

Die schlechte Hydrolysierbarkeit dieser Polymere wird durch die niedrigen O_2 -Permeationsmesswerte der unter normalen Bedingungen hydrolysierten Polymere aus 6-MDP-Gal und HF-ip-MA bewiesen (absinkender O_2 -Permeationsmesswert trotz ansteigender 6-MDP-Gal-Anteile). Der zu hohe O_2 -Permeationsmesswert ($100 \text{ [ml } O_2 \cdot \text{cm}^2 / \text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mmHg}]$) der Polymere aus 6-MDP-Gal und TF-p-MA / HF-Bu-MA mit 20 und 40 mol % an 6-MDP-Gal-Anteilen zeigt, dass es bei diesen Polymeren zur Esterspaltung gekommen ist.

3.14 Hydrogele mit 5-MDP-Xy, HEMA / tm-Si-O-EMA / MMA und Perfluoralkylmethacrylat (TF-p-MA, HF-ip-MA, HF-Bu-MA)

3.14.1 Eigenschaften der Hydrogele aus 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenxylyl (5-MDP-Xy) (44), Tetrafluorpropylmethacrylat (TF-p-MA) (52), Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) (54) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (5)

Die in den folgenden Tabellen 34, 35 und 36 zusammengestellten Polymere 111 – 118 / 103 - 110 / 1 - 7 beinhalten 20 mol % HEMA und in variabler Zusammensetzung 80 mol % 5-MDP-Xy und TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA. Die Werte für den Wassergehalt, die Abspaltung der Schutzgruppen der Polyalkohol-Anteile (5-MDP-Xy) und die lineare Quellung steigen mit absinkenden TF-p-MA-/ HF-ip-MA-/ HF-Bu-MA- und ansteigenden 5-MDP-Xy-Anteilen an. Die geringen extrahierbaren Anteile bezeichnen den guten Polymerisationsvorgang. Die Brechungsindices $n_D^{35^\circ}$ dieser Polymere liegen innerhalb der Indices des feuchten Poly-HEMAs (1,43) und des Tränenfilms (1,336). Die Kugeldruckhärte (vergl. Kap. 3.4.5) wird mit einem Auflagegewicht von 358 N, einem Kugeldurchmesser von $d = 5 \text{ mm}$ und einer Eindringtiefe zwischen $> 0,15 \text{ mm}$ und $< 0,35 \text{ mm}$ gemessen. Sie nimmt mit vermehrten Isopropyliden-Schutzgruppen zu. Die Sauerstoffpermeabilität nimmt mit steigendem Wassergehalt in Abhängigkeit von Polyalkohol-Anteilen (Xylit) entsprechend zu. Ab einem Anteil von 40 - 50 mol % von TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA steigt die O_2 -Permeabilität unter dem Einfluss von Perfluoralkylmethacrylat wieder an. Weitere Interpretationen und die Zusammenhänge siehe die nachfolgenden Diagramme 56 – 61.

Tabelle 34: Polymere aus 5-MDP-XY, TF-p-MA und HEMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP- Xy [mol %]	TF-p- MA [mol %]	HEMA [mol%]	extrahier- bare 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		
111	70	10	20	2,38	7,87	24,07	73,41	47,50	13,40	42,40	1,370	160,9
112	60	20	20	1,84	7,11	21,60	62,00	33,33	12,10	31,80	1,380	174,0
113	50	30	20	1,59	5,55	19,14	50,56	20,00	7,40	19,00	1,404	153,2
114	40	40	20	1,46	3,18	16,53	11,70	12,50	4,80	11,70	1,422	150,7
115	30	50	20	1,04	2,98	14,13	6,60	6,67	3,30	6,60	1,434	150,7
116	20	60	20	0,55	1,30	12,13	3,50	0,83	1,40	3,50	1,443	136,7
117	10	70	20	0,58	1,17	6,27	4,20	0,83	1,50	4,20	1,444	139,7
118	0,0	80	20	0,67	1,14	0,33	1,08	2,36	2,31	7,43	1,437	*

Probekörper während der Messung gesprungen

Tabelle 35: Polymere aus 5-MDP-XY, HF-ip-MA und HEMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP-XY [mol %]	HF-ip-MA [mol %]	HEMA [mol %]	extrahierbare Anteile R [%]	H [%] hydratisiert	Schutzgruppen-Abspaltung Gew.-Verlust [%]	H [%] hydrolysiert	LE [%] hydrolysiert	$P \cdot 10^{-11} \left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ 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	Kugeldruckhärte [N / mm ²]
103	70	10	20	3,22	8,63	24,61	69,46	40,00	3,80	36,90	1,380	*
104	60	20	20	1,50	3,23	20,99	55,81	25,00	4,20	24,70	1,390	154,4
105	50	30	20	1,40	2,29	18,72	41,81	12,50	5,20	15,20	1,410	133,0
106	40	40	20	0,87	1,45	16,00	34,27	8,33	4,30	11,90	1,420	149,6
107	30	50	20	0,94	1,33	13,06	23,97	2,50	4,90	9,70	1,420	142,9
108	20	60	20	0,77	1,11	9,31	13,21	0,00	7,60	7,70	1,420	140,8
109	10	70	20	0,66	0,89	5,22	11,16	0,00	7,90	9,00	1,410	139,7
110	0,0	80	20	1,50	0,81	0,41	2,11	0,00	19,00	22,00	1,399	*

Probekörper während der Messung gesprungen

Tabelle 36: Polymere aus 5-MDP-Xy, HF-Bu-MA und HEMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP-Xy [mol %]	HF-Bu-MA [mol %]	HEMA [mol %]	extrahierbare Anteile R [%]	H [%] hydratisiert	Schutzgruppen-Abspaltung Gew.-Verlust [%]	H [%] hydrolysiert	LE [%] hydrolysiert	$P \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ 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	Kugeldruckhärte [N / mm ²]
1	70	10	20	16,00	17,33	23,20	79,20	62,61	5,1	41,15	1,362	*
2	60	20	20	0,76	2,19	20,00	66,40	40,70	8,34	32,01	1,377	122
3	50	30	20	0,60	1,83	13,50	40,40	16,90	12,68	22,67	1,399	106
4	40	40	20	0,22	1,47	10,20	24,30	5,13	11,86	16,40	1,415	106
5	30	50	20	0,38	1,25	7,00	14,30	2,70	14,93	16,85	1,416	97
6	20	60	20	0,19	0,83	3,00	4,40	1,70	30,10	20,20	1,408	80
7	10	70	20	0,23	0,62	0,40	1,60	0,00	43,13	29,80	1,399	77

* Probe nicht messbar, da zerbrochen (spröde)

3.14.1.1 Abspaltung der Schutzgruppen der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA und HEMA (5)

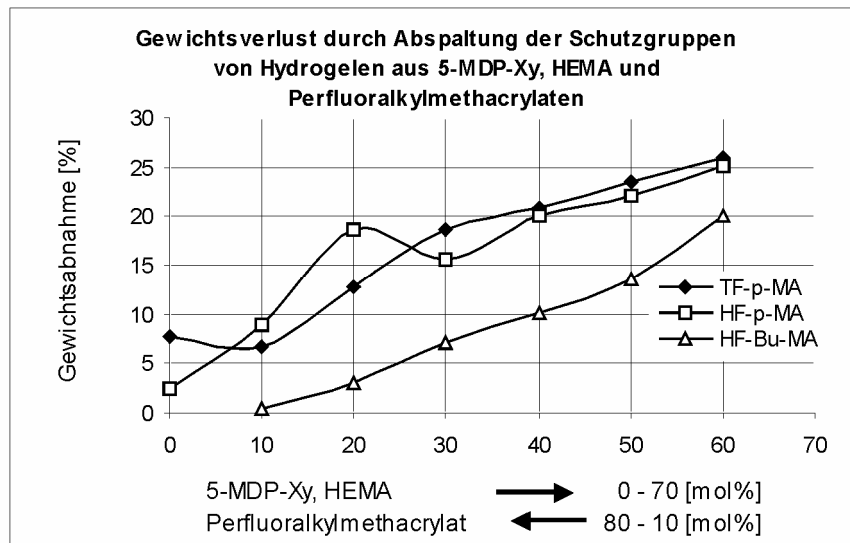


Diagramm 56

Der Gewichtsverlust nach der Hydrolyse der Isopropylidengruppen von 5-MDP-Xy der Polymere 111 – 118 / 103 - 110 / 1 - 7 nimmt mit steigendem Anteil der Schutzgruppen des Xylits zu. Die linear steigenden Messwerte des Gewichtsverlusts dieser Polymere sind einerseits ein Hinweis auf die problemlos erfolgende Abspaltung der Schutzgruppen, andererseits deuten sie darauf hin, dass keine Esterspaltung stattgefunden hat, weil sie ca. 20 % unterhalb des erwarteten theoretischen Wertes liegen.

3.14.1.2 Extrahierbare Anteile der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA und HEMA (5)

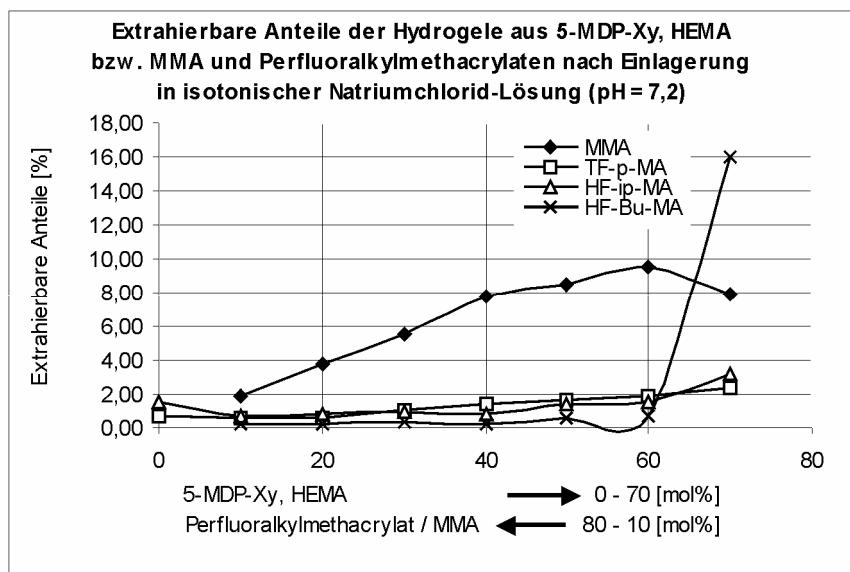


Diagramm 57

Die geringe Menge der wasserlöslichen Anteile (extrahierbare Anteile) der Polymere 111 – 118 / 103 - 110 / 1 - 7 zeigt das Ausmaß der Polymerisation an. Sie nimmt mit steigenden 5-MDP-Xy-Anteilen minimal zu. Der Vergleich der extrahierbaren Anteile der fluorhaltigen Hydrogele aus 5-MDP-Xy (mit TF-p-MA / TF-ip-MA / HF-Bu-MA) mit den nichtfluorhaltigen Methacrylat-Hydrogelen wie 5-MDP-Xy-MMA (oberste Kurve) zeigt, dass polyalkoholhaltige Methacrylat-Hydrogele höhere extrahierbare Anteile besitzen.

3.14.1.3 Lineare Quellung der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA und HEMA (5)

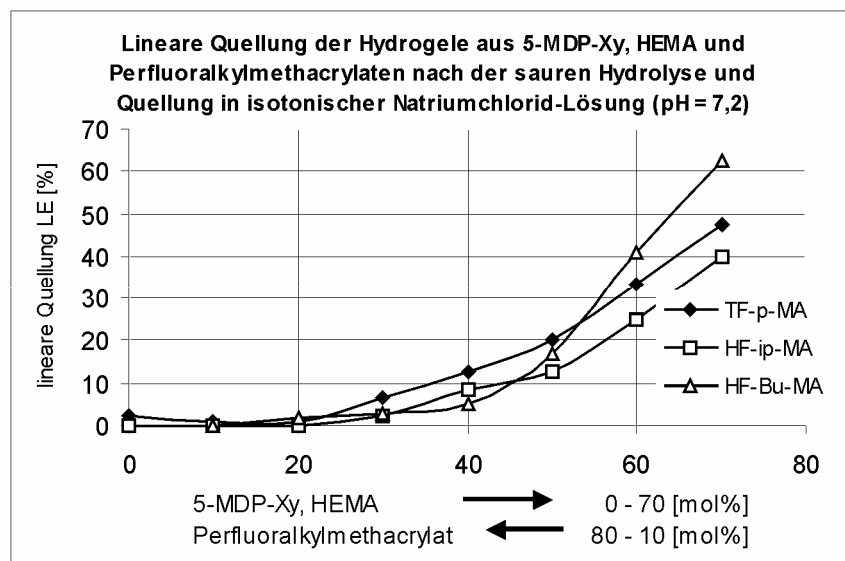


Diagramm 58

Die lineare Quellung der Hydrogele 111 – 118 / 103 - 110 / 1 - 7 steht in direktem Zusammenhang zu den 5-MDP-Xy-Anteilen und dem Wassergehalt (s. Tab. 34 - 36; Diagramm 59). Der gleichmäßige Verlauf der Kurven deutet auf eine sehr gute Hydrolyse und lineare Quellung hin.

3.14.1.4 Wassergehalt der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA und HEMA (5)

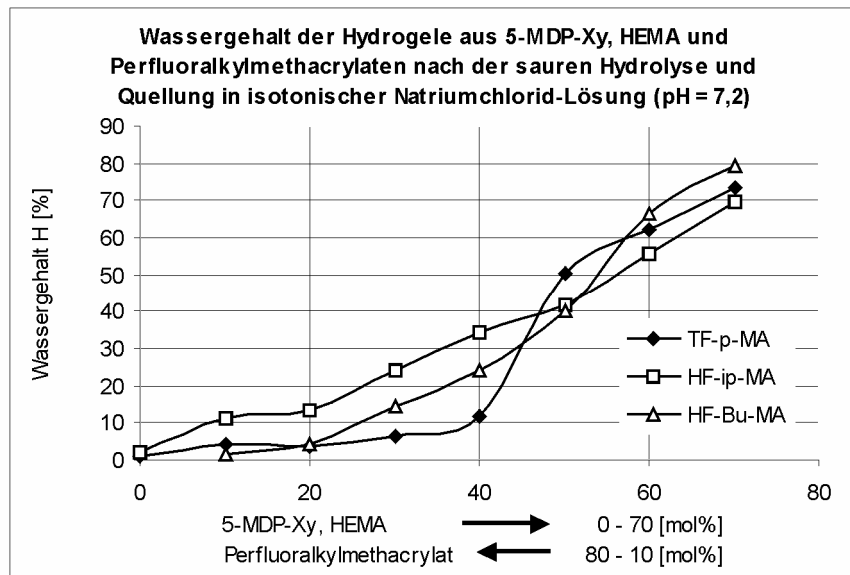


Diagramm 59

Im Diagramm 59 sind die Werte des Wassergehalts nach der Hydrolyse der Polymere 111 – 118 / 103 - 110 / 1 - 7 einander gegenübergestellt. Diese Polymere sind nach saurer Hydrolyse hydrophiler geworden, dadurch können sie im Gegensatz zu den nicht hydrolysierten Polymeren (s. Tab. 34 - 36) viel mehr Wasser aufnehmen. Je höher ihre hydrophilen Anteile (Xylit) sind, desto höher ist ihr Wassergehalt. Der gleichmäßig ansteigende Verlauf der Wassergehalt-Kurven deutet auf eine vollständige Abspaltung der Schutzgruppen hin.

3.14.1.5 Sauerstoffpermeation der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA und HEMA (5)

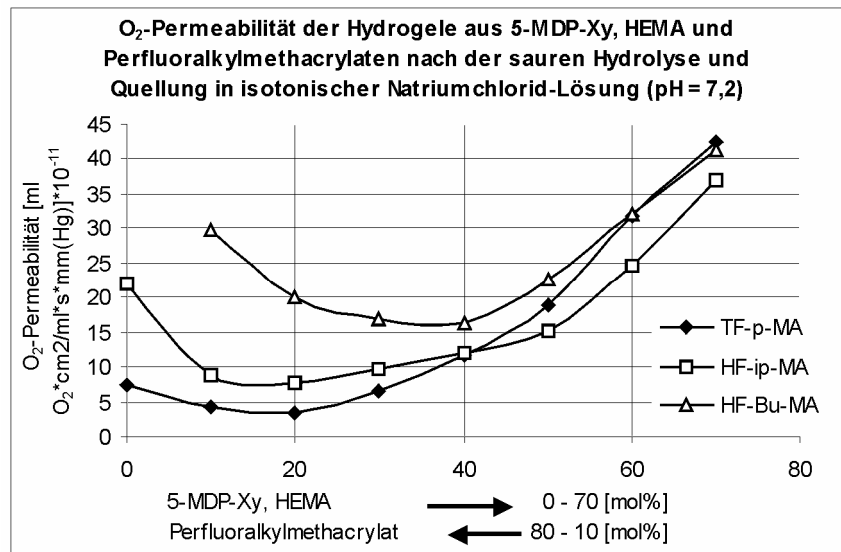


Diagramm 60

Aus dem Vergleich der Sauerstoffpermeabilitätswerte der hydrolysierten und der hydratisierten Polymere 111 – 118 / 103 - 110 / 1 - 7 (s. Tab. 34 – 36) wird der direkte Zusammenhang der O₂-Permeabilität und des Wassergehalts (Diagramm 59) 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 im Vergleich mit Tetrafluorbutylmethacrylat (TF-p-MA) und Hexafluorisopropylmethacrylat (HF-ip-MA) deutlich höher. Bei den hydratisierten Polymeren ergibt sich die lineare Abnahme der O₂-Permeabilität ausschließlich durch die Abnahme der Fluoralkylmethacrylat-Anteile. Die Abnahme der Permeabilität bei sinkenden TF-p-MA-/ HF-ip-MA-/ HF-Bu-MA-Anteilen bei den hydrolysierten Polymeren wirkt bis auf 20 bzw. 40 mol %, oberhalb eines Anteils von 20 bzw. 40 mol % steigt die Permeabilität auf Grund steigender freier OH-Gruppen, die durch die vermehrten Xylit-Anteile bedingt sind. Deswegen ist die Kurve der hydrolysierten Polymere parabelförmig. Der fallende Ast wird durch den Einfluß von TF-p-MA-/ HF-ip-MA-/ HF-Bu-MA und der steigende Ast allein durch vermehrte hydrophile Xylit-Anteile verursacht. Die Polymere mit 80 mol % Perfluoralkylmethacrylat entsprechen einer harten Kontaktlinse und die Polymere mit 70 mol % Polyalkohol mit ihrem hohen Wassergehalt, ihrer linearen Quellung und begrenzten mechanischen Stabilität einer weichen Kontaktlinse.

3.14.1.6 Zusammenhang von Wassergehalt und Sauerstoffpermeation

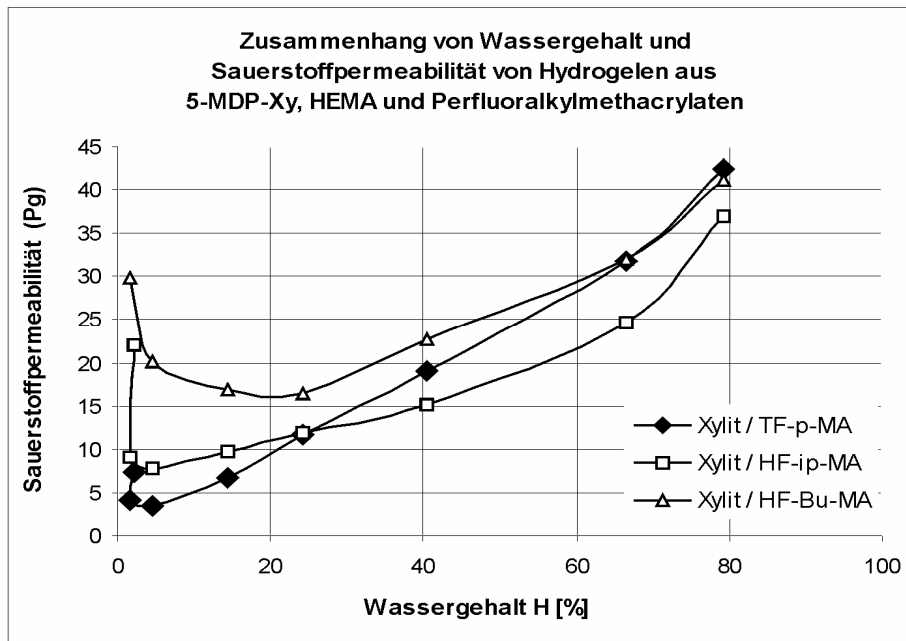


Diagramm 61

Im Diagramm 61 wird an den Hydrogelen aus 5-MDP-Xy und TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA der bisher beschriebene lineare Zusammenhang zwischen der O₂-Permeabilität und dem Wassergehalt sowie der Hydrophilie eines Hydrogels besonders deutlich und klar erkennbar.

3.14.2 Eigenschaften der Hydrogele aus 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenxylit (5-MDP-Xy) (44), Tetrafluorpropylmethacrylat (TF-p-MA) (52) / Hexafluorpropylmethacrylat (HF-ip-MA) (53), Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) (54) und 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat (tm-Si-O-EMA) (51)

Die in den folgenden Tabellen 37, 38 und 39 zusammengestellten Polymere 127 – 134 / 135 – 142 / 119 - 126 beinhalten 20 mol % tm-Si-O-EMA und 80 mol % 5-MDP-Xy und TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA in variabler Zusammensetzung. Die Werte für den Wassergehalt, die Abspaltung der Schutzgruppen der Polyalkohol-Anteile 5-MDP-Xy und die lineare Quellung steigen mit absinkenden TF-p-MA-/ HF-ip-MA-/ HF-Bu-MA- und ansteigenden 5-MDP-Xy-Anteilen an. Die geringen extrahierbaren Anteile bezeichnen den guten Polymerisationsvorgang. Die Brechungsindices $n_D^{35^\circ}$ liegen innerhalb der Indices des feuchten HEMAs (1,43) und des Tränenfilms (1,336). Die Kugeldruckhärte (Kap 3.4.5) wird mit einem Auflagegewicht von 358 N, einem Kugeldurchmesser von $d = 5$ mm und einer Eindringtiefe zwischen $> 0,15$ mm und $< 0,35$ mm gemessen. Sie nimmt mit vermehrten Isopropyliden-Schutzgruppen zu. Die Sauerstoffpermeabilität nimmt mit steigendem Wassergehalt in Abhängigkeit von Polyalkohol-Anteilen (Xylit) entsprechend zu. Weitere Interpretationen und die Zusammenhänge siehe die nachfolgenden Diagramme 62 – 66.

Tabelle 37: Polymere aus 5-MDP-Xy, TF-p-MA und tm-Si-0-EMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP- Xy [mol %]	TF-p- MA [mol %]	tm-Si-0- EMA [mol %]	extrahier- bare 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		
127	70	10	20	5,30	14,69	27,97	84,62	73,28	16,10	53,20	1,354	172,3
128	60	20	20	3,31	9,32	26,04	74,38	44,00	16,30	36,70	1,369	168,1
129	50	30	20	2,31	8,25	23,47	61,39	25,98	12,40	29,80	1,380	188,4
130	40	40	20	2,09	4,72	20,92	49,40	13,38	7,30	16,40	1,409	155,8
131	30	50	20	1,64	2,43	18,64	26,95	2,36	2,00	4,50	1,433	95,25
132	20	60	20	1,46	2,29	12,80	18,61	3,17	2,60	6,80	1,449	77,39
133	10	70	20	1,11	1,43	6,79	8,62	3,17	7,20	21,80	1,427	77,51
134	0,0	80	20	0,78	1,24	7,63	7,09	1,58	7,20	21,80	T	66,19

T = Probekörper ist trüb

Tabelle 38: Polymere aus 5-MDP-Xy, HF-ip-MA und tm-Si-0-EMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP- Xy [mol %]	HF-ip- MA [mol %]	tm-Si-0- EMA [mol %]	extrahier- bare 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		
135	70	10	20	1,98	7,21	27,38	79,25	56,69	7,50	44,80	1,36	171,6
136	60	20	20	2,57	6,14	25,20	67,04	35,24	5,70	34,10	1,38	172,6
137	50	30	20	1,86	4,70	22,12	55,47	23,01	7,80	27,40	1,39	166,2
138	40	40	20	1,18	3,08	20,12	41,15	12,69	11,30	29,80	1,40	123,5
139	30	50	20	2,87	4,15	15,65	24,14	3,17	13,90	14,44	1,42	120,8
140	20	60	20	4,10	5,51	18,62	45,31	16,00	13,30	*	1,39	70,09
141	10	70	20	1,18	1,44	8,87	19,99	2,40	19,70	13,28	T	106,9
142	0,0	80	20	1,80	0,77	2,45	11,31	2,00	19,59	25,08	T	96,08

*Probe nicht messbar, da zerbrochen (spröde); T= trüb

Tabelle 39: Polymere aus 5-MDP-Xy, HF-Bu-MA und tm-Si-0-EMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP- Xy [mol %]	HF-Bu- MA [mol %]	tm-Si-0- EMA [mol %]	extrahier- bare 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		
119	70	10	20	5,60	13,79	27,33	80,32	58	17,90	48,20	1,358	100,8
120	60	20	20	6,80	13,12	24,63	68,53	0,34	10,50	35,10	1,376	98,04
121	50	30	20	3,10	6,45	14,31	56,89	0,24	10,50	28,80	1,386	86,09
122	40	40	20	0,92	1,44	15,67	37,30	0,13	18,50	10,30	1,409	108,8
123	30	50	20	2,80	3,46	15,52	35,31	0,15	23,40	27,70	1,411	60,85
124	20	60	20	2,90	2,61	10,97	14,85	0,07	28,80	30,79	1,418	50,06
125	10	70	20	2,60	1,39	8,35	12,14	0,07	35,60	27,20	1,410	45,25
126	0,0	80	20	2,36	1,15	2,07	5,88	0,0	28,84	25,84	T	18,43

T = trüb

3.14.2.1 Abspaltung der Schutzgruppen der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA (54) und tm-Si-O-EMA (51)

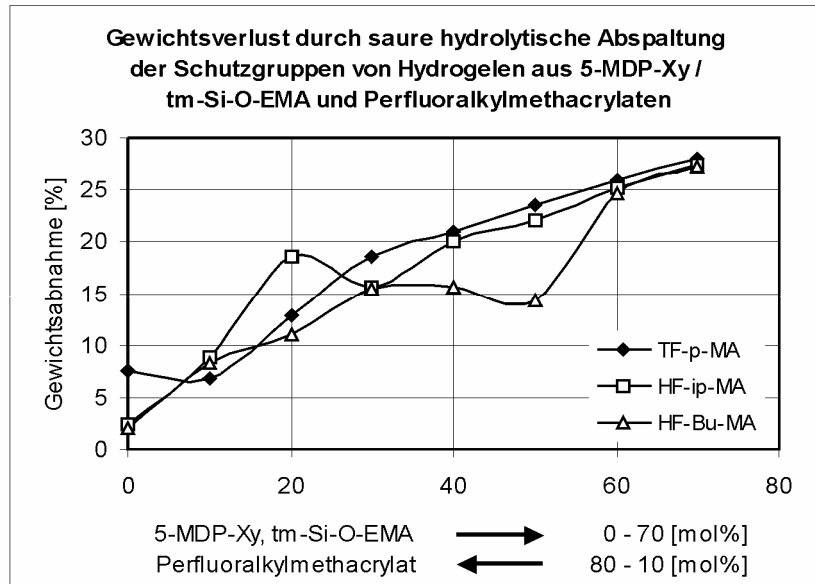


Diagramm 62

Der Gewichtsverlust nach der Hydrolyse der Isopropylidengruppen von 5-MDP-Xy der Polymere 127 – 134 / 135 – 142 / 119 - 126 nimmt mit steigendem Anteil der Schutzgruppen des Xylits linear zu. Die Schutzgruppen des 5-MDP-Xy / tm-Si-O-EMA / HF-Bu-MAs sind im Bereich 30, 40, und 50 mol % nicht ausreichend hydrolysiert. Darum ist an dieser Stelle keine steigende Tendenz erkennbar (s. Kap. 3.12.2.2).

3.14.2.2 Extrahierbare Anteile der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA (54) und tm-Si-O-EMA (51)

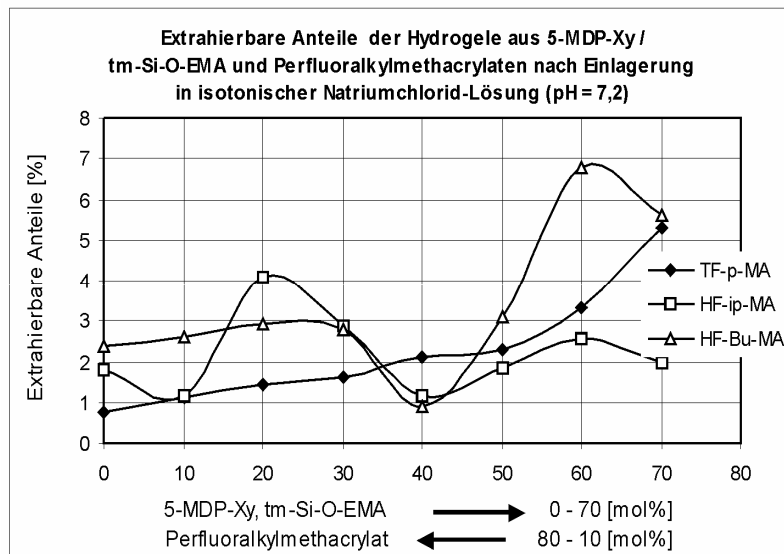


Diagramm 63

Die Menge der wasserlöslichen Anteile (extrahierbare Anteile) der Polymere 127 – 134 / 135 – 142 / 119 - 126 ist gering und zeigt das Ausmaß der Polymerisation an. Sie steigt mit erhöhten Xylit-Anteilen leicht an. Es ist nur bei den Polymeren aus 5-MDP-Xy / tm-Si-O-EMA / TF-p-MA eine linear steigende Tendenz bis zu 5 % erkennbar.

3.14.2.3 Lineare Quellung der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52), HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA (54) und tm-Si-O-EMA (51)

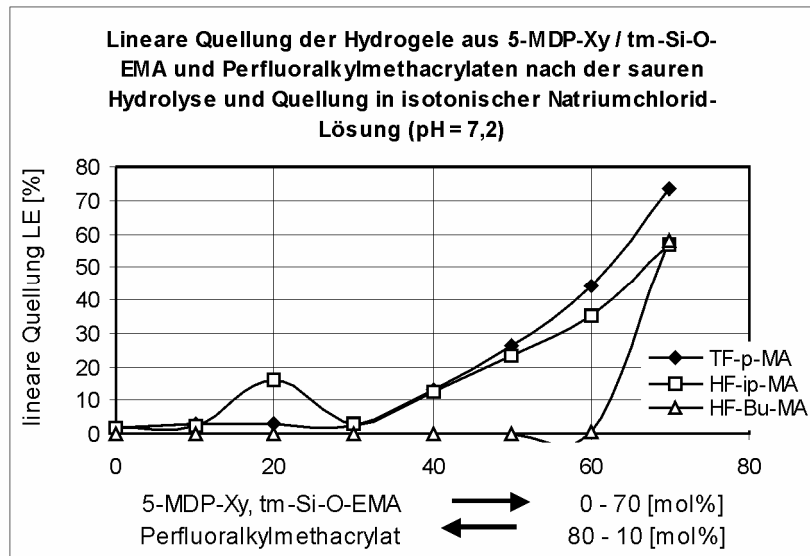


Diagramm 64

Die lineare Quellung der Polymere 127 – 134 / 135 – 142 / 119 - 126 steht in direktem Zusammenhang zu den 5-MDP-Xy Anteilen und dem Wassergehalt (s. Tab. 37 – 39, Diagramm 65). Aus den linearen Quellungswerten der 5-MDP-Xy / tm-Si-O-EMA-Hydrogele 127 – 134 mit TF-p-MA und 135 – 142 mit HF-ip-MA geht hervor, dass ihre Quellung schon ab 30 mol % 5-MDP-Xy beginnt. Die 5-MDP-Xy / tm-Si-O-EMA-Hydrogele 119 – 126 mit HF-Bu-MA quellen bei fast identischem Wassergehalt (Diagramm 65) aber erst ab 60 mol % 5-MDP-Xy.

3.14.2.4 Wassergehalt der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA (54) und tm-Si-O-EMA (51)

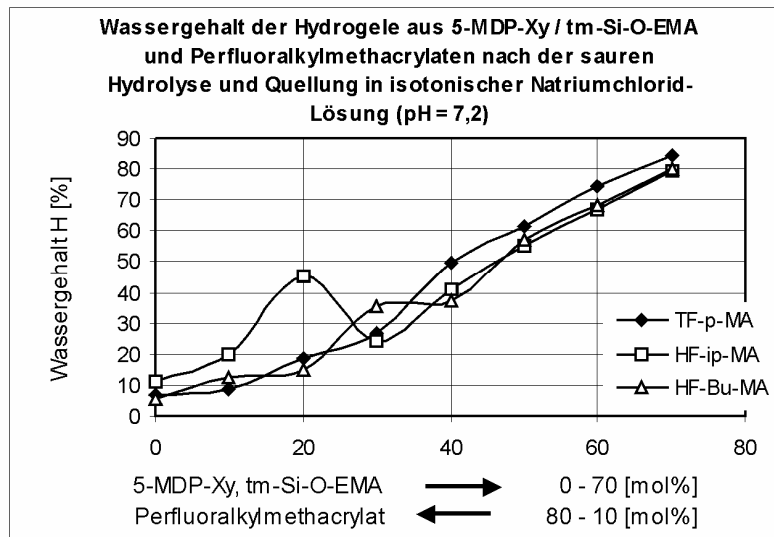


Diagramm 65

Im Diagramm 65 sind die Ergebnisse der Messungen des Wassergehalts der hydrolysierten Polymere 127 – 134 / 135 – 142 / 119 - 126 einander gegenübergestellt. Diese Polymere sind nach saurer Hydrolyse hydrophiler geworden, dadurch können sie im Gegensatz zu den nicht hydrolysierten Polymeren (vergl. Tab. 37 - 39) viel mehr Wasser aufnehmen. Es wird hier bestätigt, dass höhere hydrophile Anteile (Xylit) einen höheren Wassergehalt bedingen. Der Wassergehalt diese Hydrogele ist fast identisch mit demjenigen der Hydrogele ohne tm-Si-O-EMA (s. Diagramm 59).

3.14.2.5 Sauerstoffpermeation der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44) mit TF-p-MA (52) / HF-ip-MA (53) / HF-Bu-MA (54) und tm-Si-O-EMA (51)

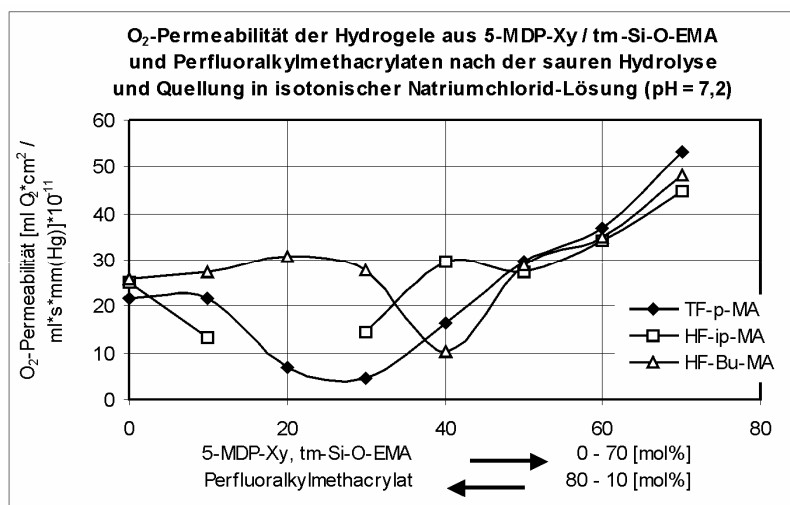


Diagramm 66

Aus dem Vergleich der Sauerstoffpermeabilitätswerte der hydrolysierten Hydrogele 127 – 134 / 135 – 142 / 119 - 126 wird der direkte Zusammenhang der O_2 -Permeabilität und des Wassergehalts (Diagramm 65) deutlich. Je höher der Wassergehalt ist, desto höher ist die O_2 -Permeabilität. Der Einfluss von Perfluoralkylmethacrylat (TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA) zur Steigerung der O_2 -Permeabilität ist bei 50 bis 80 mol % TF-p-MA- / HF-ip-MA- / HF-Bu-MA-Anteilen erkennbar. Bei den hydratisierten Polymeren (s. Tab. 37 – 39) dieser Reihe ergibt sich die Linearität der Messwerte (steigend bzw. fallend) ausschließlich durch Variation der TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA mit 5-MDP-Xy- und tm-Si-O-EMA-Anteilen. Bei den hydrolysierten Hydrogelen verursachen die Perfluoralkylmethacrylat-Anteile bis 50 mol % die sinkende O_2 -Permeabilitätswirkung. Danach steigt sie auf Grund freier OH-Gruppen, die durch die zunehmenden Xylit-Anteile bedingt sind, wieder an. Deswegen ist die Kurve der hydrolysierten Polymere parabelförmig. Der fallende Ast wird durch den Einfluß von TF-p-MA / HF-ip-MA / HF-Bu-MA und der steigende Ast allein durch vermehrte hydrophile Xylit-Anteile verursacht.

Aus dem Vergleich der O_2 -Permeationswerte von 5-MDP-Xy / tm-Si-O-EMA / Perfluoralkylmethacrylat (Diagramm 66) mit den O_2 -Permeationswerten von 5-MDP-Xy / HEMA / Perfluoralkylmethacrylat (Diagramm 60) kann man aus dem Einfluß von tm-Si-O-EMA an der Stelle von HEMA für alle hergestellten Hydrogele auf folgendes Resultat schließen: das Ersetzen von HEMA durch tm-Si-O-EMA erhöht im allgemeinen die O_2 -Permeationswerte, dagegen erhält man nicht unbedingt einen linearen Zusammenhang.

3.14.3 Eigenschaften der Hydrogele aus 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenxylyl (5-MDP-Xy) (44), Methylmethacrylat (MMA) (50) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (5)

Die in Tabelle 40 zusammengestellten Polymere 55 - 61 beinhalten 20 mol % HEMA und 80 mol % 5-MDP-Xy und MMA in variabler Zusammensetzung. Die Werte für den Wassergehalt, die Abspaltung der Schutzgruppen der Polyalkohol-Anteile 5-MDP-Xy und die lineare Quellung steigen mit absinkenden MMA- und ansteigenden 5-MDP-Xy-Anteilen an. Die geringen extrahierbaren Anteile bezeichnen den guten Polymerisationsvorgang. Die Brechungsindices $n_D^{35^\circ}$ der Polymere 55 - 61 liegen innerhalb der Indices des feuchten HEMAs (1,43), MMAs (1,49) und des Tränenfilms (1,336). Sie steigen mit zunehmenden MMA-Anteilen an. Die Kugeldruckhärte (vergl. Kap. 3.4.5) wird mit einem Auflagegewicht von 358 N, einem Kugeldurchmesser von $d = 5$ mm und einer Eindringtiefe von 0,15 mm gemessen. Sie nimmt mit vermehrten MMA-Anteilen zu. Die Sauerstoffpermeabilität nimmt mit steigendem Wassergehalt in Abhängigkeit von Polyalkohol-Anteilen (Xylit) entsprechend zu. Weitere Interpretationen und die Zusammenhänge siehe die nachfolgenden Diagramme.

Tabelle 40: Polymere aus 5-MDP-Xy, MMA und HEMA vernetzt mit 0.2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP- Xy [mol %]	MMA [mol %]	HEMA [mol %]	extrahier- bare Anteile R [%]	H [%] hydra- tisiert	Schutz- gruppen- Abspaltung Gew.- Verlust [%]	H [%] hydro- lysiert	LE [%] hydro- lysiert	$P \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml}(\text{O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm}(\text{Hg})} \right]$ hydrolysiert 35°C	$n_D^{35^\circ}$ hydrolysiert	Kugel- druck- härte [N / mm ²]
55	70	10	20	7,93	34,93	24,41	87,30	87,50	44,70	1,349	*
56	60	20	20	9,50	34,18	22,86	82,90	72,26	44,60	1,356	*
57	50	30	20	8,45	25,93	22,06	75,58	52,50	38,10	1,367	159,5
58	40	40	20	7,71	20,68	19,68	65,78	35,83	26,80	1,387	170,9
59	30	50	20	5,52	13,39	16,37	51,65	20,83	14,80	1,412	175,6
60	20	60	20	3,71	8,21	12,73	33,97	9,54	6,90	1,446	182,3
61	10	70	20	1,88	6,45	8,07	19,13	3,33	2,30	1,475	187,7

* Probekörper während der Messung zersprungen

3.14.3.1 Abspaltung der Schutzgruppen der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), MMA (50) und HEMA (5)

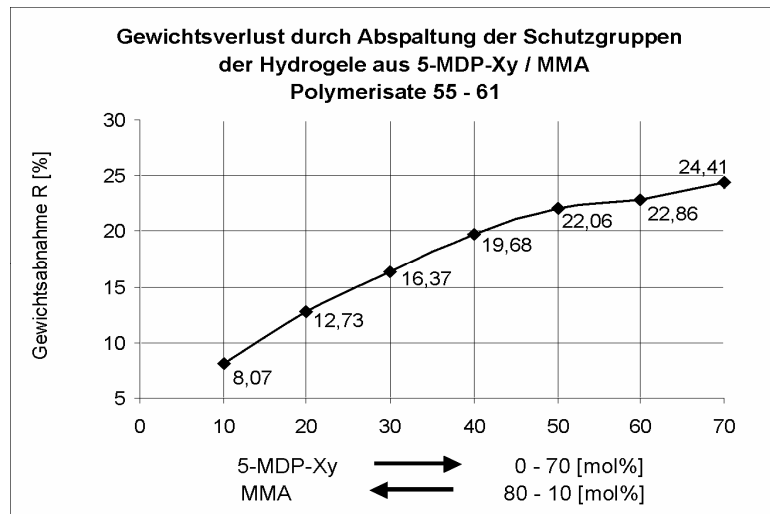


Diagramm 67

Der Gewichtsverlust durch die Abspaltung der Schutzgruppen nimmt mit steigendem Anteil der hydrolysierten Schutzgruppen von 5-MDP-Xy linear zu. Die Messwerte liegen 20 % unterhalb der theoretisch erwarteten Werte (s. Kap. 3.10.2.2).

3.14.3.2 Lineare Quellung der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), MMA (50) und HEMA (5)

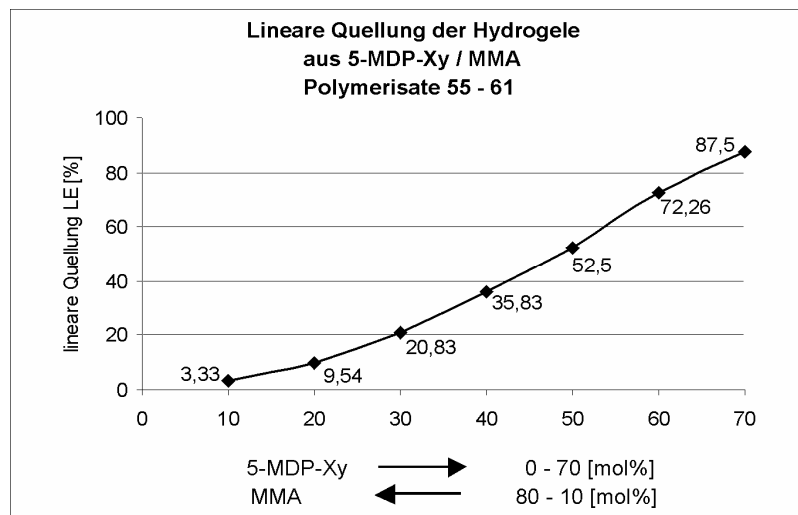


Diagramm 68

Die lineare Quellung der Polymere 55 - 61 steht in direktem Zusammenhang zu den 5-MDP-Xy-Anteilen und dem Wassergehalt (s. Tab. 40, Diagramm 69).

3.14.3.3 Wassergehalt der Hydrogele aus 5-MDP-Xy (44), MMA (50) und HEMA (5)

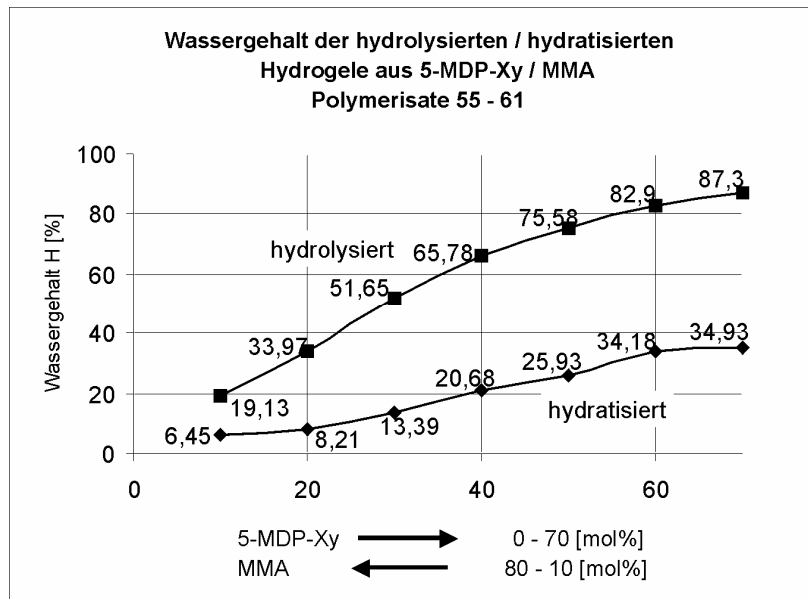


Diagramm 69

Im Diagramm 69 sind die Ergebnisse der Hydrolyse und der Hydratation der Polymere 55 – 61 einander gegenübergestellt. Diese Polymere sind nach saurer Hydrolyse hydrophiler geworden, dadurch können sie im Gegensatz zu den nicht hydrolysierten Polymeren (untere Kurve) viel mehr Wasser aufnehmen. Je höher ihre hydrophilen Anteile (Xylit) sind, desto höher ist ihr Wassergehalt.

3.14.3.4 Sauerstoffpermeation der Hydrogele 5-MDP-Xy (44), MMA (50) und (HEMA) (5)

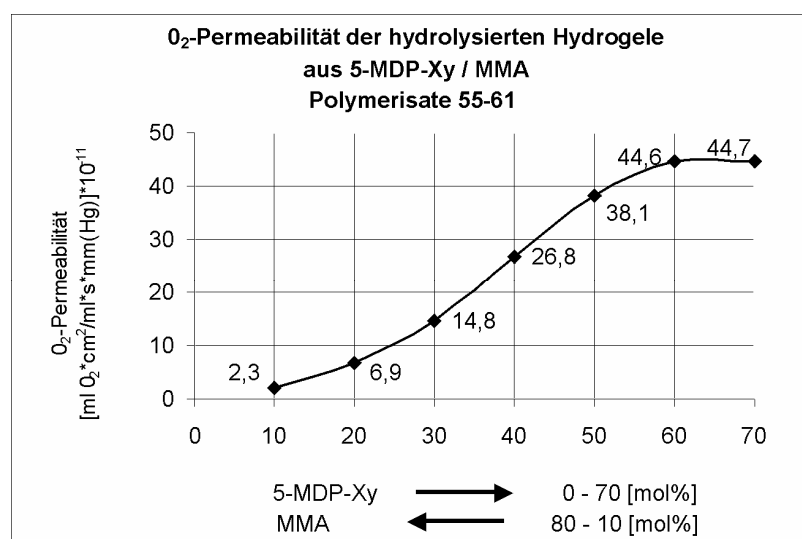


Diagramm 70

Die Sauerstoffpermeabilitätswerte der hydrolysierten Hydrogele aus 5-MDP-Xy und MMA 55 - 61 verdeutlichen den direkten Zusammenhang der O₂-Permeabilität und des Wassergehalts (s. Diagramm 69). Je höher der Wassergehalt ist, desto höher ist die O₂-Permeabilität. Da die fluorierten Methacrylatderivate nicht bei diesen Hydrogelen vorkommen, wird die Steigerung der O₂-Permeabilität allein auf Grund vermehrter freier OH-Gruppen, die durch die steigenden Xylit-Anteile bedingt sind, verursacht.

3.15 Hydrogele mit 5-MDP-Ado, HEMA und Perfluoralkylmethacrylat

3.15.1 Eigenschaften der Hydrogele aus 5-O-Methacryloyl-1,2;3,4-di-O-isopropylidenadonit (5-MDP-Ado) (43), Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) (54) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (5)

Die in Tabelle 41 zusammengestellten Polymere 75 - 82 beinhalten 20 mol % HEMA und 80 mol % 5-MDP-Ado und HF-Bu-MA in variabler Zusammensetzung. Die Werte für den Wassergehalt, die Abspaltung der Schutzgruppen der Polyalkohol-Anteile 5-MDP-Ado und die lineare Quellung steigen mit absinkenden HF-Bu-MA- und ansteigenden 5-MDP-Ado-Anteilen an. Die geringen extrahierbaren Anteile bezeichnen den guten Polymerisationsvorgang. Die Brechungsindices $n_D^{35^\circ}$ der Polymere 75 - 82 liegen innerhalb der Indices des feuchten Poly-HEMAs (1,43) und des Tränenfilms (1,336). Die Kugeldruckhärte (vergl. Kap. 3.4.5) wird mit einem Auflagegewicht von 132 N, einem Kugeldurchmesser $d = 5$ mm und einer Eindringtiefe zwischen $> 0,15$ mm und $< 0,35$ mm gemessen. Sie nimmt mit vermehrten Isopropyliden-Schutzgruppen zu. Die Sauerstoffpermeabilität nimmt mit steigendem Wassergehalt in Abhängigkeit von Polyalkohol-Anteilen (Adonit) entsprechend zu. Weitere Interpretationen und die Zusammenhänge siehe die folgenden Diagramme.

Tabelle 41: Polymere aus 5-MDP-Ado, HF-Bu-MA und HEMA vernetzt mit 0,2 mol % EGDMA

Probe Nr.	5-MDP- Ado [mol %]	HF-Bu- MA [mol%]	HEMA [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]
75	70	10	20	6,21	19,19	28,28	85,22	61,09	4,40	38,60	1,362	*
76	60	20	20	3,00	14,90	23,59	65,79	32,99	5,3	31,10	1,382	95,4
77	50	30	20	2,27	12,95	19,15	47,79	18,90	8,4	20,60	1,401	30,8
78	40	40	20	5,02	11,54	14,90	41,26	15,96	7,3	18,69	1,403	100,8
79	30	50	20	3,50	11,08	11,18	26,28	4,87	10	16,30	1,416	107
80	20	60	20	1,67	5,04	8,33	14,10	2,20	15,1	17,50	1,418	102,3
81	10	70	20	0,96	2,67	3,36	7,45	0,00	16,2	17,90	1,416	113,9
82	0,0	80	20	0,23	0,61	0,39	1,60	0,00	43	29,80	*	77,3

Probekörper während der Messung zerbrochen (spröde)

3.15.1.1 Abspaltung der Schutzgruppen der Hydrogele aus 5-MDP-Ado (43), HF-Bu-MA (54) und HEMA (5)

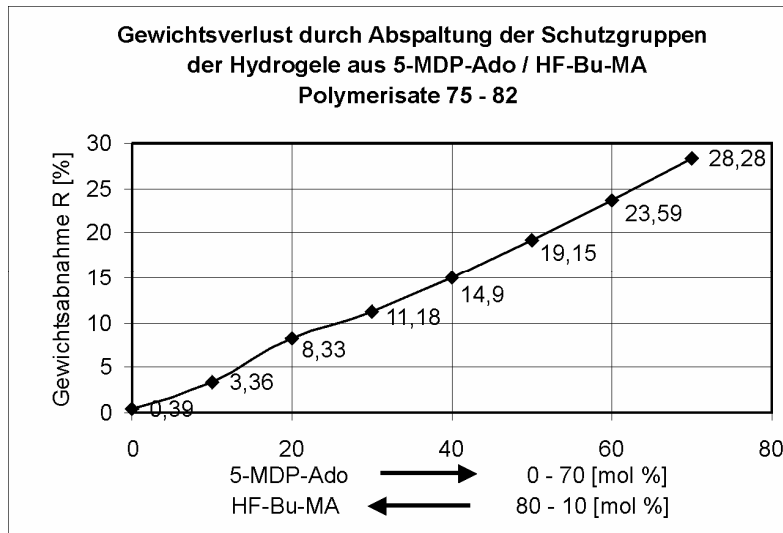


Diagramm 71

Der Gewichtsverlust nach der Hydrolyse der Isopropylidengruppen der Hydrogele aus 5-MDP-Ado (Hydrogel 75 - 82) nimmt mit steigendem Anteil der Schutzgruppen des Adonits linear zu. Der erwartete theoretische Wert liegt 20 % über den gemessenen Werten (s. Kap. 3.12.2.2). Aufgrund dieser Werte scheinen die Estergruppen von der Abspaltung verschont worden zu sein.

3.15.1.2 Lineare Quellung der Hydrogele aus 5-MDP-Ado (43), HF-Bu-MA (54) und HEMA (5)

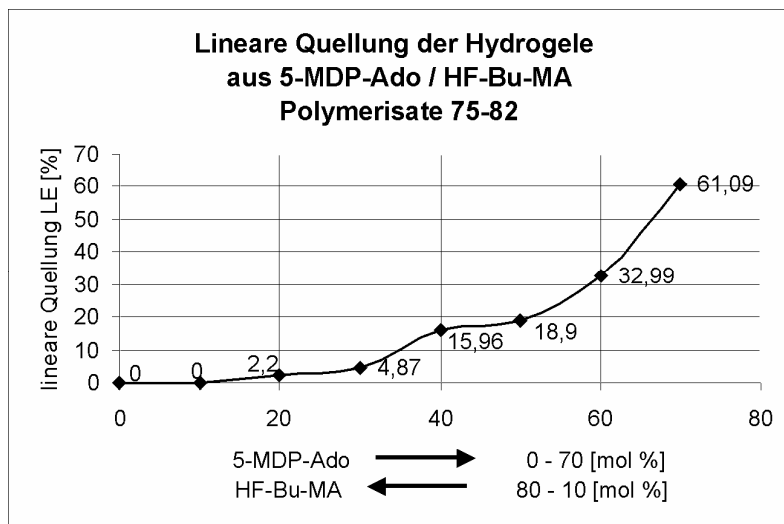


Diagramm 72

Die lineare Quellung der Hydrogele 75 - 82 steht in direktem Zusammenhang zu den 5-MDP-Ado-Anteilen und dem Wassergehalt (s. Tab. 41, Diagramm 73). Sie steigen ab einem Anteil von 40 mol % an hydrophilem Polyalkohol-Adonit an.

3.15.1.3 Wassergehalt der Hydrogele aus 5-MDP-Ado (43), HF-Bu-MA (54) und HEMA (5)

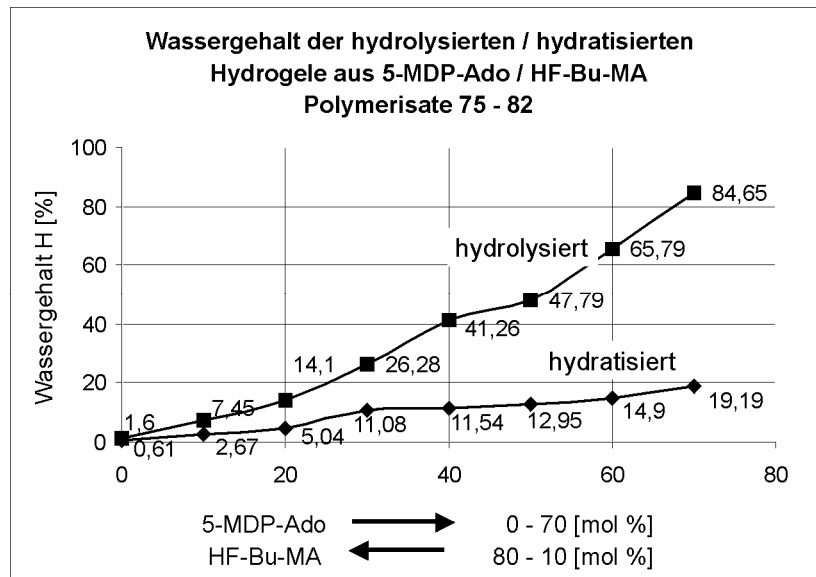


Diagramm 73

Im Diagramm 73 sind die Ergebnisse der Hydrolyse und der Hydratation der Hydrogele 75 – 82 einander gegenübergestellt. Diese Hydrogele sind nach saurer Hydrolyse hydrophiler geworden, dadurch können sie im Gegensatz zu den nicht hydrolysierten Polymeren (untere Kurve) viel mehr Wasser aufnehmen. Je höher ihre hydrophilen Anteile (Adonit) sind, desto höher ist ihr Wassergehalt.

3.15.1.4 Sauerstoffpermeation der Hydrogele 5-MDP-Ado (43), HF-Bu-MA (54) und HEMA (5)

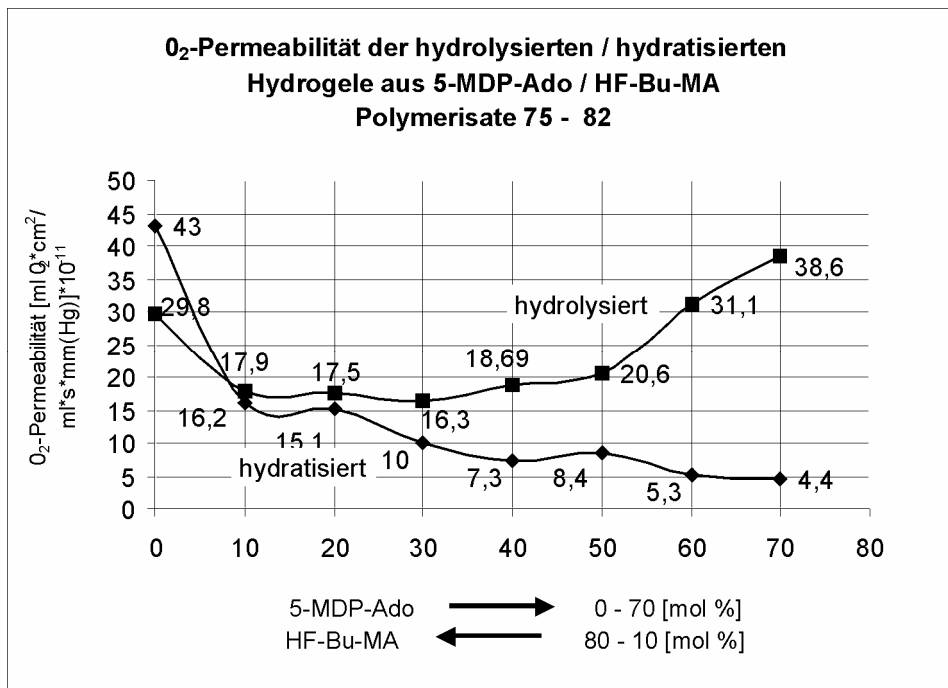


Diagramm 74

Aus dem Vergleich der Sauerstoffpermeabilitätswerte der hydrolysierten und der hydratisierten Hydrogele 75 - 82 wird der direkte Zusammenhang der O₂-Permeabilität und des Wassergehalts (s. Diagramm 73) deutlich. Je höher der Wassergehalt ist, desto höher ist auch die O₂-Permeabilität. Der Einfluss von Heptafluorbutylmethacrylat (HF-Bu-MA) auf die Steigerung der O₂-Permeabilität ist bis 30 mol % an HF-Bu-MA-Anteilen erkennbar. Bei den hydratisierten Hydrogelen ergibt sich (hier auch wie in allen anderen Fällen) der Linearität der Messwerte (Tendenz fallend) ausschließlich durch Variation der HF-Bu-MA- und 5-MDP-Ado-Anteile. Bei den hydrolysierten Hydrogelen wirkt das HF-Bu-MA bis 30 mol % senkend. Danach steigt die O₂-Permeabilität auf Grund steigender freier OH-Gruppen, die durch die Polyalkohol-MDP-Ado-Anteile bedingt sind, wieder an. Der fallende Ast wird durch den Einfluß von HF-Bu-MA und der steigende Ast allein durch vermehrte hydrophile Adonit-Anteile verursacht. Die Polymere 75 und 82 besitzen fast die gleiche O₂-Permeabilität (s. Diagramm 74). Das Hydrogel 75 mit seinem hohen Wassergehalt entspricht einer weichen Kontaktlinse und das Hydrogel 82 mit niedrigem Wassergehalt und linearer Quellung einer harten Kontaktlinse.