hauptsächlich durch unerwünschten Energieeintrag. Alle Organismen, vom kleinsten Bakterium bis zu den größten Tieren und Bäumen, verfügen über verschiedene Heilungsmechanismen – angefangen von Proteinen, die DNA auf der molekularen Ebene reparieren,^[4] bis hin zur Regeneration von Zellen zum Verschließen einer Wunde und der Wiederherstellung der Funktion des beschädigten Gewebes.^[2]

Selbstheilung ist ein thermodynamisch aufwändiger Vorgang, der in einem höheren Ordnungsgrad resultiert („negative Entropie“).^[5] Lebende Organismen verbrauchen Energie, um Teile ihres Systems anzupassen, zu erhalten oder wiederherzustellen.^[6] Synthetische Materialien dagegen sind nicht fähig, Energie zu sammeln und in eine Selbstreproduktion oder Heilung zu lenken. Die Fähigkeit zur Adaption und die Erhöhung der funktionellen Lebensspanne von synthetischen Materialien durch Heilung wäre aber, wie bei den Biomaterialien, höchst vorteilhaft.^[7] Daher arbeiten Wissenschaftler intensiv daran, biologische Heilungssysteme mit synthetischen Materialien nachzuahmen. Inspiriert durch die Biologie wurde die benötigte Chemie der Heilungsprozesse entwickelt und realisiert, um auch nichtlebende synthetische Materialien mit Selbstheilungseigenschaften auszustatten.

In diesem Aufsatz beschreiben wir die Konzepte, Herausforderungen und Paradoxa im Bereich der synthetischen Selbstheilung. Wir stellen zunächst Beispiele von biologischen Modellsystemen vor und übertragen dann die Konzepte auf synthetische Materialien. Unser erster Punkt ist die intrinsische Selbstheilung, bei der mechanische Energie von der Beschädigung zu latenten Funktionalitäten geleitet wird, die ohne externe Materialien eine Heilung bewirken. Anschließend behandeln wir die extrinsische Selbstheilung, bei der die

zur Heilung benötigten Chemikalien von außerhalb zur Beschädigung transportiert werden. Schließlich untersuchen wir die biologische Regeneration und Remodellierung, die bestimmten Organismen die Fähigkeit verleiht, beschädigte Organe vollständig wiederherzustellen.^[8] Die biologische Regeneration konnte bislang noch nicht synthetisch nachgeahmt werden, wir beschreiben aber aktuelle Fortschritte bei der Entwicklung der nötigen physikalischen, technologischen und chemischen Werkzeuge für eine künstliche Regeneration. Wir schließen die Übersicht mit einem Ausblick auf die kommenden Herausforderungen auf dem Gebiet der Selbstheilung.

2. Konzepte, Herausforderungen und Paradoxa der Selbstheilung

Bevor wir biologische und synthetische Heilungsprozesse genauer betrachten wollen, ist es wichtig, einige grundlegende Konzepte, Herausforderungen und Paradoxa der Selbstheilung zu verstehen.

[*] Dr. C. E. Diesendruck
Schulich Faculty of Chemistry
Technion – Israel Institute of Technology
Technion City, Haifa 32000 (Israel)
Prof. Dr. N. R. Sottos
Department of Materials Science and Engineering and Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana-Champaign
405 N. Matthews Ave. Urbana, IL 61801 (USA)
Prof. Dr. J. S. Moore
Department of Chemistry and Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana-Champaign
405 N. Matthews Ave. Urbana, IL 61801 (USA)
Prof. Dr. S. R. White
Department of Aerospace Engineering and Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana-Champaign
405 N. Matthews Ave. Urbana, IL 61801 (USA)
E-Mail: swhite@illinois.edu

Die Wörterbuchdefinition von „Heilung“ liefert nur eine beschränkte Sichtweise des Konzepts – es funktioniert, oder es funktioniert nicht. Für die Entwicklung einer Wissenschaft und Technologie, die messbar und vergleichbar ist und auf deren Basis weitere Forschung aufgebaut werden kann, definieren wir den Heilungsgrad (η) als prozentuale Wiederherstellung einer bestimmten Eigenschaft oder Funktion [f in Gleichung (1)], ermittelt durch den Vergleich zwischen unbeschädigtem und geheiltem Zustand (Abbildung 1).

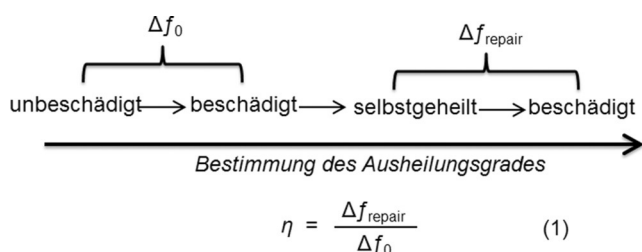


Abbildung 1. Bestimmung des Heilungsgrades durch Vergleich einer Funktionalität im ursprünglichen und ausgeheilten Material.

Es ist klarzustellen, dass „Heilung“ einer bestimmten Eigenschaft von Interesse nicht bedeutet, dass alle Eigenschaften des Materials wiederhergestellt werden müssen. Das Heilen einer physischen Schädigung des Rückenmarks beendet die innere Blutung und stellt die meisten Gewebe und das Kreislaufsystem wieder her, jedoch wird das Nervensystem gewöhnlich nicht vollständig wiederhergestellt.^[9] Die Schädigung wird physisch behoben, ohne dass die gesamte Funktionalität wiederhergestellt wird. Entsprechend kann bei

synthetischen Materialien ein Riss vollständig mit Material aufgefüllt werden, ohne dass die Gesamtfestigkeit oder die Risszähigkeit den Ursprungszustand erreichen. Alternativ dazu könnte die Risszähigkeit vollständig wiederhergestellt werden, die Gesamtfestigkeit aber vermindert bleiben. Auch bei synthetischen Materialien kann die teilweise Wiederherstellung einer Funktion sehr wichtig sein, insbesondere bei Materialien mit spezifischen Verwendungen oder Funktionen.

Autonome Selbstheilung ist ein viel diskutiertes Konzept. Biologische Selbstheilungsvorgänge sind meistens autonom; der lebende Organismus repariert sich selbst und verwendet dabei im System gespeicherte Energie und Material, während er auch weiterhin Energie und Material von außen aufnimmt. Autonom bedeutet selbstgesteuert, automatisch und ohne Eingriff von außen – was aber zählt als Eingriff von außen? Manche stellen Autonomie mit der Energiequelle in Beziehung; muss das geschädigte Material erhitzt oder bestrahlt werden, ist die Selbstheilung nicht autonom, weil eine äußere Energiequelle benötigt wird. Was aber, wenn ein sensorisches System eine Schädigung entdeckt und einen Regelkreis aktiviert, um den geschädigten Bereich zu erwärmen? Wie verhält es sich mit Pumpen, die Heilsbstanz in einem Gefäßsystem umlaufen lassen?^[10]

Selbstheilung benötigt Energie. Lebende Systeme nehmen ständig Energie aus ihrer Umgebung auf, um Heilungsvorgänge aufrechtzuerhalten (und natürlich um zu leben), werden aber dennoch als autonom definiert. Ein synthetisches System kann Elektrizität aus einer externen (Stromnetz) oder einer internen Quelle (Batterie) verwenden – ist das nun der Unterschied zwischen autonom und nicht autonom? Ein anderer Ansatz ist, Autonomie mit dem



Charles E. Diesendruck studierte Chemie an der Ben-Gurion University of the Negev (B.S. 2003, M.S. 2007) und promovierte dort 2011. Nach einem Postdoktorat an der University of Illinois (2014) begann er seine unabhängige Forschung an der Schulich Faculty of Chemistry des Technion. Seine Arbeitsgruppe untersucht die Kraftübertragung in Polymermaterialien, mit Schwerpunkt auf mechanochemischen Reaktionen.



Jeffrey S. Moore studierte Chemie an der University of Illinois in Urbana-Champaign (Abschluss 1984) und promovierte dort 1989 in Materialwissenschaften. Nach einem Postdoktorat am Cal Tech begann er seine unabhängige Forschung an der University of Michigan. 1993 kehrte er an die University of Illinois zurück, wo er derzeit den Murchison-Mallory Chair in Chemistry innehat. Seine Forschungen gelten der molekularen Selbstorganisation, makromolekularen Architekturen und selbstheilenden Polymeren.



Nancy R. Sottos studierte Mechanical Engineering an der University of Delaware (B.S. 1986) und promovierte dort 1991. Derzeit ist sie Willett Professor of Engineering am Department of Materials Science and Engineering der University of Illinois in Urbana-Champaign. Ihre Arbeitsgruppe untersucht die Mechanik von komplexen heterogenen Materialien, z. B. selbstheilenden Polymeren, Verbundmaterialien, Dünnschichtstrukturen und Mikroelektronikverkapselungen.



Scott R. White studierte Mechanical Engineering an der University of Missouri-Rolla (B.S. 1985) und an der Washington University in St. Louis (M.S. 1987) und promovierte 1990 in Engineering Science and Mechanics an der Pennsylvania State University. Derzeit ist er Willett Professor of Engineering am Department of Aerospace Engineering an der University of Illinois in Urbana-Champaign und Leiter der Autonomous Materials Systems Group am Beckman Institute for Advanced Science and Technology. Seine Forschungen gelten selbstheilenden Materialien und mikrovaskulären Materialsystemen.

Eingriff durch den Menschen in Beziehung zu setzen. In diesem Fall wäre ein vollautomatisiertes System mit Computern, Pumpen und sensorischen Systemen, das von einer Batterie oder dem Stromnetz gespeist wird und fähig ist, bestimmte Teile des Materials zu erwärmen und Heilschubstanzen daran abzugeben, als autonom zu definieren, solange alle diese Vorgänge im System programmiert sind. Zu bedenken ist, dass biologische Selbstheilung für spezifische Materialien und Bedingungen „maßgeschneidert“ ist, während synthetische Systeme einfacher und allgemeiner sein sollten. So wird bei den meisten Studien die für Pumpen benötigte Energie nicht als menschlicher Eingriff angesehen, aber es wird gefordert, dass die Chemie bei Raumtemperatur abläuft.

Ein verwandtes Thema ist die externe Intervention zum Schließen von Rissen. Für die Beurteilung des Heilungsgrades wird oft so vorgegangen, dass man dem Prüfmaterial große Risse durch mechanische Schädigung zufügt. Die Rissoberflächen werden dann aber meist zusammengepresst, um ein Fortschreiten der Rissheilung zu ermöglichen. Obwohl „menschlicher Einfluss“ erforderlich ist, um die beiden Rissflächen zusammenzubringen, schließt dieser Vorgang die Einstufung als „Selbstheilung“ oder „autonome Heilung“ nicht grundsätzlich aus. Um den Heilungsgrad beurteilen zu können, ist es aus experimentellen Gründen erforderlich, die Rissoberflächen nahe beieinander zu halten. Mit Ausnahme eines einzigen Beispiels für die Heilung großer Volumina, das wir am Ende des Aufsatzes vorstellen, betrachten wir ausschließlich Mikro- oder Nanorisse, bei denen die Rissoberflächen einander eng zusammen bleiben, ohne dass ein Eingreifen von außen erforderlich wäre.

In der Biologie ist die Heilung weicher Gewebe (z.B. Haut)^[11] und harter Gewebe (z.B. Knochen)^[12] fundamental verschieden. In weichen Materialien sind die Bestandteile (Polymerketten, Proteine, Zellen) zu einem gewissen Maß beweglich, was ein Eindringen der Heilschubstanzen in das Gewebe und deren Reaktion mit unbeschädigtem Material zulässt, sodass eine ununterscheidbare Grenzfläche entstehen kann.

In harten Materialien sind die Matrixmoleküle unbeweglich. Die Rissoberflächen können nicht in vollständigen Kontakt miteinander kommen, was eine erhebliche Herausforderung für eine intrinsische Selbstheilung darstellt. Bei einer extrinsischen Selbstheilung wird selbst ein sehr reaktionsfähiges Reagens nur mit der Oberfläche des Materials reagieren, sodass eine schwache Grenzfläche entstehen wird. Eine Lösung könnten chemische Heilungsprozesse sein, die mit einer größeren Adhäsionskraft als die inhärente Materialstärke einhergehen; mit sehr harten Materialien wie Metallen,^[13] Keramik^[14] und Verbundstoffen^[15] ist dies aber nur schwer zu erzielen, weshalb typischerweise Werte $\eta < 100\%$ erhalten werden. Eine biomimetische Lösung bestünde in der vorübergehenden Erweichung der Rissoberfläche.^[16]

Ein wichtiges Paradoxon ergibt sich aus der Selbstheilungskinetik. Die meisten Heilungsprozesse in der Natur beginnen mit einer schnellen Reaktion (Blutstillung, Infektionsabwehr usw.),^[17] an die sich ein langsamer Vorgang der Wiederherstellung von Homogenität und Funktion anschließt. In weichen Materialien, wie z.B. der Haut, kann ein Schnitt binnen eines Tages vollständig heilen, während bei

harten Materialien, z.B. Knochen, Wochen benötigt werden. Für synthetische Materialien ist gewünscht, dass ein einziger und schneller Schritt den Schaden abdichtet und die Materialeigenschaften wiederherstellt. Bei vielen Anwendungen müssen Selbstheilungsvorgänge schnell sein, weil sonst das Flugzeug an Luftdruck verlieren, die Brücke einstürzen oder die Weltraumrakete explodieren könnte. Dies ist ein fundamentaler Aspekt, in dem sich synthetische von biologischen Heilungsvorgängen unterscheiden.

Das vielleicht größte Paradoxon der Selbstheilungschemie ist die Latenz/Reaktivität der chemischen Heilungsprozesse. Die Chemie des Heilungsprozesses muss hochreaktiv sein, damit schnelle und effiziente Reaktionen mit festen Oberflächen ablaufen können. Bei der intrinsischen Selbstheilung werden im Material nur dann hochreaktive Spezies produziert, wenn eine Beschädigung erfolgt ist, während bei der extrinsischen Selbstheilung eine Reaktivität möglichst lange im Material aktiv bleiben muss. Die richtige Balance zwischen Reaktivität und Stabilität liefert das ideale chemische System für die Heilung.

3. Intrinsische Selbstheilung

Die intrinsische Selbstheilung ist auf der Chemie der Materialmatrix basiert. In der Natur hat die Evolution Biomaterialien selektiert, die starke kovalente Bindungen und schwächere reversible Bindungen in sich vereinen. Allerdings ist der gezielte Entwurf eines neuen Materials mit dem Vermögen zur intrinsischen Selbstheilung eine Herausforderung und erfordert ein tiefes Verständnis davon, wie mechanische Kräfte auf molekularer Ebene auf das Material wirken – durch plastische und viskoelastische Verformung (die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Anordnung der Ketten) sowie auf die kovalenten Bindungen, die gebrochen werden können.^[18] Während hypothetisch jede reversible Reaktion zum Entwurf eines intrinsisch selbstheilenden Systems verwendet werden kann, ist zu beachten, dass die Einwirkung mechanischer Kräfte auf reversible Bindungen eine Reaktion zu anderen Zwischenprodukten und Produkten als bei der thermischen Reaktion lenken kann.^[19]

3.1. Biologische intrinsische Selbstheilung

Die Beispiele von biologischer intrinsischer Selbstheilung sind zahlreich und reichen von Reparaturprozessen auf molekularer Ebene bis hin zur Heilung polymeren Gewebes (z.B. Knochen).^[20] Titin ist ein Protein, das im Muskel als molekulare Feder wirkt.^[21] Unter mechanischer Spannung (Dehnung) entfalten sich bis zu 244 einzeln gefaltete Domänen (Abbildung 2). Löst sich die Spannung, falten sich die Einzeldomänen zurück.^[22] Auf molekularer Ebene ist das Falten jeder Domäne durch Verbünde supramolekularer Wechselwirkungen definiert, die unter Spannung gespalten werden und sich bei Entspannung zurückbilden.

Viele andere Biomoleküle verwenden reversible supramolekulare Bindungen, um reversibles mechanisches Verhalten auszuführen. Auch Disulfidbindungen werden heran-

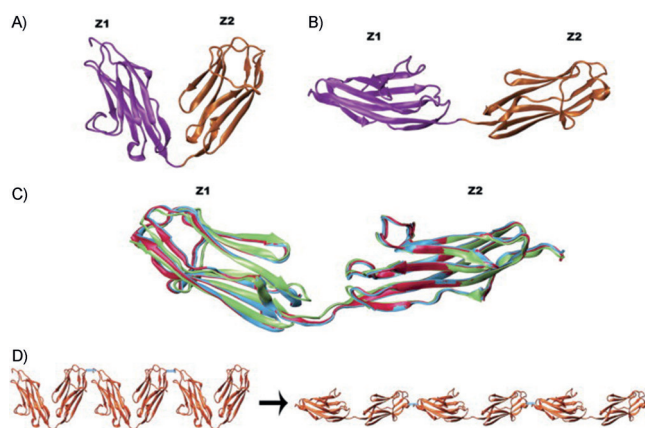


Abbildung 2. A,B) Kristallstruktur des N-terminalen Bereichs von Titin, bestehend aus der Z1- (lila) und Z2-Domäne (orange), in zwei kristallographischen Konformationen. C) NMR-RDC-Modelle von halbgestreckten Domänen. D) Elastizität der Tertiärstruktur von Titin. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [22].

gezogen, obwohl diese eine relativ komplexe Redoxchemie erfordern.^[23] Die Strategie der Natur besteht darin, zusätzlich zu den starken kovalenten Bindungen „opferbare“ schwache Bindungen zu nutzen. Durch die Spaltung schwächerer Bindungen (Wasserstoffbrücken, Disulfidbrücken) wird mechanische Energie abgebaut, und diese Bindungen können später thermisch oder chemisch neu gebildet werden.

3.2. Herausforderungen bei der synthetischen intrinsischen Selbstheilung

Das Design funktioneller Gruppen, die mechanische Energie absorbieren, um chemische Bindungen zu aktivieren (Mechanochemie),^[24] ist anspruchsvoll, da im Vergleich zur thermischen und Photochemie ein zusätzlicher Richtungsparameter existiert (Kraftvektor), der die Reaktionsebene entsprechend der Position jedes Atoms bezogen auf den Kraftvektor verändert. Die Bindungsstärke der kraftsensitiven funktionellen Gruppe (Mechanophor) bestimmt einerseits die Selektivität der mechanochemischen Reaktion und andererseits, wieviel Energie sie abbauen kann. Die dabei entstehende reaktive Spezies muss ausreichend stabil sein, um solange zu überleben, bis sie einen Reaktionspartner zur Bildung einer neuen Bindung findet. Wenn die Kinetik der Bindungsbildung bedingt, dass dem Heilungsprozess zusätzliche Energie zugeführt werden muss, spricht man definitiv von einem nichtautonomen System. Die meisten Beispiele von synthetischen intrinsisch selbstheilenden Materialien benötigen eine zusätzliche Energiezufuhr (Licht oder Wärme), während die meisten biologischen Materialien lediglich die mechanische Energie aus dem Schadenereignis verwenden und damit rein autonom heilende Systeme darstellen.

Da diese Art von Heilung auf der molekularen Ebene erfolgt, befinden sich die bindungsbildenden Reagentien allenfalls in Nanometerabständen zueinander, sodass die Heilung großer Risse schwierig ist. Bei weichen Materialien wird

Heilung erzielt, indem die beiden Grenzflächen manuell zusammengebracht werden; dagegen werden bei harten Materialien die starren Oberflächen gewöhnlich keinen vollständigen Kontakt zulassen, sodass ein Erhitzen erforderlich wird, um die nötige Beweglichkeit zu erreichen.

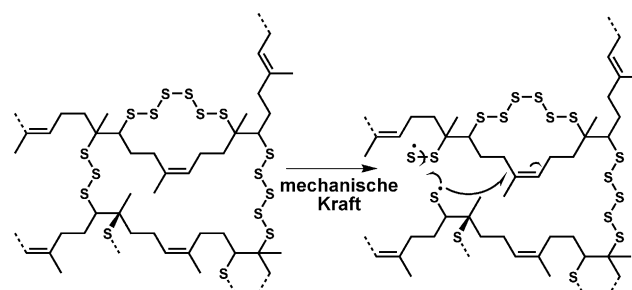
3.3. Synthetische intrinsische Selbstheilung

Die vielen Beispiele von synthetischer intrinsischer Selbstheilung können in drei Hauptstrategien unterteilt werden: Erzeugung reaktiver Spezies, Erzeugung/Aktivierung eines Katalysators und Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts.^[25]

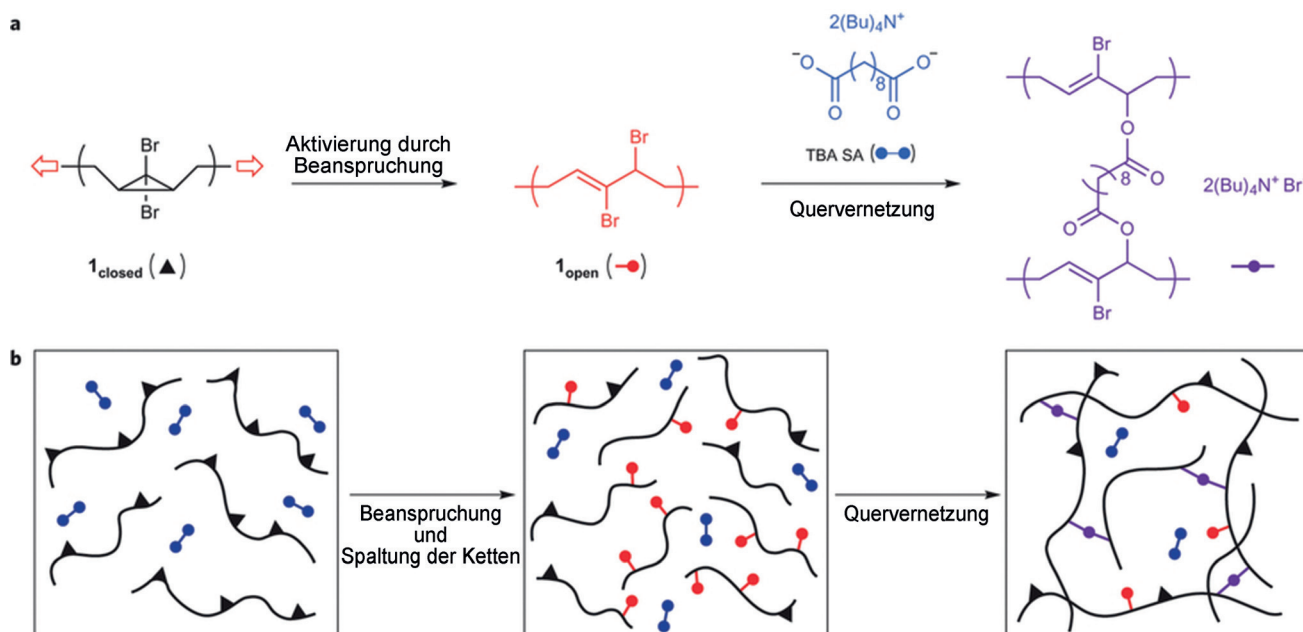
3.3.1. Erzeugung reaktiver Spezies

Beim mechanochemischen Abbau von Materialien entstehen gewöhnlich reaktive Spezies durch Umwandlung von mechanischer Energie in chemische Energie. Wird beispielsweise Polystyrol mechanisch beansprucht, werden C-C-Bindungen homolytisch gespalten, und es entstehen zwei Radikale, die abgefangen und durch ESR-Spektroskopie beobachtet werden können.^[26] Allerdings zersetzen sich diese reaktiven Spezies gewöhnlich schnell und können keine neuen Bindungen bilden. Bereits in den 1930er Jahren wurde gefunden, dass vulkanisierter Gummi in Abwesenheit von Sauerstoff zur Selbstheilung fähig ist.^[27] Einwirkung mechanischer Kraft führt zur Spaltung von S-S-Bindungen unter Bildung langlebiger Schwefelradikale, die in Abwesenheit von Sauerstoff rekombinieren oder mit Doppelbindungen reagieren, um neue S-S- oder C-S-Bindungen zu bilden (Schema 1).^[28]

Auch bei anderen Materialien wurde intrinsische Selbstheilung gefunden, ein Beispiel ist Kalknatronglas.^[29] Si-O-Bindungen werden homolytisch und heterolytisch gebrochen und bilden reaktive Si- und O-Radikale, die bei Erhitzen in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff neue Bindungen bilden können.^[30] Bei vielen Polymeren und Ionomeren wurde intrinsische Selbstheilung beim Erhitzen über die Glasatemperatur (T_g) beobachtet, wodurch sich die Ketten entwirren und neue nichtkovalente Bindungen bilden können.^[31] In einer interessanten Arbeit beschrieben Huang et al. die Verwendung von Hilfsreagentien, z. B. in der Matrix



Schema 1. Mechanochemische Spaltung und Selbstheilung in vulkanisiertem Gummi. Langlebige Schwefelradikale können rekombinieren oder an Doppelbindungen addieren, um neue kovalente Bindungen zu bilden.



Schema 2. a) Mechanochemische elektrocyclische Ringöffnung von Dibromcyclopropan zu 2,3-Dibromalkenen, die mit Sebacinsäure reagieren und neue Quervernetzungen bilden. b) Bildung von Quervernetzungen im Polymer. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [35].

eingebettetes Graphen, um mittels verschiedener Energiequellen wie IR-Licht, Elektrizität oder elektromagnetische Wellen Heilung zu erzielen.^[32]

Ein erster Ansatz zur Erzeugung stabiler reaktiver Radikale führte zur Entwicklung von Azomechanophoren.^[33] Durch Bindungsbruch entstehen „stabile“ tertiäre Kohlenstoffradikale mit einer α -Nitrilgruppe. Die Radikale wurden durch ultraschallinduzierte solvodynamische Scherung in verdünnten Polymerlösungen hergestellt, bildeten aber keine neuen Polymer-Polymer-Bindungen, sondern reagierten mit Sauerstoff. Kryger et al. verwendeten einen Cyclobutan-Mechanophor, um Cyanacrylate herzustellen, die in Gegenwart von Wasser polymerisieren.^[34] Die Entstehung von Cyanoacrylat wurde durch Abfangen mit einem Aminüberschuss nachgewiesen, Selbstheilung konnte aber nicht demonstriert werden. Der Ansatz ist dadurch beschränkt, dass nur eine einzige reaktionsfähige Stelle pro Kette entsteht – sofern nicht ein quervernetztes Polymer verwendet wird – und daher die Chancen auf bindungsbildende Ereignisse gering sind. Black-Ramirez et al. konnten diese Beschränkung überwinden, indem sie eine große Zahl von Dihalogenocyclopropan-Mechanophoren in das Polymer einbauten.^[35] Bei Einwirkung einer extrusionsinduzierten Spannung auf das Polymer unterliegen die Dibromcyclopropane einer elektrocyclischen Ringöffnung zu 2,3-Dibromalkenen, die mit den vorhandenen Sebacinsäure-Anionen reagieren (Schema 2), um neue Quervernetzungen zu bilden. Im Gegensatz zur extrinsischen Selbstheilung, bei der eine Rissbildung zur Auslösung des Heilungsprozesses erforderlich ist, erfolgte die Selbstheilung hier zeitgleich mit der Schädigung selbst, und es wurde sogar eine selbstverstärkende Wirkung beobachtet.

3.3.2. Erzeugung/Aktivierung eines Katalysators

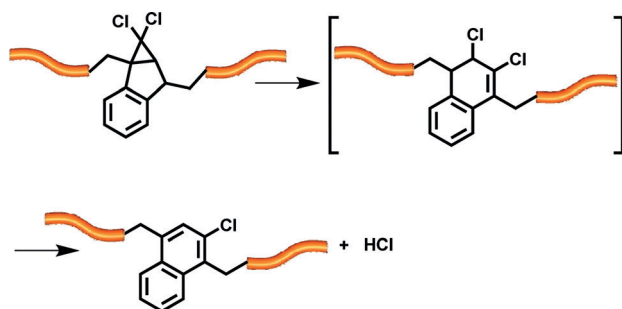
Da in linearen Polymeren nur wenige mechanochemische Ereignisse pro Kette stattfinden, kann die Erzeugung/Aktivierung eines Katalysators – anstatt der Erzeugung reaktiver Spezies – bessere Möglichkeiten der Bindungsbildung bieten, beispielsweise durch Quervernetzung latenter funktioneller Gruppen in Seitenketten.

Zahlreiche mechanochemisch aktivierbare Katalysatoren wurden bereits in anderen Zusammenhängen untersucht, z. B. Ru-Benzylidene für die Olefin-Metathese,^[36] Pd-Katalysatoren für Vernetzungsreaktionen,^[37] Carbokationen^[38] und Ag-Katalysatoren für Umesterungen.^[39] Für einige dieser Katalysatoren wurde gefunden, dass sie Polymerisationen in Lösung induzieren, ihre mögliche Verwendung in Selbstheilungsprozessen wurde allerdings nicht untersucht. Eine Bergman-Cyclisierung zur Polymerbildung wurde durch mechanochemisches Quellen^[40] von vernetzten Partikeln induziert, es wurde aber nicht eindeutig geklärt, ob der Vorgang mechanochemisch oder thermisch ist.^[41]

Eine Beschränkung dieser Strategie ist, dass der Katalysator eine Polymerkette trägt, welche die Festkörperdiffusion behindert. Um diese Beschränkung zu überwinden, beschrieben Diesendruck et al. die mechanochemische Erzeugung von HCl in Poly(methylacrylat).^[42] HCl kann im Festkörper diffundieren und die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Epoxiden katalysieren. Der Mechanophor war aber thermisch instabil und wurde nicht im Zusammenhang der Selbstheilung untersucht (Schema 3).

3.3.3. Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts

Diese Strategie der intrinsischen Selbstheilung ist wohl die erfolgreichste und zugleich diejenige, die den biologischen



Schema 3. Bildung von HCl durch mechanochemische electrocyclische Ringöffnung und anschließende thermische Eliminierung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [42].

Modellen am nächsten kommt. Chen et al. stellten durch Diels-Alder(DA)-Reaktion ein hochgradig vernetztes Material mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften wie Epoxidharz her.^[43] Mechanische Spannung löst eine Retro-DA der bicyclischen Quervernetzungen aus. Durch Erhitzen wird die Kettenbeweglichkeit erhöht, und es werden mehr funktionelle Gruppen an den Rissoberflächen erzeugt, was zu einer Reäquilibration und einer vollständigen Wiederherstellung des Materials führt. Auch für andere Materialien mit einer hohen Konzentration an reversiblen starken chemischen Bindungen wurde intrinsische Selbstheilung demonstriert (sowohl Duroplaste^[44] als auch Thermoplaste^[45]). Ein interessantes Beispiel ist quervernetztes Polydimethylsiloxan (PDMS), das eine intrinsische Selbstheilung durch Reäquilibration von linearen und cyclischen Oligomeren erfahren kann.^[46] Die 1954 vorgeschlagene „katalytische Kettenaustauschreaktion“ wurde 2012 als Selbstheilungsmechanismus beschrieben.^[47] Allerdings erfordern alle diese Materialien aufgrund der hohen Aktivierungsenergien der reversiblen Bindungen die Zufuhr von zusätzlicher Energie.

Bindungen, die bei Raumtemperatur äquilibrieren, ermöglichen Heilungsprozesse bei tieferen Temperaturen. In quervernetztem Polybutadien eingebetteter Grubbs-Katalysator macht die C-C-Doppelbindungen bei Raumtemperatur dynamisch und ermöglicht so die Selbstheilung beim Zusammenpressen der beiden Rissflächen.^[48] Auch Metall-Ligand-Bindungen sind bei Raumtemperatur reversibel und liefern dynamische Quervernetzungen.^[49] Ähnlich wie in der Natur gelingt jedoch die einfachste und effizienteste autonome Selbstheilung weicher synthetischer Materialien mittels Wasserstoffbrücken.

Cordier et al. stellten supramolekularen Gummi mit Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoff-funktionalisierten Polyamidoaminen her.^[50] Die äquilibrierten Wasserstoffbrücken werden beim Zerschneiden des Gummis gespalten, der dann, wenn er sofort wieder zusammengepresst wird, wieder vollständig heilt. Werden die Hälften erst nach längerer Verzögerung zusammengepresst, bleibt der Heilungsgrad aufgrund von Reäquilibration in den Einzelhälften vermindert.^[51] Andere Arten von Wasserstoffbrückenmotiven wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht und führten zu vielfältigen weichen Materialien mit autonomer Selbstheilung (Abbildung 3).^[52]

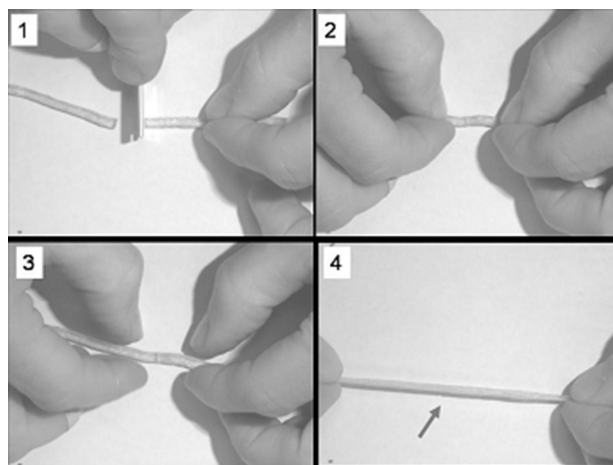


Abbildung 3. Autonome Selbstheilung von Gummi. Abdruck mit Genehmigung aus der CNRS Image Bank (phototheque@cnrs-belle-vue.fr).^[52]

Die größte Herausforderung bei der Selbstheilung mittels Wasserstoffbrücken ist das Auffinden eines Materials, das einen hohen Elastizitätsmodul und hohe Zähigkeit mit dem Vermögen zur autonomen Selbstheilung vereint. Durch Kombinieren von kovalenten und supramolekularen Quervernetzungen konnten die mechanischen Eigenschaften von Materialien signifikant verbessert werden.^[53] Ein anderer Ansatz wurde kürzlich unter Verwendung phasengetrennter Copolymere beschrieben, bei denen das Wasserstoffbrückensystem in der weichen Phase vorliegt, die Selbstheilung und Zähigkeit bereitstellt, während eine harte Phase den Elastizitätsmodul des Materials erhöht.^[54]

4. Extrinsische Selbstheilung

4.1. Verkapselung von Heilsstoffen

4.1.1. Biologische Selbstheilung mittels Kapseln

Von den verschiedenen Ansätzen der Selbstheilung kommt der Einsatz von Kapseln in der Natur am seltensten vor, obwohl die Natur Substanzen aus vielen anderen Gründen als zur Selbstheilung verkapselt. Zellen können als Kapseln mit zahlreichen internalisierten kleineren Kapseln angesehen werden. Verkapselung trennt das Lebende vom Nichtlebenden (Zellmembran), hydrolytische Enzyme von den essentiellen Biomolekülen (Lysosomen), genetische Information vom Rest der Zelle (Zellkern) usw.

Natürlicher Latex, eine Emulsion aus Proteinen, Alkaloiden, Stärken, Ölen, Harzen und Gummis, wird zur Verwendung als Gummimaterial aus Pflanzen extrahiert.^[55] In manchen latexproduzierenden Bäumen, z.B. *Hevea brasiliensis*, besteht die Funktion des Latex in der Heilung physischer Verletzung.^[56] Latex ist unter hohem Druck (bis zu 15 bar) in gestreckten, Laticiferen genannten Zellen verkapselt. Wird der Baum physisch verletzt, dringt die Emulsion aufgrund des Druckunterschiedes aus der Zellmatrix heraus, darin verkapselte Lutoide (Kapseln in Kapseln) bersten, setzen ein Protein namens Hevein frei, das die Koagulation

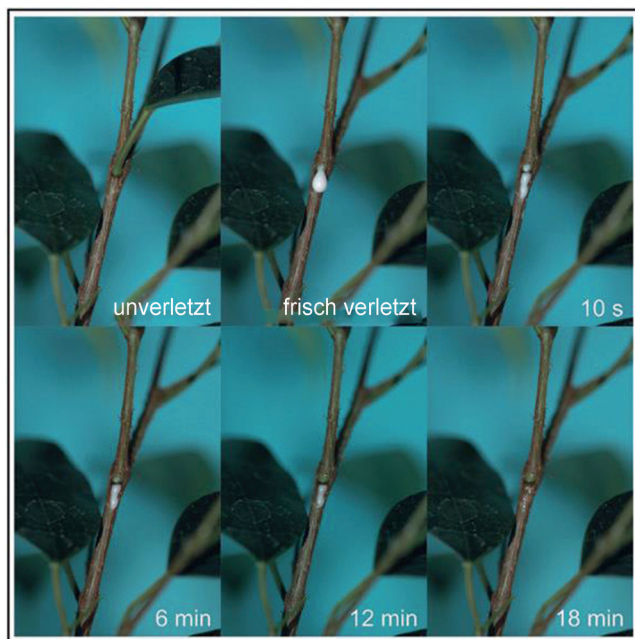


Abbildung 4. Latexkoagulation nach Verletzung der Rinde einer Birkenfeige (*Ficus benjamina*).^[58] Nach einigen Minuten ist der Latex vernetzt und dichtet die Wunde ab. Abdruck mit Genehmigung aus: C. A. Brebbia, A. Carpi: *Design and Nature V*, 2010, S. 454.^[58]

(Vernetzung) des Latex induziert, und schließen so die Wunde.^[57] Ein ähnlicher Mechanismus existiert in *Ficus benjamina* (Birkenfeige) und in Pflanzen der Gattungen *Euphorbia* und *Campanula*; die Vernetzungszeit reicht von wenigen Sekunden bis etwa 20 min (Abbildung 4).

Zusammengefasst wird eine polymerisierbare Lösung unter Druck verkapselt und bei physischer Verletzung freigesetzt. Bei der physischen Verletzung wird außerdem ein aktiver Katalysator zur Quervernetzung des Polymers freigesetzt, der nicht in Kontakt mit dem Monomer war. Beim Beispiel des Latex befindet sich der Katalysator in kleineren Kapseln innerhalb der „Monomer“-Kapsel.

4.1.2. Herausforderungen bei der synthetischen Selbstheilung mittels Kapseln

Wegen der gewöhnlich hohen Reaktionsfähigkeit der Heilungssubstanzen sind nicht alle Verkapselungsmethoden praktikabel, und die meisten Ansätze basieren auf In-situ- oder Grenzflächenpolymerisationen. Bei beiden Verfahren muss eine stabile Emulsion mit einem Lösungsmittel hergestellt werden, das nicht mit den Heilungssubstanzen reagiert. Bei der Verwendung von Wasser (was typischerweise der Fall ist) kommt hinzu, dass die Verkapselung reiner wasserlöslicher Reagentien, wie z.B. Amine, eine erhebliche Herausforderung darstellt.

Ein sehr wichtiger Aspekt ist die Fähigkeit, Kapselgrößen gezielt einstellen zu können. Große Kapseln enthalten ein großes Volumen an Heilungssubstanzen und ermöglichen damit die Ausheilung größerer Risse. Zudem ist bei ihnen das „Totgewicht“ (wie z.B. der Membran) geringer. Allerdings beeinflussen große Kapseln in stärkerem Maße die Eigenschaften des Wirtmaterials, die Ausbreitung von Rissen und

die Rauigkeit der Materialoberfläche. Kleinere Kapseln sind wegen des kleineren Volumens an aufnehmbaren Substanzen in ihrer Heilungskapazität beschränkt, und man benötigt ein numerisch größeres Verhältnis von Kapseln zu Material.^[59] Bei den meisten Beispielen von synthetischer Selbstheilung lieferten mikrometergroße Kapseln die besten Ergebnisse, es wurden aber auch Verfahren zur Herstellung von Nanokapseln für die Selbstheilung entwickelt.^[60]

Durch Vergrößern der Membrandicke erhöht sich die Stabilität der Kapseln, und ihre Durchlässigkeit wird verringert. Die Rissfestigkeit der Kapsel erhöht sich ebenfalls, und das Verhältnis von eingeschlossener Substanz zu Membran nimmt ab. Die Stoffe der Kapselmembran müssen gut an die Matrix binden, damit Risse in der Matrix zu einem Aufreißen der Membran führen. Kapseln und eingeschlossene Reagentien müssen schon während der Herstellung vorhanden sein, die auch unter Hochtemperaturhärtung erfolgen kann. Der Kapselinhalt muss eine lange Lebensdauer aufweisen und dennoch bei Bedarf mit schneller Kinetik reagieren.

Die Zahl an Heilungszyklen ist bei Kapselsystemen auf einen Zyklus pro Ort beschränkt. Sobald die Heilungssubstanzen freigesetzt wurden und reagiert haben, können sie weder regeneriert noch wiederaufgefüllt werden.

Die Chemie des Heilungsprozesses beinhaltet zwei Komponenten, die nur beim Schadenereignis aufeinandertreffen dürfen: Entweder zwei miteinander reagierende Substanzen oder ein Monomer/Initiator-System. Beim Beispiel Latex sind die beiden Komponenten durch Kapseln in Kapseln getrennt. Dieser Aufbau ist schwierig nachzubilden und wurde für synthetische Systeme bisher nicht realisiert. Stattdessen wurden andere Ansätze verwendet: Kombinationen von Kapseln mit unterschiedlichen Füllstoffen, das Dispergieren eines der Reagentien in der Matrix und die Verwendung funktioneller Gruppen der Matrix (z.B. Amingruppen in Epoxidharzen) oder von Gasen aus der Umgebung (Wasser oder Sauerstoff der Luft). Auch die Abgabe und Vermischung der beiden Komponenten, insbesondere bei interner Schädigung, können problematisch sein. Bei unserem Latex-Beispiel ist der Katalysator bereits im Monomer vorhanden, und die unter Druck stehende Kapsel unterstützte das Vermischen. Viele dieser Herausforderungen sind allen extrinsischen vaskulären Selbstheilungen zueigen, da sie alle auf einer ähnlichen Chemie basieren.

4.1.3. Verkapselungstechniken für die Selbstheilung

In einer aktuellen Übersicht werden verschiedene Verkapselungsverfahren beschrieben.^[61] Die gängigsten Verfahren für Selbstheilungsanwendungen sind In-situ- und Grenzflächenpolymerisation. Bei der In-situ-Polymerisation sind die Monomere in einer der Phasen löslich, und nach einem gewissen Maß an Oligomerisierung verändert sich die Polarität und die Oligomere wandern in die zweite Phase. Dort vernetzt das Polymer zu einer Membran, welche die zweite Phase (mit den Heilungssubstanzen) umschließt. Das Verfahren wurde zur Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-(UF)-, Melamin-Formaldehyd-(MF)-, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-(MUF)- und Phenol-Formaldehyd-(PF)-Mikrokapseln verwendet (Abbildung 5).

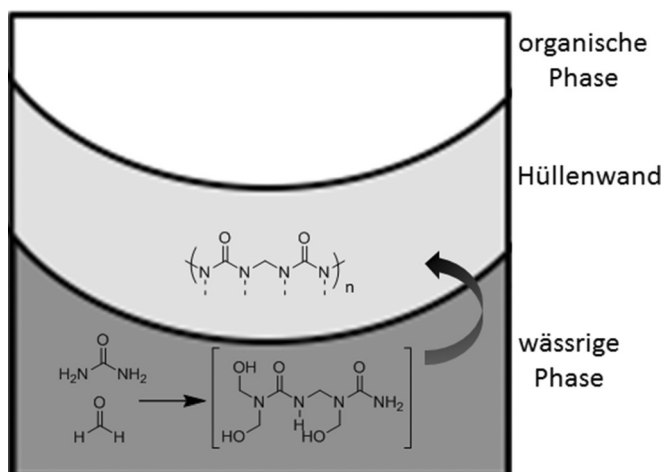


Abbildung 5. Beispiel einer In-situ-Polymerisation für die Synthese von UF-Kapseln. In der wässrigen Phase wird ein Präpolymer hergestellt, das an die Grenzfläche wandert. Bei Erhitzen wird die Reaktion beschleunigt (Wasser wird entfernt), und es kommt zur Vernetzung zu einem UF-Polymer. Heilungschemikalien, Lösungsmittel, grenzflächenaktive Substanzen und Emulgatoren sind nicht gezeigt.

Bei der Grenzflächenpolymerisation reagieren zwei Komponenten, die aus jeweils einer Phase kommen, an der Grenzfläche und bilden eine Polymermembran um die kleinere Phase herum (Abbildung 6). Das Verfahren wurde zur Herstellung von Polyurethan (PU)- und Polyacrylat (PA)-Mikrokapseln verwendet.

Vor kurzem wurde ein neues Verfahren zur Herstellung doppelwandiger Mikrokapseln entwickelt, das In-situ- und Grenzflächenpolymerisation verbindet.^[62] Die robusten Mikrokapseln, die auf diese Weise erhalten wurden, bestehen aus einer inneren PU-Wand und einer äußeren UF-Wand (Abbildung 7). Die Chemie der inneren PU-Wand ist noch nicht aufgeklärt, da nicht bekannt ist, welche Komponenten aus der wässrigen Phase des Isocyanat-reichen PU-Präpolymers miteinander reagieren.

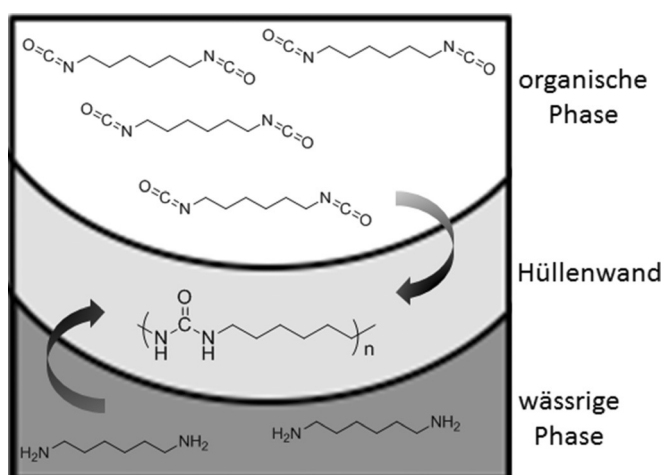


Abbildung 6. Synthese von PU-Kapseln in einem Beispiel mit HDI und Hexamethyldiamin. Heilungschemikalien, Lösungsmittel, grenzflächenaktive Substanzen und Emulgatoren sind nicht gezeigt.

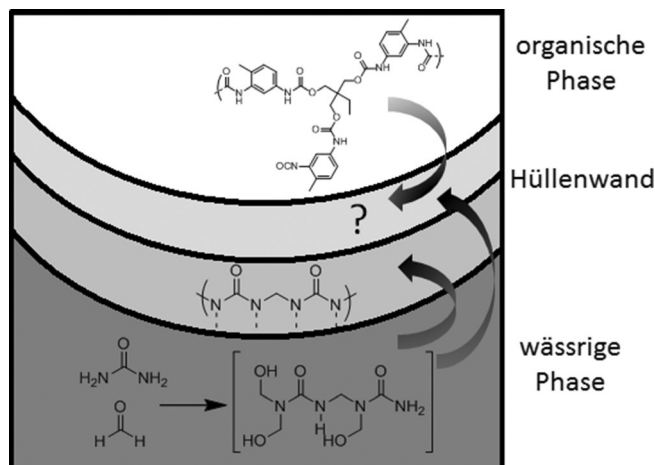


Abbildung 7. Synthese von doppelwandigen PU/UF-Mikrokapseln. Bei der In-situ-Polymerisation wandert UF an die Oberfläche, an der Isocyanat-reiches PU-Präpolymer vernetzt wird. Heilungschemikalien, Lösungsmittel, grenzflächenaktive Substanzen und Emulgatoren sind nicht gezeigt.

4.1.4. Synthetische Selbstheilung mittels Kapseln

Eine autonome synthetische Selbstheilung wurde erstmals durch die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) von Dicyclopentadien (DCPD) realisiert (Schema 4). DCPD-



Schema 4. ROMP von DCPD zur Bildung von hochgradig vernetztem pDCPD.

gefüllte UF-Mikrokapseln^[63] wurden in einer mit Diethylentriamin (DETA) gehärteten Epoxidharzmatrix (EPON 828; Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA)) mit eingebettetem Grubbs-Katalysator der 1. Generation dispergiert.^[64] Bei Rissbildung wurde die flüssige Heilungssubstanz freigesetzt, die beim Kontakt mit dem exponierten Katalysator polymerisierte und die Rissoberflächen durch die Bildung von vernetztem Polydicyclopentadien (pDCPD) verband. Eine beeindruckende Wiederherstellung der Bruchfestigkeit von 75 % wurde erzielt (Abbildung 8).

Es gibt mehrere Ähnlichkeiten zwischen diesem System und dem Latex-Beispiel aus der Biologie: Ein verkapseltes Monomer wird freigesetzt und polymerisiert/vernetzt bei Kontakt mit dem Katalysator. Es bestehen aber auch einige wesentliche Unterschiede. Der Katalysator ist nicht in der Monomerkapsel eingeschlossen, sondern in der Matrix dispergiert. Außerdem stehen die Kapseln nicht unter Druck. Diese Eigenheiten führen zu Beschränkungen des Heilungsgrades aufgrund unzureichender Vermischung von Monomer und Katalysator und einer verminderten Katalysatorstabilität.^[65]

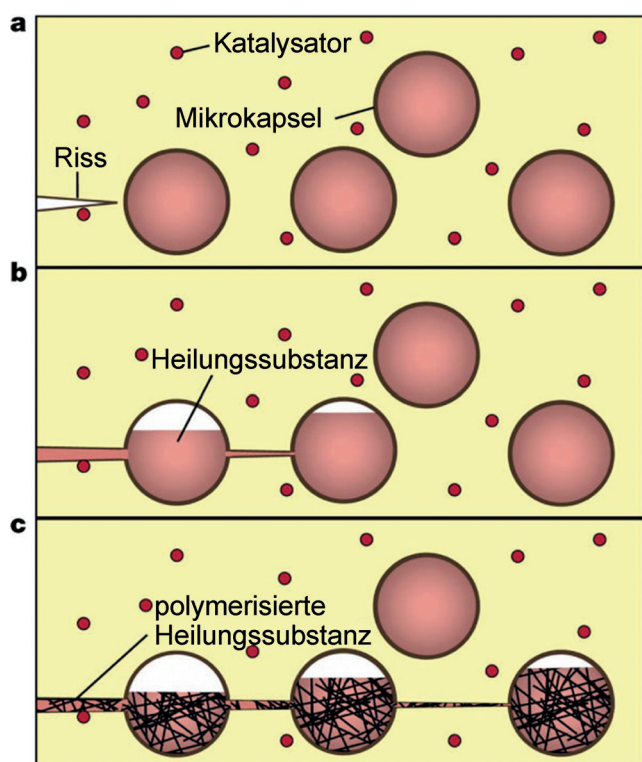


Abbildung 8. Selbstheilung mit mikroverkapseltem DCPD (rosa) und dispergiertem Grubbs-Katalysator (rot). Bei Rissbildung fließt DCPD in die Rissebene und bildet bei Kontakt mit dem Katalysator pDCPD (schwarz). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [64].

Ein Verkapseln des Katalysators in Wachs erhöhte den Heilungsgrad auf nahezu 100 %, trotz einer geringeren Katalysatorbeladung. Die thermische Stabilität des Katalysators blieb dabei aber ein Problem.^[66] Das System wurde durch Tests verschiedener Katalysatoren optimiert, wobei aber Katalysatoren mit schnellerer Initiation keine Verbesserung lieferten, da die charakteristische schnelle Polymerisation in Lösung nicht auf den Festkörper übertragen werden konnte.^[67] Ein kostengünstigerer und stabilerer Katalysator, WCl_6 , wurde ebenfalls getestet und zeigte eine längere Lebensdauer. Allerdings erwies sich dieser Katalysator als schwierig zu dispergieren, was einen stark beeinträchtigten Heilungsgrad zur Folge hatte.^[68] Andere optimierte Parameter waren Größe und Konzentration der DCPD-Mikrokapselfüllstoffe,^[59] die nicht nur die Menge an abgegebener Heilungssubstanz, sondern auch die Morphologie der Katalysatorpartikel beeinflussten.^[69] Daneben wurde die Verwendung von Zusatzstoffen untersucht, wie z.B. Legierungen mit Formgedächtnis.^[70] Dieses erste Ergebnis eines Heilungsgrades von fast 100 % unter Verwendung eines amingehärteten Epoxidmaterials demonstriert die Funktionstüchtigkeit kapselbasierter Ansätze für Anwendungen in der Selbstheilung.

Die hauptsächliche Einschränkung der oben beschriebenen Chemie ist die schlechte Haftung zwischen dem gebildeten pDCPD und dem unbeschädigten Grundmaterial, da keine chemischen Bindungen zwischen den Materialien entstehen. Wilson et al. führten das Komonomer Dimethylnorbornenester (DNE) ein, um durch die Bildung von Wasser-

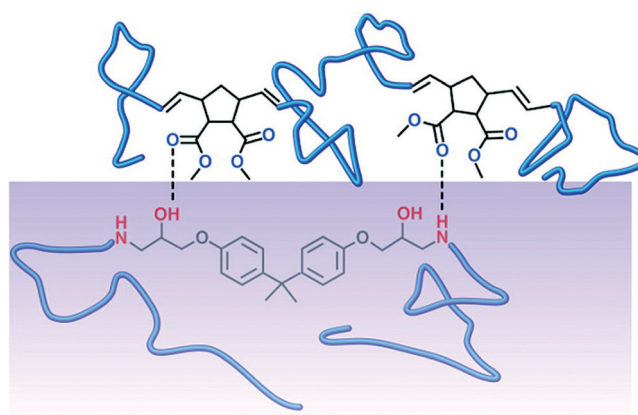


Abbildung 9. Wasserstoffbrücken zwischen Epoxidharz und Poly(DCPD-co-DNE). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [71].

stoffbrücken die Anhaftung des Heilungsfilms an die Matrix zu verbessern (Abbildung 9).^[71] Das optimierte Gemisch von DCPD und DNE resultierte in einer erhöhten Maximallast und Scherfestigkeit nach dem Ausheilen.

DCPD-Mikrokapselfüllstoffe wurden auch im Zusammenhang der Selbstheilung anderer Materialien geprüft. Faserverstärkte Epoxid-Verbundstoffe sind schwieriger zu heilen,^[72] da die Heilungssubstanz sowohl an der Matrix als auch an freigelegten Fasern haften muss, die eine völlig verschiedene Oberflächenchemie haben.^[73] Die Selbstheilung mithilfe von DCPD-Mikrokapselfüllstoffen war erfolgreich,^[74] wenngleich der Heilungsgrad bezüglich der interlaminaren Bruchfestigkeit im Mittel auf 38 % bei Raumtemperatur beschränkt blieb.^[75] Erhitzen der Probe auf 80 °C ergab einen mittleren Heilungsgrad von 66 %. In Kontrollproben, bei denen die Heilungssubstanz manuell eingespritzt wurde, wurde eine Ausheilung von 100 % beobachtet – ein Hinweis darauf, dass die Abgabe der Heilungssubstanz oder das Vermischen mit dem Katalysator noch optimiert werden kann. Mit DCPD gefüllte Kern-Hülle-Nanofasern in Carbonfaser-Epoxid-Verbundstoffen gaben die Heilungssubstanz effizienter ab, und mit einem Volumenanteil von < 1 % an Nanofasern wurde eine gute Ausheilung der Biegesteifigkeit erzielt.^[76]

Ein hoher Heilungsgrad von bis > 80 % wurde auch für kommerziell wichtige Epoxyvinylester erzielt,^[77] ebenso auch für Knochenzement, der hauptsächlich aus thermoplastischem PMMA und Bariumsulfat besteht. Eine verbesserte Beständigkeit von Knochenzement gegen die Ausbreitung von Ermüdungsrissen kann zu einer erhöhten Lebensdauer des Zements bei Verwendung als Gelenkersatz beitragen.^[78] Bei Verwendung von DCPD war die Rate der Rissausbreitung in Knochenzement 2- bis 10-mal langsamer, je nach Mengenverhältnis DCPD/Katalysator.

Vor kurzem wurden DCPD-Mikrokapselfüllstoffe in der Entwicklung von selbstheilendem Beton getestet,^[79] da vernetztes pDCPD zur Bindung von Betonteilchen fähig sein sollte. Der Heilungsgrad hing stark von dem bei der Herstellung der Mikrokapselfüllstoffe verwendeten pH-Wert ab, der die Größe der Mikrokapselfüllstoffe bestimmte. Bei Verwendung von nur 0.25 % an Heilungssubstanz füllte das pDCPD einen induzierten Riss (Abbildung 10) und stellte einen Elastizitätsmodul über dem des ursprünglichen Materials wieder her.

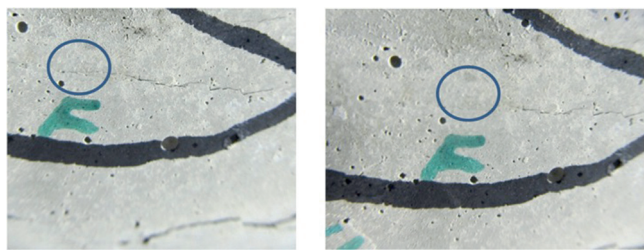
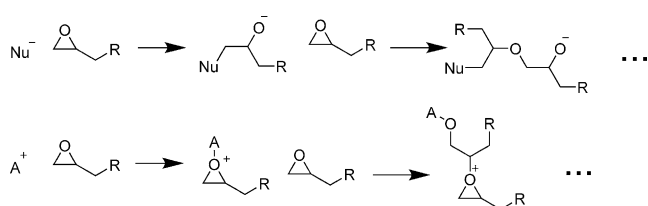


Abbildung 10. Füllen von Rissen mit pDCPD aus Mikrokapiteln. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [79].

Ein ähnliches Monomer-Katalysator-Heilungssystem ist die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Epoxiden (Schema 5). Diese Chemie ist mit vielen Epoxidharzen kompatibel und kann eine kovalente Bindung zwischen der Matrix und dem Heilungsfilm erzeugen.



Schema 5. Durch Nukleophile (Nu) und Säure (A) induzierte ROP eines Epoxids. Nur das wahrscheinlichste Produkt ist gezeigt.

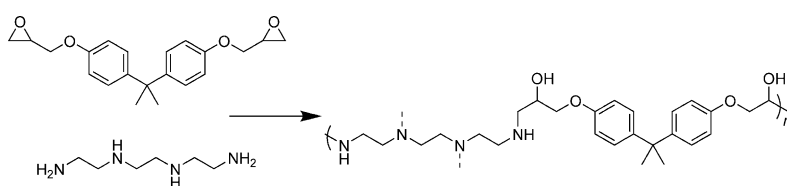
Rong et al. dispergierten $\text{CuBr}_2(2\text{-Methylimidazol})_4$ in einer amingehärteten Epoxidmatrix. Das Imidazol bleibt beim Härten weitgehend unregiert, da das primäre Amin als Härter viel schneller aufgebraucht wird.^[80] Als zweite Komponente des Heilungssystems werden DGEBA-gefüllte UF-Mikrokapitel verwendet.^[81] Bei Ausheilen bei etwa 140°C löst das Imidazol ROP von DGEBA aus und regeneriert die Bruchzähigkeit auf 111 %. Bei den schwierigeren Glasgewebe/Epoxid-Verbundmaterialien wurde ein Heilungsgrad der Bruchzähigkeit von bis zu 51 % erhalten.^[82] Schlagbeschädigung des Materials wurde erfolgreicher ausgeheilt, bei einem Schlag von 1.5 J betrug der Heilungsgrad nahezu 100 %, bei einem Schlag von 2.5 J bis zu 90 %.^[83] Hart et al. testeten 2-Ethyl-4-methylimidazol als Initiator für niedrigere Ausheilungstemperaturen und erzielten bei 100°C eine nahezu vollständige Ausheilung der Matrix.^[84] Außerdem konnten sie zeigen, dass im ersten Heilungszyklus nicht das gesamte Imidazol verbraucht wird, sodass, unter manueller Zugabe von DGEBA, elf Heilungszyklen durchgeführt werden konnten (mit sinkendem Heilungsgrad pro Zyklus).

Auch Säuren wurden als Katalysatoren verwendet, sie mussten allerdings verkapselt werden, damit sie nicht mit dem Härter reagieren. Xiao et al. kombinierten Vakuum-infiltrierte PA-Mikrokapitel mit $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ^[85] und DGEBA, um binnen 30 min bei 20°C eine Wiederherstellung der Schlagfestigkeit von über 80 % zu erzielen.^[86]

Das Aushärten von Epoxidharz mit einem Härter führte zu einem festeren Material, das ebenfalls mit Epoxidmatrizen

kompatibel ist (Schema 6). Allerdings ist das Verkapseln von Aminen (Härter) schwierig, da sie sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Yuan et al. verwendeten stattdessen hydrophobe komplexe Thiole in MF-Mikrokapiteln in Kombination mit Diglycidyltetrahydro-*ortho*-phthalat, um eine amingehärtete Epoxidmatrix auszuheilen und nach 24 h bei Raumtemperatur einen Heilungsgrad der Bruchzähigkeit von über 100 % zu erzielen.^[87]

Angesichts des Erfolgs der Harz/Härter-Heilungsschemie bei der Gefäßheilung (Abschnitt 4.2.3) wurde versucht, aliphatische Amine zu verkapseln und ein dazu ähnliches Zweikapsel-Heilungssystem zu entwickeln. Mit wässrigem DETA gefüllte PA-Mikrokapitel wurden mittels Mikrofluidik hergestellt; die erhaltenen Mikrokapitel wiesen eine viel dickere Hüllenwand als durch In-situ-Polymerisation hergestellte UF-Mikrokapitel auf.^[88] McIlroy et al. stellten PU-Mikrokapitel in einer Organik-Organik-Emulsion her, in der sich das polare Amin (DETA im Überschuss mit DGEBA umgesetzt) vom Cyclohexan-Lösungsmittel abtrennt.^[89] Allerdings waren die Mikrokapitel zu spröde und neigten dazu, schon beim Vermischen mit der Matrix zu brechen. Die Forscher fügten eine zweite Polyamid-Wand hinzu, wodurch die Hülle aber recht dick und das Innenvolumen erheblich verringert wurde. Der Ansatz wurde durch Grenzflächenpolymerisation in einer Nanoton-Suspension in Decalin zur Herstellung von PU-Mikrokapiteln weiter optimiert.^[90] Die Hüllenwände waren aber immer noch dicker als bei typischen PU-Mikrokapiteln. Kürzlich verwendeten Li et al. inverse

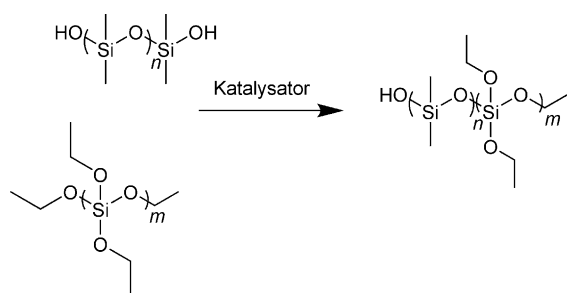


Schema 6. Aushärten von Epoxidharz (DGEBA) mit einem Härter (DETA). Nur eines von mehreren möglichen Produkten ist gezeigt.

Pickering-Emulsionen zur Verkapselung von wässrigem Tetraethylenpentamin (TEPA), einem aliphatischen flüssigen Härter, in PU-Mikrokapiteln.^[91] Es wurden Kapitel mit typischen Hüllenwanddicken erhalten, die mit 33 % Amin gefüllt waren.

In einem anderen Ansatz wurden hohle UF-Mikrokapitel unter Unterdruck mit Aminen infiltriert und lieferten in Kombination mit Harz-Mikrokapiteln in einer tieftemperaturgehärteten Epoxidmatrix einen Heilungsgrad von 91 %.^[92] Allerdings zeigte sich, dass die Amin-Mikrokapitel beim Härten bei hohen Temperaturen lecken. Mit Polyoxypropylentriamin infiltrierte PU/UF-Mikrokapitel ergaben Heilungsgrade der Bruchzähigkeit von über 90 % in bei 121°C nachgehärteten Matrizen sowie von 85 %, wenn bei 150°C nachgehärtet wurde.

Polydialkylsiloxane sind kostengünstige, wasser-, luft- und hitzebeständige Elastomere mit tiefer Glastemperatur T_g , die in die Risse hineinfließen und dort eine Vernetzungsreaktion eingehen können. Die Polykondensation von phasengrenntem Hydroxy-endfunktionalisiertem Polydimethylsiloxan (HOPDMS) und Polydiethoxysiloxan (PDES) wurde mit



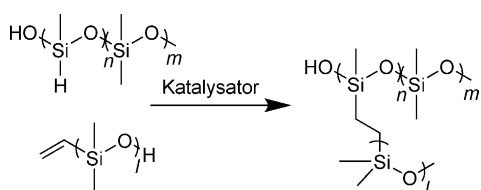
Schema 7. Vereinfachte Reaktion zwischen HOPDMS und PDES. Zusätzliche Bindungen entstehen zwischen Hydroxy-Endgruppen und Ethoxysiloxanen und liefern ein vernetztes Material.

PU-verkapseltem Zinnkatalysator durchgeführt (Schema 7), um Vinylester^[93] und bei hoher Temperatur amingehärtete Epoxidharze zu heilen.^[94] Da das Heilungssystem ein weiches Polymer bildet, erreichte die Ausheilung der kritischen Bruchlast nur etwa 24 %. Weitaus erfolgreicher war das Ausheilen einer Epoxyvinylbeschichtung, bei der der Heilungsgrad als Korrosionshemmung definiert wurde; die Schutzeigenschaften der Epoxyvinylbeschichtung waren nach mechanischer Beschädigung erheblich verbessert.^[95]

Dieses Heilungssystem gewinnt an Bedeutung, wenn es in weichen Materialien, wie z. B. PDMS, verwendet wird. Bei durchstochenen flexiblen PDMS-Laminaten wurde eine Selbstabdichtung erzielt, deren Heilungsgrad stark von der Punktionsgröße und der Größe der Mikrokapseln abhing – d. h., das Ergebnis hing vom Volumenverhältnis von Heilungssubstanz zu Totvolumen ab.^[96] Für Punktions mit Durchmessern bis zu 0,49 mm wurde vollständige Selbstabdichtung erreicht.

Platin-katalysierte Hydrosilylierung wurde ebenfalls zur Vernetzung genutzt (Schema 8). Zwei UF-Mikrokapseln, die mit PDMS-Copolymer mit aktiven Silanzentren und einem hochmolekularen vinylfunktionalisierten PDMS und einem Platinkatalysator gefüllt waren, wurden zur Ausheilung von PDMS nach einer Reißprüfung verwendet. Die ursprüngliche Reißfestigkeit wurde zu mindestens 70 % wiederhergestellt (in manchen Fällen über 100 %).^[97] Bei der Ausheilung von Torsionsermüdung wurde eine Verringerung des Risswachstums von 24 % erreicht.^[98]

Die obigen Beispiele zeigen auf, dass Verkapselungsverfahren den Einsatz jeder Art von Polymerisationschemie für die Selbstheilung ermöglichen. Einige weitere Selbstheilungssysteme wurden untersucht, darunter reaktive Diiso-



Schema 8. Vereinfachte Reaktion zwischen Vinyl-terminiertem PDMS und hydrosilyliertem PDMS. Zusätzliche Bindungen entstehen zwischen Hydroxy-Endgruppen und Ethoxysiloxanen und liefern ein vernetztes Material.

cyanate^[99] (zur Heilung von Epoxidbeschichtungen zur Korrosionshemmung),^[100] autonome „Klick-Chemie“ (zur Heilung einer hochmolekularen Polyisobutylen-Matrix),^[101] Diels–Alder-Addukte (zur Heilung von amingehärteten Epoxid-Duroplasten mit einem kovalent an die Matrix gebundenen Dien)^[102] und radikalische Polymerisationen (für die Selbstheilung von Epoxyvinylesterharzen).^[103]

Ein einfacheres Heilungssystem auf Kapselbasis verwendet Lösungsmittel, um die Polymerketten aufquellen zu lassen, woraufhin diese wieder neu verschlingen können.^[104] Mit der Zeit verdunstet das Lösungsmittel oder diffundiert in das Material ab. Caruso et al. testeten mehrere organische Lösungsmittel, indem sie einen Riss in einem amingehärteten Epoxidharz induzierten und manuell eine kleine Menge Lösungsmittel aufbrachten.^[105] Die beiden Rissflächen wurden ausgerichtet und der Schaden 24 h bei Raumtemperatur ausheilen gelassen. Nitrobenzol, *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Dimethylacetamid (DMA), Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) lieferten die besten Ergebnisse, ihre Verkapselung gelang jedoch leider nicht. Im weiteren Verlauf wurde daher UF-verkapseltes Chlorbenzol (20 Gew.-%) getestet, das eine Heilung der Bruchzähigkeit von 82 % ergab.^[106] Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Heilungsgrad, der durch manuelle Zugabe des Lösungsmittels erhalten wurde (76 %) – ein Hinweis auf gute Freisetzung (Benetzung/Diffusion) des Lösungsmittels in die Rissebene. Eine Beschränkung dieses Systems liegt darin, dass die beiden Rissflächen in engem Kontakt miteinander sein müssen, weshalb das Heilungssystem für Mikrorisse, nicht aber für größere Beschädigungen geeignet ist. Wie bei der DCPD-Heilung kann die Verwendung von Legierungen mit Formgedächtnis die Heilung durch Verringern der Rissaufweitung verbessern.^[107] Eine weitere Beschränkung ist, dass die Matrix nicht stark ausgehärtet sein darf, damit noch ausreichende Mengen an reaktiven funktionellen Gruppen vorhanden sind.

DGEBA wurde mit Ethylphenylacetat (EPA) verkapselt, einer ungiftigen Alternative zu Chlorbenzol.^[108] Die Matrix enthält nichtumgesetzte Amingruppen, die beim Aufquellen freigelegt werden und mit DGEBA reagieren, um zusätzlich zu den induzierten Verschlingungen neue Ketten zu bilden, wodurch der Heilungsgrad unter gleichen Bedingungen und einem geringeren Gehalt an Mikrokapseln (15 Gew.-%) auf über 100 % steigt.^[109] Die Menge an Harz in den Kapseln musste gezielt eingestellt werden, da der Heilungsgrad bei zu hohen Konzentrationen deutlich absank.

Lösungsmittel/Harz-Mikrokapseln wurden direkt auf der Oberfläche von Fasern aufgebracht, um die Selbstheilung der Grenzflächenfestigkeit zwischen Faser und Matrix zu untersuchen.^[110] Nach 24 h bei Raumtemperatur wurde bei Glasfasern eine eindrucksvolle Ausheilung von 86 % (Mittelwert) erreicht,^[111] mit Kohlenstofffasern bis zu 91 %.^[112] Beide Beispiele belegen die Leistungsfähigkeit dieses einfachen Selbstheilungssystems.

4.1.5. Wiederherstellung von Leitfähigkeit

Die Selbstheilung einer Funktion, wie der elektrischen Leitfähigkeit, erfordert eine Heilungschemie, die ein leitfähiges Material erzeugt und eine physische und elektrische

Ausheilung der Schädigung bewirkt. Die Selbstheilung von Leitfähigkeit ist insbesondere auf dem Gebiet der Lithiumbatterien, bei denen das Laden und Entladen zu einem mechanischen Abbau der Anode führen, zu einem wichtigen Forschungsgebiet geworden.^[113]

Die erste Studie zur Selbstheilung von Leitfähigkeit verwendete UF-Mikrokapseln, die mit in Chlorbenzol oder EPA dispergierten Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) gefüllt waren, um sowohl eine mechanische Ausheilung (Lösungsmittel) als auch eine Wiederherstellung der Leitfähigkeit (CNTs) zu erzielen.^[114] Die Mikrokapseln wurden durch Einbetten in Epoxidharz-Schichten über und unter einem mit Goldlinien gemusterten Glasträger getestet.^[115] Durch Brechen der Probe wurden Risse in den Goldlinien erzeugt, und die Leitfähigkeit ging verloren. Die Freisetzung der CNT-Suspension stellte die Leitfähigkeit innerhalb weniger Minuten wieder her (Abbildung 11). Die Regeneration der mechanischen Integrität der Epoxidschicht wurde nicht beschrieben.

Andere leitfähige chemische Systeme wurden ähnlich verkapselt und geprüft, darunter Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ), die leitfähige TTF-TCNQ-Kristalle bilden,^[116] ein flüssiges Metallgemisch von Gallium und Indium^[117] und Rußdispersionen (CB),^[118] die besonders interessant sind, da Ruß als leitfähiges Additiv in Graphit-Anoden verwendet wird. In Kombination mit verkapseltem Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) konnte bei

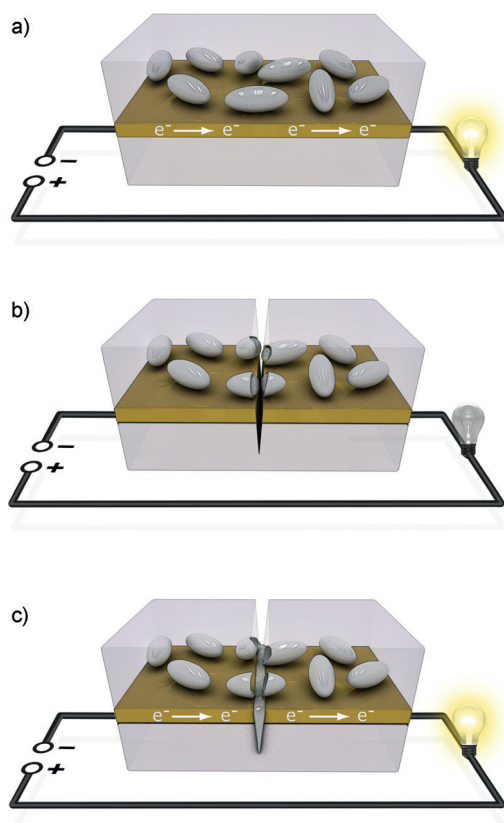


Abbildung 11. Selbstheilung von Leitfähigkeit in einer Gold-Linie. a) Vor der Beschädigung; b) unmittelbar nach der Beschädigung: Fraktur der Gold-Linie unterbricht die Leitfähigkeit; c) nach Heilung der Leitfähigkeit der Gold-Linie. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [115].

einer Silicium-Anode mit einem linearen Riss von 10 μm die Leitfähigkeit zu 95–100 % wiederhergestellt werden. Silicium-Anoden verlieren aufgrund ihrer starken Volumenänderung von etwa 400 % während der Lithiierung schnell ihre Strukturintegrität, somit bieten diese Selbstheilungsstrategien Aussichten für praxistaugliche Anoden für Lithiumionenbatterien.

4.2. Gefäßheilung

4.2.1. Biologische Gefäßheilung

Gefäßsysteme sind eine Grundvoraussetzung für vielzellige Organismen, da für die Funktion des Organismus ein Stofftransport zwischen den verschiedenen Körperteilen nötig ist. Unser Kreislaufsystem, mit dem Herz als Pumpe, ist zuständig für die Beförderung von Nährstoffen, Sauerstoff, Wärme, Hormonen und Abwehrzellen, aber auch von „Heilungschemikalien“ für beschädigte Gewebe. Kreislaufsysteme sind in allen Wirbeltieren und den meisten Wirbellosen vorhanden. Ist kein Kreislaufsystem vorhanden (bei manchen Tieren und Pflanzen), lenken nichtzirkulatorische hyperverzweigte Gefäßsysteme die Diffusion von Nährstoffen zu den Zellen.

Wird ein Gewebe physisch verletzt, kann die Verletzung das Kreislaufsystem erreichen und dessen Inhalt in den Rissraum freisetzen (Blutung). Da das Kreislaufsystem Nährstoffe und Energie transportiert, erfolgt eine schnelle Selbstheilung zum Stopp der Blutung. Beim Menschen erfolgt die Selbstheilung über eine schnelle, Hämostase genannte Koagulation. Bei der Hämostase vernetzen Plättchen aus dem Blut durch Bindungsbildung zwischen Fibrinogenen und Glykoproteinen und binden über spezifische Glykoproteine an das offenliegende Kollagen der Haut (Abbildung 12).^[120] Die roten Blutzellen verfangen sich im Plättchen-Netzwerk und koagulieren, zugleich wird Prothrombin proteolytisch zu Thrombin gespalten, einer Serinprotease, die lösliches Fibrinogen in unlösliche Fibrinstränge umwandelt. Das Fibrin bindet die verschiedenen Zellen zusammen, um den Plättchenpfropf zu verstärken.

Der Reparaturmechanismus ist mit der Selbstabdichtung nicht abgeschlossen.^[121] Nach dem Reinigen der Wunde von Bakterien und Fremdmaterial (Phagozytose durch weiße Blutzellen) werden von den Plättchen Wachstumsfaktoren freigesetzt, die die Zellproliferation induzieren. Es bilden sich neue Blutgefäße^[122] und Kollagen und Fibronectin werden

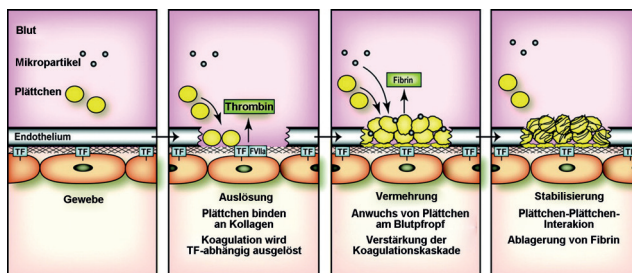


Abbildung 12. Entstehung eines Gerinnsels am Ort einer Blutgefäßverletzung. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [120b].

abgeschieden, um eine vorläufige extrazelluläre Matrix zu bilden, die die Bewegung neu gebildeter Epithelzellen in die Wunde lenkt.^[123] Schließlich läuft ein Remodellierungsvorgang ab, bei dem Kollagen entlang von Verspannungslinien ausgerichtet wird und nicht mehr benötigte Zellen durch Apoptose entfernt werden.

Zusammengefasst setzen also Verletzungsrisse die unter Druck stehende Flüssigkeit im Inneren des Gefäßsystems frei, die dann schnell mit sich selbst und der Matrix reagiert, um die Wunde wieder zu verschließen. In einem zweiten Schritt werden eine neue Matrix und neue Gefäße gebildet, und die vorläufige Abdichtung wird wieder entfernt.

4.2.2. Herausforderungen bei der synthetischen Gefäßheilung

Viele der Herausforderungen bei der Gefäßselbstheilung ähneln denen der kaspelbasierten Selbstheilung. Die reaktiven Heilungschemikalien sind aber nicht verkapselt, sondern kommen mit den verschiedenen Komponenten des Systems in Kontakt: mit Kanalwänden, der Stoffmatrix, Pumpen, Dichtungen usw. Ist das Gefäßsystem direkt in die Matrix geschnitten, sollte diese weder von den flüssigen Heilungschemikalien aufgequellt werden noch mit ihnen reagieren. Alternativ dazu ist die Herstellung mikrovaskulärer Gefäße, die zwar einen komplizierteren Systemaufbau erfordern, aber die Verwendung von Reagentien ermöglichen, die mit der Matrix reagieren. Ein wichtiger Vorteil ist, dass die empfindlichen Heilungschemikalien nicht schon während der Herstellung zugefügt werden müssen, sondern erst, wenn das System in Verwendung steht. Außerdem können die Heilungschemikalien ausgewechselt werden, wenn sie sich dem Ende ihrer Haltbarkeit nähern.

Wie im Fall der Mikrokapseln werden zwei Komponenten eingesetzt, die solange inaktiv bleiben bis die Polymerisation durch eine mechanische Beschädigung ausgelöst wird. Bei der Selbstheilung über Mikrokapseln werden oft Zweikapselsysteme verwendet. Entsprechend sind in Gefäßsystemen zwei unabhängige Kreisläufe erforderlich, was den Aufbau verkompliziert. In diesem Fall ist es wichtig, dass keine Diffusion von Chemikalien zwischen den beiden Gefäßsystemen stattfindet. Ferner benötigen zweiteilige Heilungssysteme eine definierte Stöchiometrie und gute Durchmischung, was insbesondere bei viskosen Flüssigkeiten problematisch ist.

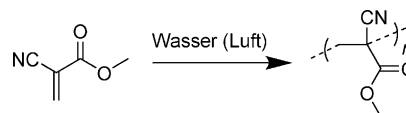
Wichtige Faktoren sind die Größe der Mikrokanäle und die Pumprate. Sie bestimmen die abgegebene Menge an Heilungschemikalien und die beim Betrieb des Kreisläufsystems verbrauchte Energie. Der Abstand des Gefäßsystems von der Oberfläche bestimmt, ab welchem Ausmaß an Beschädigung das Heilungssystem ausgelöst wird.

Ein weiterer Aspekt betrifft die Zahl der Heilungszyklen. Bei der biologischen Selbstheilung wird das Gefäßsystem zusammen mit einer neuen Matrix wiederhergestellt, bei der synthetischen Selbstheilung wird dagegen der ausgeheilte Bereich vom Gefäßsystem isoliert, und um das Gefäßsystem nochmals zu erreichen, ist eine tiefere Beschädigung nötig.

4.2.3. Synthetische Gefäßselbstheilung

Gefäßsysteme sind bezüglich Design, Herstellung und Betrieb deutlich teurer als Systeme auf der Basis von Mikrokapseln, die der Matrix einfach als Additiv zugesetzt werden können. Daher werden Gefäßsysteme für die Selbstheilung typischerweise nur für komplexere und kostspielige Materialien konzipiert, etwa für Verbundmaterialien für die Luftfahrt und Batterien.

Mehrere Arten von „Röhren“, wie z. B. hohle Aluminium- und Kupferzylinder, wurden zur Freisetzung von Heilungschemikalien an mechanisch beschädigte Risse untersucht.^[124] Allerdings sind diese metallischen Röhren fester als eine Polymer- oder Betonmatrix und waren somit nicht zur Freisetzung von Heilungschemikalien befähigt. Glas hingegen übersteht die thermische Behandlung zur Herstellung eines Verbundmaterials und bricht leicht bei mechanischer Beschädigung. Die Verwendung von Pipetten als hohle Glasfasern (HGFs) als Modell eines 1D-Gefäßsystems wurde erstmals 1993 untersucht.^[125] Dry und Sottos brachten eine Epoxidpolymerschicht auf adhäsivbefüllten Glaspipetten auf und beobachteten bei Zugexperimenten an den Fasern die Freisetzung des Adhäsivs. Qualitative Messungen der Faser-Ausheilung wurden mit einem Einkomponenten-Cyanacrylatadhäsiv (Schema 9) und einem Zweikomponenten-Epoxyadhäsiv (Schema 6) durchgeführt, die beide positive Ergebnisse lieferten.^[126] Dry verwendete diesen Ansatz auch, um mittels Acrylatpolymerisation Selbstheilung in Beton zu induzieren, das gewählte chemische System war aber wenig haltbar und die Pipetten neigten zu wahllosem Brechen im Beton.^[127] In weiteren Versuchen wurden daher mit einer brüchigen Imprägnierung beschichtete HGFs zum Schutz des Gefäßsystems eingesetzt.



Schema 9. Polymerisation von Einkomponenten-Cyanacrylatadhäsiv. Die Polymerisation wird durch schwache Nukleophile ausgelöst, z. B. Wasser aus der Luft; man spricht von einem „lufthärtenden“ Klebstoff.

Diese Machbarkeitsstudie zeigte zwar mehrere Probleme auf, ähnlich wie bei der mikrokapselbasierten Selbstheilung war aber schon die allererste Veröffentlichung ein bemerkenswerter Erfolg und demonstrierte das Potential des Ansatzes. Einige der aufgeworfenen Fragen betrafen die Heilungschemie (Cyanacrylate bieten keine lange Haltbarkeit und sind bei Hochtemperaturhärtung nicht wärmestabil), ferner war der Durchmesser der Röhren zu groß, wodurch die Materialeigenschaften beeinträchtigt wurden.

Bleay et al. führten das Konzept ein, mikrometergroße HGFs sowohl zur Verstärkung des Verbundmaterials als auch zur Freisetzung von Heilungschemikalien zu nutzen.^[128] Mit einem Zweikomponenten-Epoxyadhäsiv infiltrierte HGFs vom Durchmesser 15 µm wurden in eine Epoxidmatrix eingebettet. Schlagprüfung der Proben führte zum Zerbrechen der HGFs. Beim Erhitzen sank die Viskosität der Kompo-

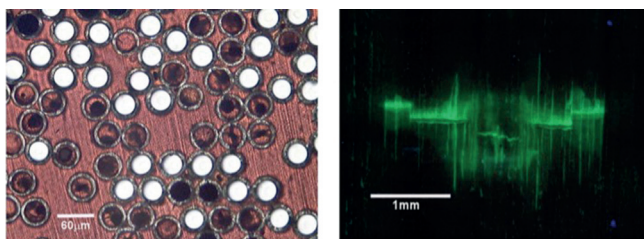


Abbildung 13. Links: 60 µm große HGFs, eingebettet in ein glasfaser-verstärktes Verbundmaterial. Rechts: Auslaufen von Fluoreszenzfarbstoff aus gebrochenen HGFs in einem beschädigten Verbundstofflaminat. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [129].

nenten, die daraufhin in die Risse strömten, allerdings war der Heilungsgrad sehr gering. Bond et al. verbesserten das System durch Verwendung größerer Borsilikat-HGFs (60 µm).^[129] In diesem Fall wurden eine effiziente Freisetzung (Abbildung 13) und Selbstheilung beobachtet. Das System verlor aber sein Selbstheilungsvermögen mit der Zeit aufgrund der Zersetzung des Harzes.

Diese Methode der Verwendung von 1D-HGFs und einem Zweikomponenten-Epoxidadhäsiv wurde später auf verschiedene Verbundmaterialien erweitert. Allerdings unterliegt der Ansatz einigen Einschränkungen, z. B. ist ein hohes Ausmaß an Beschädigung nötig, damit die Gefäße zerbrechen, und die Verteilung der Heilungssubstanzen geschieht lediglich über Kapillarkräfte.^[130]

Eine teilweise Lösung dieser Probleme gelang dadurch, dass man die Dimensionalität des Gefäßsystems vergrößerte. Bond et al. entwickelten ein 2D-Gefäßnetzwerk in einer Komposit-Sandwichstruktur. Größere (1.5 mm) vertikale Kanäle wurden direkt in die Matrix geschnitten, und die Heilungschemikalien wurden unter positivem Druck zugeführt.^[131] Bei der Hälfte der Proben wurden Harz und Härter in den Riss infiltriert, und der ursprüngliche Zustand wurde wiederhergestellt. Bei der anderen Hälfte wurde nur eine der Komponenten zugeführt, woraufhin keine Ausheilung beobachtet wurde. Die Ausheilung abgelöster Schichten wurde durch eine Fallgewichtsprüfung untersucht, die zu einem Brechen der Kanäle und der Freisetzung der Heilungssubstanzen führte.^[132] In diesem Fall wurden je nach angelegtem Druck im Gefäßsystem unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Bei niedrigem Druck (5.6 kPa) wurde nach 48 h bei Raumtemperatur und einer zusätzlichen Stunde bei 60 °C nur eine mäßige Wiederherstellung beobachtet. Bei höherem Abgabedruck (0.2 MPa für 48 h) wurde unter sonst gleichen Ausheilungsbedingungen vollständige Ausheilung der abgelösten Kern-Haut-Grenzfläche erzielt. Auch diese Studien verweisen auf Probleme bei der Abgabe und dem Mischen der Zweikomponenten-Adhäsive.

Ein anderer Ansatz zur Erzeugung von Gefäßsystemen in einer Matrix ist das Einführen eines Templats aus einem anderen Material vor der Polymerisation der Matrix, das nach Festwerden der Matrix wieder entfernt wird. Dieser Ansatz wurde verwendet, um mittels einer flüchtigen organischen Tinte und einem 3D-Drucker ein 3D-Gefäßsystem herzustellen (Abbildung 14).^[133] Die „flüchtige Tinte“ ist ein Gemisch aus hoch- und niedermolekularen Kohlenwasserstoff-

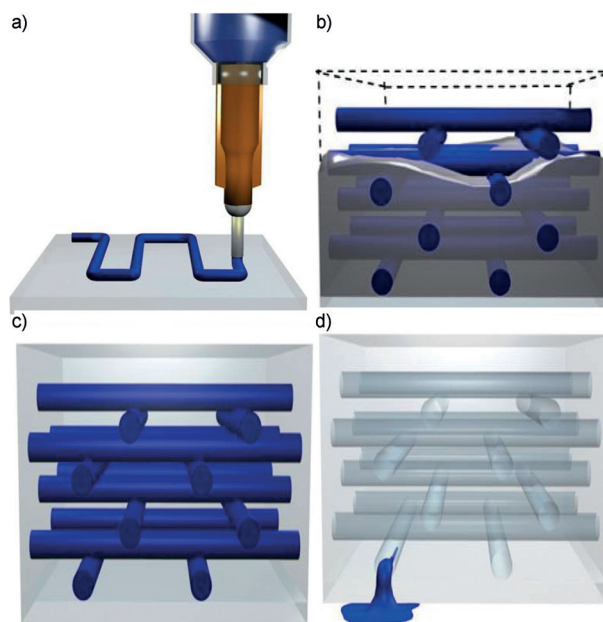


Abbildung 14. 3D-Druck eines Templats für eine mikrovaskuläre Struktur. a) Tintendruck mit Mikrodüsen; b) Hineinfließen von Matrixharz in die Struktur; c) Verfestigung des Harzes und Bildung einer Strukturmatrix; d) Entfernung von flüchtiger Tinte und Bildung eines Gefäßnetzwerks. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [134].

fen, die bei der Abscheidung teilweise kristallisieren und bei Abkühlen fest werden.^[135] Die 3D-Struktur des Templats wird am Computer programmiert und von einem Roboterarm mittels einer Mikrodüse mit der gewünschten Kanalgröße ausgedruckt. Das Templat wird in Trockeneis/Aceton auf –70 °C gekühlt, bevor das Harz infiltriert wird. Nach dem Aushärten wird die Tinte durch Erhitzen und Abziehen unter leichtem Unterdruck entfernt. Eine Beschränkung dieser Strategie liegt darin, dass nur tieftemperaturhärtende Epoxidharze verwendet werden können.

Dieses System wurde erstmals bei der Selbstheilung mit DCPD (Schema 4), das durch das Gefäßnetzwerk abgegeben wurde, und in der Matrix dispergiertem Grubbs-Katalysator (DETA-gehärtetes DGEBA) getestet. Eine Schädigung wurde durch Vierpunkt-Biegung induziert, um einen einzelnen Riss in einer Beschichtung zu erzeugen, ohne das darunterliegende mikrovaskuläre Substrat zu beschädigen. Die Bruchzähigkeit der Beschichtung konnte sieben Mal wiederhergestellt werden, jeweils auf etwa 50 %.

Das gleiche System wurde auch mit einem Zweikomponenten-Epoxidsystem getestet (Schema 6).^[136] In diesem Fall wurde ein Templat mit vier unabhängigen Netzwerken gedruckt, um die Zweikomponenten-Heilungschemikalien abzugeben (Abbildung 15).

Viele der getesteten Harz/Härter-Kombinationen erreichten mehrere Heilungszyklen, wenn auch nicht in Folge; in manchen Fällen funktionierte die Ausheilung einfach nicht. Beim besten Fall wurden 16 (nicht aufeinanderfolgende) Heilungszyklen mit einem mittleren Heilungsgrad von über 60 % erhalten.

Hansen et al. verbesserten den Mischvorgang durch interpenetrierende Mikrogefäßnetzwerke (Abbildung 16), mit

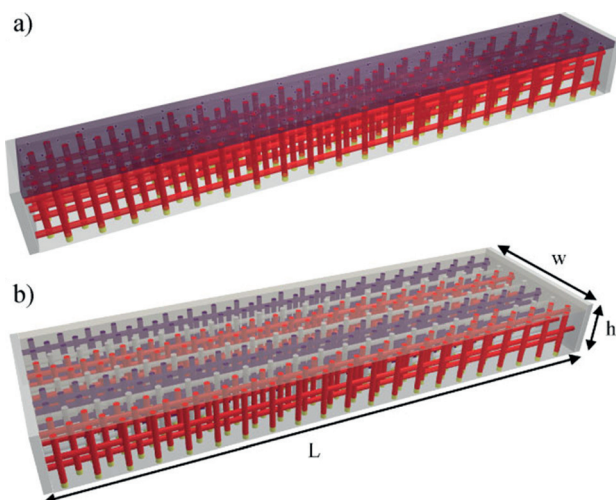


Abbildung 15. Mikrogefäßnetzwerk für die Abgabe von a) Einkomponenten- und b) Zweikomponenten-Heilungschemikalien. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [136].

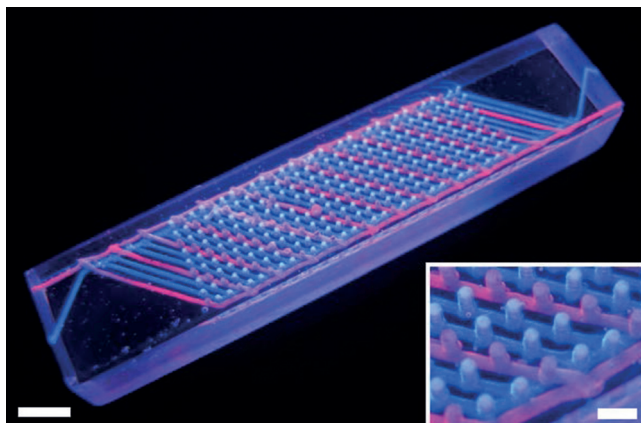


Abbildung 16. Zwei unabhängige, verzahnte Mikrogefäßnetzwerke (mit blauem und rotem Farbstoff gefüllt) geben jeweils eine Komponente des Zweikomponenten-Heilungssystems ab. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [137].

denen über 30 aufeinanderfolgende Heilungszyklen mit Heilungsgraden von nahezu 100 % (am Anfang) bis etwa 42 % (Zyklus 30) mit EPON 8132 als Harz (DGEBA verdünnt in Alkylglycidylether) und EPIKURE 3046 als Härter (Amidoamine, hergestellt durch Reaktion von TETA mit Fettsäuren) erreicht wurden.^[137] Dieses Zweikomponentensystem ist langsam, aber autonom (48 h bei 30 °C), kann in verschiedenen Stöchiometrien eingesetzt werden und erzeugt ein Epoxidharz mit hoher Bruchzähigkeit.

Der naheliegende nächste Schritt waren Tests mit interner Schädigung, die das Gefäßsystem erreicht. Hamilton et al. prüften mehrere Heilungszyklen bei interner Schädigung, die mittels Doppelspaltungs-Drehkompression („double cleavage drilled compression“, DCDC) in das Material induziert wurde.^[138] Es wurden bis zu 13 Heilungszyklen erreicht, bevor das in der Rissebene gebildete Epoxidharz das mikrovaskuläre Netzwerk verstopfte (Abbildung 17).^[139] Der Heilungsgrad betrug 90 % im ersten Zyklus und sank bis zum letzten Zyklus auf 40 %.

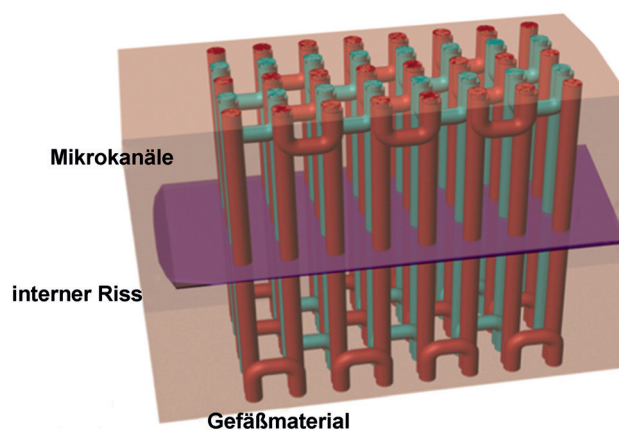


Abbildung 17. Verzahntes Netzwerk und interne Rissebene zur Untersuchung von interner Schädigung des Materials und des Mikrogefäßnetzwerks. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [139].

In weiteren Studien wurde die Wirkung von Druck auf den Heilungsgrad bei interner Schädigung untersucht. Hierfür wurden einfache 1D-Kanäle verwendet, die durch Herausziehen der eingebetteten Nylonfasern aus der Matrix erzeugt wurden.^[140] Durch abwechselndes Pumpen von Harz/Härter wurde eine verbesserte Durchmischung erhalten, und der Heilungsgrad in den ersten sieben aufeinanderfolgenden Zyklen lag beinahe konstant bei 100 %. Es wurden insgesamt 15 Heilungszyklen beschrieben, alle mit Heilungsgraden über 80 %. Außerdem kam es bei diesem System zu keinem Verstopfen des Gefäßsystems.

Patrick et al. nutzten Schaumbildungschemie, um das Durchmischungsproblem zu lösen. Das Heilungssystem wurde durch zwei lineare, in starren Schaumstoff geschnittene Kanäle mit 1 mm Durchmesser zugeführt und bestand aus einem schaumbildenden Zweikomponenten-Urethan, in dem durch die Reaktion zwischen Diisocyanaten und Polyolen Wärme erzeugt wurde, die das Verdunsten eines flüchtigen Lösungsmittels und daraufhin die Ausdehnung des Gemischs bewirkte (Abbildung 18).^[141]

Das Verdunsten von Opferkomponenten (VaSC; vaporization of sacrificial components) bietet neue Perspektiven für synthetische Gefäßsysteme und ermöglichte die Herstellung von komplexen 3D-Gefäßnetzwerken, die der Hochtemperaturhärtung von Epoxidmatrizen widerstehen.^[142] Opferfasern aus Poly(milchsäure) (PLA) können in vorgeformtes, dreidimensional gewobenes Glas eingewoben werden und widerstehen der Hochtemperaturhärtung der Matrix. Bei Temperaturen über 280 °C depolymerisiert PLA spontan zu gasförmigen Lactid-Monomeren (Abbildung 19).^[143] Allerdings führt Erhitzen auf diese Temperatur zur Zersetzung der Matrix, daher wurde die Depolymerisationstemperatur durch Einbetten von Zinnkatalysatoren in die Fasern gesenkt und das Gleichgewicht durch Anlegen von Unterdruck hin zu den Monomeren verschoben.^[144]

Dieses Gefäßsystem wurde von Patrick et al. eingesetzt, um die Selbstheilung von Delaminationsschäden in faserverstärkten Verbundmaterialien zu untersuchen.^[145] Mit der von Hansen beschriebenen Zweikomponenten-Epoxidchemie^[137]

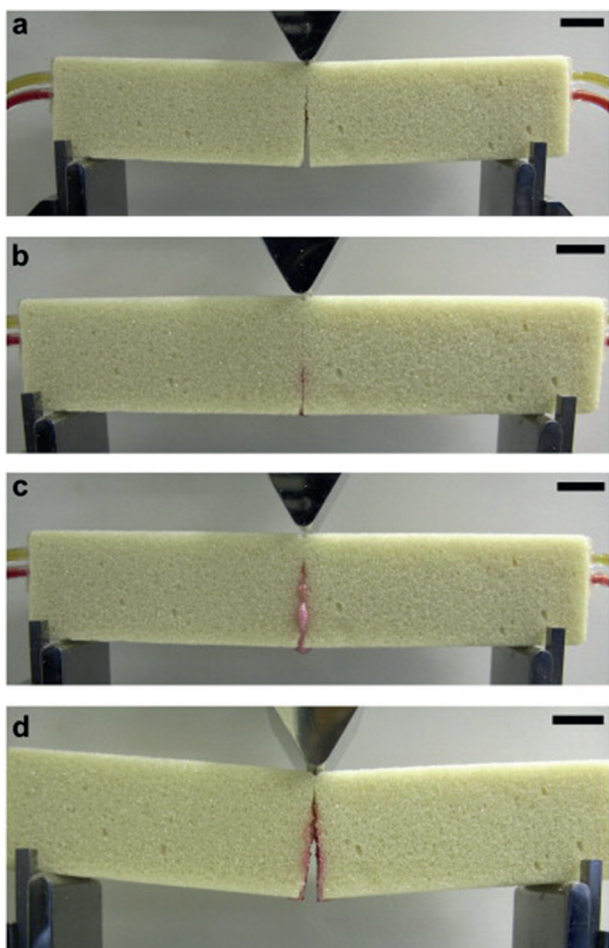


Abbildung 18. Autonome Selbstheilung eines starren Schaumstoffs unter Verwendung eines schaumbildenden Systems. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [141].

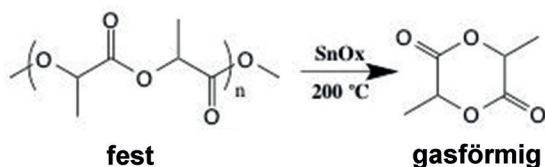
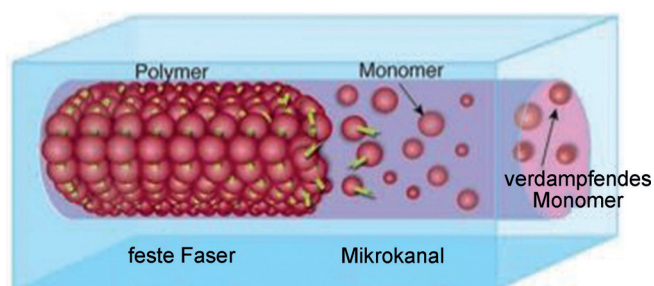


Abbildung 19. Verdunsten einer PLA-Opferfaser. In Gegenwart eines Zinnkatalysators erfolgt der Abbau der Faser bei tieferer Temperatur, die aber noch über der Härtungstemperatur liegt. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [142].

wurden hohe autonome Heilungsgrade erhalten (30°C für 48 h). Auch in dieser Studie wurden zwei Komponenten gemischt, wobei parallele Kanäle geringere Heilungsgrade ergaben als einander durchdringende Fischgrätenarchitekturen (Abbildung 20). Es wurden drei Heilungszyklen mit steigendem Heilungsgrad beschrieben, wobei aber jedes Mal eine größere Schädigung notwendig war, um das unter Druck stehende Gefäßsystem zu erreichen.

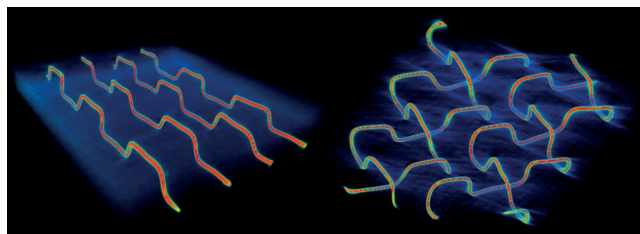


Abbildung 20. Röntgen-Computermikrotomographie von Gefäßnetzwerken, die mit einer eutektischen Gallium-Indium-Legierung als Radiokontrastmittel befüllt wurden. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [145].

5. Regeneration

5.1. Biologische Regeneration

Regeneration ist ein wichtiger Vorgang in lebenden Organismen, der die Lebensspanne erweitert, indem durch normale physiologische Funktion oder durch externe Schädigung abgenutztes Tier- und Pflanzengewebe ersetzt wird.^[2] Nesseltiere und Schwämme, wie z.B. Quallen und Korallen, können sich allein durch das Konglomerieren von Zellen regenerieren.^[146] Planarien (Plattwürmer) können abgetrennte Kopf- und Schwanzabschnitte regenerieren.^[147] Stachelhäuter, z.B. Seesterne, können sich bei Verbleib von nur einem Arm und der Zentralscheibe regenerieren.^[148] Bei Molchen und Salamandern regenerieren sich Schwanz, Beine und Augen.^[149] Für die Regeneration muss der Organismus über nichtspezifizierte Zellen (Stammzellen) verfügen oder Zellen entdifferenzieren, um dem Bedarf entsprechend neue spezialisierte Zellen herzustellen (Remodellierung).^[150] Im Fall einer Organamputation oder einer großen Schädigung erfolgt die Selbstheilung zunächst wie für die Gefäßheilung beschrieben. Die Regeneration folgt dann als ein drittes Stadium nach der Selbstabdichtung und Remodellierung: Nichtspezifizierte Zellen, die zur ausgeheilten Oberfläche gebracht oder unter der Oberfläche produziert werden, durchlaufen einen beschleunigten Proliferationszyklus, der in der zu heilenden Oberfläche die Bildung einer Knospe bewirkt. Damit einhergehend kommt es zur Zellspezialisierung, der Erweiterung des Gefäß- und anderer Systeme und der funktionellen Regeneration (Abbildung 21).

Beim Menschen ist die Knochenremodellierung eine stressregulierte Regeneration, bei der alter oder irrelevanter Knochen durch Resorption aus dem Skelett entfernt und neuer Knochen durch Ossifikation zugefügt wird.^[12] Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Herstellung und Resorption wird von stressempfindlichen Zellen (Osteoblasten und

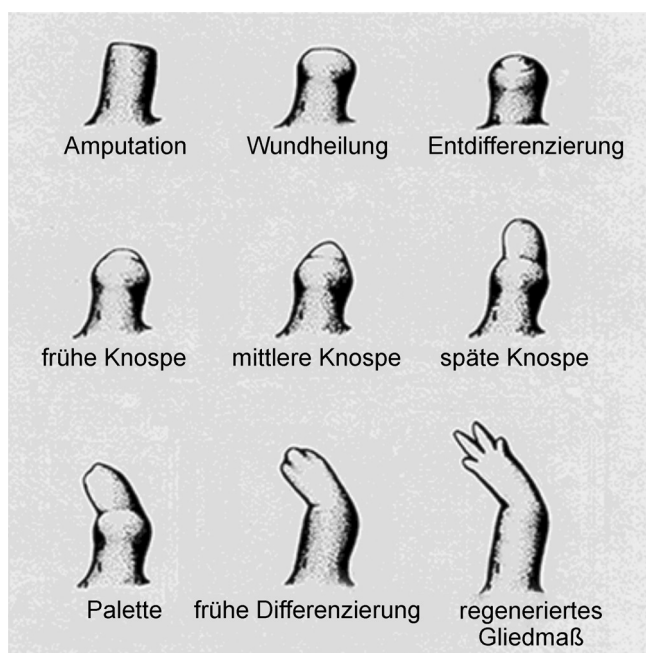


Abbildung 21. Regeneration eines Gliedmaßes bei einem Molch. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [149b].

Osteoklasten) gesteuert, denen durch das Blut Materialien und Nährstoffe zugeführt werden.

Zusammengefasst erfordert die Regeneration/Remodellierung eine externe Material- und Energiequelle, um auf kontrollierte Weise spezialisiertes Material im geschädigten Bereich herzustellen. Dies kann ein statischer Vorgang sein, der durch die Schädigung ausgelöst wird (Molche), oder ein dynamischer Vorgang, bei dem Material ständig erneuert wird (Knochen).

5.2. Herausforderungen bei der synthetischen Regeneration/Remodellierung

Die Entwicklung von Methoden zur synthetischen Regeneration/Remodellierung erfordert die Kombination von vaskulärer und intrinsischer Heilung. Das Gefäßsystem übernimmt den nötigen Stofftransport von einem externen Vorrat zur Verletzung. Bei der biologischen Regeneration ist dieser Vorgang langsam, und das neue Material wird entweder von unter der Haut (Molche) angedrückt oder wird sehr fest mit der Oberfläche verbunden (Knochen). Die Heilungsmaterialien müssen eine große Lücke/Verletzung füllen und die ursprüngliche Geometrie wiederherstellen, wobei Rissflächen und Schwerkraft die einzigen Formgebungselemente sind. Die Polymerisationschemie muss an der Rissoberfläche haften, um Rückdruck und Schwerkraft zu überwinden.

Um ein dynamisches System zu erhalten, welches das Material seiner mechanischen Umgebung entsprechend regeneriert, sind eine stressregulierte Polymerisation und Depolymerisation erforderlich. Mechanochemisch ausgelöste Polymerisationen wurden im Abschnitt über intrinsische

Selbstheilung beschrieben. Bezüglich der Entwicklung von mechanochemischen Depolymerisationen ist noch nicht hinreichend verstanden, wie mechanische Spannung die thermodynamische Stabilität von Polymeren verändert.

5.3. Fortschritte in der synthetischen Regeneration/Remodellierung

Kürzlich beschrieben White et al. einen neuen Ansatz zur Behandlung von großen lückenförmigen Schäden.^[151] Inspiriert durch den zweistufigen Heilungsprozess, der bei Tieren auf Verletzungen des Kreislaufsystems hin abläuft, entwickelten die Autoren eine zweistufige Chemie: eine schnelle Selbstabdichtung, gefolgt von einer langsameren Polymerisation zur Regeneration der mechanischen Eigenschaften. Die Selbstabdichtung bestand aus einem schnellen Gelierungsvorgang, der die Viskosität des Materials erhöht und eine schwache Matrix erzeugt. Anschließend erfolgt eine langsame Polymerisation innerhalb der Gelmatrix, welche die Steifigkeit des ausgeheilten Materials erhöht (Abbildung 22).

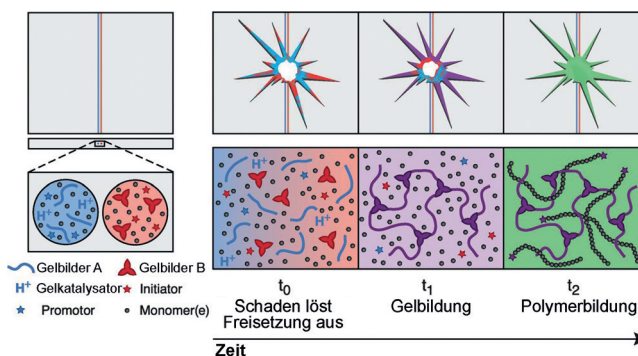


Abbildung 22. Zweistufige Zweikomponenten-Heilungschemie zur Ausheilung großer Lücken. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [151].

Diese zweistufige Heilungschemie ermöglichte die Ausheilung von Lücken von mehreren 10 mm Größe, während die Lücken bei allen früheren Beispielen auf der μm -Skala lagen.

Ein weiterer Fortschritt auf dem Weg zu einer stressgesteuerten Remodellierung war der Nachweis eines vollständigen Regenerationszyklus bestehend aus einer mechanisch ausgelösten Depolymerisation eines Polymers mit niedriger Ceiling-Temperatur, gefolgt von der chemischen Repolymerisation.^[152] Das System unterscheidet sich von den Vorgängen bei der biologischen Knochenremodellierung insofern, dass es nicht auf einem dynamischen chemischen Gleichgewicht basiert, sondern auf dem kinetischen Abfang instabiler Polymere. Um ein dynamisches Gleichgewicht zu erzielen, schlugen die Autoren die Verwendung von Polymeren mit Ceiling-Temperaturen nahe der Raumtemperatur vor;^[153] allerdings liefert ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Oligomeren ein Material mit schlechten mechanischen Eigenschaften. Stattdessen verwendeten die Autoren ein Polymer mit hohem Molekulargewicht und zahlten den Preis zur Erlangung einer Repolymerisation mit der Zufuhr externer Energie.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Fähigkeit zur Anpassung und Heilung sichert lebenden Organismen ein langes Überleben. Inspiriert von der Natur haben Forscher die notwendigen chemischen, physikalischen und technologischen Werkzeuge entworfen, um die von der Evolution entwickelten Heilungsvorgänge bei unbelebten Materialien nachzuahmen.

Neue Materialien mit intrinsischer autonomer Selbstheilung wurden gezielt entworfen und hergestellt. Eine anhaltende Herausforderung bei diesem Ansatz ist es, die richtige Balance zwischen mechanischer Steifigkeit und der für eine effiziente Selbstheilung erforderlichen Kettendynamik zu finden. Aktuelle Fortschritte unter Verwendung phasengestrenzter Materialien weisen die Richtung hin zu Materialien mit hoher Steifigkeit.^[54a]

Mehrere Systeme zur extrinsischen Abgabe von Heilungschemikalien wurden entworfen und getestet. Die allgemeine Natur der extrinsischen Heilung stellt einen großen Vorteil dar und erlaubt die Prüfung unterschiedlicher Ansätze in unterschiedlichen Materialien. Die kapselbasierte Selbstheilung ist nicht nur für die Forschung, sondern auch für die Industrie interessant, da beim Verarbeitungsprozess Kapseln leicht als Additive eingeführt werden können. Die Verwendung von Kapseln ist intrinsisch auf einen einzelnen Heilungszyklus beschränkt. Für mehrere Materialien konnte die Heilung von mechanischen und anderen Eigenschaften mittels Kapseln demonstriert werden, und schon ein einziger Heilungszyklus kann die Lebensdauer eines Materials wesentlich verlängern und so Kosten und Abfall reduzieren.

Die vaskuläre Abgabe von Heilungschemikalien erlaubt mehrere Heilungszyklen. Die Einführung von Opferkomponenten ermöglicht die Herstellung komplexer Gefäßstrukturen, die sich biologischen Systemen annähern. Eine große Herausforderung, die für synthetische Systeme noch ungelöst ist, ist die Gefäßregeneration. Alternativ wurden Verzweigungen und Redundanzen eingeführt, um Gefäßverstopfung beim Heilungsvorgang zu vermeiden.^[154]

Die Wiederherstellung großer Verletzungen ist ohne Frage die größte Herausforderung auf dem Gebiet der Selbstheilung. Erste Schritte in diese Richtung wurden beschrieben, z.B. die Entwicklung verschachtelter mehrstufiger chemischer Systeme, die sich der biologischen Selbstheilung immer weiter annähern.

Dieser Aufsatz basiert auf Arbeiten, die durch das Air Force Office of Scientific Research (Grant FA9550-10-1-0255) und die National Science Foundation (Grant NSF DMR1307354) gefördert wurden. Wir danken Amanda Jones und Jason Patrick für Hinweise zum Manuskript. C.E.D. dankt der Women's Division of the American Technion Society für einen „Career Advancement Chair“.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10428–10447
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10572–10593

- [1] „heal, v.“ OED Online, Juni 2004, Oxford University Press, 30. April 2007; <http://dictionary.oed.com/>.
- [2] K. D. Birnbaum, A. Sánchez Alvarado, *Cell* **2008**, *132*, 697–710.
- [3] J. Rétey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 355–361; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 373–379.
- [4] A. Sancar, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2203–2237.
- [5] M. Nosonovsky, P. K. Rohatgi in *Biomimetics in Materials Science*, Springer, New York, **2012**.
- [6] R. Weinkamer, J. W. C. Dunlop, Y. Brechet, P. Fratzl, *Acta Mater.* **2013**, *61*, 880–889.
- [7] a) S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41–62; b) B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 179–211; c) M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5424–5430; d) S. Billiet, X. K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, F. E. Du Prez, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 290–309.
- [8] R. J. Lauzon, K. J. Ishizuka, I. L. Weissman, *Dev. Biol.* **2002**, *249*, 333–348.
- [9] S. Kundi, R. Bicknell, Z. Ahmed, *Neurosci. Res.* **2013**, *76*, 1–9.
- [10] T. S. Coope, D. F. Wass, R. S. Trask, I. P. Bond, *Smart Mater. Struct.* **2014**, *23*, 115002.
- [11] J. M. Churko, D. W. Laird, *Physiology* **2013**, *28*, 190–198.
- [12] P. Fratzl, R. Weinkamer in *Self-Healing Materials* (Hrsg.: S. van der Zwaag), Springer, **2007**, S. 323–336.
- [13] J. B. Ferguson, B. F. Schultz, P. K. Rohatgi, *JOM-US* **2014**, *66*, 866–871.
- [14] P. Greil, *J. Adv. Ceram.* **2012**, *1*, 249–267.
- [15] M. W. Keller in *Encyclopedia of Composites*, 2. Aufl. (Hrsg.: L. Nicolais, A. Borzacchiello), Wiley, Hoboken, **2012**.
- [16] A. Liskay, E. van der Zalm, P. Schopfer, *Plant Physiol.* **2004**, *3114*–3123.
- [17] P. L. McNeil, *J. Cell Sci.* **2002**, *115*, 873–879.
- [18] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
- [19] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423–427.
- [20] E. F. Eriksen, *Endocr. Rev.* **1986**, *7*, 379–408.
- [21] S. Labeit, B. Kolmerer, *Science* **1995**, *270*, 293–296.
- [22] E. H. Lee, J. Hsin, O. Mayans, K. Schulten, *Biophys. J.* **2007**, *93*, 1719–1735.
- [23] S. Ketten, C.-C. Chou, A. C. T. van Duin, M. J. Buehler, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2012**, *5*, 32–40.
- [24] a) P. A. May, J. S. Moore, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7497–7506; b) K. M. Wiggins, J. N. Brantley, C. W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7130–7147; c) R. Groote, R. T. M. Jakobs, R. P. Sijbesma, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4846–4859; d) Z. S. Kean, S. L. Craig, *Polymer* **2012**, *53*, 1035–1048.
- [25] C. E. Diesendruck, J. S. Moore in *Self-Healing Polymers: From Principles to Applications* (Hrsg.: W. Binder), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 191–211.
- [26] J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
- [27] W. F. Busse, R. N. Cunningham, *Proc. Rubber Technol. Conf. London* **1938**, 288–301.
- [28] R. S. Porter, A. Casale, *Polym. Eng. Sci.* **1985**, *25*, 129–156.
- [29] S. M. Wiederhorn, P. R. Townsend, *J. Am. Ceram. Soc.* **1970**, *53*, 486–489.
- [30] a) P. Duffaud, G. Hochstrasser, I. Peyches, *CR. Acad. Sci. B* **1969**, *268*, 1761–1765; b) G. Hochstrasser, *Symp. Surface Verre Ses Trait. Mod. C. R.* **1967**, 79–97.
- [31] a) K. O'Connor, R. Wool, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 5075–5079; b) J. O. McGarel, R. P. Wool, *J. Polym. Sci. Part B* **1987**, *25*, 2541–2560; c) M. Yamaguchi, S. Ono, M. Terano, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1396–1399; d) M. A. M. Rahmathullah, G. R. Palme-se, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 2191–2201.

- [32] L. Huang, N. Yi, Y. Wu, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2224–2228.
- [33] K. L. Berkowski, S. L. Potisek, C. R. Hickenboth, J. S. Moore, *Macromolecules* **2005**, 38, 8975–8978.
- [34] M. J. Kryger, M. T. Ong, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, T. J. Martinez, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4558–4559.
- [35] A. L. Black-Ramirez, Z. S. Kean, J. A. Orlicki, M. Champhekar, S. M. Elsagr, W. E. Krause, S. L. Craig, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 757–761.
- [36] a) R. T. M. Jakobs, R. P. Sijbesma, *Organometallics* **2012**, 31, 2476–2481; b) A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 133–137.
- [37] J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, *Chem. Commun.* **2008**, 4416–4418.
- [38] T. Shiraki, C. E. Diesendruck, J. S. Moore, *Faraday Discuss.* **2014**, 170, 385–394.
- [39] S. Karthikeyan, S. L. Potisek, A. Piermattei, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14968–14969.
- [40] C. K. Lee, C. E. Diesendruck, E. Lu, A. N. Pickett, P. A. May, J. S. Moore, P. V. Braun, *Macromolecules* **2014**, 47, 2690–2694.
- [41] C. R. Hickenboth, J. D. Rule, J. S. Moore, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8435–8448.
- [42] C. E. Diesendruck, B. D. Steinberg, N. Sugai, M. N. Silberstein, N. R. Sottos, S. R. White, P. V. Braun, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12446–12449.
- [43] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, 295, 1698–1702.
- [44] a) C. M. Chung, Y. S. Roh, S. Y. Cho, J. G. Kim, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3982–3984; b) P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2024–2027; c) T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, 308, 1615–1617; d) D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, 334, 965–968; e) M. Pepels, I. Filot, B. Klumperman, H. Goossens, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4955–4965; f) M. J. Barthel, T. Rudolph, A. Teichler, R. M. Paulus, J. Vitz, S. Hoepfner, M. D. Hager, F. H. Schacher, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 4921–4932.
- [45] H. M. Klukovich, Z. S. Kean, S. T. Iacono, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17882–17888.
- [46] P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2024–2027.
- [47] R. C. Osthoff, A. M. Bueche, W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4659–4663.
- [48] Y. X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14226–14231.
- [49] a) D. Xu, J. L. Hawk, D. M. Loveless, S. L. Jeon, S. L. Craig, *Macromolecules* **2010**, 43, 3556–3565; b) J. M. J. Paulusse, D. J. M. van Beek, R. P. Sijbesma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2392–2397.
- [50] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, 451, 977–980.
- [51] F. Maes, D. Montarnal, S. Cantournet, F. Tournilhac, L. Corté, L. Leibler, *Soft Matter* **2012**, 8, 1681–1687.
- [52] U. Mansfeld, M. D. Hager, R. Hoogenboom, C. Ott, A. Winter, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2009**, 3386–3388.
- [53] a) J.-L. Wietor, A. Dimopoulos, L. E. Govaert, R. A. T. M. van Benthem, G. de With, R. P. Sijbesma, *Macromolecules* **2009**, 42, 6640–6646; b) A. M. Kushner, J. D. Vossler, G. A. Williams, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8766–8768.
- [54] a) Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, Z. Guan, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 467–472; b) J. Hentschel, A. M. Kushner, J. Ziller, Z. Guan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10561–10565; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10713–10717.
- [55] A. A. Agrawal, K. Konno, *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.* **2009**, 40, 311–331.
- [56] A. Nellesen, M. von Tapavicza, J. Bertling, A. M. Schmidt, G. Bauer, T. Speck, *Int. Polym. Sci. Technol.* **2011**, 38, 1–4.
- [57] X. Gidrol, H. Chrestin, H. L. Tan, A. Kush, *J. Biol. Chem.* **1994**, 269, 9278–9283.
- [58] G. Bauer, A. Nellesen, T. Speck in *Design and Nature V* (Hrsg.: C. A. Brebbia, A. Carpi), WIT Press, Southampton, **2010**, S. 453–459.
- [59] J. D. Rule, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2007**, 48, 3520–3529.
- [60] B. J. Blaiszik, N. R. Sottos, S. R. White, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 978–986.
- [61] A. P. Esser-Kahn, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Macromolecules* **2011**, 44, 5539–5553.
- [62] M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, H. Jin, S. R. Schelkopf, D. S. Stradley, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 1195–1199.
- [63] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsulation* **2003**, 20, 719–730.
- [64] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, 409, 794–797.
- [65] G. O. Wilson, K. A. Porter, H. Weissman, S. R. White, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1817–1825.
- [66] J. D. Rule, E. N. Brown, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 205–208.
- [67] G. O. Wilson, M. M. Caruso, N. T. Reimer, S. R. White, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3288–3297.
- [68] J. M. Kamphaus, J. D. Rule, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *J. R. Soc. Interface* **2008**, 5, 95–103.
- [69] B. Aïssa, R. Nechache, E. Haddad, W. Jamroz, P. G. Merle, F. Rosei, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 9800–9804.
- [70] a) E. L. Kirkby, J. D. Rule, V. J. Michaud, N. R. Sottos, S. R. White, J. A. E. Manson, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2253–2260; b) E. L. Kirkby, V. J. Michaud, J. A. E. Manson, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2009**, 50, 5533–5538.
- [71] G. O. Wilson, M. M. Caruso, S. R. Schelkopf, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 3072–3077.
- [72] A. J. Patel, N. R. Sottos, E. D. Wetzel, S. R. White, *Composites Part A* **2010**, 41, 360–368.
- [73] a) M. R. Kessler, S. R. White, *Composites Part A* **2001**, 32, 683–699; K. Sanada, I. Yasuda, Y. Shindo, *Plast. Rubber Compos.* **2006**, 35, 67–72.
- [74] J. L. Moll, S. R. White, N. R. Sottos, *J. Compos. Mater.* **2010**, 44, 2573–2585.
- [75] M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *Composites Part A* **2003**, 34, 743–753.
- [76] X. F. Wu, A. Rahman, Z. Zhou, D. D. Pelot, S. Sinha-Ray, B. Chen, S. Payne, A. L. Yarin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 1383–1393.
- [77] G. O. Wilson, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, H. M. Andersson, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 44–52.
- [78] G. Lewis, B. Wellborn, L. Jones, P. Biggs, *J. Appl. Biomater. Biomech.* **2009**, 7, 90–96.
- [79] J. Gilford, M. M. Hassan, T. Rupnow, M. Barbato, A. Okeil, S. Asadi, *J. Mater. Civ. Eng.* **2014**, 26, 886–896.
- [80] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, W. Zhang, *Adv. Compos. Lett.* **2007**, 16, 167–172.
- [81] L. Yuan, G. Z. Liang, J. Q. Xie, L. Li, J. Guo, *Polymer* **2006**, 47, 5338–5349.
- [82] T. Yin, L. Zhou, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Smart Mater. Struct.* **2008**, 17, 015019.
- [83] T. Yin, M. Z. Rong, J. S. Wu, H. B. Chen, M. Q. Zhang, *Composites Part A* **2008**, 39, 1479–1487.
- [84] K. R. Hart, E. D. Wetzel, N. R. Sottos, S. R. White, *P. Am. Soc. Compos.* **2014**, Session VI.
- [85] D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2009**, 50, 560–568.

- [86] D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2009**, *50*, 2967–2975.
- [87] Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, B. Chen, G. C. Yang, X. M. Li, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5197–5202.
- [88] P. W. Chen, G. Cadisch, A. R. Studart, *Langmuir* **2014**, *30*, 2346–2350.
- [89] D. A. McIlroy, B. J. Blaiszik, P. V. Braun, S. R. White, N. R. Sottos, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2008**, *49*, 963–964.
- [90] D. A. McIlroy, B. J. Blaiszik, M. M. Caruso, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1855–1859.
- [91] J. Li, A. D. Hughes, T. H. Kalantar, I. J. Drake, C. J. Tucker, J. S. Moore, *ACS Macro. Lett.* **2014**, *3*, 976–980.
- [92] H. Jin, C. L. Mangun, D. S. Stradley, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2012**, *53*, 581–587.
- [93] S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 997–1000.
- [94] C. L. Mangun, A. C. Mader, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2010**, *51*, 4063–4068.
- [95] S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 645–649.
- [96] B. Beiermann, M. W. Keller, N. R. Sottos, *Smart Mater. Struct.* **2009**, *18*, 085001.
- [97] M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2399–2404.
- [98] M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos, *Polymer* **2008**, *49*, 3136–3145.
- [99] J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9650–9655.
- [100] a) M. Huang, J. Yang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11123–11130; b) M. Huang, J. Yang, *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 168–175.
- [101] M. Gragert, M. Schunack, W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 419–425.
- [102] P. A. Pratama, M. Sharifi, A. M. Peterson, G. R. Palmese, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12425–12431.
- [103] G. O. Wilson, J. W. Henderson, M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, P. J. McIntire, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *J. Polym. Sci. Part A* **2010**, *48*, 2698–2708.
- [104] K. Jud, H. H. Kausch, J. G. Williams, *J. Mater. Sci.* **1981**, *16*, 204–210.
- [105] M. M. Caruso, D. A. Delafuente, V. Ho, N. R. Sottos, J. S. Moore, S. R. White, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8830–8832.
- [106] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsulation* **2003**, *20*, 719–730.
- [107] S. Neuser, V. Michaud, S. White, *Polymer* **2012**, *53*, 370–378.
- [108] B. J. Blaiszik, M. M. Caruso, D. McIlroy, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Polymer* **2009**, *50*, 990–997.
- [109] M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, S. R. White, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1898–1904.
- [110] B. Miller, P. Muri, L. A. Rebenfeld, *Compos. Sci. Technol.* **1987**, *28*, 17–32.
- [111] A. R. Jones, B. J. Blaiszik, S. R. White, N. R. Sottos, *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *79*, 1–7.
- [112] A. R. Jones, A. Cintora, S. R. White, N. R. Sottos, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 6033–6039.
- [113] E. M. C. Jones, M. N. Silberstein, S. R. White, N. R. Sottos, *Exp. Mech.* **2014**, *54*, 971–985.
- [114] M. M. Caruso, S. R. Schelkopf, A. C. Jackson, A. M. Landry, P. V. Braun, J. S. Moore, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6093–6096.
- [115] S. A. Odom, T. P. Tyler, M. M. Caruso, J. A. Ritchey, M. V. Schulmerich, S. J. Robinson, R. Bhargava, N. R. Sottos, S. R. White, M. C. Hersam, J. S. Moore, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 043106.
- [116] S. A. Odom, M. M. Caruso, A. D. Finke, A. M. Prokup, J. A. Ritchey, J. H. Leonard, S. R. White, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1721–1727.
- [117] a) B. J. Blaiszik, A. R. Jones, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsulation* **2014**, *31*, 350–354; b) B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, M. E. Grady, D. A. McIlroy, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 398–401.
- [118] S. Kang, A. R. Jones, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2947–2956.
- [119] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today* **2012**, *7*, 414.
- [120] a) K. J. Clemetson, *Thromb. Res.* **2012**, *129*, 220–224; b) N. Mackman, R. E. Tilley, N. S. Key, *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.* **2007**, *27*, 1687–1693.
- [121] a) W. K. Stadelmann, A. G. Digenis, G. R. Tobin, *Am. J. Surg.* **1998**, *176*, 26S–38S; b) K. S. Midwood, L. V. Williams, J. E. Schwarzbauer, *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2004**, *36*, 1031–1037.
- [122] H. Y. Chang, J. B. Sneddon, A. A. Alizadeh, R. Sood, R. B. West, K. Montgomery, J. T. Chi, M. Van De Rijn, D. Botstein, P. O. Brown, *PLoS Biol.* **2004**, *2*, e7.
- [123] K. S. Midwood, L. V. Williams, J. E. Schwarzbauer, *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2004**, *36*, 1031–1037.
- [124] M. Motuku, U. K. Vaidya, G. M. Janowski, *Smart Mater. Struct.* **1999**, *8*, 623–628.
- [125] C. Dry, N. R. Sottos, *SPIE Proc. Smart Struct. Mater.* **1993**, *1916*, 438–444.
- [126] C. Dry, *Compos. Struct.* **1996**, *35*, 263–269.
- [127] C. Dry, W. McMillan, *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 297–300.
- [128] S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J. Hawyes, L. Humberstone, P. T. Curti, *Composites Part A* **2001**, *32*, 1767–1776.
- [129] J. W. C. Pang, I. P. Bond, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 1791–1799.
- [130] a) R. S. Trask, I. P. Bond, *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15*, 704–710; b) R. S. Trask, G. J. Williams, I. P. Bond, *J. R. Soc. Interface* **2007**, *4*, 363–371; c) G. Williams, R. Trask, I. Bond, *Composites Part A* **2007**, *38*, 1525–1532.
- [131] H. R. Williams, R. S. Trask, I. P. Bond, *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16*, 1198–1207.
- [132] H. R. Williams, R. S. Trask, I. P. Bond, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 3171–3177.
- [133] D. Therriault, S. R. White, J. A. Lewis, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 265–271.
- [134] *Lab Chip* **2005**, *5*, 580–582.
- [135] D. Therriault, S. R. White, J. A. Lewis, *Appl. Rheol.* **2007**, *17*, 10112.
- [136] K. S. Toohey, C. J. Hansen, J. A. Lewis, S. R. White, N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1399–1405.
- [137] C. J. Hansen, W. Wu, K. S. Toohey, N. R. Sottos, S. R. White, J. A. Lewis, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4143–4147.
- [138] T. A. Jenne, W. D. Keat, M. C. Larson, *Eng. Fract. Mech.* **2003**, *70*, 1697–1719.
- [139] A. R. Hamilton, N. R. Sottos, S. R. White, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5159–5163.
- [140] A. R. Hamilton, N. R. Sottos, S. R. White, *J. R. Soc. Interface* **2012**, *9*, 1020–1028.
- [141] J. F. Patrick, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2012**, *53*, 4231–4240.
- [142] A. P. Esser-Kahn, P. R. Thakre, H. Dong, J. F. Patrick, V. K. Vlasko-Vlasov, N. R. Sottos, J. S. Moore, S. R. White, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3654–3658.
- [143] Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 53–59.
- [144] H. Dong, A. P. Esser-Kahn, P. R. Thakre, J. F. Patrick, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 503–509.
- [145] J. F. Patrick, K. R. Hart, B. P. Krull, C. E. Diesendruck, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4302–4308.
- [146] a) T. W. Holstein, E. Hobmayer, U. Technau, *Dev. Dyn.* **2003**, *226*, 257–267; b) F. Rentzsch, C. Guder, D. Vocke, B. Hob-

- mayer, T. W. Holstein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 3249–3254.
- [147] P. W. Reddien, A. Sánchez-Alvarado, *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* **2004**, *20*, 725–757.
- [148] M. D. Candia Carnevali, F. Bonasoro, *Microsc. Res. Tech.* **2001**, *55*, 403–426.
- [149] a) J. P. Brookes, A. Kumar, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2002**, *3*, 566–574; b) L. Iten, S. V. Bryant, *Roux's Arch. Dev. Biol.* **1973**, *173*, 263–282.
- [150] S. Piraino, F. Boero, B. Aeschbach, V. Schmid, *Biol. Bull.* **1996**, *190*, 302–312.
- [151] S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, B. P. Krull, W. A. Santa Cruz, R. C. R. Gergely, *Science* **2014**, *344*, 620–623.
- [152] C. E. Diesendruck, G. I. Peterson, H. J. Kulik, J. A. Kaitz, B. D. Mar, P. A. May, S. R. White, T. J. Martinez, A. J. Boydston, J. S. Moore, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 623–628.
- [153] J. A. Kaitz, C. E. Diesendruck, J. S. Moore, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3603–3607.
- [154] I. D. Robertson, H. Lopez-Hernandez, S. R. White, J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18469–18474.

Eingegangen am 18. Januar 2015

Online veröffentlicht am 21. Juli 2015

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm