

# Mechanoaktivierte Selbstaflösung von Hydrogelen mittels eines Signalverstärkungsmechanismus

Claudius Lupfer, Sebastian Seitel, Oliver Skarsetz, und Andreas Walther\*

**Abstract:** Zelluläre Organismen verfügen über komplexe mechanoadaptive Systeme, die es ihnen ermöglichen, Kräfte zu spüren und sie mit (bio)chemischen Regelkreisläufen zur funktionellen Anpassung zu verarbeiten. Inspiriert durch solche Prozesse stellt diese Studie ein Hydrogelsystem vor, das zur mechanisch aktivierten und chemisch amplifizierten Selbstaflösung fähig ist. Die hierzu entwickelten Hydrogele können mechanisch Radikale erzeugen, die in einer sich selbst ausbreitenden radikalischen Entnetzungsreaktion verarbeitet und verstärkt werden, was letztendlich zu einer mechanisch ausgelösten Selbstaflösung führt. Wir setzen dieses System bei der mechanoinduzierten Ablösung und in einem Doppelschichtaktuator ein, bei dem die durch Schwellung verursachte Biegung ausreichend Kraft für den selektiven Abbau einer Schicht erzeugt, was zu einer autonomen Selbstregulierung im Zusammenhang mit der Entbiegung führt. Unsere Arbeit hilft bei der Definition von Designkriterien für molekular kontrollierte adaptive und selbstregulierende Materialien mit integrierter mechanochemischer Informationsverarbeitung und zeigt deren Potenzial für Adhäsive und die Soft Robotik auf.

Das Erfassen mechanischer Kräfte und die Anpassung des Funktionszustands mithilfe präziser molekularer Mechanismen ist ein Schlüsselbereich der zellulären Mechanoadaptation.<sup>[1]</sup> Die mechanische Anpassung erfolgt in der Regel durch zwei primäre Komponenten, ein Kraftsensormodul und eine gekoppelte funktionelle Einheit, z.B. das Zytoskelett, auf die das Kraftmessereignis übertragen wird. (Bio)chemische Signalverarbeitung spielt oft eine Schlüsselrolle bei der Umwandlung und Verstärkung einiger weniger Kraftmessereignis in ein greifbares funktionales Ergebnis.

Synthetische Systeme, die in der Lage sind, sich als Reaktion auf mechanische Kräfte zu verändern, sind seit der Entdeckung der Makromoleküle bekannt.<sup>[2]</sup> Allerdings ist

die Konstruktion synthetischer Materialien mit ausgefeilter mechanischer Empfindlichkeit zur präzisen Krafterkennung und -reaktion erst seit Kurzem eine praktikable Option.

Zu diesem Zweck haben in den letzten Jahren mechanochrome Materialien, die bei mechanischer Belastung ihre optischen Eigenschaften verändern, große Aufmerksamkeit erregt. Diese Materialien dienen verschiedenen Zwecken, einschließlich der Überwachung der strukturellen Integrität<sup>[3,4]</sup> und der Erfassung komplexer mechanischer Prozesse wie Zell-Matrix-Wechselwirkungen.<sup>[5]</sup> Eine große Herausforderung im Bereich mechanosensitiver Materialien besteht darin, über die Meldung mechanischer Kräfte hinauszugehen und das mechanoaktivierte System für bestimmte nachgeschaltete Prozesse zu nutzen. Beispielsweise wurde mechanischer Stress zur Aktivierung funktioneller Gruppen,<sup>[6]</sup> zur Wirkstofffreisetzung,<sup>[7,8]</sup> oder zur Umwandlung eines nichtleitenden Polymers in ein halbleitendes<sup>[9]</sup> verwendet, wodurch durch die Anpassung an ein Signal eine neue funktionale Eigenschaft verliehen wurde. Azoverbindungen haben sich als zuverlässiges Werkzeug zur Erzeugung von Mechanoradikalen erwiesen.<sup>[10,11]</sup> In Bezug auf mechanische Effekte wurde beispielsweise über selbstverstärkende Hydrogele berichtet, die durch wiederholte Erzeugung von Mechanoradikalen infiltrierte Monomere in ein hoch vernetztes Netzwerk polymerisieren.<sup>[12]</sup> Zur Vorhersage der korrekten Reaktivität und der erforderlichen Kräfte zum Aufbrechen von Mechanophoren hat sich die Constrained Geometries Simulated External Forces (CoGEF) Methode als wertvolle Methode erwiesen.<sup>[13,14]</sup>

Einer der wichtigsten Aspekte bei der Erzeugung mechanisch induzierter nachgeschalteter Effekte ist die Überlegung, wie wenige Mechanoereignisse mit Hilfe von Signalverarbeitungsnetzwerken im Rahmen globaler funktionaler Anpassungsprozesse in viele Effektoren übersetzt werden können. Zu diesem Zweck wurden wichtige Fortschritte bei der Verknüpfung chemischer Schaltkreise zur Regulierung von Materialien erzielt, z.B. mit transienten Lebenszyklen oder zur Übertragung von Signalen in Materialien.<sup>[15-26]</sup>

In diesem Artikel stellen wir ein Hydrogelsystem vor, das zur vollständigen Selbstaflösung durch einen mechanisch aktivierten Selbstzerstörungsmechanismus fähig ist, der ein Signalverstärkungsszenario nutzt. Das System nutzt Radikal-Additions-Fragmentierungs-Ketten-Transfer (AFCT), um ein einzelnes mechano-radikalisches Ereignis in mehrere Kettenbruchereignisse umzuwandeln. Wir werden zeigen, wie diese Ereignisse für die funktionale Anpassung auf der Ebene von Materialsystemen für die druckinduzierte Ablösung von Adhäsiven sowie für selbstregulierende Soft Robotik genutzt werden können.

[\*] C. Lupfer, S. Seitel, O. Skarsetz, A. Walther  
Life-Like Materials and Systems, Department Chemie, Universität Mainz  
Duesbergweg 10-14, 55218 Mainz (Deutschland)  
E-mail: andreas.walther@uni-mainz.de

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Unser Hydrogelsystem besteht aus Dibenzocyclooctin-terminiertem 4-Arm Stern-Poly(ethylenglykol) (PEG-DBCO,  $M_n=20 \text{ kg mol}^{-1}$ , Armlänge = 113 Wiederholungseinheiten), die bei der Überlappkonzentration ( $c=62 \text{ g/L}$ ) mit einer Mischung aus Azid-terminierten Diazo-Linker (AzoCL) und Allyldithioether-Linker (ADTE) über eine spannungsvermittelte Azid-Alkin-Klickreaktion (SPAAC) vernetzt sind (Abbildung 1a). AzoCL wurde aufgrund seiner Fähigkeit zur spezifischen homolytischen Spaltung bei mechanischer Belastung verwendet, während ADTE die Fähigkeit besitzt, das Radikalsignal in Gegenwart freier kleiner Thiole zu verbreiten, was zu einem verstärkten Selbstauflösungsprozess führt.

Abbildung 1c zeigt mechanistische Details der Mechano-signalgenerierung und der anschließenden Signalverstärkung. Zunächst gebildete Mechanoradikale werden über einen Wasserstoffatomtransfer auf das enthaltene Mercaptoethanol (ME) übertragen, was zur Bildung von Thiylradikalen führt. Sowohl die Kohlenstoffradikale als auch die Thiylradikale können mit dem ADTE-Linker reagieren. Durch eine Reihe von Thiol-En-Additionen in Gegenwart von Thiylradikalen kommt es zu einem schnellen Kettenbruch des Netzwerks. Jede Thiol-En-Addition verbraucht ein Thiylradikal und erzeugt ein weiteres, was zur Umwandlung des ADTE von einem vernetzten Zustand in einen nichtvernetzten Zustand führt und gleichzeitig ein an das Netzwerk gebundenes Thiylradikal erzeugt. Dieser zyklische Prozess beinhaltet das wiederholte Auftreten einer Thiol-En-Addition und Kettenübertragung vom freigesetzten Netzwerk-Thiyl auf ein freies Thiol, was zum Ersatz vernetzender ADTEs durch ihre nicht vernetzenden Gegenstücke führt. Wir haben AzoCL eingebaut, um eine einfache Bildung von Mechanoradikalen zu gewährleisten. CoGEF-Berechnungen zeigen tatsächlich, dass die zur Spaltung des AzoCL erforderliche Kraft 2.0 nN beträgt, was niedriger ist als die 4.5 nN, die zur Spaltung des ADTE erforderlich sind (Abbildung 1d). Dies weist auf eine bevorzugte Mechanoaktivierung des AzoCL hin.

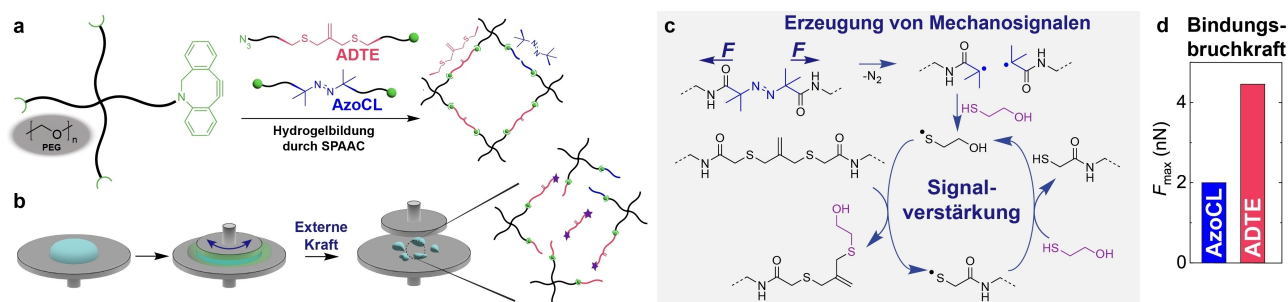
Wir verwendeten oszillierende Scherrheologie, um die Gelbildung sowie die Mechanoimmolation zu verfolgen (Abbildung 1b). Die Gelierung der Hydrogele erfolgt bei

Raumtemperatur schnell. Der Gelpunkt, definiert als der Übergang des Speichermoduls ( $G'$ ) und des Verlustmoduls ( $G''$ ), tritt typischerweise innerhalb von 20 Sekunden nach dem Mischen auf (ca. 10 s nach dem Einsetzen in das Rheometer). Die Gele erreichen ihren Endzustand  $G'$  von 2–4 kPa nach ca. 10 Minuten (Abbildung S1).

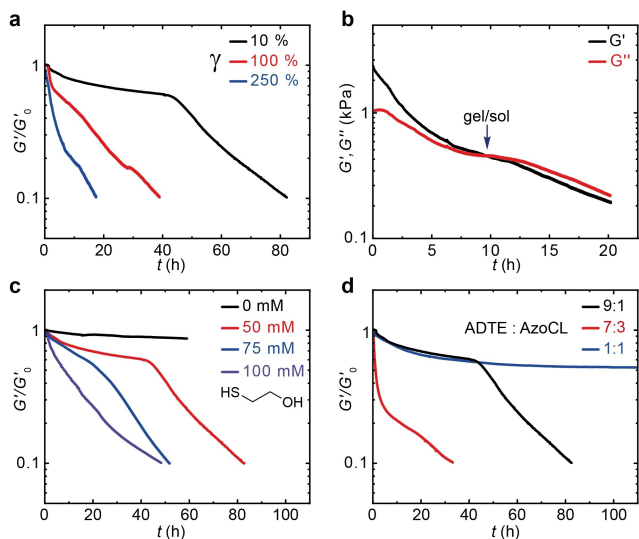
In Bezug auf das mechanoadaptive Verhalten ermöglicht die Rheologie einen bedeutenden Einblick in den Mechanoimmolationsprozess als Funktion (i) der Dehnungsamplitude ( $\gamma$ ), (ii) der Konzentration des zur Signalverstärkung benötigten Hilfsagens (ME) und (iii) des Verhältnisses von Signalverstärker zu Signalgenerator (ADTE:AzoCL). Die Darstellung des relativen Verlusts von  $G'$  durch Normierung auf  $G'_0$  (zum Zeitpunkt = 0) ist eine effiziente Methode zur Beschreibung des zeitabhängigen und scherungsinduzierten mechano-immolativen Verhaltens. Wir betrachteten einen Abfall auf 10 % von  $G'_0$  als Endpunkt für den Vergleich des Zeitrahmens der Prozesse.

Der erste wichtige zu berücksichtigende Parameter ist die Dehnungsamplitude, die während der Oszillationsrheologie verwendet wird (Abbildung 2a). Hydrogele, die ein Verhältnis von ADTE:AzoCL = 9:1 (Gesamtkonzentration beider Komponenten = 6.8 mM) und 50 mM ME enthalten, zeigen eindeutig eine schnellere Mechanoimmolation bei größeren Spannungsamplituden. Eine Spannungsamplitude von 250 %, die nahe an der Streckgrenze des Gels liegt (Abbildung S2), führt zu einer zweifach bzw. vierfach schnelleren Immolation im Vergleich zu Spannungsamplituden von 100 % bzw. 10 % (Abbildung 2a). Dies kann durch die Tatsache erklärt werden, dass größere Amplituden mehr Spannung innerhalb des Hydrogelnetzwerks ausüben und zu mehr Bindungsbrüchen führen, die die sich selbst ausbreitende Selbstauflösung einleiten. Der deutliche  $G'/G''$ -Übergang während der mechanischen Auflösung bestätigt das Auftreten eines Gel-zu-Sol-Übergangs und einer Verflüssigung während des Prozesses (Abbildung 2b).

Darüber hinaus ist das Vorhandensein und die Konzentration von ME entscheidend für das Auftreten und die Geschwindigkeit der Auflösung (Abbildung 2c). Hervorzuheben ist, dass der mechanische Abbau vollständig ausbleibt, wenn kein ME vorhanden ist. Dies bestätigt, dass die



**Abbildung 1.** Aufbau und Funktionsweise von mechano-immolativen Hydrogelen. (a) Hydrogelbildung unter Verwendung von DBCO-funktionalisiertem 4-Arm-PEG und Diazid-terminierten Allyldithioether- (ADTE) und Diazoalkan (AzoCL) Vernetzern. (b) Experimenteller Ansatz zur Messung der Degradation mechano-immolativer Hydrogele mittels oszillatorischer Platten-Scherrheologie. (c) Mechanismus der Immolation: Erzeugung von Mechano-Radikalen und anschließende Signalverstärkung und gleichzeitiger Netzwerkabbau durch einen Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer-Mechanismus (AFCT) in Gegenwart eines kleinen Thiomoleküls (ME). (d) CoGEF-Berechnungen der Bruchkräfte für die beiden Vernetzer zeigen einen bevorzugten Bruch des AzoCL.



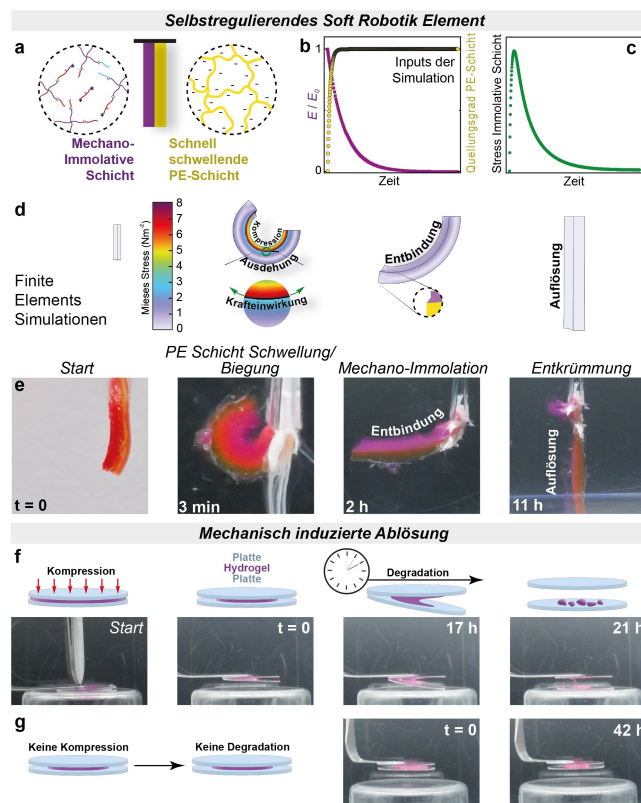
**Abbildung 2.** Rheologische Analyse der mechanisch induzierten Auflösung von Hydrogelen. (a) Untersuchung der der Dehnungsamplitude  $\gamma$ . (b)  $G'/G''$  Überkreuzung und Gel-zu-Sol-Übergang während der Mechanoimmolation bei  $\gamma = 250\%$ . (c) Einfluss der ME-Konzentration. (d) Einfluss des Verhältnisses von ADTE:AzoCL. Sofern nicht anders angegeben:  $\gamma = 10\%$ , Winkelfrequenz =  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , 6.2 wt% PEG-DBCO, 50 mM ME, ADTE:AzoCL = 9:1.

einfache Aktivierung einiger Mechanoradikale während der Scherung für eine globale Materialreaktion nicht ausreicht. Der Signalverstärkungsmechanismus muss vorhanden sein. Ein kontinuierlicher Anstieg der ME-Konzentration von 50, 75 auf 100 mM führt zu einer Beschleunigung des Auflösungsprozesses proportional zur ME-Konzentration.

Eine Variation des Verhältnisses von mechanolabilem AzoCL zu radikalabilem ADTE gibt Aufschluss über wichtige Details ihrer Funktionen (Abbildung 2c). Für ADTE:AzoCL = 1:1 – ein System, das im Vergleich zu unserem Standardsystem oben fünfmal mehr AzoCL enthält – konvergiert  $G'$  nur gegen etwa 50% von  $G'_0$ . Dies legt nahe, dass die AzoCL-Bindungen während des radikalinduzierten Abbaus weitgehend erhalten bleiben oder zumindest im Vergleich zu den ADTE-Einheiten weniger leicht radikalisch brechen. Dies legt eine Grenze dafür fest, wie viele mechanolabile AzoCL-Einheiten implementiert werden können, um dennoch einen effizienten Abbau basierend auf kleinen Kräften zu ermöglichen, die unter die Perkolationsschwelle des Netzwerks fallen. Allerdings ist die anfängliche Abbaurrate im Vergleich zu den Standardbedingungen von 10% AzoCL etwa zehnmal schneller wenn 30% radikalbildendes AzoCL verwendet werden (Abbildung 2d), wohingegen das Gesamtausmaß des Abbaus ähnlich ist, wie in derselben Abbildung zu sehen ist (Gesamtabfall von  $G'/G'_0$ ). Diese nichtlinearen Korrelationen resultieren aus Unterschieden in der chemischen Anfälligkeit für einen Abbau während der Signalübertragung und auch aus dem unterschiedlichen Ausmaß der Mechanoaktivierung, wenn die Gele während des Immolationsprozesses weicher werden.

Als Nächstes werden wir zeigen, wie diese mechanischen Auflösungsprozesse für neue Funktionalitäten hinsichtlich

selbstregulierender Soft Robotik Elemente und die mechanisch induzierte Ablösung von Adhäsiven genutzt werden können. Wir konzentrieren uns zunächst auf ein selbstregulierendes Soft Robotik Element, indem wir ein Doppelschichtsystem aufbauen, das aus einer Schicht unseres mechano-immolativen Gels in Kombination mit einer stark quellenden Polyelektrolytschicht (PE) auf Basis von Poly(2-acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure) besteht (pAMPS; Abbildung 3a; eine synchronisierte Darstellung finden Sie im Film S1). Wir stellten die Hypothese auf, dass das



**Abbildung 3.** Verwendung mechano-immolativer Hydrogele in funktionalen Materialkonzepten. (a) Ein selbstregulierendes Soft-Robotik-Doppelschichtelement, bestehend aus einem mechanoimmolativen Gel (6.2 Gew% sPEG-DBCO; ADTE:AzoCL = 9:1, gefärbt durch Einarbeitung von Spuren eines fluoreszierenden Polymers) und einer PE-Schicht (25 Gew% pAMPS vernetzt mit Methylbisacrylamid im Verhältnis 30:1, gefärbt mit Spuren von Fluoresceinacrylat). (b) Finite-Elemente-Simulationen (FE): (1) Quellung der PE-Schicht, (2) exponentielle Abnahme des Elastizitätsmoduls  $E$  der mechano-immolativen Schicht. (c) Berechnete Mises-Spannung an der Grenzfläche in der mechano-immolativen Schicht. (d) Momentaufnahmen von FE-Simulationen der Biegung und Entbiegung der Doppelschicht. (e) Experimentelle Beobachtung beim Eintauchen einer Doppelschicht in PBS-Puffer (pH = 7.4, 0.01 M Phosphate, 0.138 M NaCl, 0.138 M KCl, bei 50 mM ME), um die PE-Quellung auszulösen. Biegung der Doppelschicht aufgrund der Quellung und anschließende Entbiegung aufgrund von Mechano-Immolation und Auflösung der mechano-immolativen Schicht (siehe auch Film S1). (f) Druckausgelöste Entbindung eines mechano-immolativen Gels (6.2 wt% PEG-DBCO; ADTE:AzoCL = 9:1, 50 mM ME; gefärbt durch Einarbeitung von Spuren eines fluoreszierenden Polymers) nach 5 Sekunden Kompression des Elements mit einer Pinzette. (g) Das Kontrolleexperiment zeigt keine Entbindung ohne mechanischen Auslöser.



schnelle Quellen der PE-Schicht das System dominiert und dass die resultierende Biegung ausreichend Kraft induzieren würde, um die Mechanoimmolation einzuleiten, die schließlich die mechano-immolative Gelschicht zerstören würde. Dies wiederum würde die für die Aktuierung selbst erforderliche Doppelschichtgeometrie beseitigen.<sup>[17,27]</sup>

Wir haben zunächst die Krafterzeugung und den gesamten Selbstregulierungsprozess durch Finite-Elemente-Simulationen (FE) vorhergesagt (Abbildung 3b–d). Abbildung 3b beschreibt die Inputparameter. Dies sind (1) eine schnelle Volumenausdehnung der PE-Schicht und (2) ein kontinuierlicher Verlust der mechanischen Steifigkeit ( $E$ ) der mechano-immolativen Schicht (Details in den Hintergrundinformationen). Die Simulationen verwenden die gemessenen Elastizitätsmodule und das gemessene Quellverhalten der PE-Schicht als Inputs. Die FE-Simulationen sagen eine Biegung aufgrund des Anschwellens der PE-Schicht und schließlich ein Aufbiegen der Einheit aufgrund des Verlusts der mechanischen Festigkeit in der mechano-immolativen Schicht voraus (Abbildung 3c). Am interessantesten ist, dass wir etwas über die Spannungs-/Kraftkonzentration in der Einheit erfahren können. Die maximale Kraft wird an der Grenzfläche zwischen der schnell quellenden PE-Schicht und der eher nicht quellenden mechano-immolativen Gelschicht ausgeübt. Es tritt auch eine Kompression an der Oberseite auf, jedoch ist dies nicht der Konzentrationspunkt der maximalen Kraft. Im vollständig gebogenen Zustand erfährt die mechanisch-immolative Schicht die maximale Belastung (Abbildung 3c,d).

Die experimentelle Umsetzung des Devices stimmt mit den Simulationen überein, zeigt aber zusätzliche Merkmale (Abbildung 3e). Die Doppelschicht wird aufgrund der übermäßigen Quellung der PE-Schicht tatsächlich schnell gebogen, wenn die Doppelschicht in PBS-Puffer (pH=7.4) gelegt wird. Der Unterschied in der Quellung zwischen den beiden Schichten führt zu einer hohen Spannung an der Grenzfläche, die den Mechano-Immolationsprozess einleitet. Mit der Zeit schreitet der Abbau voran,  $G'$  der mechano-immolativen Schicht sinkt, und die Doppelschicht krümmt sich wieder in einen völlig geraden Zustand. In den Experimenten kann ein Debonding der Grenzflächen und sogar eine Auflösung dieser Schicht beobachtet werden (was jedoch nicht simuliert werden kann). Darüber hinaus zeigt die Spitze der Doppelschicht während des Entspannungsprozesses sowohl in den Experimenten als auch in den Simulationen einen deutlichen Unterschied in der Quellung, was wiederum den überwiegenden Aufbau von Spannungen an der Grenzfläche der beiden Schichten aufgrund unterschiedlicher Quellungsverhältnisse bestätigt (siehe hervorgehobener Kreis in Abbildung 3d). Da das gesamte Konzept der Biegung von Hydrogel-Doppelschichten den Aufbau unterschiedlicher Quellungsgrade bei vergleichbarer mechanischer Steifigkeit der beiden Schichten voraussetzt,<sup>[17,27]</sup> bestätigt die Relaxation den Verlust der mechanischen Festigkeit in der mechano-immolativen Schicht.

Um die Desintegration des Systems unter äußerer Krafteinwirkung in einer anderen Anwendungsumgebung zu demonstrieren, haben wir ein druckempfindliches Adhäsiv-element aus einem mechano-immolativen Hydrogel konstru-

iert, das zwischen zwei Glasplättchen eingebettet ist. Nach Kompression und Aktivierung (starke Kompression für 5 Sekunden mit einer Pinzette) löst sich das Hydrogel-Adhäsiv langsam auf, was zur Ablösung der unteren Glasplatte führt (Abbildung 3f). Im Vergleich dazu zeigt das gleiche Element ohne Druckbelastung keine Ablösung und bleibt intakt (Abbildung 3g). Dies demonstriert ein einfaches System zur mechanischen Ablösung nach Bedarf.

Als Zusammenfassung: In dieser Studie haben wir erstmalig ein mechanoadaptives Hydrogelsystem vorgestellt, das mit Hilfe spezifischer AzoCL-Einheiten kleine Kräfte wahrnehmen kann und wenige durch Kraft ausgelöste Ereignisse durch einen Signalverstärkungsprozess, der durch die ADTE-Einheiten und ein Thiol-Auxiliarréagenz vermittelt wird, in einen vollständigen Abbau des Materials verstärken kann. Wir haben gezeigt, dass sowohl der Signalverstärkungsprozess von entscheidender Bedeutung ist, da die Mechano-Immolation ausbleibt, wenn kein Thiol vorhanden ist, als auch die Bedeutung der mechanischen Belastung zur Beschleunigung des Verhaltens wichtig ist. Darüber hinaus haben wir zwei verschiedene Anwendungsszenarien für mechanoadaptive Funktionen demonstriert: ein selbstregulierendes Soft-Robotik Element, bei dem eine Aktuation in eine Richtung automatisch eine umgekehrte Aktuation auslöst, sowie mechanisch induzierte Entbindung eines druckempfindlichen Adhäsivelements. Wir glauben, dass die Konzepte dieser Arbeit für die künftige Entwicklung von autonomen Materialsystemen mit lebensähnlichen Funktionen wichtig sind. Es bestehen zahlreiche Möglichkeiten, die Funktionalität des vorgestellten Konzepts zu erhöhen. Während das Thiol noch als Hilfsmittel vorhanden war, kann man sich vorstellen, es zukünftig kovalent in die Hydrogelsysteme einzubetten was sogar einen Einsatz in elastomeren Bulkmaterialien möglich machen könnte. Darüber hinaus könnten präzisere Kraftsensoren die Entwicklung von Schwellenwerten für die Auslösung der Mechano-Immolation ermöglichen, und fortschrittlichere Signalverarbeitungssysteme könnten die Prozesse beschleunigen.

### Hintergrundinformationen

Die Autoren haben zusätzliche Referenzen in den Hintergrundinformationen angegeben.

### Danksagung

Dieses Projekt wurde vom Europäischen Forschungsrat (ERC) im Rahmen des Programms Horizon 2020 Program (No. 101001638) der Europäischen Union gefördert. AW dankt für die Finanzierung durch eine Gutenberg-Forschungsprofessur, die sein Programm "Life-Like Materials" unterstützt. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

**Stichwörter:** Adaptive Materialien · Chemische Reaktionsnetzwerke · Hydrogele · Mechanochemie · Signalverstärkung

- 
- [1] W. J. Hadden, J. L. Young, A. W. Holle, M. L. McFetridge, D. Y. Kim, P. Wijesinghe, H. Taylor-Weiner, J. H. Wen, A. R. Lee, K. Bieback, B.-N. Vo, D. D. Sampson, B. F. Kennedy, J. P. Spatz, A. J. Engler, Y. S. Choi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 5647–5652.
- [2] H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1934**, *67*, 1159–1164.
- [3] C. Calvino, L. Neumann, C. Weder, S. Schrettl, *J. Polym. Sci. Part A* **2017**, *55*, 640–652.
- [4] R. Merindol, G. Delechiave, L. Heinen, L. H. Catalani, A. Walther, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 528.
- [5] Y. Liu, K. Galior, V. P.-Y. Ma, K. Salaita, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2915–2924.
- [6] D. Campagna, R. Göstl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207557.
- [7] S. Huo, P. Zhao, Z. Shi, M. Zou, X. Yang, E. Warszawik, M. Loznik, R. Göstl, A. Herrmann, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 131–139.
- [8] Z. Shi, J. Wu, Q. Song, R. Göstl, A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14725–14732.
- [9] Z. Chen, J. A. M. Mercer, X. Zhu, J. A. H. Romaniuk, R. Pfattner, L. Cegelski, T. J. Martinez, N. Z. Burns, Y. Xia, *Science* **2017**, *357*, 475–479.
- [10] M. A. Ayer, Y. C. Simon, C. Weder, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2917–2927.
- [11] H. Mutlu, C. M. Geiselhart, C. Barner-Kowollik, *Mater. Horiz.* **2018**, *5*, 162–183.
- [12] T. Matsuda, R. Kawakami, R. Namba, T. Nakajima, J. P. Gong, *Science* **2019**, *363*, 504–508.
- [13] M. K. Beyer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7307–7312.
- [14] I. M. Klein, C. C. Husic, D. P. Kovács, N. J. Choquette, M. J. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16364–16381.
- [15] J. Boekhoven, W. E. Hendriksen, G. J. M. Koper, R. Eelkema, J. H. van Esch, *Science* **2015**, *349*, 1075–1079.
- [16] C. Sharma, I. Maity, A. Walther, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1125–1144.
- [17] G. Fusi, D. Del Giudice, O. Skarsetz, S. Di Stefano, A. Walther, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2209870.
- [18] T. E. Brown, I. A. Marozas, K. S. Anseth, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605001.
- [19] X. Fan, A. Walther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11398–11405.
- [20] I. Maity, C. Sharma, F. Lossada, A. Walther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22537–22546.
- [21] E. Jee, T. Bánsági Jr, A. F. Taylor, J. A. Pojman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2127–2131.
- [22] N. Singh, B. Lainer, G. J. M. Formon, S. De Piccoli, T. M. Hermans, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4083–4087.
- [23] S. Bai, X. Niu, H. Wang, L. Wei, L. Liu, X. Liu, R. Eelkema, X. Guo, J. H. van Esch, Y. Wang, *J. Chem. Eng.* **2021**, *414*, 128877.
- [24] F. Trausel, C. Maity, J. M. Poolman, D. S. J. Kouwenberg, F. Versluis, J. H. van Esch, R. Eelkema, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 879.
- [25] B. Klemm, A. Roshanasan, I. Piergentili, J. van Esch, R. Eelkema, *Chemrxiv Preprint* **2023**, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-4cdx6>.
- [26] A. Samanta, V. Sabatino, T. R. Ward, A. Walther, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 914–921.
- [27] A. D. Drozdov, J. deClaville Christiansen, *Compos. Struct.* **2016**, *153*, 961–971.

Manuskript erhalten: 29. Juni 2023

Akzeptierte Fassung online: 13. August 2023

Endgültige Fassung online: 4. September 2023