

# **Herstellung von monodispersen Polydimethylsiloxan-Netzwerken und Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften**

Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der  
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von  
Claudius Pop  
aus Reghin

Würzburg 2006

eingereicht bei der Fakultät  
für Chemie und Pharmazie am:

\_\_\_\_\_

1. Gutachter der Dissertation:

\_\_\_\_\_

2. Gutachter der Dissertation:

\_\_\_\_\_

1. Prüfer des Promotionskolloquiums:

\_\_\_\_\_

2. Prüfer des Promotionskolloquiums:

\_\_\_\_\_

3. Prüfer des Promotionskolloquiums:

\_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

\_\_\_\_\_

Datum der Aushändigung der Doktorurkunde:

\_\_\_\_\_



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Ingfried Zimmermann am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Ich möchte allen danken, die mich während meiner Promotionszeit durch ihre Hilfe und wertvollen Ratschläge unterstützt haben und somit einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Besonderer Dank gilt vor allem

- Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Zimmermann, für die Formulierung des interessanten Themas, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine Anregungen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.
- Allen Kollegen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie für das freundschaftliche Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.
- Herrn Dr. Zügner für die hervorragende Organisation des Praktikums Arzneiformenlehre II.
- Herrn Professor Dr. Tacke für den Laborplatz im Institut für Anorganische Chemie und die Unterstützung bei der Synthese der Polydimethylsiloxane.
- Herrn Dr. Biller für die wertvollen Ratschläge und die Unterstützung bei der Synthese der Polydimethylsiloxane.
- Herrn Dr. Rose und Frau Scherbaum vom Fraunhofer Institut für Silicatforschung für die Durchführung der GPC-Messungen.
- Frau Professor Dr. Holzgrabe und Herrn Dr. Heller für die Bereitstellung des FTIR-Spektrometers.
- Meiner Verlobten, für ihr Verständnis und den uneingeschränkten Rückhalt im privaten Bereich. Jedoch am meisten möchte ich ihr für ihre Liebe danken.

## Publikationen

- C. Pop und I. Zimmermann. Synthesis and characterization of polydimethylsiloxane networks with regular well-defined microstructures, *Controlled Release Society German Chapter Annual Meeting in Marburg*, (2005).
- C. Pop und I. Zimmermann. Synthesis and characterization of PDMS networks prepared by crosslinking of linear monodisperse PDMS, *The 14<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry, 3<sup>rd</sup> European Organosilicon Days in Würzburg*, (2005).
- C. Pop und I. Zimmermann. Synthesis of PDMS membranes with regular well-defined microstructures and determination of their permeabilities for model substances, *Controlled Release Society German Chapter Annual Meeting in Jena*, (2006).



1	Einleitung .....	1
2	Theorie und Stand der Forschung .....	3
2.1	Silikone - Allgemeines .....	3
2.2	Lineare Polydimethylsiloxane .....	4
2.2.1	Industrielle Herstellung .....	5
2.2.2	Polydispersitätsbegriff .....	6
2.2.3	Fraktionierung polydispenser PDMS .....	7
2.2.4	Synthese monodisperser Polysiloxane .....	7
2.2.4.1	Anionische Ringöffnungs-Polymerisation .....	7
2.2.4.2	Synthese monodisperser monofunktionaler PDMS .....	9
2.2.4.3	Synthese monodisperser bifunktionaler PDMS .....	10
2.2.4.4	Überwachung der Polymerisation .....	12
2.3	Polydimethylsiloxannetzwerke .....	14
2.3.1	Grundlagen des Kautschukaufbaus .....	14
2.3.2	Elastizität und Quellung von Kautschuken .....	17
2.3.2.1	Elastizität .....	17
2.3.2.2	Quellung .....	18
2.3.3	Eigenschaften und Herstellung von Silikonkautschuken .....	21
2.3.4	Polysiloxannetzwerke mit definierter Mikrostruktur .....	24
2.4	Diffusion in Polydimethylsiloxannetzwerken .....	26
2.4.1	Diffusion in Polymeren .....	26
2.4.2	Theorie des freien Volumens .....	27
2.4.3	Diffusion in einem Drei-Phasen-System .....	29
2.4.4	Bestimmung von Permeationskoeffizienten .....	33
2.4.5	Permeation durch PDMS-Membranen - Einflussgrößen .....	33
3	Arbeitshypothese .....	37
4	Materialien und Methoden .....	39
4.1	Synthese der linearen PDMS .....	39

4.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	39
4.1.2	Herstellung von $\text{ViMD}_3\text{Cl}$ .....	40
4.1.3	Herstellung von $\text{ViMD}_3\text{OH}$ .....	40
4.1.4	Herstellung der PDMS .....	41
4.1.4.1	Polymerisationen.....	41
4.1.4.2	Überwachung des Reaktionsverlaufes .....	43
4.1.5	Analytik.....	44
4.1.5.1	NMR - Analyse .....	44
4.1.5.2	GPC .....	45
4.1.5.3	Vinylgruppenbestimmungen .....	48
4.2	Herstellung der Polydimethylsiloxannetzwerke.....	50
4.2.1	Vernetzer .....	50
4.2.2	Katalysator .....	51
4.2.3	Herstellung von Polydimethylsiloxanblöcken .....	51
4.2.4	Herstellung von Polydimethylsiloxanmembranen .....	52
4.3	Charakterisierung der Polydimethylsiloxannetzwerke.....	53
4.3.1	Bestimmung der Netzbogenlängen .....	53
4.3.1.1	Dichtebestimmungen.....	53
4.3.1.2	Quellungsmessungen.....	54
4.3.1.3	Berechnungen der Netzbogenlänge.....	55
4.3.2	Bestimmung des Sol – Anteils .....	56
4.3.3	FTIR – Spektroskopische Untersuchungen.....	57
4.3.3.1	ATR – FTIR .....	58
4.3.3.2	Trans – FTIR .....	59
4.4	Permeationsmessungen .....	61
4.4.1	Bestimmung der Membrandicke .....	61
4.4.2	Durchführung der Permeationsmessungen.....	62
4.4.3	Berechnung der Permeationskoeffizienten.....	63
4.4.4	Modellsubstanzen.....	64
5	Ergebnisse und Diskussion .....	67
5.1	Synthese linearer Polydimethylsiloxane .....	67



5.1.1	ViMD <sub>3</sub> Cl .....	67
5.1.2	ViMD <sub>3</sub> OH .....	68
5.1.3	Polymerisationsreaktionen .....	69
5.1.4	GPC – Analyse der PDMS .....	70
5.1.4.1	GPC – System 1 .....	70
5.1.4.2	GPC – System 2 .....	71
5.1.5	Vinylgruppenbestimmungen .....	73
5.1.6	Vergleich der Mn-Werte und PD-Werte .....	74
5.1.7	Bewertung der hergestellten Polymere .....	76
5.3	Herstellung und Charakterisierung der PDMS- Netzwerke .....	78
5.3.1	Vorversuche .....	78
5.3.1	Netzbogenlängen der hergestellten Netzwerke .....	79
5.3.2	Sol-Anteile der hergestellten Netzwerke .....	83
5.3.4	FTIR-Spektroskopische Untersuchungen .....	84
5.3.4.1	Zuordnung der Banden .....	84
5.3.4.2	Kalibrierung .....	86
5.3.4.3	Quantitative Bestimmungen des SiH-Gehaltes .....	89
5.4	Permeationsmessungen .....	92
5.4.1	Einfluss des Dissoziationsgrades .....	92
5.4.2	Einfluss der Netzbogenlänge .....	94
5.4.3	Einfluss der Molekülstruktur .....	98
5.5	Ausblick .....	101
6	Zusammenfassung .....	105
7	Summary .....	109
8	Anhang .....	113
8.1	NMR - Spektren .....	113
8.2	Polymerisationsreaktionen .....	116
8.3	Vinylgruppenbestimmungen .....	118

8.4	Zusammensetzung der PDMS-Netzwerke .....	118
8.5	Bestimmung der Netzbogenlängen .....	119
8.6	FTIR – Spektroskopische Untersuchungen.....	122
8.7	Kalibriergeraden für die Permeationsmessungen.....	125
8.8	Permeationsmessungen .....	127
9	Literatur .....	133

## Formelzeichen

$[A^-]$	Konzentration der dissoziierten Form [mol/l]
$[HA]$	Konzentration der undissoziierten Form [mol/l]
$\sum m_{RM}$	Summe der Massen aller Bestandteile in der Reaktionsmischung [g]
$A$	Diffusionsfläche [cm <sup>2</sup> ]
$A$	Auftrieb [g]
$c_A$	Konzentration im Akzeptorkompartiment [g/cm <sup>3</sup> ]
$c_D$	Konzentration im Donatorkompartiment [g/cm <sup>3</sup> ]
$c_D$	Donatorkonzentration [g/cm <sup>3</sup> ]
$c_{MA}$	Konzentration in der Membran an der Akzeptor/Membran-Grenze [g/cm <sup>3</sup> ]
$c_{MD}$	Konzentration in der Membran an der Donator/Membran-Grenze [g/cm <sup>3</sup> ]
$D$	Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> /s]
$dc/dx$	Konzentrationsgradient in x-Richtung
$dm$	Änderung der Masse [g]
$dm/dt$	Steigung der Geraden bei der Massenflussbestimmung [g/s]
$dm_A$	Änderung der Masse im Akzeptor [g]
$dt$	Änderung der Zeit [s]
$E$	Probeneinwaage [g]
$F$	Frontfaktor [ ]
$G_S$	Scheinbares Gewicht des Körpers [g]
$G_W$	Wahres Gewicht des Körpers [g]
$h$	Membrandicke [cm]
$J$	Massenfluss [g/cm <sup>2</sup> s]
$k$	Boltzmannkonstante [J/K]
$K_A$	Verteilungskoeffizient Membran/Akzeptor [ ]
$K_D$	Verteilungskoeffizient Membran/Donator [ ]
$m_0$	Masse des ungequollenen Probenkörpers [g]
$m_{AK}$	Substanzmasse im Akzeptorkompartiment [μg]
$M_c$	mittleres Molekulargewicht der Netzbögen [g/mol]
$m_{D3}$	Masse des eingesetzten D <sub>3</sub> [g]
$M_i$	molare Masse der Kette mit der Kettenlänge i [g/mol]
$m_K$	Masse des Probenkörpers vor dem Auswaschen [g]

## Formelzeichen

---

$m_{KA}$	Masse des Probenkörpers nach dem Auswaschen [g]
$m_L$	Masse des aufgenommenen Lösungsmittels [g]
$M_{\text{Monomer}}$	Molmasse einer Monomereinheit [g/mol]
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse [g/mol]
$m_{\text{nachher}}$	Masse der Probe nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile [g]
$M_{n\text{Titr}}$	zahlenmittlere Molmasse [g/mol]
$M_{\text{PDMS}}$	angestrebte molare Masse des PDMS [g / mol ]
$m_{\text{PGL}}$	Masse des leeren Probengläschens [g]
$m_{\text{PGP}}$	Masse des Probengläschens mit Beladung nach dem Auswaschen [g]
$m_Q$	Masse des gequollenen Probenkörpers [g]
$m_{\text{ViMD}_3\text{OH}}$	Masse des $\text{ViMD}_3\text{OH}$ [g]
$M_{\text{ViMD}_3\text{OH}}$	molare Masse von $\text{ViMD}_3\text{OH}$ [g/mol]
$m_{\text{vorher}}$	Masse der Probe vor Entfernung der flüchtigen Bestandteile [g]
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse [g/mol]
NBL	Netzbogenlänge [ ]
$n_{\text{gesamt}}$	Gesamtheit der Grundbausteine [mol]
$N_i$	Anzahl der Mole der Kettenlänge $i$ [ ]
$n_{\text{vernetzt}}$	vernetzte Grundbausteine [mol]
$P^*$	standardisierter Permeationskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
P/RM	Anteil der Polymermasse an der Masse der Reaktionsmischung [ ]
$P/RM_{75\%}$	Anteil der Polymermasse an der Masse der Reaktionsmischung bei einer 75%igen Umsetzung des $D_3$ [ ]
pH	pH-Wert der Lösung
$pK_a$	$pK_a$ -Wert der Säure
R	allgemeine Gaskonstante [J/molK]
Sol	prozentualer Sol - Anteil [%]
T	Temperatur [K]
u	Volumenfraktion des Polymernetzwerkes[ ]
$V_0$	Volumen des ungequollenen Probenkörpers [ $\text{cm}^3$ ]
$V_1$	Verbrauch der 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Lösung im Blindversuch [ml]
$V_2$	Verbrauch der 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Lösung der Probe [ml]
$V_{AK}$	Volumen des Akzeptorkompartiments [ml]
$V_f$	freies Volumen [ $\text{cm}^3$ ]
VG	Vernetzungsgrad [ ]
$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen [ $\text{cm}^3$ ]

---

$V_{inG}$	Vinylgehalt [mol/g]
$V_L$	Volumen des aufgenommenen Lösungsmittels [ $cm^3$ ]
$V_M$	Molvolumen des Quellmittels [ $cm^3/mol$ ]
$V_W$	van der Waals-Volumen [ $cm^3$ ]
$\Delta G_{EI}$	Freie elastische Energie [J/mol]
$\Delta G_{EIQ}$	Freie elastische Energie der isotropen Expansion [J/mol]
$\Delta G_{Mix}$	Freie Energie der Mischung [J/mol]
$\Delta G_Q$	Freie Energie der Quellung [J/mol]
$\lambda_i$	Verhältnis zwischen der Länge nach und vor der Dehnung [ ]
$\rho$	Dichte des Kautschuks [ $g/cm^3$ ]
$\rho_{Fl}$	Dichte der Flüssigkeit [ $g/cm^3$ ]
$\rho_K$	Dichte des Körpers [ $g/cm^3$ ]
$\rho_L$	Dichte des Lösungsmittels [ $g/cm^3$ ]
$\chi$	Flory-Huggins-Parameter [ ]



# 1 Einleitung

Der englische Chemiker Frederic S. Kipping, einer der Pioniere der Organosiliconchemie, beendete 1937 seinen Vortrag vor der Royal Society mit folgenden Worten: „*We have considered all the known types of organic derivatives of silicon and we see how few is their number in comparison with the purely organic compounds. Since the few which are known are very limited in their reactions, the prospect of any immediate and important advance in this section of chemistry does not seem very hopeful*”. Kipping ahnte nicht, dass er mit seiner Arbeit die Tür zu vollkommen neuartigen Materialien geöffnet hatte. Seine düstere Prognose bezüglich der Zukunft der



Abbildung 1.1  
F.S. Kipping (1863-1949)

Organosiliconchemie sollte bald widerlegt werden. In den folgenden Jahren erzielten amerikanische Forschergruppen um J. F. Hyde von Corning Glass Works und E. G. Rochow von General Electrics verheißungsvolle Ergebnisse. Die Vielseitigkeit der neuen Materialien und ihre Überlegenheit auf vielen Gebieten führten zu einer rasanten Weiterentwicklung, die durch den Bedarf der amerikanischen Kriegsindustrie an diesen neuartigen Produkten zusätzlich beschleunigt wurde. Glücklicherweise lebte Kipping lange genug, um den Siegeszug der Silikone mitzuerleben. 1945 übereichte ihm die Dow Corning Corporation eine vollständige Sammlung seiner Forschungsartikel, zusammengebunden mit Buchumschlägen aus Silikon [1,2,3].

Heutzutage sind Silikonprodukte aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken und wir begegnen ihnen in den meisten Lebensbereichen. Abbildung 1.2 zeigt die vielfältigen Einsatzgebiete der Silikone, aufgeschlüsselt nach ihrer wirtschaftlichen Bedeutung [4,5].

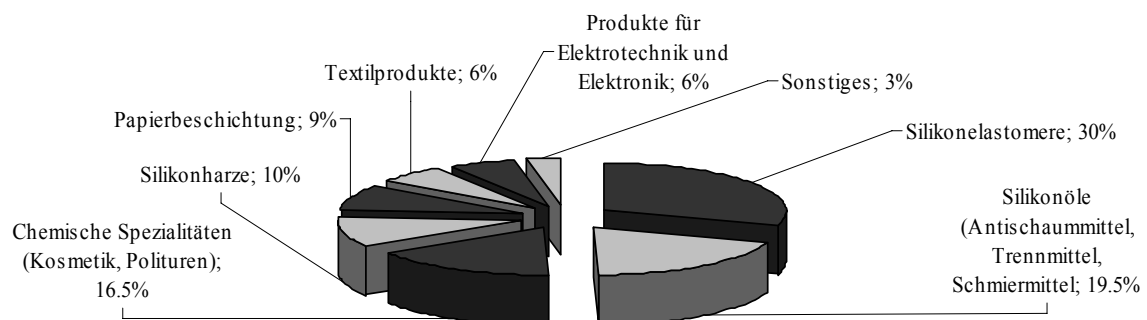


Abbildung 1.2 Durch Silikone verfügbare Produkte

Silikonprodukte sind physiologisch inert und spielen auch im pharmazeutisch-medizinischen Bereich eine wichtige Rolle. Tabelle 1.1 zeigt anhand einiger Beispiele die Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten [6,7].

Silikonöle und - fette
Einsatz als Wirkstoff: Dimeticon (Lefax®)
Bestandteil von Emulsionen und Salben
Gleit- und Schmiermittel bei der Tablettierung
Silikonelastomere
Medizinprodukte: z.B. Katheter, Atemmasken
Prothesen und Implantate: z.B. Herzklappen, künstliche Gelenke, Brustimplantate
Abdruckmaterial in der Zahnmedizin
Therapeutische Systeme: Einsatz als Kontrollmembran oder als Polymermatrix

Tabelle 1.1 Silikone in der Pharmazie und Medizin

Ein Beispiel eines therapeutischen Systems auf Silikonbasis ist der patentierte Vaginalring nach Zimmermann. Dieses therapeutische System vereint die Vorteile eines membrankontrollierten Systems (Freigabe 0. Ordnung) mit den Vorteilen eines Matrixsystems (erhöhte Sicherheit). Dies wird durch Kombination von Silikonkautschuken mit statistisch unterschiedlicher Netzwerkstruktur erreicht [8,9].

Zimmermann und Mitarbeiter untersuchten auch die Zusammenhänge zwischen den Permeationseigenschaften ausgewählter Modellsubstanzen und der Mikrostruktur der eingesetzten Silikonkautschuke [10,11,12]. Die Herstellung der Kautschuke erfolgte durch Quervernetzung handelsüblicher polydisperser Polymerketten.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von Polymernetzwerken mit einer definierten Mikrostruktur durch Quervernetzung monodisperser Polymerketten. Die Abhängigkeit der Permeationsprozesse von der Mikrostruktur der Netzwerke sowie von den physiko-chemischen Eigenschaften permeierender Substanzen soll untersucht werden.



## 2 Theorie und Stand der Forschung

### 2.1 Silikone - Allgemeines

Der Begriff Silikon entspringt der Zeit, in der man glaubte in der Siliciumchemie weitgehende Analogien zur Kohlenstoffchemie finden zu können. Die Baueinheit  $R_2SiO$  entspricht allerdings nur formal der Keton-Baueinheit  $R_2CO$  [3]. Tatsächlich gibt es nur wenige, sehr instabile Verbindungen die eine SiO-Doppelbindung aufweisen. Dennoch hat sich der Begriff Silikon im allgemeinen Sprachgebrauch als Überbegriff für monomere und polymere siliciumorganische Verbindungen eingebürgert. Da der Name Silikon als *terminus technicus* nicht mehr wegzudenken ist, empfiehlt Noll die Beschränkung des Begriffs auf Substanzen die folgenden Kriterien gerecht werden:

- 1) Silikone sind polymer.
- 2) Silikone enthalten Silicium-Sauerstoff-Bindungen.
- 3) Silikone enthalten Kohlenwasserstoffreste in direkter Bindung an den Siliciumatomen.

Ausgehend von dieser Definition kann der allgemeine Aufbau der Silikone wie folgt dargestellt werden:

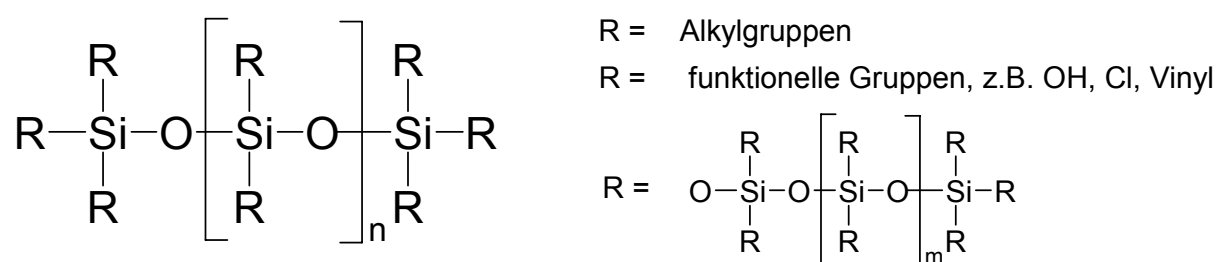


Abbildung 2.1 Allgemeiner Aufbau der Silikone

Neben dem Begriff Silikon, der hauptsächlich in der Alltagssprache sowie im technischen Bereich Verwendung findet, hat sich in der wissenschaftlichen Nomenklatur der Begriff Polysiloxan eingebürgert. Demzufolge wird ein Polymer, mit der in Abbildung 2.1 dargestellten Grundstruktur und  $R = CH_3$ , als Polydimethylsiloxan bezeichnet.

Ausgehend von der IUPAC – Nomenklatur kann ein Polydimethylsiloxan auch als Poly[oxy(dimethylsilen)] bezeichnet werden [13].

Um eine einfachere Benennung von niedrigmolekularen Siloxanen zu ermöglichen wurde eine spezielle Nomenklatur eingeführt. Die Tabelle 2.1 zeigt die Symbole die für die unterschiedlichen Baueinheiten verwendet werden. Die Anzahl der Sauerstoffatome die an einem Siliciumatom gebunden sind, bestimmen die Funktionalität der jeweiligen Siloxaneinheit.

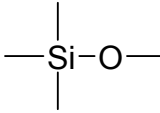
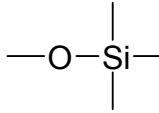
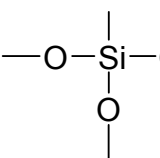
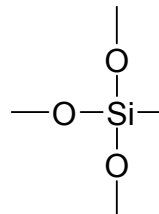
Symbol	M	D	T	Q
Struktur				

Tabelle 2.1 Baueinheiten der Polysiloxane

Abbildung 2.2 veranschaulicht anhand zweier Beispiele die Anwendung dieses Nomenklatorsystems.

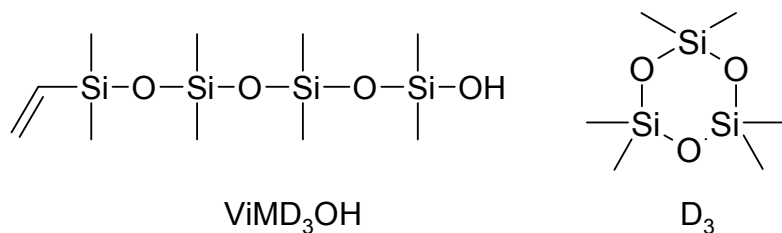


Abbildung 2.2 Anwendung der vereinfachten Nomenklatur

## 2.2 Lineare Polydimethylsiloxane

Lineare Polydimethylsiloxane gehören zur Klasse der Silikonöle. Sie sind geruchlos, farblos, hydrophob und thermisch äußerst stabil. Sie sind praktisch unlöslich in Wasser und in polaren Lösungsmitteln und sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Tabelle 2.2 zeigt einige

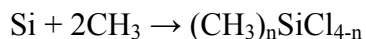
physikalische Eigenschaften eines Polydimethylsiloxans mit einem Molekulargewicht von 10000 g/mol [4]. Silikonöle werden aufgrund ihrer Eigenschaften unter anderem als Schmiermittel, Hydrauliköle, Entschäumer, Hydrophobiermittel und als Trennmittel eingesetzt. Einige Einsatzmöglichkeiten im pharmazeutischen Bereich sind in der Tabelle 1.1 aufgelistet.

Viskosität	350 mPa s	Thermostabilität	$\leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$
Oberflächenspannung	21 mN/m	Flammpunkt	$> 300 \text{ }^\circ\text{C}$
Stockpunkt	$- 50 \text{ }^\circ\text{C}$	Wärmeleitfähigkeit (50°C)	0,15 W/K/m
spezifischer Widerstand	$6 \times 10^{15} \text{ } \Omega \text{ cm}$	Spannungsfestigkeit	14 kV/mm

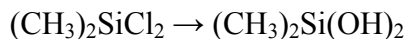
Tabelle 2.2 Physikalische Eigenschaften eines PDMS ( $M_n = 10000 \text{ g/mol}$ )

## 2.2.1 Industrielle Herstellung

Als Ausgangssubstanzen bei der industriellen Herstellung der Polysiloxane dienen Methylchlorosilane. Diese werden nach dem Müller-Rochow-Verfahren unter Verwendung von Kupfer als Katalysator aus Silicium und Methylchlorid bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Die Methylchlorosilane werden anschließend durch fraktionierte Destillation getrennt.



Die Hydrolyse der Methylchlorosilane führt zu Silanolen.



Die Silanole können entweder direkt durch Polykondensation polymerisiert werden oder nach der Überführung in Cyclosiloxane durch Ringöffnungspolymerisation in das gewünschte Produkt überführt werden [13].

Bifunktionelle Polydimethylsiloxane werden meistens nach dem Äquilibrierverfahren hergestellt. Unter Einsatz basischer oder saurer Katalysatoren werden dabei zyklische Siloxane in lineare Polysiloxane überführt. Diese Polysiloxane werden durch Zusatz eines Disiloxans funktionalisiert [14,15].

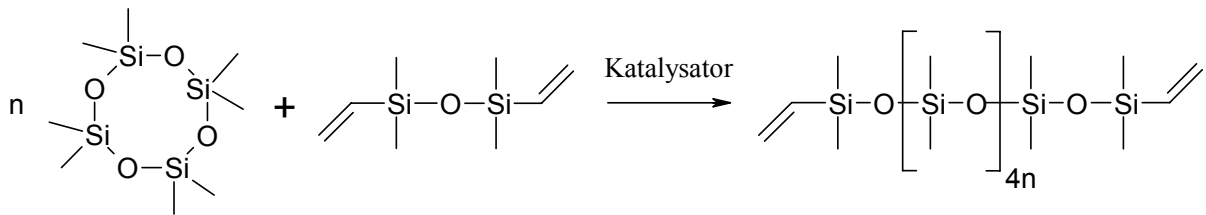


Abbildung 2.3 Herstellung eines Divinylterminierten PDMS mittels Äquilibrierungsreaktion

Aufgrund der industriellen Herstellungsverfahren weisen kommerziell erhältliche Polysiloxane hohe Polydispersitätswerte auf.

## 2.2.2 Polydispersitätsbegriff

Der PD – Index ist der Quotient der gewichtsmittleren Molmasse und der zahlenmittleren Molmasse und ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung in einer Polymercharge.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i M_i \cdot N_i}{\sum_i N_i} \quad (2.1)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot N_i}{\sum_i M_i \cdot N_i} \quad (2.2)$$

$M_n$  zahlenmittlere Molmasse [g/mol]

$M_w$  gewichtsmittlere Molmasse [g/mol]

$M_i$  molare Masse der Kette mit der Kettenlänge  $i$  [g/mol]

$N_i$  Anzahl der Mole der Kettenlänge  $i$  [ ]

Die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  kann durch Dampfdruckosmose oder Kryoskopie bestimmt werden. Bei Anwesenheit funktioneller Gruppen kann die zahlenmittlere Molmasse auch durch Titration, IR-Analyse oder NMR-Analyse ermittelt werden. Die gewichtsmittlere Molmasse kann durch Lichtstreuung oder durch Sedimentationsexperimente bestimmt werden [16,17]. Trotz dieser zahlreichen Möglichkeiten ist die Gelpermeationschromatographie die Methode der Wahl bei der Bestimmung der Molmassen von Polymeren.

### 2.2.3 Fraktionierung polydisperser PDMS

Bei der Herstellung monodisperser Polysiloxane durch Fraktionierung werden polydisperse Polysiloxanproben in einzelne Fraktionen getrennt. Die Fraktionierungstechniken können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Fraktionierung durch Fällungen und Fraktionierung mit Hilfe der SFE (supercritical fluid extraction) [18].

Durch Einsatz von Fällungstechniken konnte Mark [19] ein Polydimethylsiloxandiol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 30000 g/mol und einem ursprünglichen PD – Index von 1,87 in 4 unterschiedliche Fraktionen trennen. Die hergestellten Fraktionen hatten PD – Indices zwischen 1,19 und 1,93. Rennar [20] konnte auf ähnliche Weise divinylterminierte Polydimethylsiloxane in Fraktionen mit PD – Indices zwischen 1,33 und 1,50 erhalten.

Polysiloxane können mit Hilfe superkritischer Flüssigkeiten in Fraktionen mit niedrigen PD – Indices getrennt werden. McGrath und seine Mitarbeiter untersuchten in mehreren Arbeiten die Einsatzmöglichkeiten der SFE bei der Fraktionierung von linearen Siloxan oligomeren und zyklischen Siloxan oligomeren sowie von  $\alpha,\omega$ -aminopropylterminierten Polysiloxanen [21]. Ein  $\alpha,\omega$ -aminopropylterminiertes Polysiloxan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 7500 g/mol und einem PD – Index von 1,82 konnte in 11 Fraktionen mit zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 2400 g/mol und 17700 g/mol getrennt werden. Die Werte der PD – Indices lagen zwischen 1,08 und 1,25 [22].

### 2.2.4 Synthese monodisperser Polysiloxane

#### 2.2.4.1 Anionische Ringöffnungs-Polymerisation

Die Synthese monodisperser Polysiloxane erfolgt hauptsächlich durch anionische Ringöffnungs-Polymerisation. Dabei werden zyklische Siloxane als Monomere eingesetzt. Die Öffnung der Ringe ermöglicht die Einnahme energieärmerer Bindungswinkel und damit eine Abnahme der Enthalpie. Die Überführung vieler kleiner Moleküle in ein großes Molekül bedeutet eine Abnahme der Entropie. Jedoch überwiegt die Abnahme der Enthalpie, so dass insgesamt die Gibbsche Freie Energie abnimmt.

Das Grundprinzip der Reaktion ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Bei Komponente B handelt es sich meistens um ein Alkalimetall. Komponente A ist entweder ein Alkylrest oder ein niedrigmolekulares Siloxan [23].

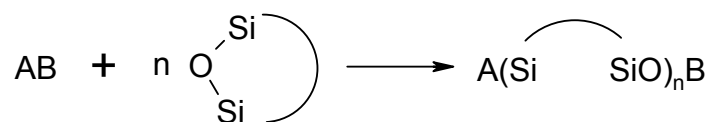


Abbildung 2.4 Grundprinzip der anionischen Ringöffnungs-Polymerisation

Die anionische Ringöffnungs-Polymerisation kann prinzipiell mit jedem zyklischen Siloxan durchgeführt werden. Monodisperse Polysiloxane werden allerdings nur bei Verwendung von D<sub>3</sub>-Ring erhalten. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der höheren Ringspannung im D<sub>3</sub>-Molekül im Vergleich zu anderen zyklischen Siloxanen. Obwohl der Energiebetrag der aus dieser Spannung resultiert relativ klein ist (~ 3.5 kcal/mol) [24], führt er zu einer Bevorzugung der Ringöffnungsreaktion gegenüber Konkurrenzreaktionen, wie Kettenabbruchsreaktionen oder Umverteilungsreaktionen.

Der Mechanismus der Polymerisation ist sehr komplex. Das aktive Ionenpaar befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht mit Ionenpaardimeren und mit Aggregaten aus Ionenpaardimeren. Die Zugabe polarer Lösungsmittel verringert die Anzahl dieser Aggregate und führt zu einer Erhöhung der Anzahl der aktiven Ionenpaare und damit zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit [25]. Die Moleküle des polaren Lösungsmittels bewirken ferner eine Stabilisierung des Übergangszustandes vor der Ringöffnung.

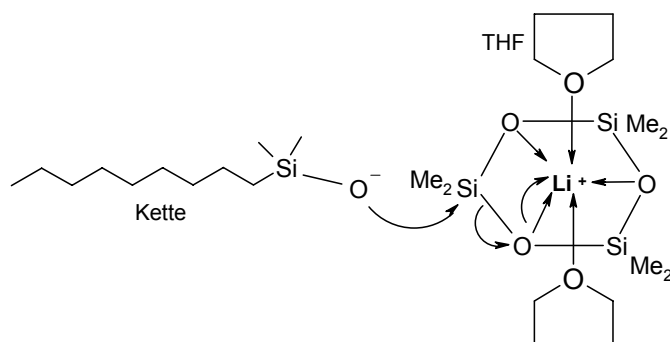


Abbildung 2.5 Übergangszustand vor der Ringöffnung

Bezogen auf die Menge des  $D_3$  in der Reaktionsmischung verläuft die Polymerisation nach einer Kinetik 1. Ordnung. Wird  $\log([D_3]_0/[D_3])$ , mit  $[D_3]_0 =$  ursprüngliche  $D_3$ -Konzentration und  $[D_3] =$   $D_3$ -Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ , gegen die Zeit aufgetragen, so ist bis zu einem 80%igen Umsatz des  $D_3$  ein linearer Verlauf feststellbar [26,27].

### 2.2.4.2 Synthese monodisperser monofunktionaler PDMS

Seit der Entdeckung der anionischen Ringöffnungspolymerisation von  $D_3$  mit Hilfe von Alkyllithiumverbindungen, und der damit verbundenen Möglichkeit monodisperse Polydimethylsiloxane herzustellen [28], wurden sehr viele Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt. Die meisten Publikationen beschreiben allerdings die Herstellung monofunktionaler Polymerketten. Der Syntheseweg verläuft prinzipiell immer nach dem gleichen Muster [29,30]. Als Polymerisationsstarter wird meistens n-Butyllithium verwendet, jedoch werden auch andere Alkyllithiumverbindungen eingesetzt. Die Reaktion wird in Anwesenheit polarer Lösungsmittel durchgeführt. Als polare aprotische Lösungsmittel werden unter anderem eingesetzt: Tetrahydrofuran THF, Dimethylsulfoxid DMSO und Hexamethylphosphorsäuretriamid HMPT. Die funktionellen Gruppen werden mit Hilfe von Chlorosilanen oder anderen chlorhaltigen Verbindungen eingeführt.

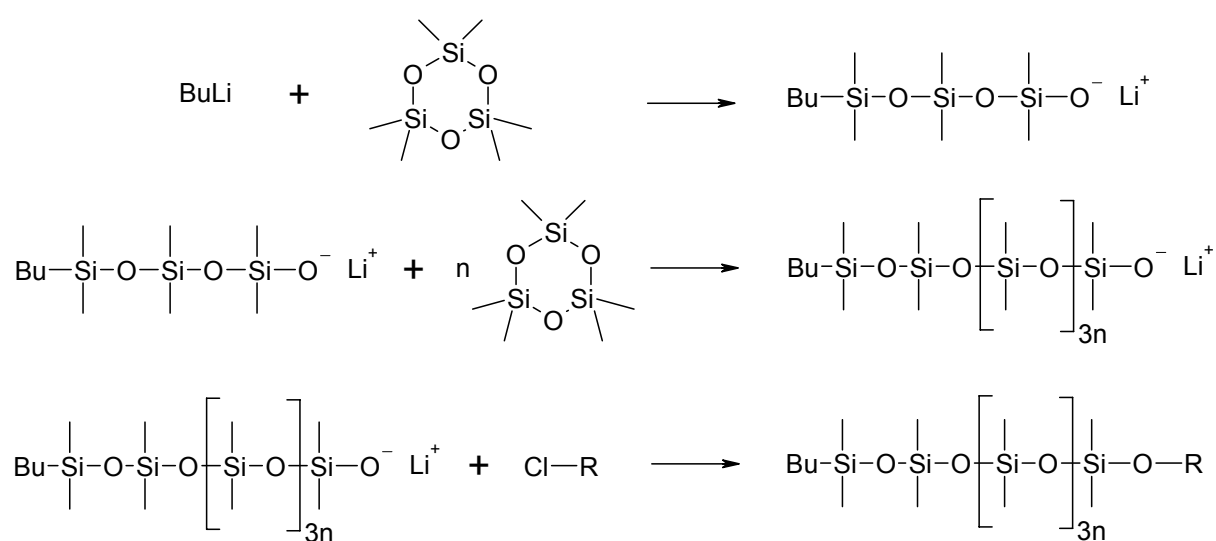


Abbildung 2.6 Synthese monofunktionaler monodisperser Polydimethylsiloxane

### 2.2.4.3 Synthese monodisperser bifunktionaler PDMS

Die Herstellung von Polymernetzwerken durch Vernetzung linearer Polymermolekülen erfordert den Einsatz von Polymerketten mit mindestens 2 funktionellen Gruppen.

Die Anzahl der Publikationen, in denen die Synthese monodisperser difunktionaler Polysiloxane beschrieben wird, ist relativ gering. Hölle und Lehnen [26] berichten als Erste von der Herstellung monodisperser Polydimethylsiloxane mit Hilfe eines Silandiol-Lithium-Salzes als Polymerisationsstarter. Hölle und Lehnen verwenden als Polymerisationsstopper Chlortrimethylvinylsilan. Durch Verwendung entsprechender Polymerisationsstopper ist es auch möglich funktionelle Gruppen einzuführen.

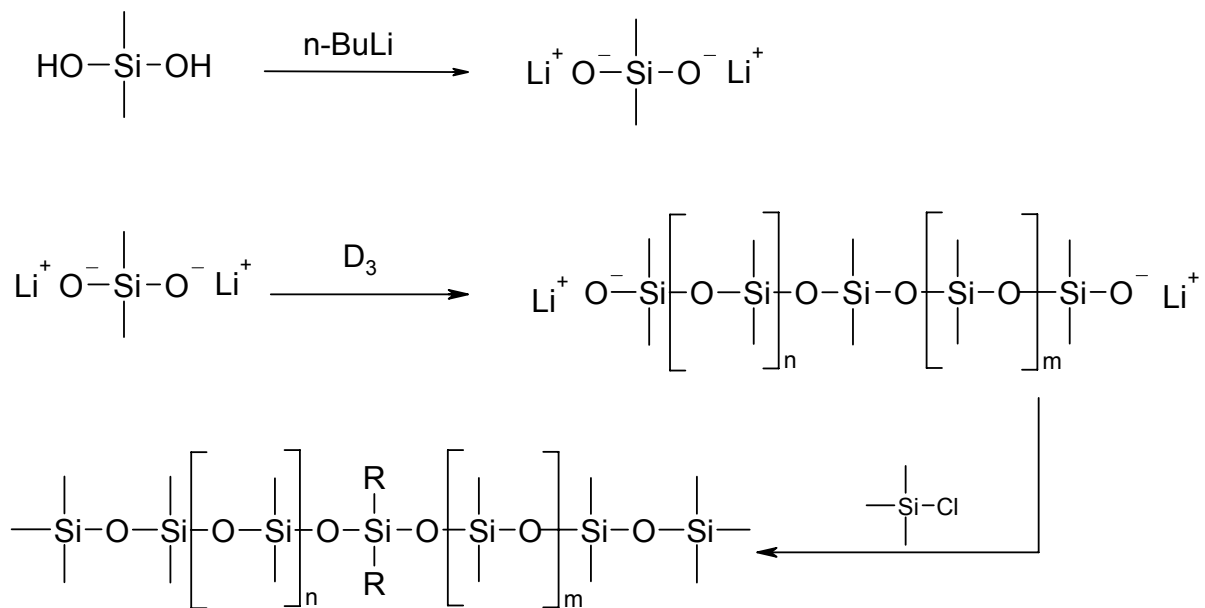


Abbildung 2.7 Synthese difunktionaler monodisperser Polydimethylsiloxane nach Hölle und Lehnen

Ausgehend von diesem Syntheseweg wurden auch andere Silandiole, z.B. Tetramethyldisiloxandiol, Diphenylsilandiol oder bis(p-Hydroxydimethylsilyl)phenylether als Polymerisationsstarter eingesetzt [31,32].



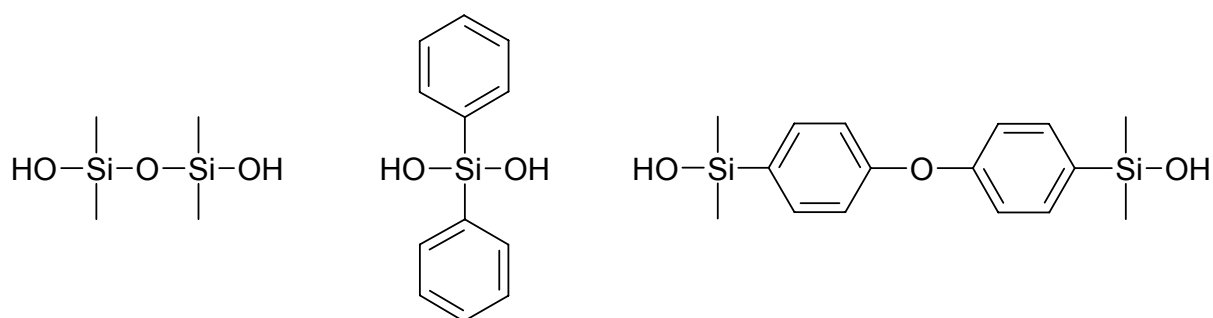


Abbildung 2.8 Diol-Polymerisationsstarter zur Herstellung zweifachfunktioneller Polysiloxane

Ein großer Nachteil der Silandiole ist ihre geringe Stabilität. Sie kondensieren leicht unter Freisetzung von Wasser. Das freigesetzte Wasser stört den erwünschten Ablauf der anionischen Ringöffnungspolymerisation, da es mit den Lithiumverbindungen in der Reaktionsmischung reagiert. So berichtet Bontems von erfolglosen Versuchen Silandiol, Tetramethyldisiloxandiol oder Diphenyldisiloxandiol als Polymerisationsstarter für die Herstellung monodisperser difunktioneller Polydimethylsiloxane einzusetzen [31].

Die so genannte „Initiator-Methode“ von Suzuki [27,33,34] verfolgt eine andere Synthesestrategie. Im ersten Syntheseschritt wird durch eine Ringöffnungsreaktion von  $D_3$  mit Hilfe eines Chlorosilans die erste funktionelle Gruppe eingeführt. Das  $RMD_3Cl$  ist unter Schutzatmosphäre bei niedrigen Temperaturen relativ stabil.

Der Polymerisationsstarter  $RMD_3OH$  wird vor der Polymerisationsreaktion durch Hydrolisation hergestellt.

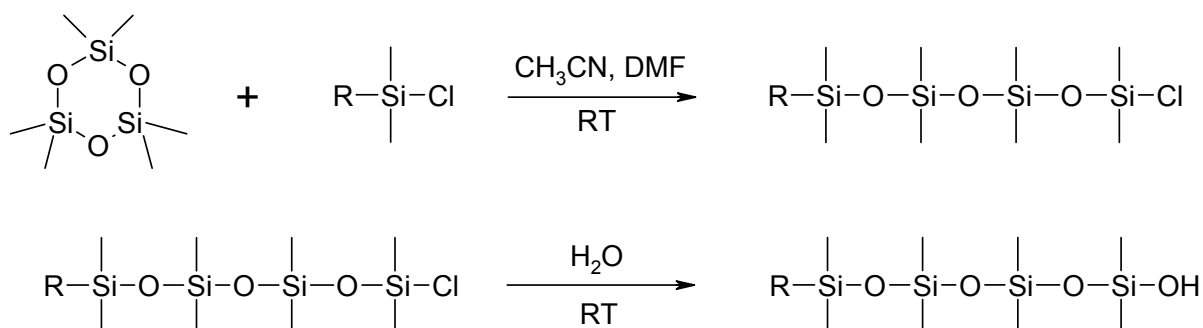


Abbildung 2.9 Synthese des Polymerisationsstarters nach Suzuki

Nach der Überführung des  $\text{RMD}_3\text{OH}$  in das Lithiumsalz mit Hilfe von Butyllithium wird die Polymerisation durch Zugabe von  $\text{D}_3$  gestartet. Das Stoppen der Polymerisationsreaktion mit Hilfe eines Chlorosilans bedeutet gleichzeitig die Einführung der zweiten funktionellen Gruppe.

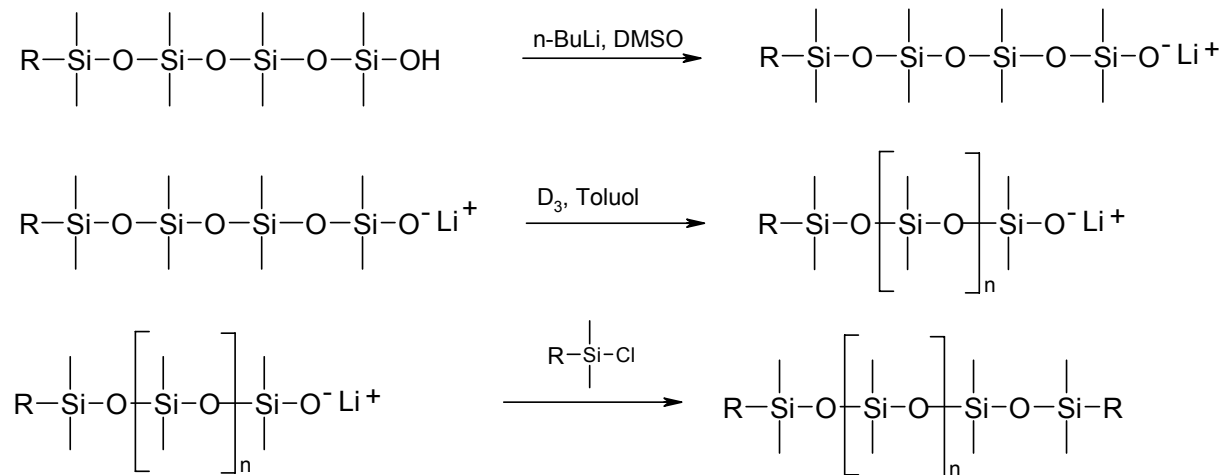


Abbildung 2.10 Polymerisation nach Suzuki

#### 2.2.4.4 Überwachung der Polymerisation

Die Überwachung des Polymerisationsprozesses ist von essentieller Bedeutung. Wie bereits in 2.2.4.1 erläutert, ist die Ringöffnung des  $\text{D}_3$ -Moleküls gegenüber anderen Reaktionen bevorzugt. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass sich noch genug  $\text{D}_3$ -Moleküle in der Reaktionsmischung befinden. Um monodisperse Polydimethylsiloxane herzustellen, muss daher die Reaktion vorzeitig gestoppt werden. Hinsichtlich des geeigneten Zeitpunktes für das Stoppen der Reaktion, werden in der Literatur sehr unterschiedliche Empfehlungen abgegeben. Sie variieren zwischen einem 50%igen [26, 29] und einem 90%igen [35] Umsatz des Monomers  $\text{D}_3$ .

Auch hinsichtlich der Methode werden in der Literatur unterschiedliche Möglichkeiten beschrieben. Diese Methoden können grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt werden. Erstens solche die den Verbrauch des Monomeren  $\text{D}_3$  verfolgen, und zweitens solche die eine Zunahme der molaren Masse des Polymers überwachen. Alle Methoden erfordern die regelmäßige Entnahme von Proben aus dem Polymerisationsreaktor. Die Abnahme der  $\text{D}_3$ -

Konzentration in der Reaktionsmischung wird üblicherweise mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelt [33, 26]. Die Zunahme der molaren Masse der wachsenden Polymerketten kann mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt werden [30, 31]. Stehen diese Analyseverfahren nicht zur Verfügung, kann auch eine gravimetrische Methode eingesetzt werden [35]. Dabei werden Proben der Reaktionsmischung entnommen, gewogen und nach dem Entfernen aller flüchtigen Komponenten erneut gewogen. Die Bedingungen bei dem Entfernen der flüchtigen Komponenten werden so gewählt, dass sich in der bearbeiteten Probe nur noch Polymermaterial befindet. Aus dem Massenverhältnis der unbearbeiteten und der bearbeiteten Probe kann anschließend der Anteil des reagierten  $D_3$  berechnet werden.

## 2.3 Polydimethylsiloxannetzwerke

### 2.3.1 Grundlagen des Kautschukaufbaus

Innerhalb der Polysiloxannetzwerke unterscheidet man zwischen Silikonkautschuken und Silikonharzen. Im Bereich der therapeutischen Systeme sowie der Membrantechnologie werden Silikonkautschuke eingesetzt. In dieser Arbeit werden daher die Begriffe Polysiloxannetzwerk und Polydimethylsiloxannetzwerk gleichbedeutend mit Silikonkautschuken verwendet.

Natur-Kautschuk, auch Latex genannt, wird als Milchsaft durch das Anritzen der Baumrinde von *Hevea Braziliensis* gewonnen. Das Wort Kautschuk hat seinen Ursprung in der Sprache der Maya-Indianer und bedeutet „weinendes Holz“. Der Begriff wurde anfänglich für dieses Naturprodukt verwendet, wurde aber nach der Entdeckung der Vulkanisation durch Goodyear im Jahre 1839 auch für das vernetzte Produkt übernommen. In der Folgezeit wurden auch synthetische Polymersysteme, die ähnliche physikalische Eigenschaften aufzeigten, als Kautschuke bezeichnet. Heutzutage setzt sich in der Fachliteratur der Begriff Elastomer immer mehr durch. Die Begriffe Kautschuk bzw. *rubber* befinden sich auf dem Rückzug, werden aber noch in vielen Publikationen verwendet. Als Kautschuke bzw. Elastomere werden heutzutage Polymere bezeichnet die folgenden Kriterien gerecht werden [36]:

- 1) Anwesenheit langer Molekülketten mit frei drehbaren Bindungen
- 2) Schwache Wechselwirkungen zwischen den Ketten
- 3) Verknüpfung der Molekülketten unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes

Tabelle 2.3 zeigt beispielhaft einige kautschukartige Polymere mit den jeweiligen Grundstrukturen und den jeweiligen Glasübergangstemperaturen [37].

Polymer	Struktur	T <sub>g</sub> [°C]
Naturkautschuk	$[-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-]$	- 73
Butylkautschuk	$[-C(CH_3)_2-CH_2-]$	- 73
Polydimethylsiloxan	$[-Si(CH_3)_2-O-]$	- 127
Polyethylacrylat	$[-CH(COOC_2H_5)-CH_2-]$	- 24

Tabelle 2.3 Kautschukartige Polymere

Die Molekülketten in einem Polymernetzwerk sind entweder chemisch oder physikalisch verknüpft. Physikalische Netzkettenbindungen können durch kristalline oder amorphe Haftpunkte, Kettenverhakungen oder Kettenverschlaufungen entstehen. Das so gebildete Netzwerk hat allerdings keine stabilen Verknüpfungspunkte, es handelt sich um ein reversibles Netzwerk. Eine chemische Verknüpfung kann entweder durch Strahlen induziert werden oder durch chemische Reaktionen, wie Kondensationsreaktionen oder Additionsreaktionen erfolgen. Eine strahleninduzierte Quervernetzung von Polymeren ist allerdings nur schwer steuerbar. Durch chemische Reaktionen lassen sich Netzwerke, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrem Vernetzungsgrad gezielter steuern [12].

Die Verknüpfung der Molekülketten mit Hilfe chemischer Reaktionen erfordert die Anwesenheit multifunktionaler Moleküle mit einer Funktionalität  $> 2$ . Diese Multifunktionalität kann entweder von den Vernetzungsmolekülen oder von den Molekülketten ausgehen.

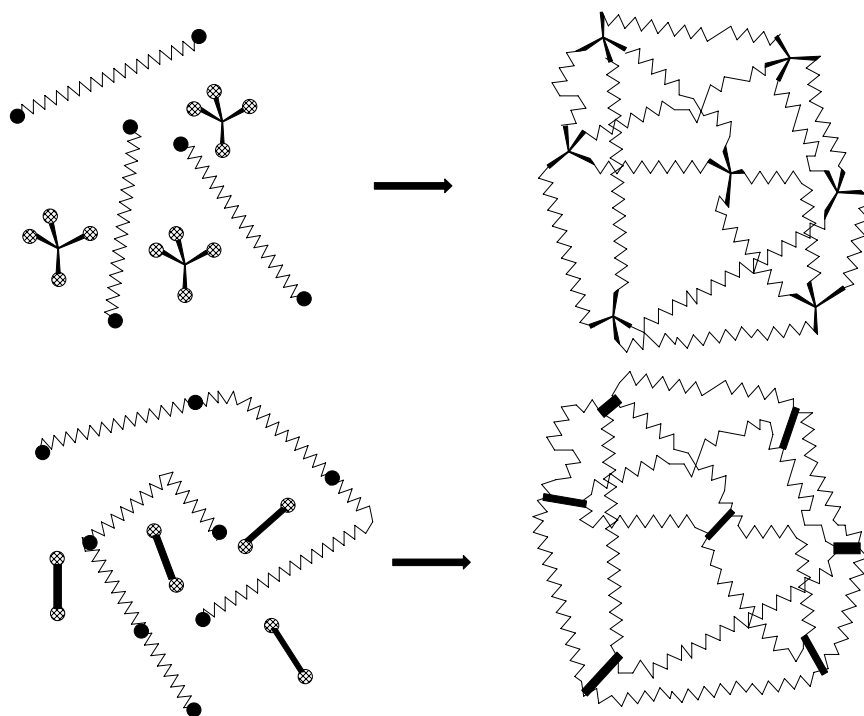


Abbildung 2.11 Netzwerkbildung durch Vernetzungsreaktion funktioneller Gruppen

Ein Molekülkettenabschnitt der zwischen zwei Verknüpfungspunkten liegt wird Netzbogen genannt. Die Netzbogenlänge bezeichnet die Anzahl der Monomereinheiten zwischen den zwei Verknüpfungspunkten.

$$\text{NBL} = \frac{M_{\text{Monomer}}}{M_{\text{C}}} \quad (2.3)$$

NBL	Netzbogenlänge [ ]
$M_{\text{Monomer}}$	Molmasse einer Monomereinheit [g/mol]
$M_{\text{C}}$	mittlere Molmasse der Ketten im Netzwerk [g/mol]

Die mittlere Netzbogenlänge in einem Polymernetzwerk steht im direkten Zusammenhang mit der Mikrostruktur dieses Polymernetzwerkes. Je stärker ein Polymernetzwerk vernetzt ist, umso kleiner sind die Netzbögen.

Zur Charakterisierung der Mikrostruktur eines Polymernetzwerkes kann auch der Vernetzungsgrad herangezogen werden [8].

$$\text{VG} = \frac{n_{\text{vernetzt}}}{n_{\text{gesamt}}} \quad (2.4)$$

VG	Vernetzungsgrad [ ]
$n_{\text{vernetzt}}$	vernetzte Grundbausteine [mol]
$n_{\text{gesamt}}$	Gesamtheit der Grundbausteine [mol]

Polymernetzwerke befinden sich im kautschukartigen Zustand bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Bei diesen Temperaturen ist die zufällige thermische Bewegung von Molekülkettensegmenten durch Drehung um einzelne Bindungen in den Molekülketten möglich. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekülkettensegment die nötige Energie für eine derartige Rotation erhält, nimmt mit sinkenden Temperaturen ab. Ab einer bestimmten Temperatur ist eine freie Beweglichkeit der Ketten nicht mehr gegeben und das Polymernetzwerk verhält sich nicht mehr kautschukartig, sondern glasartig [36]. Der Übergang vom kautschukartigen zum glasartigen Zustand ist begleitet von einer Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, des Elastizitätsmoduls, der Wärmekapazität und anderer physikalischer Eigenschaften [16].

## 2.3.2 Elastizität und Quellung von Kautschuken

### 2.3.2.1 Elastizität

Die klassische Theorie der Gummielastizität basiert auf einer statistisch-mechanischen Betrachtung der Polymerketten. Die bei einer Deformation auftretenden rücktreibenden Kräfte werden überwiegend auf Änderungen der Konformationsentropie des Systems zurückgeführt [38]. Nach den Gesetzen der statistischen Thermodynamik nimmt ein Makromolekül bevorzugt den thermodynamischen Zustand maximaler Entropie ein. Dieser Zustand ist dann realisiert, wenn sich das Molekül als statistisches Knäuel anordnet. Greift an den Enden des Polymers eine Kraft an, welche die Polymerketten dehnt, nimmt die Entropie ab. Nach Entlastung treibt die thermische Eigenbewegung die Polymerketten in den bevorzugten Zustand maximaler Entropie zurück [39].

Die Entwicklung der klassischen Theorien der Kautschukelastizität ist mit den Namen Flory, Wall, James und Guth verbunden. Sie führte zu zwei Modellen, die zwar über die Jahre leicht abgewandelt wurden, aber prinzipiell keine großen Änderungen erfuhren [39]. Bei diesen zwei Modellen handelt es sich erstens um das affine Netzwerkmodell, vertreten durch Flory und Wall [40], und zweitens um das Phantom-Netzwerkmodell, vertreten durch James und Guth.

Im affinen Netzwerkmodell wird angenommen, dass die Vernetzungspunkte im Netzwerk eingebettet sind. Ein Ergebnis dieser Annahme ist, dass sich die Positionen der Vernetzungspunkte linear mit einer makroskopischen Deformation verändern. Im Falle des Phantom-Netzwerkmodells wird angenommen, dass nur eine kleine Anzahl an Vernetzungspunkten an der Netzwerkoberfläche fixiert ist. Die restlichen Vernetzungspunkte können frei fluktuieren, ohne dass sie von benachbarten Ketten in dieser Bewegung behindert werden. Eine vereinfachte allgemeine Gleichung, die beide Modelle umfasst, kann wie folgt formuliert werden [37]:

$$\Delta G_{\text{El}} = F \cdot k \cdot T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (2.5)$$

$\Delta G_{\text{El}}$  Freie elastische Energie [J/mol]

$F$  Frontfaktor [ ]

$k$  Boltzmannkonstante [J/K]

$\lambda_i = L_i/L_{i0}$  Verhältnis zwischen der Länge nach und vor der Dehnung [ ]

Der Frontfaktor  $F$  macht den Unterschied zwischen den zwei Netzwerkmodellen aus. Für das affine Netzwerkmodell ist  $F = v/2$ , mit  $v =$  Anzahl der Ketten im Netzwerk. Für das Phantom-Netzwerkmodell ist  $F = \xi/2$ , mit  $\xi =$  Zyklisierungsrang des Netzwerkes.

### 2.3.2.2 Quellung

Das Phänomen der Quellung von Polymernetzwerken in Lösungsmitteln kann bei den meisten Polymernetzwerken beobachtet werden. Voraussetzung für eine Quellung ist eine Ähnlichkeit hinsichtlich der Hydrophilie bzw. Hydrophobie zwischen dem Polymernetzwerk und dem Lösungsmittel. Dementsprechend quellen hydrophile Polymernetzwerke wie z.B. Proteine in Wasser und hydrophobe Polymernetzwerke wie z.B. Silikonkautschuke in organischen Lösungsmitteln. Während der Quellungsprozess in hydrophilen Polymeren sehr komplex ist, und nicht durch ein generelles Modell beschrieben werden kann, können die Zusammenhänge in hydrophoben elastischen Polymernetzwerken durch Modelle basierend auf statistisch-mechanischen Überlegungen beschrieben werden [36].

Physikalisch vernetzte Polymernetzwerke, z.B. Naturkautschuk, können „unendlich“ quellen. Sie sind mit dem Lösungsmittel in jedem Verhältnis mischbar und gehen mit zunehmender Lösungsmittelmenge vom Quellungsstadium über das Gelstadium in den Solzustand über. Nach Flory und Huggins kann die freie Energie der Mischung durch Gleichung 2.6 beschrieben werden [41,42,43]. Die Flory-Huggins-Theorie, die dieser Gleichung als Fundament dient, wurde von Flory und Huggins unabhängig voneinander entwickelt. Sie basiert auf eine statistisch-mechanische Betrachtung des Mischungsprozesses unter Verwendung eines Gittermodells.

$$\Delta G_{\text{Mix}} = R \cdot T (\ln(1-u) + u + \chi \cdot u^2) \quad (2.6)$$

$\Delta G_{\text{Mix}}$	Freie Energie der Mischung [J/mol]
$R$	allgemeine Gaskonstante [J/molK]
$T$	Temperatur [K]
$u$	Volumenfraktion des Polymers [ ]
$\chi$	Flory-Huggins-Parameter [ ]



Gleichung 2.6 ist nur für unvernetzte bzw. physikalisch vernetzte Polymere gültig. In einem chemisch vernetzten Polymernetzwerk ist das maximale Quellungsvermögen durch die Netzwerkstruktur begrenzt. Der Quellungsprozess erreicht dabei einen Gleichgewichtszustand. Die Quellung von Kautschuken beinhaltet eine Verformung der Netzwerkstruktur, die isotropisch in drei Dimensionen erfolgt. Der Gleichgewichtszustand der Quellung wird von zwei gegensätzlichen Effekten bestimmt: eine Zunahme der Entropie aufgrund der Mischung zweier Substanzen und eine Abnahme der Entropie durch die Verformung (Expansion) des Netzwerkes [44].

Die freie Energie der Quellung kann daher durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta G_Q = \Delta G_{\text{Mix}} + \Delta G_{\text{ElQ}} \quad (2.7)$$

$\Delta G_Q$       Freie Energie der Quellung [J/mol]

$\Delta G_{\text{ElQ}}$     Freie elastische Energie der isotropen Expansion [J/mol]

Die Freie Energie der elastischen isotropen Expansion des Netzwerkes kann durch Gleichung 2.8 dargestellt werden [45]:

$$\Delta G_{\text{ElQ}} = \frac{\rho \cdot R \cdot T \cdot V_M \cdot \sqrt[3]{u}}{M_c} \quad (2.8)$$

$\rho$             Dichte des Kautschuks [g/cm<sup>3</sup>]

$V_M$          Molvolumen des Quellmittels [cm<sup>3</sup>/mol]

$u$             Volumenfraktion des Polymernetzwerkes[ ]

$M_c$          mittleres Molekulargewicht der Netzbögen [g/mol]

Die Volumenfraktion des Polymernetzwerkes  $u$  ist definiert als der Quotient der Volumina der Polymernetzwerke vor und nach der Quellung im Gleichgewichtszustand.

Durch Zusammenfassung von Gleichung 2.6 und 2.8 ergibt sich damit für die Freie Energie der Quellung folgender Zusammenhang:

$$\Delta G_Q = R \cdot T \left( \ln(1-u) + u + \chi u^2 + \frac{\rho \cdot V_M \cdot \sqrt[3]{u}}{M_c} \right) \quad (2.9)$$

Bei Erreichen des Quellungsgleichgewichtes ist  $\Delta G_Q = 0$ . Es gilt daher [45]:

$$M_c = - \frac{\rho_K \cdot V_M \cdot \sqrt[3]{u}}{\ln(1-u) + u + \chi \cdot u^2} \quad (2.10)$$

Gleichung 2.10 ist in der Literatur unter dem Namen Flory-Rehner-Gleichung bekannt. Gleichung 2.5 wurde von Flory und Wall zur Gleichung 2.11 modifiziert [40,36].

$$\Delta G_{El} = F \cdot k \cdot T (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3 - \ln(\lambda_x \lambda_y \lambda_z)) \quad (2.11)$$

Daraus resultiert auch eine Änderung der Gleichung 2.10 [36] zu:

$$M_c = \frac{\rho \cdot V_M (0,5 \cdot u - \sqrt[3]{u})}{\ln(1-u) + u + \chi \cdot u^2} \quad (2.12)$$

Die Gleichung 2.12 wurde von Zimmermann und Mitarbeitern zur Charakterisierung der Mikrostruktur von Polysiloxannetzwerken eingesetzt [8-12].

Der Flory-Huggins Parameter  $\chi$  ist ein Maß für die Wechselwirkungen des Quellungsmittels mit dem Polymernetzwerk. Dieser Parameter ist eine empirische Größe und wird experimentell bestimmt. Eine Übersicht der Flory-Huggins Parameter der Polydimethylsiloxane für hydrophobe Quellungsmittel zeigt Tabelle 2.4

Lösungsmittel	Benzol	Toluol	n-Hexan	Tetrachlorkohlenstoff
$\chi$	0,52	0,47	0,40	0,45

Tabelle 2.4 Flory-Huggins-Parameter für Polydimethylsiloxane [46]

Der Flory-Huggins Parameter  $\chi$  ist zwar temperaturabhängig, jedoch ist der Temperatureinfluss bei Verwendung guter Quellungsmittel sehr gering [47]. Um dennoch dieser Temperaturabhängigkeit Rechnung zu tragen wurden durch Konvention drei Temperaturbereiche eingeführt. Die drei Temperaturbereiche niedrig, mittel und groß sind wie folgt definiert:  $< 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C} - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Flory-Huggins Parameter in der

Tabelle 2.4 sind für Temperaturen unterhalb von 50 °C gültig und entsprechen somit dem niedrigen Temperaturbereich [46].

Zimmermann, Arnardottir und Weh untersuchten die Mikrostruktur von Polydimethylsiloxannetzwerken unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Quellungsmittel [8-11]. Angesichts der Einstufung von Tetrachlorkohlenstoff als giftige Substanz, ersetzte Bergner dieses Quellungsmittel durch n-Hexan. Die unter Verwendung des n-Hexans ermittelten Netzbogenlängen unterschieden sich nicht signifikant von den Netzbogenlängen die mittels Tetrachlorkohlenstoff ermittelt wurden [12].

### 2.3.3 Eigenschaften und Herstellung von Silikonkautschuken

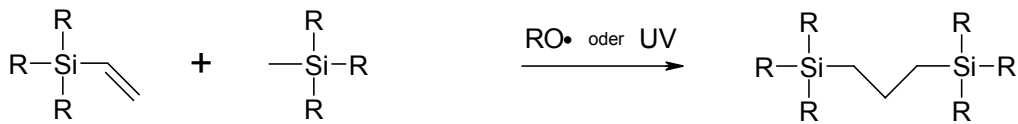
Analog zu den linearen Silikonen zeichnen sich Silikonelastomere durch außergewöhnliche Eigenschaften aus. Diese Eigenschaften leiten sich aus ihrer Mittelstellung zwischen anorganischen und organischen Verbindungen her. Die folgende Liste zeigt einige der Eigenschaften, die Silikonelastomere auszeichnen [7]. Insbesondere die zuletzt genannten Eigenschaften machen Silikonelastomere äußerst attraktiv für pharmazeutische Anwendungen.

- Elastisches Verhalten bei niedrigen Temperaturen (bis ca. – 40 °C)
- Thermische Stabilität bei hohen Temperaturen (bis 180 °C, mit Zusätzen bis 250 °C)
- Silikone sind ausgezeichnete elektrische Isolatoren
- Lange Haltbarkeit
- Gute Gaspermeabilität
- Physiologisch inert
- Sterilisation mit Dampf, Gammastrahlung und Ethylenoxid möglich
- Entsprechen den Anforderungen der FDA (Food and Drug Administration) und des BfArM (Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte)

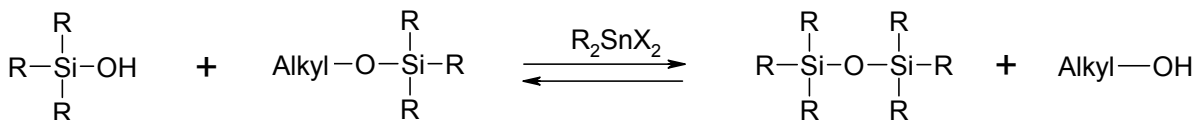
Silikonkautschuke werden durch Vernetzung linearer Silikonpolymere zu einem dreidimensionalen Polymernetzwerk hergestellt. In Abhängigkeit von dem vorgesehenen Einsatzgebiet und den damit verbundenen Anforderungen an das Produkt werden unterschiedliche Arten der Vernetzung eingesetzt (siehe Abbildung 2.12). Je nach

Mechanismus der Vernetzung und den Bedingungen bei denen die Vernetzung durchgeführt wird können Silikonelastomere in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Kann die Vulkanisation bei Raumtemperatur oder Temperaturen unter 100 °C durchgeführt werden spricht man von RTV-Silikonem (room temperature vulcanising). Ist die erforderliche Vulkanisationstemperatur höher als 100 °C so handelt es sich um HTV-Silikonem (high temperature vulcanising). Eine Nummer im Namen gibt die Anzahl der Komponenten, die vor der Vulkanisation vermischt werden, an [7,48].

#### Vernetzung mittels organischer Peroxide oder UV-Licht



#### Kondensationsreaktion



#### Additionsreaktion



Abbildung 2.12 Vernetzungsreaktionen [49]

Die Vernetzung der Polymerketten durch den Einsatz von Peroxidradikalen sowie die strahleninduzierte Quervernetzung sind schwer steuerbar und daher für die Herstellung von Polymernetzwerken mit definierter Mikrostruktur ungeeignet. Zudem ist der Einsatz von Peroxidradikalen im Hinblick auf pharmazeutische Anwendungen bedenklich.

Ein gezielter und gut reproduzierbarer Aufbau von Polydimethylsiloxannetzwerken kann durch die chemische Verknüpfung linearer Polymerketten erfolgen. Dies geschieht durch Kondensation oder Addition unter Verwendung niedermolekularer Siloxane als Vernetzer.

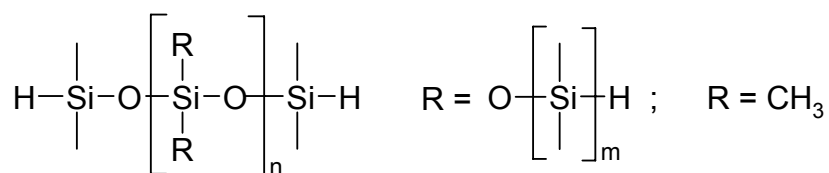
Systeme die nach dem Prinzip der Kondensationsvernetzung arbeiten, enthalten zweifachfunktionelle lineare Polydimethylsiloxanketten mit Hydroxylresten als Endgruppen. Diese Hydroxylgruppen reagieren bei der Vernetzung mit niedermolekularen Silanen, die mindestens drei hydrolysierbare Gruppen aufweisen. Es werden bevorzugt Vernetzer

eingesetzt die Alkohole abspalten, wie z.B. Methanol, Ethanol oder Propanol [50], aber auch solche die Carbonsäuren abspalten [8]. Die Reaktion wird durch organische Verbindungen des Typs  $R_2SnX_2$  katalysiert, wobei es sich bei X meistens um Carboxylat-Reste handelt.

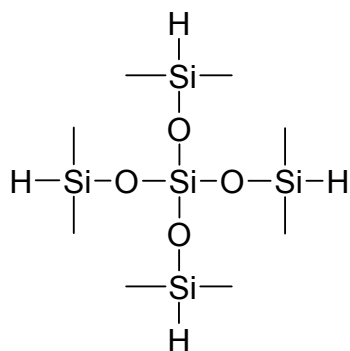
Der Einsatz des Zinnkatalysators sowie die Freisetzung niedrigmolekularer Verbindungen sind pharmazeutisch betrachtet nicht unproblematisch.

Durch den Einsatz der Additionsreaktion wird eine Freisetzung niedermolekularer, eventuell toxikologischer Reaktionsprodukte vermieden [8]. Die Addition einer SiH-Gruppe an eine Mehrfachbindung wird als Hydrosilation oder Hydrosilylierung bezeichnet. Beide Namen sind korrekt und werden in der Literatur verwendet. Die SiH-Gruppe kann sowohl an CC-Doppelbindungen und CC-Dreifachbindungen als auch an Heteroatom-Mehrfachbindungen addieren. Die Katalyse erfolgt meistens durch Platin, jedoch können auch Komplexe von Pd, Rh, Ni, Os oder Co eingesetzt werden. Das Platin wird in komplexierter Form eingesetzt, z.B. Pt-Divinyltetramethylsiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator) oder Pt-Vinyl-D<sub>4</sub>-Komplex [51].

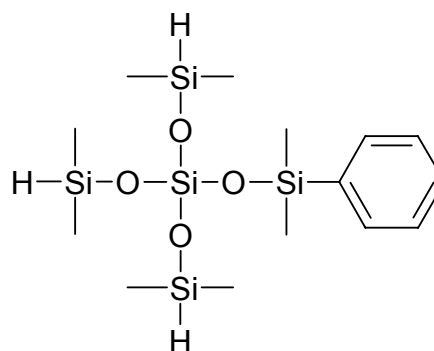
Als SiH-haltige Vernetzer werden Kammvernetzer oder definierte niedrigmolekulare Silane eingesetzt. Kammvernetzer sind Gemische oligomerer niedrigmolekularer Siloxane.



Kammvernetzer



Tetrakis(dimethylsiloxy)silan



Tris(dimethylsiloxy)phenylsilan

Abbildung 2.13 SiH-Vernetzer

Die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion bei der Herstellung von Polysiloxannetzwerken des Typs RTV (room temperature vulcanizing) kann auf unterschiedliche Weise gesteuert werden. Um die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzungsreaktion zu erhöhen, kann die Menge des Katalysators oder die Temperatur erhöht werden. Beide Maßnahmen haben einen Einfluss auf die Topfzeit und Aushärtezeit. Mit Hilfe von Inhibitoren wie z.B. Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Vinyl-D<sub>4</sub>) oder 2-Methylbutin-3-ol-2 kann die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt werden. Dadurch kann die Topfzeit verlängert werden [52]. Der Einsatz des vierfachfunktionellen vinylhaltigen Vinyl-D<sub>4</sub> führt durch den Einbau in das Polymernetzwerk zu zusätzlichen Vernetzungspunkten.

### **2.3.4 Polysiloxannetzwerke mit definierter Mikrostruktur**

Polysiloxannetzwerke mit einer definierten Mikrostruktur werden in der Literatur oft als Modellnetzwerke bezeichnet. Der Begriff Modellnetzwerk wird jedoch unterschiedlich interpretiert. Nach Schimmel müssen folgende Kriterien erfüllt sein [53]:

- 1) Einsatz von streng linearen  $\alpha,\omega$ -terminierten Polysiloxanketten
- 2) Die Ketten müssen hinsichtlich ihres Molekulargewichts, des Polydispersitätsindex und des Gehaltes an funktionellen Gruppen charakterisiert werden
- 3) Einsatz eines geeigneten Vernetzers, dessen funktionelle Gruppen nahezu vollständig mit den funktionellen Gruppen der Polymerketten reagieren

Schimmel und Heinrich unterscheiden innerhalb der Modellnetzwerke 3 Gruppen: Modellnetzwerke mit einer niedrigen, mit einer „üblichen“ und mit einer breiten Molmassenverteilung der Ausgangspolymere [54].

Ein großer Beitrag auf dem Gebiet der Herstellung und Charakterisierung von Polysiloxan-Modellnetzwerken wurde von der Arbeitsgruppe um J. E. Mark geleistet. Als niedrigdisperse Ausgangspolymere für die Herstellung der Modellnetzwerke wurden sowohl  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxane als auch  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxane eingesetzt. Die hergestellten Netzwerke wurden mit Hilfe von Quellungsmessungen und Spannungs-Deformations-Messungen untersucht, um die Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur

der Polymernetzwerke und dem elastischen Verhalten dieser Polymernetzwerke aufzuzeigen [55,56,57].

Zimmermann zeigte, dass es auch bei einer breiten Molekulargewichtsverteilung der Ausgangspolymere möglich ist, ein statistisch regelmäßiges Netzwerk zu bilden [8,9]. Als Ausgangspolymere werden lineare  $\alpha,\omega$ -Divinylpolydimethylsiloxane eingesetzt. Die platin-katalysierte Vernetzung wird mit Hilfe von niedermolekularen, SiH-haltigen Kammvernetzer durchgeführt. Zur Erhöhung der Netzwerkdichte wird zusätzlich das vierfachfunktionelle Molekül Tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxan (Vinyl-D<sub>4</sub>) verwendet.

## 2.4 Diffusion in Polydimethylsiloxannetzwerken

### 2.4.1 Diffusion in Polymeren

Die Diffusion von Molekülen in Polymeren ist ein äußerst komplizierter Prozess. Der Diffusionsprozess kann von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst werden. Der Diffusionskoeffizient  $D$  wird unter anderem von der Temperatur, vom Druck, von den physiko-chemischen Eigenschaften des Polymers oder von den physiko-chemischen Eigenschaften der diffundierenden Substanz bestimmt. Einen großen Einfluss haben auch Wechselwirkungen zwischen dem Polymernetzwerk und Lösungsmitteln. Zum Beispiel findet in wasserquellbaren Polymernetzwerken der Molekültransport ausschließlich in der Wasserphase statt.

Auch die Morphologie der Polymernetzwerke hat einen Einfluss auf die Diffusion. Polymernetzwerke können neben amorphen Bereichen auch kristalline Bereiche aufweisen. Die Glasübergangstemperatur eines amorphen Polymernetzwerkes hat einen großen Einfluss auf die Diffusion. Findet die Diffusion bei Temperaturen  $> T_g$  statt, verläuft sie nach dem Fick'schen Gesetz. Bei glasartigen Polymernetzwerken oder Polymernetzwerken mit kristallinen Bereichen zeigt dagegen die Diffusion kein Fick'sches Verhalten.

Diffusionsprozesse wurden in den letzten Jahrzehnten unter Verwendung unterschiedlicher Techniken untersucht: mit Hilfe gravimetrische Methoden, mittels Permeationsmessungen durch Membranen, durch radioaktive Markierungen oder mittels Computersimulationen. Infolge der Unterschiedlichen Messmethoden und der unterschiedlichen Herangehensweise an die Problematik wurden verschiedene Theorien und Modelle der Diffusion entwickelt [58]. Ein umfassender Review-Artikel zur Diffusion in Polymeren wurde von Masaro und Zhu publiziert [59]. Masaro und Zhu teilen die Diffusionsmodelle in übergeordnete Kategorien ein: Diffusionsmodelle die auf Obstruktionseffekten beruhen, Hydrodynamische Modelle und Diffusionsmodelle die auf der Theorie des freien Volumens basieren.



## 2.4.2 Theorie des freien Volumens

Die Diffusion in Kautschuken oberhalb der Glasübergangstemperatur verläuft gemäß dem Fick'schen Gesetz. Mit Hilfe der Theorie des freien Volumens kann dieses Verhalten erklärt werden. Turnbull und Cohen [60,61] stellten auf theoretischem Weg eine Beziehung auf zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem freien Volumen in Flüssigkeiten und Gläsern. Zimmermann übertrug dieses Modell auf die Diffusion kleiner Moleküle durch Kautschuke [8,9].

Das freie Volumen in einem Polymernetzwerk, bei einer bestimmten Temperatur, kann vereinfacht als Differenz zwischen dem Volumen des Polymernetzwerkes bei dieser Temperatur und dem Volumen des Polymernetzwerkes bei 0 K definiert werden [59].

Das Gesamtvolumen eines Polymernetzwerkes setzt sich zusammen aus dem freien Volumen und dem van der Waals-Volumen der Polymerketten im Netzwerk.

$$V_{\text{ges}} = V_{\text{f}} + V_{\text{w}} \quad (2.13)$$

$V_{\text{ges}}$	Gesamtvolumen [cm <sup>3</sup> ]
$V_{\text{f}}$	freies Volumen [cm <sup>3</sup> ]
$V_{\text{w}}$	van der Waals-Volumen [cm <sup>3</sup> ]

Oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist der thermische Expansionskoeffizient  $\alpha$  deutlich höher als unterhalb von  $T_g$ . Folglich führt eine Temperaturerhöhung oberhalb von  $T_g$  zu einer starken Volumenzunahme. Das van der Waals-Volumen der Polymerketten ist nahezu unabhängig von der Temperatur. Eine Zunahme des Gesamtvolumens ist somit mit einer Zunahme des freien Volumens verbunden [8].

Dieses freie Volumen  $V_f$  setzt sich aus zwei verschiedenen Volumenanteilen zusammen: das interstitielle Volumen und das freie Hohlraumvolumen. Das interstitielle Volumen wird durch die anharmonischen Schwingungen der Polymerketten eingenommen. Da nur das freie Hohlraumvolumen für die Diffusion zur Verfügung steht, wird das interstitielle Volumen vernachlässigt und das Hohlraumvolumen als freies Volumen  $V_f$  bezeichnet [8].

Das freie Volumen ist die Gesamtheit der Hohlräume im Polymernetzwerk und kann ohne eine Änderung der Gesamtenergie umverteilt werden. Die Größenverteilung der Hohlräume kann durch eine Verteilungsfunktion  $f(V_f)$  beschrieben werden. Bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur ändern die Polymerketten ständig ihre Konfiguration.

Polymerkettensegmente können während dieser Umverteilungen mit im Polymernetzwerk gelösten Molekülen kollidieren. Der dabei übertragene Energiebetrag folgt einer statistischen Verteilung und kann auch durch eine Verteilungsfunktion  $f(E)$  beschrieben werden. Ein Platzwechsel eines Moleküls findet statt, wenn das Molekül genügend Energie dafür erhält und gleichzeitig in seiner unmittelbaren Umgebung ein genügend großer Hohlraum zur Verfügung steht. Die minimale Größe eines Hohlrums, die für einen Platzwechsel benötigt wird, nennt man kritisches Hohlraumvolumen  $v^*$ . Die entsprechende minimal erforderliche Energie wird mit  $E^*$  bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit  $w_1$  dass ein Molekül ein benachbartes freies Volumen findet, das groß genug ist es aufzunehmen, ist gegeben durch [9]:

$$w_1 = \int_{v^*}^{\infty} f(V_f) dV_f \quad (2.14)$$

Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit  $w_2$ , dass auf ein Molekül eine Energie größer als  $E^*$  übertragen wird, gegeben durch:

$$w_2 = \int_{E^*}^{\infty} f(E) dE \quad (2.15)$$

Da diese zwei Wahrscheinlichkeiten stochastisch voneinander unabhängig sind, ist die Wahrscheinlichkeit für einen Platzwechsel durch das Produkt dieser Wahrscheinlichkeiten gegeben. Für den Diffusionskoeffizienten  $D$  kann vereinfachend folgende Beziehung angegeben werden:

$$D \sim w_1 \cdot w_2 \quad (2.16)$$

Wird das gleiche Molekül, und das gleiche Polymersystem verwendet, kann  $w_2$  in erster Annäherung als konstant angesehen werden. In diesem Fall ist der Diffusionskoeffizient hauptsächlich eine Funktion des freien Volumens [9].

$$D \sim w_1 \sim f(V_f) \quad (2.17)$$

### 2.4.3 Diffusion in einem Drei-Phasen-System

In therapeutischen Systemen mit einer lang anhaltenden kontrollierten Wirkstofffreisetzung werden meistens nichtporöse homogene Polymerfilme als Membranen eingesetzt. Typische Beispiele für derartige Polymerfilme sind Silikonkautschuke, Polyethylene und Nylonfilme. Der Transport des Wirkstoffs erfolgt durch Lösung des permeierenden Moleküls in das Polymernetzwerk an der Grenzfläche zwischen Donatormedium und Membran und anschließender Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten [62].

Die Freisetzung von Wirkstoffen aus Therapeutischen Systemen mit Suspensionsdepots kann mit Hilfe eines Drei-Phasen-Systems (Abbildung 2.14) beschrieben werden. Auch die Bestimmung von Permeationskoeffizienten mit Hilfe von Franz'schen Diffusionszellen erfolgt nach diesem Prinzip.

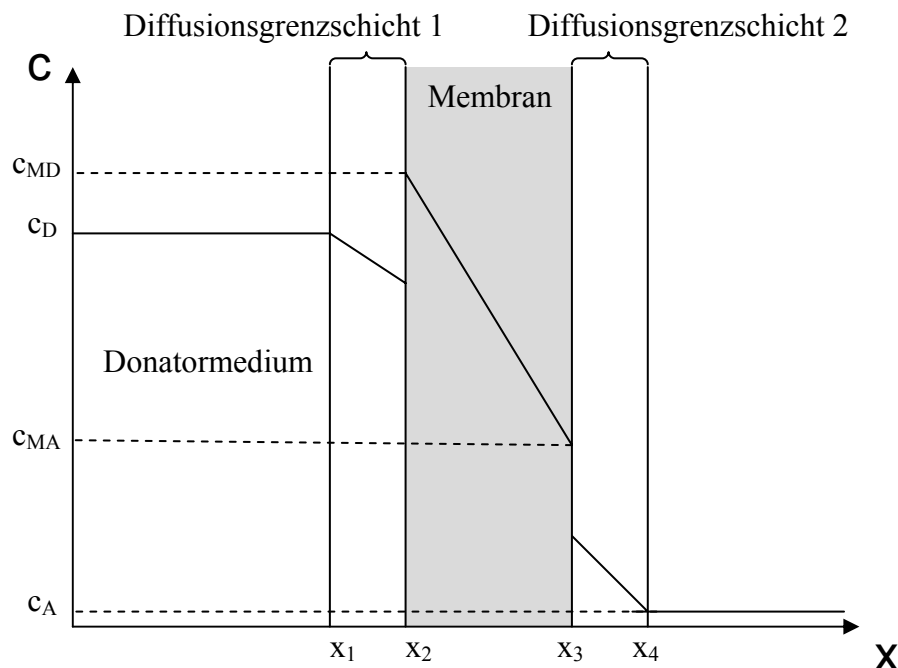


Abbildung 2.14 Schematische Darstellung des Konzentrationsgradienten in einem Drei-Phasen-System [63]

Die Auswahl eines geeigneten Donatormediums sichert eine konstante Konzentration der permeierenden Substanz im Donatorkompartiment. In therapeutischen Systemen werden sehr oft Suspensionen eingesetzt, jedoch können prinzipiell auch Pasten, Salben oder Polymernetzwerke als Donatoren eingesetzt werden.

Die Konzentration  $c_{MD}$  an der Grenzfläche zum Donatorkompartiment und die Konzentration  $c_{MA}$  an der Grenzfläche zum Akzeptorkompartiment resultieren aus Verteilungsgleichgewichten zwischen der Membran und dem jeweiligen Kompartiment.

An den Grenzflächen der Membran entstehen Diffusionsgrenzschichten ( $x_1-x_2$ ;  $x_3-x_4$ ). Der Gesamtdiffusionswiderstand setzt sich zusammen aus allen Diffusionswiderständen, so dass unter bestimmten Umständen der Einfluss der Diffusionsgrenzschichten berücksichtigt werden muss [64]. Im Falle von Silikonmembranen erfolgt die Diffusion durch die Membran sehr langsam. Die Diffusion durch die Membran wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und die Diffusionswiderstände der Diffusionsgrenzschichten können vernachlässigt werden. Man spricht in so einem Fall von einer membrankontrollierten Diffusion [63].

Für eine gerichtete Diffusion im stationären Zustand gilt das 1. Fick'sche Gesetz:

$$J = \frac{dM}{dt \cdot A} = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.18)$$

J	Massenfluss [ $\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$ ]
dM	Änderung der Masse [g]
dt	Änderung der Zeit [s]
A	Diffusionsfläche [ $\text{cm}^2$ ]
D	Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
dc/dx	Konzentrationsgradient in x-Richtung

Für das Drei-Phasen-System kann das 1. Fick'sche Gesetz entsprechend der Gleichung 2.19 angewandt werden [65].

$$J = \frac{dm_A}{dt \cdot A} = D \frac{(c_{MD} - c_{MA})}{h} \quad (2.19)$$

$dm_A$	Änderung der Masse im Akzeptor [g]
$c_{MD}$	Konz. in der Membran an der Donator/Membran-Grenze [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$c_{MA}$	Konz. in der Membran an der Akzeptor/Membran-Grenze [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
h	Membrandicke [cm]

Unter der Annahme, dass die Diffusionsgrenzschichten keinen wesentlichen Einfluss auf den Gesamtdiffusionsprozess haben und dass die Übergangswiderstände klein sind, können die

unbekannten Konzentrationen  $c_{MD}$  und  $c_{MA}$  gemäß den Gleichungen 2.20 und 2.21 ersetzt werden [65].

$$c_{MD} = K_D \cdot c_D \quad (2.20)$$

$$c_{MA} = K_A \cdot c_A \quad (2.21)$$

$K_D$	Verteilungskoeffizient Membran/Donator [ ]
$c_D$	Konzentration im Donatorkompartiment [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$K_A$	Verteilungskoeffizient Membran/Akzeptor [ ]
$c_A$	Konzentration im Akzeptorkompartiment [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

Verwendet man für das Donatorkompartiment und das Akzeptorkompartiment das gleiche Medium, sind die Verteilungskoeffizienten Membran/Donator  $K_D$  und der Verteilungskoeffizient Membran/Akzeptor  $K_A$  gleich und:

$$(c_{MD} - c_{MA}) = K (c_D - c_A) \quad (2.22)$$

Eine Umformung der Gleichung 2.19 führt zur Gleichung 2.23.

$$J = \frac{dm_A}{dt \cdot A} = D \cdot K \frac{(c_D - c_A)}{h} \quad (2.23)$$

Bei Einhaltung von sink – Bedingungen kann  $c_A$  vernachlässigt werden, und Gleichung 2.23 wird zur Gleichung 2.24. Sink-Bedingungen liegen vor, wenn die Konzentration im Akzeptorkompartiment zu jedem Zeitpunkt kleiner als 10 % der Donatorkonzentration ist.

$$J = \frac{dm_A}{dt \cdot A} = \frac{D \cdot K \cdot c_D}{h} \quad (2.24)$$

Untersuchungen von Garret und Chemburkar [66] zeigten, dass der Massenfluss  $J$  direkt proportional zur Donatorkonzentration und umgekehrt proportional zur Membrandicke ist. Diese Ergebnisse bestätigen die Gültigkeit der Gleichung 2.24.

Verfolgt man die Massenzunahme einer Substanz im Akzeptorkompartiment und trägt man die Masse gegen die Zeit auf, so kann man, unter Berücksichtigung der Diffusionsfläche, aus der Steigung der Geraden den Massenfluss  $J$  bestimmen.

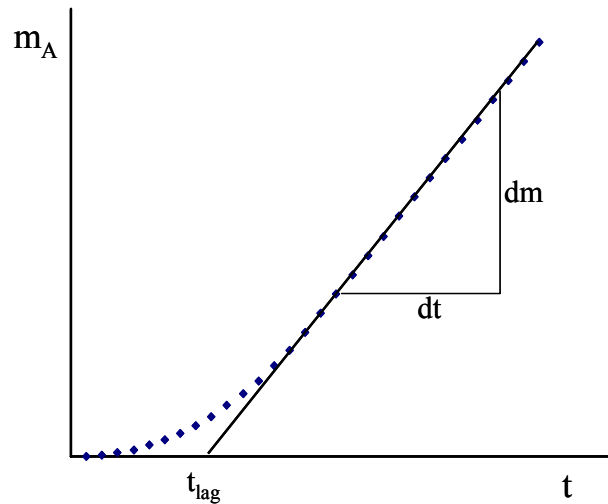


Abbildung 2.15 Massenzunahme mit der Zeit im Akzeptorkompartiment

Die Kurve nimmt zunächst einen konvexen Verlauf ein. Zu diesem Zeitpunkt ist das Fließgleichgewicht noch nicht erreicht. Im linearen Bereich ist die Freigaberate  $dm/dt$  konstant und der Massenfluss befindet sich im stationären Zustand. Der Schnittpunkt der x-Achse mit der Verlängerung der Gerade wird als lag-time bezeichnet. Die lag-time ist ein Maß für die Zeit die zur Einstellung eines einheitlichen Konzentrationsgradienten benötigt wird. Die lag-time  $t_{lag}$  ist direkt proportional zum Quadrat der Membrandicke und umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten [65].

$$t_{lag} = \frac{h^2}{6D} \quad (2.25)$$

Die lag-time kann zwar theoretisch zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten und des Verteilungskoeffizienten herangezogen werden, jedoch ist diese Methode mit großen Fehlern behaftet [11].

## 2.4.4 Bestimmung von Permeationskoeffizienten

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des Verteilungskoeffizienten unabhängig voneinander erweist sich in der Praxis als schwierig. Daher wird bei Messungen mit Diffusionszellen der Permeationskoeffizient bestimmt. Der Permeationskoeffizient  $P$  [cm/s] setzt sich, aus den Größen Diffusionskoeffizient, Verteilungskoeffizient und Membrandicke entsprechend der Gleichung 2.26, zusammen.

$$P = \frac{D \cdot K}{h} \quad (2.26)$$

Durch Einsetzen von  $P$  in Gleichung 2.24 erhält man:

$$J = \frac{dm_A}{dt \cdot A} = P \cdot c_D \quad (2.27)$$

Ist die Membrandicke bekannt, kann der Permeationskoeffizient durch Multiplikation mit der Membrandicke standardisiert werden.

$$P^* = P \cdot h = \frac{J}{c_D} \cdot h \quad (2.28)$$

Der standardisierte Permeationskoeffizient  $P^*$  [cm<sup>2</sup>/s] ist unabhängig von der Membrandicke und ermöglicht eine bessere Vergleichbarkeit der Werte für unterschiedliche Membrandicken [10].

## 2.4.5 Permeation durch PDMS-Membranen - Einflussgrößen

Die Permeabilität einer Membran für eine bestimmte Substanz wird von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst. Die in der Literatur mit am häufigsten genannten Einflussgrößen sind:

1. Das verwendete Lösungsmittel
2. Die geometrische Abmessung der Moleküle
3. Die Hydrophobie/Hydrophilie einer permeierenden Substanz
4. Der Dissoziationsgrad einer deprotonierbaren Substanz

Das Aufnahmevermögen von Polydimethylsiloxannetzwerken für polare Lösungsmittel ist äußerst gering. Twist und Zatz untersuchten den Einfluss des Donatorlösungsmittels auf die Permeation. Bei Verwendung von Wasser, Glycerin und Propylenglykol als Donatorlösungsmittel wurde kein Unterschied im Massenfluss festgestellt [67]. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkungen zwischen polaren Lösungsmitteln und den PDMS-Membranen äußerst gering sind. Ferner kann daraus abgeleitet werden, dass die Diffusion nicht, wie bei hydrophilen Polymernetzwerken, über die wässrige Phase erfolgt.

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln führt erwartungsgemäß zu einer höheren Permeabilität. Gelotte und Lostritto [68] untersuchten den Massenfluss von Benzocain durch PDMS-Membranen unter Einsatz von Alkoholen und Alkohol-Wasser-Mischungen als Donatormedium. Der Massenfluss steigt bei Verwendung einer homologen Reihe von Alkoholen mit steigender Lipophilie des Alkohols. Analoge Ergebnisse wurden von Twist und Zatz [69], unter Verwendung von Parabenen als permeierende Substanzen, erhalten.

Untersuchungen von Moeckly und Matheson [70] an PDMS-Membranen zeigten unter anderem, dass ein größeres Molekularvolumen der permeierenden Substanzen in einer Abnahme des Massenflusses resultiert. Auch Cronin et. al. [71] identifizieren, anhand von QSPR-Untersuchungen (QSPR = quantitative structure-permeability relationship) die Molekülgröße der permeierenden Substanz, als einen wichtigen Faktor bei der Permeation.

Permeierende Substanzen werden in homogenen nichtporösen Membranen durch einen Lösungsprozess aufgenommen. Wie aus der Gleichung 2.26 ersichtlich, ist der Permeationskoeffizient dem Verteilungskoeffizienten Membran / Wässrige Phase direkt proportional. Der Verteilungskoeffizient zwischen dem Polymernetzwerk und der äußeren wässrigen Phase ist sowohl von der Hydrophobie/Hydrophilie der Substanz als auch von der Hydrophobie/Hydrophilie des Polymernetzwerkes abhängig. Der Verteilungskoeffizient Membran/wässrige Phase ist als wichtige Einflussgröße in der Literatur allgemein anerkannt. Korrelationen zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem Massenfluss wurden bereits von Flynn [72] aufgezeigt. Die Bestimmung des absoluten Verteilungskoeffizienten Membran/wässrige Phase ist in der Praxis sehr schwierig. Flynn bezeichnet daher, die von ihm nach der lag-time-Methode bestimmten Verteilungskoeffizienten, als „scheinbare Verteilungskoeffizienten“.

Da es sich bei PDMS-Membranen um sehr hydrophobe Membranen handelt, korreliert der Verteilungskoeffizient Membran/wässrige Phase mit dem Verteilungskoeffizient Wasser/Octanol [11,73]. Aufgrund der einfacheren experimentellen Bestimmung wird daher



in QSPR-Untersuchungen, unter Einbeziehung von Korrekturfaktoren, der Logarithmus des Wasser/Octanol-Verteilungskoeffizienten, als Maß für die Verteilung zwischen Membran und wässrigem Medium eingesetzt [70,71,74].

Untersuchungen von Garret und Chemburkar [75] zeigten, dass Polydimethylsiloxan-Membranen undurchlässig für geladene Substanzen sind. Dementsprechend können deprotonierte Carbonsäuren bzw. protonierte Basen die Membran nicht passieren. Der Einfluss des Dissoziationsgrades einer Substanz auf die Permeation wurde ausgehend von der Henderson-Hasselbach-Gleichung (2.29) unter anderem von Pfliegel et. al. [76,77] untersucht.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2.29)$$

pH	pH-Wert der Lösung [ ]
pK <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub> -Wert der Säure [ ]
[A <sup>-</sup> ]	Konzentration der dissoziierten Form [mol/l]
[HA]	Konzentration der undissoziierten Form [mol/l]



### 3 Arbeitshypothese

Bei den einleitenden Darstellungen wurde bereits angeführt, dass Silikone aufgrund ihrer physiologisch guten Verträglichkeit für pharmazeutische Anwendungen außerordentlich interessant sind. „Medical grade“ Silikone, das heißt Silikone für medizinische oder pharmazeutische Anwendungen, werden durch Hydrosilation hergestellt. Die derzeit in Arzneiformen eingesetzten Silikone besitzen keine definierte Mikrostruktur. Die Entwicklung geeigneter Rezepturen erfolgt auf rein empirischer Basis.

Bei der Entwicklung des Vaginalrings nach Zimmermann [8] wurde ein allgemein gültiges Verfahren entwickelt, das den Aufbau von Silikonem mit definierter Mikrostruktur ermöglicht. Zimmermann konnte den mathematischen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Rezeptur und der im Vulkanisat erzielten Netzwerkdicke beschreiben. Aufbauend auf der Arbeit von Zimmermann wurden von Arnardottir, Weh und Bergner Silikonmembranen mit definierten Mikrostrukturen hergestellt und hinsichtlich ihrer Permeabilitätseigenschaften untersucht [10-12]. Als Ausgangspolymere wurden kommerziell erhältliche  $\alpha,\omega$ -divinylterminierte Polysiloxane eingesetzt. Die platin-katalysierte Vernetzung wurde mit Hilfe von niedermolekularen, SiH-haltigen Kammvernetzern durchgeführt. Zur Erhöhung der Netzwerkdicke wurde zusätzlich das vierfachfunktionelle Molekül Vinyl-D<sub>4</sub> verwendet. Kommerziell erhältliche Polysiloxane sind herstellungsbedingt polydispers. Sie besitzen eine breite Verteilung des Molekulargewichtes. Auch bei den Kammvernetzern handelt es sich um keine definierten Verbindungen. Die Polysiloxannetzwerke haben somit eine statistisch definierte Mikrostruktur.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von Polysiloxannetzwerken mit einer genau definierten Mikrostruktur. Derartige Modellnetzwerke werden üblicherweise ausgehend von monodispersen Polymerketten hergestellt. Die Entwicklung einer geeigneten Methode zur Herstellung von linearen monodispersen divinylterminierten Polydimethylsiloxanen ist daher ein Teilziel der vorliegenden Arbeit. Die linearen Polymere müssen mehreren Kriterien gerecht werden. Sie müssen sich in ihrem Molekulargewicht unterscheiden und müssen niedrige Polydispersitätsindices aufweisen. Schließlich müssen die Polymere auch in ausreichender Menge hergestellt werden, um eine Weiterverarbeitung zu Polymerblöcken und Polymermembranen zu ermöglichen. Lineare monodisperse divinylterminierte Polydimethylsiloxane die den genannten Kriterien entsprechen, sollen mit Hilfe der anionischen Ringöffnungspolymerisation hergestellt werden. Die bisher

eingesetzten Kammvernetzer sollen durch einen Vernetzer mit definierter Molekülstruktur ersetzt werden. Es soll eine Herstellungsmethode für die Polysiloxannetzwerke entwickelt werden, die es ermöglicht auf den Einsatz von Vinyl-D<sub>4</sub> oder anderer Reaktionsverzögerer zu verzichten.

Vernetzermoleküle deren SiH-Gruppen nur unvollständig reagieren führen in den Polysiloxannetzwerken zu einem unerwünschten Kettenwachstum. Eine hohe Reaktivität der SiH-Gruppen ist daher im Hinblick auf regelmäßige Netzwerkstrukturen notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt den Anteil der nicht reagierten SiH-Gruppen im Polymernetzwerk zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung des SiH-Gehaltes in Polysiloxannetzwerken sollte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie möglich sein.

Die entwickelten PDMS-Netzwerke sollen hinsichtlich ihrer Permeabilität für Modellsubstanzen untersucht werden. Unter anderem soll der Einfluss der Mikrostruktur der Polymernetzwerke auf die Permeation untersucht werden. Durch den Einsatz von strukturverwandten Modellsubstanzen sollen weitere Parameter identifiziert werden, die Einfluss auf die Permeation nehmen. Ferner soll der Einfluss des Dissoziationsgrades einer permeierenden Substanz auf die Permeation untersucht werden.

## 4 Materialien und Methoden

### 4.1 Synthese der linearen PDMS

#### 4.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Synthesen wurden in Standardglasapparaturen durchgeführt. Mit Ausnahme der Synthese von  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  wurden alle Synthesen unter einer sauerstofffreien und wasserfreien Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Stickstoff wurde durch eine Säule mit beheiztem BTS – Katalysator (BASF AG), durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, durch einen mit Silica-Gel befüllten Trockenturm und durch zwei mit Phosphorpentoxid/Bimsstein gefüllte Trockentürme geleitet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt. Die Tabelle 4.1 zeigt die jeweils verwendeten Trockenmittel. Die getrockneten Lösungsmittel wurden unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Lösungsmittel	$\text{CH}_3\text{CN}$	DMF	THF	Toluol
Trockenmittel	$\text{CaH}_2$	$\text{CaH}_2$	Na / Benzophenon	Na

Tabelle 4.1 Lösungsmitteltrocknung

#### D<sub>3</sub> - Trocknung

Ca. 500g  $\text{D}_3$  wurden mit Calciumhydrid in einer Destillationsapparatur in einem 1000 ml Kolben vorgelegt. Die Heiztemperatur wurde mit Hilfe eines Heizpilzes und eines Leistungstellers so lange erhöht, bis das  $\text{D}_3$  vollständig geschmolzen war (Smp.  $64^\circ\text{C}$ ). Um vorhandenes Wasser zu entfernen, wurde diese Schmelze nun mehrere Stunden gerührt. Anschließend wurde die Heiztemperatur bis zum Sieden des  $\text{D}_3$  erhöht. Um ein Festwerden des  $\text{D}_3$  in der Destillationsbrücke zu verhindern, wurde diese an einen Warmwasserversorger angeschlossen. Zusätzlich wurde zum Heizen ein Föhn eingesetzt. Das destillierte  $\text{D}_3$  wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gelagert.

### 4.1.2 Herstellung von ViMD<sub>3</sub>Cl

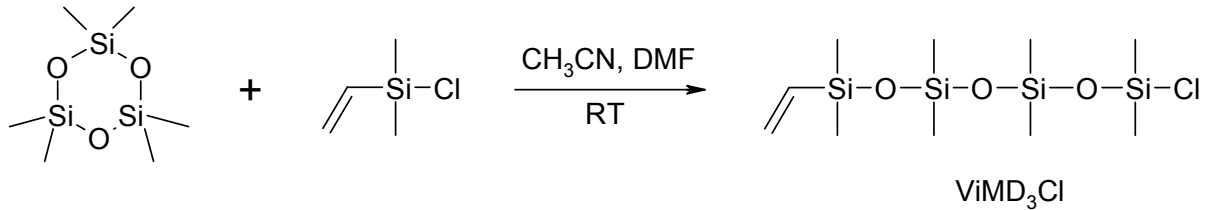


Abbildung 4.1. Herstellung von ViMD<sub>3</sub>Cl

96,97 g D<sub>3</sub> (0,436 mol) werden in einer Mischung aus 50 ml Acetonitril und 3,229 g DMF (0,044 mol) teilweise gelöst. Eine äquimolare Menge an Chlordimethylvinylsilan (0,436 mol, 110,25 ml) wird bei Raumtemperatur mit einer Einmalspritze zugeführt. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur unter Rühren statt. 20 Stunden nach Reaktionsbeginn wird die Reaktion gestoppt. Das Stoppen der Reaktion wird durch Anlegen von Vakuum erreicht. Dabei werden die Lösungsmittel, sowie ein Großteil des D<sub>3</sub> entfernt.

Das Produkt wird mittels fraktionierter Vakuumdestillation bei 61 – 65 °C und 1 Torr gesammelt. Das ViMD<sub>3</sub>Cl wird bei -15 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einem Stickstoffkolben aufbewahrt.

### 4.1.3 Herstellung von ViMD<sub>3</sub>OH

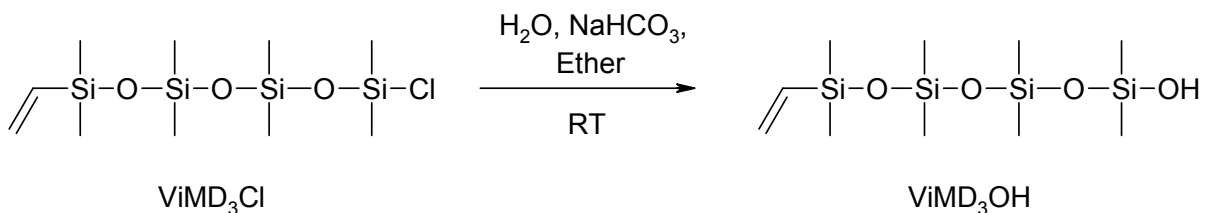


Abbildung 4.2. Herstellung von ViMD<sub>3</sub>OH

In 100 ml demineralisiertem Wasser wird NaHCO<sub>3</sub> gelöst. Die Menge an NaHCO<sub>3</sub> ist abhängig von der Größe des Ansatzes. Sie wird folgendermaßen berechnet:  $\text{Masse}_{\text{NaHCO}_3} = \text{Masse}_{\text{ViMD}_3\text{Cl}} \times 0,5$ . Anschließend werden 50 ml Ether zugegeben. Die Mischung wird mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird mit einer Einmalspritze tropfenweise das ViMD<sub>3</sub>Cl zugegeben.

Nach Entfernung des Eisbades wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt. Das Produkt wird mit 3 x 30 ml Ether extrahiert. Der Ether wird mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wird der Ether mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der filtrierte Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Das  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  wird immer frisch hergestellt. Bei längerer Lagerung besteht die Gefahr der Kondensation. Diese führt zu einer Inaktivierung des  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  und zur Bildung von Wasser. Das  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  wird bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in einem Stickstoffkolben aufbewahrt.

## 4.1.4 Herstellung der PDMS

### 4.1.4.1 Polymerisationen

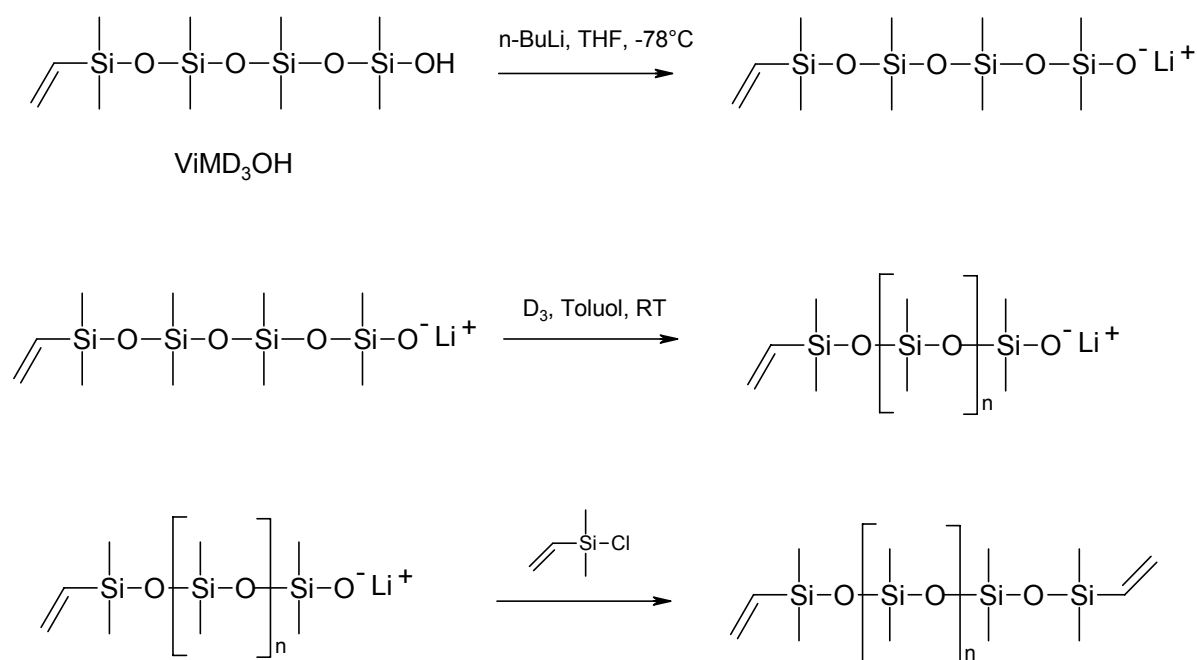


Abbildung 4.3. Polymerisationsreaktionen

Das  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  wird im Reaktionsgefäß eingewogen. Einige Kristallkörner 2,2' - Bipyridin (Indikator für  $n\text{-BuLi}$ ) werden hinzugefügt. Das Reaktionsgefäß wird evakuiert, und mit  $\text{N}_2$  begast. Anschließend wird eine bestimmte Menge  $\text{THF}$  zugegeben. Die Menge an  $\text{THF}$  wird für jeden Ansatz neu berechnet und beträgt ca. 9 % (m/m) des Reaktionsgemisches (siehe Anhang 8.1). Das  $n\text{-BuLi}$  wird bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren tropfenweise zugeführt. Die Kühlung

erfolgt mit Hilfe einer Mischung aus Ethanol und Trockeneis. Die vollständige Reaktion des  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  wird durch einen Farbumschlag von gelb nach rosa angezeigt.

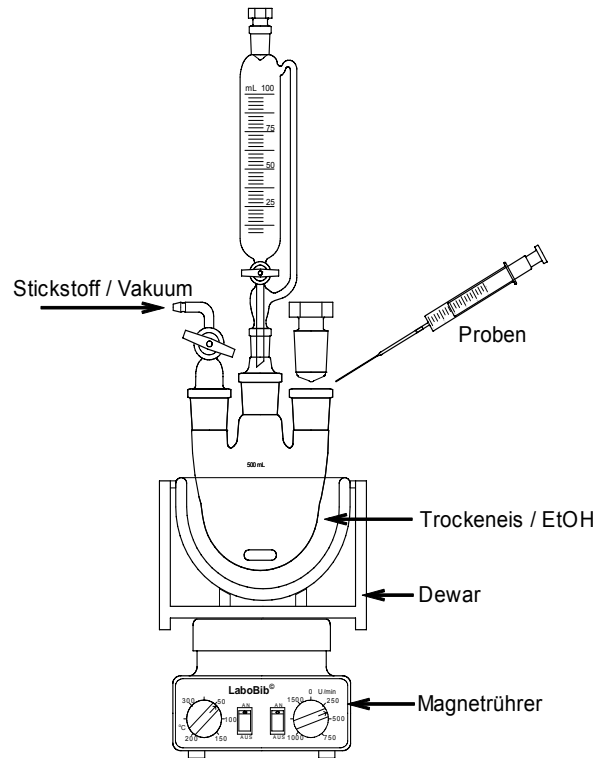


Abbildung 4.4. Aufbau der Glasapparatur bei der Herstellung der PDMS

Nach Entfernen des Kühlbades wird bei Raumtemperatur mittels einer Spritze das  $\text{D}_3$  in Form einer 50%igen (m/m) Toluollösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt. In regelmäßigen Zeitabständen werden mit Hilfe einer Spritze Proben gezogen und die Reaktion in den Proben mit Chlortrimethylsilan gestoppt. Um Umverteilungsreaktionen zu verhindern, wird bei einer 75%igen Umsetzung des  $\text{D}_3$  die Reaktion mit Chlordimethylvinylsilan in Überschuss gestoppt. Pyridin wird zugegeben um die Entstehung von  $\text{HCl}$  bei der Zugabe von Methanol zu verhindern. Die Menge an eingesetztem Pyridin beträgt 1% (m/m) bezogen auf die Masse der Reaktionsmischung. Das PDMS wird mit Methanol gefällt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Die Trennung der Phasen erfolgt durch Dekantieren. Noch vorhandenes Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt. Niedrigmolekulare Siloxane werden bei 100 – 150 °C unter Hochvakuum entfernt.



Die Masse an eingesetztem Initiator errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$m_{\text{ViMD}_3\text{OH}} = \frac{0,75 \cdot m_{\text{D}_3} \cdot M_{\text{ViMD}_3\text{OH}}}{M_{\text{PDMS}}} \quad (4.1)$$

$m_{\text{ViMD}_3\text{OH}}$	Masse des ViMD <sub>3</sub> OH [g]
$M_{\text{ViMD}_3\text{OH}}$	molare Masse von ViMD <sub>3</sub> OH [g/mol]
$M_{\text{PDMS}}$	angestrebte molare Masse des PDMS [g/mol]

Der Faktor 0,75 berücksichtigt das Stoppen der Reaktion bei einer 75%igen Umsetzung des D<sub>3</sub>.

Sechs Polydimethylsiloxane unterschiedlicher Kettenlänge wurden hergestellt. Bei dem Polymer P1 handelt es sich um ein Produkt aus der Vorversuchsphase. Die Menge an ViMD<sub>3</sub>OH bei der Herstellung der Polymere P2 bis P6 wurde entsprechend der folgenden Tabelle berechnet.

Polymer	Angestrebte Anzahl an Siloxaneinheiten	$M_{\text{PDMS}}$ [g/mol]	$m_{\text{D}_3}$ [g]	$m_{\text{ViMD}_3\text{OH}}$ [g]
P1	/	3000	100.00	8.117
P2	50	3708	161.35	10.597
P3	100	7415	180.00	5.911
P4	150	11123	180.00	3.941
P5	200	14830	161.35	2.649
P6	400	29660	161.35	1.325

Tabelle 4.2 ViMD<sub>3</sub>OH - Einwaagen

#### 4.1.4.2 Überwachung des Reaktionsverlaufes

In regelmäßigen Zeitabständen werden mit Hilfe einer Spritze Proben gezogen. Die Probe wird in einen Kolben mit bekanntem Gewicht überführt. Die Masse der Probe wird durch das erneute Wiegen des Kolbens bestimmt. Die Polymerisation in der Probe wird mit Chlortrimethylvinylsilan gestoppt. Die Lösungsmittel, das D<sub>3</sub> und das überschüssige Chlortrimethylvinylsilan werden im Vakuum bei 100 – 150 °C bis zur Massenkonstanz

entfernt. Der Kolben wird erneut gewogen. Der Anteil der Masse des Polymers an der Gesamtmasse der Reaktionsmischung kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$P/RM = \frac{m_{\text{vorher}}}{m_{\text{nachher}}} \quad (4.2)$$

P/RM	Anteil der Polymermasse an der Masse der Reaktionsmischung [ ]
$m_{\text{vorher}}$	Masse der Probe vor Entfernung der flüchtigen Bestandteile [g]
$m_{\text{nachher}}$	Masse der Probe nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile [g]

Der Anteil der Masse des Polymers an der Gesamtmasse der Reaktionsmischung bei einer 75%igen Umsetzung des  $D_3$  berechnet sich wie folgt:

$$P/RM_{75\%} = \frac{m_{D_3} \cdot 0,75}{\sum m_{RM}} \quad (4.3)$$

$P/RM_{75\%}$	Anteil der Polymermasse an der Masse der Reaktionsmischung bei einer 75%igen Umsetzung des $D_3$ [ ]
$m_{D_3}$	Masse des eingesetzten $D_3$ [g]
$\sum m_{RM}$	Summe der Massen aller Bestandteile in der Reaktionsmischung [g]

## 4.1.5 Analytik

### 4.1.5.1 NMR - Analyse

Die Identität und Reinheit der Verbindungen  $ViMD_3Cl$  und  $ViMD_3OH$  wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht.

Alle NMR – Spektren wurden auf einem DRX-300 – Gerät (Bruker) aufgenommen.

Die  $^1H$ -NMR – Spektren wurden bei einer Frequenz von 300,1 MHz aufgenommen. Lösungsmittel und Locksubstanz war  $CDCl_3$ . Interner Standard war  $CHCl_3$  ( $\delta = 7.24$  ppm). Die Messungen wurden bei 22 °C durchgeführt.

Die  $^{13}C$ -NMR – Spektren wurden bei einer Frequenz von 75,5 MHz aufgenommen. Lösungsmittel und Locksubstanz war  $CDCl_3$ . Interner Standard war  $CDCl_3$  ( $\delta = 77.0$  ppm). Die Messungen wurden bei 22 °C durchgeführt. Die  $^{13}C$ -NMR – Spektren wurden

Breitbandprotonenentkoppelt aufgenommen. Die Signalzuordnungen wurden durch DEPT – 135 – Experimente unterstützt.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR – Spektren wurden bei einer Frequenz von 59,6 MHz aufgenommen. Lösungsmittel und Locksubstanz war  $\text{CDCl}_3$ , externer Standard Tetramethylsilan ( $\delta = 0.0$  ppm). Die Messungen wurden bei 22 °C durchgeführt. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR – Spektren wurden Breitbandprotonenentkoppelt aufgenommen.

### 4.1.5.2 GPC

Die Gelpermeationschromatographie ist eine besondere Form der HPLC. Sie ist auch unter dem Namen Ausschlusschromatographie (englisch: SEC – Size Exclusion Chromatography) bekannt. Der Name Ausschlusschromatographie beschreibt das Messprinzip dieser Analysemethode. In der GPC-Analytik bewirken im Idealfall nicht Wechselwirkungen der eluierenden Substanz mit der stationären Phase die Trennung, sondern es findet ein Klassierungsprozess nach der Molekülgröße statt. Die Säulen sind mit porösen Materialien befüllt. Große Moleküle finden wenige Poren ausreichender Größe in denen sie verweilen können und werden dementsprechend als erste eluiert [78].

Die wichtigsten Komponenten eines GPC-Systems sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

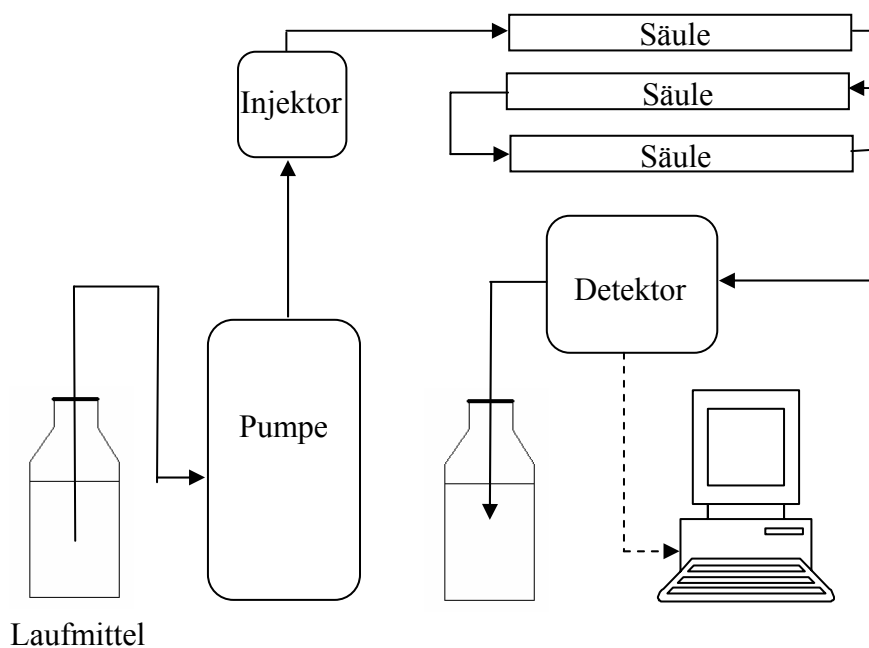


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung eines GPC-Systems

Das Standardlaufmittel in der GPC ist THF. PDMS und THF haben ähnliche Brechungsindices. Daher wird bei der GPC-Analyse von Silikonen vorwiegend Toluol eingesetzt [17]. Die Anforderungen an die Pumpe und an den Injektor entsprechen denen in HPLC-Systemen. Die Säulen sind das Herz eines GP-Chromatographen und unterscheiden diesen letztendlich von einem HPLC-System. Es können entweder mehrere Säulen mit verschiedener Porosität in Serie geschaltet werden, oder man verwendet Mischbettsäulen [79]. Als Packmaterial werden meistens quervernetzte Polystyrole eingesetzt.

Der klassische Detektor in der GPC ist der Brechungsindexdetektor. Der Brechungsindexdetektor misst die Änderung des Brechungsindex des Laufmittels im Vergleich zu einer Probe des reinen Laufmittels. Neben dem Brechungsindexdetektor werden je nach Anforderung eine Reihe anderer Detektortypen eingesetzt: UV-Detektoren, IR-Detektoren, Massendetektoren, Lichtstreuendetektoren und Viskositätsdetektoren [79].

Bei der Analyse der synthetisierten PDMS-Ketten wurden neben dem Brechungsindexdetektor auch ein Lichtstreuendetektor und ein Viskositätsdetektor eingesetzt. Nach der Theorie der Lichtstreuung an Polymerlösungen kann ausgehend von der Intensität des Streulichts und unter Berücksichtigung weiterer physikalischen Größen wie des Brechungsindexinkrements  $dn/dc$  eine direkte Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgen. Das Signal eines Lichtstreuendetektors ist dabei proportional zum Molekulargewicht und zur Konzentration des Polymers [80]. Lichtstreuendetektoren werden in Kombination mit Brechungsindexdetektoren eingesetzt. Die Alternative zu Lichtstreuendetektoren bei der Bestimmung des absoluten Molekulargewichtes von Polymeren ist der Viskositätsdetektor [79]. Kernstück des Detektors ist ein Vier-Kapillar-Viskosimeter dessen Aufbau in der Abbildung 4.6 skizziert ist.

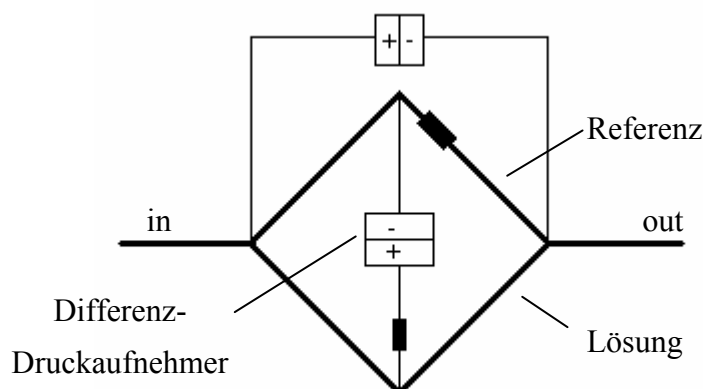


Abbildung 4.6 Schematische Darstellung eines Differential-Viskosimeters [81]

Die Response des Viskositätsdetektors ist der intrinsischen Viskosität, auch Grenzviskosität genannt, und der Konzentration proportional. Der Name „intrinsische Viskosität“ wirkt auf den ersten Blick irreführend. Die intrinsische Viskosität ist keine Viskosität sondern die inverse Dichte eines Polymermoleküls in Lösung. Sie hat die Einheit  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Mit Hilfe des Viskositätsdetektors ist es möglich, neben der molaren Masse eines Polymers, auch seine intrinsische Viskosität und den Trägheitsradius  $R_g$  [nm] eines Polymerknäuels zu bestimmen [80].

### Eingesetzte GPC-Systeme

Es wurden zwei unterschiedliche GPC – Systeme eingesetzt. Bei dem GPC – System 1 handelt es sich um ein Gerät der Firma Gamma Analysen Technik (GAT), Typ TC 1900. Das System arbeitet mit THF als Laufmittel. Als Detektor wird ein GAT - Brechungsindexdetektor eingesetzt. Die Kalibrierung des GPC – Systems 1 wurde mit Hilfe von Polystyrolen mit enger Molmassenverteilung durchgeführt.

Das GPC – System 2 der Firma Viscotek verwendet als Laufmittel Toluol. Als Detektor wurde ein Viscotek TDA 302 Dreifachdetektor eingesetzt. Dieser Detektor vereinigt in sich einen Brechungsindexdetektor, einen Lichtstreuendetektor und einen Viskositätsdetektor. Zur Kalibrierung des GPC – Systems 2 wurde ein engverteilter Polystyrolstandard mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 90.100 D verwendet. Die Kalibrierung wurde anschließend mit einem breit verteilten Polystyrolstandard geprüft.

Tabelle 4.3 stellt die wichtigsten Messparameter der zwei GPC – Systeme vergleichend gegenüber.

Parameter	GPC – System 1	GPC – System 2
Laufmittel	THF	Toluol
GPC-Säulensatz	SDV 5 $\mu$ , 10 <sup>5</sup> ; SDV 5 $\mu$ , 10 <sup>3</sup> ; SDV 5 $\mu$ , 10 <sup>2</sup>	2x GMHHR-N (ViscoGel Mixed Bed)
Flussrate	1 ml/min	1 ml/min
Injektionsvolumen	100 $\mu$ l	100 $\mu$ l
Detektor	GAT, RI	Viscotek TDA 302, RI/Visk/LS
Temperatur	38 °C	35 °C

Tabelle 4.3 GPC - Systeme

### 4.1.5.3 Vinylgruppenbestimmungen

Die Bestimmung des Vinylgehaltes kann mittels Titration, NMR-Analytik oder IR-Analytik erfolgen. Weh [11] untersuchte den Vinylgehalt von Polydimethylsiloxanen sowohl mit Hilfe der NMR-Analytik als auch mittels bromometrischer Titrations nach Harzdorf [82]. Die Analyse einer Testsubstanz mit bekanntem Vinylgehalt ergab eine höhere Präzision für die bromometrische Methode. Die Abweichung vom theoretischen Wert lag bei 0,3 %.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Bestimmung des Vinylgehaltes bromometrisch nach Harzdorf. Durch Zugabe von Brom in Überschuss werden die Doppelbindungen der Vinylgruppen oxidiert. Das unverbrauchte Brom wird durch Jodid zu Bromid reduziert. Das freigesetzte Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

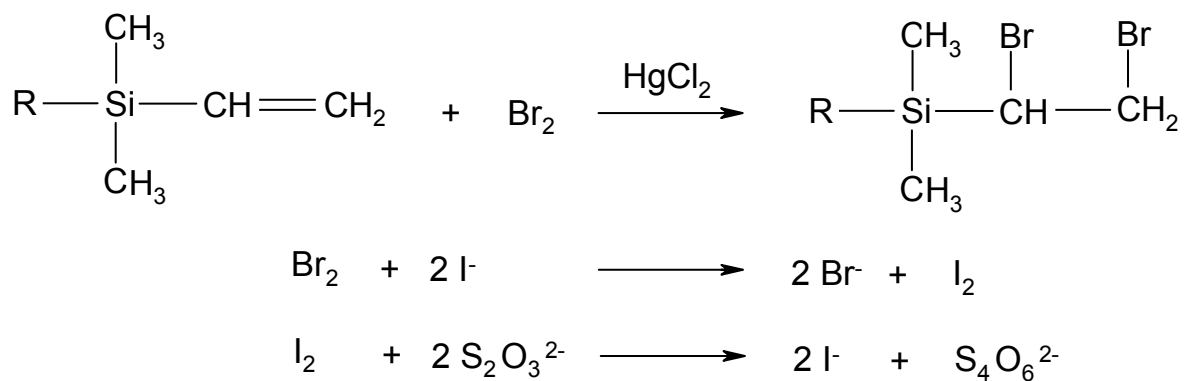


Abbildung 4.7 Bromometrische Bestimmung des Vinylgehaltes

Die Probe wird auf der Analysenwaage in einen Jodzählkolben eingewogen und in 20 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst. Die Probenmenge wird so gewählt, dass in ihr nicht mehr als 1 mmol an Vinylgruppen vorliegt. 20 ml einer 2,5%igen Quecksilberchloridlösung in Eisessig und 20,0 ml 0,1 M Bromlösung in Eisessig werden dazu gegeben. Die Probe wird 2 Minuten gut durchmischt. Der Kolben wird verschlossen (Schliff mit Eisessig befeuchten) und 30 Minuten im Dunkeln stehen gelassen. Danach werden 2 g KI und 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt. Das entstandene Jod wird mit einer 0,1 N Natriumthiosulfatlösung titriert. Unter den gleichen Bedingungen wird ein Blindversuch durchgeführt. Die Titration der Vinylgruppen wurde für jedes PDMS 5-mal durchgeführt.

Der Vinylgehalt wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{VinG} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,05}{E} \quad (4.4)$$

VinG	Vinylgehalt [mmol/g]
V <sub>1</sub>	Verbrauch der 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lösung im Blindversuch [ml]
V <sub>2</sub>	Verbrauch der 0,1 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Lösung der Probe [ml]
E	Probeneinwaage [g]

Die zahlenmittlere molare Masse kann aus dem Vinylgehalt berechnet werden. Bei der Berechnung geht man davon aus, dass alle Polymere in der Probe genau 2 Vinylgruppen besitzen. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 4.5.

$$\text{Mn}_{\text{Titr}} = \frac{2}{\text{VinG}} \quad (4.5)$$

Mn <sub>Titr</sub>	zahlenmittlere Molmasse [g/mol]
VinG	Vinylgehalt [mol/g]

## 4.2 Herstellung der Polydimethylsiloxannetzwerke

Die Herstellung der Polydimethylsiloxannetzwerke erfolgte durch Quervernetzung der synthetisierten  $\alpha,\omega$ -divinylterminierten Polydimethylsiloxane mit Hilfe der platinkatalysierten Hydrosilation.

Für einige Vorversuche, sowie zum Erstellen von Kalibriergeraden in der IR – Analytik wurde das lineare  $\alpha,\omega$ -divinylterminierte PDMS Silopren<sup>®</sup> U1 (Ch. Nr.: 190828F7, Bayer, Leverkusen) eingesetzt. Der Vinylgehalt dieses PDMS liegt bei  $0,115 \pm 0,005$  mmol/g, die zahlenmittlere Molmasse bei 17432 g/mol [11].

### 4.2.1 Vernetzer

Zur Vernetzung der linearen PDMS-Ketten wurde als Vernetzer Tetrakis(dimethylsiloxy)silan TDMSS (Ch. Nr.: 1708-47-2, ABCR, Karlsruhe) eingesetzt.

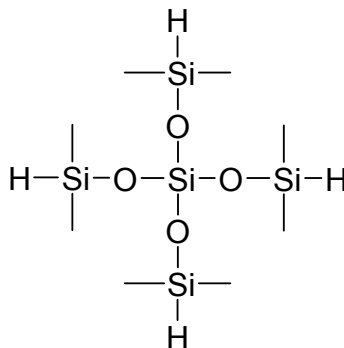


Abbildung 4.8 Tetrakis(dimethylsiloxy)silan

Tetrakis(dimethylsiloxy)silan ist ein vierfachfunktioneller Vernetzer mit einem Molekulargewicht von 328,73 g/mol. Der Si-H Gehalt liegt bei 12,168 mmol/g. Im Gegensatz zu Kammvernetzer, wie z.B. die Silopren<sup>®</sup> U Vernetzer, handelt es sich dabei um ein definiertes Molekül.

Der Vernetzer wurde immer äquimolar eingesetzt, d.h. das Verhältnis der Vinylgruppen und der SiH – Gruppen war bei jeder Mischung stets 1:1.



## 4.2.2 Katalysator

Silopren<sup>®</sup> U Katalysatoren sind Platinkomplexe in vinylgruppenhaltiger Siloxanmatrix. Das Platinatom ist 2- bis 4-fach koordinativ mit Vinyl-D<sub>4</sub> komplexiert. Platinhaltige Lösungen unterschiedlicher Konzentration wurden durch Verdünnen von Silopren<sup>®</sup> U Katalysator Pt/S (Ch. Nr.: 27072, Bayer, Leverkusen) mit Toluol hergestellt. Silopren<sup>®</sup> U Katalysator Pt/S enthält 15 % (m/m) Platin [83].

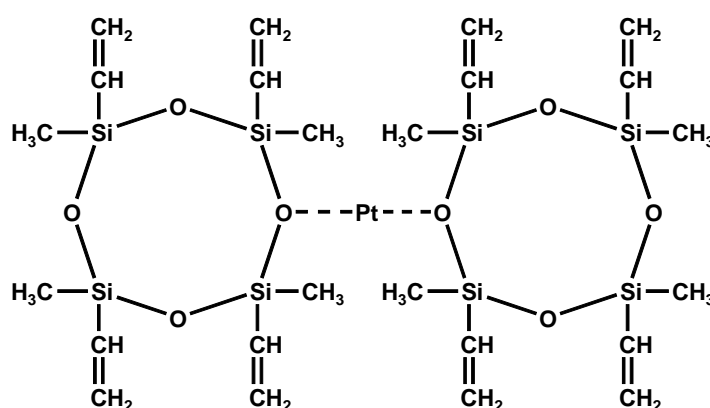


Abbildung 4.9 Silopren<sup>®</sup> U Katalysator Pt/S

## 4.2.3 Herstellung von Polydimethylsiloxanblöcken

Nach Einwaage von 7,5 g linearem PDMS auf der Analysenwaage wird die erforderliche Menge Tetrakis(dimethylsiloxy)silan (Vinyl : SiH = 1 : 1) eingewogen. Die Mischung wird mit einem Spatel homogenisiert.

Auf den Einsatz von Inhibitoren wurde bewusst verzichtet. Der Einsatz von Vinyl-D<sub>4</sub> führt durch den Einbau in das Polymernetzwerk zu zusätzlichen Vernetzungspunkten. Der Einsatz anderer Inhibitoren wie z.B. 2-Methylbutin-3-ol-2 oder 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol könnte, durch Wechselwirkungen dieser Inhibitoren mit den permeierenden Substanzen, die Permeationsrate bei den Permeationsmessungen beeinflussen.

100 µl einer Silopren<sup>®</sup> U Katalysator Pt/S – Toluol – Lösung werden mit Hilfe einer Eppendorfpipette zugegeben. Die optimale Pt-Konzentration wurde für jedes einzelne Polymer empirisch ermittelt. Als optimal werden Pt-Konzentrationen erachtet die eine

Weiterverarbeitung der Mischung (kein vorzeitiges Festwerden) erlauben und zu Reaktivitäten der funktionellen Gruppen von über 90 % führen.

Es erfolgt erneut eine Homogenisierung der Mischung mit Hilfe eines Spatels. Die Mischung wird in eine 20 ml Einmalspritze aufgezogen und zur Entgasung wird die Spritze in einen 500 ml Exsikkator eingebracht. Der Exsikkator ist an einer Vakuumpumpe (Vakuubrand) angeschlossen. Die entgaste Mischung wird in 2 Messingformen eingespritzt. Die Messingformen sind jeweils an einem Thermostaten angeschlossen. Die Vulkanisationstemperatur beträgt 100 °C, die Dauer der Vulkanisation 90 Minuten.

#### 4.2.4 Herstellung von Polydimethylsiloxanmembranen

Zur Herstellung von Polydimethylsiloxanmembranen wird ein automatisches Filmaufziehgerät verwendet (Automatic Coating Device K101, Fa. Coesfeld). Abbildung 4.9 gibt schematisch den Aufbau des Filmaufziehgerätes wieder.

Eine 0,2 cm dicke Platte aus Borosilikatglas wird auf der Heizplatte eingespannt. Die Glasplatte wird mit Isopropanol und einem fusselfreien Papiertuch gründlich gereinigt. Die Mischungen zur Herstellung von Polydimethylsiloxanmembranen werden analog Kapitel 4.2.3 vorbereitet. Nach Entgasung der Mischung wird diese mittels Fertigspritze vor das Rakel aufgetragen.

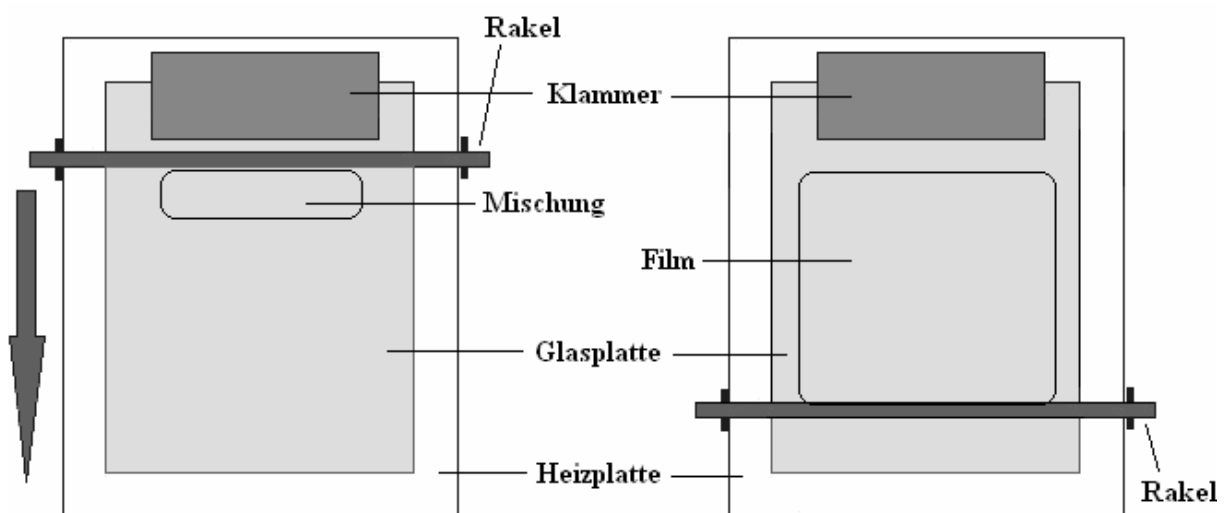


Abbildung 4.10 Filmaufziehgerät, schematische Darstellung

## 4.3 Charakterisierung der Polydimethylsiloxannetzwerke

### 4.3.1 Bestimmung der Netzbogenlängen

#### 4.3.1.1 Dichtebestimmungen

Die Bestimmung der Dichte erfolgt nach dem archimedischen Prinzip mit Hilfe der Auftriebsmethode. Beim vollständigen Eintauchen eines Körpers in eine Flüssigkeit verringert sich sein Gewicht um den Auftrieb. Ein scheinbares Gewicht  $G_S$  wird ermittelt. Die Dichte des Körpers wird nach Formel 4.7 berechnet:

$$G_S = G_W - A \quad (4.6)$$

$$\rho_K = \frac{G_W \cdot \rho_{Fl}}{G_W - G_S} \quad (4.7)$$

A	Auftrieb [g]
$G_W$	Wahres Gewicht des Körpers [g]
$G_S$	Scheinbares Gewicht des Körpers [g]
$\rho_K$	Dichte des Körpers [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{Fl}$	Dichte der Flüssigkeit [g/cm <sup>3</sup> ]

Das wahre Gewicht  $G_W$  eines ca. 0,5 g schweren Polymerblockstücks wird auf einer Analysenwaage (Mettler AJ 100, Ablesbarkeit 0,0001 g) bestimmt. Das scheinbare Gewicht  $G_S$  wird analog der Versuchsanordnung in Abbildung 4.11 mit Hilfe einer hydrostatischen Analysenwaage (Mettler H 10 W, Ablesbarkeit 0,0001 g) ermittelt.

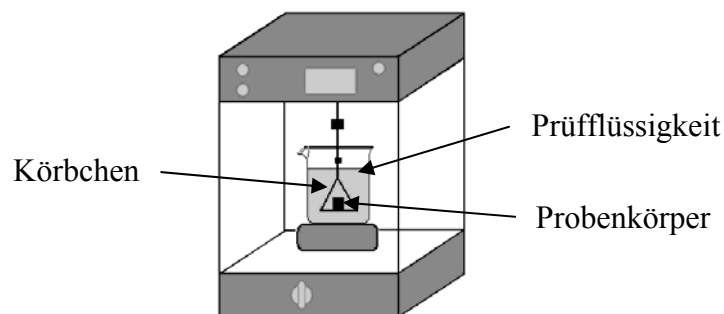


Abbildung 4.11 Dichtebestimmung nach der Auftriebsmethode

Nach der Bestimmung des scheinbaren Gewichts des Körbchens in der Prüfflüssigkeit kann das scheinbare Gewicht  $G_S$  bestimmt werden. Als Prüfflüssigkeit wurde absoluter Ethanol verwendet, da Polydimethylsiloxannetzwerke in diesem Lösungsmittel nicht quellen.

### 4.3.1.2 Quellungsmessungen

Die Volumenfraktion  $u$  eines Polymernetzwerkes im gequollenen Zustand beschreibt das Ausmaß der Quellung. Die Volumenfraktion  $u$  lässt sich wie folgt darstellen:

$$u = \frac{V_0}{V_0 + V_L} \quad (4.8)$$

$u$	Volumenfraktion [ ]
$V_0$	Volumen des ungequollenen Probenkörpers [ $\text{cm}^3$ ]
$V_L$	Volumen des aufgenommenen Lösungsmittels [ $\text{cm}^3$ ]

Ein Stück Polymerblock mit einem Gewicht von ca. 0,5 g wird auf einer Analysenwaage (Mettler AJ 100, Ablesbarkeit 0,0001 g) gewogen. Anschließend wird es in einen 100 ml Rundkolben überführt und mit 25 ml n-Hexan übergossen. Der verschlossene Kolben wird 96 h bei 25 °C in einem Trockenschrank (Memmert) gelagert. Nach der Entnahme des gequollenen Probenkörpers aus dem Kolben wird überschüssiges Hexan mit einem fusselfreien Papiertuch (Kimwipes Lite) entfernt. Der Probenkörper wird in ein verschließbares austariertes Wägegläschen überführt und gewogen. Die Berechnung von  $V_0$  und  $V_L$  erfolgt nach folgenden Formeln:

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho_K} \quad (4.9)$$

$V_0$	Volumen des ungequollenen Probenkörpers [ $\text{cm}^3$ ]
$m_0$	Masse des ungequollenen Probenkörpers [g]
$\rho_K$	Dichte des Körpers [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$$m_L = m_Q - m_0 \quad (4.10)$$

$m_L$	Masse des aufgenommenen Lösungsmittels [g]
$m_Q$	Masse des gequollenen Probenkörpers [g]
$m_0$	Masse des ungequollenen Probenkörpers [g]

$$V_L = \frac{m_L}{\rho_L} \quad (4.11)$$

$V_L$             Volumen des aufgenommenen Lösungsmittels [ $\text{cm}^3$ ]

$m_L$             Masse des aufgenommenen Lösungsmittels [g]

$\rho_L$             Dichte des Lösungsmittels [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

### 4.3.1.3 Berechnungen der Netzbogenlänge

Die Berechnung des mittleren Molekulargewichts der Netzbögen in einem Polymernetzwerk erfolgt mit Hilfe der Gleichung 4.12

$$M_c = \frac{\rho_K \cdot V_M (0,5 \cdot u - \sqrt[3]{u})}{\ln(1-u) + u + \chi \cdot u^2} \quad (4.12)$$

$M_c$             mittleres Molekulargewicht der Netzbögen [ $\text{g}/\text{mol}$ ]

$\rho_K$             Dichte des Probenkörpers [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$V_M$             Molvolumen des Quellmittels [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] (n-Hexan = 130,576)

$u$             Volumenfraktion des Polymernetzwerkes [ ]

$\chi$             Flory-Huggins-Parameter [ ] (n-Hexan = 0,40)

Die Werte für den Flory-Huggins-Parameter [36,46] sowie für das Molvolumen des Quellmittels [12] wurden der Literatur entnommen.

Aus Gründen der besseren Anschaulichkeit wird der Begriff der Netzbogenlänge NBL eingeführt. Dividiert man das Molekulargewicht eines Netzbogens durch das Molekulargewicht einer Siloxaneinheit (74,15 g/mol) erhält man die Anzahl der Siloxaneinheiten in einem Netzbogen.

$$\text{NBL} = \frac{74,15 \text{ g/mol}}{M_c} \quad (4.13)$$

### 4.3.2 Bestimmung des Sol – Anteils

Die Bestimmung des Sol – Anteils in den Polymernetzwerken erfolgte im Anschluss an die Quellungsmessungen.

Die genau gewogenen Polymerblockstücke befinden sich zunächst 96 h in 25 ml Hexan (siehe 4.3.1.2). Nach der Entnahme des gequollenen Probenkörpers aus dem Kolben wird dieser in ein genau gewogenes Probengläschen (Analysewaage Mettler AJ 100, Ablesbarkeit 0,0001 g) überführt. Die Probe wird mit 15 ml Hexan übergossen. Nach 3 Tagen wird das Lösungsmittel mit einer Fertigspritze abgezogen und mit 15 ml frischem Hexan ersetzt. Dieser Vorgang wird alle 3 Tage wiederholt. Insgesamt wird die Probe 5mal mit frischem Lösungsmittel versetzt. Nach dem 5. Durchlauf wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Fertigspritze entfernt. Das Probengläschen wird in einem Vakuumtrockenschrank (Heraeus FVT 420 K) bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der Sol – Anteil wird nach folgenden Formeln berechnet:

$$m_{KA} = m_{PGP} - m_{PGL} \quad (4.11)$$

$m_{KA}$	Masse des Probenkörpers nach dem Auswaschen
$m_{PGP}$	Masse des Probengläschens mit Beladung nach dem Auswaschen
$m_{PGL}$	Masse des leeren Probengläschens

$$\text{Sol} = \frac{m_K - m_{KA}}{m_K} \cdot 100 \quad (4.12)$$

Sol	prozentualer Sol - Anteil [%]
$m_K$	Masse des Probenkörpers vor dem Auswaschen
$m_{KA}$	Masse des Probenkörpers nach dem Auswaschen

### 4.3.3 FTIR – Spektroskopische Untersuchungen

Ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung der Mikrostruktur von Polymernetzwerken ist die Frage nach dem Anteil der reagierten funktionellen Gruppen. Dieser Frage wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie nachgegangen.

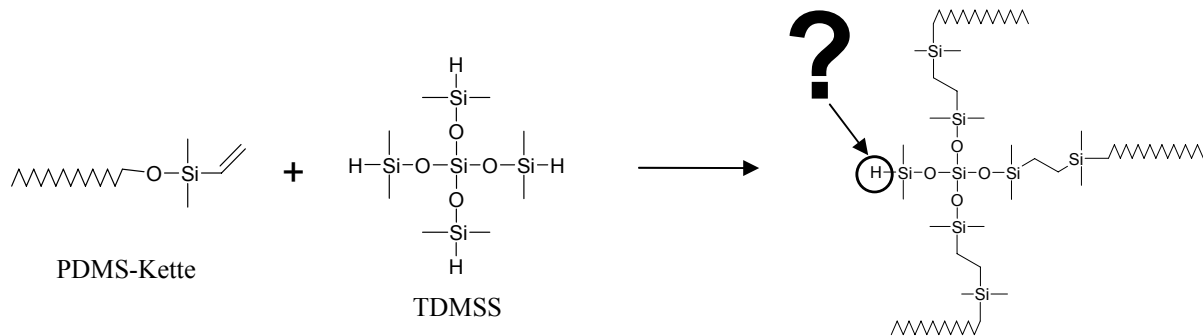


Abbildung 4.12 Vernetzungsreaktion

Besonders geeignet für die quantitative Analyse mittels FTIR ist die starke Bande der SiH-Gruppe [17]. Demzufolge werden quantitative Bestimmungen des SiH-Gehaltes in vielen Publikationen beschrieben [84,85,31].

Die Bande der Vinylgruppe ist im Vergleich zur Bande der SiH-Gruppe deutlich schwächer. Die quantitative Bestimmung des Vinylgruppengehaltes ist daher nur bei einem hohen Vinylgehalt möglich [86].

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer FTS 2000 (Bio-Rad Laboratories, München) aufgenommen. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Gerätesoftware Merlin Version 3.2 (Digilab, Krefeld). Die Quantifizierung der Banden erfolgte über die Peakfläche nach dem Basislinienverfahren [87]. Die Gerätesoftware berechnet die Fläche der jeweiligen Peaks unter Berücksichtigung der eingestellten Parameter. Die Parameter *left edge*, *right edge*, *left baseline* und *right baseline* bezeichnen die Schnittpunkte des Spektrums mit den Parallelen der y-Achse bei den vorgegebenen Wellenzahlen. Die Fläche ist abgegrenzt durch die Basislinie, die linke Flankenlinie, die rechte Flankenlinie und durch das Spektrum. In Abbildung 4.13 ist das Prinzip der Berechnung dargestellt.

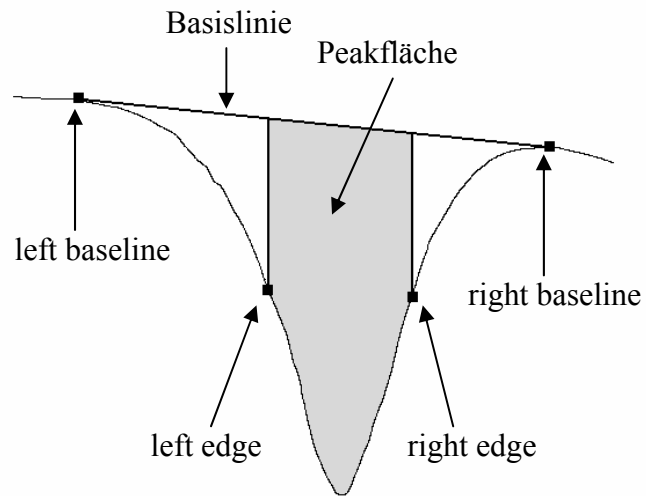


Abbildung 4.13 Berechnung der Peakfläche nach dem Basislinienverfahren

### 4.3.3.1 ATR – FTIR

Die Aufnahme der ATR-FTIR-Spektren erfolgte mit Hilfe einer ZnSe ATR-Messeinheit. Der Einfallswinkel betrug  $45^\circ$ . ZnSe ist für die Untersuchung der SiH-Bande geeignet, da es im relevanten Bereich im Gegensatz zu einer Diamant ATR-Messeinheit keine Eigenabsorption zeigt. Abbildung 4.14 zeigt das Messprinzip der ATR-Messungen.

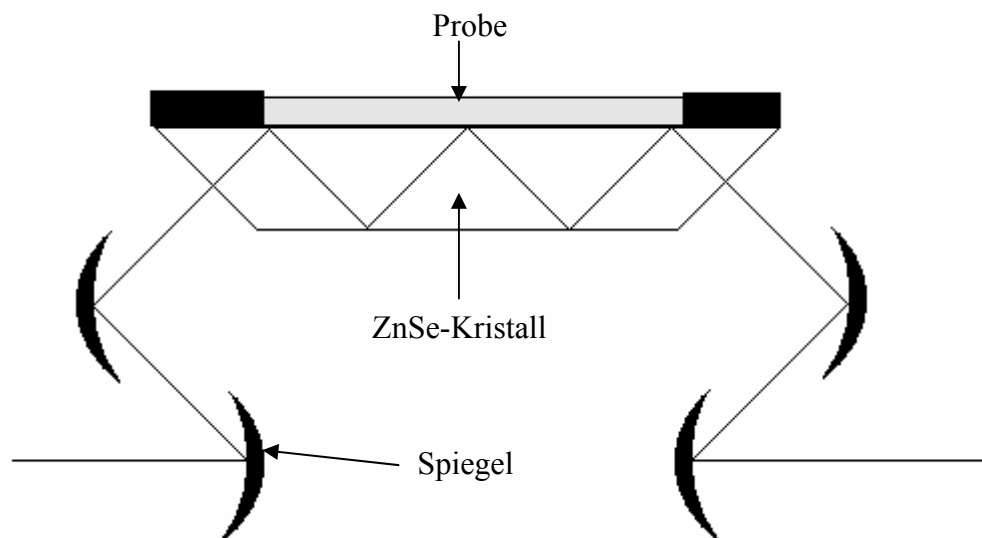


Abbildung 4.14 Schematische Darstellung der ATR-Messung



ATR ist die Abkürzung von *attenuated total reflection*. Trifft der IR-Strahl in einem ATR-Kristall mit einem hohen Brechungsindex auf die Grenzfläche zu der Probe mit einem niedrigen Brechungsindex, so wird die Strahlung in das optisch dichtere Material zurückreflektiert. Im Falle der abgeschwächten Totalreflexion wird ein kleiner Teil des IR-Strahls von der Probe absorbiert und fehlt im reflektierten IR-Strahl. Die Änderung der Intensität des reflektierten IR-Strahls wird in Abhängigkeit von der Wellenzahl als Absorptionsspektrum aufgezeichnet [88].

Flüssige Proben wurden als Film aufgetragen. Die untersuchten Membranstücke bedeckten die gesamte Oberfläche des Kristalls und wurden mit Hilfe der entsprechenden Vorrichtung in der ATR-Zelle an die Kristalloberfläche gepresst. Der Messbereich lag zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$ . Es wurden pro Messung 32 Scans durchgeführt. Die Auflösung betrug  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Das Hintergrundspektrum wurde mit den gleichen Einstellungen erhalten und von dem Probenspektrum subtrahiert. Die erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe der Gerätesoftware Merlin in den Transmissionsmodus umgewandelt. Die Flächen der Peaks wurden unter Verwendung folgender Einstellungen berechnet:

Parameter	SiH-Peak	CH <sub>3</sub> -Peak (Referenz)
left edge	$2158\text{ cm}^{-1}$	$1296\text{ cm}^{-1}$
right edge	$2115\text{ cm}^{-1}$	$1233\text{ cm}^{-1}$
left baseline	$2187\text{ cm}^{-1}$	$1335\text{ cm}^{-1}$
right baseline	$2099\text{ cm}^{-1}$	$1207\text{ cm}^{-1}$

#### 4.3.3.2 Trans – FTIR

Die Aufnahme der Trans-FTIR-Spektren erfolgte mit Hilfe einer Transmissions-Messeinheit. Die gemessenen Proben befanden sich dabei zwischen zwei KBr-Platten. Abbildung 4.15 zeigt das Messprinzip der Messungen.

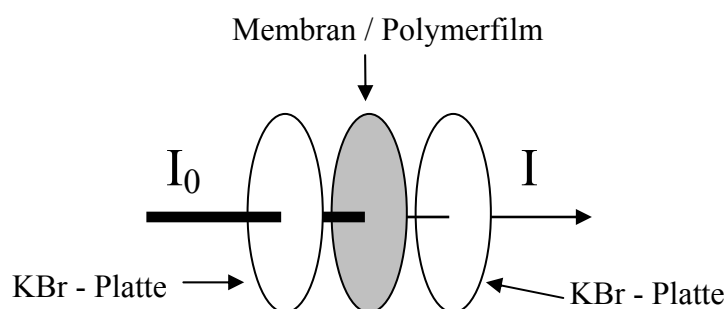


Abbildung 4.15  
Schematische Darstellung  
der Transmissionsmessung

Der Messbereich lag zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  und  $600\text{ cm}^{-1}$ . Es wurden pro Messung 18 Scans durchgeführt. Die Auflösung betrug  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Das Hintergrundspektrum wurde mit den gleichen Einstellungen erhalten und von dem Probenspektrum subtrahiert. Die erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe der Gerätesoftware Merlin in den Transmissionsmodus umgewandelt. Die Flächen der Peaks wurden unter Verwendung folgender Einstellungen berechnet:

Parameter	SiH-Peak	Siloxan-Peak (Referenz)
left edge	$2150\text{ cm}^{-1}$	$1985\text{ cm}^{-1}$
right edge	$2120\text{ cm}^{-1}$	$1899\text{ cm}^{-1}$
left baseline	$2180\text{ cm}^{-1}$	$2023\text{ cm}^{-1}$
right baseline	$2100\text{ cm}^{-1}$	$1852\text{ cm}^{-1}$

Messungen bei definierten Probenschichtdicken wurden mit Hilfe einer zerlegbaren Flüssigkeitsküvette PIKE (Resultec, Landsberg) durchgeführt. Abbildung 4.16 zeigt den Aufbau der Küvette.

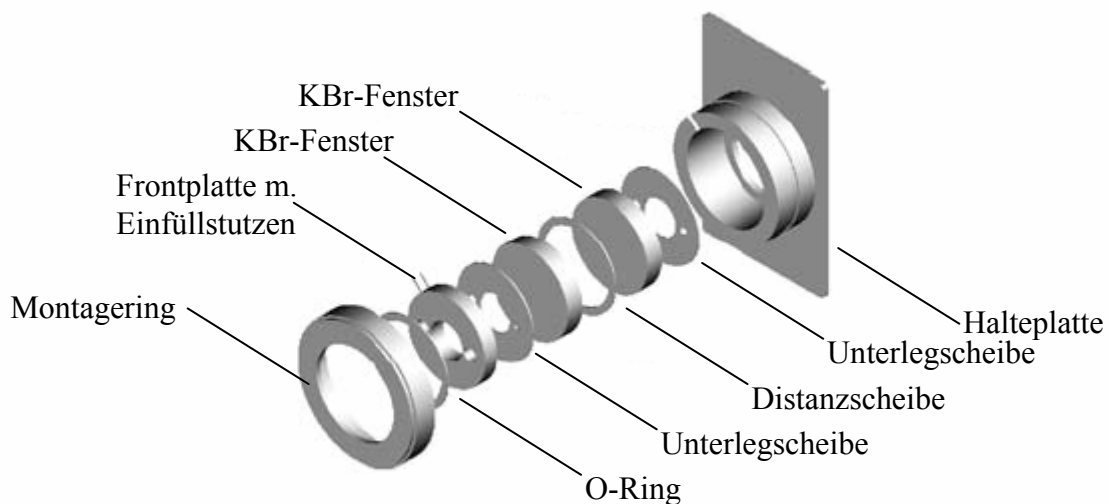


Abbildung 4.16 Aufbau der zerlegbaren Küvette PIKE

Der Einbau der PIKE Küvette erfolgt über eine Halteplatte in die Transmissions-Messeinheit des FTIR-Spektrometers. Die Küvette wird aus zwei KBr-Fenster und einer eingelegten Distanzscheibe aus Teflon zusammengesetzt. Durch den Einsatz unterschiedlicher Distanzscheiben können unterschiedliche definierte Schichtdicken eingestellt werden. Die Frontplatte besitzt zwei Einfüllstutzen an denen man Glasspritzen mit Luer-Lock-System anschließen kann [89].

## 4.4 Permeationsmessungen

### 4.4.1 Bestimmung der Membrandicke

Die Messungen werden mit Hilfe eines Schichtdickenmessgerätes (MiniTest 1100, Elektro-Physik, Köln) durchgeführt. Das Gerät arbeitet nach dem Wirbelstromverfahren. Mit diesem Verfahren können Schichtdicken von isolierenden Schichten auf Nichteisen – Metallen bestimmt werden. Die Messsonde des Gerätes enthält eine Induktionsspule. Diese Spule erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, das auch in das Metall eindringt. Im Metall werden Wirbelströme erzeugt. Diese Wirbelströme bringen ihrerseits ein Magnetfeld hervor, das dem erzeugenden Magnetfeld entgegengerichtet ist und dieses abschwächt. Der induktive Widerstand der Spule wird dabei verkleinert. Die Größe des erzeugten Wirbelstromes ist abhängig vom Abstand der Sonde zum Metall und damit abhängig von der Dicke der isolierenden Schicht. Abbildung 4.17 zeigt das Messprinzip des Wirbelstromverfahrens [90,91,92].

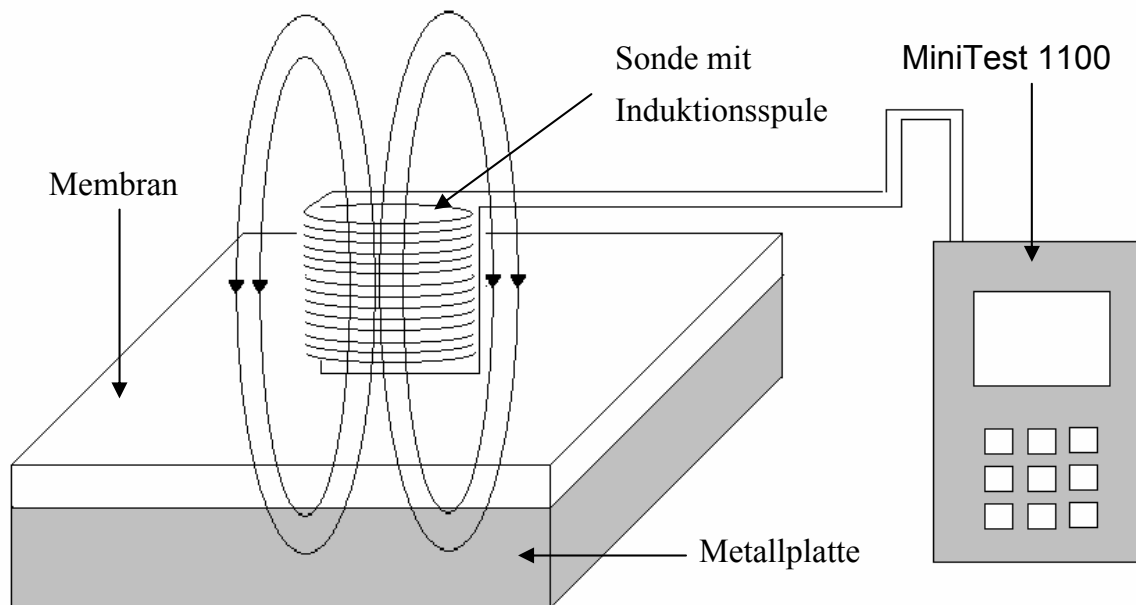


Abbildung 4.17 Messprinzip der Schichtdickenmessung mittels Wirbelstromverfahren

Die Schichtdicke jedes Membranstücks wird vor der Permeationsmessung ermittelt. Es wird die Sonde N2 mit einem Messbereich von 0 – 2000  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgt mit Kalibrierfolien der Firma Elektro-Physik. Die Membran wird für die Messung auf eine

Aluminiumplatte gelegt. Die Schichtdicke des Membranstücks wird durch wiederholtes Aufsetzen der Messsonde bestimmt.

#### 4.4.2 Durchführung der Permeationsmessungen

Die Permeationsmessungen wurden mit Hilfe von Franz'schen Diffusionszellen (Crown Bio Scientific, Typ FDC40020FG) durchgeführt. Abbildung 4.18 zeigt den Aufbau einer Diffusionszelle.

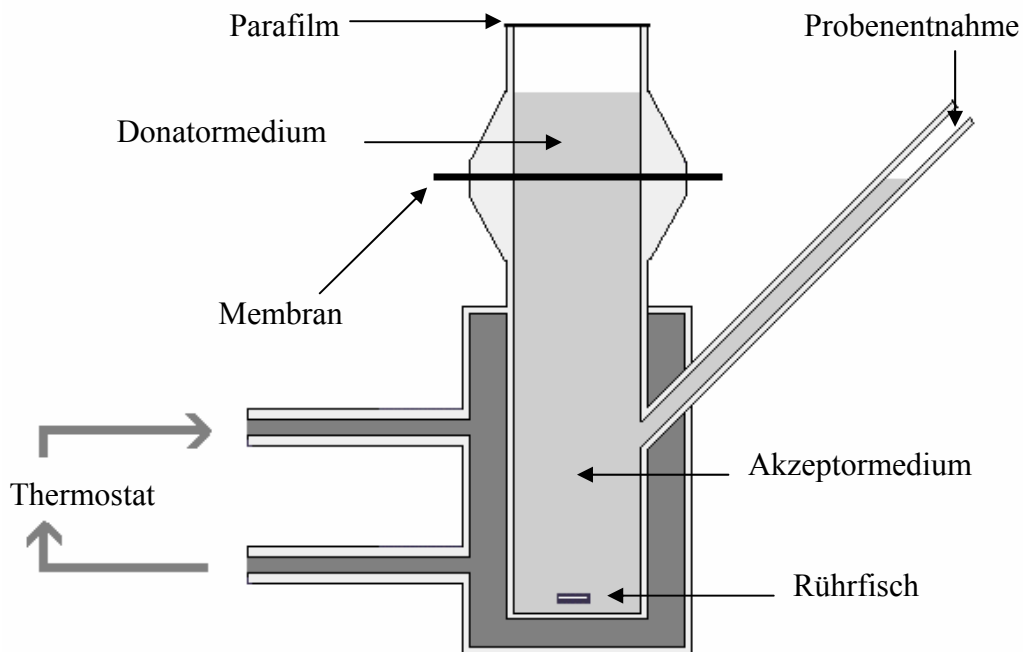


Abbildung 4.18 Aufbau einer Franz'schen Diffusionszelle

Das Akzeptormedium wird 5 min bei 45 mbar mit Hilfe einer Vakuumpumpe (Vakuubrand) entgast. Dieser Arbeitsschritt ist notwendig, um die Freisetzung von Luftblasen während der Permeationsmessungen zu verhindern. Die Befüllung der Akzeptorkammer erfolgt mit einer 15 ml Vollpipette. Die Permeationsmessungen werden bei 25 °C durchgeführt. Die Außenhülle der Diffusionszelle ist an einem Thermostaten (Haake DC5) angeschlossen. Dieser Thermostat ist mit einer PEG 200 - Lösung befüllt und pumpt kontinuierlich diese Lösung durch die Außenhülle der Zelle. Ein Überschreiten der vorgegebenen Temperatur wird mit Hilfe eines Tauchkühlers (Frigomix, B. Braun) verhindert. Dieser Tauchkühler befindet sich im Lösungsbad des Thermostaten. Zur Temperierung der Akzeptorlösung wird

diese nach dem Befüllen der Akzeptorkammer mittels Rührfisch und Magnetrührer (IKA-MINI-MG) 30 min gerührt. Ein rechteckiges Membranstück mit einer Größe von ca. 3,5 cm x 3,5 cm wird auf der Akzeptorkammer platziert. Anschließend wird die Donatorkammer aufgesetzt und mit einer Klammer fixiert. Die Donatorlösung wird in einem Trockenschrank (Memmert) bei 25 °C gelagert. Die Zugabe von 2 ml Donatorlösung erfolgt mit Hilfe einer Eppendorfpipette. Die Uhrzeit der Zugabe wird sekundengenau notiert. Um eine Verdunstung der Lösung zu verhindern, wird die Donatorkammer mit Parafilm abgedeckt. In regelmäßigen Zeitabständen werden 0,4 ml Akzeptormedium mittels 1 ml Insulinspritze mit aufgesetzter 0,8 x 120 mm Kanüle entnommen. Der Zeitpunkt der Entnahme wird sekundengenau notiert. Das entnommene Volumen wird mit einer zweiten Insulinspritze mit frischem Akzeptormedium ersetzt. Die Proben werden in Mikroquarzküvetten an einem UV/VIS – Spektrometer (Lambda 14, Perkin Elmer) vermessen.

#### 4.4.3 Berechnung der Permeationskoeffizienten

Die Konzentration der Substanz im Akzeptorkompartiment wird aus der gemessenen Absorption mit Hilfe der jeweiligen UV – Kalibriergeraden berechnet. Die Masse der Substanz im Akzeptorkompartiment wird unter Berücksichtigung des Volumens berechnet.

$$m_{AK} = c_{AK} \cdot V_{AK} \quad (4.13)$$

$m_{AK}$	Substanzmasse im Akzeptorkompartiment [ $\mu\text{g}$ ]
$c_{AK}$	Konzentration der Substanz im Akzeptorkompartiment [ $\mu\text{g}/\text{ml}$ ]
$V_{AK}$	Volumen des Akzeptorkompartiments [ml]

Die Masse der Substanz, die mit der Probenentnahme aus dem Akzeptorkompartiment entfernt wurde, wird zu der Masse  $m_{AK}$  hinzuaddiert.

Die Masse der permeierten Substanz wird gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigung der Geraden wird mit dem Softwareprogramm Excel berechnet. Der Massenfluss  $J$  wird aus der Steigung der Geraden unter Berücksichtigung der Diffusionsfläche berechnet. Die verwendete Diffusionszelle hat einen Innenradius von 1 cm und somit eine Diffusionsfläche von 3,142  $\text{cm}^2$ .

$$J = \frac{dm}{dt \cdot A} \quad (4.14)$$

J            Massenfluss [g/cm<sup>2</sup>s]

dm/dt        Steigung der Geraden [g/s]

Der standardisierte Permeationskoeffizient P\* wird nach folgender Formel berechnet:

$$P^* = \frac{J \cdot h}{c_D} \quad (4.15)$$

P\*            standardisierter Permeationskoeffizient [cm<sup>2</sup>/s]

h            Dicke der Membran [cm]

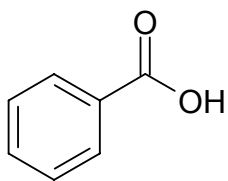
c<sub>D</sub>          Donatorkonzentration [g/cm<sup>3</sup>]

Die Mittelwerte der jeweiligen Messreihen wurden auf ihre statistische Signifikanz hin mit Hilfe einer einfaktoriellen Varianzanalyse der Software „Statistical Package for the Social Sciences (SPSS)“ Version 11.5 überprüft.

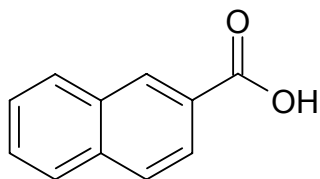
#### 4.4.4 Modellsubstanzen

Bei der Auswahl geeigneter Modellsubstanzen müssen unterschiedliche Aspekte berücksichtigt werden. Eines der wichtigsten Kriterien ist der Massenfluss J [g/cm<sup>2</sup>s] der Substanz durch die Membran. Es können nur Substanzen die in einem vertretbaren Zeitraum in ausreichender Menge in das Akzeptormedium diffundieren untersucht werden. Da die Permeationsmessungen im wässrigen Milieu durchgeführt werden, müssen die Substanzen eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen. Eine zu hohe Hydrophilie ist jedoch aufgrund der Hydrophobie der PDMS – Membranen problematisch. Eine hohe Hydrophilie der Substanzen führt zu einem niedrigen Verteilungskoeffizienten Membran/Donatorlösung und damit zu einem niedrigen Massenfluss. Um der UV – Analytik zugänglich zu sein, müssen die verwendeten Substanzen chromophore Bereiche aufweisen.

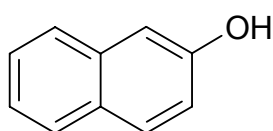
Unter diesen Gesichtspunkten wurden folgende Substanzen ausgewählt:

**Benzoessäure**

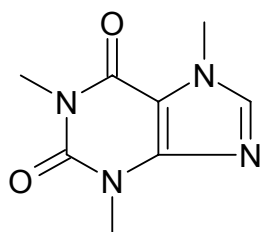
M = 122,12 [g/mol]

 $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = 1,895^*$ **2-Naphtoesäure**

M = 172,18 [g/mol]

 $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = 3,125^*$ **2-Naphtol**

M = 144,17 [g/mol]

 $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = 2,70^*$ **Coffein**

M = 194,19 [g/mol]

 $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = -0,081^*$ 

\* Die Angegebenen  $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}}$ -Werte wurden der Datenbank des Programms SciFinder® Scholar der American Chemical Society entnommen.

Substanz	Hersteller / Lieferant	Chargennummer
Benzoessäure	Merck (Darmstadt)	K90827636033
2-Naphtoesäure	Merck (Darmstadt)	S31562428
2-Naphtol	Riedel de Haen (Seelze)	90380
Coffein	Hommel (Lüdinghausen)	83048

Tabelle 4.4 Hersteller und Chargennummern der Modellsbstanzten

Aufgrund der Abhängigkeit des Dissoziationsgrades der Carbonsäuren vom pH-Wert, wurden bei den Permeationsmessungen mit diesen Substanzen die Donatorlösungen bzw. die Akzeptorlösungen auf bestimmte pH-Werte gepuffert. Dazu wurden Phosphatpuffer eingesetzt. Die pH-Werte der Pufferlösungen wurden mit einem pH-Meter (Knick), ausgerüstet mit einer Glaselektrode (pH 0-14, Metrohm Nr. 6.0222.100), überprüft. Das pH-Meter wurde nach Ph.Eur. 4. Ausgabe kalibriert. Es wurden Permeationsmessungen mit Benzoesäure bei folgenden pH-Werten durchgeführt: pH 2,2, pH 3,2, pH 4,2 und pH 5,2. Die Permeationsmessungen mit 2-Naphtoesäure erfolgten bei pH 3,2. Bei den Permeationsmessungen mit 2-Naphtol und Coffein wurde demineralisiertes Wasser als Akzeptormedium eingesetzt. Als Donatorlösung wurden gesättigte Lösungen der Substanzen verwendet.

Mit Hilfe geeigneter Verdünnungen der Substanzen im jeweiligen Medium wurden UV – Kalibriergeraden aufgestellt. Die Proben wurden in Mikroquarzküvetten an einem UV/VIS – Spektrometer (Lambda 14, Perkin Elmer) vermessen. Tabelle 4.5 zeigt die Gleichungen der ermittelten Kalibriergeraden.

Substanz	Gleichung	$r^2$	$\lambda_{\max}$
Benzoessäure pH 2,2	$y = 0.0911x + 0.0229$	0.9993	230
Benzoessäure pH 3,2	$y = 0.0881x + 0.0245$	0.9998	229
Benzoessäure pH 4,2	$y = 0.0788x + 0.0005$	1	227
Benzoessäure pH 5,2	$y = 0.0711x + 0.0031$	0.9999	225
2-Naphtoesäure pH 3,2	$y = 0.3033x + 0.0206$	0.9996	235
2-Naphtol	$y = 0.0217x - 0.0233$	0.9999	285
Coffein	$y = 0.0482x + 0.0079$	0.9995	273

Tabelle 4.5 UV-Kalibriergeraden



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Synthese linearer Polydimethylsiloxane

#### 5.1.1 ViMD<sub>3</sub>Cl

ViMD<sub>3</sub>Cl wurde bei -15 °C unter Schutzgas gelagert und war unter diesen Bedingungen sehr stabil. Die Ausbeute bei der Herstellung lag bei 42%. Diese Ausbeute entsprach damit der in der Literatur genannten Ausbeute von 44% [27].

Die aufgenommenen NMR-Spektren bestätigen die erwartete Struktur des Produkts. Verunreinigungen des Produkts sind nicht zu beobachten. Untenstehend sind die chemischen Verschiebungen aufgelistet. Die dazugehörigen NMR-Spektren befinden sich im Anhang.

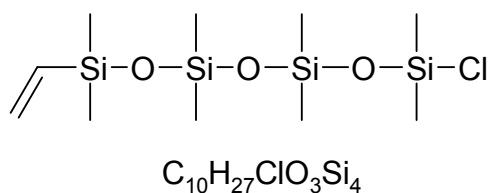


Abbildung 5.1 ViMD<sub>3</sub>Cl

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta =$  0.06 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.14 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>),  
0.43 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 5.68-5.76 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>),  
5.89-5.95 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>), 6.05-6.17 (m, 1H, SiCHC)

<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta =$  0.2 (SiCH<sub>3</sub>), 0.9 (SiCH<sub>3</sub>), 1.1 (SiCH<sub>3</sub>), 4.1 (SiCH<sub>3</sub>),  
131.7 (CCH<sub>2</sub>), 139.3 (SiCHC)

<sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta =$  -20.1, -18.9, -3.6, 3.9

### 5.1.2 ViMD<sub>3</sub>OH

Die Ausbeute bei der Herstellung von ViMD<sub>3</sub>OH lag bei 81%. Die in der Literatur angegebene Ausbeute liegt bei 97% [27].

Das hergestellte ViMD<sub>3</sub>OH wurde spätestens 2 Tage nach der Synthese in der jeweiligen Polymerisationsreaktion eingesetzt.

Die aufgenommenen NMR – Spektren bestätigen die erwartete Struktur des Produkts. Verunreinigungen des Produkts sind nicht zu beobachten. Untenstehend sind die chemischen Verschiebungen aufgelistet. Die dazugehörigen NMR–Spektren befinden sich im Anhang.

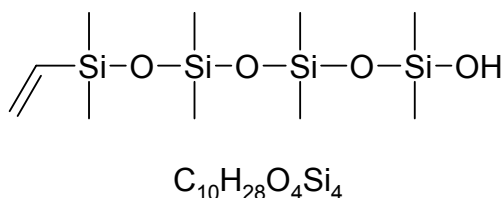


Abbildung 5.2 ViMD<sub>3</sub>OH

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta =$  0.05 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.07 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.11 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>),  
0.14 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 1H, SiOH), 5.68-5.76 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>),  
5.89-5.95 (m, 1H, CCH<sub>2</sub>), 6.05-6.17 (m, 1H, SiCHC)

<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta =$  0.2 (SiCH<sub>3</sub>), 0.3 (SiCH<sub>3</sub>), 1.0 (SiCH<sub>3</sub>), 1.2 (SiCH<sub>3</sub>),  
131.8 (CCH<sub>2</sub>), 139.2 (SiCHC)

<sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta =$  - 20.5, - 20.1, -10.1, - 3.3

### 5.1.3 Polymerisationsreaktionen

Das Ende der Überführung von  $\text{ViMD}_3\text{OH}$  in das Lithiumsilanolat konnte über den Farbumschlag von gelb nach rosa gut beobachtet werden. Der Umschlagspunkt war scharf und leicht erkennbar.

Der Reaktionsverlauf konnte mit Hilfe der gravimetrischen Methode gut beobachtet werden. Abbildung 5.3 zeigt den typischen Verlauf einer Reaktion am Beispiel der Synthese des Polymer P6. Auf der x-Achse ist die Zeit aufgetragen, auf der y-Achse der Anteil der Polymermasse an der Masse der Reaktionsmischung.

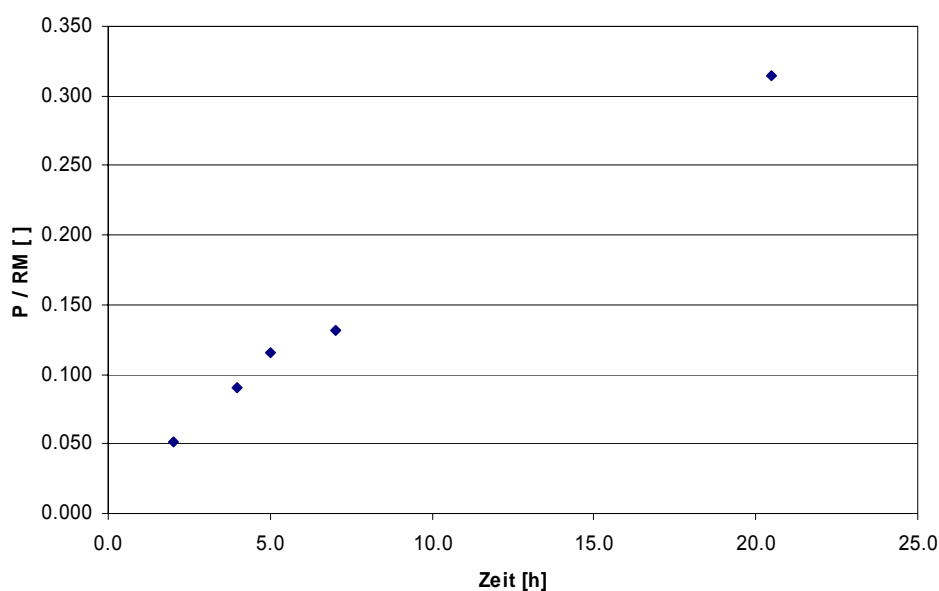


Abbildung 5.3 Reaktionsverlauf Polymer P6

Hauptnachteil der gravimetrischen Methode ist der hohe Zeitbedarf. Zur Entfernung aller flüchtigen Bestandteile aus einer Probe werden ca. 45 Minuten benötigt. Dennoch ist die gravimetrische Bestimmung des Reaktionsverlaufs eine sinnvolle Alternative zu der Bestimmung mittels Gaschromatographie oder Gelpermeationschromatographie. Die Vorteile der gravimetrischen Methode sind der geringe apparative Aufwand und ihre Robustheit.

Die Anzahl der Proben wurde bewusst niedrig gehalten. Eine hohe Anzahl an Proben ist lediglich bei der Untersuchung der Reaktionskinetik nötig und war in Anbetracht der Zielsetzung, lineare Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht herzustellen, nicht erforderlich.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist durch Temperaturerhöhung oder durch eine Erhöhung der THF-Konzentration möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde lediglich bei der Synthese des Polymers P6 durch eine höhere THF-Konzentration gesteigert. Bei den restlichen Synthesen wurde darauf verzichtet, da bei einer zu kurzen Reaktionszeit die Verfolgung des Reaktionsverlaufes während der Polymerisationsreaktion nicht möglich wäre.

## 5.1.4 GPC – Analyse der PDMS

### 5.1.4.1 GPC – System 1

Die Tabelle 5.1 sowie die Grafik 5.4 fassen die Ergebnisse der Messungen mit dem GPC – System 1 zusammen. Die gemessenen Mn – Werte liegen im Bereich von 2686 g/mol bis 19530 g/mol. Die PD – Indices der Polymere sind relativ ähnlich und liegen im Bereich von 1,11 bis 1,13.

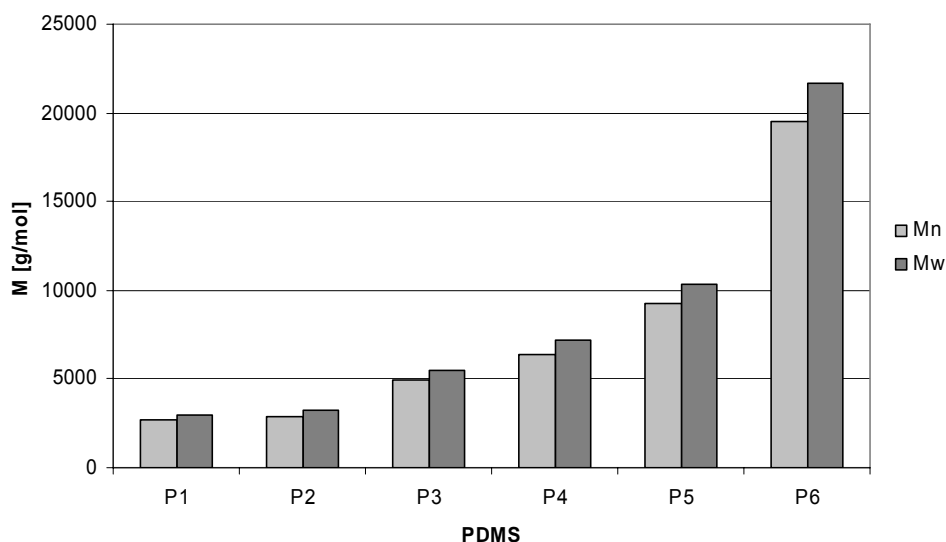


Abbildung 5.4 Ergebnisse der GPC – Analyse mit dem GPC – System 1

PDMS	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Mn [g/mol]	2686	2887	4910	6398	9252	19530
Mw [g/mol]	2988	3205	5486	7207	10310	21650
PD	1.11	1.11	1.12	1.13	1.11	1.11

Tabelle 5.1 Ergebnisse der GPC – Analyse mit dem GPC – System 1

### 5.1.4.2 GPC – System 2

Die Polydimethylsiloxan (PDMS)-Proben wurden mit der Methode der Dreifachdetektion (Lichtstreuung, Viskositätsdetektion, Brechungsindexdetektion) ausgewertet. Das zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus dem Lichtstreusignal benötigte Brechungsindex-Inkrement  $dn/dc$  wurde für jede Probe aus der Einwaagekonzentration berechnet. Für Polystyrol in THF beträgt dieser Wert 0,185 ml/g, für die PDMS-Proben in Toluol resultiert ein mittlerer Wert von - 0,0865. Abbildung 5.5 zeigt beispielhaft das Chromatogramm des Polymer P6. Anzumerken ist, dass das Brechungsindexchromatogramm eigentlich einen negativen Peak aufweist, da der Brechungsindex der Toluol-Lösung mit steigender Polymerkonzentration kleiner wird (negatives  $dn/dc$ ). Da die Software aber nur mit positiven Peaks rechnen kann wird dieses Chromatogramm automatisch invertiert und weist somit in dieser Darstellung, wie auch die Lichtstreu- und Viskositätschromatogramme, einen positiven Peak auf [93].

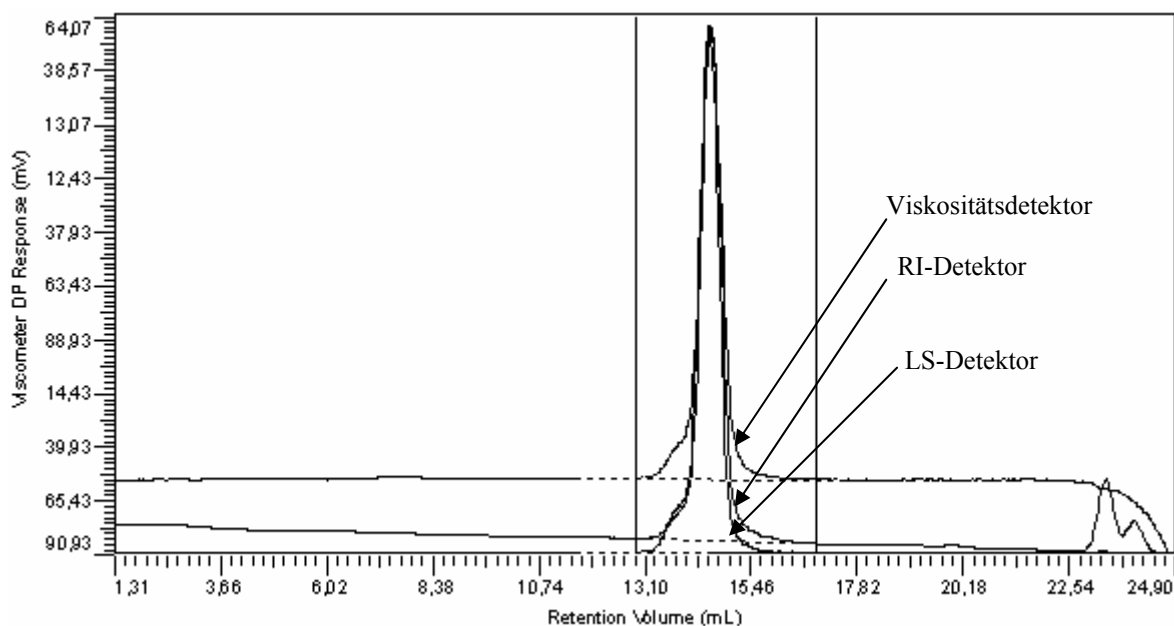


Abbildung 5.5 GPC- Chromatogram des Polymer P6 gemessen mit dem GPC – System 2

Die Tabelle 5.2 sowie die Grafik 5.6 fassen die Ergebnisse der Messungen mit dem GPC – System 2 zusammen. Die gemessenen  $M_n$  – Werte liegen im Bereich von 3278 g/mol bis 28714 g/mol. Die PD-Werte der Polymere P2, P5 und P6 sind sehr niedrig und liegen im

Bereich von 1,03 bis 1,06. Die PD-Werte der Polymere P3 und P4 wurden mit 1,42 und 1,26 bestimmt.

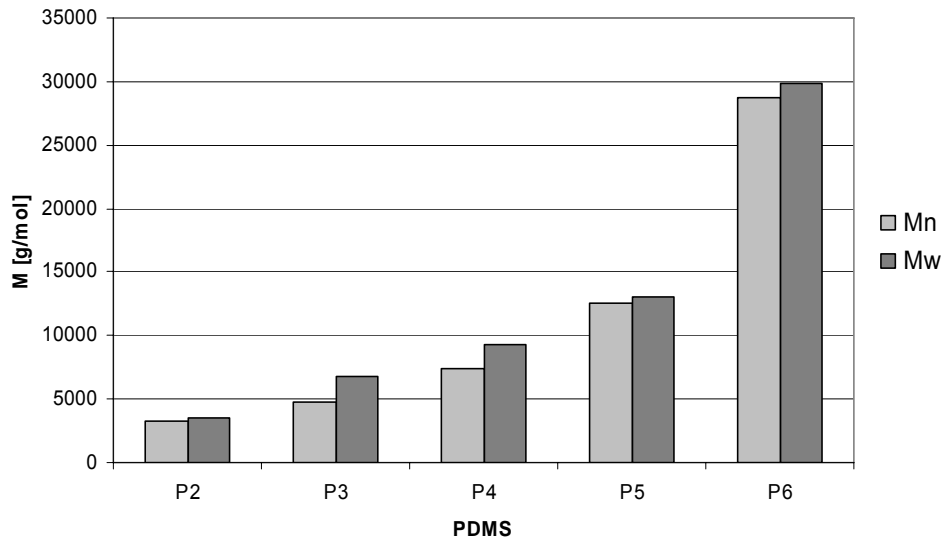


Abbildung 5.6 Ergebnisse der GPC – Analyse mit dem GPC – System 2

PDMS	P2	P3	P4	P5	P6
Mn [g/mol]	3278	4747	7393	12581	28714
Mw [g/mol]	3484	6758	9284	13019	29847
PD	1.06	1.42	1.26	1.03	1.04
Visk <sub>Intr</sub> [cm <sup>3</sup> /g]	0.031	0.058	0.075	0.079	0.170
R <sub>g</sub> [nm]	1.19	1.81	2.19	2.52	4.30

Tabelle 5.2 Ergebnisse der GPC – Analyse mit dem GPC – System 2

### 5.1.5 Vinylgruppenbestimmungen

Der Vinylgehalt der Polymere wurde bromometrisch ermittelt. Die Tabelle 5.3 sowie die Grafik 5.7 fassen die Ergebnisse der Titrations zusammen.

Polymer	Vinylgehalt [mmol/g]	StAbw [mmol/g]	relStAbw [%]	Mn <sub>Tit</sub> [g/mol]
P1	0.703	0.008	1.2	2847
P2	0.639	0.004	0.6	3128
P3	0.347	0.009	2.7	5760
P4	0.242	0.009	3.6	8258
P5	0.158	0.005	3.3	12658
P6	0.071	0.005	6.5	28169

Tabelle 5.3 Ergebnisse der Vinylgruppenbestimmung

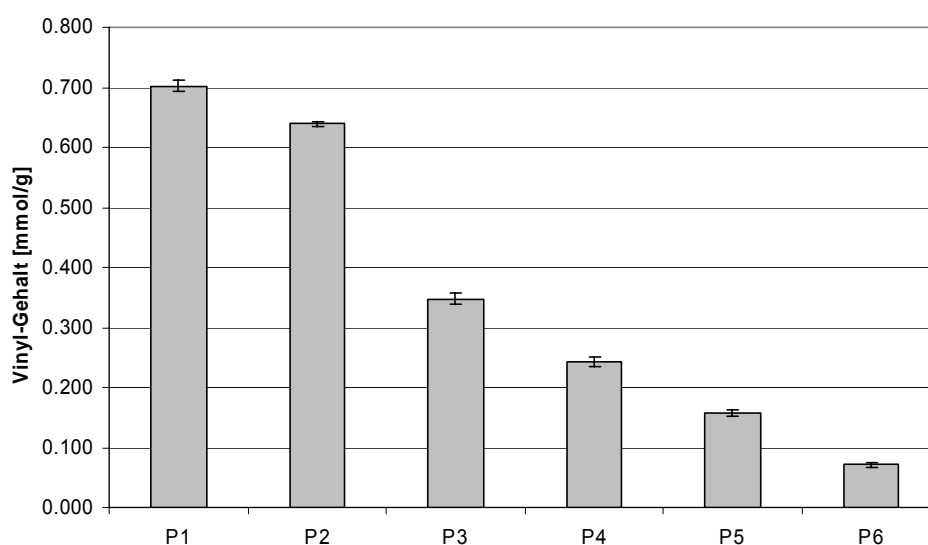


Abbildung 5.7 Vinylgehalt der Polymere

Die bromometrische Bestimmung der Vinylgruppenkonzentration ist eine bewährte Methode, die bereits in früheren Arbeiten eingesetzt wurde [11,12]. Die Standardabweichungen liegen im Bereich von 0,004 bis 0,009 mmol/g. Die relative Standardabweichung nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht zu und erreicht für das Polymer P6 einen Wert von 6,5 %.

### 5.1.6 Vergleich der Mn-Werte und PD-Werte

Die zahlenmittleren Molmassen der synthetisierten Polymere wurden mit Hilfe unterschiedlicher Methoden bestimmt. Abbildung 5.8 gibt einen Überblick über die eingesetzten Verfahren und die resultierenden Ergebnisse. Die zahlenmittleren Molmassen, die aus dem jeweiligen Vinylgehalt der Polymere berechnet wurden, stimmen mit den Ergebnissen des GPC-Systems 2 gut überein. Die zahlenmittleren Molmassen, die mit Hilfe des GPC-Systems 1 bestimmt wurden, nehmen, mit Ausnahme des Wertes für das Polymer P3, stets niedrigere Werte ein als die zahlenmittleren Molmassen die mittels Titration oder dem GPC-System 2 bestimmt wurden.

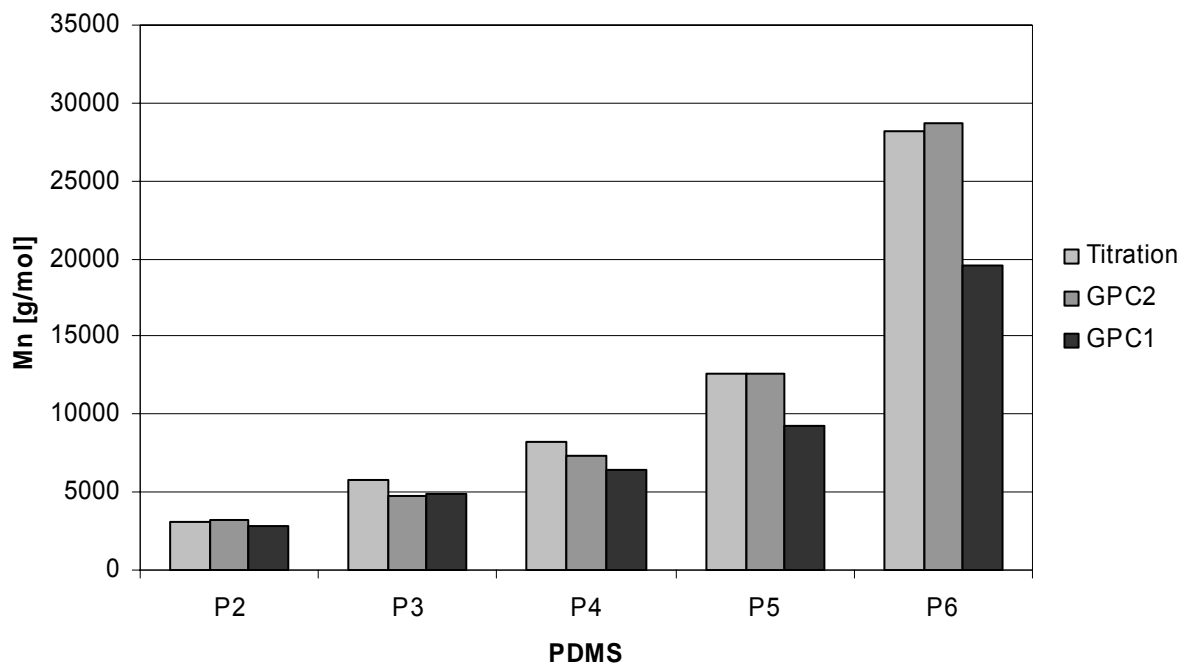


Abbildung 5.8 Vergleich der zahlenmittleren Molmassen

Auch hinsichtlich der ermittelten Polydispersitätsindizes bestehen wesentliche Unterschiede. Während die PD-Werte, die mit Hilfe des GPC-Systems 1 ermittelt wurden, für alle Polymere relativ einheitlich sind, zeigen die PD-Werte, ermittelt mit dem GPC-System 2, ein differenzierteres Bild. Unabhängig von dem eingesetzten GPC-System liegen die PD-Werte der Polymere deutlich unter den PD-Werten kommerziell erhältlicher Polymere, wie z.B. von Silopren® U1 und Silopren® U10. Die PD-Werte der Siloprene wurden der Literatur entnommen [8].



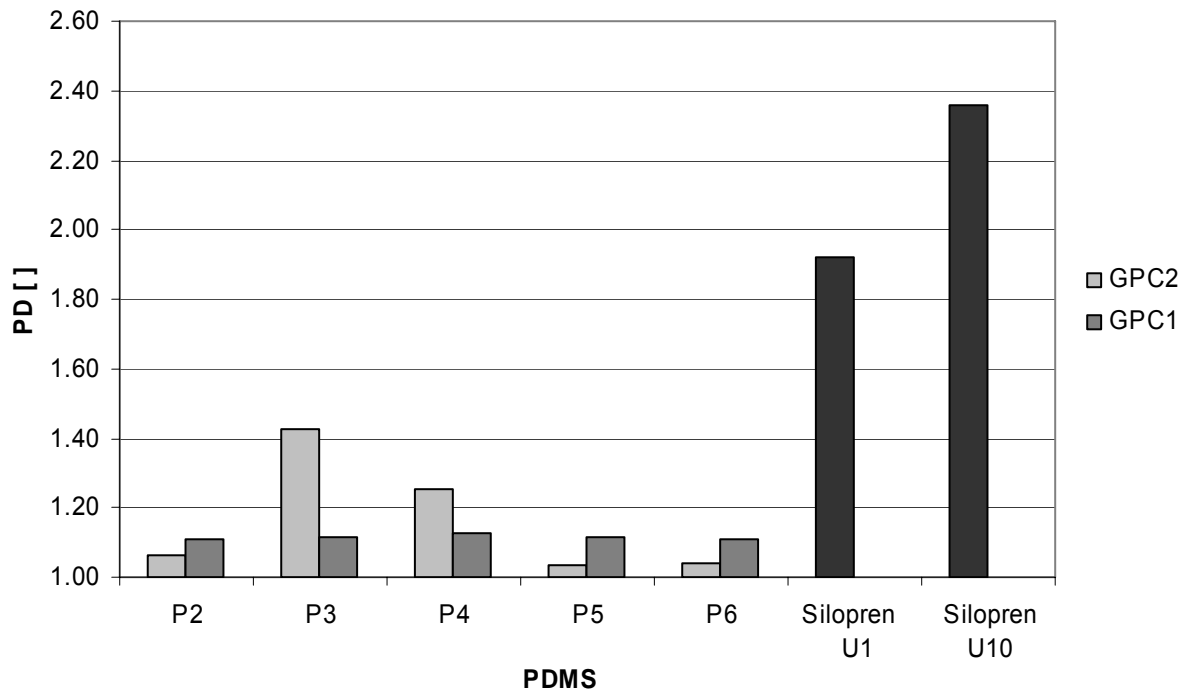


Abbildung 5.9 Vergleich der PD-Indices

Diese teilweise sehr unterschiedlichen Ergebnisse sind wahrscheinlich auf die Verwendung unterschiedlicher Laufmittel zurückzuführen. Das GPC-System 1 arbeitet mit THF als Laufmittel und mit einem Brechungsindexdetektor. Wie man der Tabelle 5.4 entnehmen kann, haben THF und Polydimethylsiloxane ähnliche Brechungsindices. Die Ähnlichkeit der Brechungsindices von THF und PDMS führt möglicherweise zu einer geringeren Empfindlichkeit des Detektors und damit zu fehlerhaften Ergebnissen.

Lösungsmittel	THF	Toluol	PDMS
Brechungsindex (25 °C)	1.405	1.496	1.404

Tabelle 5.4 Brechungsindices von GPC-Laufmitteln und PDMS [17]

Die guten Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen der Titrationsanalyse und den Ergebnissen für das GPC-System 2 sind ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Werte, die mit Hilfe des GPC-Systems 2 bestimmt wurden. Mit den Abkürzungen  $M_n$  und  $M_w$  sind im weiteren Verlauf der Arbeit die zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewichte gemeint, die mit Hilfe des GPC-Systems 2 bestimmt wurden.

### 5.1.7 Bewertung der hergestellten Polymere

Bei der Synthese der  $\alpha,\omega$  – divinylterminierten Polydimethylsiloxane wurden primär zwei Ziele verfolgt. Erstens die Herstellung linearer Polymerketten mit niedrigen Polydispersitätsindices. Zweitens die Herstellung linearer Polymerketten mit unterschiedlichem Molekulargewicht.

Die PD-Indices der Polymere P2, P5 und P6 sind mit Werten zwischen 1,03 und 1,06 sehr niedrig. Die PD-Indices der Polymere P3 und P4 sind höher als erwartet, jedoch im Vergleich zu den PD-Indices kommerzieller Polydimethylsiloxane, wie z.B. Silopren U1 und Silopren U10, dennoch deutlich niedriger. Stein [18] definiert Polydimethylsiloxane mit einem PD-Index kleiner als 1,3 als monodispers. Das Polymer P3 erfüllt als einziges der hergestellten Polymere diese Vorgabe nicht.

Die höheren PD-Indices der Polymere P3 und P4 sind mit der Anwesenheit von Wasser bei den Polymerisationsreaktionen zu erklären. Das bei der Herstellung der Polymere eingesetzte  $D_3$  wurde in mehreren Chargen getrocknet. Bei der Herstellung der Polymere P3 und P4 entstammt das  $D_3$  der gleichen Charge, so dass die Vermutung nahe liegt, dass diese Charge nicht absolut wasserfrei war. Die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionsmischung kann, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, für einige Polymerketten zum vorzeitigen Ende der Polymerisationsreaktion führen. Daraus resultieren Polymerketten unterschiedlicher Kettenlänge und höhere Polydispersitätsindices.

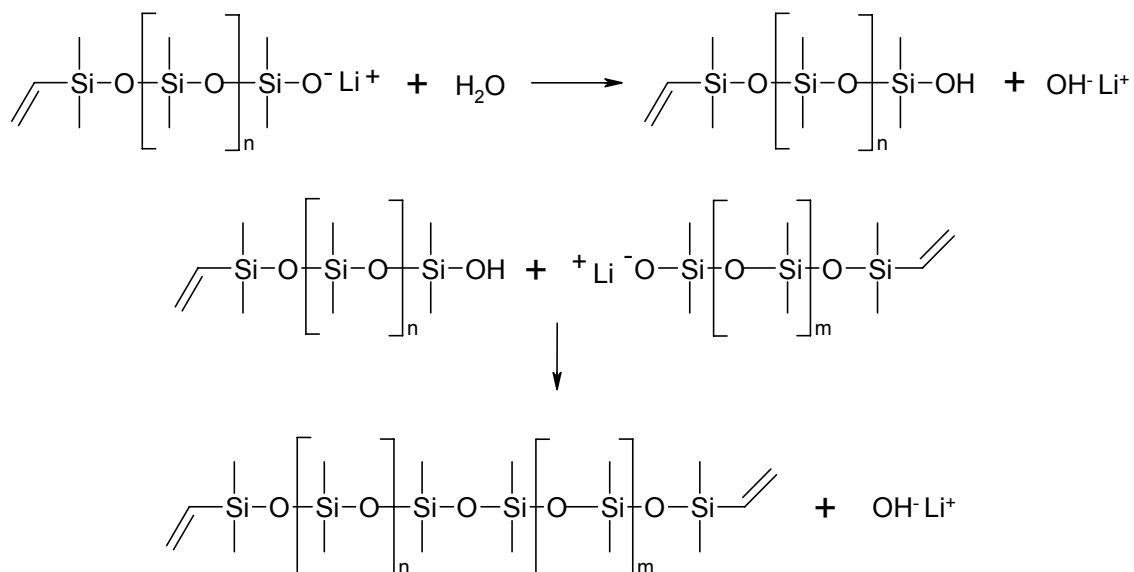


Abbildung 5.10 Vorzeitiger Abbruch der Polymerisationsreaktion bei Anwesenheit von Wasser

Die Abbildung 5.11 zeigt einen Vergleich zwischen den Molekulargewichten der hergestellten Polymere und den ursprünglich angestrebten Molekulargewichten. Die diagonal durchgezogene Linie zeigt den Idealfall an, bei dem die Molekulargewichte der hergestellten Polymere genau den angestrebten Molekulargewichten entsprechen würden. Die Molekulargewichte der hergestellten Polymere liegen zwar alle unter dieser Linie, jedoch ist die Abweichung relativ gering.

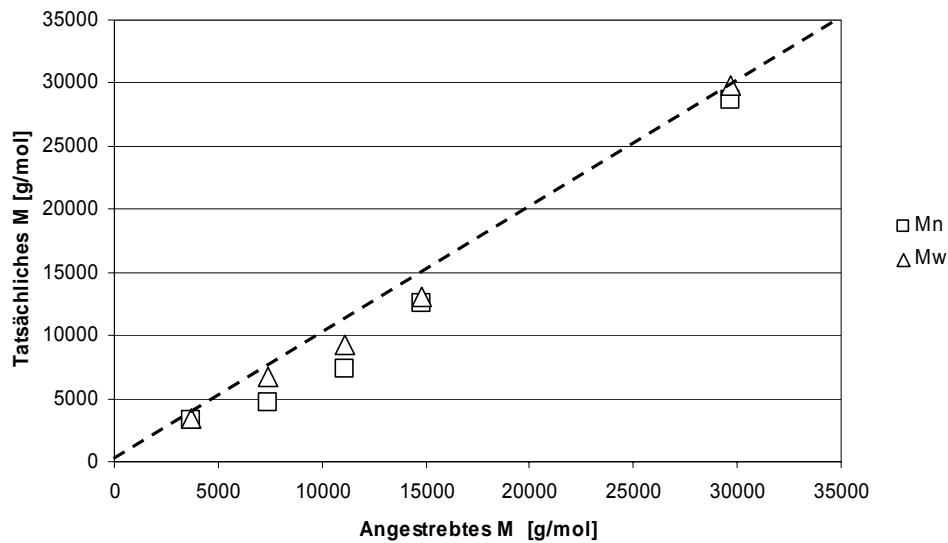


Abbildung 5.11 Molekulargewicht der Polymere – Ziel vs. Ergebnis

Der eingeschlagene Syntheseweg ist zur Herstellung linearer Polydimethylsiloxane mit niedrigen Polydispersitätsindices geeignet. Das Molekulargewicht der hergestellten Polymere kann über die Menge des Polymerisationsstarters eingestellt werden. Mit Hilfe der gravimetrischen Methode kann der richtige Zeitpunkt für das Stoppen der Polymerisationsreaktion bestimmt werden.

## 5.3 Herstellung und Charakterisierung der PDMS-Netzwerke

### 5.3.1 Vorversuche

Zur Untersuchung des Einflusses der Platinkonzentration bei der Hydrosilationsreaktion wurden Vorversuche durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurde das divinylterminierte PDMS Silopren<sup>®</sup> U1 (Ch. Nr.: 190828F7, Bayer, Leverkusen) eingesetzt. Der Vinylgehalt dieses PDMS liegt bei  $0,115 \pm 0,005$  [mmol/g], die zahlenmittlere Molmasse bei 17432 g/mol [11]. Tetrakis(dimethylsiloxy)silan wurde als Vernetzer in jeder Mischung äquimolar (Vinyl : SiH = 1 : 1) eingesetzt, die Konzentration des Platins wurde variiert. Die Tabelle 5.5 fasst diese Versuchsreihe zusammen.

Netzwerk	Pt [g] in 1 g Rezepturmischung	Qualitative Befunde	Reagierte SiH-Gruppen [%]*
NS1	$1 \times 10^{-4}$	vorzeitiges Festwerden	/
NS2	$1 \times 10^{-5}$	vorzeitiges Festwerden	/
NS3	$1 \times 10^{-6}$	vorzeitiges Festwerden	/
NS4	$5 \times 10^{-7}$	nicht klebrige Membran	$89,9 \pm 2,2$
NS5	$2 \times 10^{-7}$	nicht klebrige Membran	$90,4 \pm 0,2$
NS6	$1 \times 10^{-7}$	leicht klebrige Membran	$84,2 \pm 0,6$
NS7	$5 \times 10^{-8}$	klebrige Membran	$79,8 \pm 0,3$
NS8	$1 \times 10^{-8}$	Kein Festwerden	/

\* Ergebnisse der Trans-FTIR-Messungen

Tabelle 5.5 Einfluss der Platinkonzentration auf die Vernetzung

Wird eine zu hohe Platinkonzentration gewählt verkürzt sich die Topfzeit, so dass die Rezepturmischung bereits in der Spritze fest wird und ein Ausziehen der Membran nicht mehr möglich ist. Dieses Verhalten wurde für einen Platingehalt größer als  $1 \times 10^{-6}$  g Platin / 1 g Reaktionsmischung festgestellt. Ein zu niedriger Platingehalt resultiert in einer zu niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit. Die Vulkanisationszeit von 90 min und die Temperatur von 100 °C reichen in diesem Fall nicht mehr für die Überschreitung des Gelpunktes und die Bildung eines Vulkanisates aus. Braun und Mark [94] untersuchten die Vernetzung von divinylterminierten PDMS unter Verwendung von Tetrakis(dimethylsiloxy)silan als

Vernetzer und zeigten, dass der Anteil der reagierten SiH-Gruppen am Gelpunkt bei 65-68 % liegt. Die Annahme, dass sich die Netzwerke der Rezepturen NS6 und NS7 bezüglich der reagierten SiH-Gruppen nur knapp oberhalb des Gelpunktes befinden, erklärt den qualitativen Befund der Klebrigkeit.

In weiteren Vorversuchen wurde für jedes einzelne lineare Polydimethylsiloxan eine optimale Platinkonzentration ermittelt. Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, wurden Pt-Konzentrationen als optimal erachtet, wenn sie eine Weiterverarbeitung der Mischung (kein vorzeitiges Festwerden) erlauben und zu Reaktivitäten der funktionellen Gruppen von über 90 % führen. Die Rezepturen der hergestellten Netzwerke befinden sich im Anhang.

### 5.3.1 Netzbogenlängen der hergestellten Netzwerke

Zur Bestimmung der Netzbogenlängen der PDMS-Netzwerke wurden deren Dichte und ihr Quellungsvermögen bestimmt. Die Dichte der Netzwerke nimmt Werte zwischen 0,9659 und 0,9773 g/cm<sup>3</sup> an. Die Einzeldaten der Dichtebestimmungen befinden sich im Anhang.

Das Quellungsvermögen eines Polymernetzwerkes in einem bestimmten Lösungsmittel wird ausgedrückt durch die Volumenfraktionen des Polymernetzwerkes im gequollenen Zustand.

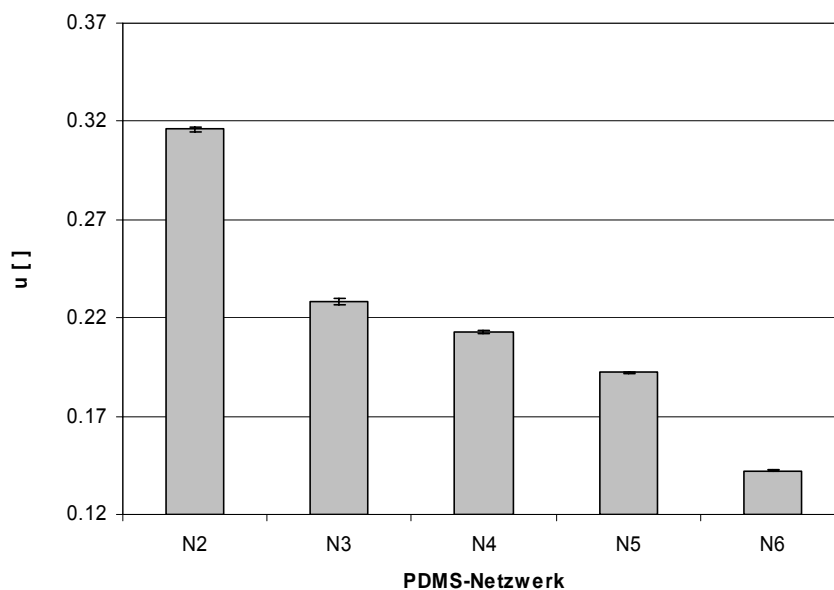


Abbildung 5.12 Volumenfraktionen der PDMS-Netzwerke im gequollenen Zustand

Ein niedriger Vernetzungsgrad eines Polymernetzwerkes führt zu einem hohen Quellungsvermögen. Das Polymernetzwerk nimmt relativ viel Lösungsmittel auf und hat dementsprechend im gequollenen Zustand einen relativ kleinen Anteil am Gesamtvolumen. Die Vernetzung eines linearen zweifachfunktionellen Polymers mit einem hohen Molekulargewicht führt zu einem Polymernetzwerk mit einem relativ niedrigen Vernetzungsgrad. Erwartungsgemäß nimmt die Volumenfraktion der gequollenen PDMS-Netzwerke mit zunehmendem Molekulargewicht der Ausgangspolymere ab.

PDMS - Netzwerk	N2	N3	N4	N5	N6
Eingesetztes lineares PDMS	P2	P3	P4	P5	P6
Mn des linearen PDMS [g/mol]	3278	4747	7393	12581	28714
u [ ]	0.3161	0.2282	0.213	0.1921	0.1422
StAbw. [ ]	0.0013	0.0014	0.0008	0.0006	0.0005

Tabelle 5.6 Volumenfraktionen der PDMS-Netzwerke im gequollenen Zustand

Das mittlere Molekulargewicht der Netzbögen  $M_c$  wurde unter Verwendung der Gleichung 4.12 berechnet. Teilt man den  $M_c$ -Wert durch das Molekulargewicht einer Siloxaneinheit (74,15 g/mol) erhält man den anschaulicheren Wert der Netzbogenlänge. Die Netzbogenlänge gibt die mittlere Anzahl der Siloxaneinheiten zwischen zwei Verknüpfungspunkten wieder. Die Tabelle 5.7 beinhaltet die ermittelten  $M_c$ -Werte und die NBL-Werte der PDMS-Netzwerke. Die NBL-Werte sind auch in der Abbildung 5.13 graphisch dargestellt.

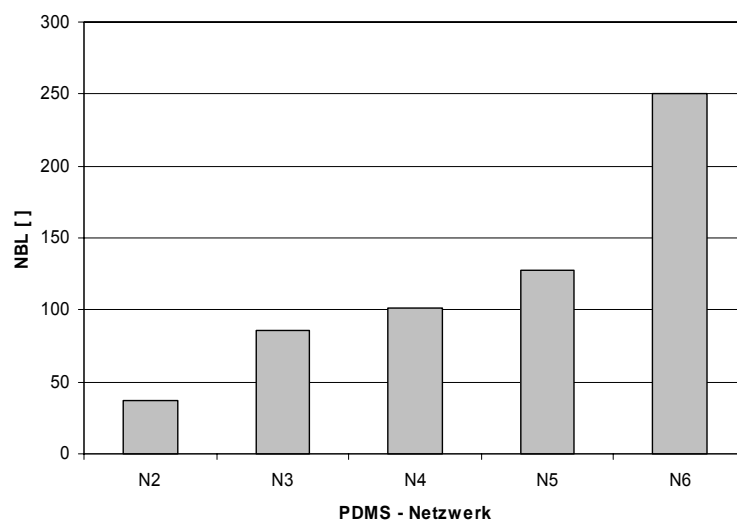


Abbildung 5.13 Netzbogenlängen der hergestellten PDMS-Netzwerke

PDMS - Netzwerk	N2	N3	N4	N5	N6
Mc [g/mol]	2762	6351	7457	9483	18532
NBL [ ]	37	86	101	128	250

Tabelle 5.7 Mc-Werte und Netzbogenlängen der PDMS-Netzwerke

Vergleicht man die ermittelten Mc-Werte mit den Molekulargewichten der Ausgangspolymere (in Abbildung 5.14 graphisch dargestellt) stellt man fest, dass die berechneten Mc-Werte mit zunehmender Kettenlänge des Ausgangspolymers immer stärker vom Molekulargewicht der Ausgangspolymere abweichen.

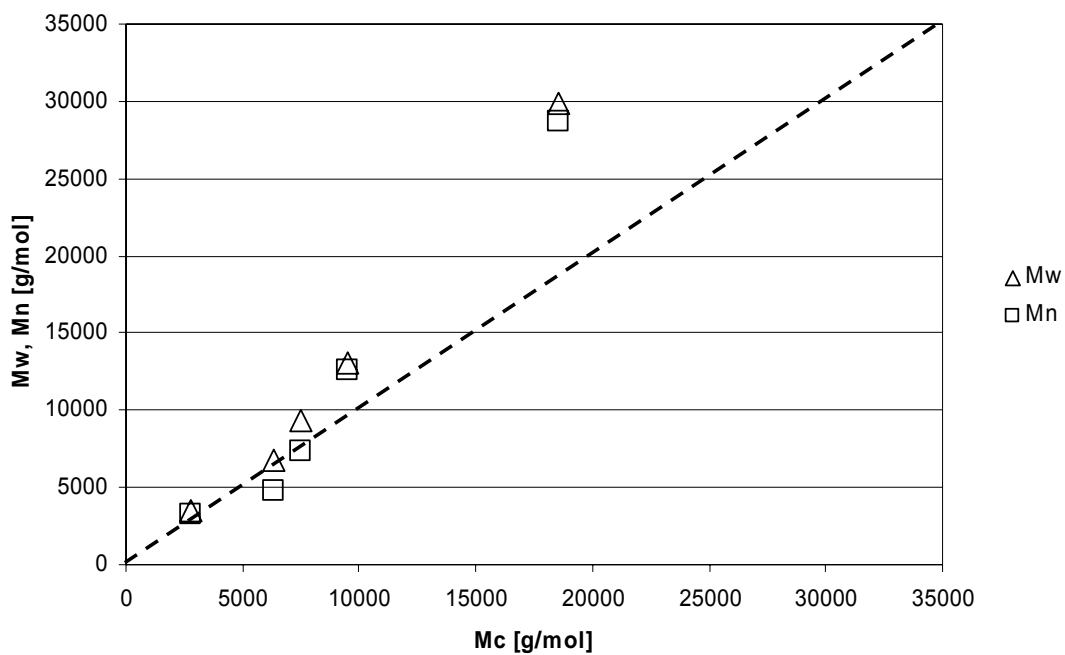


Abbildung 5.14 Mc-Werte vs. Mn und Mw-Werte der Ausgangspolymere

Für dieses Verhalten gibt es unterschiedliche Erklärungsmöglichkeiten. Durch Verwicklung von Polymerketten (siehe Abbildung 5.15) können zusätzliche Verknüpfungspunkte im Polymernetzwerk entstehen [44]. Diese zusätzlichen Verknüpfungspunkte würden den Vernetzungsgrad eines Polymernetzwerkes erhöhen und zu niedrigeren Mc-Werten und Netzbogenlängen führen.

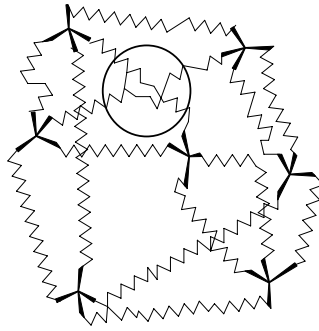


Abbildung 5.15 Polymernetzwerk mit Kettenverwicklung

Die Bestimmung der Netzbogenlängen aus Quellungsmessungen ist durch die Unsicherheit, die aus dem Flory-Huggins-Parameter resultiert, belastet [8]. Die Diskrepanz zwischen den ermittelten  $M_c$ -Werten und den Molekulargewichten der Ausgangspolymere könnte daher vom Flory-Huggins-Parameter ausgehen.

Löst man die Gleichung 4.12 nach  $\chi$  auf erhält man Gleichung 5.1. Unter der Annahme eines „perfekten Netzwerkes“ kann für  $M_c$  das Molekulargewicht des jeweiligen Ausgangspolymers eingesetzt werden.

$$\chi = \frac{\rho \cdot V_M (0,5 \cdot u - \sqrt[3]{u}) - M_c (\ln(1-u) + u)}{M_c \cdot u^2} \quad (5.1)$$

$\chi$	Flory-Huggins-Parameter [ ]
$\rho$	Dichte des Kautschuks [g/cm <sup>3</sup> ]
$V_M$	Molvolumen des Quellmittels [cm <sup>3</sup> /mol]
$u$	Volumenfraktion des Polymernetzwerkes[ ]
$M_c$	mittleres Molekulargewicht der Netzbögen [g/mol]

Netzwerk	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$\chi_{Mn}$ [ ]	$\chi_{Mw}$ [ ]
N2	3278	3483	0.44	0.45
N3	4747	6758	0.34	0.41
N4	7393	9284	0.40	0.44
N5	12581	13019	0.44	0.45
N6	28714	29847	0.45	0.46

Tabelle 5.8 Berechnete  $\chi$ -Werte unter der Annahme „perfekter Netzwerke“



Der Flory-Huggins-Parameter für die Quellung von PDMS-Netzwerken in n-Hexan wird in der Literatur mit 0.40 angegeben [46]. Die Tabelle 5.8 zeigt die berechneten  $\chi$ -Werte.  $\chi$ -Mn bezeichnet den Flory-Huggins-Parameter der aus dem zahlenmittleren Molekulargewicht des Ausgangspolymers berechnet wurde.  $\chi$ -Mw wurde ausgehend von der gewichtsmittleren Molmasse berechnet.

Die Polymere P2, P5 und P6 (Ausgangspolymere der Netzwerke N2, N5 und N6) besitzen die niedrigsten Polydispersitäten. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Flory-Huggins-Parameter die mit Hilfe der Netzwerke N2, N5 und N6 berechnet wurden, nahezu gleiche Werte annehmen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden für die Netzbogenlängen die Werte der Tabelle 5.7 verwendet. Dabei handelt es sich um relative Werte. Die Bestimmung absoluter Werte der Netzbogenlängen ist aufgrund der genannten Unsicherheiten schwierig.

Dennoch ist die Netzbogenlänge als relative Maßzahl zur Charakterisierung der Mikrostruktur der PDMS-Netzwerke geeignet [8].

### 5.3.2 Sol-Anteile der hergestellten Netzwerke

Der Sol-Anteil eines Polymernetzwerkes ist der Massenanteil im Polymernetzwerk, der mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels aus dem Polymernetzwerk herausgelöst werden kann. Dieser Massenanteil ist nicht chemisch in das Polymernetzwerk eingebunden. Der Sol-Anteil ist somit auch eine Maßzahl für den Umsetzungsgrad der funktionellen Gruppen. Ein niedriger Sol-Anteil deutet auf einen hohen Umsetzungsgrad bei der Vernetzungsreaktion hin. Die Sol-Anteile der hergestellten PDMS-Netzwerke (Tabelle 5.9) weisen sehr niedrige Werte auf.

Netzwerk	N2	N3	N4	N5	N6
Sol-Anteil [%]	0.17	0.65	0.84	1.54	2.32
StAbw. [%]	0.12	0.16	0.08	0.18	0.08

Tabelle 5.9 Sol-Anteile der PDMS-Netzwerke

## 5.3.4 FTIR-Spektroskopische Untersuchungen

### 5.3.4.1 Zuordnung der Banden

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, wurden die FTIR-Untersuchungen mit Hilfe einer ZnSe ATR-Messeinheit und einer Transmissions-Messeinheit durchgeführt.

Zunächst wurden Spektren von Tetrakis(dimethylsiloxy)silan TDMSS und Polydimethylsiloxan PDMS aufgenommen. Die Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigen die Spektren des TDMSS. Die Abbildungen 5.18 und 5.19 die Spektren des PDMS.

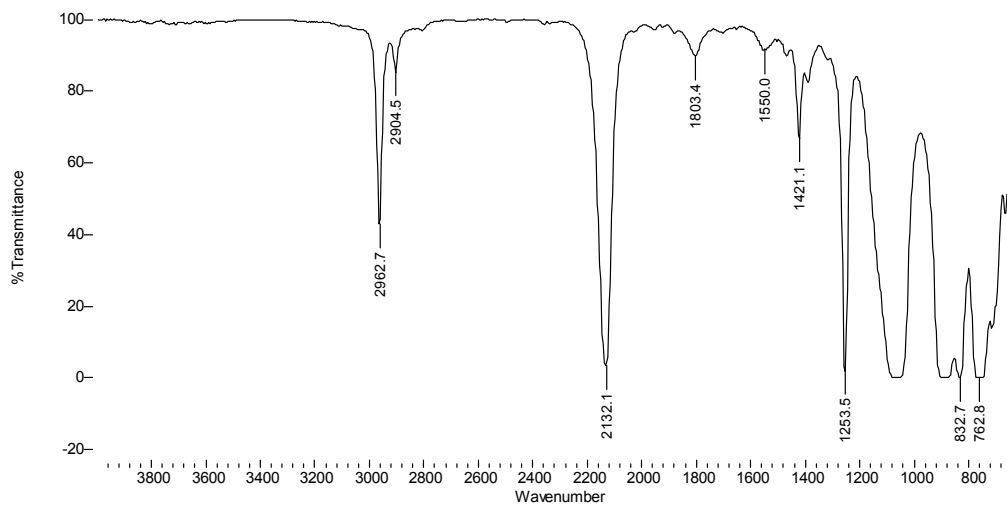


Abbildung 5.16 ATR-FTIR-Spektrum von TDMSS

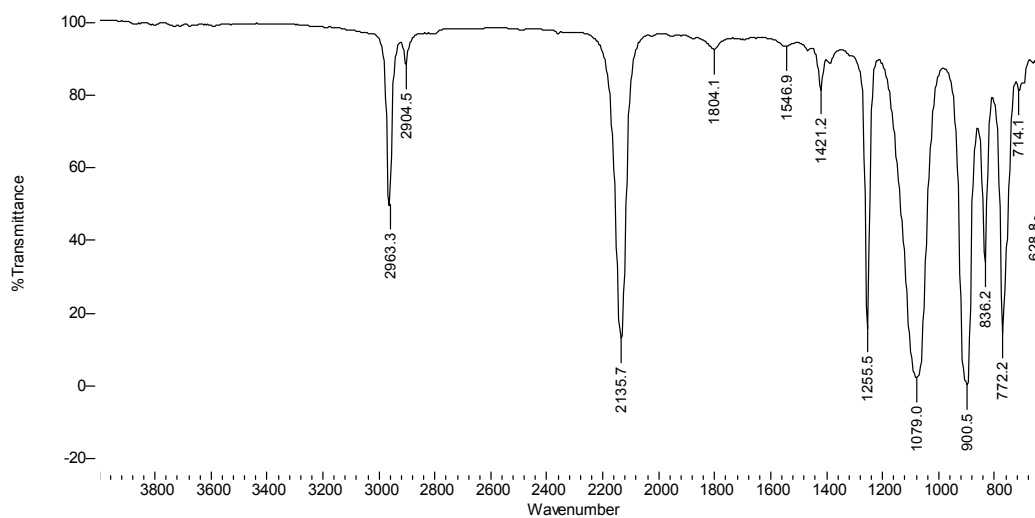


Abbildung 5.17 Trans-FTIR-Spektrum von TDMSS

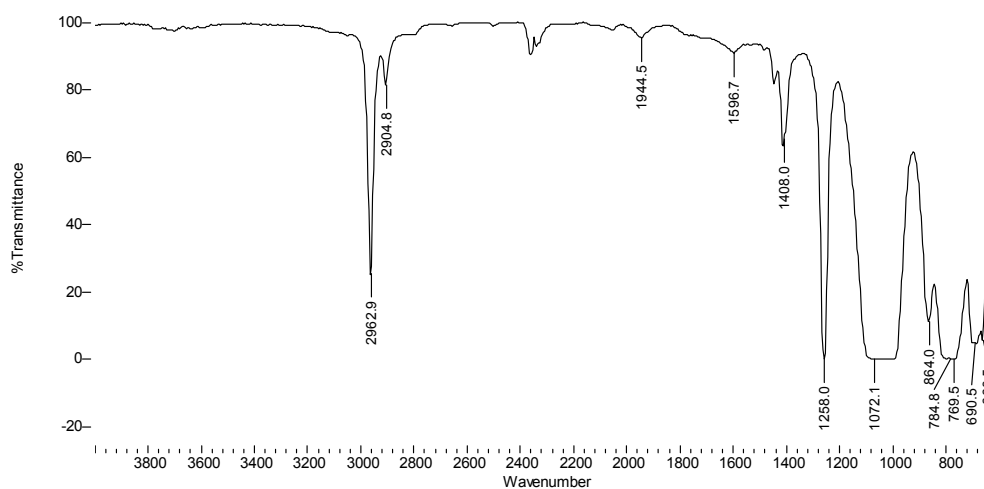


Abbildung 5.18 ATR-FTIR-Spektrum von PDMS (Silopren® U1)

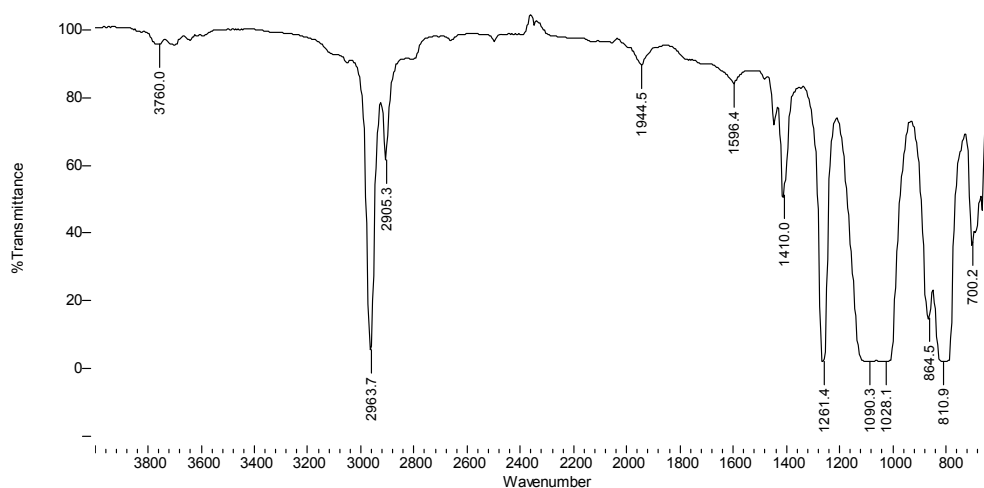


Abbildung 5.19 Trans-FTIR-Spektrum von PDMS (Silopren® U1)

Basierend auf den aus der Literatur [17,86,95,96] erhaltenen Daten konnten die Transmissionsbanden den jeweiligen Gruppenschwingungen zugeordnet werden.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	3835-3598	2964	2905	2136	1945	1596
Gruppe	SiOSi	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiH	SiOSi	SiC
Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	1410	1261	1090	1028	864 & 811	700
Gruppe	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	SiOSi	SiOSi	CH <sub>3</sub>	SiC

Tabelle 5.10 Zuordnung der Transmissionsbanden von PDMS; Trans-FTIR-Spektrum

### 5.3.4.2 Kalibrierung

In der IR-Spektroskopie ist zwar das Lambert-Beersche Gesetz gültig, jedoch wird die Absorption  $A$  durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Derartige Faktoren sind unter anderem: die spektrale Bandbreite des Messlichtes, die Spaltbreite, Streulicht oder Emissionsstrahlung. Daher wird die Beziehung zwischen  $A$  und  $c$  empirisch anhand eines äußeren oder inneren Standards oder mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt. Die Erstellung der Eichkurve erfolgt durch das Auftragen der Transmission oder Absorption gegen die Konzentration [87,97].

Eichkurven wurden mit Mischungen von PDMS und TDMSS in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erstellt. Das Verhältnis der SiH-Peakfläche zur Peakfläche des Referenzpeaks wurde gegen den jeweiligen SiH-Gehalt der Mischung aufgetragen.

Als Referenzpeak bei den ATR-Messungen wurde die Bande der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung bei  $1258 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Diese für Organosilikone sehr charakteristische Bande ist intensiv, scharf und erscheint immer im Bereich von  $1262 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  [17].

Abbildung 5.20 zeigt das ATR-FTIR-Spektrum einer Mischung mit einem SiH-Gehalt von  $0,1210 \text{ mmol/g}$ .

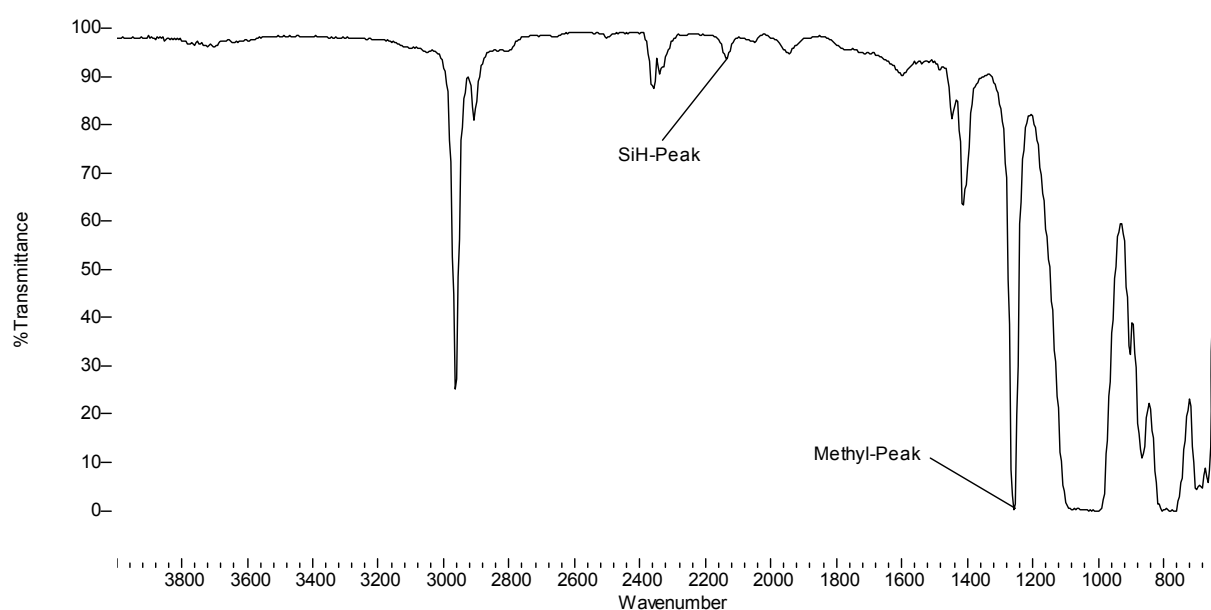


Abbildung 5.20 ATR-FTIR-Spektrum einer Mischung mit einem SiH-Gehalt von  $0,1210 \text{ mmol/g}$

Die Daten der Tabelle 5.11 dienen als Grundlage für die ATR-Kalibriergleichung. Folgende Gleichung wird erhalten:

$$y = 0.3643x + 0.0011; R^2 = 0.9999$$

x = SiH-Gehalt [mmol/g]	0.1210	0.0613	0.0307	0.0152	0.0075
y = $A_{\text{SiH}}/A_{\text{Methyl}}$ [ ]	0.04519	0.02331	0.01229	0.00686	0.00362
StAbw. [ ]	0.00041	0.00043	0.00054	0.00016	0.00028

Tabelle 5.11 Verhältnis der Peakflächen für Mischungen mit unterschiedlichem SiH-Gehalt

Die Bande der  $\text{CH}_3$ - Deformationsschwingung bei  $1258 \text{ cm}^{-1}$  konnte bei den Trans-FTIR-Messungen nicht als Referenzpeak eingesetzt werden. Im Transmissionsmodus steigt mit zunehmender Probendicke die Intensität der IR-Banden. Ab einer bestimmten Probendicke wird der IR-Strahl bei der Wellenzahl der  $\text{CH}_3$ - Deformationsschwingung komplett absorbiert und die Transmission nimmt den Wert Null an. Dieses Verhalten ist bereits bei einer Probendicke von  $200 \mu\text{m}$  deutlich zu sehen; siehe Abbildung 5.21.

Als Referenzpeak für die Trans-FTIR-Messungen wurde daher die Bande der Siloxan-Streckschwingung bei  $1945 \text{ cm}^{-1}$  eingesetzt.

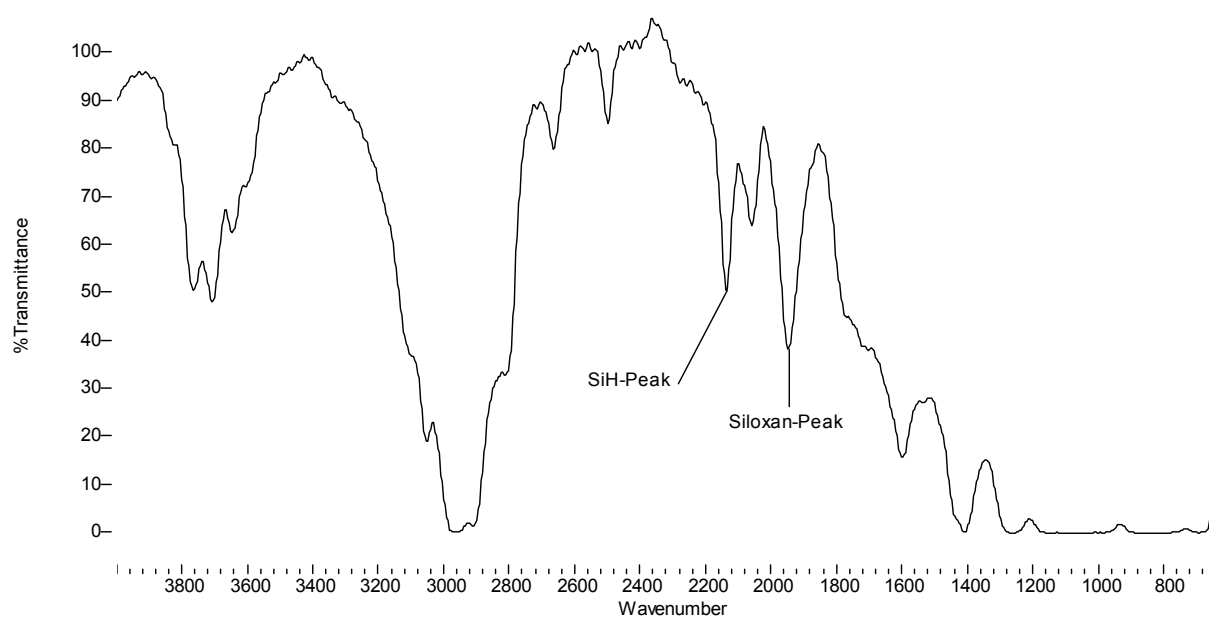


Abbildung 5.21 Trans-FTIR-Spektrum; Probendicke =  $200 \mu\text{m}$ ; SiH-Gehalt =  $0,0608 \text{ mmol/g}$

Die Daten der Tabelle 5.12 dienen als Grundlage für die Trans-Kalibriergleichung. Folgende Gleichung wird erhalten:

$$y = 4.2805x + 0.0283; R^2 = 0.9998$$

x = SiH-Gehalt [mmol/g]	0.1272	0.0637	0.0311	0.0156	0.0079
y = $A_{\text{SiH}}/A_{\text{Siloxan}}$ [ ]	0.573	0.300	0.163	0.099	0.058
StAbw. [ ]	0.004	0.000	0.001	0.001	0.001

Tabelle 5.12 Verhältnis der Peakflächen für Mischungen mit unterschiedlichem SiH-Gehalt

Das Verhältnis der SiH-Peakfläche zur Peakfläche des Siloxanpeaks wird als unabhängig von der Probendicke angenommen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde eine Messreihe mit der zerlegbaren Flüssigkeitsküvette PIKE durchgeführt. Der Aufbau dieser Küvette ist in 4.3.3.2 beschrieben. Eine PDMS/TDMSS-Mischung mit einem SiH-Gehalt von 0,0608 mmol/g wurde bei folgenden Schichtdicken vermessen: 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$ . Die erhaltenen Spektren sind in der Abbildung 5.22 zusammengefasst.

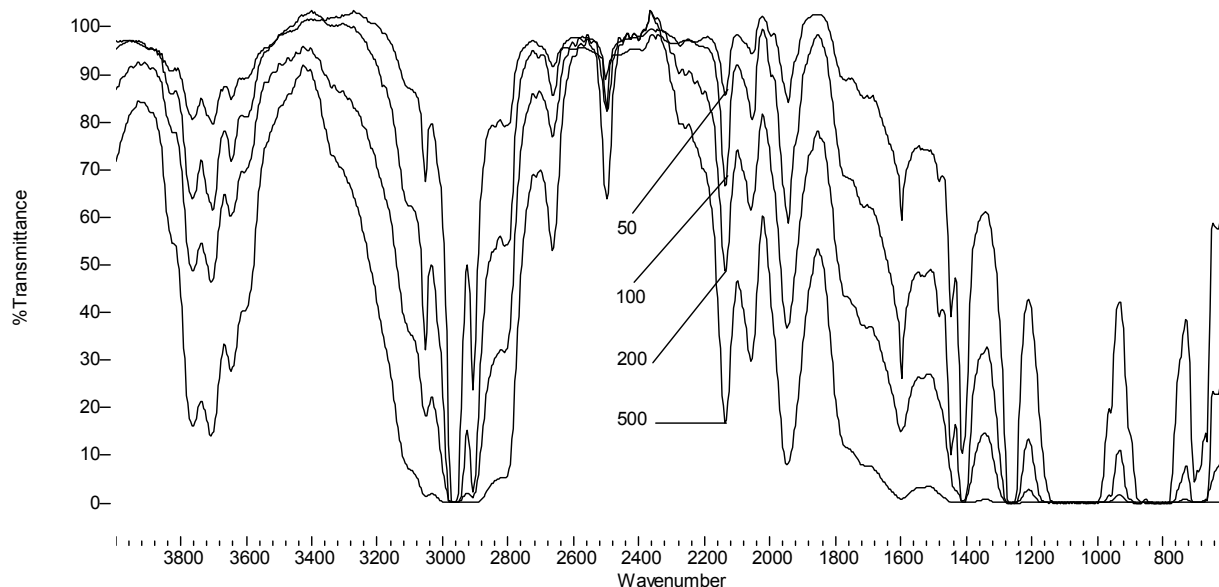


Abbildung 5.22 Trans-FTIR-Spektrum; SiH-Gehalt = 0,0608 mmol/g; Probendicken: 50, 100, 200 und 500  $\mu\text{m}$

Mit zunehmender Schichtdicke verwischen in weiten Teilen des Spektrums die einzelnen Peaks und entziehen sich somit einer sinnvollen Analyse. Glücklicherweise ist das im Bereich des SiH-Peaks und des Siloxanpeaks nicht der Fall.

Die bei unterschiedlichen Schichtdicken ermittelten Werte des Flächenverhältnisses  $A_{\text{SiH}}/A_{\text{Siloxan}}$ , in Tabelle 5.13 zusammengefasst, beweisen die Unabhängigkeit des Flächenverhältnisses von der Probendicke. Ferner zeigen die Ergebnisse dieser Messreihe, dass Proben mit einer Dicke von bis zu 500  $\mu\text{m}$  mit Hilfe der Trans-FTIR-Spektroskopie, hinsichtlich ihres SiH-Gehaltes analysiert werden können.

Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	50	100	200	500
$A_{\text{SiH}}/A_{\text{Siloxan}}$ [ ]	0.321	0.291	0.317	0.317

Tabelle 5.13 Trans-FTIR-Spektrum; SiH-Gehalt = 0,0608 mmol/g; Messung bei unterschiedlichen Schichtdicken

### 5.3.4.3 Quantitative Bestimmungen des SiH-Gehaltes

In der Arbeit von Karlsson [86] wurde gezeigt, dass der SiH-Gehalt von flüssigen Silikonen mit Hilfe der ATR-Technik bestimmt werden kann. Die Ergebnisse der ATR-Kalibrierung bestätigen diesen Befund. Zur quantitativen Untersuchung des SiH-Gehaltes in PDMS-Membranen erwies sich diese Messtechnik jedoch als unbrauchbar.

Erste Hinweise auf die Ungenauigkeit der Methode waren Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen der ATR-Messungen und qualitativen Befunden. Ein Beispiel dieser beobachteten Unstimmigkeiten ist in der Tabelle 5.14 aufgezeigt. Entsprechend den ATR-Messergebnissen sollte der Anteil der reagierten SiH-Gruppen, und damit auch der Vernetzungsgrad, in allen Netzwerken nahezu gleich sein. Die qualitativen Befunde weisen jedoch auf einen unterschiedlichen Vernetzungsgrad hin.

Netzwerk	Pt [g] in 1 g Mischung	Qualitative Befunde	Reagierte SiH-Gruppen [%]	
			ATR	Trans
NS4	$5 \times 10^{-7}$	nicht klebrige Membran	$98.0 \pm 2.1$	$89.8 \pm 2.2$
NS5	$2 \times 10^{-7}$	nicht klebrige Membran	$97.5 \pm 1.2$	$90.3 \pm 0.4$
NS6	$1 \times 10^{-7}$	leicht klebrige Membran	$94.9 \pm 0.8$	$84.2 \pm 0.5$
NS7	$5 \times 10^{-8}$	klebrige Membran	$98.5 \pm 3.2$	$79.8 \pm 0.3$

Tabelle 5.14 Vergleich der ATR-FTIR- und Trans-FTIR -Messergebnisse

Die Ergebnisse der Trans-FTIR-Messungen zeigen ein anderes Bild auf. Diese Ergebnisse stehen in einem logischen Zusammenhang mit den qualitativen Befunden.

Abbildung 5.23 zeigt das ATR-FTIR- und das Trans-FTIR-Spektrum des Polymernetzwerkes NS7 im direkten Vergleich. Der SiH-Peak ist im Trans-FTIR-Spektrum deutlich zu sehen. Der Anteil der reagierten SiH-Gruppen wird mit 79,8 % bestimmt. Im ATR-FTIR-Spektrum ist der SiH-Peak nahezu verschwunden und das Ergebnis für den Anteil der reagierten SiH-Gruppen beträgt 98,5 %.

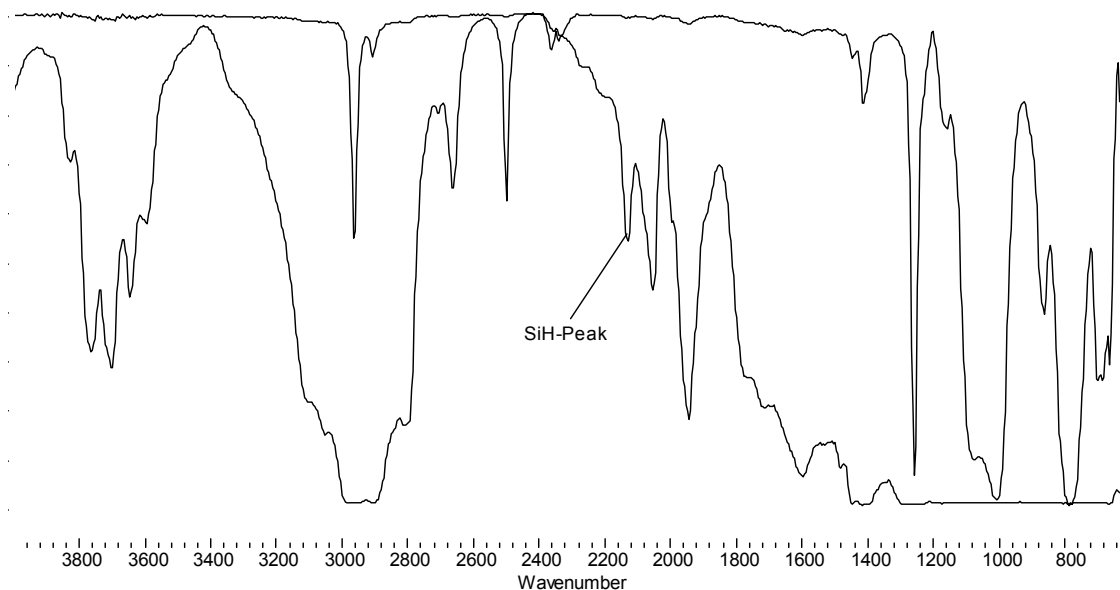


Abbildung 5.23 ATR- und Trans-FTIR-Spektren des Polymernetzwerkes NS7

Die Eindringtiefe des IR-Strahls bei ATR-Messungen beträgt wenige Mikrometer und ist abhängig von dem Einfallswinkel und der Wellenlänge des IR-Strahls sowie von den Brechungsindices des Kristalls und der Probe [98]. Abhängig von der verwendeten ATR-Messzelle und den oben genannten Faktoren beträgt die Eindringtiefe bei einem sehr guten Kristall-Probenkontakt 0,5 – 5  $\mu\text{m}$  [99].

Diese geringe Eindringtiefe ist bei einer quantitativen Analyse in mehrfacher Hinsicht von Nachteil. Sie führt erstens zu einer Verminderung der Bandenintensitäten und damit zu einer geringeren Empfindlichkeit. Zweitens können mit Hilfe der ATR-Messtechnik lediglich die Konzentrationsverhältnisse in den äußersten Schichten der Probe bestimmt werden.

Die ATR-Messtechnik ist eine hervorragende Methode zur quantitativen Analyse von hochviskosen Flüssigkeiten sowie zur Analyse von Feststoffoberflächen. Für die quantitative



Analyse der Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Membran scheint sie jedoch nicht geeignet zu sein.

Die Netzwerke N2-N6 wurden hinsichtlich des Rest-SiH-Gehaltes mit Hilfe der Trans-FTIR-Methode untersucht. Abbildung 5.24 zeigt beispielhaft das Spektrum einer Membran des Polymernetzwerkes N6 (NBL 250).

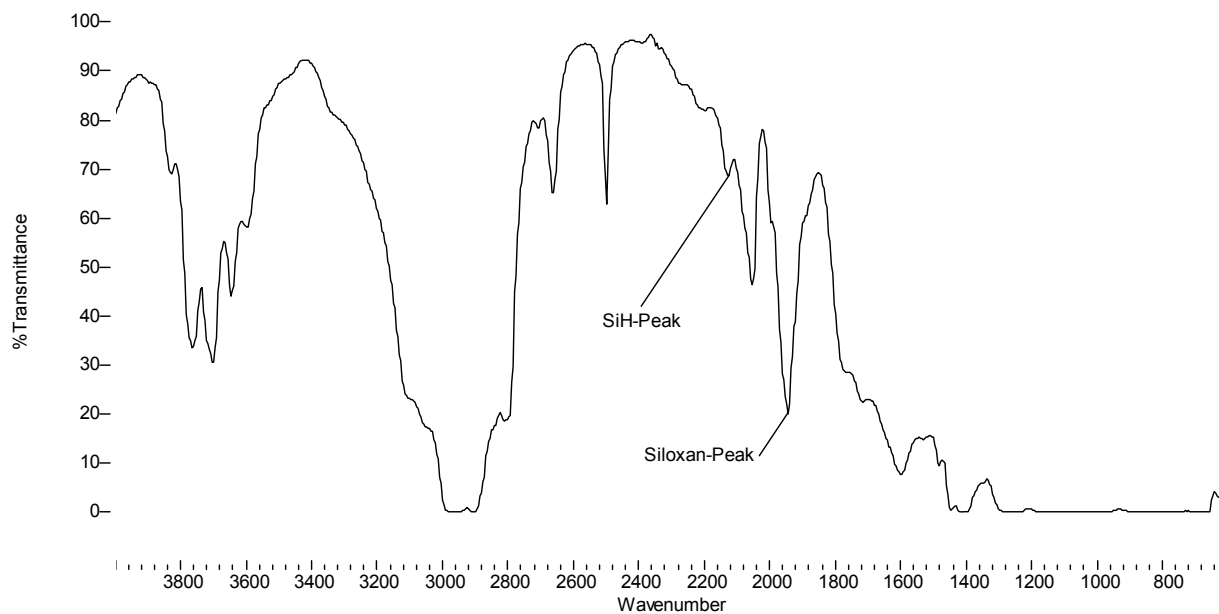


Abbildung 5.24 Trans-FTIR-Spektrum des Polymernetzwerkes N6

Die Ergebnisse der Trans-FTIR-Messungen der Netzwerke N2-N6 sind in der Tabelle 5.15 dargestellt. In allen Netzwerken haben über 90 % der funktionellen Gruppen reagiert.

Netzwerk	N2	N3	N4	N5	N6
NBL	37	86	101	128	250
Reagierte SiH-Gruppen [%]	94.4	93.4	96.9	97.3	96.4

Tabelle 5.15 Anteil der reagierten SiH-Gruppen

Die ermittelten Reaktivitäten entsprechen den Ergebnissen von Braun und Mark [94]. Braun und Mark untersuchten die Vernetzung von divinylterminierten PDMS unter Verwendung von Tetrakis(dimethylsiloxy)silan als Vernetzer und ermittelten Reaktivitäten zwischen 87 und 91 %.

## 5.4 Permeationsmessungen

### 5.4.1 Einfluss des Dissoziationsgrades

Bei der Permeation von Substanzen durch porenfreie homogene Membranen ist der erste Schritt im Permeationsprozess eine Lösung der permeierenden Substanz in der Membran. Nur die undissoziierte Form einer Verbindung kann in die hydrophobe Silikonmembran aufgenommen werden und steht für die Permeation zur Verfügung.

Der Einfluss des Dissoziationsgrades einer permeierenden Substanz auf die Permeation wurde anhand von Permeationsmessungen mit Benzoesäure bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. pH-Differenzen zwischen dem Donator- und dem Akzeptormedium können die Diffusionsschichten derart beeinflussen, dass sich die Permeationsgeschwindigkeit verändert [11]. Daher wurden das Donatormedium und das Akzeptormedium auf den gleichen pH-Wert gepuffert.

Benzoesäure hat einen  $pK_a$ -Wert von 4,2. Ausgehend von der Henderson-Hasselbach-Gleichung wurde der prozentuale Anteil der freien Säure HA bei dem jeweiligen pH-Wert berechnet.

pH-Wert	2.2	3.2	4.2	5.2
HA [%]	99	91	50	9

Tabelle 5.16 Anteil der undissoziierten Benzoesäure bei unterschiedlichen pH-Werten

Die ermittelten standardisierten Permeationskoeffizienten sind in der Tabelle 5.17 dargestellt. Die Permeationskoeffizienten wurden ausgehend von der Gesamtkonzentration der Benzoesäure berechnet.

NBL	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]			
	pH 2,2	pH 3,2	pH 4,2	pH 5,2
37	$(6.43 \pm 0.30) \cdot 10^{-7}$	$(5.68 \pm 0.16) \cdot 10^{-7}$	$(2.04 \pm 0.15) \cdot 10^{-7}$	$(2.60 \pm 0.11) \cdot 10^{-8}$
128	$(6.93 \pm 0.16) \cdot 10^{-7}$	$(6.43 \pm 0.18) \cdot 10^{-7}$	$(2.39 \pm 0.07) \cdot 10^{-7}$	$(2.85 \pm 0.10) \cdot 10^{-8}$
250	$(6.87 \pm 0.14) \cdot 10^{-7}$	$(6.73 \pm 0.24) \cdot 10^{-7}$	$(2.44 \pm 0.05) \cdot 10^{-7}$	$(2.89 \pm 0.09) \cdot 10^{-8}$

Tabelle 5.17 Standardisierte Permeationskoeffizienten bei unterschiedlichen pH-Werten

Die standardisierten Permeationskoeffizienten sind erwartungsgemäß erheblich vom jeweiligen pH-Wert abhängig. So weist zum Beispiel der standardisierte Permeationskoeffizient für die Netzbogenlänge 37 bei einem pH-Wert von 2,2 einen 25fach höheren Wert auf, als der Permeationskoeffizient für die gleiche Netzbogenlänge bei einem pH-Wert von 5,2.

In Abbildung 5.25 sind die standardisierten Permeationskoeffizienten in Abhängigkeit vom Anteil der undissoziierten Säure abgebildet. Eine direkte Proportionalität zwischen dem standardisierten Permeationskoeffizienten und dem Anteil der undissoziierten Säure ist nicht zu erkennen. Die Werte der standardisierten Permeationskoeffizienten nehmen einen sigmoidalen Verlauf ein und nähern sich mit zunehmendem Anteil der undissoziierten Form einem Grenzwert an.

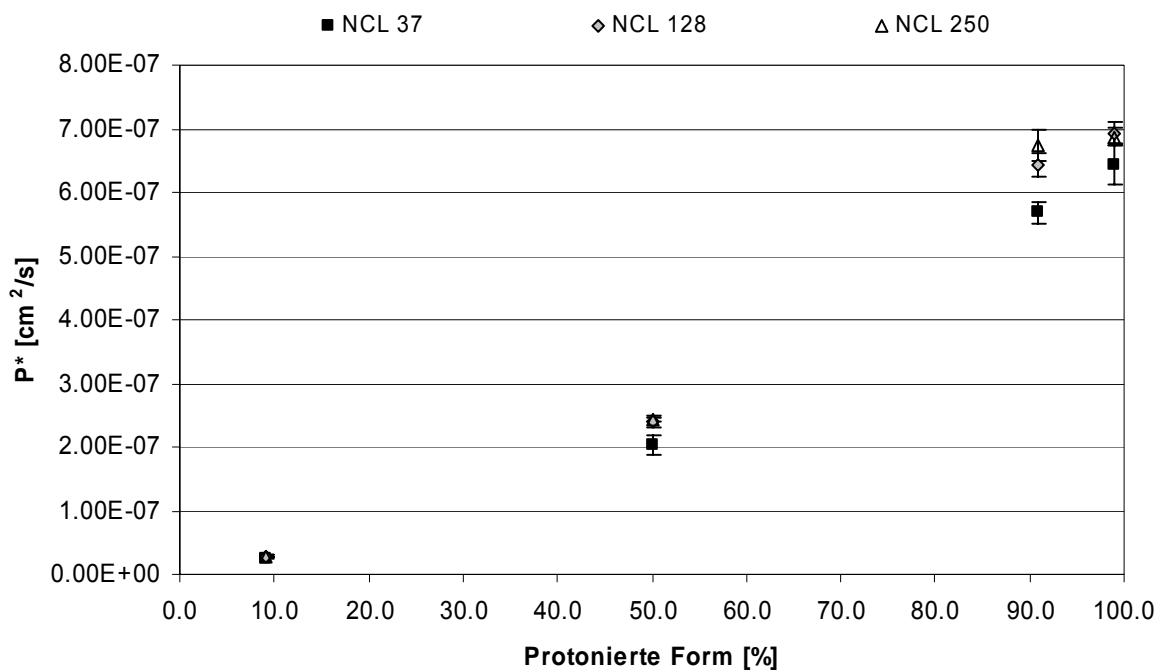


Abbildung 5.25 Permeationskoeffizienten von Benzoesäure bei unterschiedlichem Dissoziationsgrad

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die pH-Verhältnisse bei Permeationsmessungen mit dissoziierbaren Substanzen definiert sein müssen.

Weitere Permeationsmessungen mit Benzoesäure und 2-Naphtoesäure wurden daher bei einem Donator- und Akzeptor-pH-Wert von 3,2 durchgeführt. Bei diesem pH-Wert liegen die Säuren zu 91 % undissoziiert vor. Die Wahl eines niedrigeren pH-Wertes war nicht möglich, da sich 2-Naphtoesäure bei niedrigen pH-Werten sehr schlecht löst.

## 5.4.2 Einfluss der Netzbogenlänge

Ausgehend von den synthetisierten linearen Polydimethylsiloxane P2-P6 wurden Polydimethylsiloxannetzwerke mit definierter Mikrostruktur hergestellt. Als Maß zur Charakterisierung der Mikrostruktur dient die Netzbogenlänge der Polymernetzwerke. Der Einfluss der Netzbogenlänge, und damit der Einfluss der Mikrostruktur, auf die Permeation wurde an Polydimethylsiloxanmembranen der Netzbogenlängen 37, 86, 101, 128 und 250 untersucht. Die folgenden Abbildungen und Tabellen fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Der standardisierte Permeationskoeffizient wird in Abhängigkeit von der Netzbogenlänge für die jeweils vermessene Substanz dargestellt. Signifikante Unterschiede zwischen den Permeationskoeffizienten der Membranen werden in der letzten Zeile der jeweiligen Tabelle angegeben. Die Einzeldaten zur Berechnung der Permeationskoeffizienten sind im Anhang zu finden.

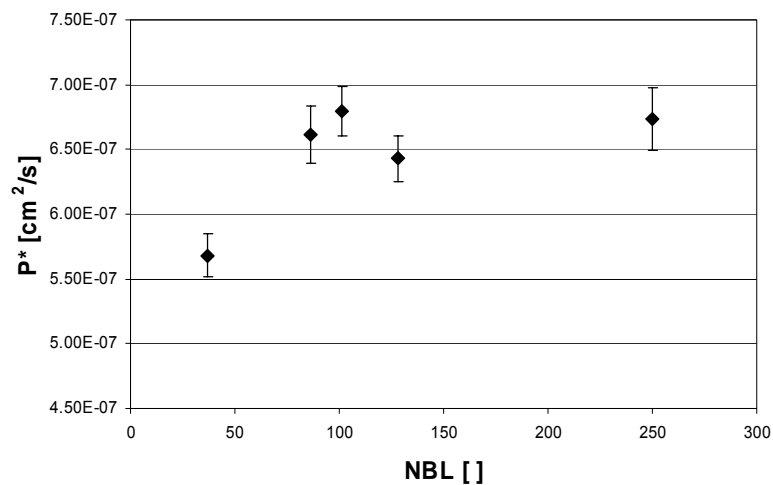


Abbildung 5.26 Benzoesäure; pH 3,2; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

NBL [ ]	37	86	101	128	250
P* [cm <sup>2</sup> /s]	5.68E-07	6.61E-07	6.79E-07	6.43E-07	6.73E-07
StAbw. [cm <sup>2</sup> /s]	1.64E-08	2.20E-08	1.93E-08	1.76E-08	2.40E-08
signifikanter Unterschied	86, 101, 128, 250	37	37	37	37

Tabelle 5.18 Benzoesäure; pH 3,2; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

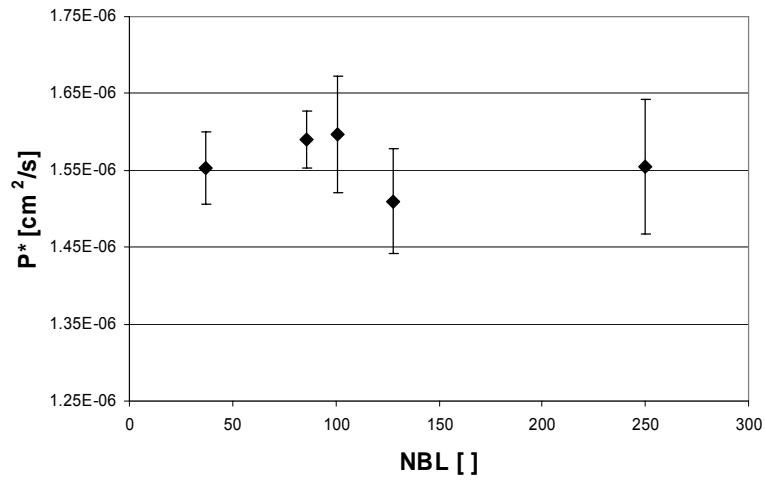


Abbildung 5.27 2-Naphtol; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

NBL [ ]	37	86	101	128	250
P* [cm <sup>2</sup> /s]	1.55E-06	1.59E-06	1.60E-06	1.51E-06	1.55E-06
StAbw. [cm <sup>2</sup> /s]	4.75E-08	3.77E-08	7.60E-08	6.84E-08	8.82E-08
signifikanter Unterschied	/	/	/	/	/

Tabelle 5.19 2-Naphtol; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

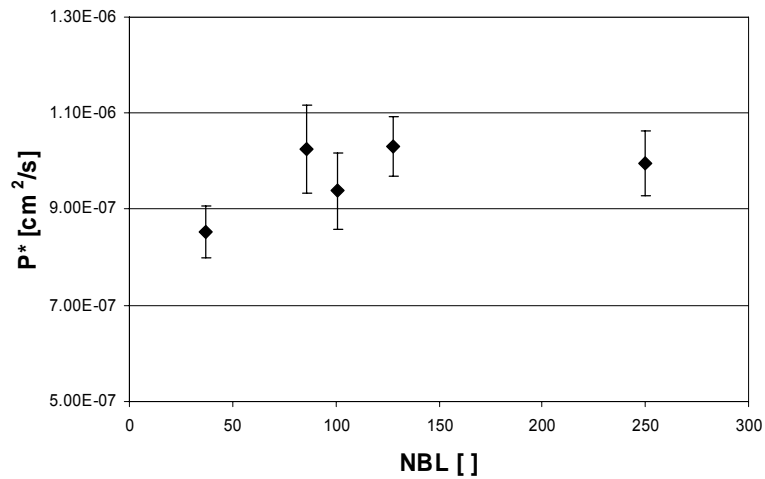


Abbildung 5.28 2-Naphtoesäure; pH 3,2; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

NBL [ ]	37	86	101	128	250
P* [cm <sup>2</sup> /s]	8.52E-07	1.02E-06	9.38E-07	1.03E-06	9.96E-07
StAbw. [cm <sup>2</sup> /s]	5.40E-08	9.16E-08	7.96E-08	6.24E-08	6.74E-08
signifikanter Unterschied	86, 101, 128, 250	37	37	37	37

Tabelle 5.20 Naphtoesäure; pH 3,2; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

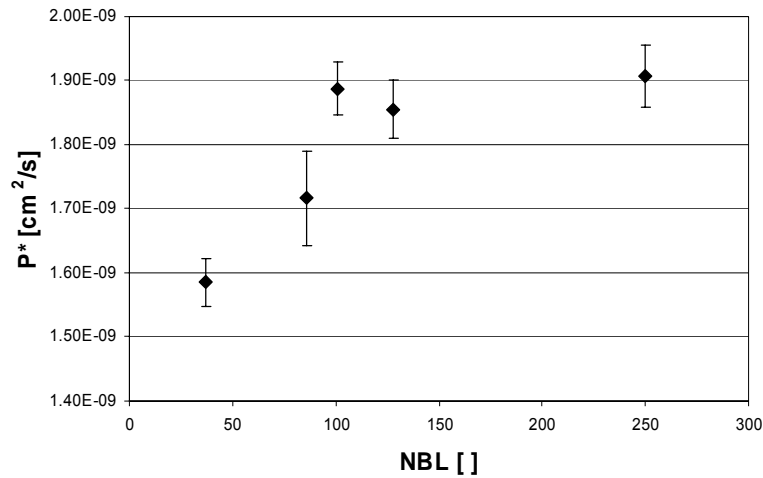


Abbildung 5.29 Coffein; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

NBL [°]	37	86	101	128	250
P* [cm <sup>2</sup> /s]	1.58E-09	1.72E-09	1.89E-09	1.86E-09	1.91E-09
StAbw. [cm <sup>2</sup> /s]	3.67E-11	7.43E-11	4.10E-11	4.57E-11	4.88E-11
signifikanter Unterschied	86, 101, 128, 250	37, 101, 128, 250	37, 86	37, 86	37, 86

Tabelle 5.21 Coffein; Abhängigkeit des P\* von der Netzbogenlänge

Die Daten der Tabellen 5.18 – 5.21 sowie die Abbildungen 5.26 – 5.29 zeigen, dass der standardisierte Permeationskoeffizient P\*, und damit die Geschwindigkeit der Permeation von der eingesetzten Netzbogenlänge abhängig ist. Eine Ausnahme zu diesem Befund liefern die Ergebnisse der Messungen mit 2-Naphtol. Hier konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

Die standardisierten Permeationskoeffizienten des Polymernetzwerkes mit der Netzbogenlänge 37 unterscheiden sich bei den Messungen mit Benzoesäure und 2-Naphtoesäure signifikant von den standardisierten Permeationskoeffizienten der Polymernetzwerke mit den Netzbogenlängen 86 – 250. Auch bei Permeationsmessungen mit Coffein ist für den standardisierten Permeationskoeffizienten der Netzbogenlänge 37 ein signifikanter Unterschied zu den P\*-Werten der anderen Netzbogenlängen feststellbar. Auch der standardisierte Permeationskoeffizient der Netzbogenlänge 86 unterscheidet sich beim Einsatz von Coffein als Modellsubstanz signifikant von den restlichen standardisierten Permeationskoeffizienten.

Die standardisierten Permeationskoeffizienten der Polymernetzwerke 101, 128 und 250 unterscheiden sich bei keiner der eingesetzten Modellsubstanzen signifikant voneinander.

Wie bereits in 2.4.2 erläutert steht der Diffusionskoeffizient einer permeierenden Substanz in direkten Zusammenhang mit dem freien Volumen des Polymernetzwerkes. Die minimale Größe eines Hohlraums, die für einen Platzwechsel benötigt wird, nennt man kritisches Hohlraumvolumen  $v^*$ . Die Wahrscheinlichkeit  $w_1$  dass ein Molekül ein benachbartes freies Volumen findet, das groß genug ist es aufzunehmen ist gegeben durch [9]:

$$w_1 = \int_{v^*}^{\infty} f(V_f) dV_f$$

Das freie, für die Diffusion von Substanzen zur Verfügung stehende Volumen ist die Gesamtheit der Hohlräume im Polymernetzwerk. Die Größe der einzelnen Hohlräume ist zufallsverteilt und erfährt durch die thermische Bewegung der Polymerketten eine stetige Umverteilung. Die Verteilung der Hohlraumgröße ist von der Mikrostruktur des Polymernetzwerkes abhängig. Je stärker ein Polymernetzwerk vernetzt ist, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung kleiner Hohlräume. Erst ab einer genügend kleinen Netzbogenlänge, sprich einer genügend starken Vernetzung ändert sich die Wahrscheinlichkeit  $w_1$  im ausreichenden Maße, um messbare signifikante Unterschiede im Permeationsverhalten zu bewirken.

### 5.4.3 Einfluss der Molekülstruktur

Abbildung 5.30 zeigt die standardisierten Permeationskoeffizienten der verschiedenen Modellsubstanzen im direkten Vergleich. Dabei ist die logarithmische Skalierung der Ordinate zu beachten. Wie man der Abbildung entnehmen kann sind die  $P^*$ -Werte für 2-Naphtol am höchsten, gefolgt von 2-Naphtoesäure und Benzoesäure. Die Werte der standardisierten Permeationskoeffizienten für Coffein unterscheiden sich erheblich von denen der anderen Modellsubstanzen. So sind zum Beispiel die Werte der standardisierten Permeationskoeffizienten von 2-Naphtol um etwa drei Zehnerpotenzen höher als die von Coffein.

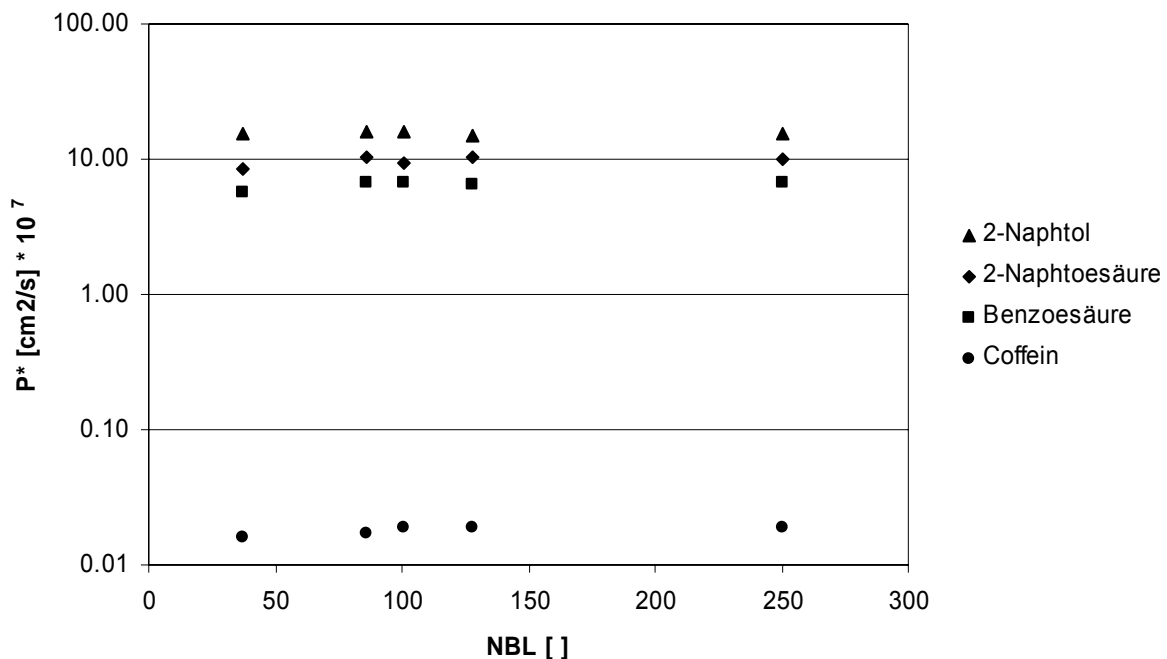


Abbildung 5.30 Vergleich der standardisierten Permeationskoeffizienten der Modellsubstanzen

Die Permeationsgeschwindigkeit in einem Drei-Phasen-System ist im hohen Maße von der Molekülstruktur der permeierenden Substanz beeinflusst. Eng verbunden mit der Molekülstruktur einer Substanz sind auch ihre physiko-chemischen Eigenschaften.

Im Folgenden soll eine Gegenüberstellung der ermittelten  $P^*$ -Werte mit den physiko-chemischen Eigenschaften der Modellsubstanzen die Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur eines permeierenden Moleküls und der Permeationsgeschwindigkeit



aufzeigen. Wichtige physiko-chemische Eigenschaften der eingesetzten Modellsubstanzen sind in Tabelle 5.22 zusammenfassend dargestellt.

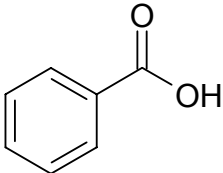
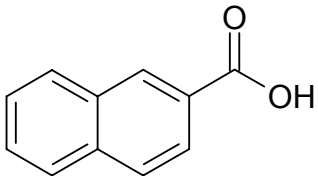
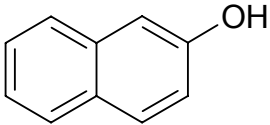
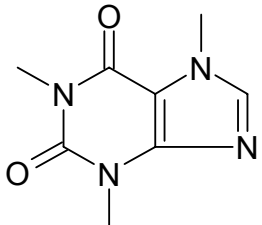
	<b>Benzoessäure</b>
	M = 122,12 g/mol
	$\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = 1,895$
	Molekülvolumen = $89.8 \text{ \AA}^3$
	$P^*_{\text{NBL } 37, \text{pH } 3,2} = 5.68\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$
	<b>2-Naphtoesäure</b>
	M = 172,18 g/mol
	$\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = 3,125$
	Molekülvolumen = $127.4 \text{ \AA}^3$
	$P^*_{\text{NBL } 37, \text{pH } 3,2} = 8.52\text{E-}07 \text{ cm}^2/\text{s}$
	<b>2-Naphtol</b>
	M = 144,17 g/mol
	$\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = 2,70$
	Molekülvolumen = $111.7 \text{ \AA}^3$
	$P^*_{\text{NBL } 37} = 1.55\text{E-}06 \text{ cm}^2/\text{s}$
	<b>Coffein</b>
	M = 194,19 g/mol
	$\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}} = -0,081$
	Molekülvolumen = $135.3 \text{ \AA}^3$
	$P^*_{\text{NBL } 37} = 1.58\text{E-}09 \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabelle 5.22 Eingesetzte Modellsubstanzen und ihre physiko-chemischen Eigenschaften

Ein Vergleich der standardisierten Permeationskoeffizienten von Benzoesäure und 2-Naphtoesäure zeigt eine höhere Permeationsgeschwindigkeit von 2-Naphtoesäure. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick überraschend, da ein 2-Naphtoesäuremolekül mit  $111.7 \text{ \AA}^3$  ein deutlich höheres Volumen als ein Benzoesäuremolekül mit  $89.8 \text{ \AA}^3$  aufweist. Jedoch besitzt 2-Naphtoesäure auch einen deutlich höheren  $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}}$ -Wert, sprich eine ausgeprägtere Lipophilie. Die höhere Lipophilie scheint in diesem Fall eine gewichtigere Rolle zu spielen als das Molekularvolumen der permeierenden Substanzen. In Abbildung 5.31 sind die standardisierten Permeationskoeffizienten aller eingesetzten Substanzen (bei NBL 37) gegen ihre  $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}}$ -Werte aufgetragen.

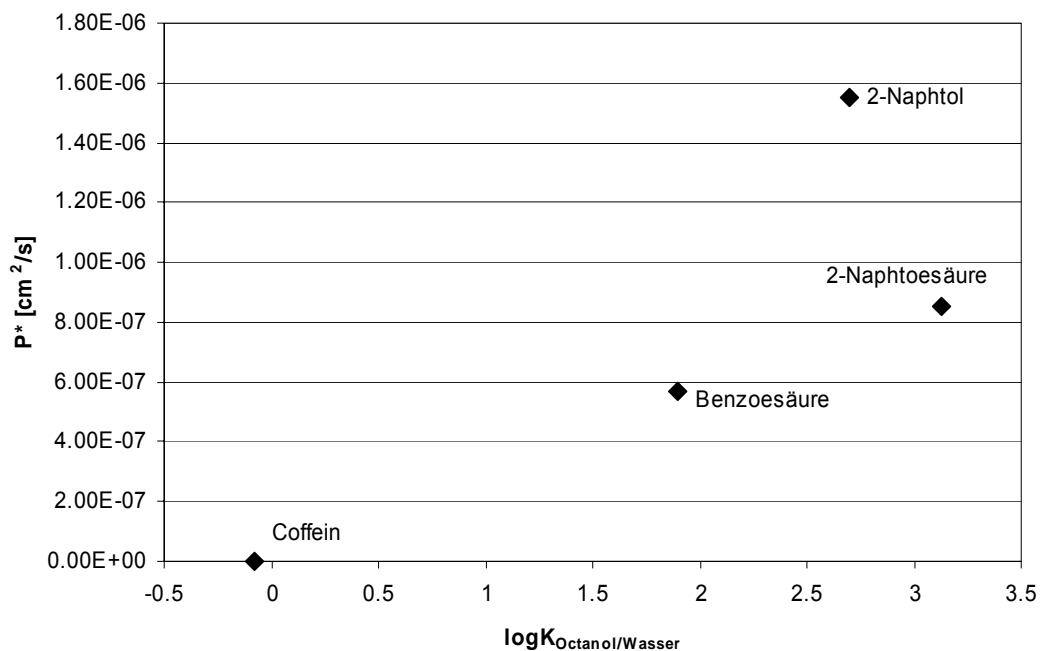


Abbildung 5.31 Einfluss der Lipophilie einer permeierenden Substanz auf den  $P^*$

Der große Einfluss der Lipophilie auf die Permeationsgeschwindigkeit ist allgemein bekannt, und auch in Abbildung 5.31 deutlich erkennbar.

Beachtlich sind die  $P^*$ -Werte von 2-Naphtol und 2-Naphtoesäure. Diese zwei Substanzen besitzen annähernd gleiche  $\log K_{\text{Oct}/\text{H}_2\text{O}}$ -Werte, zeigen jedoch deutliche Unterschiede in der Permeationsgeschwindigkeit. Ein 2-Naphtoesäuremolekül hat im Vergleich zu einem 2-Naphtolmolekül ein höheres Molekularvolumen, und damit eine niedrigere Wahrscheinlichkeit einen Hohlraum größer als das kritische Hohlraumvolumen zu finden.

Beim Vergleich Benzoesäure – 2-Naphtoesäure wird dieser Effekt möglicherweise durch die hohe Lipophilie der 2-Naphtoesäure im Vergleich zur Lipophilie der Benzoesäure verdeckt.

## 5.5 Ausblick

Anhand der Untersuchung der Permeabilitätseigenschaften von Silikonmembranen unterschiedlicher Netzbogenlängen konnte in der vorliegenden Arbeit und in früheren Arbeiten [11,12] festgestellt werden, dass die Mikrostruktur eines Polysiloxannetzwerkes die Permeabilität signifikant beeinflusst.

Neben der Mikrostruktur der Polysiloxannetzwerke, und des damit verbundenen freien Volumens, scheinen auch Wechselwirkungen auf molekularer Ebene Einfluss auf die Permeationsgeschwindigkeit zu nehmen. In Zukunft könnten derartige Wechselwirkungen ausgenutzt werden, um durch Modifikationen der Polymernetzwerkstruktur auf molekularer Ebene eine gezieltere Steuerung der Permeation zu erreichen.

Eine Übersicht der derzeit kommerziell erhältlichen divinylterminierten Polysiloxane wird in Abbildung 5.32 wiedergegeben [100].

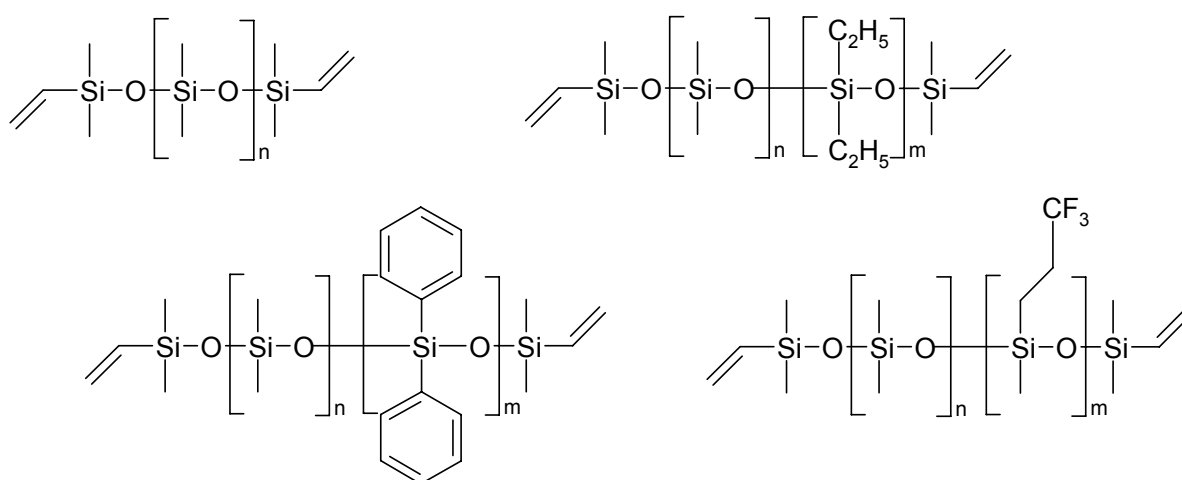


Abbildung 5.32 Kommerziell erhältliche divinylterminierte Polysiloxane

Diese Polysiloxane unterscheiden sich in ihrer Molekülstruktur, und damit in ihren physikochemischen Eigenschaften nur unzureichend voneinander. Ziel muss es daher sein durch die

Synthese neuartiger Polymerketten und ihrer Verknüpfung zu Polymernetzwerken Materialien herzustellen die sich in ihrer chemischen Struktur stärker voneinander unterscheiden.

Die Analyse der Entwicklungen auf dem Gebiet der Polysiloxanchemie in den letzten Jahren offenbart unterschiedliche Ansatzmöglichkeiten im Hinblick auf die Synthese neuartiger polysiloxanhaltiger Polymere. Anhand einiger ausgewählter Arbeiten sollen Wege aufgezeigt werden, die eine Veränderung und Variation der Polysiloxanstruktur ermöglichen.

Fortuniak et. al. berichten von der Herstellung von funktionalisierten Polysiloxanen mit quartären Ammoniumgruppen [101]. Die Synthese erfolgt ausgehend von der anionischen Ringöffnungspolymerisation von  $D_3$  gemäß Abbildung 5.33. Die hergestellten Polymere zeigen amphiphile Eigenschaften.

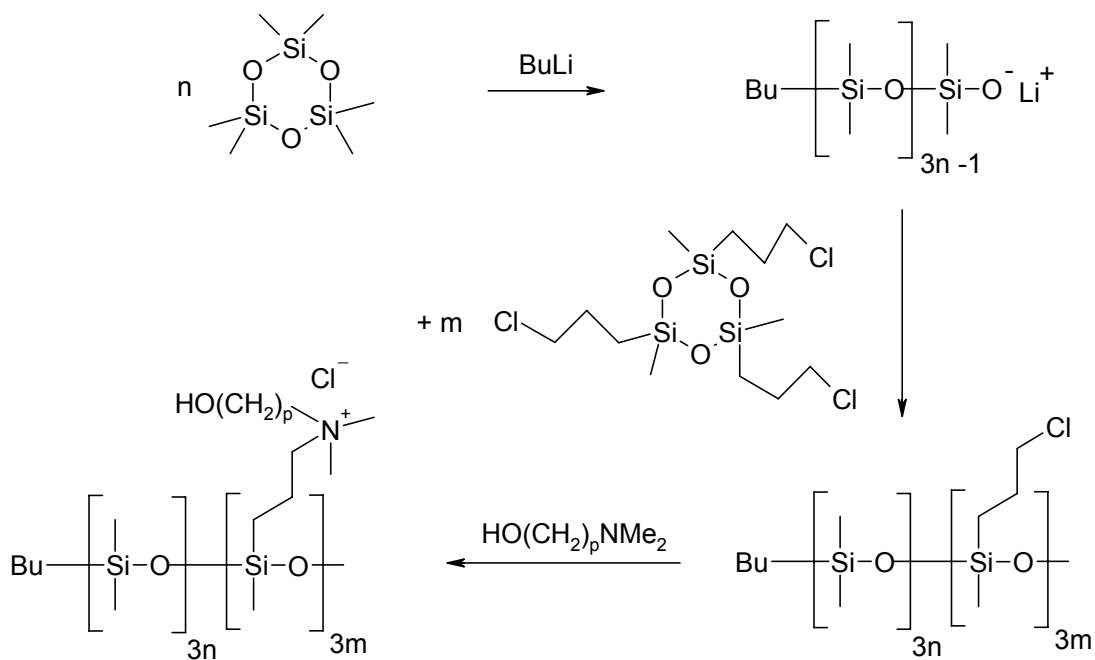


Abbildung 5.33 Herstellung von Polysiloxanen mit quartären Ammoniumgruppen

Elektrisch leitende Polymernetzwerke wurden von Zhang et. al auf der Basis von Polysiloxan- und Poly(ethylenglycol)-Komponenten entwickelt. Nach der Herstellung eines linearen Copolymers wurde dieses mit Hilfe von divinylterminiertem Poly(ethylenglycol) quervernetzt [102].

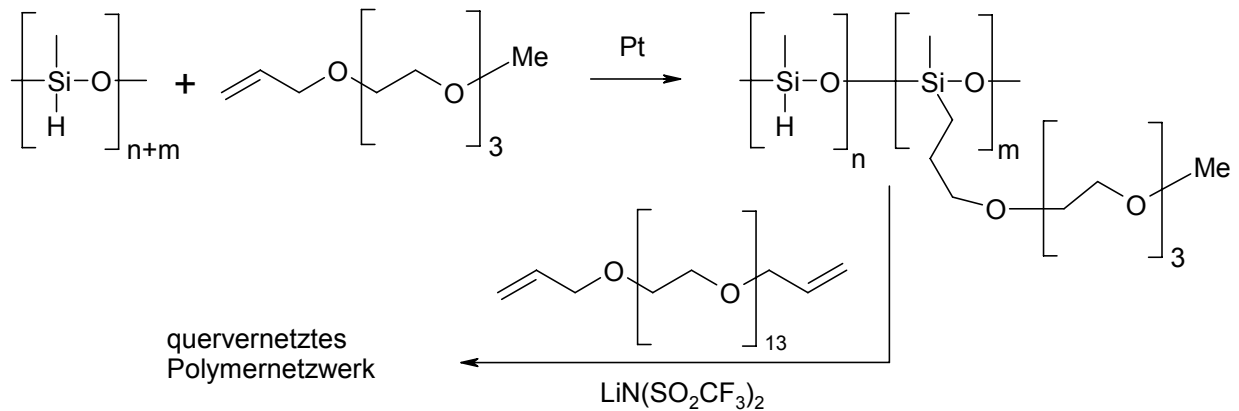


Abbildung 5.34 Herstellung von Polysiloxan-Poly(ethylenglycol)-Netzwerken nach Zhang

Fluoreszierende Polysiloxane wurden von Touloukhonova et. al. durch die Rhodiumkatalysierte Kopplung fluoreszierender Alkohole an die SiH-Gruppen des Ausgangspolysiloxans hergestellt [103].

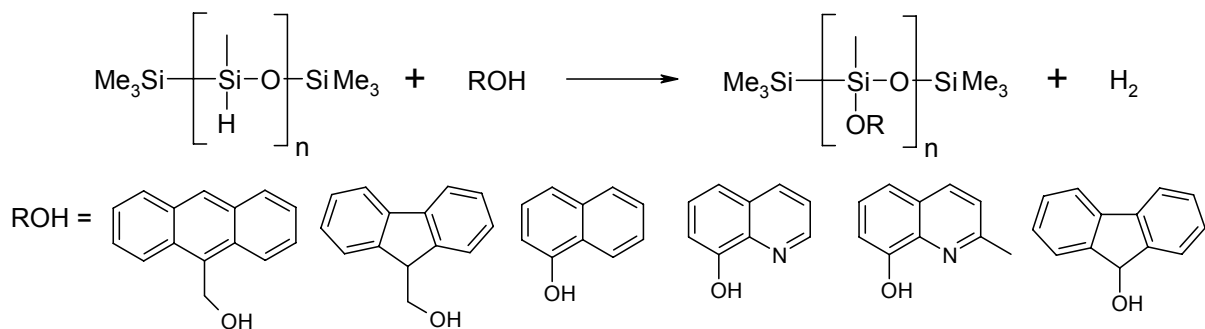


Abbildung 5.35 Herstellung fluoreszierender Polysiloxane

ABA-Triblock-Copolymere des Typs Poly(2-methyloxazolin)-block-poly(dimethylsiloxan)-block-poly(2-methyloxazolin) mit reaktiven Methacrylatenden wurden von Nardin et. al. synthetisiert. Die Vernetzung dieser Polymere erfolgt mit Hilfe von UV-Licht über die Vernetzung der endständigen Methacrylatgruppen [104,105].

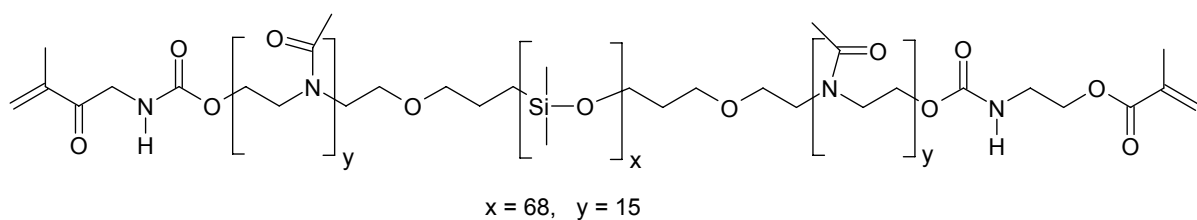


Abbildung 5.36 Struktur des ABA-Triblock-Copolymers

Ein Weg Enzyme in ein Polysiloxannetzwerk einzubauen wurde von Gill et. al. aufgezeigt. Lipasen adsorbieren stark an Polyhydroxymethylsiloxanen. Die Quervernetzung der Polyhydroxymethylsiloxanen mit Hilfe eines Sn(II)-Katalysators, hydroxyterminierten Polydimethylsiloxanen und Alkoxysilan-Vernetzer führte zu Silikonelastomeren mit immobilisierten Lipasen. Die immobilisierten Biokatalysatoren zeigten ähnliche Aktivitäten wie die ursprünglichen Lipasen und sind in unterschiedlichen Medien stabil [106,107].

Die Synthese neuartiger Copolymere und ihre Quervernetzung zu Polymernetzwerken oder der Einbau funktioneller Strukturelemente in Polysiloxannetzwerke eröffnen im Hinblick auf die Herstellung von modifizierten Silikonmembranen eine Vielzahl an Möglichkeiten. Eine Verbesserung der Membraneigenschaften hinsichtlich Selektivität, Permeationsrate und Stabilität wäre möglich. Auch der Einbau lichtempfindlicher oder pH-empfindlicher Strukturelemente ist in vielfacher Hinsicht interessant. Der Einbau lichtsensitiver Gruppen könnte die Möglichkeit eröffnen, mit Hilfe von Licht während eines Diffusionsprozesses aktiv Einfluss auf die Membraneigenschaften zu nehmen. pH-empfindliche Strukturelemente könnten zu Membranen führen, die eine Selektivität gegenüber unterschiedlich geladenen Substanzen zeigen würden.

## 6 Zusammenfassung

Entsprechend der Theorie des freien Volumens hinsichtlich der Diffusion in Kautschuken wird der Diffusionskoeffizient einer permeierenden Substanz im hohen Maße von der Mikrostruktur eines Kautschuks bestimmt. Daher war es Ziel dieser Arbeit Polydimethylsiloxannetzwerke mit definierten Mikrostrukturen zu entwickeln. Die Abhängigkeit der Permeationsprozesse von der Mikrostruktur der Netzwerke, sowie die Abhängigkeit dieser Prozesse von den physiko-chemischen Eigenschaften permeierender Substanzen wurde untersucht. Ein besseres Verständnis dieser Zusammenhänge kann zu Fortschritten in der Entwicklung von nichtporösen homogenen Membranen führen. Derartige Membranen werden unter anderem als Kontrollelement in therapeutischen Systemen oder in der Separationstechnik eingesetzt.

Monodisperse  $\alpha,\omega$ -divinylterminierte Polydimethylsiloxane wurden in Anlehnung an die „Initiator-Methode“ von Suzuki [27] hergestellt. Die Synthese des Initiators erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Syntheseschritt wurde durch eine Ringöffnungsreaktion von  $D_3$  mit Hilfe von Chlordimethylvinylsilan die erste Vinylgruppe eingeführt. Das Produkt  $ViMD_3Cl$  war stabil und wurde nach Bedarf durch Hydrolisation in den Polymerisationsstarter  $ViMD_3OH$  überführt. Nach der Überführung des  $ViMD_3OH$  in das Lithiumsalz mit Hilfe von *n*-Butyllithium wurde die Polymerisation durch Zugabe von  $D_3$  gestartet. Der Polymerisationsverlauf wurde mit Hilfe einer gravimetrischen Methode verfolgt. Zur Verhinderung von Umverteilungsreaktionen wurde die Polymerisation vor der vollständigen Monomerumsetzung gestoppt. Das Stoppen der Polymerisationsreaktion mit Hilfe von Chlordimethylvinylsilan bedeutet gleichzeitig die Einführung der zweiten Vinylgruppe.

Der Vinylgehalt der synthetisierten Polymere wurde durch bromometrische Titrations bestimmt. Ausgehend vom Vinylgehalt konnte das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere berechnet werden. Die Molekulargewichte und die PD-Indices der Polymere wurden auch mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie untersucht. Zwei unterschiedliche GPC-Systeme wurden eingesetzt, wobei der entscheidende Unterschied im verwendeten Fließmittel bestand. Das GPC-System 1 verwendete als Fließmittel THF, das GPC-System 2 Toluol. Die Ergebnisse der zwei GPC-Systeme stimmten nur bedingt überein. Eine gute Übereinstimmung bestand zwischen den Ergebnissen der Titrationsanalyse und den

Ergebnissen des GPC-Systems 2. Aufgrund der ähnlichen Brechungsindices von THF (1.405) und PDMS (1.404) war die Empfindlichkeit des Brechungsindexdetektors im GPC-System 1 womöglich gestört. Im Folgenden wurden daher nur noch die Ergebnisse des GPC-Systems 2 berücksichtigt. Die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere lagen im Bereich von  $\sim 3000$  g/mol bis  $\sim 30000$  g/mol. Die Polydispersitätsindices der Polymere lagen im Bereich von 1,03 und 1,42.

Die Herstellung der Polydimethylsiloxannetzwerke erfolgte durch Quervernetzung der synthetisierten  $\alpha,\omega$ -divinylterminierten Polydimethylsiloxane mit Hilfe der platinkatalysierten Hydrosilylation. Zur Vernetzung der linearen PDMS-Ketten wurde als vierfachfunktioneller Vernetzer Tetrakis(dimethylsiloxy)silan eingesetzt. Der Vernetzer wurde immer äquimolar eingesetzt, d.h. das Verhältnis der Vinylgruppen und der SiH – Gruppen war bei jeder Mischung stets 1:1. Als Katalysator wurde mit Toluol verdünnter Silopren<sup>®</sup> U Katalysator Pt/S verwendet. Die Vulkanisation wurde bei 100 °C durchgeführt. PDMS-Blöcke wurden mit Hilfe einer Messingform hergestellt, PDMS-Membranen mit Hilfe eines automatischen Filmaufziehgerätes.

Zur Bestimmung der Netzbogenlängen der PDMS-Netzwerke wurden deren Dichte und ihr Quellungsvermögen in n-Hexan bestimmt. Entsprechend der Theorie der Kautschukelastizität steht das mittlere Molekulargewicht der Netzwerkketten  $M_c$  im Zusammenhang mit der Volumenfraktion des Polymernetzwerkes im gequollenen Zustand. Auf diesen Zusammenhang basiert die Flory-Gleichung mit deren Hilfe die Berechnung der  $M_c$ -Werte der hergestellten PDMS-Netzwerke erfolgte. Die  $M_c$ -Werte der PDMS-Netzwerke lagen im Bereich von  $\sim 2800$  g/mol bis  $\sim 19000$  g/mol. Der Sol-Anteil der Polymernetzwerke wurde mehrmals mit frischem Toluol ausgewaschen und aus der Massendifferenz der jeweiligen Probe bestimmt. Die Sol-Anteile der PDMS-Netzwerke lagen im Bereich von 0,2 bis 2,3 %.

Der Anteil der reagierten SiH-Gruppen in den PDMS-Netzwerken wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie untersucht. Die FTIR-Untersuchungen wurden mit Hilfe einer ZnSe-ATR-Messeinheit und einer Transmissions-Messeinheit durchgeführt. Als interner Referenzpeak bei den ATR-FTIR-Messungen wurde die Bande der CH<sub>3</sub>- Deformationsschwingung bei 1258 cm<sup>-1</sup> gewählt. Bei den Trans-FTIR-Messungen diente der Siloxanpeak bei 1945 cm<sup>-1</sup> als interner Referenzpeak. Die ATR-Messtechnik eignet sich zur quantitativen Analyse von viskosen Flüssigkeiten sowie zur Analyse von Feststoffoberflächen. Für die quantitative Analyse der Konzentrationsverhältnisse innerhalb einer Membran scheint sie jedoch nicht



geeignet zu sein. Dennoch besitzt die ATR-Technik den Vorteil der leichten Durchführbarkeit und eignet sich somit für schnelle qualitative Aussagen. Die Trans-Messtechnik ist für quantitative Bestimmungen in Membranen besser geeignet, da der IR-Strahl in dieser Versuchsanordnung die gesamte Probe passiert. Aufgrund der stärkeren Absorption hat diese Methode auch eine höhere Empfindlichkeit. Der Anteil der reagierten SiH-Gruppen in den PDMS-Membranen war bei allen PDMS-Netzwerken, die für Permeationsmessungen eingesetzt wurden, höher als 90 %.

Mit Hilfe von Franz'schen Diffusionszellen wurden mit den entwickelten PDMS-Netzwerken Permeationsmessungen durchgeführt. Als Modellsubstanzen dienten Benzoesäure, 2-Naphtoesäure, 2-Naphtol und Coffein. Standardisierte Permeationskoeffizienten wurden durch die Multiplikation der ermittelten Permeationskoeffizienten mit der Membrandicke berechnet.

Die Abhängigkeit des standardisierten Permeationskoeffizienten vom Dissoziationsgrad einer Verbindung wurde anhand von Messungen mit Benzoesäure bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Die Werte der standardisierten Permeationskoeffizienten nehmen einen sigmoidalen Verlauf ein und nähern sich mit zunehmendem Anteil der undissoziierten Form einem Grenzwert an. Der Einfluss der Netzbogenlänge, und damit der Einfluss der Mikrostruktur auf die Permeation, wurde an Polydimethylsiloxanmembranen der Netzbogenlängen 37, 86, 101, 128 und 250 untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, dass der standardisierte Permeationskoeffizient  $P^*$  und damit die Geschwindigkeit der Permeation von der eingesetzten Netzbogenlänge abhängig ist. Eine Gegenüberstellung der ermittelten standardisierten Permeationskoeffizienten und den physiko-chemischen Eigenschaften der verwendeten Modellsubstanzen zeigte, dass neben dem Volumen eines permeierenden Moleküls weitere Parameter, wie zum Beispiel die Lipophilie einer Verbindung, die Permeation entscheidend beeinflussen.

Die Entwicklung neuartiger Polysiloxannetzwerke durch die Quervernetzung von Polysiloxan-Copolymeren könnte zu einer Verbesserung der Membraneigenschaften hinsichtlich Selektivität, Permeationsrate und Stabilität führen. Der Einbau funktioneller Strukturelemente sollte das langfristige Ziel künftiger Arbeiten darstellen.



## 7 Summary

According to the free-volume theory of diffusion in rubbers, the diffusion coefficient of a permeating substance is strongly determined by the microstructure of the rubber. Therefore, it was the aim of this study to develop polydimethylsiloxane networks with regular, well-defined microstructures. The dependence of the permeation processes on the microstructure of the polymer networks and on the physico-chemical properties of the permeating substances has been investigated. A better understanding of these interrelations can lead to improvements in the development of nonporous homogeneous membranes. Among other applications, such membranes are used in therapeutic systems and in separation technology.

Monodisperse  $\alpha,\omega$ -divinyl-terminated polydimethylsiloxanes have been synthesized following the “initiator method” of Suzuki [27]. The synthesis of the initiator was performed in two steps. In the first reaction step the first vinyl group was introduced by the ring opening reaction of  $D_3$  with chlorodimethylvinylsilane. The product  $ViMD_3Cl$  was stable and was converted according to demand by hydrolysis to the polymerization initiator  $ViMD_3OH$ . The silanol was transformed into the lithium salt using *n*-butyllithium. The polymerization was started by adding the monomer  $D_3$ . The extent of monomer conversion was monitored gravimetrically. The reaction has to be stopped before total conversion in order to prevent redistribution reactions. The second vinyl group was introduced by stopping the polymerization reaction with chlorodimethylvinylsilane.

The vinyl group contents of the synthesized polymers have been determined by bromometric titration. Based on the determined vinyl contents the number average molecular weights of the polymers have been calculated. The molecular weights and the PD indices of the polymers have been determined via gel permeation chromatography. Two different GPC systems have been used. The main distinction between the two systems was the elution agent, which was different in each case. The GPC-System 1 worked with THF, the GPC-System 2 with toluene. The results of the two GPG systems correlated only conditionally. A good correlation has been found between the results of the titration analyses and the results of the GPC-System 2. Perhaps the sensitivity of the refractive index detector in the GPC-System 1 was perturbed by the nearly similar refractive index of THF (1.405) and PDMS (1.404). Therefore, in the following only the results of the GPC-System 2 were considered. The molecular weights of

the synthesized polydimethylsiloxanes range from  $\sim 3000$  g/mol to  $\sim 30000$  g/mol. The polydispersity indices range from 1,03 to 1,42.

Polysimethylsiloxane networks were prepared by cross-linking the synthesized  $\alpha,\omega$ -divinyl-terminated polydimethylsiloxanes via a platinum-catalyzed hydrosilation reaction. Tetrakis(dimethylsiloxy)silane was used as tetra-functional cross-linker. The ratio of vinyl groups to silicon hydride groups was in all mixtures 1:1. Silopren<sup>®</sup> U Katalysator Pt/S was used as the platinum catalyst. The catalyst was diluted as required with toluene. Vulcanization was performed at 100 °C. PDMS blocks were prepared using a brass mold which was connected to a thermostat. PDMS membranes were prepared using an automatic coating device.

The densities of the PDMS networks and their swelling ratios in n-hexane were determined in order to calculate the network chain lengths (NCL) of the networks. Based on the theory of rubber elasticity the average molecular weight  $M_C$  of the network chains is related to the swelling ratio of the rubber in a solvent. The  $M_C$ -values of the prepared networks were calculated by means of the Flory equation for swelling.  $M_C$ -values ranging from  $\sim 2800$  g/mol to  $\sim 19000$  g/mol were obtained. The sol fractions of the polymer networks were determined by repeated immersing in an excess of toluene. The sol fractions were calculated from the mass difference of the test specimens. The sol fractions range from 0.2 to 2,3 %.

The proportion of reacted silicon hydride groups (SiH) was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). A ZnSe-ATR device and a transmission device were used to carry out the FTIR measurements. The ATR-FTIR measurements were performed using the  $\text{CH}_3$ -peak at  $1258\text{ cm}^{-1}$  as internal reference. The Trans-FTIR measurements were performed using the siloxane peak at  $1945\text{ cm}^{-1}$  as internal reference. The ATR method is suited for quantitative analyses of viscous fluids and quantitative analyses of solids' surfaces. This method does not appear to be suitable for the quantitative analyses of concentrations inside the membranes. Nevertheless, the ATR method has the advantage of uncomplicated practicability and is therefore suited for obtaining qualitative information quickly. The Trans-FTIR method is more suitable for quantitative analyses inside membranes since the IR beam passes through the whole membrane. The stronger absorption of the IR beam results in a higher sensitivity. In all PDMS networks used for permeation measurements the extent of cross-linked SiH was higher than 90 %.

---

Franz diffusion cells were used to carry out the permeation measurements, using the developed PDMS networks as diffusion barriers. Benzoic acid, 2-naphtoic acid, 2-naphtol and caffeine were used as model substances. Standardized permeation coefficients were calculated by multiplication of the determined permeation coefficients with the membrane thickness.

The dependence of the standardized permeation coefficients on the dissociation degree of substances was investigated via permeation measurements with benzoic acid at different pH values. The values of the standardized permeation coefficients show a sigmoid-shaped pattern and approximate a limit value with increasing proportion of the undissociated form. The influence of the microstructure, characterized by the network chain length, on the permeation was investigated via permeation measurements with polydimethylsiloxane membranes with the network chain lengths of 37, 86, 101, 128 and 250. The results of these measurements show that the standardized permeation coefficient  $P^*$  is dependent on the network chain length of the PDMS membrane. The comparison between the determined standardized permeation coefficients and the physico-chemical properties of the model substances used shows that the standardized permeation coefficient is influenced not only by the volume of a permeating substance, but also by further parameters like e.g. the lipophilic or hydrophilic character of a permeating substance.

The development of novel polysiloxane networks by cross-linking of polysiloxane copolymers can lead to membranes with improved selectivity, permeation rate and stability. The incorporation of functional structure elements should be the long-term target in succeeding works.



## 8 Anhang

### 8.1 NMR - Spektren

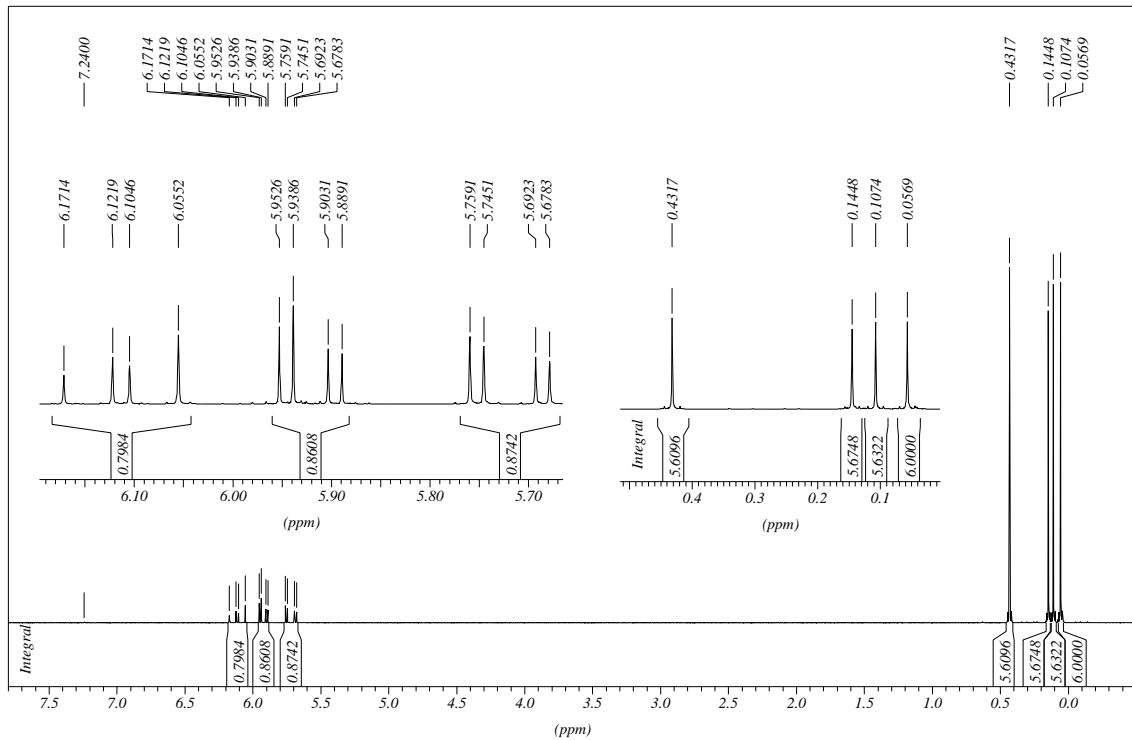


Abbildung 8.1  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{ViMD}_3\text{Cl}$

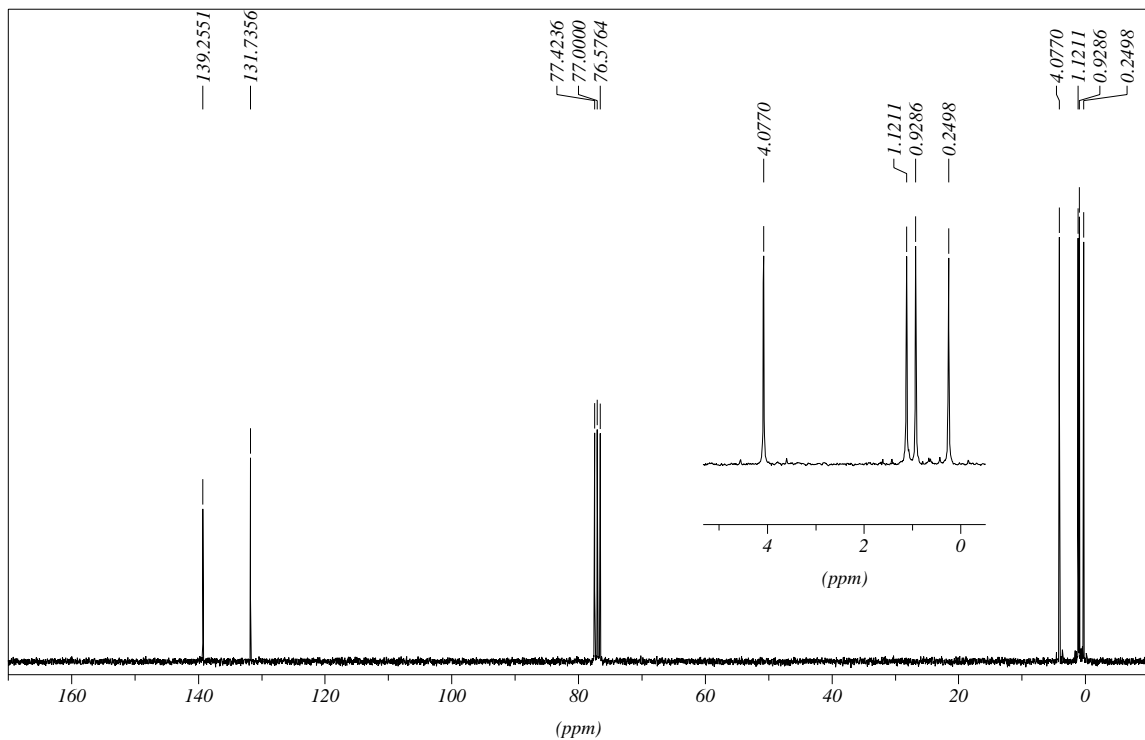
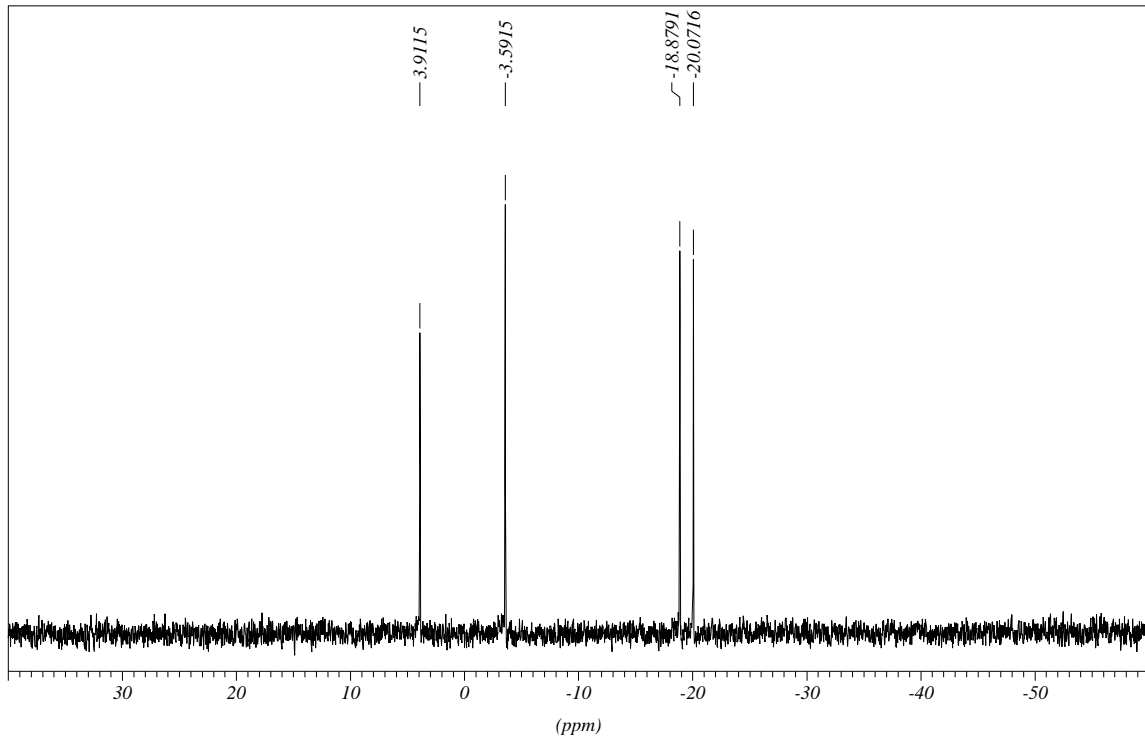
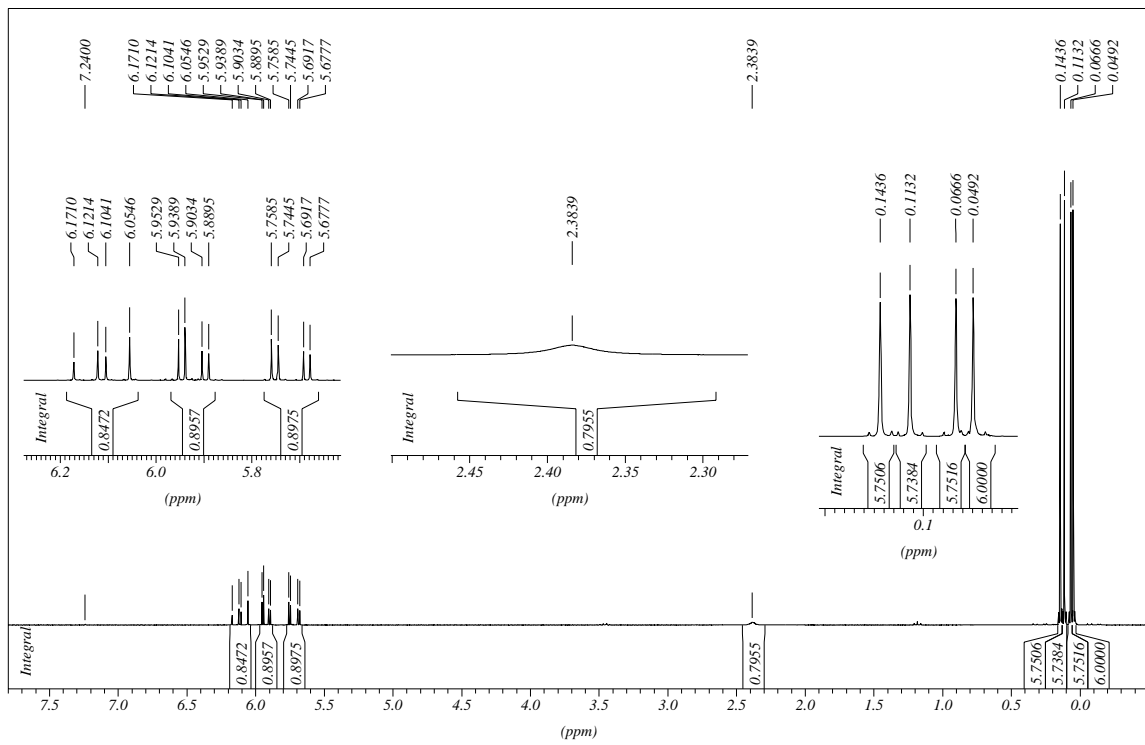
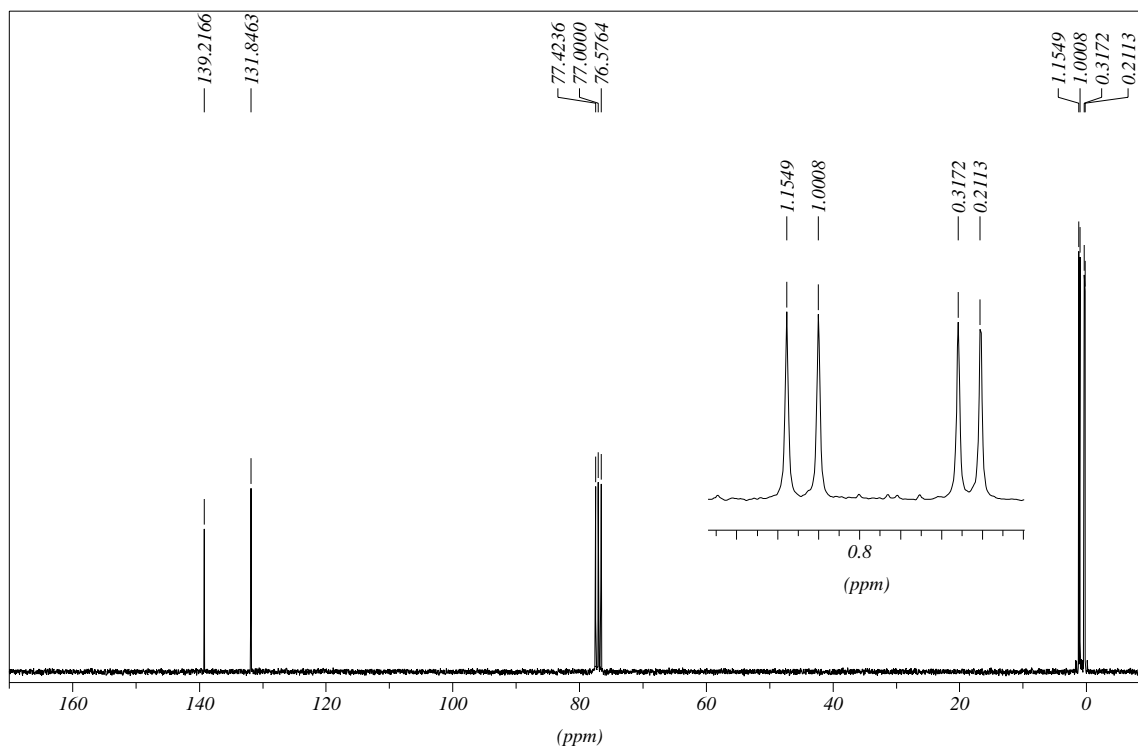
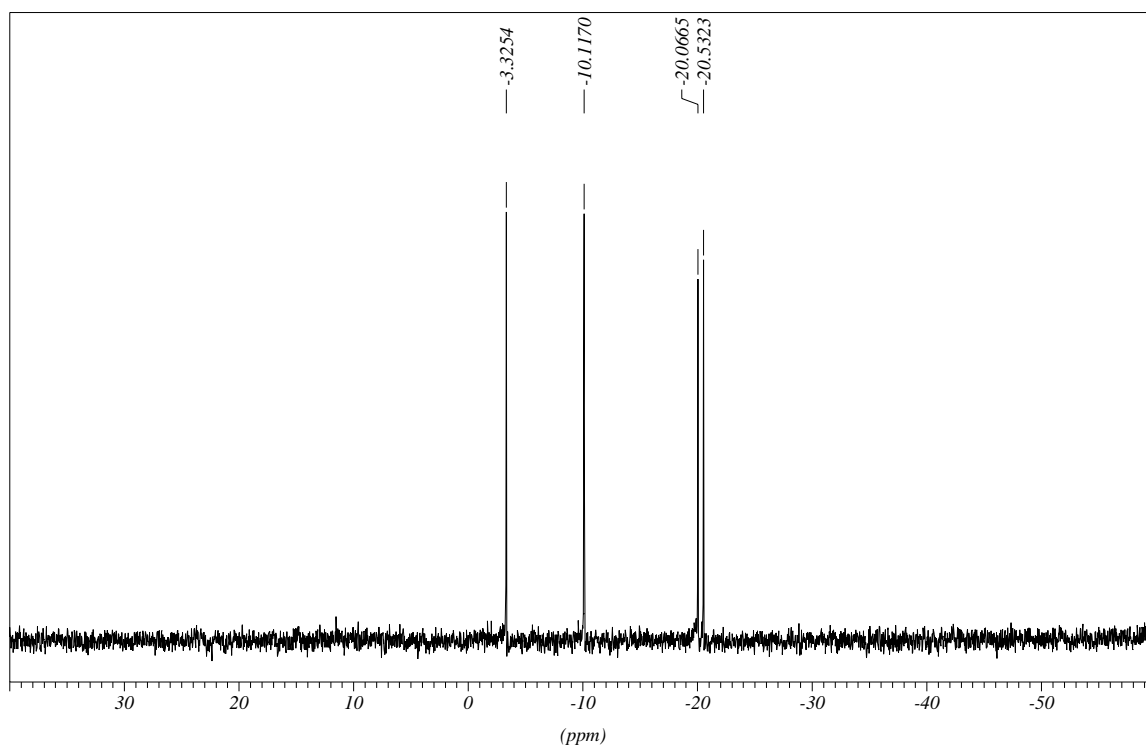


Abbildung 8.2  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{ViMD}_3\text{Cl}$

Abbildung 8.3  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $\text{ViMD}_3\text{Cl}$ Abbildung 8.4  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{ViMD}_3\text{OH}$



Abbildung 8.5  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von ViMD<sub>3</sub>OHAbbildung 8.6  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von ViMD<sub>3</sub>OH

## 8.2 Polymerisationsreaktionen

Die Berechnung der eingesetzten Mengen wird am Beispiel des Polymeren P1 aufgezeigt. Die Berechnungen für die Polymere P2 – P6 erfolgten analog.

Berechnung für das Polymer P1:

Einsatz von 200 g D<sub>3</sub>-Stammlösung 50 % (m/m) → 100 g D<sub>3</sub>, 100 g Toluol

$$m_{\text{ViMD}_3\text{OH}} = \frac{0,75 \cdot m_{\text{D}_3} \cdot M_{\text{ViMD}_3\text{OH}}}{M_{\text{PDMS}}} = \frac{0,75 \cdot 100 \text{ g} \cdot 324,67 \text{ g/mol}}{3000 \text{ g/mol}} = 8,117 \text{ g}$$

8,117 g ViMD<sub>3</sub>OH entsprechen 0,025001 mol

0,025001 mol BuLi entsprechen 6,6 g einer 2,5M n-BuLi-Hexan-Lösung

$$m_{\text{THF}} = \frac{m_{\text{D}_3} + m_{\text{Toluol}} + m_{\text{ViMD}_3\text{OH}} + m_{\text{BuLiLsg}}}{10} = 21,5 \text{ g}$$

$$\text{P/RM}_{75\%} = \frac{m_{\text{D}_3} \cdot 0,75}{\sum m_{\text{RM}}} = 0,32$$

### Polymer P1

Geplantes Molekulargewicht [g/mol]					3000
D <sub>3</sub> [g]	Toluol [g]	ViMD <sub>3</sub> OH [g]	BuLi-Lsg. [g]	THF [g]	P/RM <sub>75%</sub> [ ]
100	100	8,117	6,6	21,5	0,32
Zeit [h]	1,5	2,5	3,5	4,5	18,0
P/RM [ ]	0,088	0,094	0,117	0,125	0,308

Tabelle 8.1 Polymer P1

### Polymer P2

Geplantes Molekulargewicht [g/mol]					3707,5
D <sub>3</sub> [g]	Toluol [g]	ViMD <sub>3</sub> OH [g]	BuLi-Lsg. [g]	THF [g]	P/RM <sub>75%</sub> [ ]
161,35	161,35	10,597	8,6	34,2	0,32
Zeit [h]	12,0	14,0	17,0	18,0	
P/RM [ ]	0,225	0,244	0,284	0,293	

Tabelle 8.2 Polymer P2

**Polymer P3**

Geplantes Molekulargewicht [g/mol]					7340
D <sub>3</sub> [g]	Toluol [g]	ViMD <sub>3</sub> OH [g]	BuLi-Lsg. [g]	THF [g]	P/RM <sub>75%</sub> [ ]
180	180	5,971	4,9	37,1	0,33
Zeit [h]	2,0	3,0	4,0	5,0	
P/RM [ ]	0,052	0,069	0,085	0,101	

Tabelle 8.3 Polymer P3

**Polymer P4**

Geplantes Molekulargewicht [g/mol]					11122,5
D <sub>3</sub> [g]	Toluol [g]	ViMD <sub>3</sub> OH [g]	BuLi-Lsg. [g]	THF [g]	P/RM <sub>75%</sub> [ ]
180	180	3,941	3,2	36,7	0,33
Zeit [h]	1,5	2,5	3,0	3,5	19
P/RM [ ]	0,036	0,050	0,058	0,066	0,282

Tabelle 8.4 Polymer P4

**Polymer P5**

Geplantes Molekulargewicht [g/mol]					14830
D <sub>3</sub> [g]	Toluol [g]	ViMD <sub>3</sub> OH [g]	BuLi-Lsg. [g]	THF [g]	P/RM <sub>75%</sub> [ ]
161,35	161,35	2,649	2,2	32,8	0,34
Zeit [h]	17,0	18,0	19,0	21,5	
P/RM [ ]	0,210	0,218	0,227	0,249	

Tabelle 8.5 Polymer P5

**Polymer P6**

Geplantes Molekulargewicht [g/mol]					29660
D <sub>3</sub> [g]	Toluol [g]	ViMD <sub>3</sub> OH [g]	BuLi-Lsg. [g]	THF [g]	P/RM <sub>75%</sub> [ ]
161,35	161,35	1,325	1,1	48,8*	0,32
Zeit [h]	2,0	4,0	5,0	7,0	20,5
P/RM [ ]	0,051	0,090	0,116	0,132	0,314

Tabelle 8.6 Polymer P6

\* THF-Menge nicht nach der oben angegebenen Formel berechnet. Der Anteil des THF beträgt 15%. Die höhere THF-Konzentration führt zu einem schnelleren Ablauf der Polymerisationsreaktion.

### 8.3 Vinylgruppenbestimmungen

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
	Vinyl [mmol/g]	Vinyl [mmol/g]	Vinyl [mmol/g]	Vinyl [mmol/g]	Vinyl [mmol/g]	Vinyl [mmol/g]
	0.704	0.639	0.348	0.236	0.160	0.075
	0.695	0.635	0.347	0.246	0.150	0.071
	0.698	0.638	0.339	0.236	0.164	0.076
	0.716	0.639	0.340	0.256	0.159	0.068
	0.700	0.646	0.362	0.237	0.157	0.065
Mittelwert [mmol/g]	0.703	0.639	0.347	0.242	0.158	0.071
St.Abw. [mmol/g]	0.008	0.004	0.009	0.009	0.005	0.005
rel. St.Abw. [%]	1.2	0.6	2.7	3.6	3.3	6.5

Tabelle 8.7 Vinylgruppenbestimmungen

### 8.4 Zusammensetzung der PDMS-Netzwerke

Die Tabelle 8.8 zeigt die Zusammensetzung der Mischungen bei der Herstellung der Polydimethylsiloxannetzwerke. Die angegebenen Werte beziehen sich auf 1 g Reaktionsmischung. Die grau schattierten Rezepturen wurden ausgewählt um PDMS-Membranen herzustellen, die bei den Permeationsmessungen eingesetzt wurden. Diese Rezepturen sind nochmals in Tabelle 8.9 zusammengefasst.

Netzwerk	Ausgangs- polymer	Masse PDMS [g]	Masse TDMSS [g]	Funktionelle Gruppen [mmol/g]	Pt [g]
N2	P2	0.9501	0.0499	0.639	1.E-06
N3	P3	0.9723	0.0277	0.347	5.E-07
N4 <sub>A</sub>	P4	0.9806	0.0194	0.242	4.E-07
N4 <sub>B</sub>	P4	0.9806	0.0194	0.242	4.E-06
N4 <sub>C</sub> = N4	P4	0.9806	0.0194	0.242	8.E-07
N5 <sub>A</sub>	P5	0.9872	0.0128	0.158	2.E-07
N5 <sub>B</sub>	P5	0.9872	0.0128	0.158	7.E-07
N5 <sub>C</sub> = N5	P5	0.9872	0.0128	0.158	1.E-06
N6 <sub>A</sub>	P6	0.9942	0.0058	0.071	1.E-07
N6 <sub>B</sub>	P6	0.9942	0.0058	0.071	4.E-07
N6 <sub>C</sub>	P6	0.9942	0.0058	0.071	8.E-07
N6 <sub>D</sub>	P6	0.9942	0.0058	0.071	2.E-06
N6 <sub>E</sub> = N6	P6	0.9942	0.0058	0.071	5.E-06

Tabelle 8.8 Rezepturen der PDMS-Netzwerke

Netzwerk	Ausgangspolymer	Masse PDMS [g]	Masse TDMSS [g]	Funktionelle Gruppen [mmol/g]	Pt [g]
N2	P2	0.9501	0.0499	0.639	1.E-06
N3	P3	0.9723	0.0277	0.347	5.E-07
N4	P4	0.9806	0.0194	0.242	8.E-07
N5	P5	0.9872	0.0128	0.158	1.E-06
N6	P6	0.9942	0.0058	0.071	5.E-06

Tabelle 8.9 Ausgewählte Rezepturen

## 8.5 Bestimmung der Netzbogenlängen

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N2	0.9696	0.3166	2762	37
	0.9535	0.3163		
	0.9627	0.3148		
	0.9707	0.3150		
	0.9729	0.3180		
Mittelwert	0.9659	0.3161		
StAbw.	0.0079	0.0013		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N3	0.9899	0.2268	6350	86
	0.9746	0.2285		
	0.9752	0.2295		
	0.9763	0.2267		
	0.9763	0.2294		
Mittelwert	0.9785	0.2282		
StAbw.	0.0064	0.0014		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N4 <sub>A</sub>	0.9768	0.1871	10156	137
	0.9720	0.1872		
	0.9725	0.1858		
	0.9703	0.1853		
	0.9704	0.1859		
Mittelwert	0.9724	0.1862		
StAbw.	0.0026	0.0008		

N4 <sub>B</sub>	Vorzeitiges Festwerden der Reaktionsmischung			
-----------------	--	--	--	--

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N4 <sub>C</sub> = N4	0.9752	0.2127	7457	101
	0.9744	0.2138		
	0.9746	0.2119		
	0.9749	0.2127		
	0.9747	0.2138		
Mittelwert	0.9747	0.2130		
StAbw.	0.0003	0.0008		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N5 <sub>A</sub>	0.9745	0.1663	13686	185
	0.9712	0.1651		
	0.9745	0.1611		
	0.9736	0.1618		
	0.9721	0.1616		
Mittelwert	0.9732	0.1632		
StAbw.	0.0015	0.0023		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N5 <sub>B</sub>	0.9691	0.1842	10423	141
	0.9728	0.1842		
	0.9751	0.1836		
	0.9749	0.1843		
	0.9754	0.1848		
Mittelwert	0.9735	0.1842		
StAbw.	0.0027	0.0004		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N5 <sub>C</sub> = N5	0.9757	0.1922	9483	128
	0.9745	0.1926		
	0.9735	0.1927		
	0.9745	0.1918		
	0.9749	0.1912		
Mittelwert	0.9746	0.1921		
StAbw.	0.0008	0.0006		

N6 <sub>A</sub>	Kein Festwerden der Reaktionsmischung			
-----------------	---------------------------------------	--	--	--

N6 <sub>B</sub>	Kein Festwerden der Reaktionsmischung			
-----------------	---------------------------------------	--	--	--

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N6 <sub>C</sub>	0.9815	0.1314	21384	288
	0.9705	0.1331		
	0.9763	0.1337		
	0.9748	0.1335		
	0.9749	0.1337		
Mittelwert	0.9756	0.1331		
StAbw.	0.0040	0.0010		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N <sub>6D</sub>	0.9823	0.1363	20318	274
	0.9767	0.1377		
	0.9795	0.1341		
	0.9758	0.1369		
	0.9720	0.1371		
Mittelwert	0.9773	0.1364		
StAbw.	0.0039	0.0014		

	$\rho$ [g / cm <sup>3</sup> ]	u [ ]	Mc [g/mol]	NBL
N <sub>6E</sub> = N <sub>6</sub>	0.9774	0.1423	18531	250
	0.9733	0.1424		
	0.9738	0.1417		
	0.9738	0.1429		
	0.9744	0.1417		
Mittelwert	0.9745	0.1422		
StAbw.	0.0016	0.0005		

Tabelle 8.10 Datensätze zur Berechnung der Netzbogenlängen

## 8.6 FTIR – Spektroskopische Untersuchungen

### ATR - Kalibriergerade

Mischung	SiH-Gehalt [mmol/g]	$A_{\text{SiH}}$	$A_{\text{Methyl}}$	$\frac{A_{\text{SiH}}}{A_{\text{Methyl}}}$	MW	StAbw	relStAbw
M1	0.1210	122.776	2739.297	0.044820	0.04519	0.00041	0.91
		125.349	2778.475	0.045114			
		124.130	2720.393	0.045629			
M2	0.0613	61.677	2664.385	0.023149	0.02331	0.00043	1.86
		63.126	2747.708	0.022974			
		64.998	2731.567	0.023795			
M3	0.0307	33.578	2761.417	0.012160	0.01229	0.00054	4.37
		35.360	2745.484	0.012879			
		32.421	2741.101	0.011828			
M4	0.0152	19.168	2773.162	0.006912	0.00686	0.00016	2.30
		18.491	2764.689	0.006688			
		19.907	2846.407	0.006994			
M5	0.0075	10.781	2733.916	0.003943	0.00362	0.00028	7.84
		9.365	2696.044	0.003474			
		9.468	2757.432	0.003434			

Tabelle 8.11 Datensätze zur Berechnung der ATR-Kalibriergerade

### ATR-FTIR: Bestimmung des SiH-Gehaltes in Membranen

Netzwerk	$A_{\text{SiH}}$	$A_{\text{Methyl}}$	$\frac{A_{\text{SiH}}}{A_{\text{Methyl}}}$	MW	StAbw	rel St Abw	SiH – Gehalt unvernetzt [mmol/g]	SiH – Gehalt vernetzt [mmol/g]	SiH reagiert [%]
NS7	7.168	2795.826	0.00256	0.00178	0.00149	83.7	0.1262	0.0040	96.82
	10.595	3888.836	0.00272					0.0045	96.47
	0.266	4227.378	0.00006					-0.0028	102.25
NS6	10.831	3367.298	0.00322	0.00347	0.00039	11.2	0.1271	0.0058	95.43
	13.306	3390.587	0.00392					0.0078	93.90
	12.411	3779.247	0.00328					0.0060	95.28
NS5	9.774	3459.842	0.00283	0.00224	0.00055	24.3	0.1279	0.0047	96.30
	5.580	3205.173	0.00174					0.0018	98.62
	9.305	4290.819	0.00217					0.0029	97.71
NS4	3.247	3738.975	0.00087	0.00202	0.00099	49.4	0.1281	-0.0006	100.50
	9.515	3603.592	0.00264					0.0042	96.70
	7.852	3093.492	0.00254					0.0039	96.92

Tabelle 8.12 ATR-Technik; Datensätze zur Berechnung des SiH-Gehaltes in Membranen



**Trans - Kalibriergerade**

Mischung	SiH-Gehalt [mmol/g]	A <sub>SiH</sub>	A <sub>Siloxan</sub>	A <sub>SiH</sub> / A <sub>Siloxan</sub>	MW	StAbw	relStAbw
M1	0.1272	302.134	524.862	0.576	0.573	0.004	0.62
		315.487	548.206	0.575			
		332.369	578.775	0.574			
		353.929	620.153	0.571			
		441.572	778.124	0.567			
M2	0.0637	222.140	741.247	0.300	0.300	0.000	0.11
		230.334	768.155	0.300			
		241.179	803.909	0.300			
		254.013	847.240	0.300			
		273.497	910.138	0.301			
M3	0.0311	125.168	773.022	0.162	0.163	0.001	0.49
		130.760	806.240	0.162			
		137.356	843.681	0.163			
		145.044	888.800	0.163			
		157.303	959.715	0.164			
M4	0.0156	96.916	984.616	0.098	0.099	0.001	0.68
		101.044	1022.786	0.099			
		106.003	1071.749	0.099			
		116.971	1176.083	0.099			
		129.335	1291.391	0.100			
M5	0.0079	51.824	917.887	0.056	0.058	0.001	2.08
		54.812	963.379	0.057			
		59.014	1025.420	0.058			
		64.408	1105.883	0.058			
		73.857	1241.049	0.060			

Tabelle 8.13 Datensätze zur Berechnung der Trans-Kalibriergerade

**Trans-FTIR: Bestimmung des SiH-Gehaltes in Membranen**

Netzwerk	A <sub>SiH</sub>	A <sub>Siloxan</sub>	A <sub>SiH</sub> / A <sub>Siloxan</sub>	MW	StAbw	rel St Abw	SiH – Gehalt unvernetzt [mmol/g]	SiH – Gehalt vernetzt [mmol/g]	SiH reagiert [%]
NS7	446.210	3262.153	0.13678	0.13764	0.00152	1.10	0.1262	0.0253	79.93
	457.095	3301.666	0.13844				0.1262	0.0257	79.62
	393.478	2830.138	0.13903				0.1262	0.0259	79.51
	396.852	2931.285	0.13538				0.1262	0.0250	80.18
	457.485	3302.334	0.13853				0.1262	0.0258	79.60
NS6	376.248	3279.903	0.11471	0.11437	0.00297	2.60	0.1271	0.0202	84.11
	339.196	2986.054	0.11359				0.1271	0.0199	84.32
	354.293	3014.550	0.11753				0.1271	0.0208	83.60
	320.192	2916.775	0.10978				0.1271	0.0190	85.02
	363.778	3129.527	0.11624				0.1271	0.0205	83.83

NS5	271.532	3277.785	0.08284	0.08121	0.00233	2.87	0.1279	0.0127	90.04
	262.169	3172.270	0.08264				0.1279	0.0127	90.07
	267.000	3255.754	0.08201				0.1279	0.0125	90.19
	249.134	3062.081	0.08136				0.1279	0.0124	90.31
	213.431	2765.652	0.07717				0.1279	0.0114	91.07
NS4	319.072	3156.376	0.10109	0.08397	0.01219	14.51	0.1281	0.0170	86.73
	301.118	3284.578	0.09168				0.1281	0.0148	88.45
	261.497	3280.298	0.07972				0.1281	0.0120	90.63
	186.101	2614.313	0.07119				0.1281	0.0100	92.18
	241.201	3165.190	0.07620				0.1281	0.0112	91.27

Netzwerk	A <sub>SiH</sub>	A <sub>Siloxan</sub>	A <sub>SiH</sub> / A <sub>Siloxan</sub>	MW	StAbw	rel St Abw	SiH – Gehalt unvernetzt [mmol/g]	SiH – Gehalt vernetzt [mmol/g]	SiH reagiert [%]
N2	483.857	2686.403	0.18011	0.17551	0.01415	8.06	0.6110	0.0355	94.20
	588.788	3152.085	0.18679					0.0370	93.94
	584.733	3115.942	0.18766					0.0372	93.91
	526.916	3117.920	0.16900					0.0329	94.62
	490.033	3182.130	0.15400					0.0294	95.19
N3	339.179	2600.701	0.13042	0.12383	0.00453	3.66	0.3394	0.0239	92.97
	319.585	2637.117	0.12119					0.0217	93.61
	402.965	3390.452	0.11885					0.0212	93.77
	428.335	3494.346	0.12258					0.0220	93.51
	411.246	3260.561	0.12613					0.0229	93.27
N4	171.519	2886.743	0.05942	0.05929	0.00441	7.43	0.2368	0.0073	96.93
	192.494	3042.255	0.06327					0.0082	96.55
	161.505	2687.241	0.06010					0.0074	96.86
	152.551	2940.277	0.05188					0.0055	97.67
	201.311	3257.514	0.06180					0.0078	96.70
N5	163.416	3459.699	0.04723	0.04680	0.00046	0.97	0.1599	0.0044	97.23
	147.357	3195.304	0.04612					0.0042	97.40
	145.636	3122.344	0.04664					0.0043	97.32
	164.353	3508.842	0.04684					0.0043	97.29
	161.435	3421.204	0.04719					0.0044	97.24
N6	124.952	3102.314	0.04028	0.04070	0.00031	0.76	0.0795	0.0028	96.48
	89.501	2195.445	0.04077					0.0029	96.34
	114.682	2818.467	0.04069					0.0029	96.36
	122.726	3019.952	0.04064					0.0029	96.37
	129.560	3149.124	0.04114					0.0030	96.23

Tabelle 8.14 Trans-Technik; Datensätze zur Berechnung des SiH-Gehaltes in Membranen

## 8.7 Kalibriergeraden für die Permeationsmessungen

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
I	111 mg ad 100 ml	1110.0				
II	2,5 ml Lsg. I ad 25 ml	111.0				
III	5 ml Lsg. II ad 50 ml	11.1				
A	1 ml Lsg. III ad 10 ml	1.1	0.1054	0.1030	0.1039	0.1041
B	5 ml Lsg. III ad 10 ml	5.6	0.5258	0.5329	0.5239	0.5275
C	Lsg. III = Lsg. C	11.1	1.0312	1.0239	1.0241	1.0264
D	1,5 ml Lsg. II ad 10 ml	16.7	1.5641	1.5642	1.5654	1.5646
E	2 ml Lsg. II ad 10 ml	22.2	2.0850	2.0801	2.0867	2.0839
F	3 ml Lsg. II ad 10 ml	33.3	2.9952	3.0313	3.0389	3.0218

Tabelle 8.15 Kalibriergerade für Benzoesäure in Phosphatpuffer 2,2

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
I	102 mg ad 100 ml	1020.0				
II	2,5 ml Lsg. I ad 25 ml	102.0				
III	5 ml Lsg. II ad 50 ml	10.2				
A	1 ml Lsg. III ad 10 ml	1.0	0.1158	0.1078	0.1069	0.1102
B	5 ml Lsg. III ad 10 ml	5.1	0.4830	0.4753	0.4733	0.4772
C	Lsg. III = Lsg. C	10.2	0.9054	0.9078	0.9120	0.9084
D	1,5 ml Lsg. II ad 10 ml	15.3	1.3817	1.3754	1.3797	1.3789
E	2 ml Lsg. II ad 10 ml	20.4	1.8574	1.8457	1.8275	1.8435
F	3 ml Lsg. II ad 10 ml	30.6	2.6823	2.7510	2.6842	2.7058

Tabelle 8.16 Kalibriergerade für Benzoesäure in Phosphatpuffer 3,2

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
I	103 mg ad 100 ml	1030.0				
II	2,5 ml Lsg. I ad 25 ml	103.0				
III	5 ml Lsg. II ad 50 ml	10.3				
A	1 ml Lsg. III ad 10 ml	1.0	0.0801	0.0790	0.0779	0.0790
B	5 ml Lsg. III ad 10 ml	5.2	0.4110	0.4108	0.4117	0.4112
C	Lsg. III = Lsg. C	10.3	0.8024	0.8078	0.8072	0.8058
D	1,5 ml Lsg. II ad 10 ml	15.5	1.2220	1.2209	1.2195	1.2208
E	2 ml Lsg. II ad 10 ml	20.6	1.6276	1.6311	1.6330	1.6306
F	3 ml Lsg. II ad 10 ml	30.9	2.4281	2.4367	2.4339	2.4329

Tabelle 8.17 Kalibriergerade für Benzoesäure in Phosphatpuffer 4,2

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
I	102 mg ad 100 ml	1120.0				
II	2,5 ml Lsg. I ad 25 ml	112.0				
III	5 ml Lsg. II ad 50 ml	11.2				
A	1 ml Lsg. III ad 10 ml	1.1	0.0837	0.0798	0.0810	0.0815
B	5 ml Lsg. III ad 10 ml	5.6	0.4009	0.3986	0.3979	0.3991
C	Lsg. III = Lsg. C	11.2	0.8081	0.8084	0.8070	0.8078
D	1,5 ml Lsg. II ad 10 ml	16.8	1.1870	1.1856	1.1866	1.1864
E	2 ml Lsg. II ad 10 ml	22.4	1.6061	1.6052	1.6003	1.6039
F	3 ml Lsg. II ad 10 ml	33.6	2.3856	2.3752	2.4076	2.3895

Tabelle 8.18 Kalibriergerade für Benzoesäure in Phosphatpuffer 5,2

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
II	0.2120 g ad 1000 ml	212.0				
III	10 ml Lsg. II ad 100 ml	21.2				
A	10 ml Lsg. III ad 100 ml	2.1	0.0189	0.0254	0.0175	0.0206
B	50 ml Lsg. III ad 100 ml	10.6	0.2075	0.2078	0.2071	0.2075
C	Lsg. III = Lsg. C	21.2	0.4331	0.4367	0.4371	0.4356
D	15 ml Lsg. II ad 100 ml	31.8	0.6781	0.6794	0.6729	0.6768
E	20 ml Lsg. II ad 100 ml	42.4	0.8955	0.8951	0.8940	0.8949
F	30 ml Lsg. II ad 100 ml	63.6	1.3580	1.3581	1.3578	1.3580

Tabelle 8.19 Kalibriergerade für 2-Naphtol in Wasser

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
I	27,6 mg ad 1000 ml	27.60				
II	1 ml I ad 10 ml	2.76				
III	5 ml II ad 10 ml	1.38				
A	5 ml III ad 10 ml	0.69	0.2164	0.2114	0.2099	0.2126
B	III = B	1.38	0.4489	0.4481	0.4453	0.4474
C	II = C	2.76	0.8651	0.8575	0.8594	0.8607
D	1,5 ml I ad 10 ml	4.14	1.2978	1.2939	1.2915	1.2944
E	2,5 ml I ad 10 ml	6.90	2.1023	2.0971	2.1054	2.1016

Tabelle 8.20 Kalibriergerade für 2-Naphtoesäure in Phosphatpuffer 3,2

Lösung	Herstellung	c [ $\mu\text{g/ml}$ ]	Abs			
			1	2	3	Mw
I	104,4 mg ad 100 ml	1044.0				
II	10 ml I ad 100 ml	104.4				
III	10 ml II ad 100 ml	10.4				
A	10 ml III ad 100 ml	1.0	0.0474	0.0479	0.0486	0.0480
B	50 ml III ad 100 ml	5.2	0.2567	0.2567	0.2587	0.2574
C	III = C	10.4	0.5141	0.5159	0.5152	0.5151
D	15 ml II ad 100 ml	15.7	0.7680	0.7670	0.7666	0.7672
E	20 ml II ad 100 ml	20.9	1.0311	1.0322	1.0341	1.0325
F	30 ml II ad 100 ml	31.3	1.4934	1.5082	1.5017	1.5011

Tabelle 8.21 Kalibriergerade für Coffein in Wasser

## 8.8 Permeationsmessungen

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	P [cm/s]	P* [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
2.086	374.36	2.86	415	0.119	1.59E-05	6.58E-07
	372.88	2.85	405	0.115	1.58E-05	6.39E-07
	350.09	2.67	413	0.110	1.48E-05	6.13E-07
	398.83	3.05	406	0.124	1.69E-05	6.87E-07
	354.79	2.71	412	0.112	1.50E-05	6.20E-07
Tabelle 8.22 Benzoesäure, pH 2,2; NBL 37					MW	6.43E-07
					StAbw	3.00E-08

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	P [cm/s]	P* [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
2.086	495.63	3.79	330	0.125	2.10E-05	6.94E-07
	495.17	3.78	337	0.128	2.10E-05	7.08E-07
	484.69	3.70	339	0.126	2.05E-05	6.97E-07
	477.83	3.65	329	0.120	2.03E-05	6.66E-07
	491.17	3.75	337	0.126	2.08E-05	7.01E-07
Tabelle 8.23 Benzoesäure, pH 2,2; NBL 128					MW	6.93E-07
					StAbw	1.60E-08

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	P [cm/s]	P* [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
2.086	563.00	4.30	284	0.122	2.39E-05	6.79E-07
	572.34	4.37	278	0.122	2.43E-05	6.74E-07
	590.54	4.51	284	0.128	2.50E-05	7.10E-07
	573.94	4.38	281	0.123	2.43E-05	6.83E-07
	567.44	4.33	286	0.124	2.41E-05	6.87E-07
Tabelle 8.24 Benzoesäure, pH 2,2; NBL 250					MW	6.87E-07
					StAbw	1.38E-08

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	P [cm/s]	P* [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.217	592.04	4.52	355	0.161	1.63E-05	5.78E-07
	609.13	4.65	324	0.151	1.67E-05	5.42E-07
	608.77	4.65	344	0.160	1.67E-05	5.76E-07
	613.05	4.68	346	0.162	1.68E-05	5.82E-07
	623.79	4.77	328	0.156	1.71E-05	5.63E-07
Tabelle 8.25 Benzoesäure, pH 3,2; NBL 37					MW	5.68E-07
					StAbw	1.64E-08

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.217	555.43	4.24	452	0.192	1.53E-05	6.90E-07
	539.36	4.12	447	0.184	1.48E-05	6.63E-07
	530.82	4.06	432	0.175	1.46E-05	6.30E-07
	548.95	4.19	434	0.182	1.51E-05	6.55E-07
	549.58	4.20	443	0.186	1.51E-05	6.69E-07
					MW	6.61E-07
					StAbw	2.20E-08

Tabelle 8.26 Benzoesäure, pH 3,2; NBL 86

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.217	543.52	4.15	460	0.191	1.49E-05	6.88E-07
	532.46	4.07	446	0.182	1.46E-05	6.53E-07
	613.99	4.69	418	0.196	1.69E-05	7.06E-07
	592.03	4.52	416	0.188	1.63E-05	6.77E-07
	550.04	4.20	445	0.187	1.51E-05	6.73E-07
					MW	6.79E-07
					StAbw	1.93E-08

Tabelle 8.27 Benzoesäure, pH 3,2; NBL 101

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.217	700.67	5.35	341	0.183	1.93E-05	6.57E-07
	663.52	5.07	338	0.171	1.82E-05	6.16E-07
	674.07	5.15	344	0.177	1.85E-05	6.37E-07
	687.27	5.25	343	0.180	1.89E-05	6.48E-07
	681.92	5.21	351	0.183	1.87E-05	6.59E-07
					MW	6.43E-07
					StAbw	1.76E-08

Tabelle 8.28 Benzoesäure, pH 3,2; NBL 128

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.217	810.65	6.19	301	0.186	2.23E-05	6.70E-07
	841.01	6.42	303	0.195	2.31E-05	7.01E-07
	794.68	6.07	294	0.179	2.18E-05	6.43E-07
	821.77	6.28	292	0.183	2.26E-05	6.60E-07
	851.38	6.50	296	0.193	2.34E-05	6.93E-07
					MW	6.73E-07
					StAbw	2.40E-08

Tabelle 8.29 Benzoesäure, pH 3,2; NBL 250

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.259	194.71	1.49	415	0.062	5.28E-06	2.19E-07
	227.67	1.74	346	0.060	6.18E-06	2.14E-07
	204.05	1.56	329	0.051	5.54E-06	1.82E-07
	211.63	1.62	359	0.058	5.74E-06	2.06E-07
	210.91	1.61	343	0.055	5.72E-06	1.96E-07
					MW	2.04E-07
					StAbw	1.49E-08

Tabelle 8.30 Benzoesäure, pH 4,2; NBL 37

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.259	267.20	2.04	333	0.068	7.25E-06	2.41E-07
	257.10	1.96	337	0.066	6.98E-06	2.35E-07
	258.53	1.98	329	0.065	7.01E-06	2.31E-07
	273.80	2.09	336	0.070	7.43E-06	2.49E-07
	262.17	2.00	335	0.067	7.11E-06	2.39E-07
					MW	2.39E-07
					StAbw	7.07E-09

Tabelle 8.31 Benzoesäure, pH 4,2; NBL 128

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.259	329.14	2.51	280	0.070	8.93E-06	2.50E-07
	318.88	2.44	281	0.068	8.65E-06	2.43E-07
	317.31	2.42	275	0.067	8.61E-06	2.37E-07
	324.18	2.48	279	0.069	8.80E-06	2.46E-07
	317.23	2.42	285	0.069	8.61E-06	2.45E-07
					MW	2.44E-07
					StAbw	4.67E-09

Tabelle 8.32 Benzoesäure, pH 4,2; NBL 250

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.287	30.98	0.24	331	0.008	8.33E-07	2.76E-08
	26.25	0.20	357	0.007	7.06E-07	2.52E-08
	23.29	0.18	413	0.007	6.26E-07	2.59E-08
	27.37	0.21	362	0.008	7.36E-07	2.67E-08
	25.76	0.20	357	0.007	6.93E-07	2.47E-08
					MW	2.60E-08
					StAbw	1.14E-09

Tabelle 8.33 Benzoesäure, pH 5,2; NBL 37

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.287	32.39	0.25	336	0.008	8.71E-07	2.93E-08
	31.54	0.24	345	0.008	8.49E-07	2.93E-08
	30.04	0.23	343	0.008	8.08E-07	2.78E-08
	31.14	0.24	345	0.008	8.38E-07	2.89E-08
	29.15	0.22	346	0.008	7.84E-07	2.71E-08
					MW	2.85E-08
					StAbw	9.79E-10

Tabelle 8.34 Benzoesäure, pH 5,2; NBL 128

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
3.287	39.16	0.30	278	0.008	1.05E-06	2.92E-08
	37.87	0.29	291	0.008	1.02E-06	2.97E-08
	38.62	0.30	284	0.008	1.04E-06	2.95E-08
	38.72	0.30	276	0.008	1.04E-06	2.87E-08
	36.00	0.28	283	0.008	9.68E-07	2.74E-08
					MW	2.89E-08
					StAbw	9.30E-10

Tabelle 8.35 Benzoesäure, pH 5,2; NBL 250

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [mg/cm <sup>2</sup> d]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [mg/cmd]	P [cm/s]	P* [cm <sup>2</sup> /s]
0.866	381.42	2.91	399	0.116	3.89E-05	1.55E-06
	399.37	3.05	384	0.117	4.08E-05	1.57E-06
	364.82	2.79	395	0.110	3.72E-05	1.47E-06
	396.02	3.03	391	0.118	4.04E-05	1.58E-06
	394.74	3.02	395	0.119	4.03E-05	1.59E-06
					MW	1.55E-06
					StAbw	4.75E-08

Tabelle 8.36 2-Naphtol; NBL 37

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [mg/cm <sup>2</sup> d]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [mg/cmd]	P [cm/s]	P* [cm <sup>2</sup> /s]
0.866	392.67	3.00	405	0.121	4.01E-05	1.62E-06
	388.10	2.96	397	0.118	3.96E-05	1.57E-06
	403.01	3.08	398	0.122	4.11E-05	1.64E-06
	373.09	2.85	407	0.116	3.81E-05	1.55E-06
	371.37	2.84	412	0.117	3.79E-05	1.56E-06
					MW	1.59E-06
					StAbw	3.77E-08

Tabelle 8.37 2-Naphtol; NBL 86

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [mg/cm <sup>2</sup> d]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [mg/cmd]	P [cm/s]	P* [cm <sup>2</sup> /s]
0.866	379.00	2.90	406	0.118	3.87E-05	1.57E-06
	415.92	3.18	404	0.128	4.25E-05	1.71E-06
	378.71	2.89	404	0.117	3.87E-05	1.56E-06
	410.74	3.14	386	0.121	4.19E-05	1.62E-06
	372.28	2.84	398	0.113	3.80E-05	1.51E-06
					MW	1.60E-06
					StAbw	7.60E-08

Tabelle 8.38 2-Naphtol; NBL 101

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [mg/cm <sup>2</sup> d]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [mg/cmd]	P [cm/s]	P* [cm <sup>2</sup> /s]
0.866	468.54	3.58	330	0.118	4.78E-05	1.58E-06
	447.42	3.42	327	0.112	4.57E-05	1.49E-06
	443.78	3.39	319	0.108	4.53E-05	1.45E-06
	420.81	3.21	337	0.108	4.30E-05	1.45E-06
	480.44	3.67	323	0.119	4.91E-05	1.59E-06
					MW	1.51E-06
					StAbw	6.84E-08

Tabelle 8.39 2-Naphtol; NBL 128

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [mg/cm <sup>2</sup> d]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	J* [mg/cmd]	P [cm/s]	P* [cm <sup>2</sup> /s]
0.866	463.28	3.54	317	0.112	4.73E-05	1.50E-06
	549.66	4.20	302	0.127	5.61E-05	1.70E-06
	457.20	3.49	318	0.111	4.67E-05	1.48E-06
	510.61	3.90	303	0.118	5.21E-05	1.58E-06
	481.71	3.68	307	0.113	4.92E-05	1.51E-06
					MW	1.55E-06
					StAbw	8.82E-08

Tabelle 8.40 2-Naphtol; NBL 250



$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
0.0367	10.36	0.08	329	0.003	2.50E-05	8.20E-07
	10.17	0.08	316	0.002	2.45E-05	7.73E-07
	11.65	0.09	314	0.003	2.81E-05	8.81E-07
	12.28	0.09	301	0.003	2.96E-05	8.91E-07
	12.32	0.09	302	0.003	2.97E-05	8.97E-07
					MW	8.52E-07
					StAbw	5.40E-08

Tabelle 8.41 2-Naphtoesäure; NBL 37

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
0.0367	14.39	0.11	316	0.003	3.47E-05	1.09E-06
	14.57	0.11	319	0.004	3.51E-05	1.12E-06
	13.98	0.11	312	0.003	3.37E-05	1.05E-06
	12.50	0.10	316	0.003	3.01E-05	9.52E-07
	11.88	0.09	317	0.003	2.86E-05	9.07E-07
					MW	1.02E-06
					StAbw	9.16E-08

Tabelle 8.42 2-Naphtoesäure; NBL 86

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
0.0367	12.87	0.10	339	0.003	3.10E-05	1.05E-06
	11.14	0.09	348	0.003	2.68E-05	9.35E-07
	12.67	0.10	344	0.003	3.05E-05	1.05E-06
	10.51	0.08	342	0.003	2.53E-05	8.66E-07
	10.57	0.08	354	0.003	2.55E-05	9.01E-07
					MW	9.38E-07
					StAbw	7.96E-08

Tabelle 8.43 2-Naphtoesäure; NBL 101

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
0.0367	13.97	0.11	320	0.003	3.37E-05	1.08E-06
	13.81	0.11	327	0.003	3.33E-05	1.09E-06
	13.20	0.10	322	0.003	3.18E-05	1.03E-06
	13.44	0.10	320	0.003	3.24E-05	1.04E-06
	11.66	0.09	331	0.003	2.81E-05	9.30E-07
					MW	1.03E-06
					StAbw	6.24E-08

Tabelle 8.44 2-Naphtoesäure; NBL 128

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm d}$ ]	P [ $\text{cm/s}$ ]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
0.0367	13.14	0.10	314	0.003	3.17E-05	9.95E-07
	11.67	0.09	318	0.003	2.81E-05	8.93E-07
	14.19	0.11	316	0.003	3.42E-05	1.08E-06
	13.57	0.10	311	0.003	3.27E-05	1.02E-06
	13.10	0.10	315	0.003	3.16E-05	9.93E-07
					MW	9.96E-07
					StAbw	6.74E-08

Tabelle 8.45 2-Naphtoesäure; NBL 250

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm}\text{d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
20.681	10.81	0.08	339	0.0028	4.62E-08	1.57E-09
	8.56	0.07	428	0.0028	3.66E-08	1.57E-09
	9.03	0.07	425	0.0029	3.86E-08	1.64E-09
	10.66	0.08	351	0.0029	4.56E-08	1.60E-09
	8.33	0.06	434	0.0028	3.56E-08	1.55E-09
					MW	1.58E-09
					StAbw	3.67E-11

Tabelle 8.46 2-Coffein; NBL 37

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm}\text{d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
20.681	11.45	0.09	328	0.003	4.90E-08	1.61E-09
	9.56	0.07	412	0.003	4.09E-08	1.69E-09
	11.03	0.08	381	0.003	4.72E-08	1.80E-09
	10.59	0.08	382	0.003	4.53E-08	1.73E-09
	10.89	0.08	379	0.003	4.66E-08	1.76E-09
					MW	1.72E-09
					StAbw	7.43E-11

Tabelle 8.47 2-Coffein; NBL 86

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm}\text{d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
20.681	10.99	0.08	405	0.003	4.70E-08	1.91E-09
	11.80	0.09	384	0.003	5.04E-08	1.94E-09
	9.98	0.08	438	0.003	4.27E-08	1.87E-09
	10.45	0.08	424	0.003	4.47E-08	1.90E-09
	10.46	0.08	409	0.003	4.47E-08	1.83E-09
					MW	1.89E-09
					StAbw	4.10E-11

Tabelle 8.48 2-Coffein; NBL 101

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm}\text{d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
20.681	12.5775	0.10	344	0.0033	5.38E-08	1.85E-09
	12.1812	0.09	352	0.0033	5.21E-08	1.83E-09
	13.5251	0.10	335	0.0035	5.78E-08	1.93E-09
	12.5448	0.10	339	0.0033	5.36E-08	1.82E-09
	12.4412	0.10	346	0.0033	5.32E-08	1.84E-09
					MW	1.86E-09
					StAbw	4.57E-11

Tabelle 8.49 2-Coffein; NBL 128

$c_D$ [mg/ml]	Steigung [ $\mu\text{g/h}$ ]	J [ $\text{mg/cm}^2\text{d}$ ]	Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	$J^*$ [ $\text{mg/cm}\text{d}$ ]	P [cm/s]	$P^*$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
20.681	15.17	0.12	292	0.0034	6.49E-08	1.89E-09
	15.85	0.12	280	0.0034	6.78E-08	1.90E-09
	15.01	0.11	291	0.0033	6.42E-08	1.87E-09
	14.98	0.11	293	0.0034	6.41E-08	1.88E-09
	16.28	0.12	286	0.0036	6.96E-08	1.99E-09
					MW	1.91E-09
					StAbw	4.88E-11

Tabelle 8.50 2-Coffein; NBL 250

## 9 Literatur

1. E. G. Rochow. Chemistry of the silicones, John Wiley & sons, New York, London (1951).
2. C. Hunt. Silicones reinvestigated – 50 years ago, Ed. in Chem., 24 (1987), 7-11.
3. W. Noll. Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim (1960).
4. A. Tomanek. Silicones & industry, Wacker-Chemie GmbH, München (1991)
5. A. Reller. Silicone – eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichte(n), GAIA, 9 (2000), 13-24.
6. Hunnius. Pharmazeutisches Wörterbuch 8. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1998).
7. P. Jerschow. Silicone elastomers, Rapra Review Reports, Report 137, 12 (2001)
8. I. Zimmermann. Entwicklung und Erprobung eines Konzeptes zur gezielten Herstellung einer langwirksamen, sicheren Depotarzneiform mit konstanter Wirkstofffreigabe, Habilitationsschrift, Universität Braunschweig (1990)
9. I. Zimmermann. Development of a long-acting therapeutic system: part I: a method to produce Silicon rubbers with well-defined microstructures, Eur. J. Pharm. & Biopharm. 59 (2005) 217–228.
10. H. Arnardottir. Permeation properties of PDMS-Membranes; Dissertation, Würzburg (1999).
11. B. Weh. Permeationseigenschaften von Polydimethylsiloxan-Membranen in Abhängigkeit von der Netzbogenlänge, Dissertation, Würzburg (2002).
12. A. Bergner. Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften von Polysiloxan-Netzwerken, Dissertation, Würzburg (2005).
13. J.Falbe, M.Regitz. Römpf Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1998).
14. W. Foerst. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, München; Berlin (1964).
15. B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1993)
16. H. Leuenberger. Martin Physikalische Pharmazie, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (2002).
17. A. Lee Smith. The Analytical Chemistry of Silicones, John Wiley & sons, New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore (1991).
18. J. Stein. Polydimethylsiloxane networks, monodisperse, Polymeric Materials Encyclopedia, 8 (1996), 5737-5747
19. J. E. Mark, J. L. Sullivan. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. I. Comparison between experimental and theoretical values of the elastic modulus and the equilibrium degree of swelling, The Journal of Chemical Physics, 66 (1977), 1006-1011.

20. N. Rennar. Synthese von Polymer-Modellnetzwerken sowie Untersuchungen ihrer elastischen und spannungsoptischen Eigenschaften, Dissertation, Clausthal (1988).
21. M. A. McHugh, V. J. Krukonis. *Supercritical Fluid Extraction; Principles and Practice*, Butterworth-Heinemann, Boston (1994).
22. C. S. Elsbernd et. al. *Synthesis and Fractionation Studies of Functionalized Organosiloxanes*, *Advances in Chemistry* 224, American Chemical Society, Washington DC (1990).
23. J. C. Saam. *Formation of Linear Siloxane Polymers*, *Advances in Chemistry* 224, American Chemical Society, Washington DC (1990).
24. W. D. Polk. *Polydimethylsiloxane Containing Block Copolymers: Synthesis and Characterization of Alternating Poly(arylene ether phosphine oxide)-b-siloxane and segmented Nylon 6,6-b-Siloxane Copolymers*, Dissertation, Blacksburg (2001).
25. D.A. Armitage, T.C. Kendrick, B. Parbhoo, J. W. White. *The silicon-heteroatom bond*, John Wiley & sons, New York; Chichester (1991).
26. H. J. Hölle, B. R. Lehnen. *Preparation and Characterization of Polydimethylsiloxanes with Narrow Molecular Weight Distribution*, *European Polymer Journal*, 11 (1975), 663-667.
27. T. Suzuki. *Preparation of poly(dimethylsiloxane) macromonomers by the initiator method: 2. Polymerization mechanism*, *Polymer*, 30 (1989), 333-337.
28. C. Lee, C. L. Frye, O. K. Johannson. *Selective polymerization of reactive cyclosiloxanes to give non-equilibrium molecular weight distributions*. 10 (1969), 1361-1367.
29. J. G. Zilliox, J. E. L. Roovers, S. Bywater. *Preparation and Properties of Polydimethylsiloxane and Its Block Copolymers with Styrene*, *Macromolecules*, 8 (1975), 573-578.
30. U. Maschke, T. Wagner. *Synthesis of high-molecular-weight poly(dimethylsiloxane) of uniform size by anionic polymerization, 1. Initiation by a monofunctional lithium siloxanolate*, *Makromol. Chem.*, 193 (1992), 2453-2466.
31. S. L. Bontems, J. Stein, M. Zumburum. *Synthesis and Properties of Monodisperse Polydimethylsiloxane Networks*, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 31 (1993), 2697-2710.
32. H. Kazama, Y. Tezuka, K. Imai. *A new bifunctional initiator for the living polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane*, *Polymer Bulletin*, 21 (1989), 31-37.
33. T. Suzuki, T. Okawa. *Preparation of poly(dimethylsiloxane) macromonomers by the 'initiator method'*, *Polymer Communications*, 29 (1988), 225-226.
34. T. Suzuki. *Poly(dimethylsiloxane) macromonomers having both alkenyl and polymerizable groups. Application to crosslinkable copolymers*, *Polymer*, 29 (1988), 2095-2099.
35. S. O. Hammouch, G. J. Beinert, J. G. Zilliox, J. E. Herz. *Synthesis and characterization of monofunctional polydimethylsiloxanes with a narrow molecular weight distribution*, *Polymer*, 36 (1995), 421-426.

36. L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford (1975).
37. J. E. Mark, B. Erman. *Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer*, John Willey & sons, New York (1988).
38. N. Rennar, Der Einfluß der Netzwerkstruktur auf die gummielastischen Eigenschaften von Polymer-Modellnetzwerken, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 42 (1989), 480-484.
39. G. Heinrich, G. Helms, T. Vilgis. Polymere Netzwerke - Entwicklungsstand der molekular-statistischen Theorie, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 48 (1995), 689-702.
40. T. Wall, P. J. Flory. Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity, *Journal of Chemical Physics*, 19 (1951), 1435-1439.
41. P. J. Flory. Thermodynamics of High Polymer Solutions, *Journal of Chemical Physics*, 9 (1941), 660-661.
42. P. J. Flory. Thermodynamics of High Polymer Solutions, *Journal of Chemical Physics*, 10 (1941), 51-61.
43. M. L. Huggins. Theory of Solutions of High Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 64 (1942), 1712-1719.
44. P. J. Flory. Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber, *Chem. Rev.*, 35 (1944), 51-75.
45. P. J. Flory, J. Rehner. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *Journal of Chemical Physics*, 11 (1943), 521-526.
46. C. J. Sheehan, A. L. Bisio. Polymer/Solvent Interaction Parameters, *Rubber Chemistry and Technology*, 39 (1966), 149-192.
47. E. Favre. Swelling of Crosslinked Polydimethylsiloxane Networks by Pure Solvents: Influence of Temperature, *European Polymer Journal*, 32 (1995) 1183-1188.
48. K. E. Polmanteer. Silicone Rubber, its Development and Technological Progress, *Rubber Chemistry and Technology*, 61 (1988) 470-502.
49. B. R. Trego, H.W. Winnan. Silicone Rubbers, *Rapra Review Reports*, Report 3, 3 (1990).
50. GE Bayer Silicones GmbH. Produktspezifikation Silopren® C, Ausgabe 10.98 D 8/8002211.
51. J. W. Grate, S. N. Kaganove. Hydrosilylation A Versatile Reaction for Polymer Synthesis, *Polymer News*, 24 (1999) 149-155.
52. GE Bayer Silicones GmbH. Produktspezifikation Silopren® U, Ausgabe 10.98 D 8/8002211.
53. K. H. Schimmel. Zur Anwendung der Verzweigungstheorie in der Netzwerkcharakterisierung, *Plaste und Kautschuk*, 37 (1990) 10-12.
54. K. H. Schimmel, G. Heinrich. The influence of the molecular weight distribution of network chains on the mechanical properties of polymer networks, *Colloid & Polymer Science*, 269 (1991) 1003-1012.
55. M. A. Llorente, J. E. Mark. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. IV. Elastomeric properties of the tetrafunctional networks prepared at different degrees of dilution, *Journal of Chemical Physics*, 71 (1979) 682-689.

56. J. E. Mark. Elastic Properties of Model Polymer Networks, *Pure & Applied Chemistry*, 53 (1981) 1495-1503.
57. J. P. Queslel, J. E. Mark. Swelling Equilibrium Studies of Elastomeric Network Structures, *Analysis, Reactions, Morphology*, (1985) 229-247.
58. J. Crank, G. S. Park. *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London – New York (1968).
59. L. Masaro, X. X. Zhu. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids, *Progress in Polymer Science*, (1999) 731-775.
60. M. H. Cohen, D. Turnbull. Molecular Transport in Liquids and Glasses, *Journal of Chemical Physics*, 31 (1959) 1164-1169.
61. D. Turnbull, M. H. Cohen. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition, *Journal of Chemical Physics*, 34 (1960) 120-125.
62. R. W. Baker, H.K. Lonsdale, *Controlled Release: Mechanism and Rates*, in A. C. Tanquary, R. E. Lacey, *Controlled Release of Biologically Active Agents*, Plenum Press, New York (1974), 15-71.
63. G. L. Flynn, *Influence of Physico-chemical Properties of Drugs and Systems on Release of Drugs from Inert Matrices*, in A. C. Tanquary, R. E. Lacey, *Controlled Release of Biologically Active Agents*, Plenum Press, New York (1974), 73-115.
64. G. L. Flynn, S. H. Yalkowsky. Correlation and Prediction of Mass Transport across Membranes I: Influence of Alkyl Chain Length on Flux-Determining Properties of Barrier and Diffusant, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 61 (1972) 838-852.
65. H. Stricker. *Physikalische Pharmazie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1987).
66. E. R. Garret, P. B. Chemburkar. Evaluation, and Prediction of Drug Diffusion Through Polymeric Membranes II – Diffusion of Aminophenones Through Silastic Membranes: A Test of the pH-Partition Hypothesis, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 57 (1968) 949-959.
67. J. Twist, J. Zatz. Influence of Solvents on Paraben Permeation through Idealized Skin Model Membranes, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 37 (1986) 429-444.
68. K. M. Gelotte, R. T. Lostritto. Solvent Interaction with Polydimethylsiloxane Membranes and its Effects on Benzocaine Solubility and Diffusion, *Pharmaceutical Research*, 7 (1990) 523-529.
69. J. Twist, J. Zatz. Membrane-Solvent-Solute Interaction in a Model Permeation System, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 77 (1988) 536-538.
70. D. M. Moeckly, L. E. Matheson. The development of a predictive method for the estimation of flux through polydimethylsiloxane membranes: I Identification of critical variables for a series of substituted benzenes, *International Journal of Pharmaceutics*, 77 (1991) 151-162.
71. M. T. D. Cronin, J. C. Dearden, G.P. Moss, G. Murray-Dickson. Investigation of the mechanism of flux across human skin in vitro by quantitative structure-permeability relationships, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 7 (1999) 325-330.

72. G. L. Flynn, R. W. Smith. Membrane Diffusion III: Influence of Solvent Composition and Permeant Solubility on Membrane Transport, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 61 (1972) 61-66.
73. E. Baltussen, P. Sandra, F. David, H. G. Janssen, C. Cramers. Study into the Equilibrium Mechanism between Water and Poly(dimethylsiloxane) for very apolar Solutes: Adsorption or Sorption?, *Analytical Chemistry*, 71 (1999) 5213-5216.
74. Geinoz et. al. Quantitative Structure-Permeation Relationships for Solute Transport across Silicone Membranes, *Pharmaceutical Research*, 19 (2002) 1622-1628.
75. E. R. Garret, P. B. Chemburkar. Evaluation, and Prediction of Drug Diffusion Through Polymeric Membranes I – Methods and Reproducibility of Steady-State Diffusion Studies, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 57 (1968) 944-948.
76. P.Pflegel, V. Thele, B. Wilker. Einfluß der donatorseitigen Variation des Dissoziationsgrades schwacher Säuren auf die Permeation durch Polyacrylatmembranen, *Pharmazie*, 36 (1981) 788-789.
77. P.Pflegel, V. Thele, B. Wilker. Einfluß der akzeptorseitigen Variation des Dissoziationsgrades schwacher Säuren auf die Permeation durch Polyacrylatmembranen, *Pharmazie*, 37 (1982) 298-299.
78. V. R. Meyer. *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main (1992).
79. B. J. Hunt, S. R. Holding. *Size Exclusion Chromatography*, Chapman and Hall, New York (1989).
80. Viscotek GmbH, R. Walkenhorst. Polymercharakterisierung mit 3 Augen: Dreifachdetektion in der Gelpermeations-Chromatographie.
81. B. Maier. Wirkungsvolle Polymer-Charakterisierung, *LaborPraxis*, 9 (1997) 34-40.
82. C. Harzdorf. Bestimmung von Si-H und Si-Vinyl in siliciumorganischen Substanzen, *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 276 (1975) 279-283.
83. GE Bayer Silicones GmbH. Produktspezifikation Silopren® U Katalysatoren, Ausgabe 10.98 D 8/8002211.
84. S.R. Gaboury, M. W. Urban. Quantitative analysis of the Si-H groups formed on poly(dimethylsiloxane) surfaces: an ATR FTi.r. approach, *Polymer*, 33 (1992) 5085-5089.
85. P. J. Madec, E. Marechal. Molecular Weight Determination of Silane-Terminated Polydimethylsiloxane by Infrared Spectroscopy, *Journal of Polymer Science*, 18 (1980) 2417-2420.
86. A.Karlsson. *New Analytical Methods For Silicone Elastomers Used in Drug Delivery Systems*, Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology Stockholm (2003).
87. G. Rücker, M. Neugebauer, G.G. Willems. *Instrumentelle pharmazeutische Analytik*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1992).
88. Produktinformation der Firma LOT-Oriel GmbH & Co. KG, Darmstadt.
89. Produktinformation der Firma Resultec analytic equipment, Landsberg.

90. H. Luz, P. Neumaier. Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung nach dem Wirbelstromverfahren; Teil 1, Messen & Prüfen, 11 (1975) 31-39.
91. H. Luz, P. Neumaier. Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung nach dem Wirbelstromverfahren; Teil 2, Messen & Prüfen, 11 (1975) 91-95.
92. Produktinformation der Firma ElektroPhysik, Köln.
93. Dr. Heinzmann, Viscotek Europe: Analysenbericht 02.09.2004: Ergebnisse der Messungen von Polydimethylsiloxan-Proben mit GPC/SEC und Dreifachdetektion-2. Probenserie.
94. J.L. Braun, J.E. Mark. Formation of Poly(dimethylsiloxane) Gels, *Macromolecules*, 35 (2002) 5273-5282.
95. G. W. Griffith. Quantitation of Silanol in Silicones by FTIR Spectroscopy, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23 (1984) 590-593.
96. T. Mundry. Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln – Analytische Studien eines Produktionsprozesses, Dissertation, Berlin (1999).
97. H. Weitkamp, R. Barth. Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1976).
98. H. Günzler, H. Böck. IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim (1975).
99. www.perkinelmer.com, Technical Note: FT-IR Spectroscopy, Attenuated Total Reflectance (ATR).
100. Gelest Inc. Reactive Silicones: Forging New Polymer Links, Supplement to the Gelest Catalog, „Silicon, Germanium & Tin Compounds, Metal Alkoxides and Metal Diketonates”, (2002).
101. W. Fortuniak, K. Rozga-Wijas, J. Chojnowski, F. Labadens, G. Sauvet. Reactions of tertiary hydroxyalkylamines with 3-halogenopropyl substituted polysiloxanes: a route to water soluble and amphiphilic silicones, *Reactive & Functional Polymers*, 61 (2005) 315-323.
102. Z. Zhang, D. Sherlock, Ryan West, Robert West. Cross-Linked Network Polymer Electrolytes Based on a Polysiloxane Backbone with Oligo(oxyethylene) Side Chains: Synthesis and Conductivity, *Macromolecules*, 36 (2003) 9176-9180.
103. I. Touloukhonova, B. Bjerke-Kroll, R. West. Synthesis and photophysical properties of novel fluorescent silicones, *Journal of Organometallic Chemistry*, 686 (2003) 101-104.
104. C. Nardin, M. Winterhalter, W. Maier. Giant Free-Standing ABA Triblock Copolymers Membranes, *Langmuir*, 16 (2000) 7708-7712.
105. M.L. Turner. Inorganic and organometallic polymers, *Annual Reports on the Progress of Chemistry; SECTION A: Inorganic Chemistry*, 97 (2001) 443-459.
106. I. Gill, E. Pastor, A. Ballesteros. Lipase – Silicone Biocomposites: Efficient and Versatile Immobilized Biocatalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 9487-9496.
107. M.L. Turner. Inorganic and organometallic polymers, *Annual Reports on the Progress of Chemistry; SECTION A: Inorganic Chemistry*, 96 (2000) 491-503.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Pop Claudius  
Geburtsdatum: 13.08.76  
Geburtsort: Regen (Rumänien)  
Staatsangehörigkeiten: deutsch und rumänisch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

09/1982 – 07/1990 Deutsche Gesamtschule in Regen  
10/1990 – 06/1995 Friedrich Alexander Gymnasium in Neustadt a. d. Aisch  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulbildung

10/1997 – 04/2002 Pharmaziestudium an der Friedrich Alexander Universität in Erlangen  
08/1999 1. Staatsexamen  
04/2002 2. Staatsexamen  
07/2003 07/2003 3. Staatsexamen  
08/2003 Approbation als Apotheker

## Praktika

05/2002 – 11/2002 Praktikum in der Kannen-Apotheke in Erlangen  
12/2002 – 04/2003 Praktikum bei der Pfizer GmbH, F&E, in Freiburg

## Berufstätigkeit

07/1995 – 06/1997 Soldat auf Zeit; Dienststelle: 4./GST/FMLBTL 8 in Murnau  
07/2003 bis heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie in Würzburg  
Dissertationsthema: „Herstellung von monodispersen Polydimethylsiloxan-Netzwerken und Charakterisierung der Mikrostruktur und der Permeationseigenschaften“