

3.16 Siloxan, Perfluoralkylmethacrylate und polyalkoholhaltige Hydrogele

Für zusammenhängende Eigenschaften von Hydrogelen aus den geschützten Polyalkoholen 5-MDP-XY, 3-MDP-Fru, Perfluoralkylmethacrylat, z. B. HF-ip-MA, und Siloxanen werden folgende Zusammensetzungen von Comonomeren ausgewählt: ersetzt wird 20 mol % HEMA durch 20 mol % 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (MA-p-Ts-TSi) (55) und der Vernetzer EGDMA durch 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsilyloxy)disiloxan (DMA-p-Ts-TSi) (56), bezogen auf die gesamten Comonomere 1,5 mol %.

3.16.1 Eigenschaften und Messergebnisse der Hydrogele aus 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenxylit (5-MDP-Xy) (44), Hexafluorisopropylmethacrylat (HF-ip-MA) (53) und 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (MA-p-Ts-TSi) / (Optomer[®] 2376) (55)

Die in der folgende Tabelle 42 zusammengestellten Polymere 239 – 246 bestehen in variabler Zusammensetzung aus 70 – 0 mol % 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenxylit 5-MDP-Xy und 10 – 80 mol % Hexafluorisopropylmethacrylat HF-ip-MA und beinhalten 20 mol % an 3-Methacryloxypropyltris(trimethylsilyloxy)-silan MA-p-Ts-TSi. Laut GPC bestehen 8 mol % des Monomers MA-p-Ts-TSi aus dem Dimer-Anteil. Damit sind die Polymere 239 – 246 zu 1,6 mol % vernetzt mit 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsilyloxy)disiloxan DMA-p-Ts-TSi (Optomer[®] 2376), Firma Vickers Laboratories Limited). Dadurch sind die Anteile an Trimethylsilyloxy-Gruppen relativ hoch. Die Ergebnisse der Kugeldruckhärtemessung liegen oberhalb von 60 [N / mm²], trotzdem lassen sich diese Polymere in diesem Härtebereich spanabhebend zu Scheiben verarbeiten und bilden keine Schlieren beim Drehen. Zur weiteren Interpretation der Eigenschaften dieser Hydrogele siehe die nachfolgenden Diagramme.

Tabelle 42: Polymere aus 5-MDP-Xy, HF-ip-MA und MA-p-Ts-TSi sowie 1,6 mol % Dimer DMA-p-Ts-TSi (56)

Probe Nr.	5-MDP-XY [mol %]	HF-ip-MA [mol %]	MA-p-Ts-TSi [mol %]	extrahierbare Anteile R [%]	H [%] hydra- tisiert	Schutz- gruppen- Abspaltung Gew.- Verlust [%]	H [%] hydro- lysiert	LE [%] hydro- lysiert	$P \cdot 10^{-11}$	$P \cdot 10^{-11}$	$n_D^{35^\circ}$ hydrolysiert	Kugel- druck- härte [N / mm ²]
									$\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydratisiert 35°C	$\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydrolysiert 35°C		
239	70	10	20	4,50	12,00	29,00	47,36	10,07	17,64	20,04	1,418	63,02
240	60	20	20	3,10	6,70	21,00	37,19	5,55	57,97	21,49	1,423	85,05
241	50	30	20	2,00	3,86	18,24	29,13	3,85	28,28	31,75	1,429	94,96
242	40	40	20	1,90	2,65	15,08	20,23	0,77	34,05	35,68	1,431	80,38
243	30	50	20	1,80	4,06	11,12	9,98	0,00	45,96	53,62	1,427	73,60
244	20	60	20	1,30	0,72	11,18	16,48	0,00	56,60	57,98	1,420	86,10
245	10	70	20	1,20	0,67	2,97	3,87	0,00	76,03	75,53	1,409	82,59
246	0	80	20	0,87	0,53	1,18	0,57	0,00	82,48	99,32	1,398	81,61

3.16.1.1 Abspaltung der Schutzgruppen der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi / Optomer® (55)

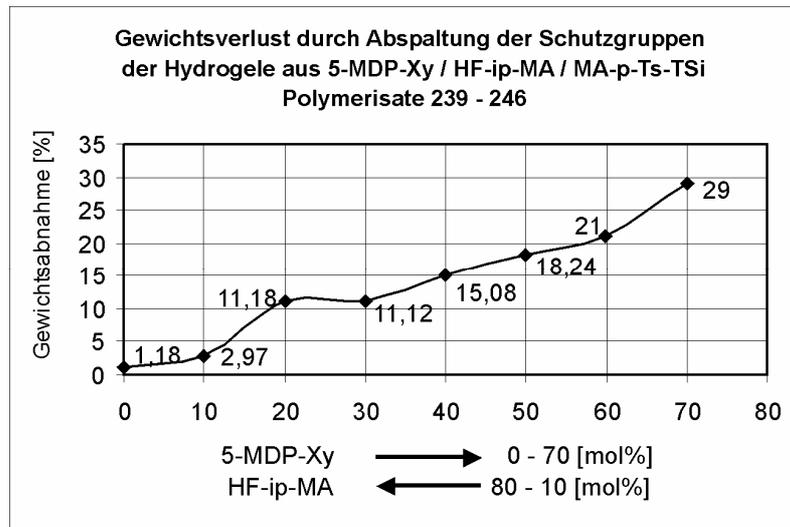


Diagramm 75

Das Diagramm 75 zeigt deutlich die lineare Abhängigkeit zwischen dem Gewichtsverlust (Abspaltung der Schutzgruppen) und dem prozentualen Anteil des eingesetzten geschützten Polyalkohols (5-MDP-Xy). Mit zunehmenden Schutzgruppen-Anteilen nimmt der Gewichtsverlust entsprechend zu. Der erwartete theoretische Wert liegt 20 % über den gemessenen Werten (s. Kap. 3.12.2.2). Aufgrund dieser Werte scheinen auch hier die Estergruppen von der Abspaltung verschont worden zu sein.

3.16.1.2 Extrahierbare Anteile der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi / Optomer® (55)

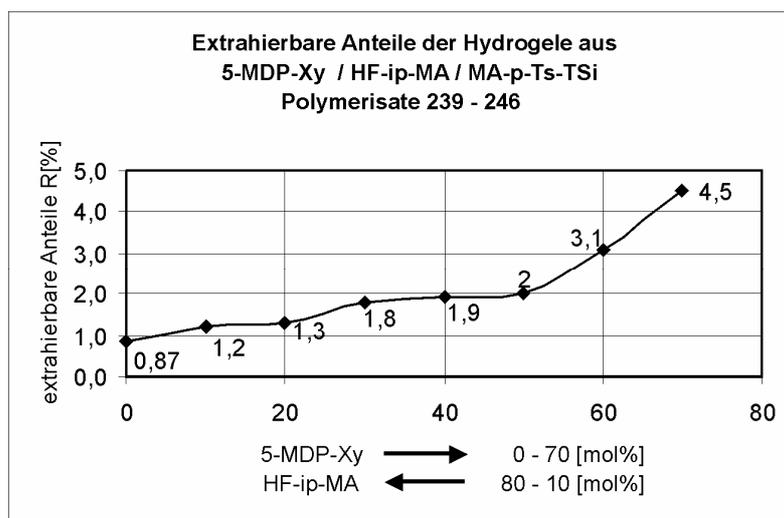


Diagramm 76

Die extrahierbaren Anteile (Kap. 3.4.3) sind für die Polymere 239 - 246 gering und liegen unterhalb von 5 %. Das macht deutlich, dass die Polymerisation sehr gut abgelaufen ist. Sie steigt mit zunehmendem Xylit-Anteil und Wassergehalt (s. Diagramm 78) an.

3.16.1.3 Lineare Quellung der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (56) Optomer®

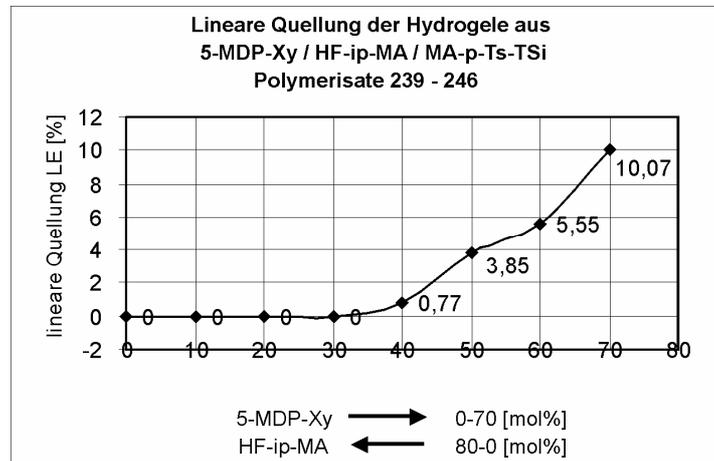


Diagramm 77

Die lineare Quellung (Kap. 3.4.2) der Hydrogele 239 - 246 steigt mit zunehmendem Xylit-Anteil und Wassergehalt (s. Diagramm 78) an.

3.16.1.4 Wassergehalt der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

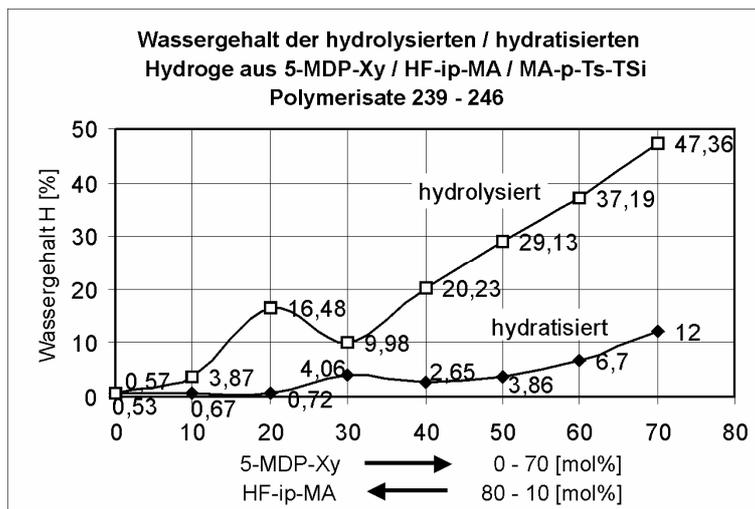


Diagramm 78

Der Vergleich des Wassergehalts (Kap. 3.4.1) der hydrolysierten mit demjenigen der hydratisierten Polymere 239 - 246 im Diagramm 84 zeigt, dass in beiden Fällen die steigende Tendenz des Wassergehalts mit zunehmenden Xylit-Anteilen zunimmt. Daraus ist erkennbar, dass die hydrolysierten Polymere auf Grund ihrer abgespaltenen Schutzgruppen

viel hydrophiler sind und entsprechend mehr Wasser aufnehmen können. Die Polymere 239 - 246 sind hart bei Xylit-Anteilen bis 40 mol %, ab 40 – 70 mol % werden sie flexibler. Dieses steht in direktem Zusammenhang mit dem Wassergehalt und der Abspaltung der Schutzgruppen.

3.16.1.5 Sauerstoffpermeation der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

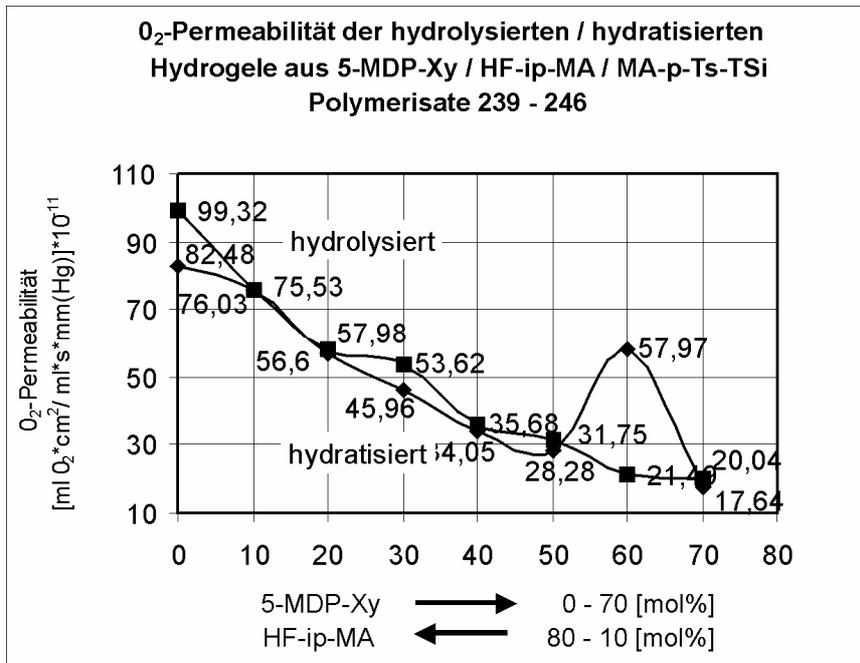


Diagramm 79

Der Vergleich der Sauerstoffpermeabilität (Kap. 3.4.4) der hydrolysierten mit derjenigen der hydratisierten Polymere 239 – 246, dargestellt im Diagramm 79, zeigt allgemein keine deutlichen Unterschiede, wenn man den sprunghaften Wert des hydratisierten Polymers bei 60 mol % ignoriert. Der Einfluß der Xylit-Anteile als hydrophilisierende Komponente zur Steigerung der O₂-Permeabilität bleibt bei diesen Polymeren im Hintergrund. Die sinkende O₂-Permeabilität steht in direktem Zusammenhang zu dem abnehmenden HF-ip-MA. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Polymer-Reihe sind ein Beweis dafür, dass die Herstellung von hoch-O₂-permeablen Hydrogelen aus Polyalkoholen, Siloxanen und Fluoralkylethylmethacrylaten möglich ist (s. Tab. 43). Das Polymer 246 besitzt ohne Polyalkohol-Anteile eine O₂-Permeabilität, die zwischen 80 - 100 liegt (s. Tab. 42).

3.16.2 Eigenschaften der Hydrogele aus 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenxylit (5-MDP-Xy) (44), Hexafluorisopropylmethacrylat (HF-ip-MA) (53), 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (MA-p-Ts-TSi) (55) Optomer[®] und 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsilyloxy)di-siloxane (DMA-p-Ts-TSi) (56) (Optomer[®] 80722-63).

Wie im Kapitel 3.14.1 angemerkt, besteht das Monomer 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (MA-p-Ts-TSi) (s. Tab. 42 – 43) laut GPC aus 8 mol % Dimer-Anteilen 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsilyloxy)disiloxane (DMA-p-Ts-TSi) (Optomer[®] 80722-63, Firma Vickers Laboratories Limited). Für die Polymere 255 – 257 in Tabelle 43 mit 5-MDP-Xy, HF-ip-MA und MA-p-Ts-TSi wird zusätzlich 0,5 mol % des Vernetzer-Dimers DMA-p-Ts-TSi, eingesetzt. Es ergibt sich für die Polymere 255 – 257 ein *Gesamt-Dimer-Anteil von ca. 2 mol %*. Hier sind die Sauerstoffpermeabilitätswerte auf Grund des vermehrten Einbaus von Siloxan-Einheiten höher als bei den Polymeren 239 - 246 (s. Tab. 42 – 43). Die steigende O₂-Permeabilitätstendenz ist durch die Höhe des Anteils an HF-ip-MA, MA-p-Ts-TSi und auch durch die strukturelle Beschaffenheit des Vernetzers DMA-p-Ts-TSi zu begründen.

Eine Auswertung in Form von Diagrammen erfolgt wegen der geringen Anzahl an Proben nicht, da keine plausible Aussage zu erwarten ist.

Tabelle 43: Polymere aus 5-MDP-Xy, HF-ip-MA, MA-p-Ts-TSi und 2 mol % Dimer DMA-p-Ts-TSi

Probe Nr.	5-MDP- Xy [mol %]	HF-ip- MA [mol %]	MA-p- Ts-TSi [mol %]	extrahier- bare Anteile R [%]	H [%] hydra- tisiert	Schutz- gruppen- Abspaltung Gew.- Verlust [%]	H [%] hydro- lysiert	LE [%] hydro- lysiert	$P \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydratisiert 35°C	$P \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydrolysiert 35°C	$n_D^{35^\circ}$ hydrolysiert	Kugel- druck- härte [N / mm ²]
255	70	10	20	2,65	5,86	28,39	46,88	2,40	18,40	*	1,421	57,39
256	10	70	20	0,44	0,37	1,89	1,89	0,00	95,20	42,53	1,410	72,03
257	0,0	80	20	0,43	0,20	0,50	0,59	0,00	120,20	148,70	1,399	61,92

*Probe nicht messbar

3.16.3 Eigenschaften der Hydrogele aus 3-O-Methacryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (3-MDP-Fru) (36), Hexafluorisopropylmethacrylat (HF-ip-MA) (53) und 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (MA-p-Ts-TSi) (55) Optomer[®] 2376

Die in der folgenden Tabelle 44 zusammengestellten Polymere 247 – 254 bestehen in variabler Zusammensetzung aus 70 – 0 mol % 3-O-Methacryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropylidenxylit (3-MDP-Fru) und 10 – 80 mol % Hexafluorisopropylmethacrylat (HF-ip-MA) und beinhalten 20 mol % an 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)-silan (MA-p-Ts-TSi). Laut GPC bestehen 8 mol % des Monomers MA-p-Ts-TSi aus dem Dimer-Anteil. Damit sind die Polymere 247 – 254 zu 1,6 mol % vernetzt mit 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)-tetrakis(trimethylsilyloxy)disiloxane (DMA-p-Ts-TSi) (Optomer[®] 2376, Firma Vickers Laboratories Limited). Dadurch sind die Anteile an Trimethylsilyloxy-Gruppen relativ hoch. Die Ergebnisse der Kugeldruckhärtmessung liegen oberhalb von 80 [N / mm²], in diesem Härtebereich lassen sich diese Polymere sehr gut zu Scheiben verarbeiten und bilden keine Schlieren beim Drehen. Die Brechungsindices dieser Hydrogele liegen im Bereich von Poly-HEMA (1,430), (Optomer 1,420 - 1,425) und Tränenfilm (1,336). Zur weiteren Interpretation von Eigenschaften dieser Hydrogele siehe die nachfolgenden Diagramme.

Tabelle 44: Polymere aus 3-MDP-Fru, HF-ip-MA, MA-p-Ts-TSi und DMA-p-Ts-TSi (1,5 mol % Dimer)

Probe Nr.	3-MDP-Fru [mol%]	HF-ip-MA [mol%]	MA-p-Ts-TSi [mol%]	extrahierbare Anteile R [%]	H [%] hydra- tisiert	Schutz- gruppen- Abspaltung Gew.- Verlust [%]	H [%] hydro- lysiert	LE [%] hydro- lysiert	$P \cdot 10^{-11}$	$P \cdot 10^{-11}$	$n_D^{35^\circ}$ hydrolysiert	Kugel- druck- härte [N / mm ²]
									$\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydratisiert 35°C	$\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydrolysiert 35°C		
247	70	10	20	0,70	0,74	51,29	53,81	2,45		51,06	1,429	170,2
248	60	20	20	0,67	0,60	50,63	47,59	0,00	27,20	26,05	1,414	160,4
249	50	30	20	0,80	0,67	40,23	33,01	0,00	62,28	29,85	1,442	181,0
250	40	40	20	0,64	0,58	7,47	7,22	0,00	41,76	44,77	1,438	176,5
251	30	50	20	0,65	0,43	2,88	2,42	0,00	44,52	57,93	1,430	150,3
252	20	60	20	0,68	0,42	0,74	0,44	0,00	64,71	78,90	1,420	126,1
253	10	70	20	0,80	0,40	1,09	0,57	0,00	77,70	47,68	1,409	96,05
254	0	80	20	0,87	0,53	1,18	0,57	0,00	82,48	99,32	1,398	81,61

3.16.3.1 Abspaltung der Schutzgruppen der Hydrogele aus 3-MDP-Fru (36), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

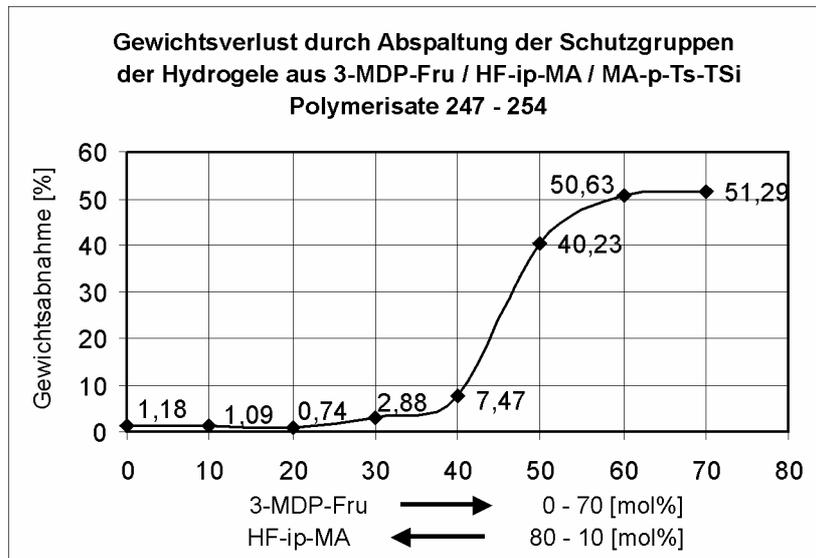


Diagramm 80

Das Diagramm 80 zeigt deutlich, dass, je höher die 3-MDP-Fru-geschützten Fructosemethacrylat-Anteile (geschützte Polyalkoholanteile) sind, desto höher der Gewichtsverlust nach der Abspaltung der Schutzgruppen ist. Die Messwerte ab 50 mol % Anteilen an 3-MDP-Fru liegen nah am erwarteten theoretischen Wert (s: Kap. 3.12.2.2).

3.16.3.2 Extrahierbare Anteile der Hydrogele aus 3-MDP-Fru (36), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

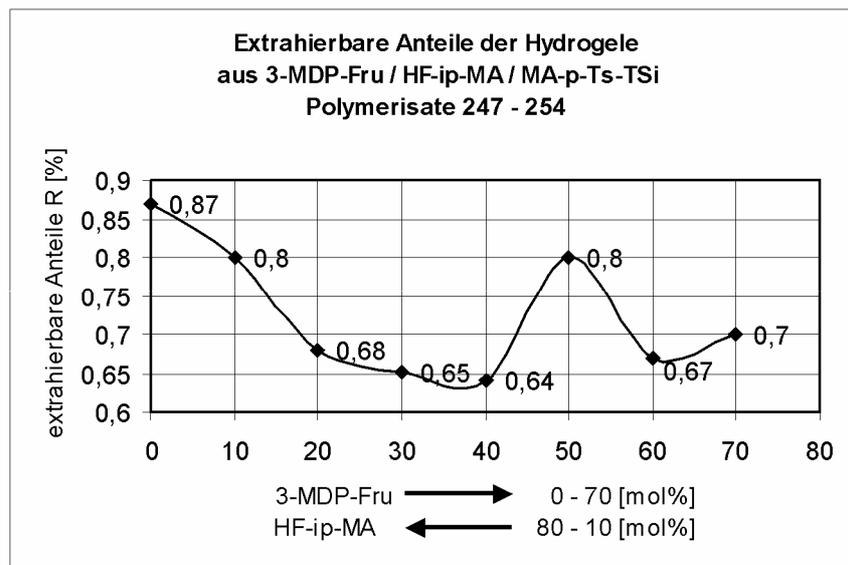


Diagramm 81

Die extrahierbaren Anteile (s. Kap. 3.4.3) sind bei den Polymeren 247 - 254 sehr gering und zeigen, dass kaum wasserlösliche Anteile vorhanden sind.

3.16.3.3 Lineare Quellung der Hydrogele aus 3-MDP-Fru (36), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

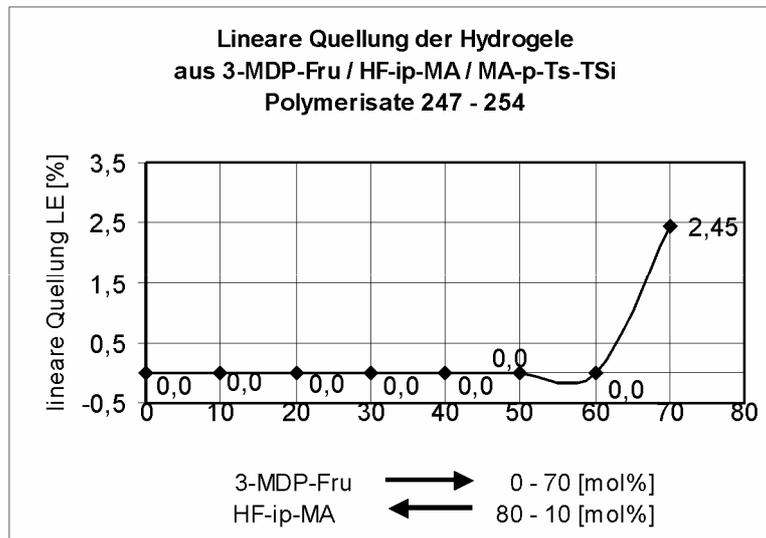


Diagramm 82

Bei den Polymeren aus 3-MDP-Fru, HF-ip-MA und MA-p-Ts-TSi erfolgt keine lineare Quellung, wie aus dem Diagramm erkennbar ist. Einzig das Polymer 247 (Tab. 44) mit 70 mol % 3-MDP-Fru zeigt eine geringe lineare Quellung.

3.16.3.4 Wassergehalt der Hydrogele aus 3-MDP-Fru (36), HF-ip-MA (53) und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

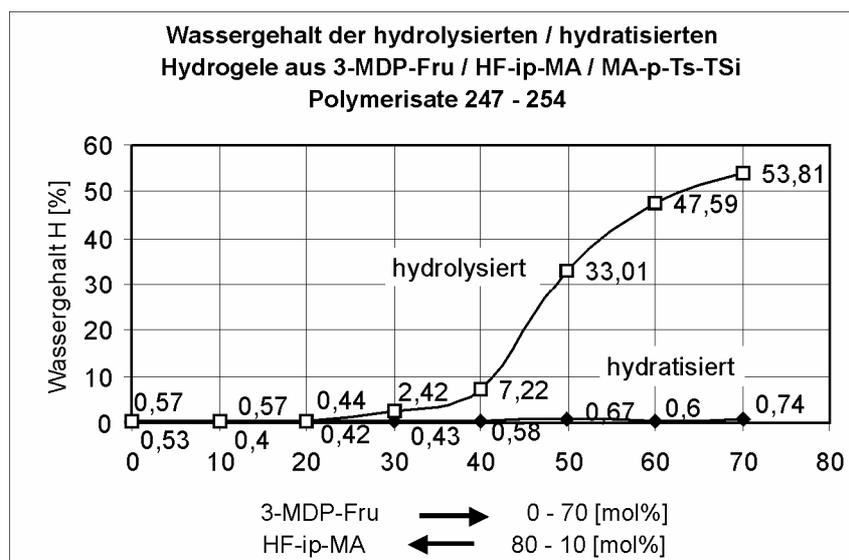


Diagramm 83

Der Vergleich des Wassergehalts (s. Kap. 3.4.1) der hydrolysierten mit demjenigen der hydratisierten Polymere 247 - 254 im Diagramm 83 zeigt bei den hydratisierten Polymeren eine minimale Wasseraufnahmefähigkeit. Dagegen zeigen die hydrolysierten Polymere ab 30 mol % 3-MDP-Fru-Anteilen ein Ansteigen des Wassergehalts mit zunehmenden Fructose-Anteilen. Daraus ist erkennbar, dass die hydrolysierten Polymere auf Grund ihrer abgespaltenen Schutzgruppen viel hydrophiler sind und entsprechend mehr Wasser aufnehmen, obwohl sie fast keine lineare Quellung zeigen. Von den Polymeren 247 - 254 sind nur die mit 70 und 60 mol % 3-MDP-Fru-Anteilen flexibel weich und die restlichen hart (s. lineare Quellung, Diagramm 82).

3.16.3.5 Sauerstoffpermeation der Hydrogele aus 3-MDP-Fru (36), und MA-p-Ts-TSi (55) Optomer®

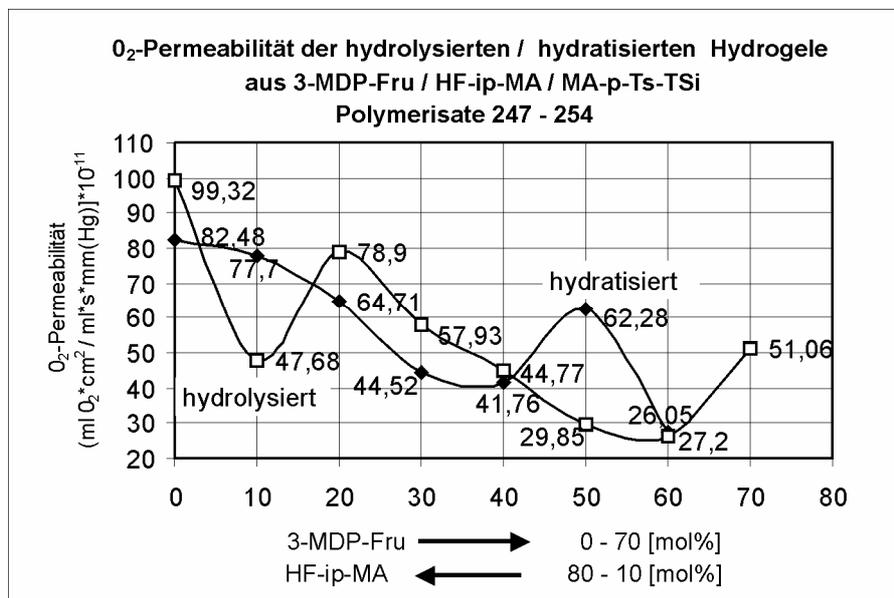


Diagramm 84

Da der Wassergehalt der Polymere 247 - 254 nur bei den Polymeren mit höherem 3-MDP-Fru-Anteil feststellbar ist, spielt er zur Erhöhung der O₂-Permeabilität dieser Polymere keine wesentliche Rolle. Die Siloxan-Anteile (MA-p-Ts-TSi, Optomer® 2376) sind für diese Polymere mit 20 mol % überall gleich. Die steigende Tendenz der O₂-Permeabilität wird allein durch HF-ip-MA bestimmt. Die Abweichung der Messwerte bei 10 mol % 3-MDP-Fru-Anteilen und 70 mol % HF-ip-MA-Anteilen (hydrolysiert) und 50 mol % 3-MDP-Fru-Anteilen und 30 mol % HF-ip-MA-Anteilen (hydratisiert) basieren auf eventuellen Messfehlern.

3.16.4 Eigenschaften der Hydrogele aus 3-O-Methacryloyl-1,2;4,5-di-O-isopropyliden- β -D-fructopyranose (3-MDP-Fru) (36), Hexafluorisopropylmethacrylat (HF-ip-MA) (53), 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan [(MA-p-Ts-TSi) (55) Optomer[®] 2376] und 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsilyloxy)disiloxan [(DMA-p-Ts-TSi) (56) (Optomer[®] 80722-63)]

Wie im Kapitel 3.16 angemerkt, besteht das Monomer 3-Methacryloxypropyl-tris(trimethylsilyloxy)silan (MA-p-Ts-TSi) (s. Tab. 42 – 43) laut GPC aus 8 mol % Dimer-Anteilen 1,3-Bis-(3-methacryloxypropyl)tetrakis(trimethylsilyloxy)disiloxan DMA-p-Ts-TSi (Optomer[®] 80722-63, Firma Vickers Laboratories Limited). Für die Polymere 258 – 260 in Tabelle 45 mit **3-MDP-Fru**, HF-ip-MA und MA-p-Ts-TSi wurden zusätzlich 0,5 mol % des Vernetzer-Dimers DMA-p-Ts-TSi, eingesetzt. Es ergibt sich für die Polymere 258 – 260 ein *Gesamt-Dimer-Anteil von ca. 2 mol %*. Hier sind die Sauerstoffpermeabilitätswerte auf Grund des vermehrten Einbaus von Siloxan-Einheiten höher als bei den Polymeren 247 - 254 (s. Tab. 44 – 45). Die steigende O₂-Permeabilitätstendenz ist durch die Höhe des Anteils an HF-ip-MA, MA-p-Ts-TSi und auch durch die strukturelle Beschaffenheit des Vernetzers DMA-p-Ts-TSi zu begründen. Dies erkennt man besonders gut an den Messwerten der vollzähligen Reihen an zuckersiloxanhaltigen Hydrogelen (s. Tab. 42 und 44).

Eine Auswertung in Form von Diagrammen erfolgt wegen der geringen Anzahl an Proben nicht, da keine plausible Aussage zu erwarten ist.

Der Einfluss der hydrophilen Comonomere auf die Erhöhung der O₂-Permeabilität reicht maximal bis 45 [ml O₂ * cm² / ml * s * mmHg] (s. Kap. 3.12.3.4, Diagramm 70), wobei bei zuckersiloxanhaltigen Hydrogelen der Einfluss des Siloxans auf die Erhöhung der O₂-Permeabilität eine dominante Rolle spielt (vergl. Diagramme 79 und 84).

Tabelle 45: Polymere aus 3-MDP-Fru, HF-ip-MA vernetzt mit MA-p-Ts-TSi und DMA-p-Ts-TSi

Probe Nr.	3-MDP- Fru [mol %]	HF-ip- MA [mol %]	MA-p- Ts-Tsi [mol %]	extrahier- bare Anteile R [%]	H [%] hydra- tisiert	Schutz- gruppen- Abspaltung Gew.- Verlust [%]	H [%] hydro- lysiert	LE [%] hydro- lysiert	$P \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydratisiert 35°C	$P \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydrolysiert 35°C	$n_D^{35^\circ}$ hydrolysiert	Kugel- druck- härte [N / mm ²]
258	70	10	20	2,26	4,08	72,93	74,71	7,14	21,50	37,13	1,382	147,10
259	10	70	20	0,91	0,21	1,41	1,13	0,00	88,90	47,90	1,410	82,08
260	0	80	20	0,43	0,20	0,50	0,59	0,00	120,20	148,70	1,399	61,92

3.17. Zusammenfassung der Untersuchungen der Hydrogele aus Sacchariden mit 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (5) und Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) (54)

Aus dem Vergleich der Eigenschaften von perfluoralkylmethacrylat-, saccharid- und **HEMA**-haltigen Hydrogelen mit denjenigen von perfluoralkylmethacrylat-, saccharid- und **tm-Si-O-EMA**-haltigen sowie **siloxan**-haltigen Hydrogelen in Kapitel 3.9 – 3.14 geht deutlich hervor, dass diejenigen Hydrogele, die kein tm-Si-O-EMA bzw. Siloxan enthalten, am besten dem theoretisch erwarteten Verhalten bezüglich ihres Wassergehalts, ihrer linearen Quellung und ihrer Sauerstoffpermeabilität zu ihren hydrophil-hydrophoben Anteilen entsprechen.

Da die Hydrogele, die Perfluoralkylmethacrylat, Saccharid und **HEMA** enthalten, mit ihrem hydrophoben Comonomer Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) bessere Ergebnisse geliefert haben als diejenigen mit Comonomeranteilen an TF-p-MA und HF-ip-MA, werden an dieser Stelle die Eigenschaften dieser Hydrogele bezüglich ihrer unterschiedlichen Saccharid-(Fructose, Galactose) und Polyalkohol-(Xylit, Adonit)Anteile miteinander verglichen.

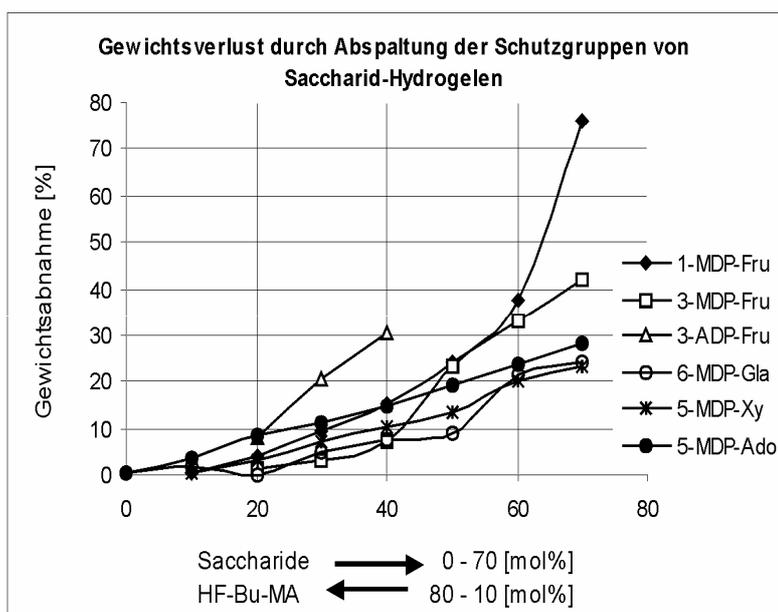


Diagramm 85

Der Gewichtsverlust nach der Hydrolyse der Isopropylidengruppen der Zuckeralkohol-Hydrogele aus 1-MDP-Fru, 3-MDP-Fru, 3-ADP-Fru, 6-MDP-Gal, 5-MDP-Xy und 5-MDP-Ado nimmt mit steigendem Anteil der Schutzgruppen des Zuckeralkohols linear zu. Nur die Messwerte von 1-MDP-Fru entsprechen dem erwarteten theoretischen Wert. Die Messwerte der Gewichtsabnahme aller anderer untersuchter Zuckeralkohol-Hydrogele liegen ca. 20 % unterhalb der theoretisch erwarteten Werte (s. Kap. 3.10.2.2). Auf Grund dieser Werte scheinen die Estergruppen von der Abspaltung verschont worden zu sein.

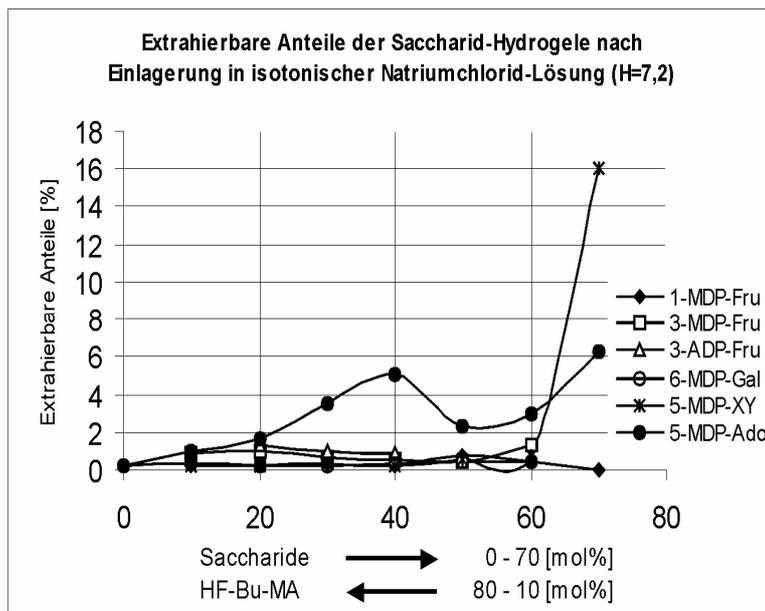


Diagramm 86

Die geringe Menge der wasserlöslichen Anteile (extrahierbare Anteile) der Zuckeralkohol-Hydrogele aus 1-MDP-Fru, 3-MDP-Fru, 3-ADP-Fru, 6-MDP-Gal, 5-MDP-Xy und 5-MDP-Ado zeigt das Ausmaß der Polymerisation an. Sie nimmt mit steigenden Zuckeralkohol-Hydrogel-Anteilen minimal zu. Die Messwerte liegen, mit Ausnahme derjenigen von 5-MDP-Ado und des letzten von 5-MDP-Xy im Bereich bis 2 %. Nur der Wert des 70 %igen 5-MDP-Xy-Hydrogels liegt oberhalb von 10 %. Dieses könnte ein Messfehler sein.

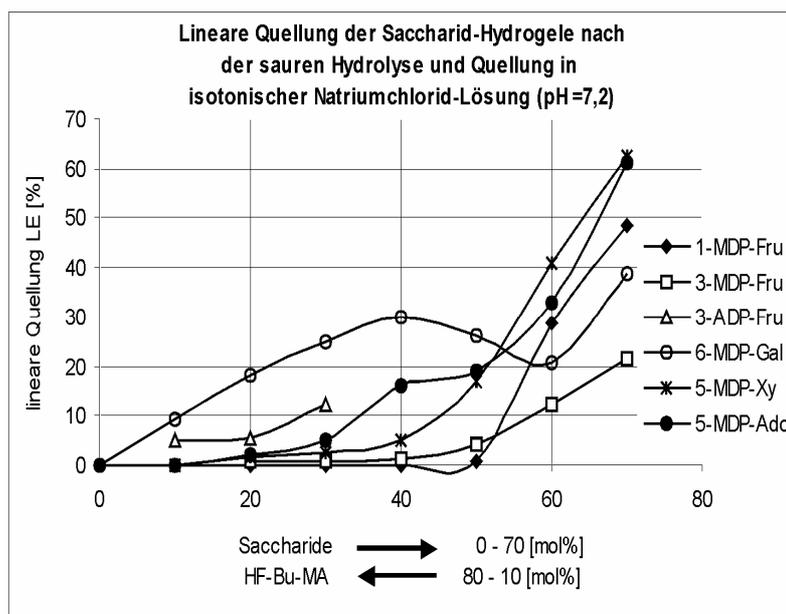


Diagramm 87

Die lineare Quellung der Zuckeralkohol-Hydrogele aus 1-MDP-Fru, 3-MDP-Fru, 3-ADP-Fru, 6-MDP-Gal, 5-MDP-Xy und 5-MDP-Ado steht in direktem Zusammenhang zu den Zuckeralkohol-Anteilen und dem Wassergehalt (s. Diagramm 88). Der Zuckeralkohol 6-MDP-Gal zeigt bei Zuckeralkohol-Anteilen von 40 – 60 mol % auf Grund der schlechten Hydrolysierbarkeit (vergl. Kap. 3.10.2.2) dieser Polymere abfallende Tendenz.

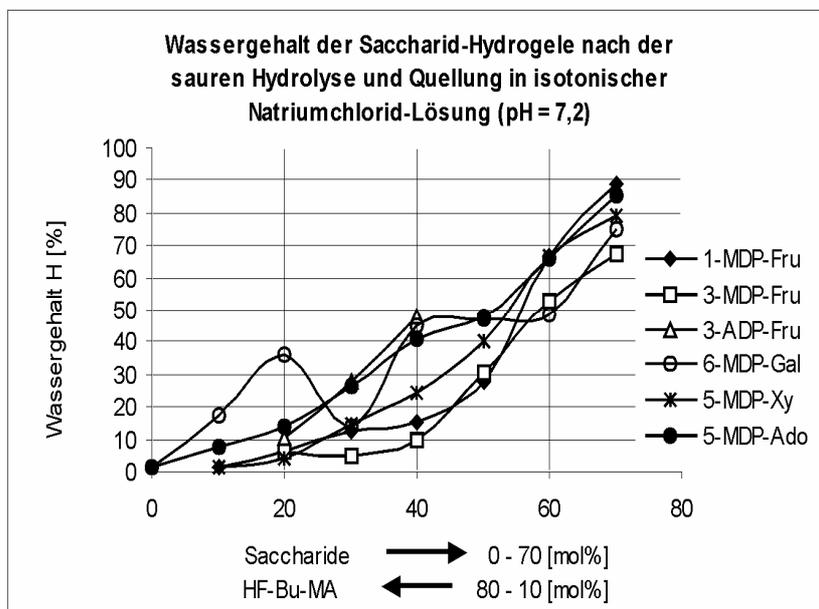


Diagramm 88

Im Diagramm 88 sind die Werte des Wassergehalts der hydrolysierten Zuckeralkohol-Hydrogele aus 1-MDP-Fru, 3-MDP-Fru, 3-ADP-Fru, 6-MDP-Gal, 5-MDP-Xy und 5-MDP-Ado einander gegenübergestellt. Diese Polymere sind nach saurer Hydrolyse hydrophiler und können im Gegensatz zu den nicht hydrolysierten Polymeren viel mehr Wasser aufnehmen. Je höher der hydrophile Anteil der Zuckeralkohole eines Hydrogels ist, desto höher ist ihr Wassergehalt. Der ungleichmäßig ansteigende Verlauf der Wassergehaltswerte des Hydrogels 6-MDP-Gal deutet auf eine unvollständige Abspaltung der Schutzgruppen hin.

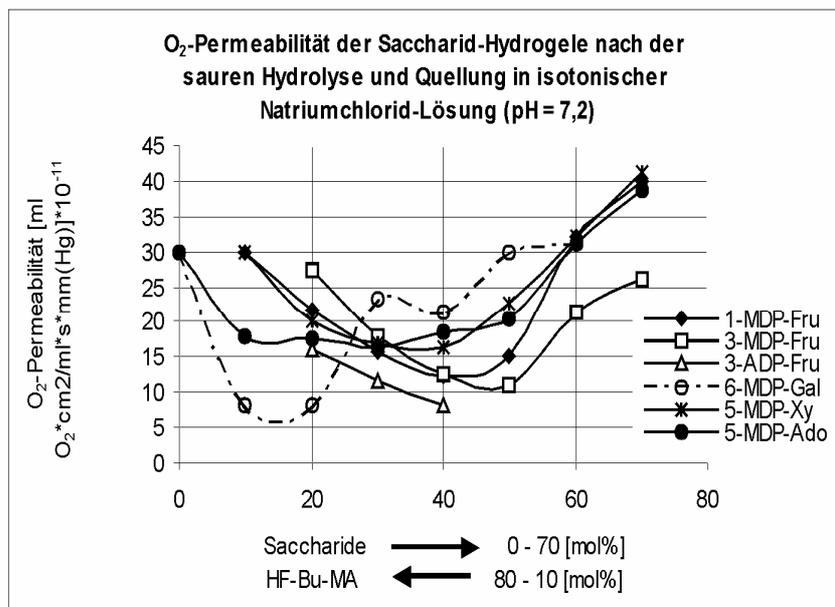


Diagramm 89

Aus dem Vergleich der Sauerstoffpermeabilitätswerte der hydrolysierten Zuckeralkohol-Hydrogele aus 1-MDP-Fru, 3-MDP-Fru, 3-ADP-Fru, 6-MDP-Gal, 5-MDP-Xy und 5-MDP-Ado wird der direkte Zusammenhang der O₂-Permeabilität und des Wassergehalts (Diagramm 88) deutlich. Je höher der Wassergehalt ist, desto höher ist die O₂-Permeabilität. Der Einfluss von Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) auf die Steigerung der O₂-Permeabilität ist nur bei den Polymeren ohne Zuckeralkohol-Anteil, den Polymeren mit 80 mol % an HF-Bu-MA, erkennbar. Ansonsten ist durch die Mischverhältnisse von Zuckeralkohol und perfluoriertem Methacrylat (HF-Bu-MA) bis ca. 40 mol % an Zuckeralkohol eine Abnahme zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung der Zuckeralkohol-Anteile dominiert der durch Zuckeralkohol bedingte hydrophile Anteil bezüglich der Erhöhung der O₂-Permeabilität. Deswegen sind die Kurven der hydrolysierten Polymere (dieser Art der Hydrogele) parabelförmig. Die Hydrogele mit 6-MDP-Gal zeigen ein abweichendes Verhalten auf Grund ihrer schlechten Hydrolysierbarkeit und abweichend durchgeführten Hydrolyse-Bedingungen (s. Kap. 3.12.2.2).