

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Abstract.....	IX
1 Einleitung	1
1.1 POLYURETHANE ALS BEISPIEL FÜR PHASENSEGREGIERTE BLOCKCOPOLYMERE	1
1.2 PFROPFCOPOLYMERE	6
1.3 ELASTIZITÄT	7
1.4 STIMULI-SENSITIVE MATERIALIEN	8
2 Aufgabenstellung	11
3 Konzept	13
4 Synthese und Eigenschaften von linearen Polyetheresterurethanen mit Formgedächtniseigenschaften	17
4.1 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON ALIPHATISCHEN α,ω -DIHYDROXY(OLIGOETHERESTERN) UND α,ω -DIHYDROXY(OLIGOESTERN)	17
4.1.1 Synthese und Eigenschaften von α,ω -Dihydroxy[oligo(<i>p</i> -dioxanon)]	18
4.1.2 Copolymerisation von <i>p</i> -Dioxanon mit weiteren heterozyklischen Monomeren	33
4.1.3 Synthese und Eigenschaften von α,ω -Dihydroxy[oligo[(<i>rac</i> -lactid)- <i>co</i> -glycolid]]	38
4.1.4 Zusammenfassung	41
4.2 SYNTHESE UND POLYMERISATIONSVERHALTEN DER POLYETHERESTERURETHANE	42
4.2.1 Polyetheresterurethane mit Oligo(ϵ -caprolacton) als Schaltsegment	46
4.2.2 Polyetheresterurethane mit Oligo[(<i>rac</i> -lactid)- <i>co</i> -glycolid] als Schaltsegment	48
4.3 THERMISCHE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERE	50
4.3.1 Qualitative Beschreibung der thermischen Übergänge	50
4.3.2 Einfluss der Blocklänge des Schaltsegments	54
4.3.3 Einfluss des Hartsegmentanteils	56
4.3.4 Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Glasübergangstemperatur des amorphen Schaltsegments von PDLG-Polymeren	61
4.3.5 Einfluss von Kristallisationstemperatur und Abkühlgeschwindigkeit auf das Schmelzverhalten von Oligo(ϵ -caprolacton)-Segmenten in PDC-Polymeren	62
4.4 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN	67
4.4.1 Kriechverhalten der Polymere	67

4.4.2	Einfluss der Molmasse auf die mechanischen Eigenschaften oberhalb der Phasenübergangstemperatur des Schaltsegments	70
4.4.3	Einfluss der Temperatur und des Hartsegmentanteils auf das Zug-Dehnungsverhalten von Multiblockcopolymeren mit Oligo(ϵ -caprolacton) als Schaltsegment.....	72
4.4.4	Einfluss der Temperatur und des Hartsegmentanteils auf das Zug-Dehnungsverhalten von Multiblockcopolymeren mit Oligo[(<i>rac</i> -lactid)-co-glycolid] als Schaltsegment	74
4.5	FORMGEDÄCHTNISEIGENSCHAFTEN	79
4.5.1	Prinzipieller Ablauf der Experimente	79
4.5.2	Einfluss des Hartsegmentanteils	84
4.5.3	Einfluss der Verstreckung	87
4.5.4	Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit	89
4.6	HYDROLYTISCHE ABBAUVERSUCHE.....	91
4.6.1	Allgemeine Beobachtungen und Änderung der relativen Masse.....	92
4.6.2	Änderung der relativen Molmasse	93
4.6.3	Änderung der Zusammensetzung.....	94
4.6.4	Änderung der thermischen Eigenschaften	96
5	Synthese und Eigenschaften von Polyetheresterurethanen mit Kammstruktur.....	101
5.1	SYNTHESEKONZEPT.....	101
5.2	SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON POLYFUNKTIONELLEN POLYETHERURETHANEN.....	102
5.2.1	Modellreaktion.....	103
5.2.2	Synthese und Eigenschaften von Polyetherurethanen mit geschützten Hydroxygruppen	104
5.2.3	Saure Hydrolyse der Schutzgruppen und Nachweis der Hydroxygruppen	105
5.3	RINGÖFFNENDE POLYMERISATION VON HETEROZYKLISCHEN MONOMEREN MIT POLYFUNKTIONELLEN POLYETHERURETHANEN	108
5.3.1	Anionische ringöffnende Polymerisation	108
5.3.2	Ringöffnende Polymerisation mit Koordinationskatalysatoren	110
5.4	EIGENSCHAFTEN DER PFROPFCOPOLYMERE	111
5.4.1	Thermische Eigenschaften.....	113
5.4.2	Mechanische Eigenschaften und Formgedächtniseigenschaften	115
5.5	ZUSAMMENFASSUNG.....	117
6	Diskussion	119
7	Zusammenfassung.....	123

8	Ausblick	127
9	Experimenteller Teil	129
9.1	CHEMIKALIEN	129
9.2	SYNTHESEN	130
9.3	METHODEN	145
10	Literaturverzeichnis	159
11	Anhang	165
11.1	DEFINITION DER KURZBEZEICHNUNGEN	165
11.2	HERLEITUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER ZAHLENMITTLEREN MOLMASSEN M_N DER HERGESTELLTEN COOLIGOMERE	167
11.3	^1H NMR-SPEKTREN UND ZUORDNUNG DER SIGNALGRUPPEN VON RELEVANTEN VERBINDUNGEN	172
11.4	<i>IN VITRO</i> ZELLKULTURUNTERSUCHUNGEN	180
11.4.1	Einfluss der Sterilisation	181
11.4.2	Agarose-Diffusionstest	183
11.4.3	MTT-Test	186
11.4.4	Lactat-Dehydrogenase-Test	187
11.4.5	Zusammenfassung der Biokompatibilitätstests	188
11.5	EIGENSCHAFTEN VON α,ω -DIHYDROXY[OLIGO(ϵ -CAPROLACTON)]	189