

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Polymere in der Anwendung – vom 3D-Druck bis zu medizinischen Anwendungen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Justin Jannis Kröger, geboren am 21.08.1995 in Hamburg

Rostock, 09.02.2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2019 bis Februar 2023 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz (Universität Rostock)
2. Gutachter: Prof. Dr. Jan von Langermann (Otto-von-Guericke Universität Magdeburg)

Datum der Verteidigung: 13.06.2023 (Datum der Einreichung: 09.02.2023)

# Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 09.02.2023

Justin Jannis Kröger



# Danksagungen

An erster Stelle bedanke ich mich bei **Prof. Dr. Axel Schulz** für die volle Unterstützung und Vertrauen während des gesamten Forschungsprojektes und Vorhabens. Außerdem bedanke ich mich für hilfreiche Anregungen, mir eingeräumten Freiheiten und die zur Verfügungstellung sowie Beantragung von Labor- und Arbeitsflächen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei **Dr. Jörg Harloff** für die ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft von meiner Bachelorarbeit bis hin zu Dissertation sowie für die zahlreichen Vorschläge und Ideen, die maßgeblich für die Umsetzung des Projektes waren.

Bei **Prof. Dr. Hermann Seitz** von dem Lehrstuhl für Fluidtechnik und Mikrofluidtechnik sowie dessen Arbeitskreismitgliedern bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit und Unterstützung zum 3D-Druck.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kollegen **Jacob Groß** und **Lukas Buschhusen** für die hervorragende Zusammenarbeit und für die tolle Arbeitsatmosphäre, die essentiell für das Vorhaben waren. Dies gilt auch **Cornelius Knuth**, der das Projekt als HiWi-Student und später im Rahmen seiner Masterarbeit unterstützt hat.

Insgesamt möchte ich mich bei allen Mitgliedern des AK Schulz für die angenehme Zusammenarbeit und gegenseitige Unterstützung bedanken.

Zusätzlich bedanke ich mich bei **Prof. Dr. Alexander Storch** und **Prof. Dr. Dirk Timmermann** für die Zusammenarbeit im Rahmen des *ELAINE*-Projektes. Dabei möchte ich mich besonders bei **Dr. Dr. Michael Dau** für den hervorragenden Austausch sowie Einblicke bei Operationen bedanken.

Mein Dank gilt auch der analytischen Abteilung: **Sandra Klehn** für die Molmassenbestimmung mittels Gel-Permeations-Chromatographie, **Dr. Dirk Michalik** und **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme von NMR-Spektren, **Jana Pittner** sowie **Torsten Rathsack** für die Elementaranalysen und **Dr. Kevin Oldenburg** sowie **Dr. Marcus Frank** für die Rasterelektronenaufnahmen. Außerdem bedanke ich mich für die technische Zuarbeit bei **Peter Kumm**, **Martin Riedel** und **Christof Jakubenko** und für die elektrotechnische Unterstützung bei **Thomas Kröger-Badge**.

Auch möchte ich mich bei meinen **Freundinnen** und **Freunden** sowie **Kommilitoninnen** und **Kommilitonen** für die schöne Zeit des gesamten Studiums bedanken. Besonders bedanke ich mich für das Verständnis und die Unterstützung von **Jasmin Witthöft**.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen **Eltern** und meiner **Familie** für ihre Unterstützung auf meinen bisherigen Lebensweg bedanken.

**Vielen herzlichen Dank!**

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wird der gesamte Hergang der Entwicklung eines neuartigen Silicon-3D-Druckmaterials präsentiert. Über die Synthese, Granulierung und anschließende Quervernetzung von Siliconharzen mit Siliconölen sowie 3D-Drucktests wurde erstmals ein Fest-Flüssig-System für die Herstellung von Siliconkautschuken entwickelt. Damit können zum ersten Mal elastische Bauteile mit der produktivsten 3D-Drucktechnologie – dem Binder-Jetting – hergestellt werden, welches eine viermal schnellere und halb so teure Produktion im Vergleich zu derzeitig verbreiteten Verfahren ermöglicht.

Außerdem wurde eine universelle Verkapselungsmethode für leichte Tierimplantate auf Epoxidbasis entwickelt. Zusätzlich wurde die Beständigkeit der Verkapselung in verschiedenen Korrosionstests bestätigt und unterschiedliche Implantationen vorgenommen.

## Summary

This dissertation presents the entire process of developing a novel silicone 3D printing material. Via the synthesis, granulation and subsequent cross-linking of silicone resins with silicone oils, as well as 3D printing tests, a new solid-liquid system for producing silicon rubbers was developed. For the first time, elastic components can be produced using the most productive 3D printing technology – binder jetting – which enables production four times faster and half as expensive as current processes.

Furthermore, a universal encapsulation method for lightweight epoxy-based animal implants was developed. In addition, the resistance of the encapsulation was confirmed in various corrosion tests and different implantations were made.



*Mit Neugier zu innovativen Lösungen!*



# Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung .....	3
2.1	Polysiloxane .....	3
2.1.1	Darstellung von Siliconharzen.....	4
2.1.2	Quervernetzung von Polysiloxanen.....	5
2.1.3	Darstellung von Siliconkautschuk .....	8
2.1.4	Herstellungsverfahren für Siliconkautschuke.....	9
2.1.5	Granulierung.....	11
2.2	Verkapselung von Implantaten.....	14
3	Ergebnisse und Diskussion.....	17
3.1	Silicon-3D-Druck .....	17
3.1.1	Synthese von Hydridsiliconharzen .....	17
3.1.2	Charakterisierung der Hydridsiliconharze.....	34
3.1.3	Granulierung.....	43
3.1.4	Quervernetzung .....	47
3.1.5	3D-Druck .....	56
3.1.6	Synthese weiterer funktionalisierter Siliconharze .....	60
3.2	Verkapselung von Implantaten.....	64
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	71
5	Anhang .....	73
5.1	Arbeitstechnik .....	73
5.2	Analysenmethoden .....	74
5.3	Darstellung von Siliconharzen .....	76

5.3.1	Kontinuierliche Synthese von Hydridsiliconharz .....	76
5.3.2	Diskontinuierliche Synthese .....	87
5.3.3	Nachbehandlungsmethode – Senkung des Hydroxygehaltes.....	100
5.4	Sprühtrocknung von Siliconharzen.....	102
5.5	Beispielrechnung zur quantitativen Bestimmung der funktionellen Gruppen.....	103
5.6	Herstellung von Siliconprobenkörpern.....	105
5.6.1	Herstellung von Gussproben.....	105
5.6.2	Herstellung von gedruckten Proben.....	106
5.7	Zentrierer-Verkapselungsmethode.....	108
5.7.1	Verkapselung für Hirnstimulation (V1).....	108
5.7.2	Verkapselung Knochenstimulation (V2) .....	111
5.7.3	Korrosionstest .....	114
6	Referenzen .....	117

# Abkürzungsverzeichnis

Asp.	Aspirator	$M$	Molmasse
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	$m$	Masse
BET	Brunauer–Emmett–Teller	$M_n$	zahlenmäßige mittlere Molmasse
BJ	Binder-Jetting	$M_w$	gewichtsmäßige mittlere Molmasse
$c$	Konzentration	Me	Methyl-
DDS	Dimethyldichlorsilan	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
DSC	<i>differential scanning calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	<i>org.</i>	organisch
DMCS	Dimethylchlorsilan	<i>OCI</i>	<i>Open Source Instruments, Inc.</i>
EA	Elementaranalyse	$P$	Protonenanzahl
<i>ELAINE</i>	<i>Electrically Active Implants</i> (Projektname des Sonderforschungsbereiches 1270)	$PD$	<i>polymer density</i> (Molmassenverteilung)
ESTP	Ethylacetat	PI	Photoinitiator
<i>Evonik</i>	<i>Evonik Operations GmbH</i>	PTFE	Polytetrafluorethylen
<i>Gelest</i>	<i>Gelest Inc.</i>	PEEK	Polyetheretherketon
GPC	Gel-Permutations-Chromatography	RT	Raumtemperatur
DMDS	Hexamethyldisilazan	ShA	Shore-A-Härte
HMDSO	Hexamethyldisiloxan	$\tau$	Verweilzeit
$I$	Integral	$T_{Erw.}$	Erweichungstemperatur
ISO	Internationale Organisation für Normung	TEOS	Tetraethoxysilan
IR	Infrarot	TGA	Thermogravimetrische Analyse
$L$	Löslichkeit	TMCS	Trimethylchlorsilan
LM	Lösungsmittel	TMDSO	1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan
$n$	Stoffmenge	TMOSH	(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan
		$v$	Geschwindigkeit
		$\omega$	Massenanteil

# Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	cm	Zentimeter	$1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$
	mm	Millimeter	$1 \text{ mm} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
kinematische Viskosität	cSt	Zentistokes	$1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
	µL	Mikroliter	$1 \text{ µL} = 1 \text{ mm}^3 = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^3$
	pL	Pikoliter	$1 \text{ pL} = 1 \times 10^3 \text{ µm}^3 = 1 \times 10^{-15} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm <sup>-1</sup>	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
Zugfestigkeit	MPa	Megapascal	$1 \text{ MPa} = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$

# Übersicht der funktionellen Einheiten

Funktionelle Einheit	Strukturformel	Funktionelle Einheit	Strukturformel
M		Q <sup>OEt</sup>	
M <sup>H</sup>		Q <sup>OH</sup>	
D <sup>OH</sup>		Q	
D			
T			



# 1 Zielsetzung und Motivation

Diese Arbeit fokussiert sich auf den anwendungsorientierten Einsatz von Polymeren: Zum einen auf Polysiloxane für ein innovatives 3D-Druck-Verfahren und zum anderen auf die Verkapselungen von Implantaten.

Im Rahmen der Arbeit sollte ein Fest-Flüssig-Siliconsystem entwickelt werden, womit elastische Objekte wie z.B. Dichtungen, Otoplastiken (Hörgeräte) und Beatmungsmasken mittels eines Pulverbett-3D-Druckers hergestellt werden können. Der Hauptfokus sollte dabei auf Siliconharzpulvern liegen, welche Hybridfunktionen aufweisen, die sich mittels eines Siliconöles mit Vinylgruppen über eine Polyadditionsreaktion zu einem elastischen Material verknüpfen lassen. Zusätzlich sollten Siliconharze mit Mercaptogruppen hergestellt werden, die unter anderem eine Photoquervernetzung mit Siliconölen, die über zwei oder mehrere Vinylgruppen verfügten, ermöglichen. Ziel bei der Synthese war es eine Vorschrift für das Up-Scaling zu entwickeln, um die Herstellung von größeren Mengen zu ermöglichen. Des Weiteren sollten zum einen die rheologischen Eigenschaften der Siliconharzpulver so eingestellt werden, dass ein einheitliches, glattes und dünnschichtiges Ausstreichen des Pulvers ermöglicht wird. Zum anderen sollten die Vernetzungsparameter gezielt über die Zusammensetzung und Temperatur der eingetragenen Vernetzerlösung eingestellt werden, um erste Probenkörper zu drucken.

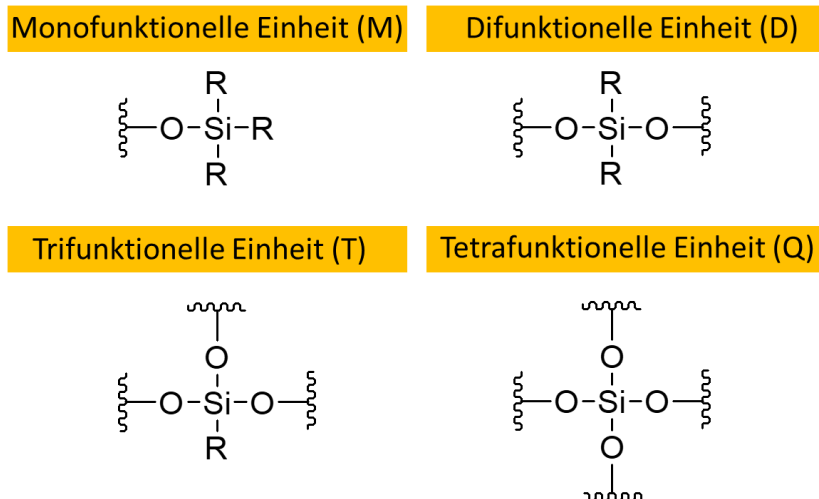
Außerdem sollte eine Verkapselungsmethode für medizinische Implantate auf Epoxidbasis entwickelt werden, die schnell und einfach für unterschiedlichste Implantat-Anwendungen angepasst werden kann. Die Verkapselungen sollten verschiedene Korrosionstests durchlaufen, damit Anwendungen in verschiedenen Körperbereichen möglich sind. Zusätzlich sollten die verarbeiteten Materialien auf deren Zytotoxizität bzw. Biokompatibilität überprüft werden. Die Verkapselungen sollten anschließend für Stimulationsversuche von Gehirnarealen und Knochen von Tieren für medizinische Studien verwendet werden.



## 2 Einleitung

### 2.1 Polysiloxane

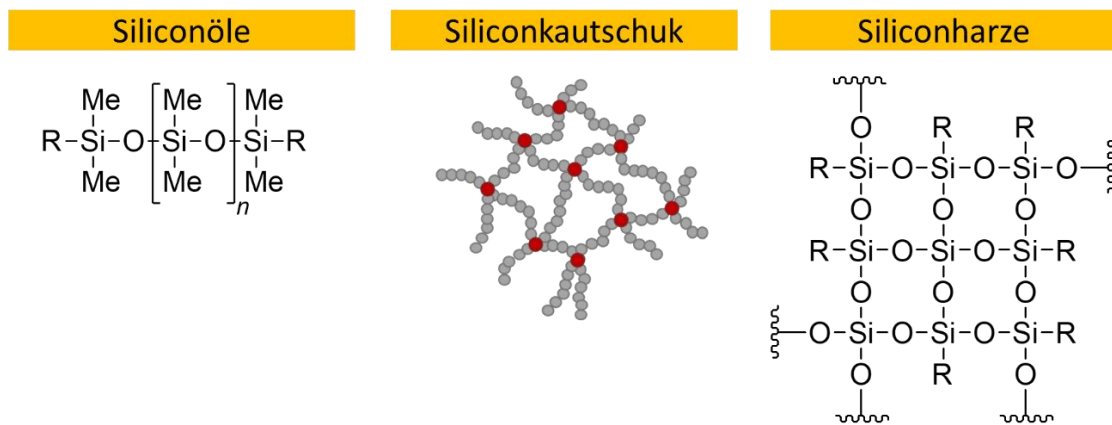
Polysiloxane bzw. Silicone sind Polymere, bei denen das Kerngerüst aus Silicium und Sauerstoff in abwechselnder Reihenfolge besteht, welches mit verschiedenen Gruppen (meist organischen Gruppen wie Methyl) abgesättigt ist. Silicone setzen sich aus folgenden funktionellen Gruppen zusammen (Abbildung 1): Die monofunktionellen Einheiten (M) sind die Polymer abschließenden Endeinheiten; diese besitzen eine Vernetzungsstelle und drei Reste. Die difunktionellen Einheiten (D) weisen zwei Vernetzungsstellen auf und ermöglichen dadurch den Aufbau von linearen Ketten oder cyclische Verbindungen. Eine hohe Quervernetzung ermöglichen die trifunktionellen (T) und tetrafunktionellen Einheiten (Q); dabei verfügen die T über drei und die Q über vier Vernetzungsstellen.<sup>[1,2]</sup>



**Abbildung 1.** Funktionelle Einheiten der Siloxane, wobei R meist Me ist.

Über die Kombination der verschiedenen funktionellen Einheiten lassen sich drei Klassen an Siliconen erzeugen (Abbildung 2). Eine Klasse sind die flüssigen Siliconöle, welche lineare Polysiloxanketten besitzen, die aus D-Einheiten aufgebaut sind und mit M-Einheiten terminiert werden. Die zweite Klasse sind die Siliconkautschuke, die sich aus linearen Polysiloxanketten

aufbauen, die miteinander zu molekularen Maschen quervernetzt sind, wodurch der Siliconkautschuk elastische Eigenschaften aufweist. Die Siliconharze, deren Grundgerüst aus hochquervernetzten Einheiten wie T und Q aufgebaut sind, die mit M abgeschlossen werden, bilden die dritte Klasse. Siliconharze können je nach verwendeten funktionellen Einheiten und je nach Verhältnis dieser flüssig oder fest vorliegen. Meistens werden in der Industrie MQ-Siliconharze verwendet, wobei eine Faustregel besagt, dass MQ-Siliconharze mit einem M/Q-Verhältnis größer als 1 flüssig und kleiner als 1 fest sind. Bei einem M/Q-Verhältnis unter 0.6 sind die Harze unlöslich sein.<sup>[3,4]</sup>



**Abbildung 2.** Die drei Siliconklassen (R = Alkyl- oder Aryl-Substituent).

### 2.1.1 Darstellung von Siliconharzen

Seit dem ersten Patent von *Rochow* 1941 wurden über 150 Patente und Publikationen über die Herstellungsmethoden von Siliconharzen veröffentlicht. Generell werden bei der Synthese die Ausgangsstoffe für die verschiedenen funktionellen Einheiten mit einem organischen Lösungsmittel, einem Alkohol, Wasser und meistens einem Katalysator zu einem Siliconharz umgesetzt. Anschließend folgt die Aufarbeitung mit dem Abtrennen der wässrigen Phase, dem Neutralisieren bzw. Auswaschen der organischen Phase. Durch das Entfernen des Lösungsmittels wird das reine Siliconharz erhalten. In einem Folgeschritt kann je nach Einsatz des Siliconharzes der Hydroxygruppen-Gehalt durch Kondensation dieser Funktionen verringert werden. In den 1940ern wurde als Ausgangsstoff für die Q-Einheit Tetrachlorsilan verwendet, welches ab den 50ern durch Natriumsilicat und Tetraethoxysilan ersetzt wurde. Als Ausgangsstoffe werden hauptsächlich für M-Einheiten Disiloxane oder Monochlorsilane und für D- und T-Einheiten Di- bzw. Trichlorsilane oder deren Alkoxyderivaten verwendet. Durch Kombination dieser Ein-

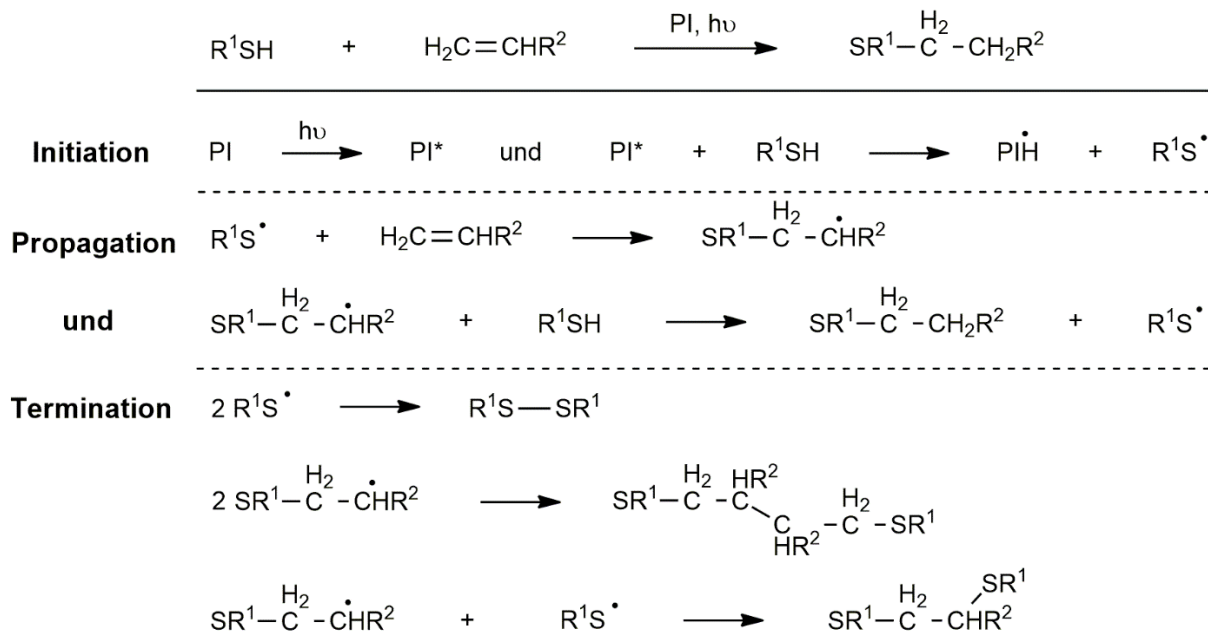
heiten und einer großen Variation von weiteren funktionellen Einheiten lassen sich eine Vielzahl an Siliconharzen mit verschiedensten Zusammensetzungen und Eigenschaften herstellen.<sup>[5,6]</sup>

Aufgrund der besonderen Position der Siliconharze zwischen Feststoff und löslichen Makromolekülen, werden diese u.a. als „Phantom-Nanopartikel“ bezeichnet. Das volle Potential der Siliconharze wurde jedoch bis heute in Materialwissenschaften bei weitem nicht ausgeschöpft. Ein großes Problem dabei ist die nur schwer reproduzierbare Synthese im Labormaßstab. Selbst bei Konzernen wie *Wacker*, *Dow*, *Elkem* oder *Shin-Etsu* sind bei den großen verfahrenstechnischen Synthesen deutliche Abweichungen zwischen verschiedenen Batches zu beobachten. Daher wurden in den letzten zehn Jahren eine Vielzahl an Synthesemethoden im Labormaßstab veröffentlicht.<sup>[6-9]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Varianten der Methoden verwendet, um ein neuartiges Fest-Flüssig-System für 3D-druckbare elastische Materialien zu entwickeln.

## 2.1.2 Quervernetzung von Polysiloxanen

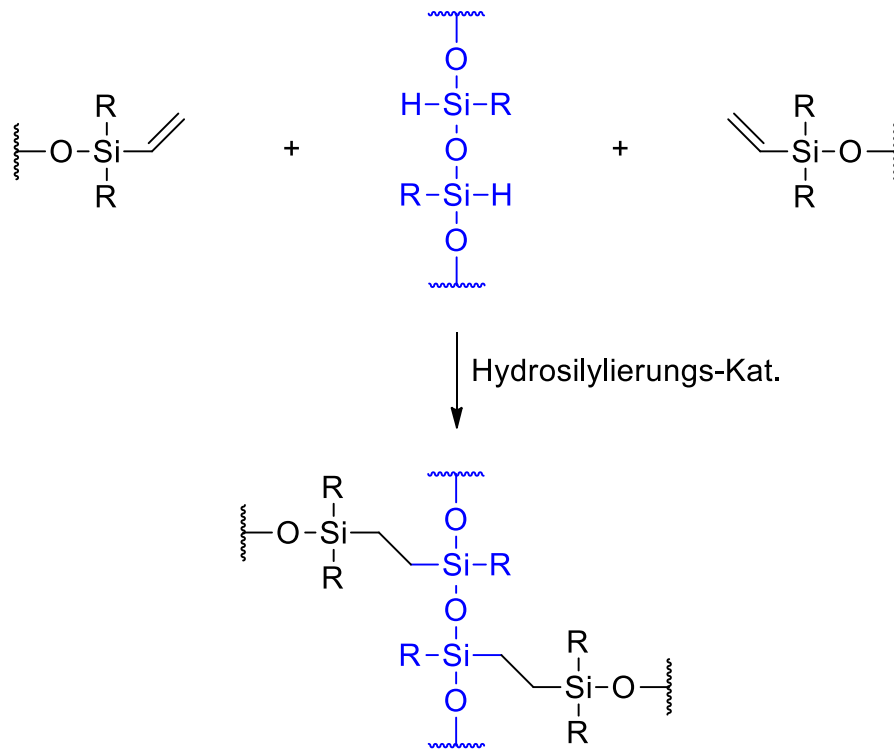
Bei den verschiedenen Quervernetzungsmethoden von Polysiloxanen wird zwischen der Kettenpolymerisation, zu welcher die ionische und radikalische Polymerisation gehören, und der Stufenpolymerisation unterschieden. Zu letzteren gehören die Polykondensation und die Polyaddition, bei denen kein Startschritt auftritt, sondern jeder Wachstumsschritt durch einen Katalysator indiziert wird. Dabei wird der Katalysator kein Teil des gebildeten Polymermoleküls.<sup>[10]</sup>

Die funktionellen Gruppen, die je nach Vernetzungsmethode variieren, spielen eine entscheidende Rolle bei der Quervernetzung. Bei der radikalischen Polymerisation werden meist zwischen Olefingruppen C–C-Verknüpfungen ausgebildet. Eine Sonderform ist die Thiol-Click-Reaktion, bei der sich zwischen Thiol- bzw. Mercaptogruppen und Olefingruppe S–C-Quervernetzungen bilden. Dabei erfolgt zunächst der Start mit einem Photoinitiator (PI), der das Thiol in ein Thiyl-Radikal überführt. Darauf folgt die Propagation mit Olefinen nach der Anti-Markovnikov-Regel und zuletzt die Termination (Schema 1).<sup>[11-13]</sup>



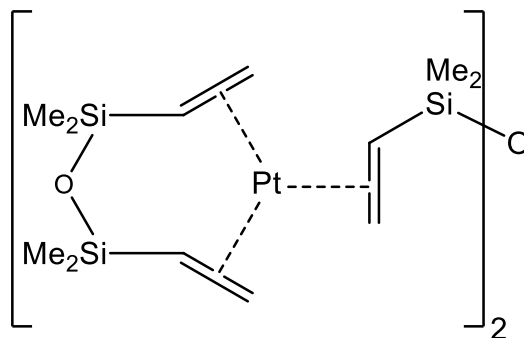
**Schema 1.** Radikalische Thiol-Click-Reaktion, wobei R<sup>1</sup> ein Silan/Siloxan ggf. zusätzlich mit einer Alkylkette dazwischen und R<sup>2</sup> ein Silan/Siloxan sein kann. Wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> mehrfach Thiol- bzw. Vinyl-Einheiten aufweisen, dann erfolgt nach diesem Reaktionsablauf eine Polymerisation.<sup>[13]</sup>

Bei der Polykondensation erfolgt die Vernetzung durch die Reaktion von zwei funktionellen Gruppen, wobei ein kleines Molekül abgespalten wird. Beispielsweise erfolgt dies zwischen zwei Hydroxyfunktionen, wodurch unter Abgabe von H<sub>2</sub>O eine Si–O–Si-Verknüpfung gebildet wird. Durch die Polyaddition wird eine Si–C-Bindung zwischen einem ungesättigten Kohlenwasserstoffrest (C=C-Doppelbindung) und einer Hydridfunktion erhalten (Schema 2). Es erfolgt eine Hydrosilylierungsreaktion, bei der Wasserstoff von einem Hydridsilan über einen Katalysator auf die Doppelbindung übertragen und die C–Si-Bindung ausgebildet wird.<sup>[10,14]</sup>



**Schema 2.** Polyadditionsreaktion (R = Alkyl oder Arylgruppe).

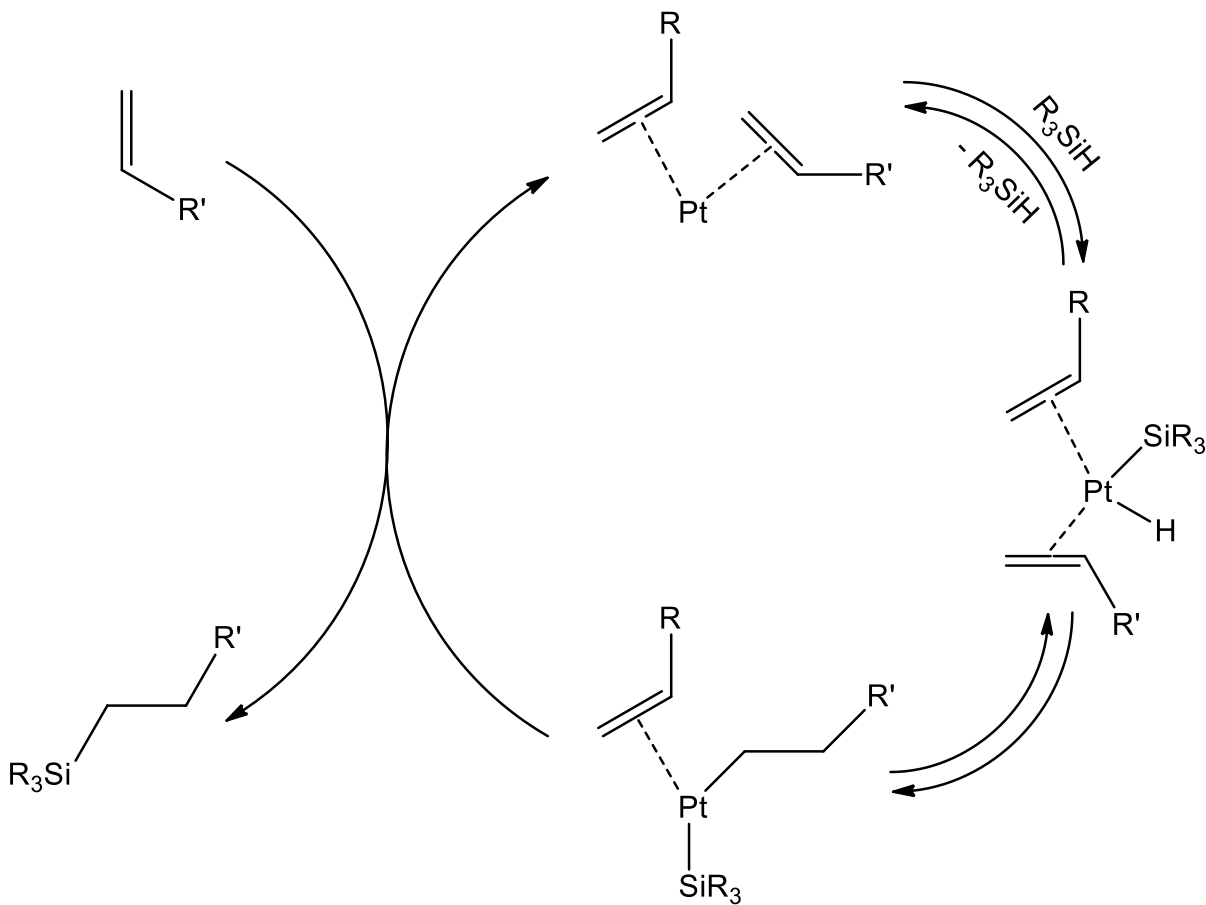
Als Katalysator für die Hydrosilylierung bzw. Polyaddition von Hydridsilanen werden meist Pt-Katalysatoren verwendet.<sup>[15]</sup> Besonders etabliert ist der Karstedt-Katalysator, welcher ein 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Platin(0)-Komplex ist (Schema 3).



**Schema 3.** 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanplatin(0)-Komplexes (Karstedt-Katalysator).

Im Allgemeinen erfolgt die Addition bei der platinkatalysierten Hydrosilylierung, die stereochemisch einheitlich als *syn*-Addition verläuft, bei substituierten Olefinen nach der Anti-Markovnikov-Regel. Bei dem Mechanismus (Schema 4) kommt es zuerst zu einer oxidativen Addition, bei der ein Hydrid(silyl)-Platin(II)-Komplex gebildet wird. Als Nächstes führt die Olefininsertion in die Pt–H-Bindung zu einem Alkyl(silyl)-Platin(II)-Komplex. Im Anschluss folgt die reduktive C–Si-Eliminierung, wodurch das Produkt bzw. Zwischenprodukt gebildet wird.

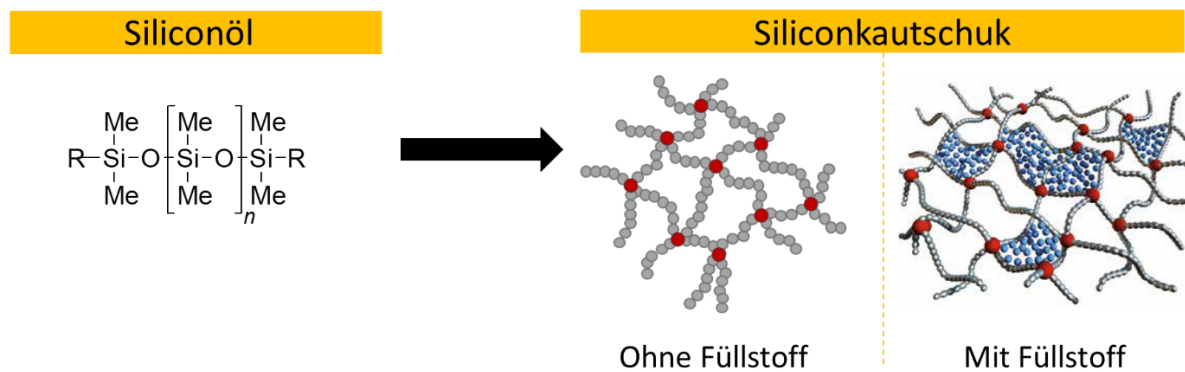
Durch Anwesenheit weiterer Olefine erfolgt eine Rückbildung des Katalysatorkomplexes.<sup>[14,16,17]</sup>



**Schema 4.** Mechanismus der platinkatalysierten Hydrosilylierung.<sup>[17]</sup>

### 2.1.3 Darstellung von Siliconkautschuk

Für die Herstellung von Siliconkautschuken werden derzeit hauptsächlich Siliconöle mit funktionellen Gruppen, die sich miteinander quervernetzen lassen, verwendet. Bei der Quervernetzung sind besonders die Polykondensation, radikalische Polymerisation und Polyaddition industriell etabliert. Diese Siliconöle bilden mit der Quervernetzung eine molekulare Maschenstruktur, woraus elastische Eigenschaften resultieren. Den flüssigen Siliconölen werden Füllstoffe hinzugeführt, die beim Aushärten in den molekularen Maschen eingeschlossen werden und damit die mechanischen Eigenschaften des Siliconkautschuks beeinflussen. Es wird zwischen den netzwerkstärkenden, -schwächenden und inerten Füllstoffen unterschieden. Schwächende Füllstoffe sind beispielsweise Ruß oder Metallpartikel. Inerte Füllstoffe, zu denen beispielsweise Quarz-, Talkpulver oder Kieselgur zählen, haben keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Sililconkautschuks.<sup>[10,18]</sup>



**Abbildung 3.** Darstellung von Siliconkautschuk aus Siliconöl (R= Alkyl oder Arylgruppe). Links: Siliconkautschuk ohne Füllstoff, rechts: mit Füllstoff.<sup>[19]</sup>

Zu den Netzwerkstärkenden zählen feinkörnige Siliciumdioxide wie pyrogenes und gefälltes Siliciumdioxid mit einer spezifischen Oberfläche nach Brunauer–Emmett–Teller (BET) von 100 - 400 m<sup>2</sup>/g. Je mehr von dem Siliciumdioxid-Füllstoff hinzugegeben wird, desto höher wird die Zugfestigkeit und Härte des gebildeten Siliconkautschuks. Wenn der Anteil jedoch zu hoch ist, nehmen die Relaxationseigenschaften ab, sodass das Material nach dem Verbiegen nicht mehr vollständig in die Ausgangsposition zurückkehrt. Daher werden meist nur 5 - 38% des Siliciumdioxid-Füllstoffes hinzugegeben. Auch gilt, je höher die BET-Oberfläche desto höher die Zugfestigkeit und Härte.<sup>[10,18,20]</sup>

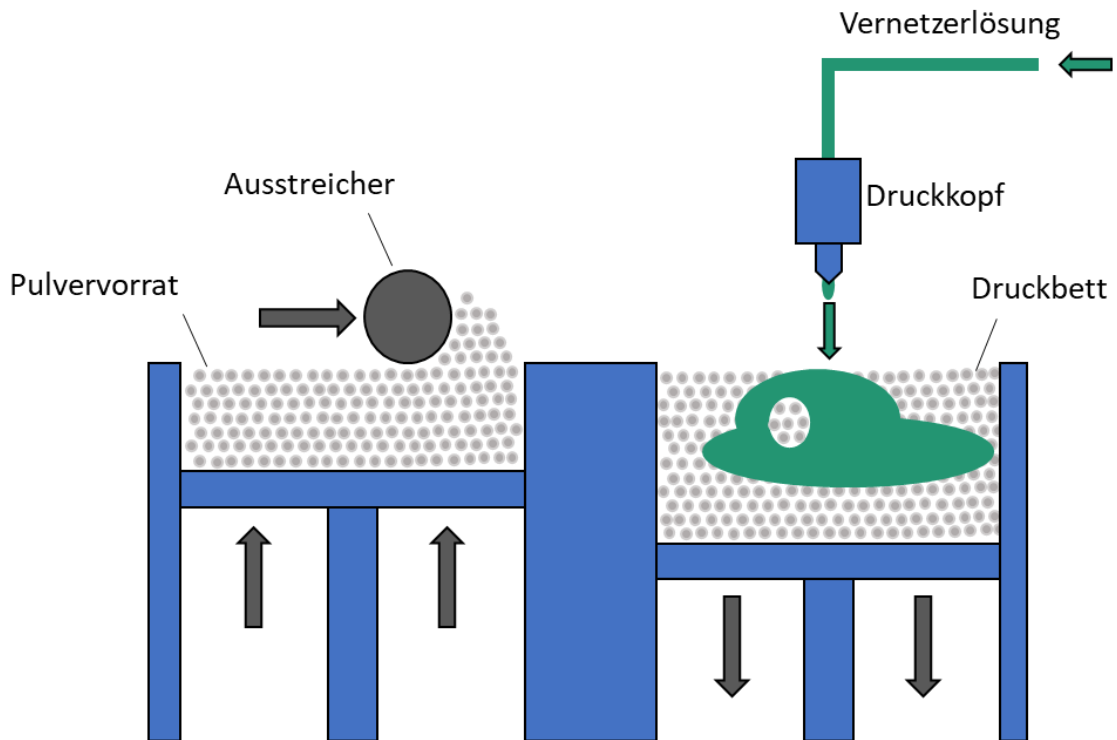
## 2.1.4 Herstellungsverfahren für Siliconkautschuke

Siliconkautschuke weisen mit einer hohen Wechselfestigkeit und Dehnbarkeit sowie Shore-A-Härten (ShA) von 10 - 70 sehr gute elastischen Eigenschaften auf. Zusätzlich besitzen Siliconkautschuke eine hohe Beständigkeit gegen Temperatur, Witterung, Chemikalien und eine hohe Biokompatibilität. Aufgrund dieser Eigenschaften finden Siliconkautschuke breite industrielle Anwendungen von einfachen Dichtungen über Alltagsgegenständen bis hin zu Medizinprodukten.<sup>[10,18]</sup>

Besonders bei hohen Stückzahlen hat sich das Spritzgussverfahren zur Fertigung von Objekten aus Silicon etabliert, da sich mit diesen Verfahren Serienprodukte sehr kosteneffizient und schnell herstellen lassen. Jedoch ist dieses Verfahren nur für große Produktionen geeignet, da für die Herstellung einer Form über 20,000 € und ungefähr 8 Wochen benötigt werden. Aufgrund dieser hohen Kosten wurden inzwischen eine Vielzahl an 3D-Druckverfahren entwickelt, bei denen flüssige Silicone verwendet werden. In den meisten Fällen, wie von der Firmen *Wa-*

cker Chemie AG, InnovatiQ GmbH und Elkem Silicoes France S.A.S., werden dickflüssige Silicone mittels Extrusion auf eine Bauplattform aufgetragen, um die Objekte Schicht für Schicht aufzubauen. Auch wurde von der Spectroplast AG ein Stereolithographieverfahren entwickelt, bei dem ein flüssiges Silicon in einem Becken schichtweise durch das Einstrahlen von UV-Licht ausgehärtet wird. Beide Verfahrenstypen weisen eine geringe Druckgeschwindigkeit von ungefähr 1 cm/h auf und sind in dem Druck von Überhängen sehr begrenzt. Demnach ist die Produktivität der bisherigen Verfahren gering und die Form der druckbaren Objekte ist eingeschränkt.<sup>[21–25]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Siliconmaterial entwickelt, welches sich mit dem produktivsten aller 3D-Druckverfahren verarbeiten lässt – dem Binder-Jetting (BJ). Das BJ zählt zu den Pulverbett-3D-Druckverfahren (Abbildung 4), bei dem ein Pulver aus einer Pulvervorratskammer auf dem Druckbett in einer dünnen und gleichmäßigen Schicht aufgetragen wird. Dieses Pulver wird mit einem Binder ortsselektiv verklebt. Anschließend wird das Druckbett um eine Schichtdicke abgesenkt und wieder eine neue Pulverschicht aufgetragen. Der Vorgang wird mehrfach wiederholt, bis das Bauteil fertiggestellt ist. Die hohe Produktivität resultiert daraus, dass der Druckkopf über 1000 Düsen verfügt und dadurch nur wenige Male über das Pulverbett fahren muss, um eine Schicht fertigzustellen. Außerdem ist es nicht wie bei anderen 3D-Druckverfahren nötig, eine Stützstruktur für das Modellieren von Überhängen zu drucken, da das unvernetzte Pulver als Stützstruktur fungiert. Am Ende des Druckprozesses kann das gedruckte Objekte entnommen werden. Überschüssiges Pulver kann entfernt und für Folgedrucke wiederverwendet werden. Dadurch minimiert sich sowohl der Nachbereitungsaufwand als auch der Materialverbrauch.<sup>[26]</sup>



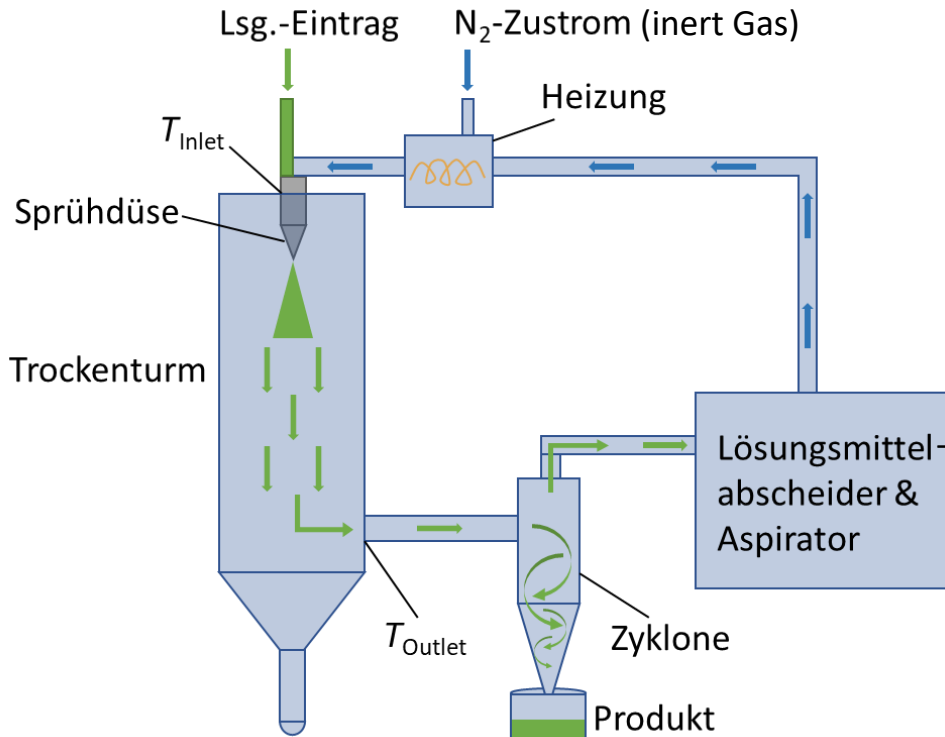
**Abbildung 4.** Schematische Darstellung des Pulverbett-3D-Druckverfahrens.

## 2.1.5 Granulierung

Für das Pulverbett-Verfahren werden Pulver bzw. Granulate benötigt, die gute rheologische Eigenschaften aufweisen, damit sich das Granulat gleichmäßig mit dem Ausstreichmechanismus auftragen lässt. Für die Granulierung gibt es verschiedene Verfahren, die sich vom einfachen Zerkleinern eines groben Feststoffes über Zermahlen bis hin zum Sprühtrocknen, welches sich besonders für die Herstellung von sphärischen Partikeln im Größenbereich von 1 - 250  $\mu\text{m}$  eignet, erstrecken.

Bei der Sprühtrocknung wird eine Lösung eines Feststoffes fein in einen Trockenturm gesprüht, wobei das hinzugeleitete Gas mit einer Heizung erhitzt wird, wodurch das Lösungsmittel schnell verdampft. Die dadurch getrockneten Tropfen bilden sphärische Partikel, die in einem Zyklon abgetrennt werden. Die Soggeschwindigkeit, mit der die Partikel angesogen und damit die Trennleistung des Zyklons bestimmt wird, wird über die Aspiratorgeschwindigkeit eingestellt. Zusätzlich wird zwischen der Inlet- ( $T_{\text{Inlet}}$ ) und Outlet-Temperatur ( $T_{\text{Outlet}}$ ), welche die Temperatur beim Eintritt und beim Austritt in den Trockenturm beschreibt, unterschieden. Die Outlet-Temperatur stellt die eigentliche Temperatur dar, die auf das zu trocknende Material wirkt. Eine Sonderform ist die inerte Sprühtrocknung (Abbildung 5), bei der nicht wie sonst üblich Wasser, sondern organische Lösungsmittel (org. LM) als Medium für das zu trocknende

Material verwendet werden. Um eine Explosion der brennbaren Lösungsmittel zu vermeiden, werden ein inertes Gas (meist Stickstoff) und ein Lösungsmittelabscheider verwendet. Ein Teil des inertes Gases kann dadurch wiederverwendet werden, wodurch dessen Verbrauch minimiert wird.



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung einer inertierten Sprühtrocknungsanlage.

Die Outlet-Temperatur, Partikelgröße, Trockenheit des Pulvers und die Ausbeute lassen sich über Variation der Sprühtrocknungsparameter einstellen (Tabelle 1). So lassen sich beispielsweise besonders große Partikel mit einer niedrigen Fließgeschwindigkeit des Sprühgases ( $v_{\text{Gas}}$ ), hohen Fließgeschwindigkeit und hoher Konzentration der zu trocknenden Lösung ( $v_{\text{Feed}}$  und  $c_{\text{Feed}}$ ) und mit einem Lösungsmittel hoher Oberflächenspannung erzielen. Die Aspiratorgeschwindigkeit ( $v_{\text{Asp.}}$ ) und die Inlet-Temperatur haben dabei keinen Einfluss.<sup>[27]</sup>

**Tabelle 1:** Parameter der Sprühtrocknung und die daraus resultierenden Eigenschaften. Der Pfeil „↑“ bezeichnet eine Zunahme, „↓“ eine Abnahme, die Anzahl den Einflussfaktor und „-“ keinen Einfluss.<sup>[27]</sup>

Parameter	$v_{\text{Asp.}} \uparrow$	$T_{\text{Inlet}} \uparrow$	$v_{\text{Gas}} \uparrow$	$v_{\text{Feed}} \uparrow$	Org. LM an- statt H <sub>2</sub> O	$C_{\text{Feed}} \uparrow$
$T_{\text{Outlet}}$	↑↑ weniger Hitzeverlust	↑↑↑ direkt proportional	↓ mehr Gas zu erhitzen	↓↓ mehr LM zu verdamp- fen	↑↑↑ geringe Verdamp- fungsenergie	↑↑ weniger LM zu verdampfen
Partikelgröße	-	-	↓↓↓ feinere Tropfendis- persion	(↑) mehr LM zu dispergie- ren	(↓) weniger Oberflächen- spannung	↑↑↑ größere Feststoffanteil
Restfeuchte	↑↑ niedriger Druck	↓↓ geringere relative Feuchte vom Gas	-	↑↑ mehr LM zu verdamp- fen	↓↓↓ org. LM leichter zu verdampfen	↓ weniger LM zu verdamp- fen
Ausbeute	↑↑ bessere Trennung im Zyklon	(↑) evtl. tro- ckenes Pulver klebt weniger	-	(↓↑) abhängig von Anwen- dung	↑↑ geringere Hygroskopie des Pulvers	↑ größere Partikel bes- ser trennbar

Um Granulate auf deren Ausstreichfähigkeit und damit Verarbeitbarkeit für das Pulverbett-3D-Druckverfahren zu überprüfen, können folgende Eigenschaften herangezogen werden:

- Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung
- Partikelform
- Schütt- und Rütteldichte
- Packungsdichte
- Fließfähigkeit
- Benetzungseigenschaften (Verhalten bei dem Eintrag einer Flüssigkeit)
- Koordinationszahl (Anzahl an Kontaktpunkten eines Pulverpartikels zu anderen)

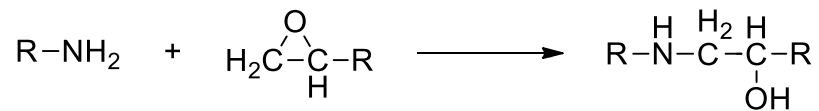
Dazu wurden im Rahmen der Dissertation von *Sebastian Spath* Kenngrößen für die jeweiligen Parameter bestimmt, um eine gute Ausstreichbarkeit zu erzielen.<sup>[28]</sup> Letztlich muss die Ausstreichfähigkeit mittels eines Ausstreichmechanismus in einem Pulverbett-3D-Drucker oder einem vergleichbaren Aufbau durchgeführt werden.

## 2.2 Verkapselung von Implantaten

Für jeden medizinischen Tierversuch wird eine passende Verkapselungsmethode benötigt, wobei bestimmte Kriterien erfüllt werden müssen. Dabei sind vor allem die Beständigkeit, Gewicht und Größe entscheidende Punkte. Da es sich bei den Implantaten nicht um serienproduzierte Implantate für den Menschen wie z.B. einen Herzschrittmacher handelt, sind gängige Titan-Einhausungen o.ä. aufgrund der hohen Kosten nicht möglich. Daher werden meist Epoxidharzverkapselungen für derartige Anwendungen vorgezogen.<sup>[29,30]</sup> Diese Epoxidharzverkapselungen weisen einen entscheidenden Vorteil auf; sie lassen sich leicht und schnell auf verschiedenste Implantate anpassen und zeigen eine hohe chemische Beständigkeit. Eine Veränderung der Implantate (insbesondere bezogen auf die Form) kann dabei häufig bei derartigen Studien auftreten. Es ändern sich z.B. die benötigten Eigenschaften für die Tierversuche oder es erfolgt eine Verkleinerung des Implantats.

Der Sonderforschungsbereich 1270, *Electrically Active Implants (ELAINE)*, hat sich auf neuartige elektrisch aktive Implantate für die Regeneration von Knochen und Knorpel sowie der Hirnstimulation zur Behandlung von Bewegungsstörungen fokussiert. Dazu kooperierten ab 2017 verschiedenste Fachbereiche der Universität Rostock, Universitätsmedizin Rostock, Universität Greifswald, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Universität Leipzig sowie des Leibniz-Instituts für Plasmaforschung und Technologie in einem zwölfjährigen Projekt. Im Rahmen von *ELAINE* zur Erforschung von elektronisch aktiven Implantaten wurden für zwei Projekte – zum einen Hirnstimulation von Ratten (**V1**) und zum anderen Knochenstimulation von Schweinen (**V2**) – je eine Verkapselung benötigt.<sup>[31]</sup> Das Implantat für die Hirnstimulation (**V1**) wurde für Simulationsversuche von neuronalen Dysfunktion, wie essenzieller Tremor und Parkinson, mittels Indizierung von verschiedenen Stimulationsmustern verwendet.<sup>[32]</sup> Mit dem Implantat für die Knochenstimulation wurden verschiedene Stimulationsspannungen und -frequenzen für die Anregung des Knochenwachstums untersucht.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Epoxidharze bestanden aus zwei Komponenten: Einem Polyether mit zwei endständigen Epoxidgruppen und einem mehrwertigen aliphatischen Polyamin. Die Vernetzung erfolgte bei diesen Systemen durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms von der Amingruppe auf die Epoxidgruppe (Schema 5). Dadurch wird ein Material mit einer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Beständigkeit erhalten, welches essentiell für *in-vivo*-Anwendungen ist.<sup>[29]</sup>



**Schema 5.** Vernetzung von Epoxiden mit Aminen.<sup>[29]</sup>



# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3.1 Silicon-3D-Druck

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gesamte Prozesskette von der Herstellung über die Granulierung von Siliconharzen sowie Einstellung der Quervernetzung mit Siliconölen zu elastischen Materialien bis hin zur Anwendung im Pulver-3D-Druckverfahren durchgeführt.

### 3.1.1 Synthese von Hydridsiliconharzen

Zur Herstellung der hydridfunktionalisierten Siliconharze wurden zwei reaktionstechnische Herangehensweisen auf Basis von Kondensationsreaktionen verwendet. Zum einen wurde die Synthese über einen kontinuierlichen und zum anderen einen diskontinuierlichen Prozess durchgeführt. Die hergestellten Siliconharze wurden mittels Gelpermutationschromatographie (GPC), magnetischer Kernresonanz-Spektroskopie (NMR), Elementaranalyse (EA), Infrarot- (IR-), Raman-Spektroskopie und thermischer Analysemethoden wie dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA) umfassend charakterisiert (siehe Kapitel 3.1.2).

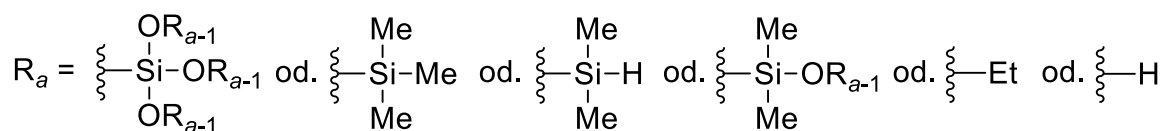
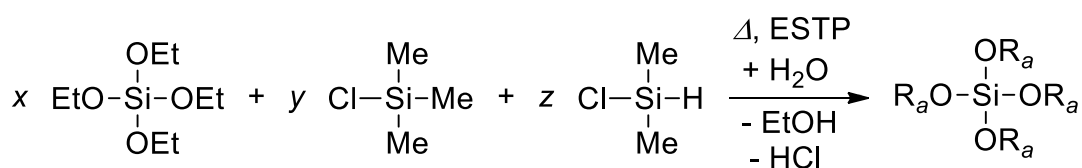
Im Wechselspiel mit der Quervernetzbarkeit und den mechanischen Eigenschaften von gegossenen und gedruckten Proben (siehe Kapitel 3.1.4 & 3.1.5) wurden über die analytischen Daten Rückschlüsse auf die Variation von Syntheseparameter gezogen. Generell war es das Ziel, Siliconharze mit einem möglichst hohen Erweichungspunkt ( $T_{\text{Erw.}}$ ), einer sehr guten Löslichkeit ( $L$ ) und einem bestimmten Hydridanteil herzustellen. Der Hydridanteil ließ sich über das  $M^{\text{H}}/M$ -Verhältnis, welches über die Stoffmengen durch das Dividieren der hydridfunktionalisierten ( $M^{\text{H}}$ ) durch die nichtfunktionalisierten monofunktionellen Einheiten ( $M$ ) berechnet wurde, einstellen. Großen Einfluss auf den Erweichungspunkt und die Löslichkeit hatten die Molmasse sowie das  $M_{\text{ges}}/Q$ -Verhältnis, welches durch Dividieren der gesamten monofunktionellen ( $M_{\text{ges}} = M^{\text{H}} + M$ ) durch die tetrafunktionellen Einheiten ( $Q$ ) erhalten wurde.

Eine Löslichkeit  $> 1 \text{ g/mL}$  in schwach polaren organischen Lösungsmitteln und ein Erweichungspunkt über  $120 \text{ °C}$  waren essenziell für eine erfolgreiche Granulierung mittels

Sprühtrocknung (siehe Kapitel 3.1.3). Nach der Granulierung waren vor allem eine Löslichkeit  $> 1 \text{ g/mL}$  in Lösungsmitteln wie z.B. Toluol, Ethylacetat oder Pentylacetat und ein Hydridmassenanteil  $> 0.1\%$  wichtig für eine erfolgreiche Quervernetzung mit einem Siliconöl zu einem Elastomer (siehe Kapitel 3.1.4 & 3.1.5). Außerdem wurden Nachbehandlungsmethoden durchgeführt, um den Anteil an Hydroxy-Gruppen, zu verringern (siehe Kapitel 3.1.1.3). Ziel war es, Siliconharze herzustellen, die quervernetzt beste elastische Materialeigenschaften aufweisen, und die jeweiligen Synthesen so anzupassen, dass diese für ein Up-Scaling auf einen industriellen Maßstab durchführbar sind.

### 3.1.1.1 Kontinuierliche Synthese von Hydridsiliconharzen

Der kontinuierliche Prozess erfolgte über eine Hydrolyse-Kondensationsreaktion. Dieser wurde anhand eines Patents von *Ekeland* und *Carpenter*, welches einen kontinuierlichen Prozess zur Synthese von Siliconharzen beschreibt, und anhand zweier Publikationen von *Kuo* und *Chen* entwickelt.<sup>[8,9,33]</sup> Dabei wurden Chlorsilane mit Wasser hydrolysiert, wobei HCl gebildet wurde, und es erfolgte eine säurekatalytische Quervernetzung mithilfe von Tetraethoxysilan (Schema 6). Als Edukte wurden für die Q- Tetraethoxysilan (TEOS), M- Trimethylchlorsilan (TMCS) und M<sup>H</sup>-Einheiten Dimethylchlorsilan (DMCS) eingesetzt. Außerdem wurden zum Einbringen von T-Einheiten Triethoxymethylsilan (TEOMS) verwendet, jedoch wiesen die damit hergestellten Siliconharze entweder eine schlechte Löslichkeit oder einen Erweichungspunkt unter  $100 \text{ °C}$  auf, wodurch diese für die Herstellung von Vernetzungskörpern ungeeignet waren.

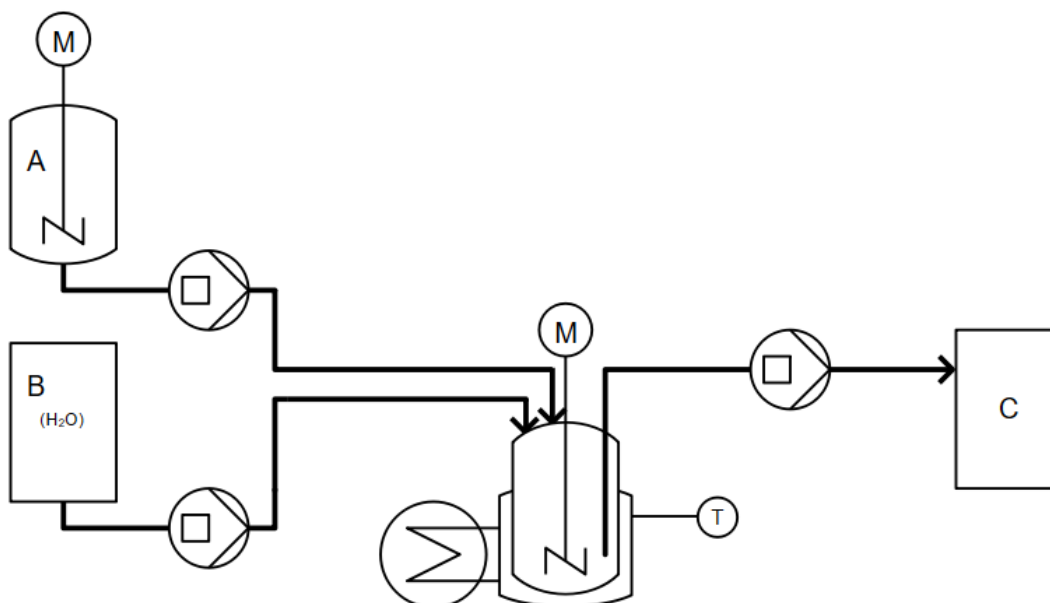


**Schema 6.** Synthese eines Hydridsiliconharzes über eine Hydrolyse-Kondensationsreaktion.

Als Vorversuche für die Einstellung der Reaktionsparameter des kontinuierlichen Prozesses wurden kleine Batch-Synthesen mit einem Gesamtvolumen unter  $100 \text{ mL}$  durchgeführt. Dabei

wurden maximal 5 mL verschiedener Chlorsilane (s.o.) verwendet, da es sonst zu einer zu großen Hitzeentwicklung gekommen wäre. Zunächst wurden Reaktionsparameter wie die Temperatur, Reaktions-/Verweilzeit, Wassermenge variiert und überprüft, welches Lösungsmittel in welcher Konzentration die bestmögliche Ausbeute und Löslichkeit ermöglicht. So wurde festgestellt, dass Ethylacetat (ESTP) das beste Lösungsmittel für diese Synthese ist. Andere Lösungsmittel wie Toluol, Xylol (alle Isomere), Aceton und Ethanol führten zu schlecht löslichen Siliconharzen und geringen Ausbeuten. Beste Ergebnisse wurden mit folgenden Massenanteilen erzielt: 70 - 80% ESTP, 10 - 15% Wasser und 10 - 15% der verwendeten Silane. Auch wurde festgestellt, dass eine Reaktionsdauer von 2 min bei 60 °C zu einer vollständigen Reaktion der Edukte führte. In Kombination mit  $M_{\text{ges}}/Q$ -Verhältnissen von 0.8 - 1.0 und  $M^H/M$ -Verhältnissen von 0.5 - 1.0, die über die Eduktverhältnisse eingestellt wurden, wurden beste Löslichkeiten, ausreichend hohe Erweichungspunkte und gute Vernetzbarkeiten erzielt. Entlang dieser Ergebnisse wurden die Parameter für den kontinuierlichen Prozess eingestellt.

Der generelle Ablauf der kontinuierlichen Synthese begann mit der Herstellung einer Silan-Lösung aus Trimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Tetraethoxsilan und Ethylacetat. Die Reaktion startete mit dem gleichzeitigen kontinuierlichen Eintrag von entionisiertem Wasser (B) und der Silan-Lösung (A) in den Reaktionskolben, in welchem beide mit einem KPG-Rührer mit Teflonflügeln gut durchmischt wurden. Die Reaktionslösung wurde kontinuierlich aus dem Reaktionskolben mit einer ähnlichen Verweilzeit ( $\tau$ ) in ein Auffanggefäß (C) abgeführt (Abbildung 6). Diese Vorgänge wurden so lange durchgeführt, bis die gesamte Silan-Lösung aufgebraucht wurde. Gleichzeitig wurde die Wasserzufuhr gestoppt und die Abfuhr der Reaktionslösung wurde, bis der Reaktionskolben leer war, fortgesetzt. Es wurde eine Lösung erhalten, die klar bis leicht trüb war und nur eine Phase aufwies.



**Abbildung 6.** Schematischer Aufbau der kontinuierlichen Synthese von Hydridsiliconharzen: (A) Silan-Ethylacetat-Lösung, (B) entionisiertes Wasser, (C) Reaktionsprodukt.<sup>[34]</sup>

Um die entstandene HCl aus der Reaktionslösung zu entfernen, wurde die Reaktionslösung einmal mit entionisiertem Wasser, mit einer wässrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ein weiteres Mal mit entionisiertem Wasser gewaschen, sodass ein pH-Wert von 6 - 7 erreicht wurde. Bei den Waschgängen bildete die organische Phase, in der das Siliconharz gelöst war, die obere Phase und die wässrige die untere Phase. Teils war die Phasentrennung sehr langsam und betrug meist mehrere Stunden bis zu einen Tag. Eine Verwendung einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung führte zu keiner merklichen Beschleunigung der Phasentrennung. Die langsame und teils nicht vollständige Phasentrennung war darauf zurückzuführen, dass die Siliconharze (bei vorhandenen Hydroxygruppen) als Tenside fungierten.<sup>[7]</sup> Beim Waschen mit der NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde vermieden, dass der pH-Wert in den basischen Bereich stieg, da es sonst zu einer partiellen Hydrolyse des Siliconharzes und noch schlechterer Phasentrennung kam. Die erhaltene organische Phase wurde am Rotationsverdampfer weitestgehend eingeeengt und im Feinvakuum getrocknet. Generell lagen die Stoffmengenausbeuten der Synthesen über 90 %. Geringere Ausbeuten ließen sich vor allem auf eine unvollständige Phasentrennung beim Waschen oder auf unlösliche Siliconharze zurückführen.

Die bei der Synthese verwendeten Schläuche mussten eine hohe Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Chlorsilane aufweisen und möglichst keinen Weichmacher enthalten. Auf diese Eigenschaften wurden eine Vielzahl an Schläuchen auf deren Quellverhalten und Massenverlust in Lösungsmitteln überprüft. Es stellte sich heraus, dass sich besonders der *Tygon 2001* von

*Masterflex* für die verwendeten Medien eignete. Bei den ersten Synthesen (jk051 - jk067 siehe Tabelle 17 in Kapitel 5.3.1.1) wurde der *LEZ-SAN 1403010* von *AET Lézaud GmbH* verwendet, der Weichmacher an die Reaktionslösung abgegeben hat. Um den Weichmacher von dem Siliconharz zu entfernen, wurde die Reaktionslösung, wie zuvor beschrieben, gewaschen und weitestgehend eingengt, wobei das Siliconharz als dickflüssige Masse mit dem Weichmacher als dünnflüssige farblose Lösung erhalten wurde. Das Siliconharz wurde dann in Ethanol gelöst, wodurch sich zwei Phasen bildeten, mit dem Weichmacher oben und der Siliconharzlösung unten. Die Siliconharzlösung wurde abgetrennt und zur Trockene eingengt. Der Extraktionsvorgang wurde mehrfach wiederholt, bis der Weichmacher möglichst vollständig entfernt war. Mit der Verwendung des *Tygon 2001* von *Masterflex* musste die Extraktion nicht mehr durchgeführt werden, da dieser gegenüber dem Reaktionsgemisch inert war.

Bei dem kontinuierlichen Prozess wurde zuerst ein Aufbau verwendet, bei dem nur zwei Peristaltikpumpen verwendet wurden (eine für die Förderung von Wasser und eine weitere für die Silan-Lösung). Für das kontinuierliche Abführen der Reaktionslösung aus dem Reaktionskolben wurden zwei Schläuche nochmal durch die beiden Pumpen geführt. Dadurch wurde der Ein- und Austrag im Reaktionskolben genau volumengleich gehalten. Jedoch kam es bei der Reaktion durch ein teilweises Entweichen des entstehenden HCl-Gases zu einem Volumenverlust. Über die Differenz des eingesetzten und erhaltenen Volumens über die Reaktionszeit konnte die Austragsgeschwindigkeit mit einer weiteren Peristaltikpumpe eingestellt werden, sodass das Reaktionsvolumen im Reaktionskolben bei gleichzeitigem Ein- und Austrag konstant blieb (Abbildung 7).



**Abbildung 7.** Experimenteller Aufbau der kontinuierlichen Synthese von Hydridsiliconharzen: (A) Silan-Ethylacetat-Lösung, (B) entionisiertes Wasser, (C) Reaktionsprodukt.

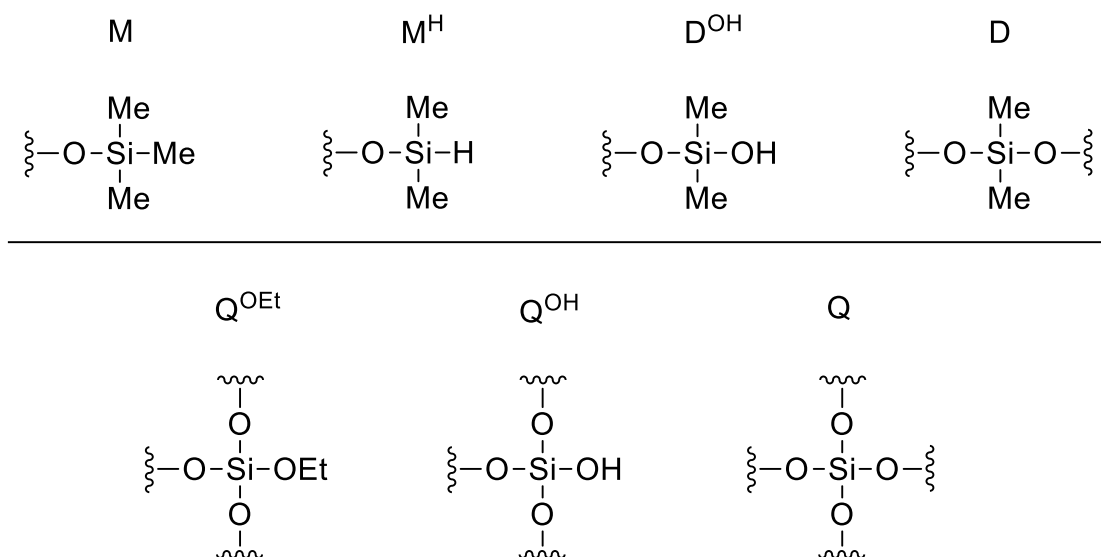
Mittels des kontinuierlichen Prozesses wurden mit verschiedenen Fördergeschwindigkeiten, Verweilzeiten, Verhältnissen und Konzentrationen der Reaktanden sowie Wassermengen unterschiedliche Siliconharze hergestellt (Tabelle 17 in Kapitel 5.3.1.1). Aus dieser Vielzahl an Versuchen konnten in Kombination mit der durchgeführten Analytik und Vernetzungstests der Einfluss der Prozessparameter untersucht und damit schrittweise die Eigenschaften und Ausbeuten des hergestellten Harzes optimiert werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Fördergeschwindigkeiten der Silan-Lösung von 6.3 bis 20.0 mL/min, Wasser von 1.3 bis 8.0 mL/min, Austrag von 7.9 bis 30.0 mL/min sowie Verweilzeit ( $\tau$ ) im Reaktionskolben von 140 bis 330 s und der Lösungsmittelanteil von ungefähr 65 bis 88% der Silan-Lösung keinen signifikanten Einfluss auf die Synthese hatten. Es zeigte sich, dass vor allem die Eduktverhältnisse die Eigenschaften der hergestellten Siliconharze beeinflussen (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Einfluss der Parameter der kontinuierlichen Synthesen auf die Eigenschaften der hergestellten Siliconharze.

Parameter		Eigenschaften		
Bez.	Richtung	<i>L</i>	<i>T</i> <sub>Erw.</sub>	Vernetzbarkeit
<i>M</i> <sub>ges</sub> / <i>Q</i>	↑ bzw. ↓	↑ bzw. ↓	↓ bzw. ↑	○
<i>M</i> <sup>H</sup> / <i>M</i> <sup>[a]</sup>	↑ bzw. ↓	○	○	↑ bzw. ↓

[a] bei konstantem *M*<sub>ges</sub>/*Q*-Verhältnis

Es zeigte sich, dass je kleiner bzw. größer das *M*<sub>ges</sub>/*Q*-Verhältnis gewählt wurde, desto höher bzw. niedriger lag der Erweichungspunkt des Harzes. Es wurde ermittelt, dass das *M*<sub>ges</sub>/*Q*-Verhältnis der eingesetzten Edukte unter 0.8 liegen musste, um ein Siliconharz bei Raumtemperatur (RT) im festen Zustand und unter 0.7 um ein *T*<sub>Erw.</sub> über 100 °C zu erhalten. Reziprok zum *T*<sub>Erw.</sub> (bei Veränderung des Verhältnisses) verhielt es sich mit der Löslichkeit in schwach polaren organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Cyclohexanon, 1-Hexanol, Ethylacetat oder Pentylacetat. Harze, die ein *M*<sub>ges</sub>/*Q*-Verhältnis von < 0.6 aufwiesen, hatten eine Löslichkeit < 1 g/mL in schwach polaren Lösungsmitteln, welches problematisch bei Vernetzungstests war. Der Anteil des eingesetzten DMCS hatte Einfluss auf den Hydridfunktionsanteil und damit auf die Vernetzbarkeit des Siliconharzes. In Kombination mit den *M*<sub>ges</sub>/*Q*-Verhältnis von 0.6 bis 0.7 wurden gute Vernetzungsergebnisse mit *M*<sup>H</sup>/*M*-Verhältnissen der eingesetzten Edukte von 1.0 bis 0.5 erhalten, welche einem Eduktstoffmengenanteil des DMCS von 20 - 35 mol% entsprachen (Tabelle 4). Dabei ist anzumerken, dass ein zu geringer Hydridanteil zu keiner vollständigen Quervernetzung und ein zu hoher zu spröden Vernetzungskörpern führte (siehe Kapitel 2.1.2). Bei beiden Verhältnissen wurde sich auf die eingesetzten Edukte bezogen, da mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie deutliche Abweichungen von diesen Verhältnissen bestimmt wurden. Daher wurde nicht von einer reinen Bildung von M-, M<sup>H</sup>- und Q-Einheiten ausgegangen. So wird das eingesetzte TEOS zum Teil nicht vollständig zu Q-Einheiten umgesetzt, sondern es bleiben Vernetzungsstellen als Ethoxy- (Q<sup>OEt</sup>) und Hydroxygruppen (Q<sup>OH</sup>) vorhanden. Des Weiteren kam es (wie in der Literatur bekannt) bei den M<sup>H</sup>-Einheiten zur Hydrolyse der Hydridfunktion, wodurch sich vermutlich D<sup>OH</sup>-Einheiten bildeten die weiter zu D-Einheiten reagierten (Schema 7).<sup>[35]</sup> Außerdem kann ein Teil der jeweiligen funktionellen Einheiten beispielsweise durch Verdampfen der Edukte (Siedepunkt von DMCS = 35 °C) oder durch eine unvollständiger Reaktion zum Siliconharz und demzufolge bei der Aufarbeitung verloren gegangen sein.



**Schema 7.** Verbleibende funktionelle Einheiten in den hergestellten Siliconharzen.

Die Anteile der funktionellen Einheiten der hergestellten Siliconharze wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie unter der Zugabe eines Standards bestimmt (siehe Kapitel 3.1.2). Es wurde ermittelt, dass Q-Einheiten zu einem Stoffmengenanteil von ungefähr 1 - 10 mol% (entspricht einem Massenanteil von 2 - 12%) als  $Q^{OEt}$ - und  $Q^{OH}$ -Einheiten vorlagen. Ausgehend von den Stoffmengenanteilen der funktionellen Einheiten im Siliconharz, wurden die  $M^H/M$ - und  $(M^H+M)/(Q^{OEt}+Q^{OH}+Q)$ -Verhältnisse berechnet. Bei dem Vergleich der eingesetzten und ermittelten Verhältnisse in der Synthese von **1**, **2** und **3** (Tabelle 3), welches gut vernetzbare Siliconharze waren, wurde festgestellt, dass es bei allen zu Abweichungen der Verhältnisse kam. Diese Abweichungen variierten innerhalb der unterschiedlichen Synthesen und es ließen sich keine Korrelationen zu den Reaktionsparametern feststellen.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Parameter der kontinuierlichen Synthesen und Eigenschaften von gut vernetzbaren Siliconharzen.

Versuch	$M^H/M^{[a]}$	$M^H/M^{[b]}$	$(M^H+M)/Q^{[a]}$	$(M^H+M)/Q_{ges}^{[b]}$	$T_{Ewp.}$ [°C]	$M_n$ [g/mol]
jk068 ( <b>1</b> )	0.69	0.56	0.86	0.77	67 - 86	1543
jk073 ( <b>2</b> )	0.67	0.66	0.69	0.56	95 - 111	373
jk088.1 ( <b>3</b> )	0.55	0.53	0.69	0.88	> 250	1259

[a] eingesetzte Verhältnisse; [b] ermittelt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, wobei  $Q_{ges} = Q^{OEt}+Q^{OH}+Q$

Für die Herstellung eines gut sprühtrocknungsbaren und vernetzbaren Siliconharzes in Mengen von über 100 g sowie Stoffmengenausbeuten von über 90 % wurden die Parameter in Tabelle 4 verwendet, womit beispielsweise Probe 3 hergestellt wurde.

**Tabelle 4:** Parameter der kontinuierlichen Synthesen zur Herstellung von gut sprühtrocknungsbaren und vernetzbaren Hydridsiliconharzen bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C.

Eingesetzte Verhältnisse			Fördergeschwindigkeit [mL/min]			$\tau$ [min]
$M^H/M$	$(M^H+M)/Q$	$\omega(\text{ESTP})^{[a]}$ [%]	Silan-Lsg.	H <sub>2</sub> O	Austrag	
0.55	0.69	~ 70	20	2.5	22.3	150

[a] Massenanteil der Silan-Lsg.

Insgesamt wies die kontinuierliche Synthese eine schlechte Reproduzierbarkeit auf. Die hergestellten Harze unterschieden sich selbst, wenn alle Reaktionsparameter identisch gewählt wurden. Beispielsweise konnte der Erweichungspunkt bis zu  $\pm 120$  K, die mittlere Molmasse  $\pm 1000$  g/mol und die Löslichkeit von sehr gut löslich ( $> 1$  g/mL) bis zu fast unlöslich ( $< 0.01$  g/mL) variieren (vgl. jk088.1 - jk088.6 in Tabelle 18 in Kapitel 5.3.1.1).

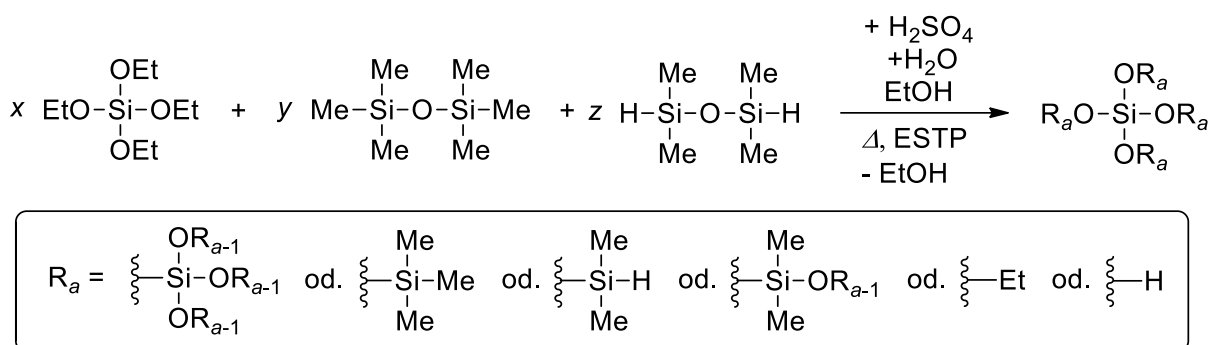
Es ist anzumerken, dass kontinuierliche Prozesse in der industriellen Herstellung meistens wünschenswert sind, da durch die geringe Reaktionsmenge das Sicherheitsrisiko minimiert wird und einfach kleine bis große Mengen über Variation der Reaktionslaufzeit herstellbar sind. Jedoch ist die hier beschriebene kontinuierliche Synthese aufgrund einer geringen Reproduzierbarkeit, komplexer Reaktionsführung und der Freisetzung großer Mengen des sehr korrosiv wirkenden HCl-Gases problematisch. In Gesprächen mit Auftragsherstellern und Chemiekonzernen wurde für die industrielle Umsetzung sowie Up-Scaling letzteres als Ausschlusskriterium genannt, da keine geeigneten korrosionsbeständigen Gerätschaften und Anlagen vorhanden waren.

### 3.1.1.2 Diskontinuierliche Synthese von Hydridsiliconharzen

Aufgrund des angestrebten Up-Scalings der Synthese musste ein neuer Ansatz gewählt werden, bei dem keine Chlorsilane verwendet und eine hohe Reproduzierbarkeit sowie Robustheit der Synthese gewährt wurde. Dementsprechend wurde anhand eines Patents von *Goodwin* und einer Publikation von *Flagg* und *McCarthy* eine diskontinuierliche Synthese entwickelt, bei der

die Edukte über eine säurekatalytische Kondensationsreaktion zum Siliconharz umgesetzt wurden.<sup>[7,36]</sup> Es wurden als Edukte für Q-Einheiten Tetraethoxysilan, M<sup>H</sup>- Einheiten 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und M-Einheiten Hexamethyldisiloxan verwendet (Schema 8).

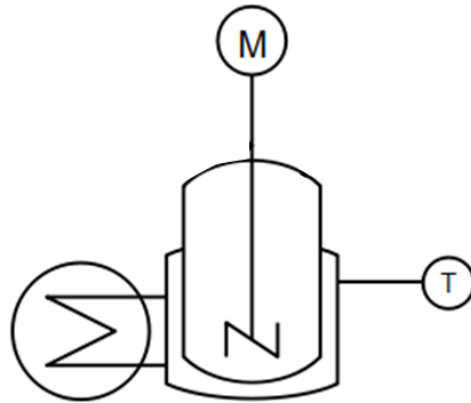
Die Synthese erfolgte über zwei Phasen, der Sol-Gel-Phase, in der das Grundgerüst des Siliconharzes ausgebildet wurde, und der Endcapping-Phase, in der dieses mit funktionellen Einheiten abgeschlossen wurde. Bei der Sol-Gel-Phase lag der Fokus darauf, dass sich ausreichend große Grundstrukturen der Siliconharze bilden, es aber nicht zu einem Gelieren (bilden von unlöslichen Silicaten) kommt. Da sich dieser Vorgang nur schlecht mittels Basen bzw. Natriumsilicaten kontrollieren lässt sowie es dabei zu stark verzweigten und somit unlöslichen Silicaten kommt, wurde die Säurekatalyse verwendet.<sup>[7,37]</sup> Außerdem wurde Schwefelsäure als Katalysator verwendet, da diese in der Sol-Gel-Phase im Vergleich zu Salz- und Essigsäure die Quervernetzung deutlich stärker beschleunigt und in Betracht eines Up-Scalings deutlich weniger korrosiv auf Stahl wirkt als Salzsäure.<sup>[38]</sup> Das Ziel der Endcapping-Phase war, möglichst alle Hydroxyfunktionen des Grundgerüsts mit M- und M<sup>H</sup>-Einheiten abzusättigen. Deshalb wurde in diesem Schritt eine deutlich größere Menge an Säurekatalysator (meist eine hundertfache Menge im Vergleich zur eingesetzten Menge in der Sol-Gel-Phase) hinzugegeben.



**Schema 8.** Synthese eines Hydridsiliconharzes über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion.

Allgemein wurde bei der diskontinuierlichen Synthese wie folgt vorgegangen: Es wurde ein Gemisch aus entionisiertem Wasser und Ethanol in einen Dreihalskolben gefüllt und mit einem Ölbad auf 50 °C temperiert (Abbildung 8 und Abbildung 9). Das Gemisch wurde mit einem KPG-Rührer mit Teflonflügeln gut durchmischt. Es wurden 1% der Gesamtmenge der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzuge tropft. Danach wurde das Tetraethoxysilans hinzugegeben. Die Lösung wurde für eine bestimmte Zeit (meist zwei bis drei Stunden) auf 50 °C temperiert (Sol-Gel-Phase). Anschließend wurde eine Silan-Lösung aus Hexamethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Ethylacetat bzw. Toluol hergestellt und schnell zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Da-

rauf wurde langsam die restlichen 99% der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzuge tropft und ein Temperaturprogramm, welches meistens aus 1 h 60 °C, 1 h 70 °C und 2 h 80 °C bestand, durchgeführt (Endcapping-Phase).



**Abbildung 8.** Schematischer Aufbau der diskontinuierlichen Synthese eines Siliconharzes.



**Abbildung 9.** Experimenteller Aufbau der diskontinuierlichen Synthese eines Siliconharzes.

Es wurde die organische Phase, welche bei dieser Synthese die untere Phase, von der wässrigen, welche die obere Phase bildete, abgetrennt. Darauf folgte das Neutralisieren mit  $\text{NaHCO}_3$  und

das Auswaschen mit entionisiertem Wasser (wie bei der kontinuierlichen Synthese), wodurch ein pH-Wert von 6 - 7 erhalten wurde. Die Menge der NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde wie bei der kontinuierlichen Synthese so gewählt, dass die Lösung nicht basisch wurde. Insgesamt war die Phasentrennung bei der diskontinuierlichen deutlich schneller als bei der kontinuierlichen Synthese. Die gewonnene organische Phase wurde am Rotationsverdampfer weitestgehend eingengt und im Feinvakuum getrocknet. Es wurden Stoffmengenausbeuten von meist über 90% erhalten.

Wie bei dem kontinuierlichen wurden beim diskontinuierlichen Prozess eine Vielzahl an Syntheseansätzen mit verschiedenen Parametern durchgeführt (Tabelle 19 in Kapitel 5.3.2.4) und anhand der analytischen Daten und Quervernetzungstests optimiert. Als Ausgangspunkt für die Eduktverhältnisse wurden die Verhältnisse [ $M^H/M = 0.55$  und  $(M^H+M)/Q = 0.69$ ] von den besten kontinuierlichen Synthesen herangezogen. Bei den Konzentrationen des schwach polaren organischen Lösungsmittels, Ethanol, Wassers und Schwefelsäure sowie dem Temperaturprogramm wurde sich nach der Vorschrift von *Flagg* gerichtet.<sup>[7]</sup> Bei der diskontinuierlichen Synthese und dessen Optimierung zeigten sich Parallelen zur kontinuierlichen Synthese:

1. Mit Ethylacetat als Lösungsmittel für die Silan-Lösung wurden die höchsten Ausbeuten und besten Löslichkeiten der hergestellten Siliconharze erzielt. Toluol führte beim Waschen der Reaktionslösung zu keiner deutlichen Phasentrennung und damit nur zu sehr geringen Ausbeuten.
2. Für die Löslichkeit und Erweichungstemperatur war das  $M_{ges}/Q$ - und für die Vernetzbarkeit sowie mechanischen Eigenschaften waren vor allem der Hydridanteil und damit das  $M^H/M$ -Verhältnis der eingesetzten Edukte entscheidend. Das  $M_{ges}/Q$ -Verhältnis der Edukte sollte vorzugsweise 0.9 - 1.0 sein, um ein Harz mit einem Erweichungspunkt  $> 120$  °C und einer Löslichkeit in schwach polaren organischen Lösungsmitteln  $> 1$  g/mL zu erhalten. Von den hergestellten Siliconharzen wurden  $M_{ges}/Q$ -Verhältnisse in einem Bereich von 0.5 - 0.9 ermittelt (vgl. Tabelle 19 & Tabelle 20 in Kapitel 5.3.2.4). Für eine gute Vernetzbarkeit sollte das  $M^H/M$ -Verhältnis der eingesetzten Edukte in einem Bereich von 0.6 - 0.7 liegen. Dadurch wurden hauptsächlich Harze mit einem ermittelten  $M^H/M$ -Verhältnis von 0.4 - 0.6 erhalten (vgl. Tabelle 19 & Tabelle 20 in Kapitel 5.3.2.4), welches einem  $M^H$ -Massenanteil von 9 - 20% und Hydridmassenanteil von 0.1 - 0.3% entspricht. Wie bei der kontinuierlichen Synthese führte ein höherer  $M^H$ -Anteil zu spröden und ein niedrigerer Gehalt zu einer unvollständigen Vernetzung.

3. Das Einbringen von T-Einheiten mittels Triethoxymethylsilan (vgl. jk117 & jk121 in Tabelle 20 in Kapitel 5.3.2.4) sowie von D-Einheiten mit Dimethyldiethoxysilan (vgl. jk140 & jk141 in Tabelle 20 in Kapitel 5.3.2.4) führte zu einer deutlichen Verringerung der Erweichungstemperatur. Die Löslichkeit nahm jedoch nicht merklich ab.
4. Es kam nicht nur zu einer ausschließlichen Bildung von M<sup>H</sup>-, M- und Q-Einheiten, sondern es bildeten sich auch Q<sup>OH</sup>- und Q<sup>OEt</sup>- sowie D<sup>OH</sup>- und damit D-Einheiten (Schema 7). Dies wurde über die Abweichungen der eingesetzten und ermittelten Verhältnisse berechnet (Tabelle 5). Aus diesen Daten wurden Q<sup>OH</sup>-Stoffmengenanteile von 0 bis 6 mol% (entspricht Massenanteile von 0 bis 6%) und Q<sup>OEt</sup>-Stoffmengenanteile von 3 bis 7 mol% (entspricht Massenanteile von 3 bis 9%) bestimmt.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Parameter der diskontinuierlichen Synthesen und Eigenschaften der erhaltenen Hydridsiliconharze. Dabei bezieht sich  $m_{\text{ges}}$  auf die Gesamtmasse aller verwendeten Komponenten.

Versuch	M <sup>H</sup> /M <sup>[a]</sup>	M <sup>H</sup> /M <sup>[b]</sup>	(M <sup>H</sup> +M)/Q <sup>[a]</sup>	(M <sup>H</sup> +M)/Q <sub>ges</sub> <sup>[b]</sup>	$m_{\text{ges}}$ [g]	$T_{\text{Erw.}}$ [°C]	$M_n$ [g/mol] <sup>[d]</sup>
jk108 (4)	0.61	0.48	1.00	1.15 <sup>[c]</sup>	288.3	> 250	1718
jk118 (5)	0.71	0.58	1.01	0.53	254.0	147 - 186	80
jk127 (6)	0.65	0.37	1.07	0.91	752.1	214 - 240	1095
jk137 (7)	0.65	0.44	1.07	0.68	3257.3	170 - 188	739

[a] eingesetzte Verhältnisse; [b] ermittelt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wobei  $Q_{\text{ges}} = Q^{\text{OEt}} + Q^{\text{OH}} + Q$ ; [c] fällt höher aus, da ein Teil des Harzes unlöslich war, welches vermutlich zum Großteil aus Q bestand [d] ermittelt mittels GPC

Im Gegensatz zur kontinuierlichen Synthese ließ sich die diskontinuierliche Synthese aufgrund des einfacheren Aufbaues sowie geringeren Reaktivität der Silan-Edukte deutlich besser handhaben und kontrollieren. Daher besaß die diskontinuierliche Synthese eine bessere Reproduzierbarkeit. Neben dem  $M_{\text{ges}}/Q$ -Verhältnis hatten die Sol-Gel-Phase mit den Parametern Laufzeit ( $t_{\text{Sol-Gel}}$ ), Konzentration bzw. Massenanteil des Ethanol ( $\omega_{\text{EtOH}}$ ), Wassers ( $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ ) und der Schwefelsäure ( $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit ( $L$ ) und den Erweichungspunkt ( $T_{\text{Erw.}}$ ) (Tabelle 6): Dabei verhielten sich  $L$  und  $T_{\text{Erw.}}$  gegenläufig. Es wurde ein direkt proportionaler Zusammenhang von  $M_{\text{ges}}/Q$  und  $\omega_{\text{EtOH}}$  auf  $L$  und ein reziprokes Verhalten zu  $T_{\text{Erw.}}$  festgestellt (vgl. jk119 & jk120; jk113 & jk127 (6) in Tabelle 19 in Kapitel 5.3.2.4). Eine reziprok proportionale Wirkung auf  $L$  konnte durch  $t_{\text{Sol-Gel}}$  und  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  sowie eine direkt proportionale Wirkung auf  $T_{\text{Erw.}}$  ermittelt werden (vgl. jk124 & jk127 (6); jk129 & jk130 in Tabelle 19 in Kapitel 5.3.2.4). Bei Betrachtung der prozentualen Änderung der Parameter und

deren Auswirkungen wurde festgestellt, dass der Einfluss auf  $L$  und  $T_{\text{Erw.}}$  wie folgt einzustufen ist:

$$M_{\text{ges}}/Q > t_{\text{Sol-Gel}} > \omega_{\text{H}_2\text{O}} > \omega_{\text{EtOH}}$$

Das  $M^{\text{H}}/M$ -Verhältnis bzw. der  $M^{\text{H}}$ -Anteil bei gleichem  $M_{\text{ges}}/Q$  sowie  $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  hatten keinen nachweisbaren Einfluss auf  $L$  und  $T_{\text{Erw.}}$  (vgl. jk134 & jk135; jk130 & jk131 in Tabelle 19 in Kapitel 5.3.2.4). Außerdem wurde ermittelt, dass je größer  $\omega_{\text{EtOH}}$ , desto größer war der Anteil von  $Q^{\text{OEt}}$  und desto kleiner war der Anteil von  $Q^{\text{OH}}$ . Beim  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde ein gegenteiliges Verhalten beobachtet, so nahm bei einem größeren  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  der  $Q^{\text{OEt}}$ -Anteil ab und  $Q^{\text{OH}}$ -Anteil zu.

Die mittlere Molmasse, die über GPC bestimmt wurde, war meist von diesen Trends losgelöst, da die hergestellten Siliconharze Hydroxygruppen besaßen, welche mit der Säule der GPC interagierten, wodurch es zu einer Verfälschung der Ergebnisse kam (3.1.2 Charakterisierung der Hydridsiliconharze).

**Tabelle 6:** Einfluss der Parameter der diskontinuierlichen Synthesen auf die Löslichkeit ( $L$ ), Erweichungstemperatur ( $T_{\text{Erw.}}$ ) und Vernetzbarkeit der hergestellten Siliconharze mit abnehmendem Einfluss von oben nach unten.

Parameter		Eigenschaften	
Bez.	Änderung	$L$	$T_{\text{Erw.}}$
$M_{\text{ges}}/Q$	↑ bzw. ↓	↑ bzw. ↓	↓ bzw. ↑
$t_{\text{Sol-Gel}}$	↑ bzw. ↓	↓ bzw. ↑	↑ bzw. ↓
$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$	↑ bzw. ↓	↓ bzw. ↑	↑ bzw. ↓
$\omega_{\text{EtOH}}$	↑ bzw. ↓	↑ bzw. ↓	↓ bzw. ↑
$\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	↑ bzw. ↓	○	○
$M^{\text{H}}/M$	↑ bzw. ↓	○	○

In der Endcapping-Phase wurde festgestellt, dass eine Variation der Lösungsmittelmenge bzw. dessen Massenanteil ( $\omega_{\text{LM}}$ ) zu keiner erkennbaren Veränderung der hergestellten Harze führte. Bei den Experimenten 7 - 10 (siehe Kapitel 5.3.2.4) wurden statt dem typischen Temperaturprogramm 1 h bei 60 °C und 3 h bei 80 °C temperiert, welches jedoch zu keinen erkennbaren Abweichungen führte. Entscheidender war, dass am Ende der Synthesen im Kondensat am Rückflusskühler noch HMDSO und TMDSO nachgewiesen wurden. Wie zuvor beschreiben,

wurden bei den hergestellten Harzen kleinere  $M_{\text{ges}}/Q$ -Verhältnisse bestimmt, als es durch die Verhältnisse der eingesetzten Edukte zu vermuten war (Tabelle 5). Da auch Hydroxyfunktionen nachgewiesen wurden, ist davon auszugehen, dass es durch sterische Hinderungen des Grundgerüsts nicht zu einer vollständigen Absättigung der Hydroxyfunktionen gekommen ist.

Beim Up-Scaling wurde festgestellt, dass sich die Parameter aus den kleineren Ansätzen ohne größere Anpassung übertragen ließen, sodass über 400 g Siliconharz pro Batch-Ansatz im Labormaßstab hergestellt werden konnten. Um ein Siliconharz mit einem Erweichungspunkt  $> 120$  °C und einem Hydridmassenanteil von ca. 0.2% (entspricht einem Hydridstoffmengenanteil von 10 - 15 mol%) zu erhalten, wurden die Reaktionsparameter aus Tabelle 7 verwendet.

**Tabelle 7:** Parameter der diskontinuierlichen Synthesen zur Herstellung eines gut sprühtrocknungsfähigen und vernetzbaren Hydridsiliconharzes. ESTP ist das Lösungsmittel (LM) und das Endcapping-Temperaturprogramm besteht aus 1 h bei 60 °C und 3 h bei 80 °C (7).

Eduktverhältnisse		$t(\text{Sol-Gel})$ [h]	Silane	Massenanteil $\omega$ [%]			
$M^H/M$	$(M^H+M)/Q$			LM	EtOH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.65	1.07	2.6	30	31	15	22	2

Insgesamt besaß die beschriebene diskontinuierliche Synthese eine gute Reproduzierbarkeit und ließ sich gut im Labormaßstab durchführen. Bei Experimenten mit identischen Reaktionsparametern traten maximal Abweichungen von 95 K der Erweichungstemperatur, keine erkennbaren Abweichungen in der Löslichkeit, 0.05 von  $M^H/M$ - und 0.04 von  $M_{\text{ges}}/Q$ -Verhältnis (ermittelt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit Standard) auf (Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Analytische Daten von Experimenten mit identischen Reaktionsparametern, wobei  $M^H/M$  und  $M_{\text{ges}}/Q$  mittels <sup>1</sup>H-NMR mit Standard ermittelt wurde.

Versuch	$T_{\text{Erw.}}$ [°C]	$L$ [g/mL]	$M^H/M$	$M_{\text{ges}}/Q$
jk137 (7)	169.5 - 187.5	$> 1$	0.44	0.67
jk138 (8)	$> 250$	$> 1$	0.42	0.69
jk139 (9)	157.4 - 180.8	$> 1$	0.43	0.65
jk142 (10)	$> 250$	$> 1$	0.49	0.68

Für ein weiteres Up-Scaling in den 100kg-Bereich müssen Prozesskontrollen für die Überprüfung der abgeschlossenen Sol-Gel- und Endcapping-Phase etabliert werden. Für ersteres bietet

sich eine Viskositätsmessung an. Außerdem müssen Anpassungen an den Waschvorgang vorgenommen werden, um eine schnelle Phasentrennung zu erzielen. Zusätzlich muss die Volumenausbeute optimiert werden, da diese bei der besten beschriebenen Synthese (Versuche 7 - 10) nur etwa 10% betrug.

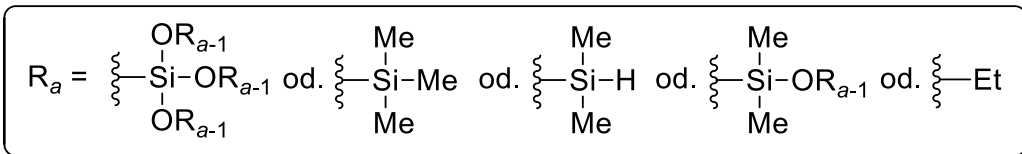
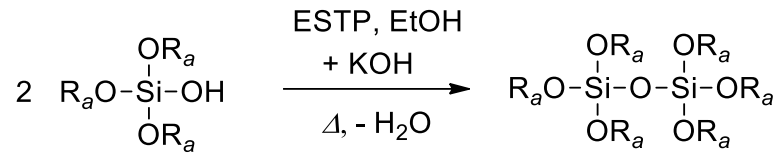
### 3.1.1.3 Nachbehandlungsmethoden

Die Hydroxygruppen bzw. Alkoxygruppen der hergestellten Siliconharze führen eine Kondensationsreaktion zu einer Si–O–Si-Bindung unter Abspaltung von Wasser bzw. Alkoholen aus.<sup>[6]</sup> Dies ist bei Siliconharzen, die als Feststoff vorliegen, bei RT ein sehr langsamer Vorgang, der bei Siliconharzen nach über zwei Jahren bei RT oder 30 Tage bei 80 °C nicht (mittels NMR-Spektroskopie) detektiert werden konnte. Dieser Vorgang wird jedoch beim Tempern oberhalb des Erweichungspunktes und damit in homogener Phase deutlich beschleunigt. Standardmäßig werden Siliconharze durch mehrstündiges Erhitzen (Einbrennen) auf 180 bis 250 °C gehärtet, welches zur Kondensation der verbleibenden Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen führt.<sup>[10]</sup> Bei den hergestellten Siliconharzen wurde festgestellt, dass die Kondensationsreaktion nach der Quervernetzung zu einem Elastomer begünstigt bzw. deutlich beschleunigt wurde. So wurde nach wenigen Minuten bei Temperaturen über 120 °C eine deutliche Abnahme der Elastizität beobachtet.

Um dies zu vermeiden, wurde versucht, den Hydroxy- und Alkoxygehalt der Siliconharze zu verringern. Dabei wurde zunächst die Einbrenn-Methode gewählt, wobei das Harz für mehrere Stunden auf 200 °C erhitzt wurde. Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurde ein Verschwinden der OH-Signale und mittels GPC eine extreme Erhöhung der mittleren Molmasse (bis zu Faktor 50) sowie eine deutliche Verbreiterung der Molmassenverteilung (über Faktor zehn) beobachtet. Das Einbrennen führte jedoch zu sehr schlecht löslichen Siliconharzen, wodurch anschließend keine ausreichende Quervernetzung zu Elastomeren gelang.

Als deutlich bessere Methode eignete sich eine basenkatalysierte Kondensation, die an eine Vorschrift aus einer Publikation von *Robeyns, Picard* und *Ganachaud* angelehnt ist.<sup>[6]</sup> Dabei wurde das Siliconharz in Ethylacetat sowie Ethanol gelöst und durch die Zugabe von Kaliumhydroxid die Hydroxygruppen zur Reaktion gebracht. Bei dem Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren vor und nach der Kondensationsreaktion, ist eine deutliche Abnahme des Hydroxy-Signals zu erkennen. Zusätzlich wurde mittels GPC mindestens eine Verdopplung der mittleren Molmasse sowie ein geringfügigerer Anstieg der Molmassenverteilung ermittelt (Abbildung 15).

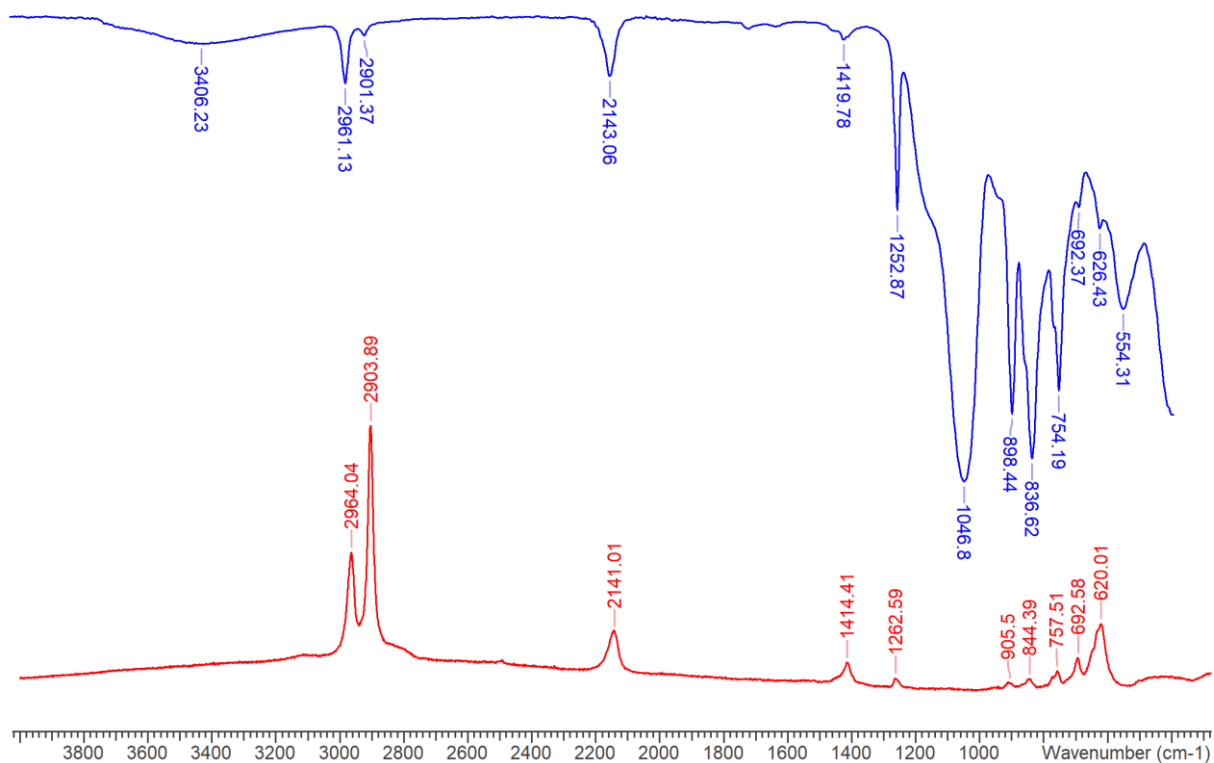
Jedoch war mittels der IR-Spektroskopie keine Veränderung der OH-Bande festzustellen. Daher ist davon auszugehen, dass ein Großteil der Hydroxygruppen kondensiert wurden, es jedoch noch einige Hydroxygruppen vorhanden waren. Dies wurde in Vernetzungstests durch eine Verringerung der elastischen Eigenschaften der hergestellten Probenkörper ebenfalls bestätigt (3.1.4 Quervernetzung).



**Schema 9.** Nachkondensation der Siliconharze mittels Basenkatalyse.

### 3.1.2 Charakterisierung der Hydridsiliconharze

Die verschiedenen hergestellten sowie nachbehandelten Hydridsiliconharze (siehe Kapitel 3.1.1) wurden mittels Kombination mehrerer Analysemethoden charakterisiert. Aus den IR- und Raman-Spektren konnten qualitative Informationen über die funktionellen Gruppen der Siliconharze entnommen werden (Abbildung 10). Die jeweiligen Banden wurden den funktionellen Gruppen mittels literaturbekanntem Werten zugeordnet (Tabelle 9).



**Abbildung 10.** IR- (blau) und Raman-Spektrum (rot) von **2**.

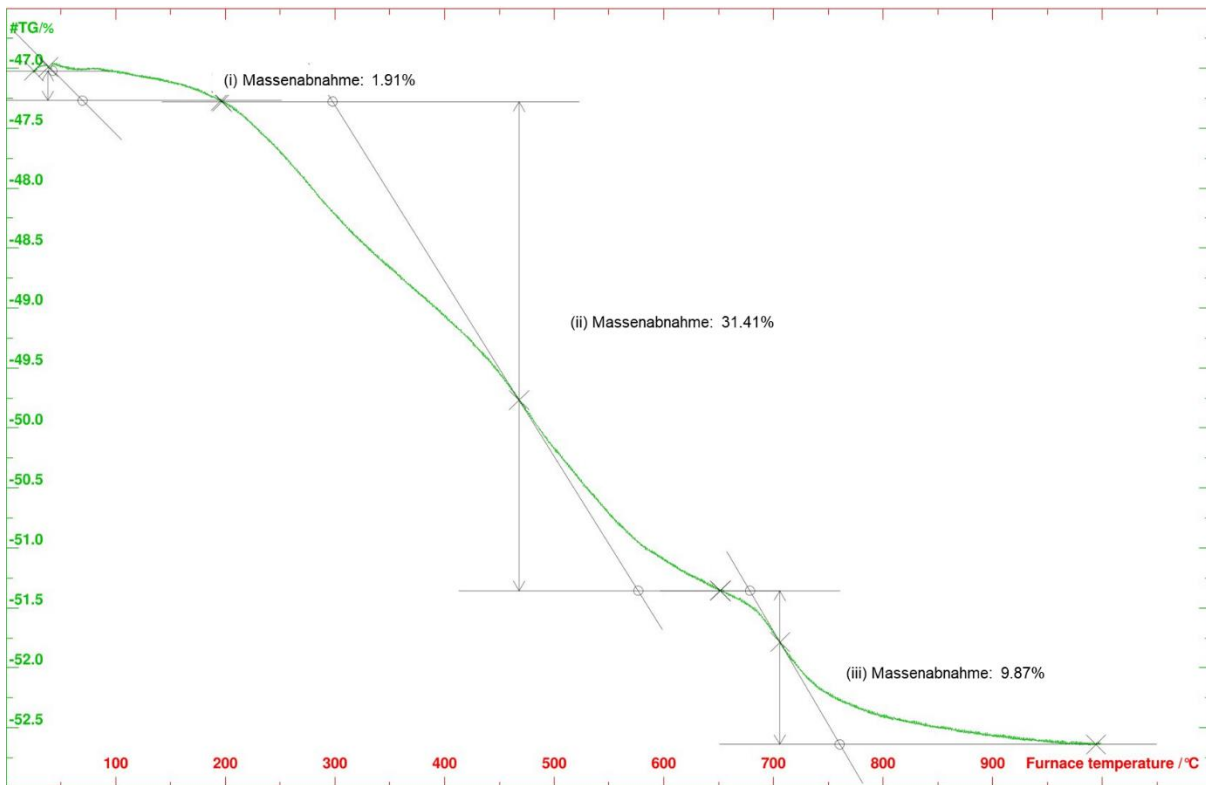
**Tabelle 9:** Zuordnung der Schwingungsbanden aus den IR- und Raman-Spektren.

Spektrum	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Funktion	Schwingung	Referenz
IR	3700 - 3100	Hydroxy	OH-Valenz	[39]
IR & Raman	2965 - 2960	Methyl	antisymmetrische CH-Valenz	[40]
IR & Raman	2905 - 2900	Methyl	symmetrische CH-Valenz	[40]
IR & Raman	2145 - 2140	Hydrid	H-Si-Valenz	[16]
IR & Raman	1420 - 1410	Methyl	antisymmetrische CH <sub>3</sub> -Deformation	[40]
IR & Raman	1265 - 1255	Methyl	symmetrische CH <sub>3</sub> -Deformation	[40]
IR	1080 - 1040	-	Si-O-Si-Valenz	[41]

Aus den IR- und Raman-Spektren war zu entnehmen, dass in allen hergestellten Siliconharzen Methyl-, Hydroxy- und Hydridfunktionen enthalten waren. Vermutlich handelte es sich bei der Schwingungsbande bei  $837\text{ cm}^{-1}$  um die Si–O–C-Deformationsschwingung der Ethoxyfunktion, die in einem Bereich von  $840 - 800\text{ cm}^{-1}$  auftreten soll.<sup>[42]</sup> Weitere Zuordnungen waren aufgrund von Überlagerungen der Schwingungsbanden mit denen anderer funktioneller Gruppen nicht eindeutig möglich.<sup>[43,44]</sup> Außerdem ist anzumerken, dass die Hydroxybande sehr breit und teils nicht klar zu erkennen war.

Die Erweichungspunkte konnten nur mittels optischer Schmelztischanalyse ermittelt werden, da bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) keine Enthalpieänderung einer Glasübergangs- oder Erweichungstemperatur bestimmt werden konnte. Dies ist vermutlich auf eine große Variation an Siliconharzmolekülen zurückzuführen, wodurch sehr breite Erweichungsbereiche vorlagen, die (erhalten mittels der optischen Schmelztischanalyse) meist über 20 K lagen (Tabelle 18 in Kapitel 5.3.1.1 und Tabelle 20 in Kapitel 5.3.2.4).

Zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit wurde die thermogravimetrische Analyse (TGA) unter inerter Argon-Atmosphäre verwendet, womit Zersetzungstemperaturen von meist  $200 - 250\text{ °C}$  ermittelt wurden. Es lag eine typische Gewichtsabnahme in drei Stufen vor (Abbildung 11):<sup>[8]</sup> (i)  $25 - 200\text{ °C}$  die Desorption von Wasser von ca. 2%, (ii)  $200 - 650$  die Zersetzung von organischen Funktionen mit einer Gewichtsabnahme von ca. 30% und (iii) ab  $650\text{ °C}$  die Keramikbildung mit einer weiteren Abnahme um ca. 10%. Zusätzlich wurde ein typisches Verhalten beobachtet, dass bei einem hohen Hydroxyfunktionsanteil und einem hohen  $M_{\text{ges}}/Q$ -Verhältnis die Zersetzungstemperatur niedriger und das Restgewicht geringer war.<sup>[6]</sup>

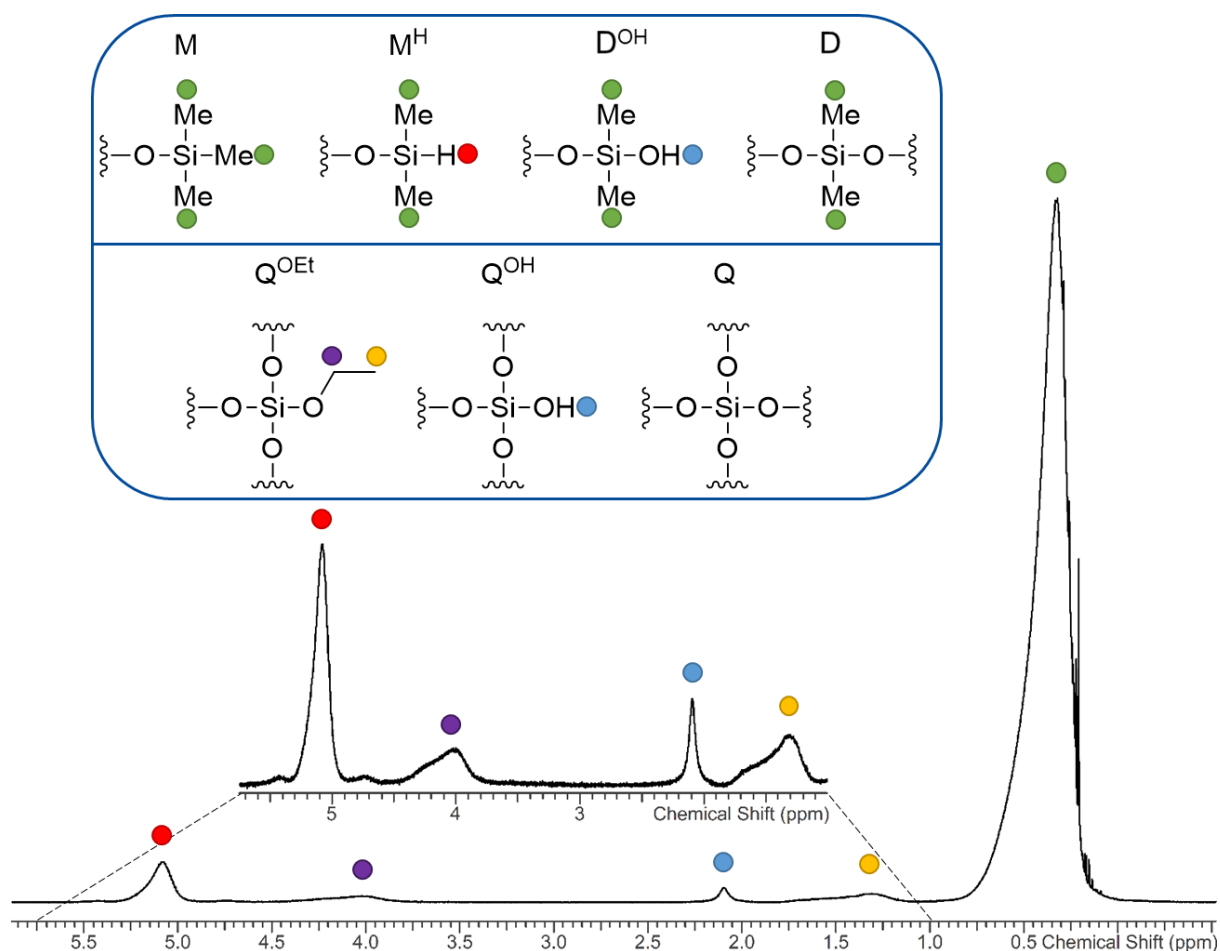


**Abbildung 11.** TGA-Messung von 7.

Mittels EA konnten nur ungefähre Aussagen über die Zusammensetzung der Harze ermittelt werden, da die Werte im Prozentbereich variierten. Selbst die Zugabe von Oxidationsmitteln wie  $\text{WO}_3$  und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  führte zu keiner Verbesserung. Es wurde davon ausgegangen, dass die Bildung von Carbiden ein entscheidender Störfaktor war.

Daher wurde zur quantitativen Bestimmung der funktionellen Einheiten und Gruppen die NMR-Spektroskopie verwendet. Dabei waren die Signale der verschiedenen funktionellen Einheiten und Gruppen der Siliconharze sehr breit, da es sich bei den Siliconharzen um Polymergemische unterschiedlicher Moleküle handelt, wobei die jeweiligen Einheiten verschiedene chemische Umgebungen besitzen. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren konnten Informationen über die funktionellen Gruppen wie Methyl von  $-0.20$  bis  $1.00$  ppm, Ethoxy ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ) von  $1.05$  bis  $1.90$  ppm sowie ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ) von  $3.70$  bis  $4.50$  ppm und Hydrid ( $\text{Si-H}$ ) von  $4.60$  bis  $5.65$  ppm (bei Verwendung von  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Lösungsmittel) gewonnen werden. Das Signal von der Hydroxygruppe war meist in einem Bereich von  $1.90$  bis  $3.50$  ppm mit einer Breite von  $0.40$  bis  $1.60$  ppm zu finden (Abbildung 12). Es wurde festgestellt, dass je trockener das Siliconharz vorlag, desto schmaler und weiter hochfeldverschoben lag das Signal vor (Abbildung 20 in Kapitel 3.1.3). Dies ließ sich auf den entschirmenden Einfluss von Wasser und Essigsäure zurückführen. Beim Vergleich der Integrale des Hydrid- und Methylsignals,

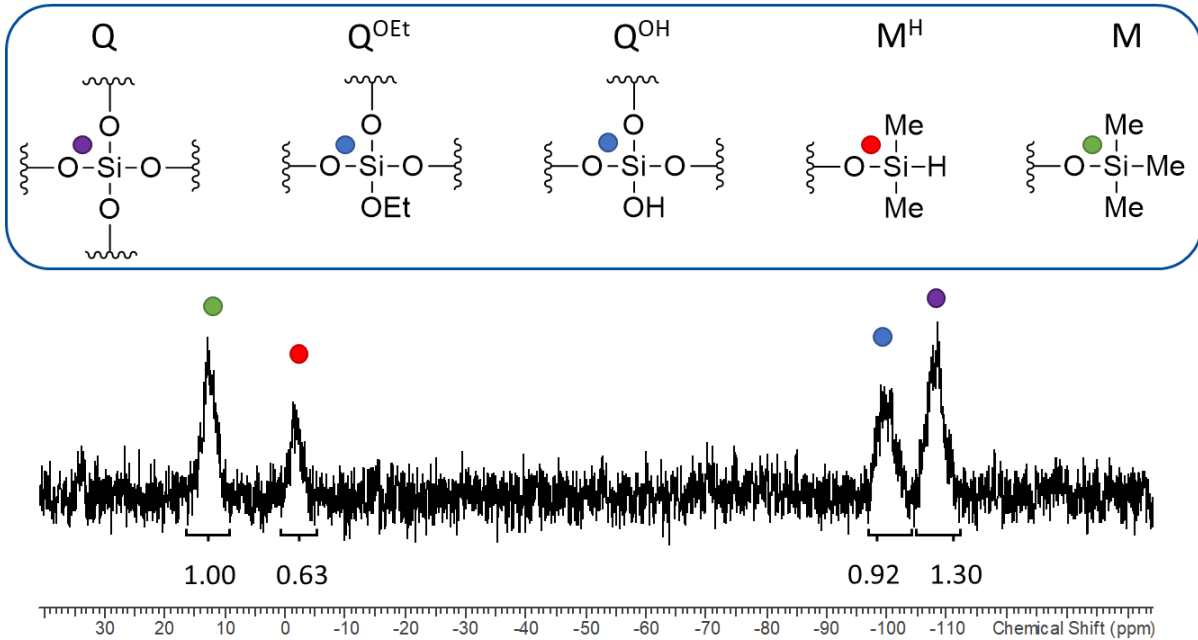
wurde festgestellt, dass das Hydridsignal deutlich kleiner ausfiel, als es durch den Einsatz der  $M^H$ -Edukte eingebracht wurde. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, ist dies zum einen auf das Weiterreagieren der  $M^H$ -Einheiten zu D-Einheiten und zum anderen auf die nicht vollständige Umsetzung der Edukte zurückzuführen. Letzteres hatte vermutlich einen kleineren Einfluss, da in der Literatur den  $M^H$ - im Vergleich zu den M-Edukten eine höhere Reaktivität zugeordnet wird.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 12.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Probe 7 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und mit vergrößertem Ausschnitt von 5.75 bis 1.00 ppm.

Um quantitative Informationen über die funktionellen Einheiten und deren ungefähre Verhältnisse zu erhalten, wurde die  $^{29}\text{Si(IG)-NMR}$ -Methode herangezogen (Abbildung 13). Dabei wurde zunächst eine Messung von einem NMR-Rohr nur mit deuteriertem Lösungsmittel und anschließend vom selben NMR-Rohr mit der jeweiligen Probe (gelöst im deuterierten Lösungsmittel) durchgeführt. Von dem Spektrum mit der Probe wird die „Leermessung“ abgezogen, wodurch das Signal des Glases („Glasberg“) vom NMR-Rohr aus dem Spektrum der Probe entfernt wird. Jedoch war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis meist deutlich schlechter als das in

Abbildung 13 aufgeführte Spektrum, obwohl pro Messung über 8000-Scans mit einer Repetitionszeit von fünf Sekunden durchgeführt wurden.



**Abbildung 13.** <sup>29</sup>Si(IG)-NMR-Spektrum von Probe **2** nach Entfernen des Glassignals des NMR-Rohres.

Für eine genauere Bestimmung mit deutlich weniger Messaufwand wurde die von *Dong et al.* publizierte Methode zur Bestimmung der funktionellen Einheiten herangezogen. Dabei wurde zu einem Siliconharz ein Standard (z.B. Cyclohexan) hinzugegeben, von beiden Komponenten die Masse bestimmt und von der Lösung ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufgenommen. Durch den Vergleich des Signalintegrals des Standards mit den der funktionellen Einheiten konnten die Stoffmengen der jeweiligen funktionellen Einheiten unter Berücksichtigung der Protonenanzahl (*P*) und Molmasse bestimmt werden (Tabelle 10).<sup>[41]</sup>

**Tabelle 10:** Übersicht der funktionellen Einheiten mit deren Summenformel (betrachtete Protonen kursiv), Molmasse und Protonenanzahl ( $P$ ).

Funktionelle Einheit	Summenformel	$M$ [g/mol]	$P$
M	$(CH_3)_3SiO_{1/2}$	81.19	9
M <sup>H</sup>	$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$	67.16	1
D	$(CH_3)_2SiO_{2/2}$	74.15	6
Q <sup>OEt</sup>	$CH_3CH_2OSiO_{3/2}$	97.15	2
Q <sup>OH</sup>	$HOSiO_{3/2}$	69.10	1
Q	$SiO_{4/2}$	60.09	0

Da von den nicht vollständig quervernetzten Einheiten wie Q<sup>OEt</sup> und Q<sup>OH</sup> signifikante Signale ermittelt wurden, wurden diese über die Bestimmungsmethode von *Dong et al.* hinaus in die Berechnung einbezogen. Die vermuteten D-Einheiten, die durch die Hydrolyse der M<sup>H</sup>-Einheiten entstanden sind, wurden in der Berechnung nicht berücksichtigt, da sich die D- und M-Einheiten nur über das eine Methylsignal bestimmen ließen. Für die Bestimmung hätten vor allem die Annahmen getroffen werden müssen, dass M- und M<sup>H</sup>-Edukte gleichermaßen umgesetzt wurden, welches zu einer starken Beeinflussung und damit Verfälschung der berechneten Anteile geführt hätte.

Als Standard wurde Cyclohexan (Molmasse = 84.16 g/mol und Protonenzahl = 12) verwendet, da das Signal nur eines der beiden Ethoxysignale überlagerte und somit alle Anteile der funktionellen Einheiten ermittelt werden konnten. Für diese Bestimmungsmethode war es wichtig, dass das Siliconharz vollständig gelöst vorlag. Zusätzlich wurden zwei weitere Annahmen herangezogen: (i) M<sup>H</sup>- wurden nicht zu D-Einheiten umgesetzt und (ii) Q-Einheiten, die nicht vollständig quervernetzt wurden, besaßen maximal eine Ethoxy- oder Hydroxy-Funktion.

Zur Bestimmung wurden wie zuvor beschrieben die Massen des Harzes und des Cyclohexans in einem NMR-Rohr bestimmt sowie ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unter Zugabe von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> aufgenommen (Beispielrechnung siehe Kapitel 5.5). Anschließend wurden die Signale der in Tabelle 10 angegebenen Protonen der jeweiligen funktionellen Einheiten und des Cyclohexans (1.40 ppm) integriert. In Kombination mit den Integralen ( $I$ ) und Protonenzahlen ( $P$ ) konnten die Stoffmengen der jeweiligen funktionellen Einheiten ( $n_{funkt}$ ) mit der des Cyclohexans ( $n_{Cyc}$ ), die mittels der bestimmten Masse berechnet wurde, ins Verhältnis gesetzt werden:

$$\frac{n_{funkt} * P_{funkt}}{I_{funkt}} = \frac{n_{Cyc} * P_{Cyc}}{I_{Cyc}} \quad (\text{Formel 1})$$

$$n_{funkt} = \frac{n_{Cyc} * P_{Cyc} * I_{funkt}}{I_{Cyc} * P_{funkt}} \quad (\text{Formel 2})$$

Diese direkte Berechnung funktionierte nur für  $M^H$ ,  $Q^{OH}$  und  $Q^{OEt}$ , da sich deren Signale nur zu einer funktionellen Einheit zuordnen ließen. Unter der Annahme, dass  $M^H$ - nicht zu D-Einheiten umgesetzt wurden, wurden die Stoffmengen von M bestimmt. Dafür musste zunächst nach gleichem Prinzip (Formel 2) die Stoffmenge von den Methylgruppen ( $n_{Me}$ ) ermittelt werden. Durch Subtrahieren der Stoffmenge von  $M^H$  ( $n_{MH}$ ), welche zuvor mit der Anzahl an Methylgruppen multipliziert wurde, und Division durch die Methylgruppenanzahl von M wurde die Stoffmenge von M ( $n_M$ ) berechnet:

$$n_M = \frac{n_{Me} - n_{MH} * 2}{3} \quad (\text{Formel 3})$$

Die Stoffmenge der Q-Einheit ( $n_Q$ ), von der kein Signal im  $^1H$ -NMR-Spektrum zu entnehmen war, konnte mittels der eingewogenen Masse des Siliconharzes ( $m_{Harz}$ ) bestimmt werden. Von dieser Masse wurden die Massen der jeweiligen funktionellen Einheiten, die mittels Multiplikation der Stoffmengen mit der Molmasse (Tabelle 10) berechnet wurden, abgezogen und dann durch die Molmasse von Q ( $M_Q$ ) dividiert:

$$n_Q = \frac{m_{Harz} - (n_{MH} * M_{MH} + n_M * M_M + n_{QOH} * M_{QOH} + n_{QOEt} * M_{OEt})}{M_Q} \quad (\text{Formel 4})$$

Aus den berechneten Anteilen der funktionellen Einheiten ließen sich die  $M^H/M$ - und die  $(M^H+M)/Q$ -Verhältnisse ermitteln. Beim Vergleich beider eingesetzten zu den ermittelten  $M^H/M$ - und  $(M^H+M)/Q$ -Verhältnissen fielen die ermittelten meist um 30 - 40% kleiner aus als die eingesetzten Verhältnisse (vgl. Tabelle 17 mit Tabelle 18 in Kapitel 5.3.1.1; Tabelle 19 mit Tabelle 20 in Kapitel 5.3.2.4). Bei beiden Verhältnissen hatte vermutlich die Bildung von D-Einheiten einen gewissen Einfluss, wodurch der M-Anteil größer und der  $M_{ges}$ -Anteil geringer ausfiel. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass nicht alle M-Edukte vollständig umgesetzt wurden, da diese beispielsweise bei der diskontinuierlichen Synthese (siehe Kapitel 3.1.1.2) noch im Kondensat des Rückflusskühlers nachgewiesen wurden.

Mittels GPC wurden die mittleren Molmassen  $M_n$  und  $M_w$  von den Siliconharzen bestimmt.  $M_n$  („Anzahl-Mittelwert“) ist die Summe aller Massen  $[\sum w_i = \sum(N_i * M_i)]$  dividiert durch die Summe der Anzahl aller Moleküle ( $\sum N_i$ ):

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \frac{\sum(N_i * M_i)}{\sum N_i} \quad (\text{Formel 5})$$

$M_w$  („Gewichts-Mittelwert“) ist die Summe aller Massen mal der molekularen Masse aller Molekülen  $[(\sum w_i * M_i) = \sum(N_i * M_i^2)]$  dividiert durch die Summe aller Massen  $[\sum w_i = \sum(N_i * M_i)]$ :

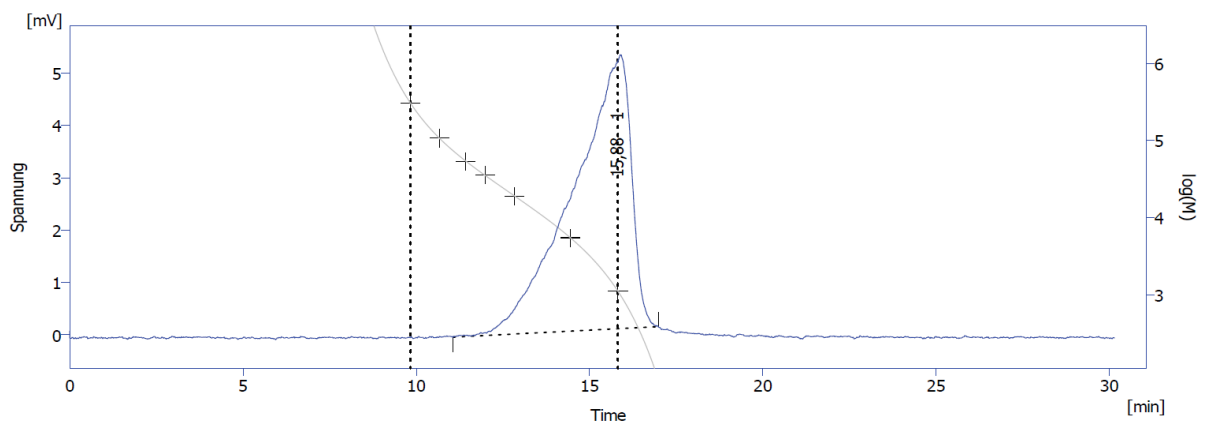
$$M_w = \frac{\sum(w_i * M_i)}{\sum w_i} = \frac{\sum(N_i * M_i^2)}{\sum(N_i * M_i)} \quad (\text{Formel 6})$$

Durch Dividieren von  $M_w$  durch  $M_n$  wurde die Molmassenverteilungen ( $PD$ ) bestimmt:

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Formel 7})$$

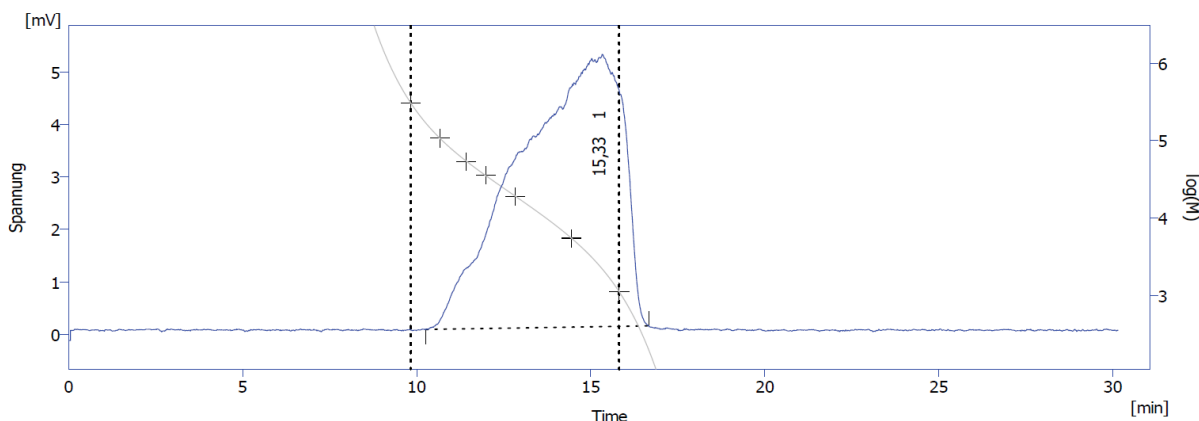
Wenn  $PD$  gleich eins ist, dann handelt es sich um ein monodisperses Polymeregemisch. Je größer  $PD$  ist, desto größer ist die Molmassendisparität und damit liegt eine größere Variation an verschieden großen Molekülen vor.<sup>[45]</sup>

Bei den GPC-Messungen der hergestellten Siliconharze wurden meist sehr kleine Molmassen bestimmt. Dabei lag ein Teil des Signals außerhalb des kalibrierten Bereiches (Abbildung 14). Dies wurde auf die Hydroxygruppen der Harze zurückgeführt, die mit der polaren Säule der GPC interagieren und damit die Retentionszeit verlängern. Somit treten die Siliconharzemoleküle später aus der Säule aus, welches fälschlicherweise zu geringen Molmassen führt.



**Abbildung 14.** GPC-Chromatogramm von Probe 7, senkrechte gestrichelte Linien markieren den kalibrierten Bereich.

Durch eine Nachbehandlungsmethode zur Senkung des Hydroxygruppengehaltes (siehe Kapitel 3.1.1.3 bzw. 5.3.3) wurden die Hydroxygruppen mittels basenkatalytischer Kondensation vernetzt. Dies spiegelt sich in der GPC-Messung mit einem Anstieg der mittleren Molmassen wider (Abbildung 15).



**Abbildung 15.** GPC-Chromatogramm von Probe 7, wobei die Hydroxygruppen nachvernetzt wurden.

Insgesamt ließen sich mittels NMR-Spektroskopie die Anteile der funktionellen Gruppen sowie Einheiten und mittels GPC die Größe der Siliconharze bestimmen (Tabelle 11). Anhand dieser Parameter konnten Zusammenhänge zu der Quervernetzbarkeit geschlossen und zusammen mit der Erweichungstemperatur Anpassungen an der Synthese vorgenommen werden. Eine Übersicht ist im Anhang unter Kapitel 5.3.1.2 und 5.3.2.4 zu finden.

**Tabelle 11:** Analytische Daten ausgewählter Siliconharze.

Versuch	$T_{Erw.}$ [°C]	$M_n$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	$PD$	$L$ [g/mL]	$M^H/M^{[a]}$	$(M^H+M)/Q_{ges}^{[a]}$
jk108 (4)	> 250	1718	1898	1.105	> 1	0.48	1.15 <sup>[c]</sup>
jk118 (5)	147 -186	80	2627	32.788	> 1	0.58	0.53
jk127 (6)	214 - 240	1095	1763	1.610	> 1	0.37	0.91
jk137 (7)	170 - 188	739	1041	1.409	> 1	0.44	0.68

[a] ermittelt mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie wobei  $Q_{ges} = Q^{OEt} + Q^{OH} + Q$

### 3.1.3 Granulierung

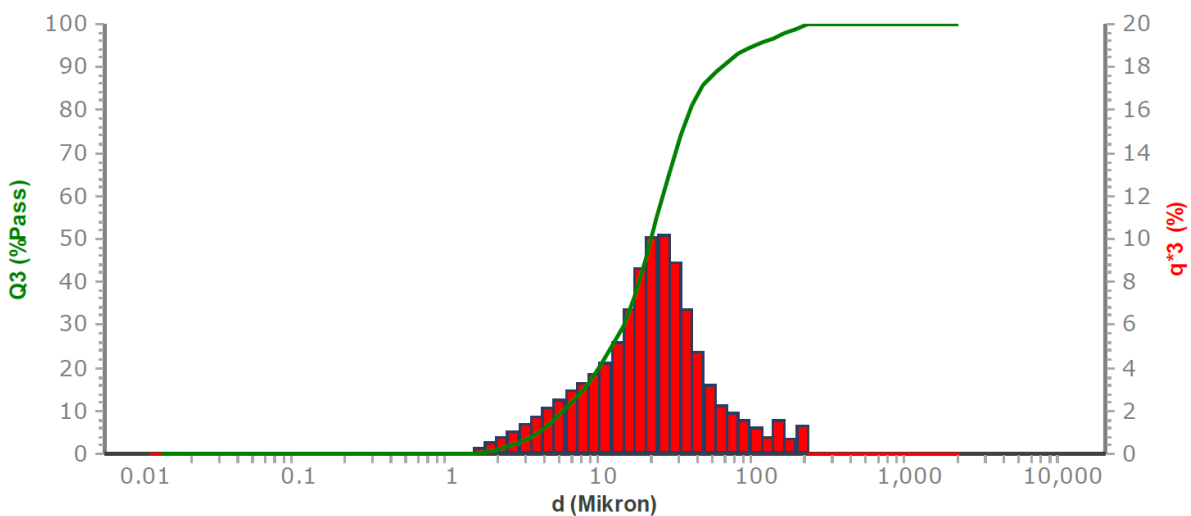
Eine feine Granulierung sowie Trocknung des Siliconharzes war entscheidend für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von quervernetzten Probenkörpern. Mittels mechanischer Zerkleinerung wie Mörsern wurden keine ausreichend kleinen Partikel erhalten, da das Harz dabei dazu neigte, sich zu Agglomeraten zu verkleben. Auch ein Dispergieren einer Harzlösung in Wasser und langsames Verdampfen des organischen Lösungsmittels führte zu keinen kleineren Partikeln, sondern zu einer einzigen Feststoffmasse. Letztlich stellte sich die Sprühtrocknung als ideale Methode zur Trocknung und feinen Granulierung des Siliconharzes heraus.

Im Rahmen der Masterarbeit von *Lukas Buschhusen* wurden die Parameter für die Sprühtrocknung von Siliconharzen (an dem *Mini Sprühtrockner B-290* mit *Inert Loop B-295* der Firma *BÜCHI Labortechnik GmbH*) zur Optimierung der Ausstreichbarkeit für das Pulver-3D-Druckverfahren eingestellt (Abbildung 16). Dabei wurden die hergestellten Pulver auf deren Partikelgröße, -morphologie, Schütt- und Rütteldichte sowie Fließfähigkeit untersucht. Es wurde ein typisches Verhalten bei der Anpassung der Parameter, wie in Tabelle 1 aufgeführt, beobachtet. So wurde mit Erhöhung der Konzentration und Eintragsgeschwindigkeit der Siliconharzlösung eine Vergrößerung der Partikel hervorgerufen. Außerdem konnten mit Zunahme der Fließgeschwindigkeit des verwendeten Sprühgases ( $N_2$ ) kleinere Partikel und weniger Agglomerate beobachtet werden.<sup>[46]</sup>



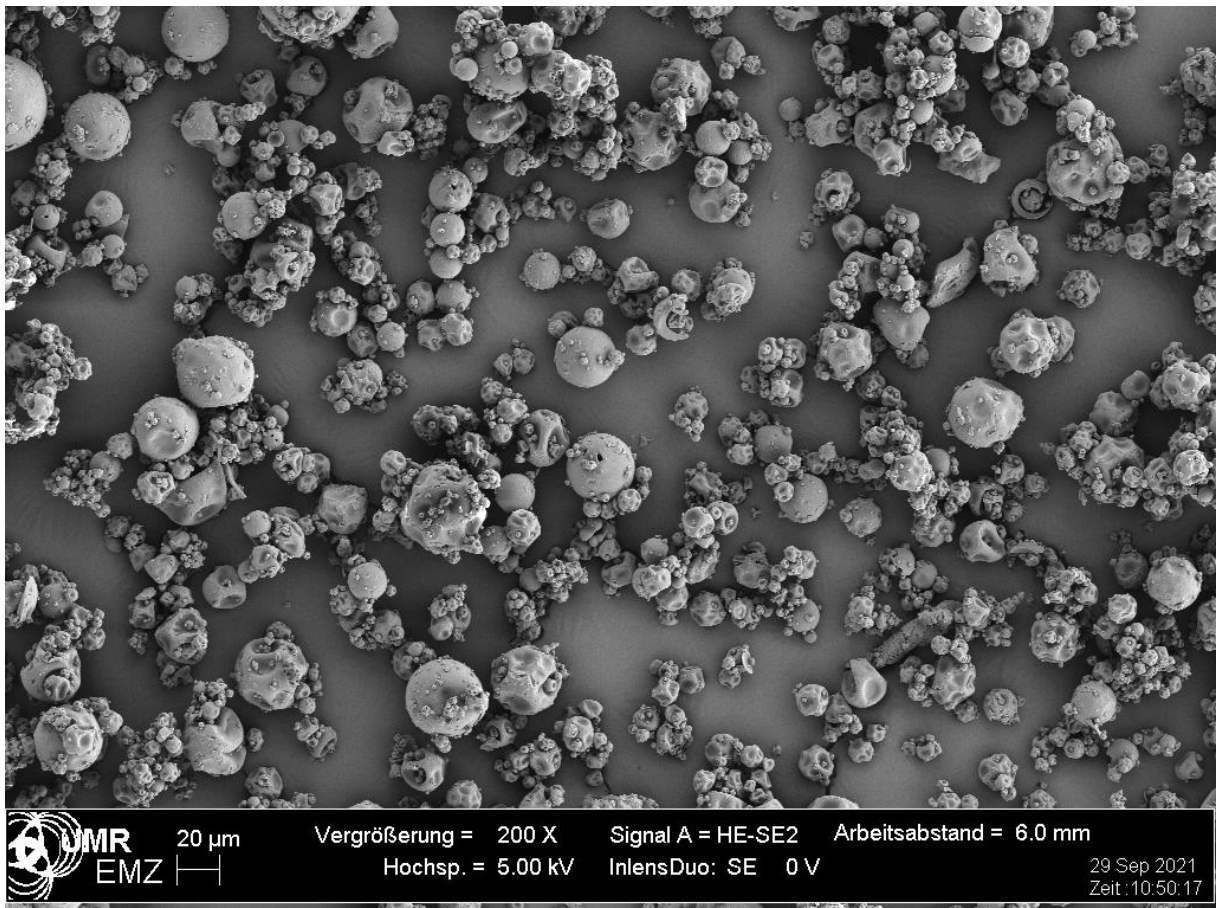
**Abbildung 16.** Mini Sprühtrockner B-290 der Firma BÜCHI Labortechnik GmbH.

Die Sprühtrocknungsanlage *Mini Sprühtrockner B-290* mit *Inert Loop B-295* wurde mit einer Aspiratorgeschwindigkeit von  $33 \text{ m}^3/\text{h}$ , Stickstofffließrate von ungefähr  $400 \text{ L/h}$ , Inlet- von  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  und Outlet-Temperatur von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  verwendet. Mit einer Fördergeschwindigkeit von  $28 \text{ mL/min}$  einer 40%igen Siliconharz-Ethylacetat-Lösung durch eine Zweistoffdüse mit einem Durchmesser von  $2.8 \text{ mm}$  wurde ein Siliconharzgranulat (T1) mit einem mittleren Durchmesser von  $5 - 30 \text{ }\mu\text{m}$  (Abbildung 17) erhalten.



**Abbildung 17.** Histogramm der Partikelverteilung von Probe T1.<sup>[46]</sup>

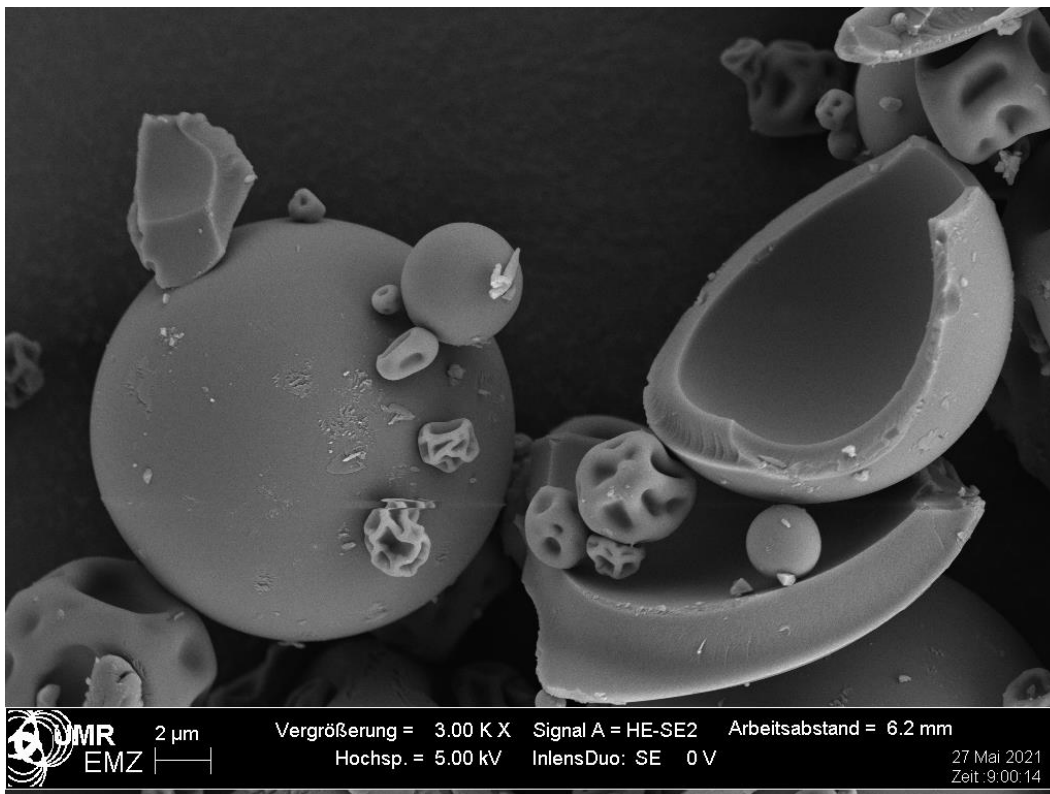
Die hergestellte Granulatprobe **T1** besaß die besten Ausstreichereigenschaften der hergestellten Siliconharzgranulate, jedoch waren diese nicht ausreichend gut, um eine gleichmäßige dünne Pulverschicht in einem Versuchsaufbau zu erzielen, der das Ausstreichen eines Industrie-Pulver-3D-Druckers simulierte. Diese schlechten Eigenschaften sind vor allem auf die Partikelform und deren Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen. In den Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) mit 200-facher Vergrößerung sind vorzugsweise sphärische Partikel mit einer durchschnittlichen Durchmesser Größe von 20 µm zu erkennen (Abbildung 18).<sup>[46]</sup>



**Abbildung 18.** REM-Aufnahme von **T1** mit 200-facher Vergrößerung.

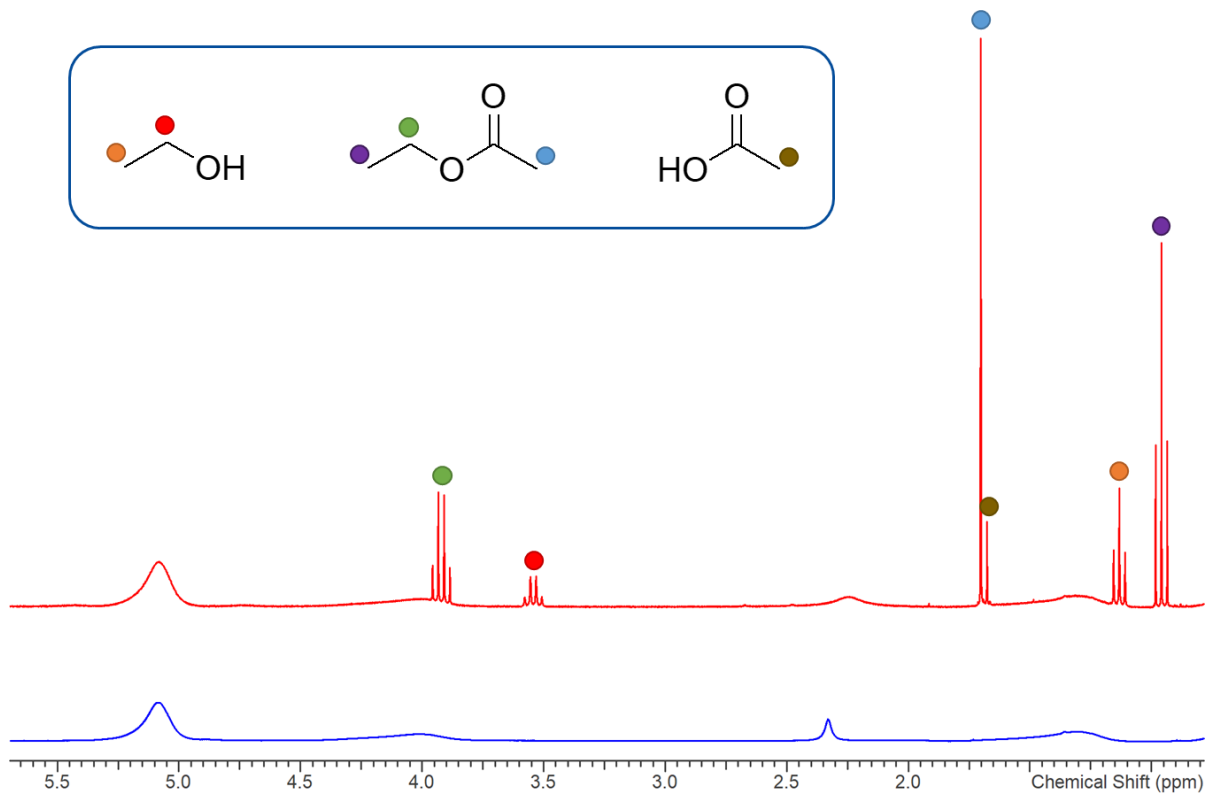
Bei Betrachtung der Morphologie der hergestellten Partikel mittels einer 3000-fachen Vergrößerung sind deutliche Abweichungen von ideal sphärischen Partikeln zu erkennen (Abbildung 19). Dies liegt an dem Trocknungsprozess, da die fein versprühten Tropfen zunächst eine feste Kruste ausbilden, nach Innen trocknen und dadurch einen Hohlraum im Inneren des Partikels bilden. Das in diesen Hohlräumen befindliche Gas, welches das verdampfte Lösungsmittel ist, kühlt ab, wodurch ein Unterdruck entsteht. Kleine Partikel, bei denen die Oberfläche noch nicht ausreichend getrocknet ist, schrumpfen zusammen und große Partikel, bei denen die Druckdifferenz zu groß ist, zerbrechen.

Die schlechten Fließ- und damit Ausstreichigenschaften konnten durch die Zugabe von 1% von pyrogenen SiO<sub>2</sub> [wie SIS6960.0 der Firma Gelest Inc. (Gelest)] deutlich verbessert werden, wodurch sich eine gleichmäßige und ungefähr 0.1 mm dicke Pulverschicht mittels eines Binder-Jetting-Versuchsaufbaus ausstreichen ließ (Abbildung 26).



**Abbildung 19.** REM-Aufnahme von Probe T1 in 3000-facher Vergrößerung.

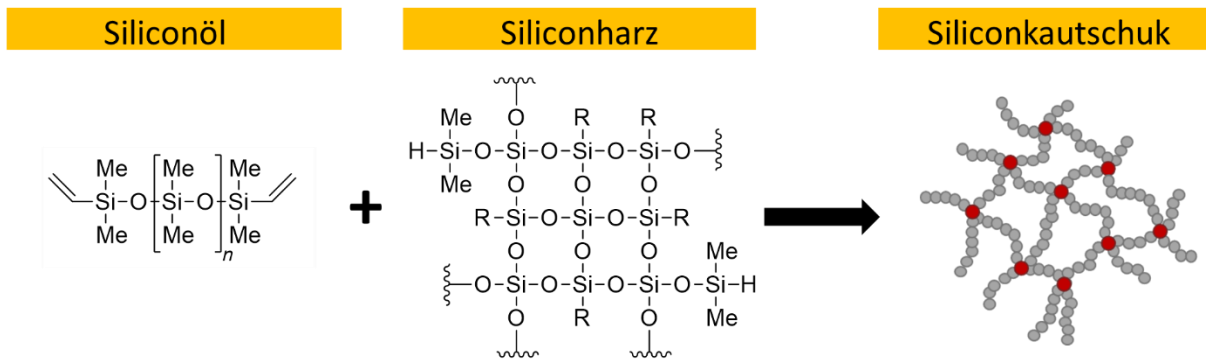
Des Weiteren erwies sich die Trocknung der Siliconharze mittels Sprühtrocknung aus mehreren Gründen als besonders effektiv: So konnte mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden, dass der Massenanteil an Lösungsmittel und verbliebener Essigsäure direkt nach der Sprühtrocknung unter 3% lag. Zusätzlich wurde das Siliconharzgranulat für 3 h bei 80 °C im Trockenschrank vollständig getrocknet, sodass keine Verunreinigungen mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mehr beobachtet werden konnten (Abbildung 20). Außerdem war, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, eine Tieffeldverschiebung sowie ein schärferes Hydroxysignals erkennbar.



**Abbildung 20.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrenausschnitte von 5.75 bis 0.75 ppm von einem Siliconharz direkt nach der Sprühtrocknung (rot) und bei 80 °C für 3 h nachgetrocknet (blau).

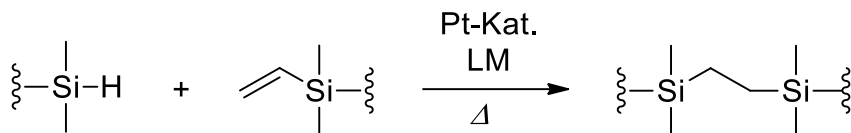
### 3.1.4 Quervernetzung

Zur Erzeugung von Siliconkautschuken wurde nicht der typische Ansatz über die Quervernetzung von flüssigen Siliconölen (siehe Kapitel 2.1.3), sondern über die Kombination eines festen Siliconharzes mit einem Siliconöl gewählt. Bei der Quervernetzung fungiert das Siliconharz als Quervernetzungsstelle und das Siliconöl als Kette, welches diese Stellen verbindet, wodurch sich auf molekularer Ebene eine für Elastomere charakteristische Maschenstruktur ausbildet (Abbildung 21).



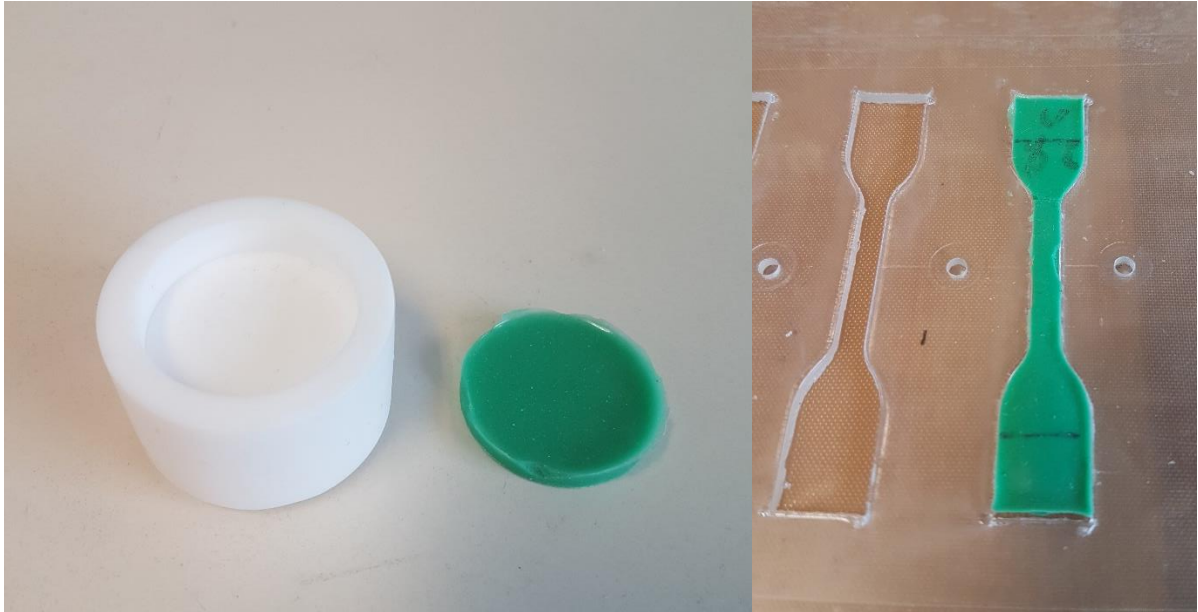
**Abbildung 21.** Darstellung von Siliconkautschuk aus einem Siliconharz und einem Siliconöl, wobei R für M-Einheiten wie  $-\text{OSiMe}_3$  oder  $-\text{OSiMe}_2\text{H}$  steht. Beim Siliconkautschuk sind die roten Punkte das Siliconharz und die grauen Punktketten das Siliconöl.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass eine Quervernetzung zwischen dem Siliconharz und -öl nur in homogener Phase geschieht. Daher wurde zum Lösen des Siliconharzes ein organisches Lösungsmittel hinzugegeben. Außerdem erwies sich der Karstedt-Katalysator (wie bei den verbreiteten Siliconölsystemen) als bester Hydrosilierungskatalysator. Zur Herstellung von Siliconkautschukproben, wurden die dargestellten und granulierten Hydridsiliconharze in Kombination mit einer Vernetzerlösung, die aus einem Siliconöl mit Vinylgruppen, einem organischen Lösungsmittel und dem Karstedt-Katalysator bestand, über einen Hydrosilierungsreaktion quervernetzt (Schema 10).



**Schema 10.** Hydrosilierungsreaktion zwischen der Hydridfunktion des Harzes und Vinylfunktion des Siliconöles.

Zur Ermittlung der besten elastischen Eigenschaften wurden die hergestellten Siliconharze mit verschiedenen Vernetzerlösungen und Additiven in unterschiedlichen Verhältnissen umgesetzt. Es wurden zuerst zylindrische Gussformen aus Teflon verwendet, die mit einem granulierten Siliconharz und einer Vernetzerlösung sowie Additive befüllt wurden. Diese Komponenten wurden zu einer homogenen Masse vermischt und in einem Trockenschrank bei 50 - 80 °C für 5 - 15 min ausgehärtet. Dabei wurde die Löslichkeit und Mischbarkeit sowie die optischen Eigenschaften, Biegeeigenschaften und Shore-A-Härte (ShA) der hergestellten Probenkörper untersucht. Anschließend wurden Schulterstäbe für Zugversuche hergestellt, womit die Bruchdehnung und Zugfestigkeit des Materials (nach der Norm ISO 14607:2018-10 mit der Zugmaschine Z005 TN von ZwickRoell GmbH & Co. KG) gemessen wurden (Abbildung 22).



**Abbildung 22.** Gusskörper hergestellt mit grünem Pigment (PS 21-4301 von Ferro GmbH) in zylindrischer Form (links) und in Schulterstabform (rechts).

Mittels der hergestellten Probenkörper konnten Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Vernetzerlösung und dem Verhältnis zum Siliconharz ermittelt werden:

1. Es wurden Siliconöle mit verschiedenen Molmassen bzw. Kettenlängen mit terminalen und auch zusätzlichen Vinylgruppen getestet (Tabelle 12). Dabei wurde festgestellt, dass je länger die Kette war, desto weicher war der hergestellte Siliconkautschuk und je mehr Vinylgruppen vorhanden waren, desto härter war dieser. Beste Eigenschaften wurden mit den Siliconölen *DMS-V21*, *-V22* von *Gelest*, *VS100* und *VS200* von *Evonik Operations GmbH (Evonik)* mit terminalen Vinylgruppen und einer Molmasse von 6000 - 9400 g/mol erhalten. Es ließen sich mit *DMS-V21* und *VS100* meist Materialien mit einer Härte von 40 - 60 ShA sowie mit *DMS-V22* und *VS200* von 30 - 50 ShA darstellen. Kürzere Kettenlängen wie *DMS-V05* von *Gelest* und *VS50* von *Evonik* und bei Siliconölen mit zusätzlichen Vinylgruppen wie *RV100* von *Evonik* resultierten in sehr harten und spröden Probenkörper, die unter leichtem Biegen zerbrachen. Bei längeren Kettenlängen wie in *DMS-V25*, *-V31* von *Gelest* wurden sehr weiche und klebrige Materialeigenschaften erzielt. Für die Vernetzungstests wurde hauptsächlich *DMS-V21* oder *VS100* verwendet, da deren Viskositäten niedrig genug für die meist im BJ verwendeten Multijet-Druckköpfe wie *Xaar 1003* von *Xaar* waren.

**Tabelle 12:** Verwendete Siliconöle (Dichte = 1.0 g/cm<sup>3</sup>).

Name	<i>M</i> [g/mol]	Kettenlänge	$\nu$ [cSt]	$\omega_{\text{Vinyl}}$ [%]
DMS-V05 <sup>[a]</sup>	800	~ 10	4 - 8	7.0 - 9.0
DMS-V21 <sup>[a]</sup>	6000	~ 80	100	0.8 - 1.2
DMS-V22 <sup>[a]</sup>	9400	~ 125	200	0.4 - 0.6
DMS-V25 <sup>[a]</sup>	17200	~ 230	500	0.37 - 0.43
DMS-V31 <sup>[a]</sup>	28000	~ 375	1000	0.18 - 0.26
VS50 <sup>[b]</sup>	3500	~ 45	50	~ 2.4
VS100 <sup>[b]</sup>	6000	~ 80	100	~ 1.4
RV100 <sup>[b]</sup>	6000	~ 80	100	~ 2.0
VS200 <sup>[b]</sup>	9400	~ 125	200	~ 0.8

[a] von Gelest Inc.; [b] von Evonik Operations GmbH

2. Die Quervernetzungszeit ließ sich mit der Konzentration des Karstedt-Katalysators und der Temperatur einstellen. Die Aushärtungszeit betrug weniger als eine Minute mit einer Katalysatorkonzentration von 300 ppm bei 50 °C, zwei bis fünf Minuten mit ungefähr 50 ppm bei 80 °C und ungefähr zehn Minuten mit weniger als 20 ppm bei 80 °C. Letztere Bedingung wurden für eine gut Handhabung bei der Herstellung der Gusskörper verwendet, da es nicht wie bei höheren Katalysatorkonzentrationen zu einer Aushärtung nach wenigen Sekunden beim Durchmischen bei RT kam.
3. Mindestens 10% eines organischen Lösungsmittels waren nötig, um das Siliconharz schnell und vollständig zu lösen. Für die Gussproben eigneten sich verschiedene Lösungsmittel wie Toluol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, Cyclohexanon, Ethylbenzol und Pentylacetat. Für den 3D-Druckprozess wurde Pentylacetat eingesetzt, da dieses einen Dampfdruckes < 10 hPa sowie eine geringe Korrosivität aufwies und sich daher besonders für Multijet-Druckköpfe geeignete. Daher wurden in den Vernetzungstests hauptsächlich Pentylacetat als Lösungsmittel verwendet.
4. Mit einem 5 : 4 Verhältnis der Vernetzerlösung zu Siliconharz wurden die besten elastischen Eigenschaften erzielt, wobei sich die Vernetzerlösung wie folgt zusammensetzte:
  - I. 90% aus einem Siliconöl mit terminalen Vinylfunktionen mit einer Viskosität von ungefähr 100 cSt (wie *DMS-V21* oder *VS100*),
  - II. 10% aus dem org. LM Pentylacetat,

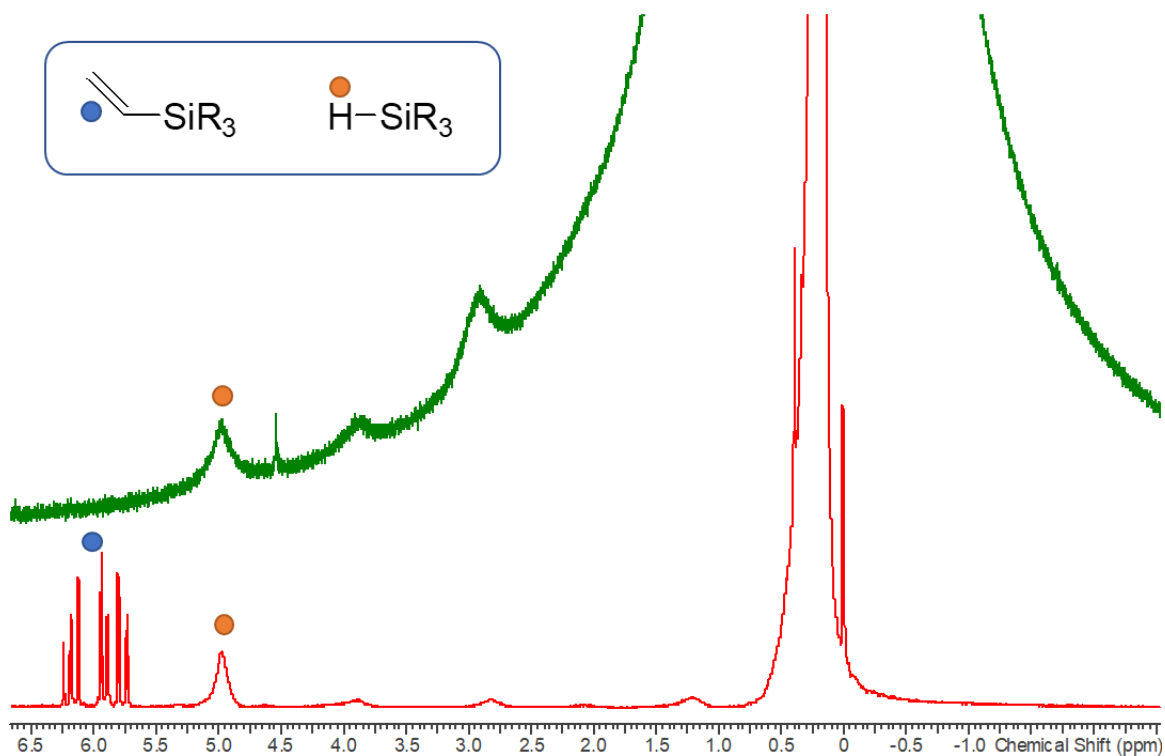
### III. 20 ppm aus dem Karstedt-Katalysator.

Bei der Verwendung eines geringeren Anteils an Vernetzerlösung wurden höhere und bei höheren Anteilen wurden niedrigere Shore-A-Härten bestimmt. Außerdem nahmen in beiden Fällen die Biegeeigenschaften der Probenkörper ab, sodass diese meist bei einer Biegung von 180° brachen.

Bei den Siliconharzen waren, wie zuvor beschrieben, die Löslichkeit, Erweichungstemperatur und der Hydridfunktionsanteil entscheidend für die Quervernetzung. Die beiden erstgenannten Eigenschaften waren essenziell für die Sprühtrocknung und damit für die Erzeugung eines gut mischbaren, schnell löslichen und gut fließenden Granulats. Bei anderen Granulierungsmethoden, wie beispielsweise Mörsern der Probe, bildeten sich Agglomerate, die sich in Kombination mit einer Vernetzerlösung zu größeren gelartigen Agglomeraten vereinigten. Diese Gel-Agglomerate härteten nicht bzw. nur zu einem wachsartigen Feststoff aus und es blieb ein Großteil einer Lösung übrig. Daher wurden alle Siliconharze mit geeigneter Löslichkeit und Erweichungstemperatur mittels Sprühtrocknung granuliert. Für die erfolgreiche Quervernetzung und besten elastischen Eigenschaften der hergestellten Probenkörper musste das Siliconharz einen Hydridmassenanteil von 0.1 - 0.3% (entspricht einem Stoffmengenanteil von 8 - 21 mol%) aufweisen (wie beispielsweise Probe 7). Innerhalb dieses Bereiches galt, dass je größer der Gehalt war, desto höher war die Shore-A-Härte der hergestellten Elastomere. Die Zugfestigkeit lag in einem Bereich von nur ungefähr 0.7 - 1.0 MPa, wobei handelsübliche Siliconsysteme Zugfestigkeiten von 5 - 8 MPa aufweisen. Zusätzlich wurde ein Bruchdehnung von 70 - 90% bestimmt, welches über 5-mal kleiner war als bei handelsüblichen Siliconsysteme.<sup>[47]</sup> Lag der Hydridmassenanteil unterhalb 0.1%, blieb das Gemisch aus Siliconharz und Vernetzerlösung flüssig. Bei einem höheren Massenanteil als 0.3% wurden sehr harte und spröde Probenkörper erhalten. Zusätzlich wurde bei einem erhöhten Hydridanteil meist eine Trübung der Probenkörper beobachtet.

Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Experimenten wurde die Vernetzungsreaktion untersucht (Abbildung 23). Generell wurde durch die Quervernetzung eine deutliche Verbreiterung der Signale beobachtet, welches auf die Bildung von höher molekularen Strukturen zurückzuführen ist, wobei die funktionellen Gruppen breite Variationen an unterschiedlichen chemischen Umgebungen aufweisen. Zusätzlich wurde festgestellt, dass, wenn 7 im besten Verhältnis zum DMS-*V21* von 4 : 5 quervernetzt wird, ein Überschuss an Hydridgruppen vorlag. Anzumerken ist, dass bei den

marktüblichen flüssigen Polyadditionssystemen ein Überschuss an Hydridgruppen zu Vinylgruppen verwendet wird, damit die Probenkörper nicht klebrig sind. Ein ähnliches Verhalten wurde für das entwickelte Fest-Flüssig-System beobachtet.

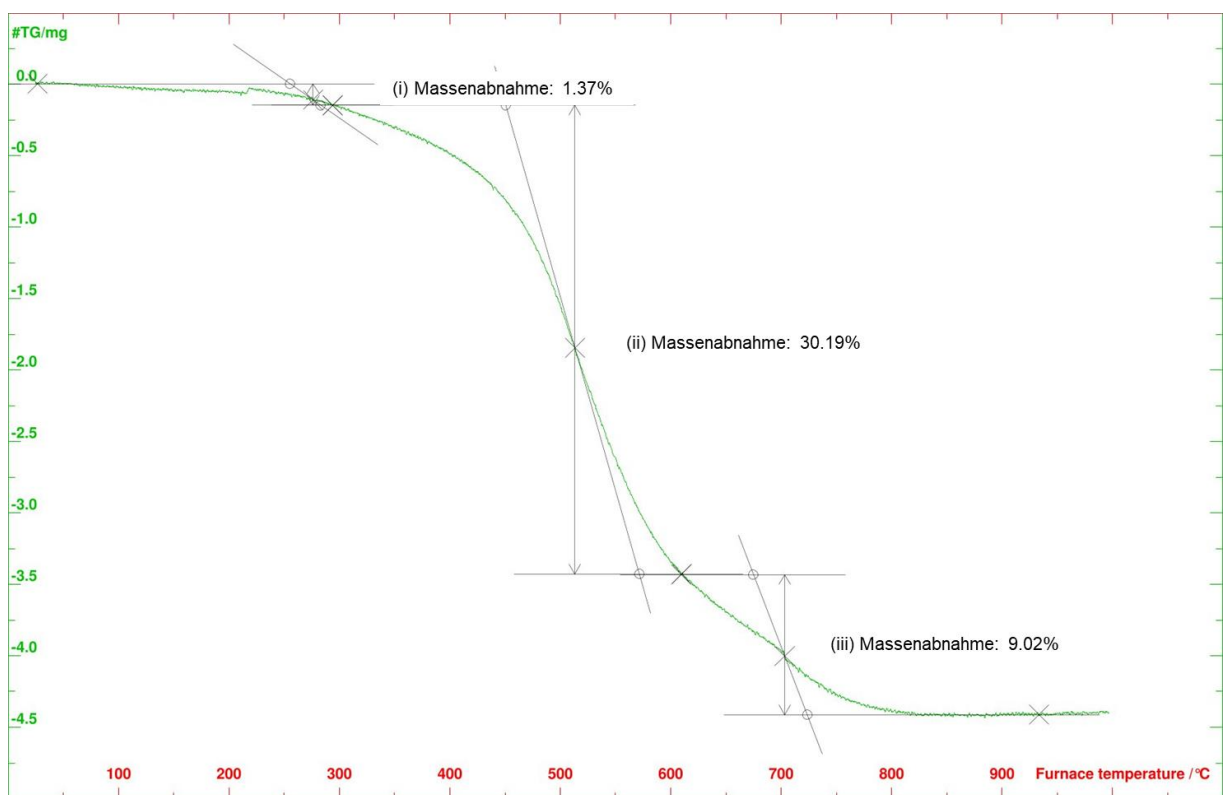


**Abbildung 23.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrumen von 200 mg *DMS-V21* mit 160 mg **7** (rot) und nach der Quervernetzung durch die Zugabe von 150 ppm Karstedt-Katalysator (rot).

Da in der Vernetzerlösung ein Lösungsmittel vorhanden war (meist Pentylacetat), wurden die Probenkörper im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Bei den hergestellten Proben, die ein maximales Volumen von 5 cm<sup>3</sup> aufwiesen, war eine Trocknung von drei Tagen bei 80 °C nötig, bis keine Massenabnahme mehr festgestellt werden konnte, welches mit der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels gleichgesetzt wurde. Nach der Trocknung war kein Lösungsmittelgeruch mehr vorhanden und die Proben wurden um 5 - 10 ShA härter.

Es wurde versucht den Trocknungsprozess durch höhere Temperaturen zu beschleunigen, jedoch kam es bei über 150 °C nach wenigen Stunden zu einer deutlichen Verhärtung (über 20 ShA) und die Probenkörper wurden spröde sowie brüchig. Dies wurde, wie in Kapitel 3.1.1.3 beschrieben, auf Kondensationsreaktionen der Ethoxy- und Hydroxygruppen zurückgeführt. Selbst bei nachbehandelten Siliconharzen (siehe Kapitel 3.1.1.3) trat eine ähnliche Veränderung der elastischen Eigenschaften auf, welches vermutlich auf einen kleinen Teil vorhanden gebliebener Ethoxy- und Hydroxygruppen zurückzuführen ist.

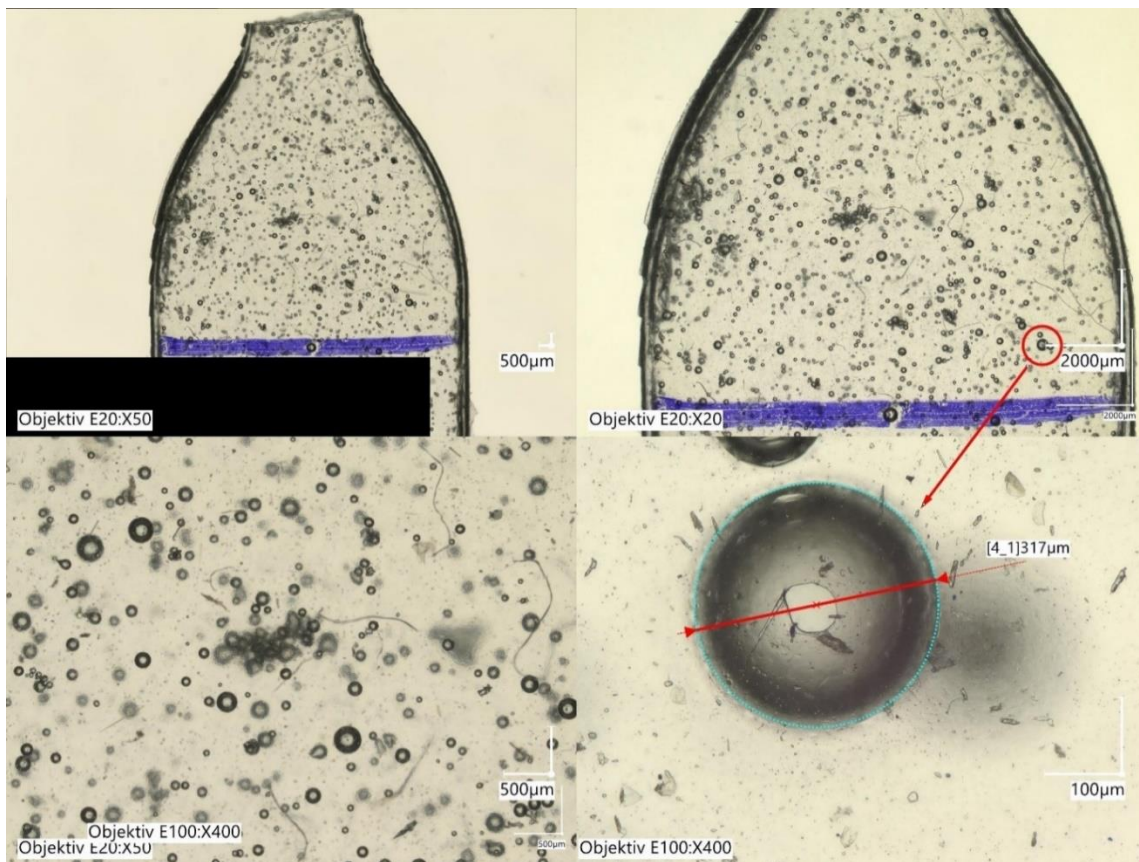
Zusätzlich wurde das thermische Verhalten von Probenkörpern, die bei 80 °C für 3 Tage getrocknet wurden, mittels TGA untersucht (Abbildung 24). Es war ein deutlicher Unterschied zu der TGA-Messung des reinen Siliconharzes zu erkennen. So wurde von 25 bis 300 °C ein leichtes Abfallen der Masse von ca. 1% beobachtet, welches der Desorption von H<sub>2</sub>O oder flüchtigen Substanzen zugeordnet wurde. Bei 300 bis 600 °C erfolgte eine deutliche Gewichtsabnahme von ca. 30% sowie bei 600 bis 950 °C von ca. 9%, welches ähnlich wie beim reinen Siliconharz auf die Zersetzung von organischen Komponenten sowie der Keramikbildung zurückzuführen war. Letztlich wurde eine schwarze Keramik erhalten, die im Vergleich zu dem eingesetzten Probenkörper deutlich an Volumen verloren hat. Die Form des Probenkörpers blieb jedoch erhalten, es traten keine Brüche im Material auf.



**Abbildung 24.** TGA-Messung von einem Probenkörper, der aus 7 und DMS-V21 im 4 zu 5 Verhältnis hergestellt wurde.

Bei der mikroskopischen Betrachtung der Probenkörper wurde beobachtet, dass es bei allen zur Bildung von Blasen kam, welches auf das Durchmischen und das Verdampfen des organischen Lösungsmittels zurückzuführen war. Dabei wurden meist Blasen mit einem Durchmesser von < 100 µm und maximal 300 - 400 µm beobachtet (Abbildung 25). Diese Lufteinschlüsse sind

vermutlich ein Grund für die geringe Zugfestigkeit und Bruchdehnung. Bei marktüblichen Siliconen werden Lufteinschlüsse möglichst vermieden, da diese als eine Art Sollbruchstellen das Material schwächen.



**Abbildung 25.** Mikroskopaufnahme von einem Gusskörper aus 7 mit einer Vernetzerlösung aus 90% DMS-V21, 10% Pentylacetat und 20 ppm Karstedt-Katalysator.

Außerdem wurden verschiedene Pigmente als Additive zur Färbung der Probenkörper verwendet (Tabelle 13). Zu einem Massenanteil von 0.5 - 1% wurden diese zu dem Siliconharz und Vernetzerlösungsgemisch hinzugegeben, um einen vollen Farbton zu erhalten (Abbildung 22). Durch die Zugabe von Pigmenten konnte keine Veränderung der elastischen Eigenschaften der hergestellten Probenkörper beobachtet werden.

**Tabelle 13.** Verwendete Pigmente.

Name	Zusammensetzung	Farbe	Farbindex	Hersteller
PS 21-4301	Co <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	grün	Green 50	Ferro GmbH
PS 24-3095	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	schwarz	Black 28	Ferro GmbH
PS 22-5091	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	blau	Blue 28	Ferro GmbH
Heucodur Gelb 8G	Ni <sub>x</sub> Sb <sub>y</sub> Ti <sub>z</sub>	gelb	Yellow 53	Harold Scholz & Co. GmbH
Bayferrox Rot 130M	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rot	Red 101	Harold Scholz & Co. GmbH

Zur Verbesserung der elastischen Eigenschaften wurden verschiedene Füllstoffe als Additiv untersucht (Tabelle 14). Als Füllstoffe wurden verschiedene Silicate wie pyrogenes Siliciumdioxid (SIS6962.0 und SIS6960.0 von Gelest sowie OX50, R812S, R972V, R8200, R9200, RX200 von Evonik), Quarzpulver (SIS6964.0 von Gelest) und Calciumsilicat (SIC2050.0 von Gelest) getestet, da diese bei den verbreiteten Flüssigsiliconsystemen als netzwerkstärkende Füllstoffe die Reiß- und Zugfestigkeiten deutlich steigern. Zusätzlich wurden Füllstoffe wie Ruß (Printex 30 und Printex A von Orion Engineered Carbons GmbH) verwendet, da diese die mechanische Festigkeit von kohlenstoffbasierten Kunststoffen stärken.<sup>[23,48]</sup>

**Tabelle 14:** Verschiedene verwendete Füllstoffe mit verschiedenen Modifikationen wie Hexamethyldisilazan (HMDS), Dimethyldichlorsilan (DDS).

Name	Klasse	Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Dichte [g/L]	Modifikation
SIS6962.0 <sup>[a]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	150 - 200	-	HMDS
SIS6960.0 <sup>[a]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	200	50	-
SIS6964.0 <sup>[a]</sup>	Kristallines SiO <sub>2</sub>	-	-	-
SIC2050.0 <sup>[a]</sup>	CaSiO <sub>3</sub>	-	-	-
OX50 <sup>[b]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	35 - 65	100	-
R812S <sup>[b]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	195 - 245	60	HMDS
R972V	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	90 - 130	90	DDS
R8200 <sup>[b]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	135 - 185	140	HMDS
R9200 <sup>[b]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	150 - 190	200	DDS
RX200 <sup>[b]</sup>	Pyrogenes SiO <sub>2</sub>	115 - 165	40	HMDS
Printex 30 <sup>[c]</sup>	Ruß	80	-	-
Printex A <sup>[c]</sup>	Ruß	43	-	-

[a] von Gelest Inc.; [b] von Evonik Operations GmbH; [c] von Orion Engineered Carbons GmbH

Bei keinem Füllstoff wurden signifikante Veränderung der Zugfestigkeit und Bruchdehnung festgestellt. Jedoch wurde ab einem Massenanteil über 10% eine Zunahme der Shore-A-Härte und Abnahme der Biegefähigkeit beobachtet, sodass die Proben bei einer 180° Biegung brachen. Dieser Effekt nahm mit höheren Massenanteilen der Additive weiter zu. Außerdem wurde bei den pyrogenen Siliciumdioxiden festgestellt, dass je größer die Oberfläche des jeweiligen Siliciumdioxids war, desto schlechter ließ sich die Vernetzerlösung mit dem Pulvergemisch vermischen und desto höher war die Viskosität des Gemisches.

### 3.1.5 3D-Druck

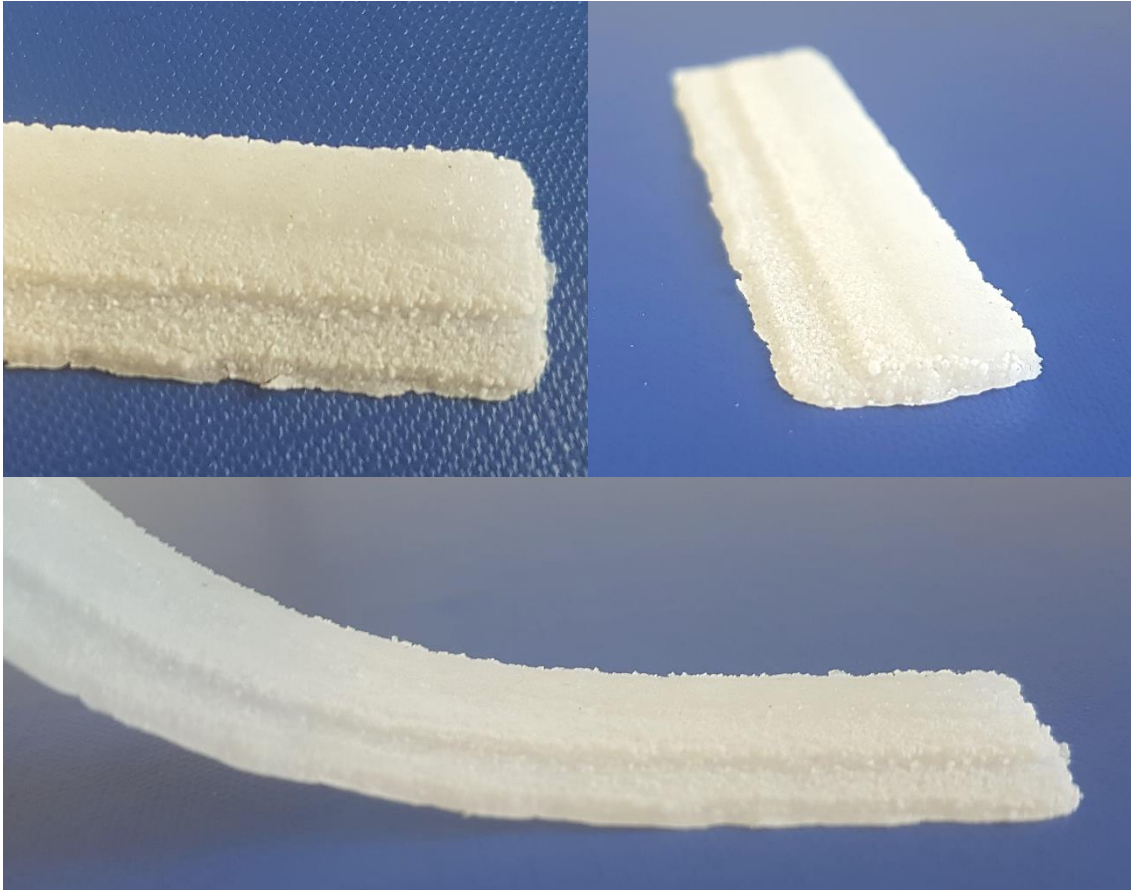
Für Druckversuche, die das BJ-3D-Druckverfahren simulieren sollten, wurde ein Versuchsaufbau entsprechend Abbildung 26 verwendet. Der Aufbau war mit zwei Kammern je 150 x 150 mm versehen, wobei sich die Bauplattformen um 200 mm absenken ließen. Der Drucker verfügte über einen Ausstreichmechanismus mit einer Rolle, die drehend oder stehend betrieben werden konnte. Als Druckkopf wurde das Mikrodosiersystem *MDV 1560* von *Vermes* verwendet, welches eine Düse mit einem Durchmesser von 150 µm besaß.

Zunächst wurden die Pulver auf deren Ausstreichverhalten mittels eines Beschichters in Form einer drehbaren Rolle untersucht. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, ließen sich die Fließeigenschaften der mittels Sprühtrocknung hergestellten Siliconharzgranulate durch die Zugabe von 1% eines pyrogenen Siliciumdioxids (wie z.B. *SIS6960.0* der Firma *Gelest*) deutlich verbessern. Dadurch konnten mittels des Ausstreichens ungefähr 0.1 mm dicke und gleichmäßige Pulverschichten erhalten werden.



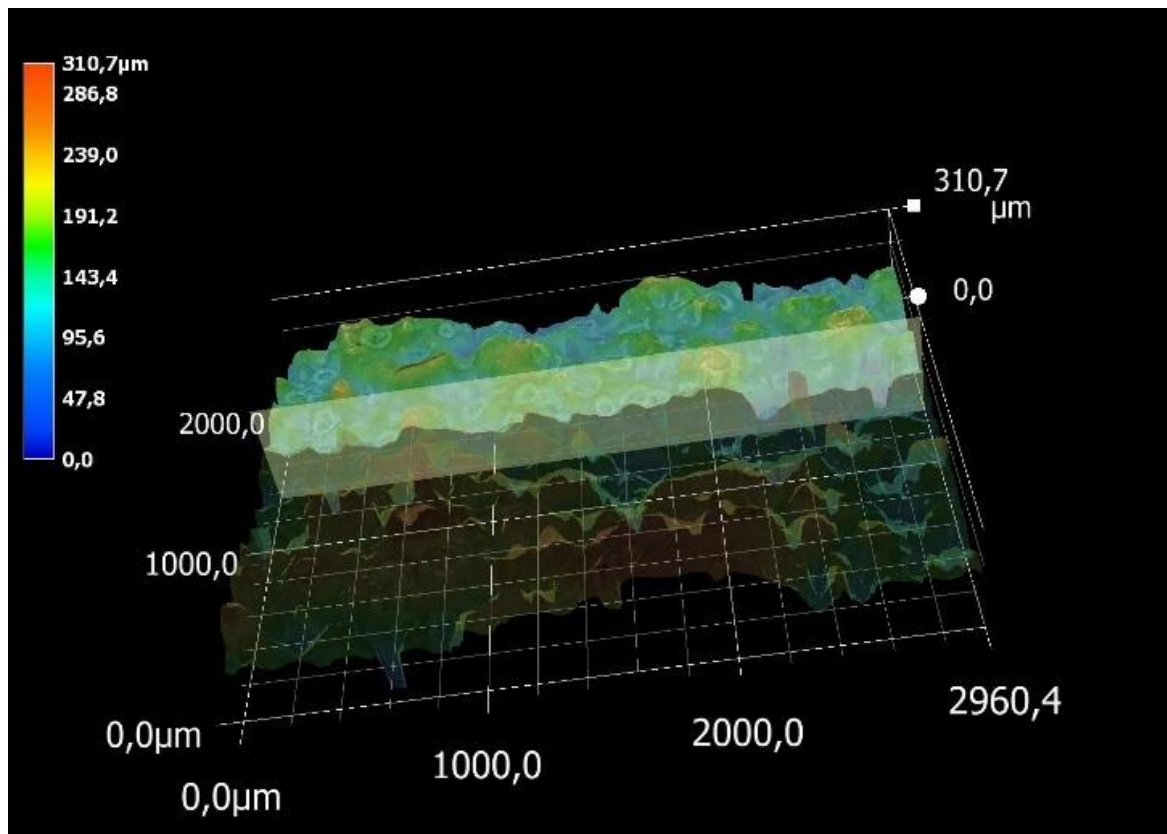
**Abbildung 26.** Druckversuch mit dem Versuchsaufbau eines BJ-3D-Druckers.

Mit dem Mikrodosiersystem *MDV 1560* wurde die Vernetzerlösung in Tropfengrößen von 200 - 300 pL mit einem Abstand von 0.5 mm in das Pulverbett eingetragen. Anschließend wurde eine weitere Schicht des Siliconharzpulvers über die vorherige Schicht ausgestrichen und erneut ortsselektiv mit der Vernetzerlösung versehen. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Vorganges wurden mehrschichtige elastische Probenkörper gedruckt, wodurch sich eine Quervernetzung der Schichten bestätig ließ (Abbildung 27). Die besten Probenkörper wurden mit Verbindung 7 und 1% *SIS6960.0* in Kombination mit einer Vernetzerlösung aus 90% *DMS-V21*, 10% Pentylacetat und 20 ppm Karstedt-Katalysator hergestellt. Zum Nachhärten der Probe wurde das Pulverbett für 5 - 10 min mit einer IR-Lampe bestrahlt, um eine vollständige Quervernetzung und Formstabilität der Probenkörper zu erzielen. Danach wurden die Probenkörper aus dem Pulverbett entnommen und das überschüssige Pulver durch Druckluft und anschließend in einem Ethanolbad entfernt. Zum Entfernen des Pentylacetats wurden die Probenkörper für 3 Tage bei 80 °C getrocknet. Die gedruckten Proben weisen ähnliche Shore-A-Härten, Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen wie die Gussproben auf (siehe Kapitel 3.1.4).



**Abbildung 27.** Entsprechend des Versuchsaufbaus gedruckte dreistufige Probenkörper mit einer Vernetzerlösung aus 90% *DMS-V21*, 10% Pentylacetat und 20 ppm Karstedt-Katalysator und Probe 7.

Beim Druckprozess wurde beobachtet, dass es durch den Eintritt der Vernetzerlösungstropfen in das Pulverbett zu Kraterbildungen kam und die gedruckten Proben eine raue Oberfläche aufwiesen. Bei der mikroskopischen Betrachtung der Probenoberfläche wurden Rauheiten von bis zu 0.2 mm bestimmt, welches auf die Tropfengröße des Mikrodosiersystems zurückzuführen war (Abbildung 28). Letztlich war die Druckauflösung aufgrund der im Versuchsaufbau verfügbaren Tropfengröße begrenzt.



**Abbildung 28.** Oberflächenanalyse einer gedruckten Probe mittels VHX-7000 der Firma Keyence.

In handelsüblichen BJ-Druckern sind Multijet-Druckköpfe mit 1000 Düsen vorhanden, die Tropfengrößen von  $\leq 10$  pL erzeugen und aufgrund der hohen Düsenzahl große Mengen eintragen können. Dadurch lassen sich Auflösungen von ca. 0.1 mm und Druckgeschwindigkeiten von 4 cm/h erzielen. Für die Adaption des entwickelten Systems auf einen BJ-Drucker bzw. Multijet-Druckkopf, um damit glattere Oberflächen sowie höhere Auflösungen zu erhalten, wurden verschiedene Vernetzertlösungen durch die Firma *Xaar Plc* überprüft. Dabei wurden Vernetzertlösungen bestehend aus 90% unterschiedlicher Siliconöle und 10% aus Pentylacetat getestet. Es wurde Pentylacetat gewählt, da dieses Lösungsmittel zu keiner Korrosion im Druckkopf führt und einen geeigneten Dampfdruck ( $< 10$  hPa) aufweist. Letztlich erwies sich die Vernetzlösung bestehend aus dem Siliconöl *DMS-V21* mit einer Viskosität von 100 cSt, als druckbar. Die anderen langkettigen Siliconöle wiesen zu hohe Viskositäten auf.

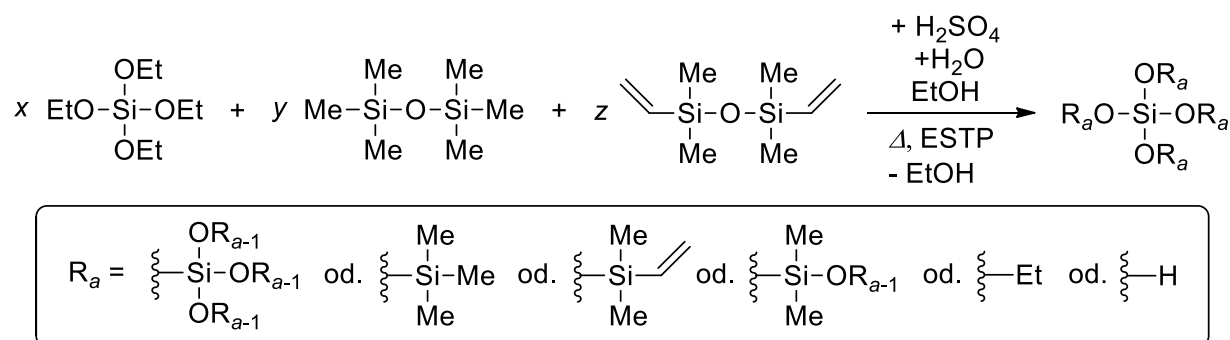
Im weiteren Arbeiten sollen Druckversuche auf einem handelsüblichen BJ-Drucker mit dem Druckkopf *Xaar 1003* der Firma *Xaar Plc* durchgeführt werden, um erste komplexe 3D-gedruckte Objekte zu erzeugen.

### 3.1.6 Synthese weiterer funktionalisierter Siliconharze

Neben den aufgeführten Hydridsiliconharzen wurden Siliconharze mit Vinyl- und Mercaptofunktionen hergestellt. Damit wurde versucht, die mechanischen Eigenschaften der Siliconharz-Öl-Systeme durch Zugabe des Vinylsiliconharzes zu optimieren. Des Weiteren wurde im Rahmen der Masterarbeit von *Cornelius Knuth* ein Mercapto-Siliconharzes in Kombination mit einem Vinylsiliconöl für ein photolytisch vernetzendes System entwickelt.<sup>[49]</sup>

#### 3.1.6.1 Vinylfunktionalisiertes Siliconharz

Nach gleichem Prinzip wie der zuvor beschriebenen diskontinuierlichen Synthese von Hydridsiliconharzen (siehe Kapitel 3.1.1.2) wurden durch Austausch des TMDSO durch 1,1,3,3-Tetramethyldivinylsiloxan Siliconharze mit Vinylgruppen (**Y1**) hergestellt (Schema 11). Diese wurden mittels Sprühtrocknung granuliert und als Additiv in Quervernetzungstests eingesetzt.



**Schema 11.** Synthese eines Vinylsiliconharzes über säurekatalytische Kondensationsreaktion.

Die hergestellten Vinylsiliconharze wurden, vergleichbar wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, umfassend charakterisiert. Mittels IR- und Raman-Spektroskopie wurden Schwingungsbanden bei  $3050 \text{ cm}^{-1}$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  gefunden, die den Vinylgruppen über die C–H-Valenzschwingung und C=C-Valenzschwingung zugeordnet wurden.<sup>[50,51]</sup> Die Bestimmung des Vinylgruppenanteils erfolgte mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch Zugabe eines Standards, wobei die Vinylsignale in einem Bereich von 6.70 - 5.70 ppm ermittelt wurden. Bei analytischen Methoden wie TGA, DSC und GPC wurden Werte vergleichbar mit denen der Hydridsiliconharze erhalten.

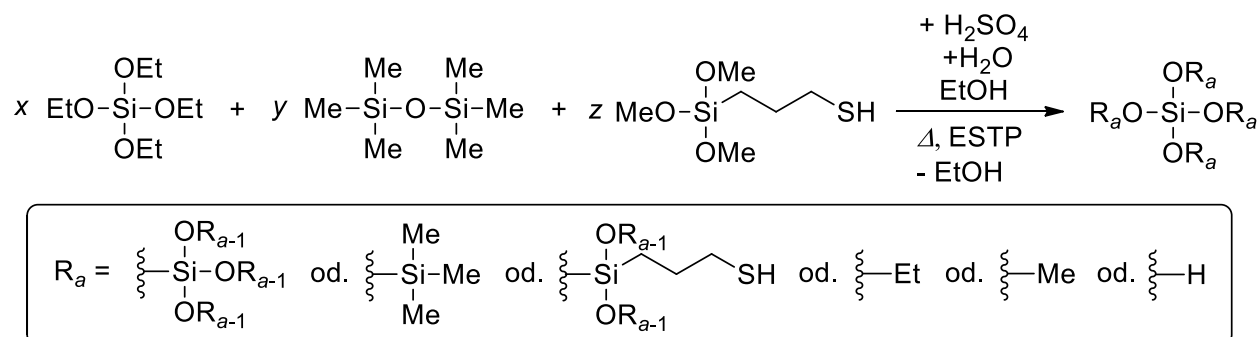
Bei Verwendung der Vinylsiliconharze als Additiv bei der Quervernetzung eines Hydridsiliconharzes mit einem Vinylsiliconöl wurde eine Verschlechterung der elastischen Eigenschaften beobachtet. Je größer der Anteil des Vinylsiliconharzes war, desto schlechter war die Zug-

festigkeit und Bruchdehnung der hergestellten Probenkörper. Dieses Verhalten war vergleichbar mit der Erhöhung des Anteils der Vernetzerlösung im Verhältnis zum Hydridsiliconharz (siehe Kapitel 3.1.4).

### 3.1.6.2 Mercaptofunktionalisiertes Siliconharz<sup>[49]</sup>

In einer Publikation von *Wang* über wurde ein System, bestehend aus einem Vinyl-Siliconöl und 1,6-Hexandithiol, berichtet, welches sich mittels der Stereolithographie über die Thiol-Click-Reaktion zu einem festen Material quervernetzen ließ.<sup>[52]</sup> Davon ausgehend wurde (ähnlich dem zuvor beschriebenen Hydrid-Vinyl-Systemen) ein UV-aushärtendes Fest-Flüssig-System entwickelt. Dazu wurden Siliconharze mit Mercaptofunktionen hergestellt, die sich mit Vinylölen über die Thiol-Click-Reaktion zu Siliconelastomeren verknüpfen ließen.

Es wurden kontinuierliche und diskontinuierliche Synthesen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die diskontinuierliche Synthese bei der TEOS und (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (TMOSH) das Grundgerüst bildeten, welches anschließend mit HMDSO umgesetzt wurde, zu deutlich besser löslichen und damit quervernetzbaaren Siliconharzen führte (Schema 12).



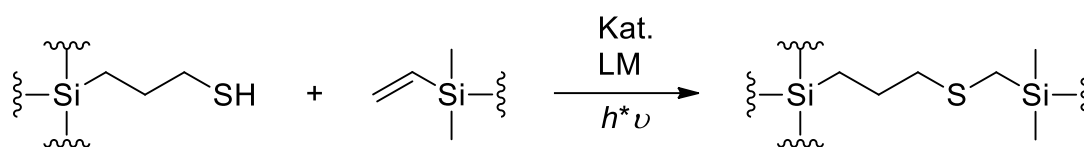
**Schema 12.** Synthese eines Mercapto-Siliconharzes über eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion.

Zur Synthese von gut löslichen und vernetzbaren Mercapto-Siliconharzen (**M1**) mit einem Erweichungspunkt über 120 °C wurden vergleichbare Syntheseparameter, wie in Kapitel 3.1.1.2 aufgeführt, verwendet. Es wurde zunächst ein Gemisch aus Wasser und Ethanol mit etwas Schwefelsäure vorgelegt. In der Sol-Gel-Phase wurden TEOS für Q- sowie TMOSH für die Bildung von T-Einheiten hinzugegeben und für 2.5 h bei 50 °C temperiert. Anschließend wurde in der Endcapping-Phase ein Gemisch aus ESTP, HMDSO sowie Schwefelsäure hinzugegeben und für 1 h bei 60 °C, 1 h bei 70 °C und 2 h bei 80 °C durchgeführt. Dabei wurden ein

M/(Q+T)- von 0.66, T/Q- von 0.22, T/(M+Q+T)-Eduktverhältnis von 0.11 verwendet. Die Massenanteile teilten sich wie folgt auf: Silane 35%, Ethanol 11%, H<sub>2</sub>O 21%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2% und ESTP 31%. Es ist anzumerken, dass die Stoffmengenausbeuten mit meist 50% im Vergleich zum Hydridsiliconharz deutlich geringer ausfielen, welches auf die deutlich schlechtere Phasentrennung beim Auswaschen der Säure zurückzuführen war. Zur Granulierung wurde die Sprühtrocknung mit den Einstellungen wie beim Hydridsiliconharz-Prozess verwendet.

Bei Mercapto-Siliconharzen wurden umfassende charakterisiert (siehe Kapitel 3.1.2). Mittels Raman-Spektroskopie wurden qualitativ die Thiolgruppen über die S–H-Valenzschwingung in einem Bereich von 2590 - 2560 cm<sup>-1</sup> bestimmt.<sup>[42]</sup> Der Schwefelgehalt ließ sich mittels EA aufgrund vergleichbarer Schwankungen wie bei den Hydridsiliconharzen nur qualitativ nachweisen. Daher erfolgte die quantitative Thiolbestimmung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durch Zugabe eines Standards, wobei die Thiolgruppe bei 1.6 - 1.1 ppm ermittelt wurde. Bei weiteren analytischen Methoden (TGA, DSC, GPC) wurden zu den Hydridsiliconharzen vergleichbare Ergebnisse erhalten.

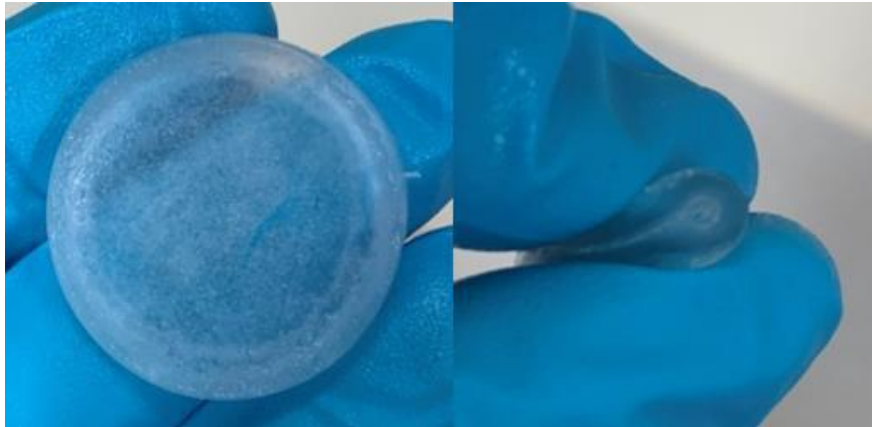
Zur bestmöglichen Quervernetzung der mercaptofunktionalisierten Siliconharze zu elastischen Siliconkautschuken wurde eine Vernetzerlösung entwickelt (Schema 13): Diese bestand zu 1% aus dem Photoinitiator Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid (TPO), 18% aus 1-Hexanol und 81% aus dem Siliconöl *DMS-V21* von *Gelest* mit terminalen Vinylgruppen, wie es bei der Quervernetzung von Hydridsiliconharzen verwendet wurde (Tabelle 12).



**Schema 13.** UV-indizierte Thiol-Click-Reaktion zwischen einem Mercapto-Siliconharz und einem Vinylsiliconöl.

Die besten Probenkörper wurden mit einem Mischungsverhältnis von 0.4 g **M1** mit 1.0 g Vernetzerlösung erhalten (Abbildung 29). Bei den Vernetzungstests wurden beide Komponenten in einem 5 mL-Rollrandglas gut durchmischt und für 2 min mit einer UV-Lampe (75 W,  $\lambda = 305 - 420$  nm) bestrahlt. Dabei bildete sich über dem vernetzten Elastomer ein öliger Überstand, der mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie dem Vinylsiliconöl und dem 1-Hexanol zugeordnet werden konnte, obwohl ein Überschuss an Thiofunktionen im Vergleich zu den Vinylfunktionen vorlag. Diese unvollständige Quervernetzung ließ sich auf die schlechte Löslichkeit des Siliconharzes und einer möglichen sterischen Hinderung zurückführen. Durch die Zugabe des zuvor

beschrieben Vinylsiliconharzes nahm der ölige Überstand deutlich ab, jedoch wurden nur sehr harte und spröde Probenkörper erhalten.



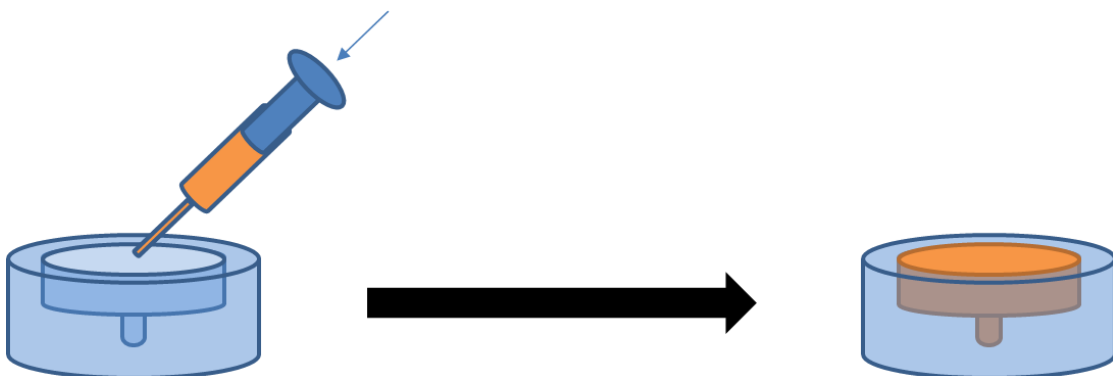
**Abbildung 29.** Probenkörper hergestellt aus 0.4 g Mercapto-Siliconharz (**M1**) mit 1.0 g Vernetzerlösung bestehend zu 1% aus TPO, 18% aus 1-Hexanol und 81% aus *DMS-V21*.

Die erhaltenen Probenkörper hielten zwar direkt nach der Herstellung eine Biegung von 180° aus, waren jedoch deutlich weniger zugfest als die Probenkörper, die mit dem Hydridsiliconharz hergestellt wurden. Zusätzlich nahmen die elastischen Eigenschaften nach dem Trocknen der Probenkörper weiter ab. Aufgrund des ölige Überstandes und der schlechten elastischen Eigenschaften wurden keine Druckversuche mit diesem System durchgeführt.

## 3.2 Verkapselung von Implantaten

Für der Verkapselung der Implantate für die Hirnstimulation von Ratten (V1) und Knochenstimulation von Schweinen (V2) wurden verschiedene Methoden getestet. Zunächst wurde versucht, die Implantate mit verschiedenen Epoxidharzen (EP 601, EP 655 und EP 655-T der Firma *Polytec*) zu bestreichen und dieses anschließend im Ofen auszuhärten. Jedoch wurden die Epoxidharze sehr dünnflüssig und es bildeten sich Blasen, sodass nur eine sehr dünne und nicht vollständige Verkapselung erhalten wurde. Daher wurden anschließend verschiedene Gussformen ausprobiert, von einer einfachen Wanne bis hin zu einer Spritzgussform. Bei diesen Varianten war das Problem, dass das Implantat eine geringere Dichte als das Epoxidharz aufwies und daher nicht mittig in der Form blieb. Dadurch wurde eine unterschiedlich dicke und unvollständige Verkapselung erzielt.

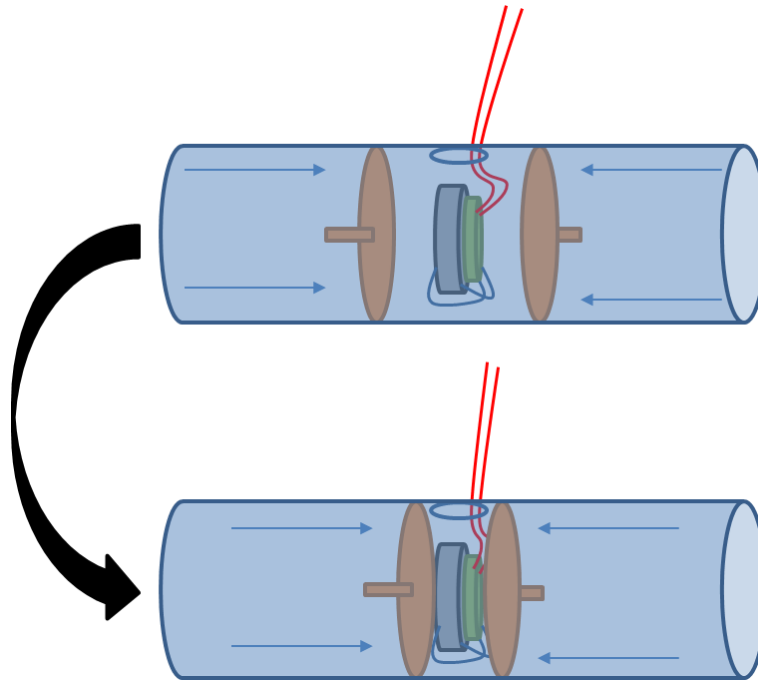
Aufgrund der vorherigen Misserfolge wurde eine Zentrierer-Verkapselungsmethode für die Implantate V1 und V2 entwickelt, bei der zunächst Zentriererrohlinge hergestellt wurden (Abbildung 30). Diese wurden durch das Befüllen einer Form mit EP 655-T der Firma *Polytec* und durch Aushärten bei 80 °C für 3 h erhalten. Dabei ist anzumerken, dass es sich bei der Vernetzungsreaktion des Epoxidharzes um eine exotherme Reaktion handelt, weshalb 80 °C bei der Aushärtung nicht überschritten werden sollte, da es sonst zu einer Verkohlung kommt. Deshalb wurde das Epoxidharz immer zum Aushärten bei 80 °C für 3 h getempert. Außerdem wurde ausschließlich das EP 655-T aufgrund der deutlich höheren Viskosität im Vergleich zu den anderen Epoxidharzen verwendet, welches sich dadurch deutlich besser verarbeiten ließ.



**Abbildung 30.** Schematische Darstellung der Herstellung von Zentriererrohlingen, wobei das Harz EP 655-T der Firma *Polytec* in eine Gussform gefüllt und für 3 h bei 80°C ausgehärtet wurde.

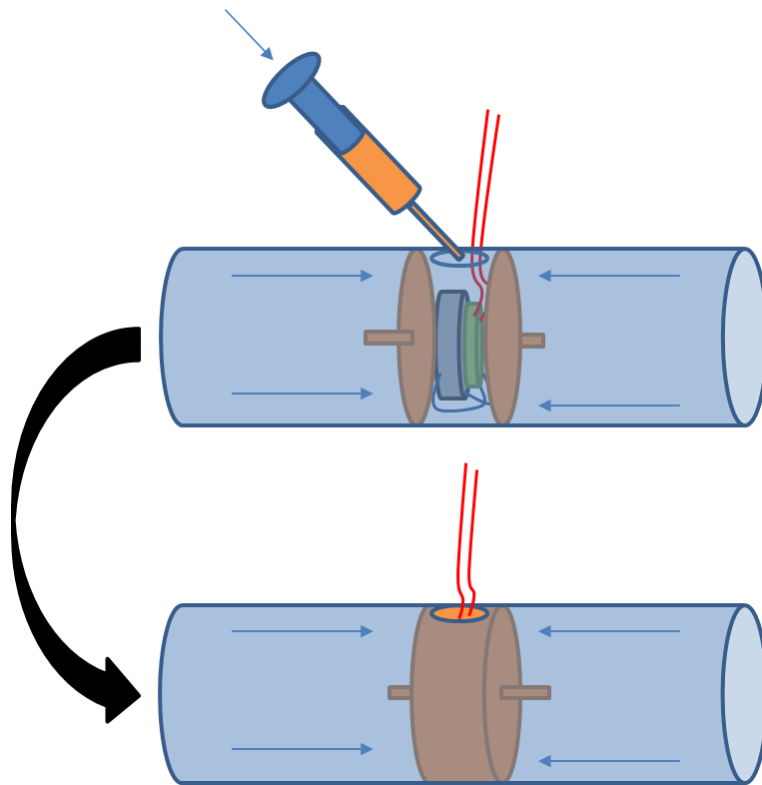
Die zusammengelötete Stimulationseinheit, bestehend aus einer Stimulatorplatine und einer Batterie, wurde vor der Verkapselung mit Aceton entfettet, damit das Epoxidharz besser

anhaftete. Zwischen Batterie und Stimulatorplatine wurde eine Teflonfolie zur Isolation gelegt. Anschließend wurde das Innere eines Zentrierer-Zylinders ausgefräst, sodass das jeweilige Implantat in die entstandene Schale passte. Es wurde eine weitere Teflon-Gussform angefertigt, in der das Implantat mit zwei Zentrierern eingespannt wurde, sodass das Implantat mittig in der Gussform fixiert wurde (Abbildung 31). Dabei wurden die Zentrierer mittels der Zentrierstifte, die sich unterhalb der Schale befanden, in Position gehalten.



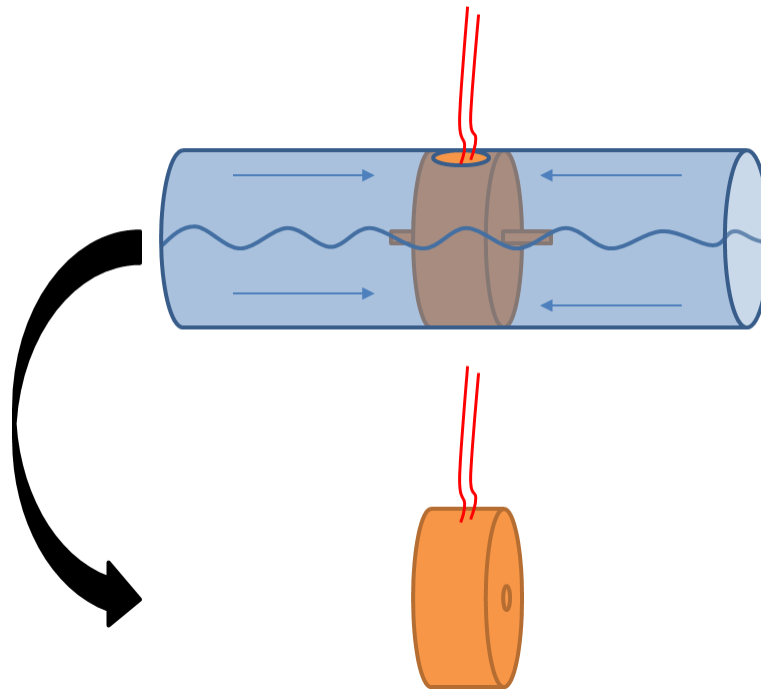
**Abbildung 31.** Schematische Darstellung der Gussform zur Einspannung der Implantate.

Die Gussform verfügte über eine Öffnung an der Oberseite, über die die Gussform mit *EP 655-T* befüllt wurde (Abbildung 32). Anschließend wurde das Epoxidharz bei 80 °C für 3 h ausgehärtet.



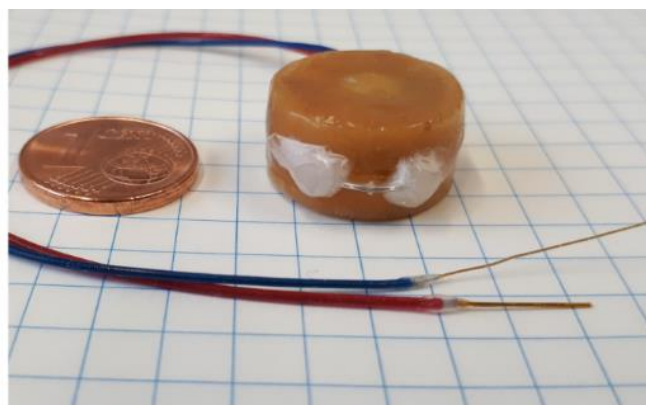
**Abbildung 32.** Schematische Darstellung der Befüllung der Gussform mit dem Harz *EP 655-T* der Firma *Polytec* mit anschließender Aushärtung dieses bei 80 °C für 3 h.

Die Gussform wurde geöffnet und das verkapselte Implantat entnommen. Danach wurden die Zentrierstifte entfernt, die Oberfläche geglättet, die Schwachstellen mit weiterem Harz *EP 655-T* ausgebessert und wieder ausgehärtet (Abbildung 33).



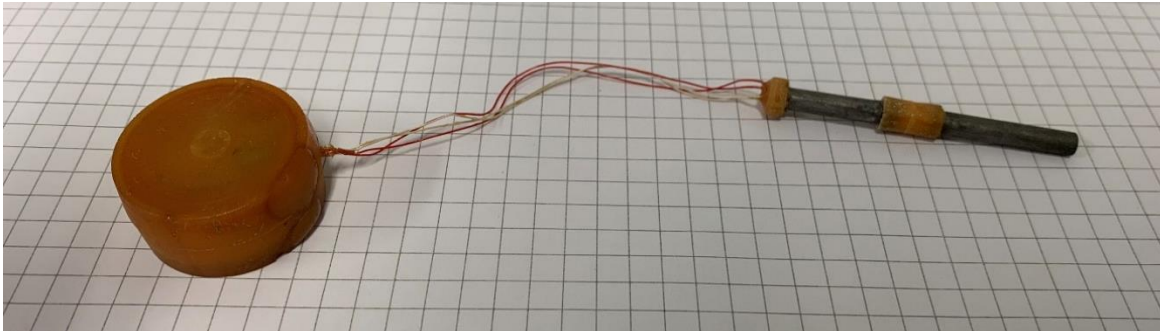
**Abbildung 33.** Schematische Darstellung des Entfernens des Implantates aus der Gussform und anschließender Nachbearbeitung der Verkapselung.

Bei **V1** wurden Kabel der Firma *Open Source Instruments, Inc. (OCI)*; die einen Edelstahl-draht in Spiralförmigkeit mit einem Mantel aus dem medizinischen Silicon *MED10-6607* der Firma *NuSil* enthielten, verwendet. Damit sich diese mit Lötzinne verbinden ließen, wurden die abisolierten Stellen mit einer Zinnchlorid-Salzsäure-Lösung verzinnt.<sup>[53]</sup> Die Kabel wurden mit dem Implantat verlötet und die Kontaktstellen wurden mit dem Silicon *MED10-6607* der Firma *NuSil* verkapselt. Bei der Verkapselung des Implantates wurde die zuvor beschriebene Zentrierer-Verkapselungsmethode verwendet. Zum Befestigen des Implantates im Versuchstier wurden Ösen mittels Bohrungen in die Verkapselung oder durch das Befestigen von Ösen mittels Dentalzement realisiert (Abbildung 34).



**Abbildung 34.** Verkapselung von **V1**.

Bei **V2** wurde die Titanelektrode in eine vierteilige Gussform eingespannt, diese wurde mit dem *EP 655-T* befüllt und ausgehärtet.

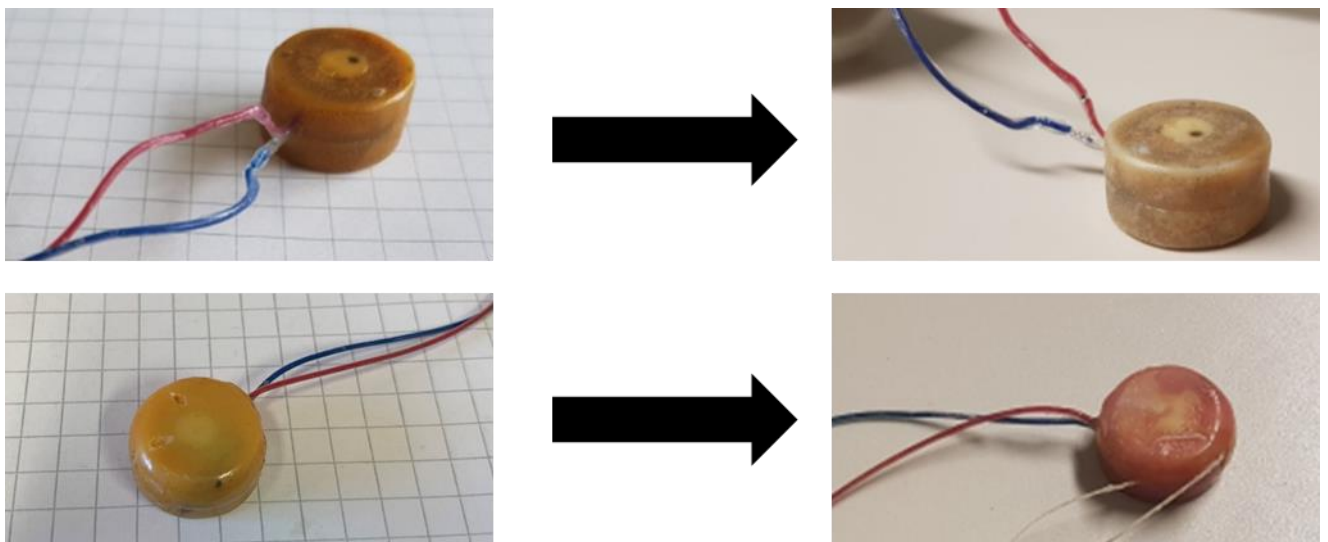


**Abbildung 35.** Verkapselung von Implantat **V2**.

Die verkapselten Implantate mussten vor den *in-vivo*-Versuchen, die ungefähr je 100 Tage dauern sollten, auf deren Beständigkeit mittels Korrosionstests überprüft werden. Gängig sind dafür gepufferte wässrige Systeme mit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 30 mmol/L, die die Belastung durch Gewebeflüssigkeiten stimulieren.<sup>[54]</sup> Daher wurden zwei wässrige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen hergestellt: Eine auf Basis des Zellenkultur-Mediums *Neurobalsal Plus Medium* von *gibco* und eine weitere auf Basis einer isotonischen phosphatgepufferten Lösung, bestehend aus 8 mg/mL NaCl, 1.8 mg/mL  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 0.3 mg/mL  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Bei allen Korrosionstests wurde ein Rundkolben mit der jeweiligen Lösung befüllt, auf 37 °C temperiert und mit einem Rührfisch durchmischt (Abbildung 36). Die verkapselten Implantate samt Elektroden wurden so befestigt, dass diese vollständig in die jeweilige Lösung eintauchten. Im Verlauf der Korrosionstests wurden die Implantate beständig auf deren Funktionsfähigkeit überprüft. Während der Korrosionstests konnten nur leichte Verfärbungen der Verkapselung beobachtet werden. Bei den wässrigen Lösungen wurde ein leichtes Verbleichen des Epoxidharzeses und bei der Zellenkultur-Lösung eine rötliche Verfärbung, die von dem Farbstoff der Lösung ausgelöst wurde, beobachtet (Abbildung 37). Alle verkapselten Implantate funktionierten nach 120 Tagen Korrosionstests, danach waren häufig die Batterien leer, die Verkapselungen jedoch waren intakt.



**Abbildung 36.** Korrosionstest mit dem Zellenkultur-Medium *Neurobalsal Plus Medium* von *gibco* mit 30 mmol/L  $H_2O_2$ -Konzentration.

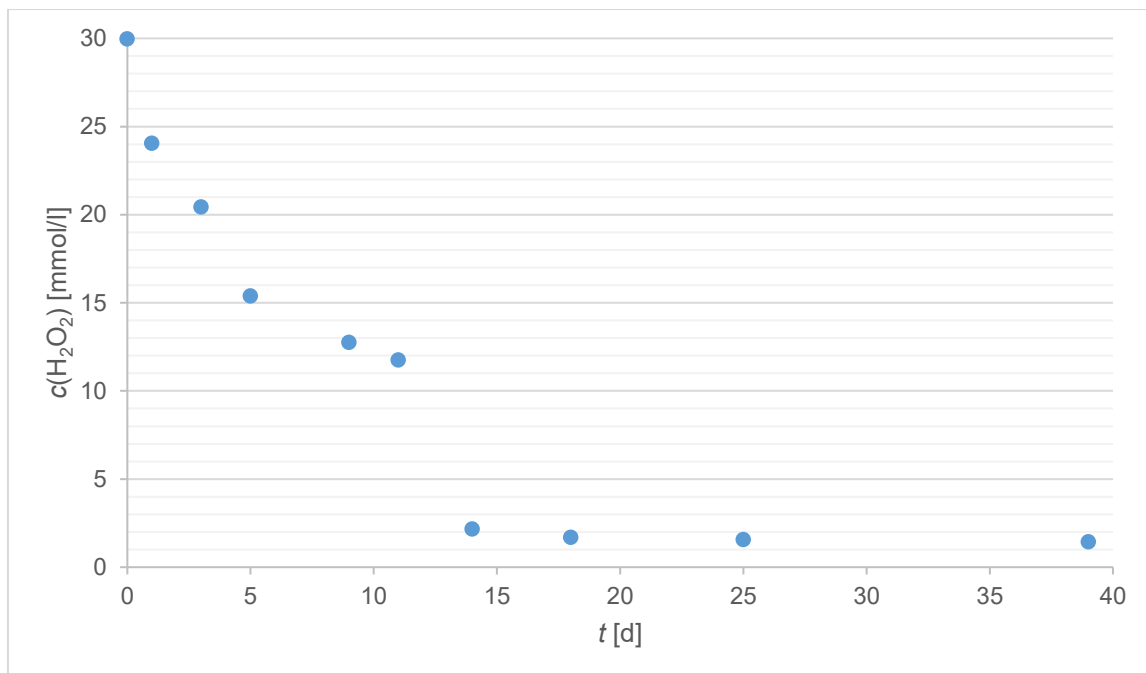


**Abbildung 37.** Implantate vor (links) und nach einem Korrosionstest mit einer 30 mmol/L wässrigen  $H_2O_2$ -Lösung (rechts, oben) und dem Zellenkultur-Medium *Neurobalsal Plus Medium* von *gibco* mit 30 mmol  $H_2O_2$ .

Zusätzlich wurden die Konzentrationen der jeweiligen Medien mittels Titration (bei den  $H_2O_2$ -Lösungen mittels  $KMnO_4$ -Lösung) überprüft. Es wurde festgestellt, dass die  $H_2O_2$ -Konzentration unverändert blieb. Jedoch wurde bei der  $H_2O_2$ -Zellenkultur-Lösung ein deutlicher Konzentrationsabfall beobachtet (Tabelle 15 und Abbildung 38). Diese wurde auf die Inhaltsstoffe der Zellenkultur-Lösung zurückgeführt, da bei der isotonischen gepufferten  $H_2O_2$ -Lösung kein Abfall beobachtet wurde.

**Tabelle 15:** Korrosionstest der Verkapselung mit einer 30 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in dem Zellenkultur-Medium *Neurobalsal Plus Medium* von *gibco*.

$t$ [d]	$c(\text{H}_2\text{O}_2)$ [mmol/L]
0	29.97
1	24.04
3	20.43
5	15.38
9	12.75
11	11.75
14	2.16
18	1.63
25	1.56
39	1.44



**Abbildung 38.** Verlauf der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration der Zellenkultur-Lösung *Neurobalsal Plus Medium* von *gibco* mit 30 mmol/L über mehrere Tage nach Start des Korrosionstests.

Analog zu den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Korrosionstests wurde die Beständigkeit der Verkapselung gegen Magenflüssigkeit überprüft. Dafür wurde eine wässrige 1%ige HCl-Lösung mit 2 g/L NaCl verwendet.<sup>[55]</sup> Auch bei diesen Tests wurde eine Funktionsbeständigkeit der Implantate über 100 Tage nachgewiesen. Nur ein leichtes Verbleichen der Verkapselung war zu erkennen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde (i) ein Siliconharzpulver für den erstmaligen Silicon-3D-Druck auf dem Binder-Jettingen-Verfahren und (ii) eine Methode für die Verkapselung von Tierimplantaten entwickelt.

(i) Es wurden Siliconharze über einen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Syntheseprozess hergestellt, die mittels Sprühtrocknung zu einem feinen Pulvergranulat umgesetzt wurden und sich mit Siliconölen zu Siliconkautschuken quervernetzen ließen. Durch die ermittelten analytischen Daten und Materialeigenschaften erfolgte eine schrittweise Optimierung der Siliconharze. Dadurch wurde eine diskontinuierliche Synthese entwickelt, die die Herstellung von bis zu 400 g Siliconharz im Labormaßstab ermöglicht und für ein industrielles Up-Scaling geeignet ist. Der Hauptfokus lag dabei auf den hydridfunktionalisierten Siliconharzen, die mit vinylfunktionalisierten Siliconölen über die katalytische Hydrosilylierung verknüpfen wurden. Zusätzlich wurden Siliconharze mit Mercaptofunktionen hergestellt, die sich mit vinylfunktionalisierten Siliconölen über die Thiol-Click-Reaktion mittels eines Radikalstarters und UV-Licht vernetzen ließen. Dabei erfolgte nur eine unvollständige Quervernetzung (es bleibt ein öliger Überstand vorhanden), wodurch das Thiol-Vinyl- deutlich schlechtere elastische Eigenschaften als das Hydrid-Vinyl-System aufwies.

Auf einem 3D-Druckversuchsaufbau wurden mit dem entwickelten Fest-Flüssig-Siliconmaterial erste mehrschichtige elastische Objekte gedruckt. Dabei war die pulverförmige Komponente ein Hydridsiliconharz und die flüssige Komponente eine Vernetzlerlösung, die sich aus einem Vinylsiliconöl, Lösungsmittel und dem Karstedt-Katalysator zusammensetzte. Die Granulierung mittels Sprühtrocknung für die Erzeugung von sphärischen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5 - 30  $\mu\text{m}$  und der Zugabe von 1% pyrogenes Siliciumdioxid erwies sich als essentiell für das Ausstreichen von 0.1 mm dicke Pulverschichten. Aufgrund der ca. 200 - 300 pL großen Tropfen des verwendeten Druckkopfes wiesen die gedruckten Proben hohe Rauheiten von bis zu 0.2 mm auf. Außerdem lag die Zugfestigkeit der hergestellten Proben bei maximal 0.7 - 1.0 MPa und die Bruchdehnung bei 70 - 90%, welche fünffach geringer waren als bei handelsüblichen Siliconen. Im Rahmen von weiteren Forschungsarbeiten soll das Fest-

Flüssig-Siliconsystem weiter optimiert werden, um bessere elastische Eigenschaften zu erzielen. Zusätzlich soll die Adaption auf einen Industrie-Binder-Jetting-Drucker erfolgen, um glattere Oberflächen und erste komplexe Bauteile herzustellen. Außerdem muss für diese Zwecke ein Up-Scaling der Synthese für die Herstellung von mehreren 100 kg erfolgen.

(ii) Des Weiteren wurde in Kooperation mit der Universitätsmedizin sowie dem Institut für Angewandte Mikroelektronik und Datentechnik der Universität Rostock eine universelle Verkapselungsmethode auf Epoxidbasis für leichte Tierimplantate entwickelt. Dabei wurde die Funktionsbeständigkeit der verkapselten Implantate in verschiedenen Korrosionstest bestätigt. Die entwickelte Verkapselung wurde bereits in medizinischen Studien für die elektrische Hirnstimulation von Ratten und Knochenstimulation von Schweinen eingesetzt. Die Verkapselungsmethode lässt sich leicht auf andere Implantate adaptieren, welches zukünftig den Einsatz für weitere Studien ermöglicht.

# 5 Anhang

## 5.1 Arbeitstechnik

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt (Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Eingesetzte Lösemittel und Chemikalien, deren Herkunft und Aufreinigung.

<b>Substanz</b>	<b>Herkunft</b>
1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxan [(ViMe <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O]	<i>Gelest</i>
d <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	<i>Armar</i>
Essigsäureethylester	<i>Walter CMP</i>
Pentylacetat	<i>ThermoFisher</i>
EtOH	<i>Walter CMP</i>
Karstedt-Katalysator (Lsg. - SIP6830.3)	<i>Gelest</i>
<i>MQ-Resin Powder 803 TF</i>	<i>Wacker</i>
Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated (DMS-V21, -V22, -V25, -V31)	<i>Gelest</i>
Poly(dimethylsiloxan)-vinyl-terminated (VS50, -100, -200, RV100)	<i>Evonik</i>
Salzsäure	<i>Honeywell</i>
Zinnchlorid	<i>Riedel-de-Haen</i>
Schwefelsäure	<i>Honeywell</i>
Wasserstoffperoxid	<i>FisherScientific</i>
<i>Neurobalsal Plus Medium</i>	<i>gibco</i>
Kaliumpermanganat	<i>VEB Laborchemie Apolda</i>
Kaliumhydroxid	<i>FisherScientific</i>
Natriumchlorid	<i>VWR</i>
Natriumhydrogencarbonat	<i>Merck</i>
<i>EP 655-T, EP 655, EP 601 (Epoxidharze)</i>	<i>PolyTech</i>
Tetraethoxysilan (TEOS)	<i>abcr</i>

Substanz	Herkunft
Dimethylchlorsilan (DMCS)	TCI
Trimethylchlorsilan (TMCS)	abcr
Hexamethyldisiloxan (HMDSO)	Altbestand
1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan (TMDSO)	abcr
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (TMOSH)	abcr
Toluol	Walter CMP
Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (TPO)	TCI

## 5.2 Analysenmethoden

**NMR-Spektren** wurden auf *Bruker*-Spektrometern des Typs *AVANCE 250*, *AVANCE 300* und *AVANCE 500* aufgenommen. Die Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösemittel  $C_6D_6$  ( $\delta_{ref} = 128.4$  ppm) bzw. auf die protischen Verunreinigungen in dem deuterierten Lösemittel  $C_6HD_5$  ( $\delta_{ref} = 7.16$  ppm) oder extern kalibriert ( $^{29}Si$ :  $SiMe_4$   $\delta_{ref} = 0$  ppm). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, soweit nicht anders vermerkt. NMR-Signale wurden anhand experimenteller Daten (chemischer Verschiebungen, Kopplungskonstanten, Integralen) und Literaturwerten zugeordnet.

**IR-Spektren** wurden von getrockneten Proben gemessen. Dazu wurde ein *Bruker Alpha-II*-Spektrometer mit ATR-Einheit verwendet.

**Raman-Spektren** wurden von getrockneten Proben aufgenommen. Dazu wurde ein *LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON* Raman-Spektrometer verwendet, welches mit einem *Olympus BX41*-Mikroskop mit variablen Linsen ausgestattet ist. Zur Anregung der Proben wurde ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser) verwendet.

**Elementaranalysen** wurden mithilfe eines Elementar *Vario Micro Cube CHNS*-Analytators erhalten.

**Schmelzpunkte** (unkorrigiert) wurden mithilfe eines EZ-Melt von *Stanford Research Systems* bei einer Heizrate von 10 °K/min in einem Bereich von 25 - 270 °C ermittelt.

**DSC-Messungen** wurden bei einer Heizrate von 5 - 20 °K/min auf einem *823e* von *Mettler-Toledo* durchgeführt.

**TGA-Messungen** wurden an einer *Setaram LapSys 1600* TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve

ausgewertet ( $dTG$ -Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der  $dTG$ -Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem interpolierten Schnittpunkt der Tangente am Wendepunkt der  $dTG$ -Kurve mit der interpolierten Basislinie der  $dTG$ -Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

**GPC** wurde mit *SmartLine* der Firma *Knauer* unter Verwendung von einer Säulenkombination aus *VS 30*, *Styragel HR 4 300x7.8* und *Styragel HR 3 300x7.8* der Firma *Waters* durchgeführt. Das Säulenmaterial bestand aus einem Harz. Toluol wurde als Eluent verwendet, welches mittels einer Pumpe mit einer Laufgeschwindigkeit von 1 mL/min auf die Säule gegeben wurde, und  $N_2$  als Schutzgas bzw. Trägergas verwendet. Von einer zu messenden Probe wurde eine  $> 5$  mg/mL Toluol-Lösung hergestellt. Zur Kalibrierung der GPC wurden Polydimethylsiloxane von dem Hersteller *Polymer Service GmbH Merseburg* verwendet.

**REM-Aufnahmen** wurden nach dem Beschichten mit Gold durch einem Feldemissionsraster-elektronenmikroskop *Zeiss Merlin VP compact* durchgeführt.

**Mikroskop- und Oberflächenaufnahmen** wurden mit einem Digitalmikroskop der Modellreihe *VHX-7000* der Firma *Keyence* durchgeführt.

**Partikelgrößenbestimmung** erfolgte mit einem Partikelmessgerät *Microtrac Sync* der Firma *Microtrac MRB*, wobei durch Kombination von Laserbeugung und Bildanalyse Partikel in einer Suspension in einem Messbereich von 0.01 bis 4000  $\mu\text{m}$  vermessen wurden.

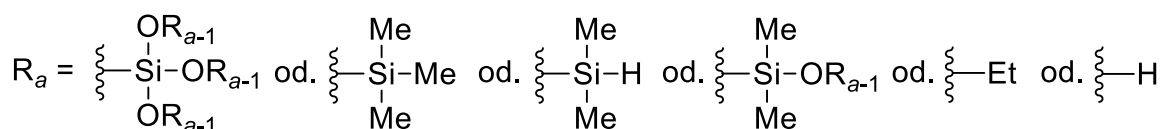
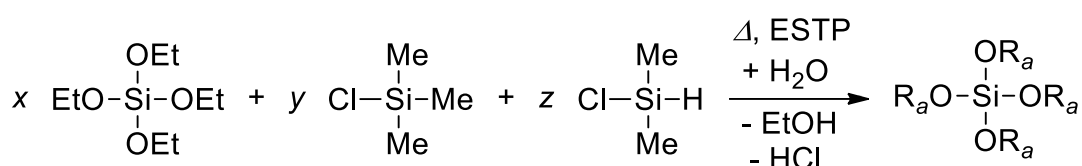
**Zugfestigkeit und Bruchdehnung** nach ISO 14607:2018-10 erfolgte mit einer Z005 TN der AllroundLine von *ZwickRoell GmbH & Co. KG*.

**Shore-A-Härte** wurde mittels eines Shore-A-Messgerätes der Firma *Sauter* durchgeführt (Messbereich: 0 - 100 ShA, Genauigkeit: 1).

## 5.3 Darstellung von Siliconharzen

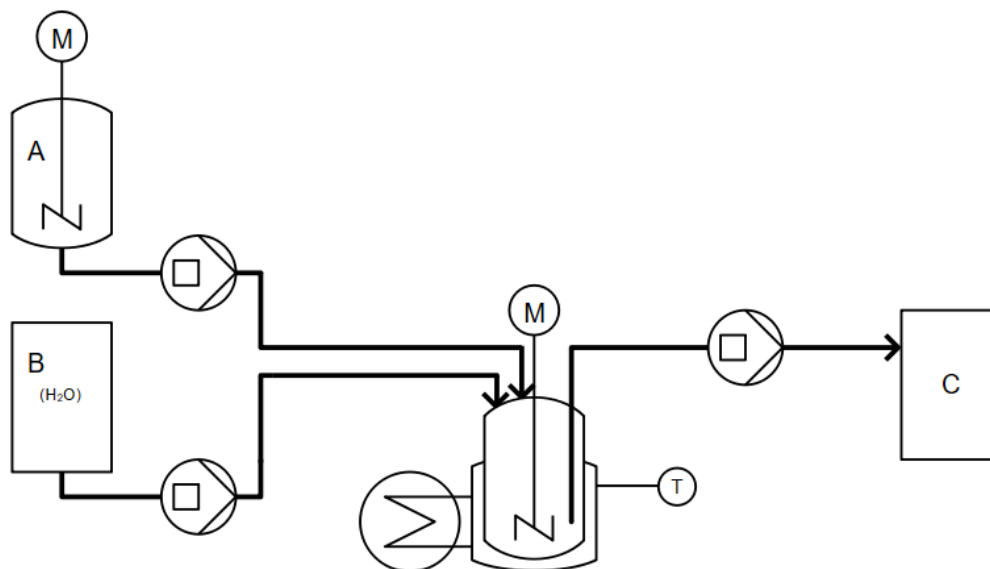
Zur Darstellung der Siliconharze gibt es zwei Herangehensweisen: Zum einen mittels einer kontinuierlichen Hydrolyse-Kondensationsreaktion, wobei die M-Einheiten ausgehend von Chlorsilanen eingeführt werden, und zum anderen in einer säurekatalysierten Batch-Synthese, wobei die M-Einheiten aus den eingesetzten Disiloxanen gebildet werden.

### 5.3.1 Kontinuierliche Synthese von Hydridsiliconharz

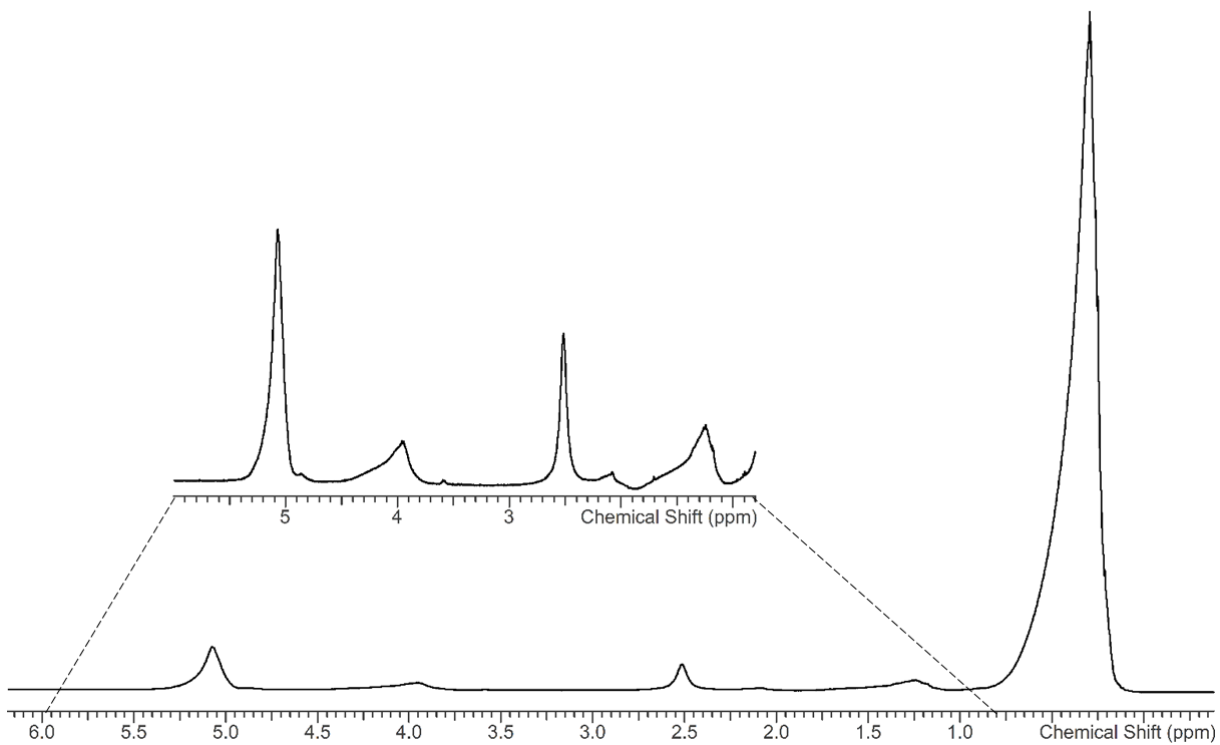


Eine Silan-Lösung (A) aus Tetraethoxysilan, Trimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan mit Ethylacetat (ESTP) wird hergestellt und in einem Erlenmeyer-Kolben mit einem Rührfisch durchmischt. Ein weiterer Erlenmeyer-Kolben wird mit entionisiertem Wasser (B) gefüllt. Beide Erlenmeyer-Kolben werden mit Septen versehen. In die Lösungen werden Schläuche eingeführt und mit Kanülen, die durch die Septen gestochen werden, wird für einen Druckausgleich gesorgt. Die Schläuche werden in je eine Peristaltikpumpe eingelegt und dann in einen Dreihalskolben (Reaktionskolben) über ein Septum eingeführt. Über die zwei Schläuche werden zeitgleich das Wasser und die Silan-Lösung mit je einer bestimmten Fördergeschwindigkeit eingeführt. Ein weiterer Schlauch wird in den Reaktionskolben über ein weiteres Septum geführt und über eine weitere Peristaltikpumpe in ein Auffanggefäß geführt, womit die Reaktionslösung mit einer bestimmten Fördergeschwindigkeit abgeführt wird, sodass das Reaktionsvolumen konstant bleibt. Die Reaktionslösung wird mit einem KPG-Rührer mit Teflonflügeln stark gerührt und mit einem Ölbad temperiert. Sobald die Silan-Lösung leer ist, werden beide zuführenden Peristaltikpumpen gestoppt. Sobald der Reaktionskolben leer ist, wird die letzte Peristaltikpumpe ausgeschaltet und die Reaktionslösung wird zum Entfernen der HCl gewaschen. Dazu wird einmal mit entionisiertem Wasser, einer wässrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und ein weiteres Mal mit entionisiertem Wasser gewaschen, sodass ein pH-Wert von 6 - 7 erreicht wird. Es sollten längere Wartezeiten bei der Phasentrennung von bis zu 12 h eingeplant werden, da

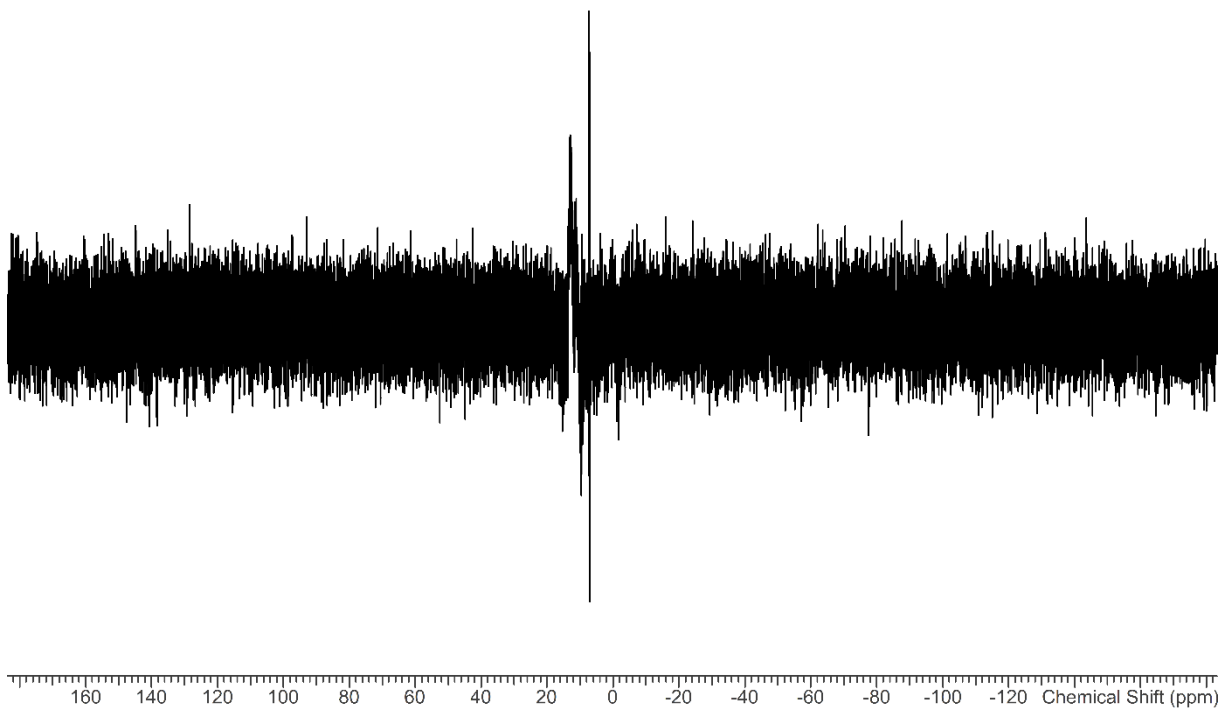
sich die Phasen nur sehr langsam trennen. Dies nimmt mit zunehmendem Waschgang zu. Es sollte vermieden werden zu viel  $\text{NaHCO}_3$  zu verwenden, da es im basischen Bereich zur partiellen Hydrolyse des Siliconharzes kommen kann, welches die Phasentrennung weiter erschwert. Die gewonnene org. Phase wird am Rotationsverdampfer weitestgehend eingengt und im Feinvakuum getrocknet. Es folgt die Granulierung mittels Sprühtrocknung (5.4 Sprühtrocknung von Siliconharzen) für Quervernetzungsversuche und den 3D-Druck (5.6 Herstellung von Siliconprobenkörpern).



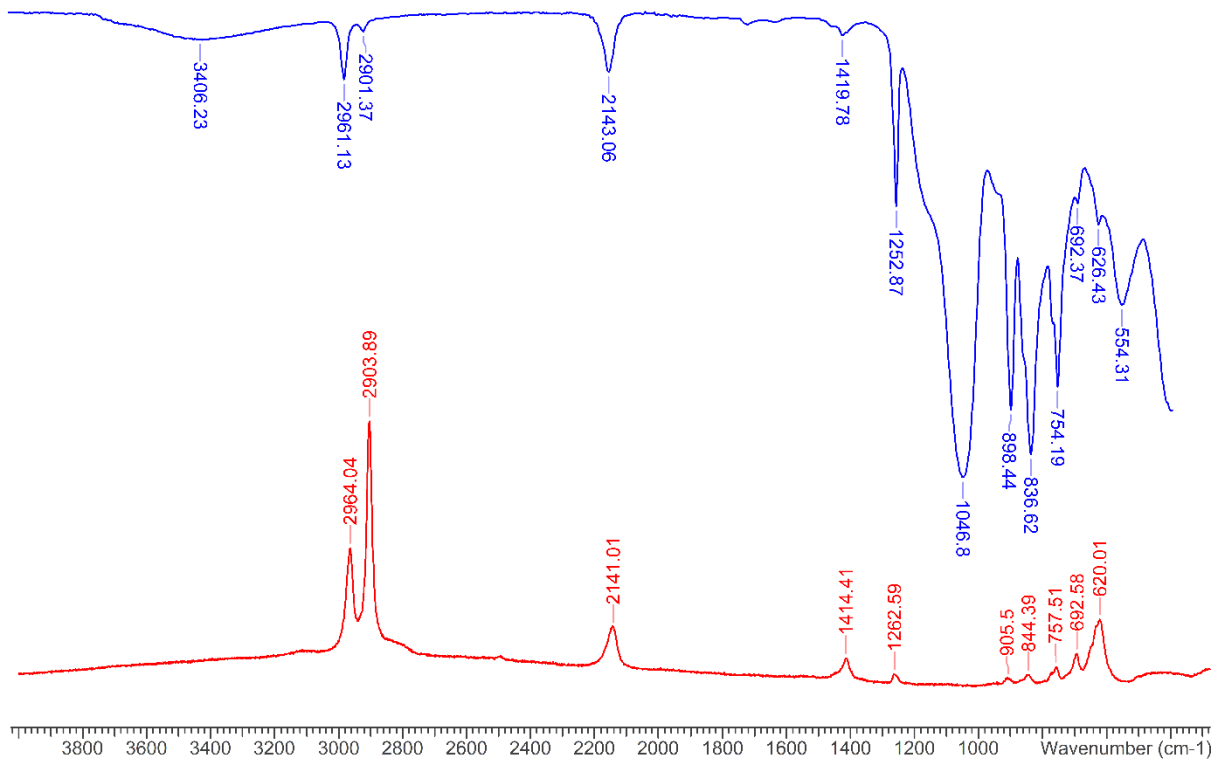
Genauere Reaktionsparameter sind in Tabelle 17 und die analytischen Daten in Tabelle 18 zu finden.  **$^1\text{H-NMR}$**  (298.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):  $\delta = 5.65 - 4.60$  (br,  $J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) \approx 200$  Hz,  $-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ ),  $4.50 - 3.70$  (br,  $(-\text{O})_3\text{-Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $1.90 - 1.05$  (br,  $(-\text{O})_3\text{-Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $1.00 - -0.20$  (br,  $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ ).  **$^{29}\text{Si(INEPT)-NMR}$**  (298.2 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 59.63 MHz):  $\delta = 14.5 - 9.5$  (br,  $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.5 - -5.5$  (br,  $-\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 554$  (m), 626 (m), 692 (m), 774 (s), 837 (vs), 898 (s), 1047 (vs), 1253 (m), 1420 (vw), 2143 (w), 2901 (vw), 2961 (w), 3406 (vw). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2964$  (m), 2904 (vs), 2141 (w), 1414 (w), 1263 (vw), 906 (vw), 844 (vw), 758 (w), 693 (w), 620 (w).



**Abbildung 39.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2**.



**Abbildung 40.**  $^{29}\text{Si}$ (inept)-NMR-Spektrum von **2**.



**Abbildung 41.** IR- (blau) und Raman-Spektrum (rot) von **2**.

### 5.3.1.1 Übersichtstabellen der Syntheseparameter und Analytik

**Tabelle 17:** Reaktionsparameter der kontinuierlichen Synthese jk051 - jk106.

Versuch	Eingesetzte Verhältnisse			$m_{\text{ges}}$ [g]	$\omega$ von Silan-Lsg. [%]		Fördergeschwindigkeiten [mL/min]		$\tau$ [s]	
	$M^H/M$	$(M^H+M)/(T+Q)$	$T/Q$		Silan	LM	Silan-Lsg.	H <sub>2</sub> O		Austrag
jk051[a]	0.77	0.99	-	164.6	12.7	87.3	20.0	2.5	22.5	150
jk053[a]	0.79	0.99	-	164.7	12.7	87.3	20.0	2.5	22.5	140
jk054[a]	0.76	0.99	-	164.6	12.7	87.3	20.0	2.5	22.5	150
jk055[a]	0.76	0.99	-	483.7	12.7	87.3	20.0	2.5	22.5	150
jk057[a]	0.65	0.96	-	618.7	12.2	87.9	6.3	2.5	8.8	150
jk058[a]	0.77	0.99	-	163.6	12.7	87.3	20.0	2.5	22.5	150
jk059[a]	0.78	0.94	-	167.3	13.1	86.9	20.0	2.5	22.5	150
jk060[a]	0.73	0.92	-	165.7	13.4	86.6	20.0	2.5	22.5	150
jk061[a]	0.72	0.89	-	169.4	13.5	86.5	20.0	2.5	22.5	150
jk062[a]	0.69	0.85	-	166.7	13.7	86.4	20.0	2.5	22.5	150
jk063[a]	0.72	0.89	-	180.3	13.1	86.9	20.0	3.7	22.5	150
jk064[a]	0.80	0.95	-	192.9	13.1	86.9	20.0	5.0	24.7	150
jk065[a]	0.79	0.94	-	205.1	13.0	87.0	20.0	8.0	30.0	150
jk066[a]	0.70	0.84	-	214.2	13.6	86.4	20.0	8.0	30.0	150
jk067[a]	0.68	0.85	-	166.2	13.6	86.4	10.0	1.3	16.8	300
jk068 (1)	0.69	0.86	-	161.8	14.7	85.3	16.4	1.3	10.3	300

Versuch	Eingesetzte Verhältnisse			$\omega$ von Silan-Lsg. [%]			Fördergeschwindigkeiten [mL/min]			$\tau$ [s]
	$M^H/M$	$(M^H+M)/(T+Q)$	$T/Q$	$m_{ges}$ [g]	Silan	LM	Silan-Lsg.	H <sub>2</sub> O	Austrag	
jk069	0.68	0.85	-	166.0	13.5	86.5	10.0	1.3	11.3	300
jk070	0.65	0.83	-	294.9	14.4	85.6	10.0	1.3	7.9	300
jk071	0.68	0.76	-	340.9	15.4	84.6	10.0	1.3	11.3	300
jk072	0.68	0.75	-	195.5	26.6	73.4	10.0	1.3	11.3	310
jk073 (2)	0.67	0.69	-	199.0	27.8	72.2	10.0	1.3	11.3	310
jk073.2	0.67	0.69	-	199.0	27.8	72.2	10.0	1.3	11.3	310
jk074	0.68	0.63	-	230.2	29.2	70.8	10.0	2.5	11.3	330
jk075	0.68	0.64	-	205.9	29.1	70.9	10.0	1.3	11.3	300
jk076	0.68	0.58	-	206.1	30.6	69.4	10.0	1.3	11.3	300
jk077	0.67	0.68	-	796.8	27.9	72.1	10.0	1.3	11.3	300
jk078	0.67	0.70	-	299.2	27.8	72.2	10.0	1.3	11.3	300
jk079	0.60	0.69	-	298.6	27.1	72.9	10.0	1.3	11.3	300
jk080	0.53	0.68	-	297.6	27.6	72.4	10.0	1.3	11.3	300
jk081	0.56	0.68	-	299.7	28.1	72.0	10.0	1.3	11.3	310
jk082	0.60	0.66	-	606.8	28.9	71.1	10.0	1.3	11.3	300
jk083	0.55	0.65	-	609.4	28.8	71.2	10.0	1.3	10.4	300
jk084	0.56	0.67	-	1211.0	28.6	71.5	10.0	1.3	10.0	300
jk085	0.54	0.69	-	1210.5	28.6	71.4	10.0	1.3	10.0	300
jk086	0.56	0.68	-	300.8	28.1	71.9	20.0	2.5	21.8	150
jk087	0.56	0.68	-	254.0	34.2	65.8	8.2	1.3	9.1	300

Versuch	Eingesetzte Verhältnisse				$\omega$ von Silan-Lsg. [%]				Fördergeschwindigkeiten [mL/min]		$\tau$ [s]
	$M^H/M$	$(M^H+M)/(T+Q)$	$T/Q$	$m_{ges}$ [g]	Silan	LM	Silan-Lsg.	H <sub>2</sub> O	Austrag		
jk088.1 (3)	0.55	0.69	-	1205.4	28.6	71.4	20.0	2.5	21.8	150	
jk088.2	0.55	0.69	-	1205.7	28.6	71.4	20.0	2.5	21.8	150	
jk088.3	0.55	0.69	-	1216.6	28.9	71.1	20.0	2.5	22.1	150	
jk088.4	0.55	0.69	-	1207.8	28.6	71.5	20.0	2.5	22.1	150	
jk088.5	0.55	0.69	-	1200.5	28.6	71.4	20.0	2.5	22.2	150	
jk088.6	0.55	0.69	-	1207.8	28.6	71.4	20.0	2.5	22.2	150	
jk089	0.56	0.65	1.02	598.5	27.8	72.3	20.0	2.5	22.2	150	
jk090	0.84	0.60	0.25	284.0	24.2	75.8	20.0	2.5	22.2	160	
jk091	0.90	0.61	0.58	282.4	23.9	76.1	20.0	2.5	22.2	150	
jk092	0.86	0.55	0.51	283.1	23.8	76.2	20.0	2.5	22.3	150	
jk093	0.86	0.81	0.46	287.5	25.0	75.0	20.0	2.5	22.3	150	
jk094	0.86	0.47	0.41	293.5	26.3	73.7	20.0	2.5	22.3	150	
jk095	1.35	0.57	0.25	284.3	23.9	76.1	20.0	2.5	22.3	150	
jk096	1.08	0.58	0.25	282.7	24.1	75.9	20.0	2.5	22.3	160	
jk097	0.82	0.51	0.64	281.2	23.5	76.5	20.0	2.5	22.3	165	
jk098	1.12	0.44	0.84	283.8	24.1	75.9	20.0	2.5	22.3	150	
jk099	0.84	0.45	0.73	288.4	25.4	74.6	20.0	2.5	22.3	150	
jk100	1.07	0.53	0.23	288.9	25.4	74.6	20.0	2.5	22.3	150	
jk101	0.86	0.39	0.63	292.8	26.5	73.5	20.0	2.5	22.3	150	
jk102	1.18	0.34	0.62	291.5	26.2	73.8	20.0	2.5	22.3	150	

Versuch	Eingesetzte Verhältnisse			$m_{\text{ges}}$ [g]	$\omega$ von Silan-Lsg. [%]			Fördergeschwindigkeiten [mL/min]			$\tau$ [s]
	$M^H/M$	$(M^H+M)/(T+Q)$	$T/Q$		Silan	LM	Silan-Lsg.	H <sub>2</sub> O	Austrag		
jk103	1.19	0.43	0.61	276.4	22.8	77.2	20.0	2.5	22.3	150	
jk104	1.00	0.59	0.25	282.8	24.2	75.8	20.0	2.5	22.3	150	
jk105	0.70	0.70	0.25	281.3	24.3	75.7	20.0	2.5	22.3	150	
jk106	1.03	0.68	-	303.3	28.8	71.2	20.0	2.5	22.1	150	

[a] da Schläuche mit Weichmacher verwendet wurden, war eine Extraktion mit Ethanol notwendig, um das Harz zu isolieren

**Tabelle 18:** Analysedaten der kontinuierlich hergestellten Siliconharze jk051 - jk106.

Siliconharz	$T_{\text{Erw.}}$ [°C]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	L [g/mL]	Berechnete Verhältnisse <sup>[a]</sup> $M^H/M$	$(M^H+M)/Q$
jk051	> 250	227	358	1.574	> 1	-	-
jk053	> 250	145	216	1.485	< 0.01	-	-
jk054	> 250	1801	4037	2.242	> 1	-	-
jk055	> 250	101	468	4.639	< 0.01	-	-
jk057	> 250	-	-	-	< 0.01	-	-
jk058	> 250	2611	5566	2.132	> 1	-	-
jk059	119.2 - 242.3	2	151	82.662	< 0.01	-	-
jk060	114.9 - 146.4	40	334	8.271	< 0.01	-	-
jk061	> 250	1063	2176	2.047	< 0.01	-	-

Siliconharz	$T_{\text{Erw.}} [^{\circ}\text{C}]$	$M_n [\text{g/mol}]$	$M_w [\text{g/mol}]$	PD	L [g/mL]	Berechnete Verhältnisse <sup>[a]</sup>	
						$M^H/M$	$(M^H+M)/Q$
jk062	110.8 - 148.6	635	1306	2.057	> 1	-	-
jk063	> 250	721	1648	2.286	< 0.01	-	-
jk064	115.8 - 230.6	858	2246	2.617	< 0.01	-	-
jk065	91.4 - 234.6	961	1992	2.072	< 0.01	-	-
jk066	> 250	457	891	1.948	< 0.01	-	-
jk067	73.4 - 95.4	374	1138	3.044	> 1	-	-
jk068 (1)	66.6 - 86.3	1543	2469	1.601	> 1	0.56	0.77
jk069	88.2 - 107.7	1409	1973	1.400	> 1	-	-
jk070	66.1 - 91.5	1212	1809	1.492	> 1	-	-
jk071	65.9 - 82.1	1229	1674	1.363	< 0.01	-	-
jk072	80.7 - 96.6	925	1386	1.498	< 0.01	-	-
jk073 (2)	94.7 - 111.1	373	1057	2.833	> 1	0.66	0.56
jk073.2	68.9 - 148.7	403	901	2.235	> 1	0.62	0.57
jk074	88.7 - 125.7	325	917	2.820	< 0.01	-	-
jk075	98.3 - 239.3	897	1153	1.285	< 0.01	-	-
jk076	102.8 - 247.2	51	400	7.826	< 0.01	-	-
jk077	> 250	633	1087	1.718	< 0.01	-	-
jk078	136.8 - 236.0	327	1143	3.492	> 1	-	-
jk079	132.5 - 160.3	2	944	472.275	> 1	-	-
jk080	109.1 - 244.3	24	633	25.930	> 1	-	-

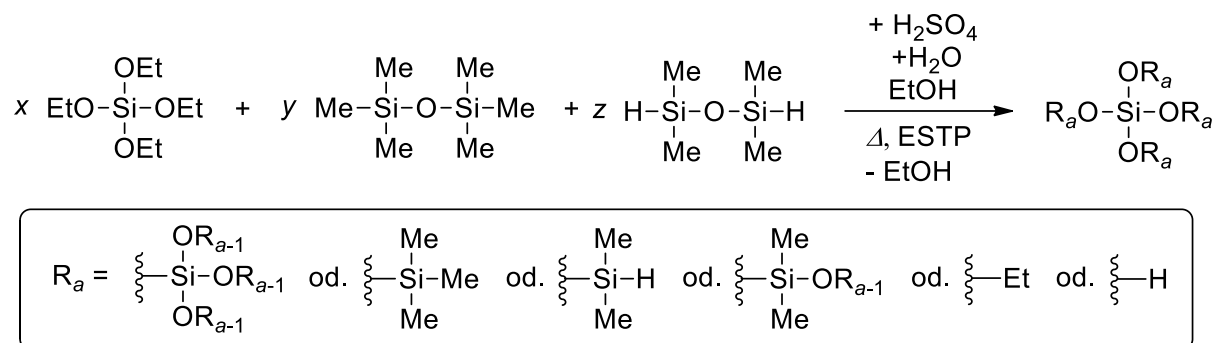
Siliconharz	$T_{\text{Erw.}} [^{\circ}\text{C}]$	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	L [g/mL]	Berechnete Verhältnisse <sup>[a]</sup>	
						$M^H/M$	$(M^H+M)/Q$
jk081	90.6 - 108.5	182	1215	6.662	> 1	-	-
jk082	> 250	749	1448	1.933	> 1	-	-
jk083	> 250	404	874	2.163	> 1	-	-
jk084	> 250	844	1438	1.704	< 0.01	-	-
jk085	> 250	4	246	56.435	< 0.01	-	-
jk086	> 250	1042	1718	1.649	< 0.01	-	-
jk087	> 250	973	1841	1.891	> 1	-	-
jk088.1 (3)	> 250	1259	1901	1.510	> 1	0.53	0.88
jk088.2	> 250	1367	2508	1.834	< 0.01	-	-
jk088.3	> 250	549	1206	2.196	> 1	0.56	0.86
jk088.4	> 250	354	1076	3.038	> 1	0.51	0.88
jk088.5	132 - 154	319	1124	3.530	> 1	0.50	0.91
jk088.6	> 250	453	1112	2.456	> 1	0.47	0.82
jk089	RT	1027	2863	2.787	> 1	-	-
jk090	99 - 125	222	1008	4.551	< 0.01	-	-
jk091	114 - 159	732	2293	3.131	> 1	-	-
jk092	75 - 88	514	1942	3.779	> 1	-	-
jk093	> 250	2951	4346	1.473	< 0.01	-	-
jk094	> 250	966	2932	3.034	< 0.01	-	-
jk095	73 - 88	340	4154	12.209	< 0.01	-	-

Siliconharz	$T_{E_{rw}}$ [°C]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	L [g/mL]	$M^H/M$	Berechnete Verhältnisse <sup>[a]</sup> $(M^H+M)/Q$
jk096	62 - 78	42	3061	72.061	> 1	-	-
jk097	RT	261	4010	15.359	> 1	-	-
jk098	50 - 78	973.0	1482.0	1.523	< 0.01	-	-
jk099	RT	70	480	58.012	< 0.01	-	-
jk100	> 250	1953	452	2.075	< 0.01	-	-
jk101	> 250	2093	3394	1.622	< 0.01	-	-
jk102	> 250	62	3929	63.111	> 1	-	-
jk103	> 250	3281	4445	1.355	< 0.01	-	-
jk104	128 - 168	1	3020	2447.390	> 1	-	-
jk105	124 - 217	500	3737	7.473	> 1	-	-
jk106	> 250	2385	3399	1.425	> 1	0.80	0.69

[a] nur von gut löslichen und ohne T-Einheiten bestimmbar

## 5.3.2 Diskontinuierliche Synthese

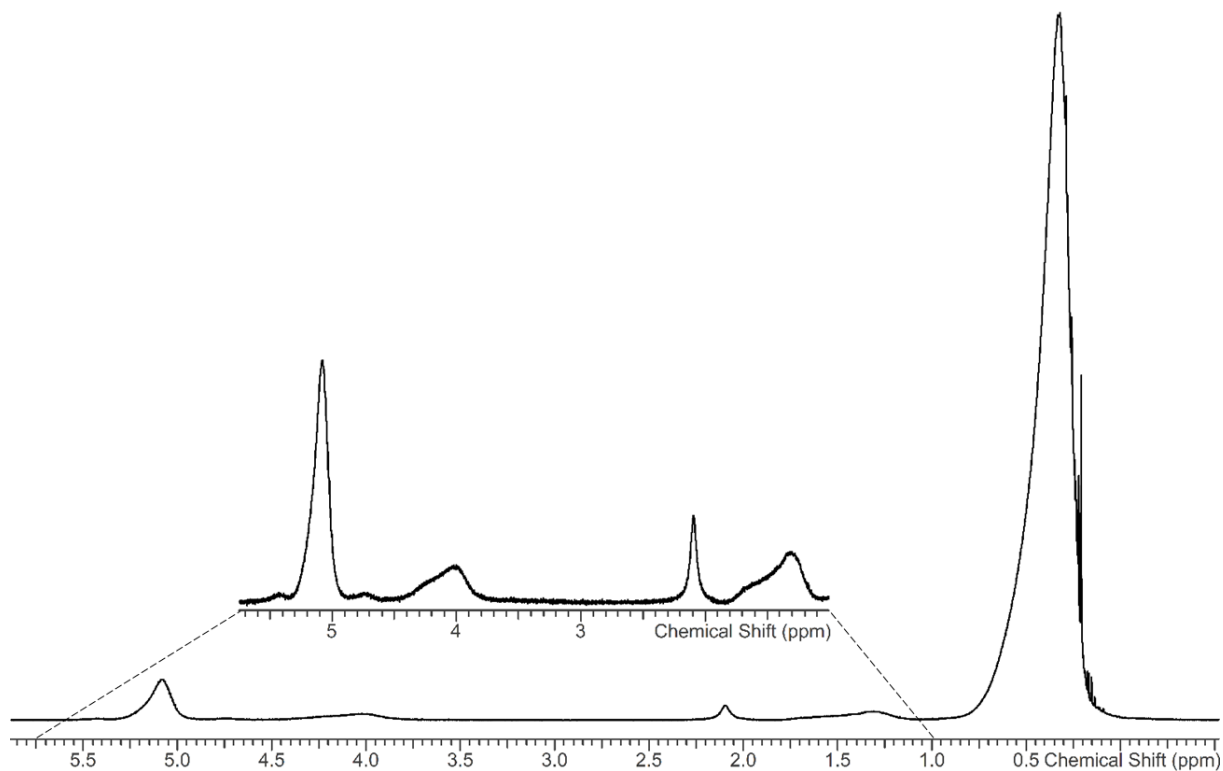
### 5.3.2.1 Synthese von Hydridsiliconharz



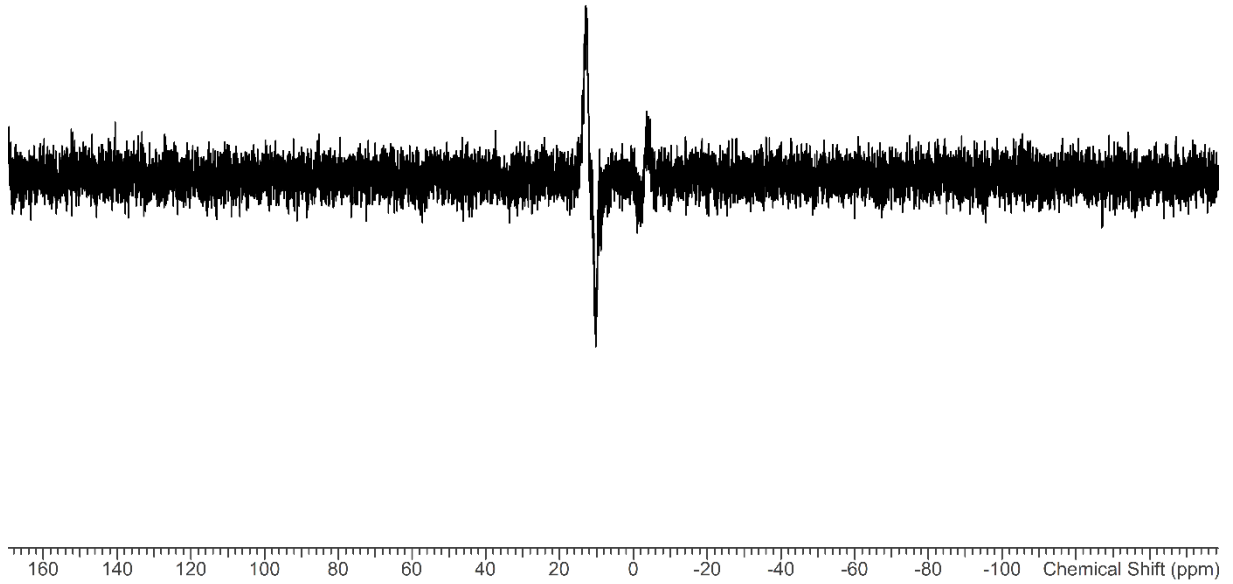
Bei der diskontinuierlichen Synthese wird ein Gemisch aus entionisiertem Wasser und Ethanol in einen Dreihalskolben gefüllt und mit einem Ölbad auf 50 °C temperiert. Das Gemisch wird mit einem KPG-Rührer mit Teflonflügeln gut durchmischt. Anschließend wird eine geringe Menge von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Tetraethoxysilan hinzugegeben. Die Lösung wird für eine bestimmte Zeit (meist 2 - 3 h) bei 50 °C gehalten. Es wird eine Lösung aus Hexamethyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Ethylacetat hergestellt und schnell zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Anschließend wird langsam eine größere Menge von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugegropft. Die Reaktionslösung wird nach einem bestimmten Temperaturprogramm kontinuierlich gerührt. Es wird die organische Phase von der wässrigen abgetrennt. Darauf folgt das Auswaschen der Säure, welches durch einen Waschgang mit entionisiertem Wasser, einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ein weiteres Mal mit entionisiertem Wasser erreicht wird, wodurch ein pH-Wert von 6 - 7 erhalten wird. Die Menge der NaHCO<sub>3</sub>-Lösung sollte so gewählt werden, dass die Lösung nicht basisch wird, da es sonst zu einer partiellen Hydrolyse des Siliconharzes und damit zu einer erschwerten Phasentrennung kommt. Die gewonnene organische Phase wird am Rotationsverdampfer weitestgehend eingengt und im Feinvakuum getrocknet. Es folgt die Granulierung mittels Sprühtrocknung (5.4 Sprühtrocknung von Siliconharzen) für Quervernetzungsversuche und den 3D-Druck (5.6 Herstellung von Siliconprobenkörpern).

Genaue Reaktionsparameter sind in Tabelle 19 und die analytischen Daten in Tabelle 20 zu finden. <sup>1</sup>H-NMR (298.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz): δ = 5.65 - 4.60 (br, J(<sup>29</sup>Si, <sup>1</sup>H) ≈ 200 Hz, -O-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiH), 4.50 - 3.70 (br, (-O)<sub>3</sub>-Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.90 - 1.05 (br, (-O)<sub>3</sub>-Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.00 - -0.20 (br, -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-). <sup>29</sup>Si(INEPT)-NMR (298.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,

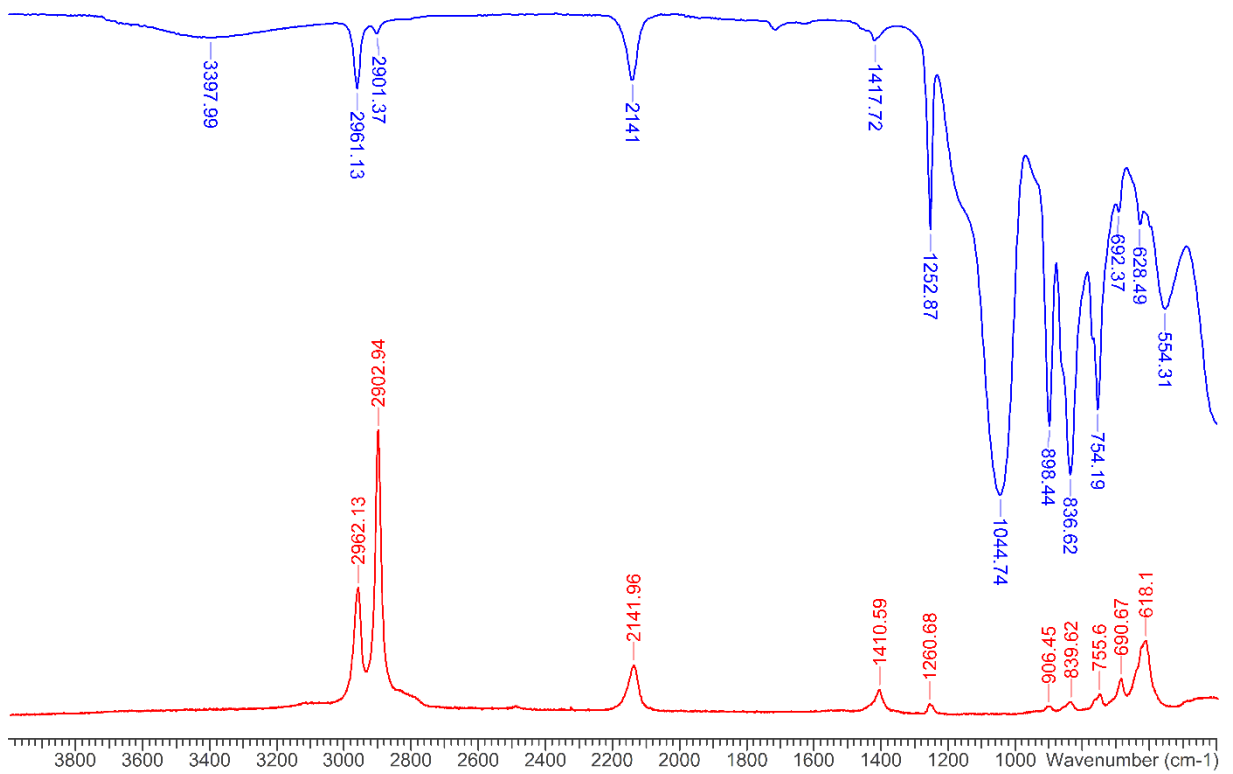
59.63 MHz):  $\delta = 15.0 - 9.0$  (br,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $1.5 - -5.5$  (br,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 554$  (m), 628 (m), 692 (m), 754 (s), 837 (s), 898 (vs), 1045 (vs), 1253 (m), 1418 (vw), 2141 (w), 2901 (vw), 2961 (w), 3398 (vw). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2962$  (m), 2903 (vs), 2142 (w), 1411 (w), 1261 (vw), 906 (vw), 840 (vw), 756 (w), 691 (w), 618 (w).



**Abbildung 42.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7**.

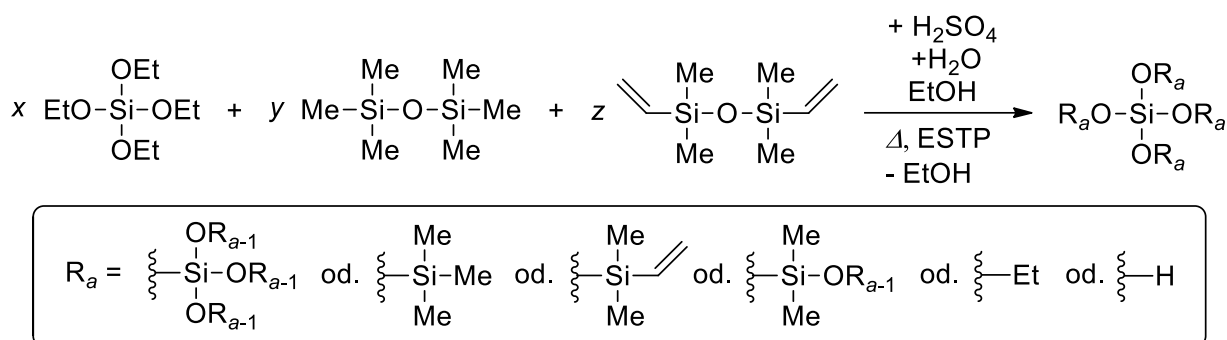


**Abbildung 43.**  $^{29}\text{Si}$ (inept)-NMR-Spektrum von 7.



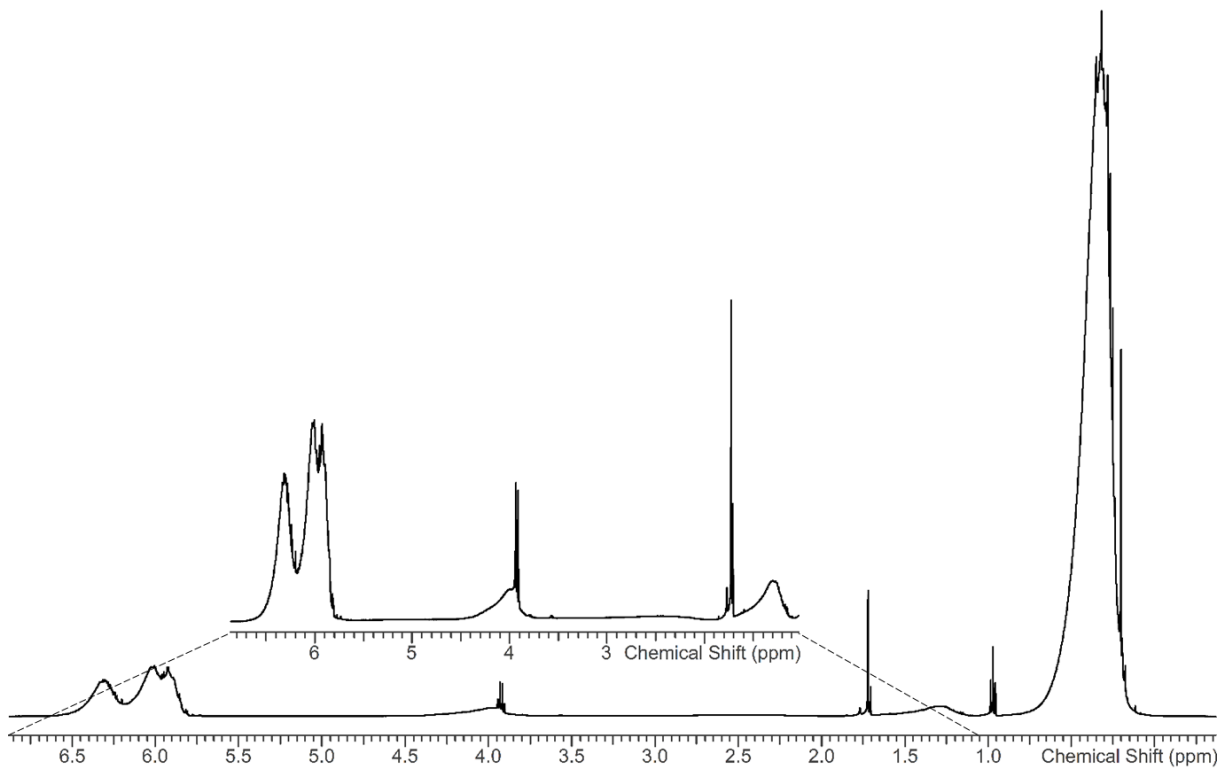
**Abbildung 44.** IR- (blau) und Raman-Spektrum (rot) von 7.

### 5.3.2.2 Synthese von Vinylsiliconharz

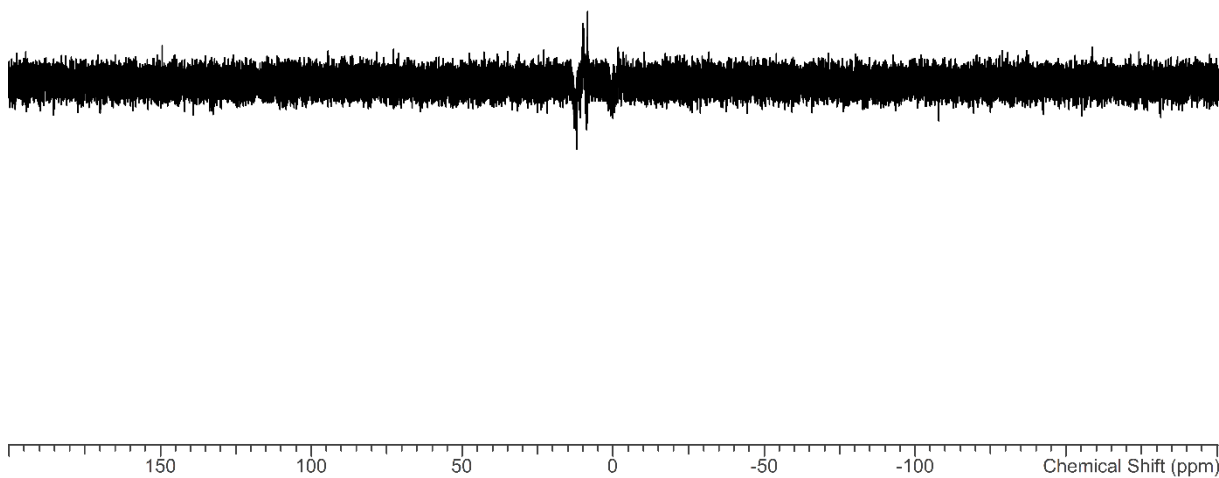


Es wird ähnlich wie bei 5.3.2.1 Synthese von Hydridsiliconharz vorgegangen, nur dass anstelle des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan das 1,1,3,3-Tetramethyldivinylsiloxan verwendet wird.

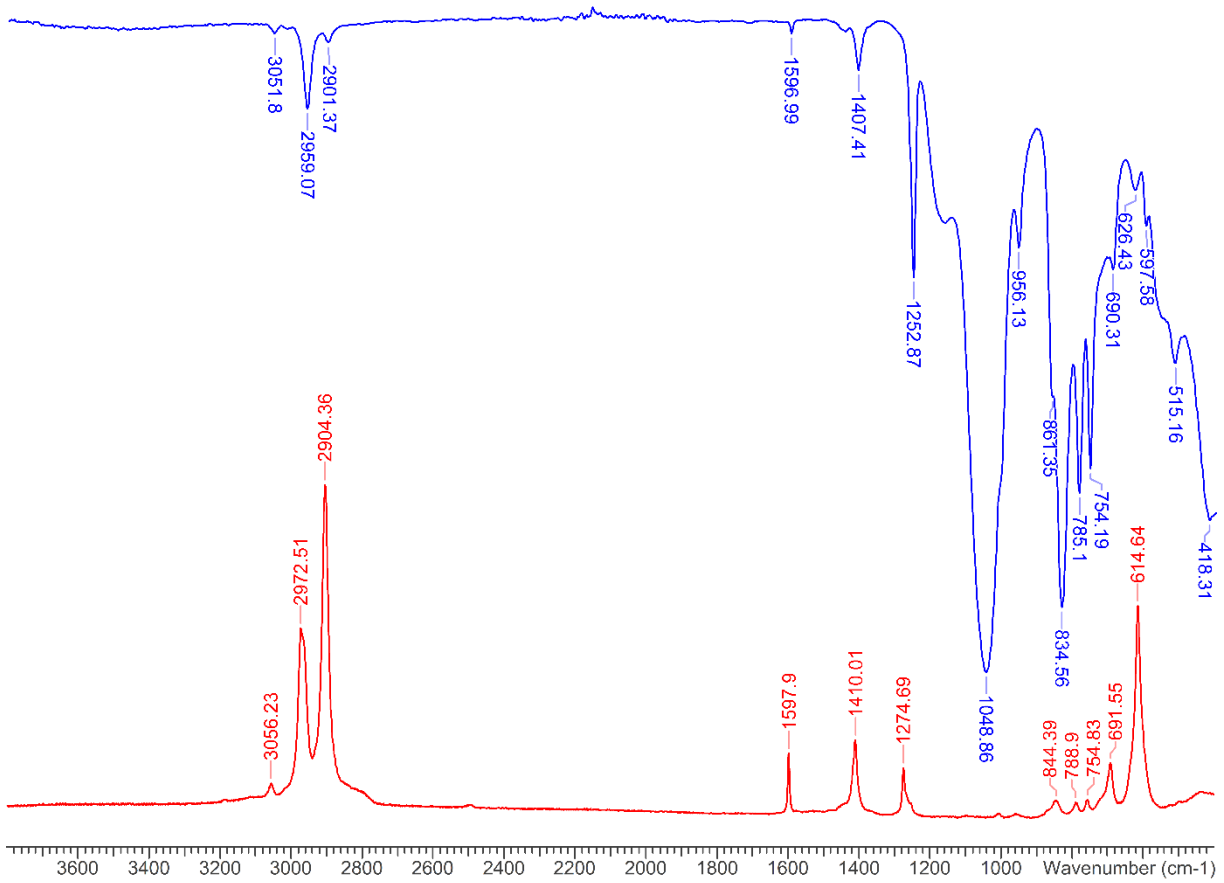
Genaue Reaktionsparameter sind in Tabelle 19 und die analytischen Daten in Tabelle 20 unter jk116 (**Y1**) zu finden. **<sup>1</sup>H-NMR** (298.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):  $\delta = 6.70 - 5.70$  (br, -O-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>), 4.50 - 3.70 (br, (-O)<sub>3</sub>-Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.90 - 1.05 (br, (-O)<sub>3</sub>-Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.00 - -0.20 (br, -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-). **<sup>29</sup>Si(INEPT)-NMR** (298.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz):  $\delta = 14.5 - 9.5$  (br, -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.5 - -2.5 (br, -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 418$  (s), 515 (m), 598 (m), 626 (m), 690 (m), 754 (s), 785 (s), 835 (vs), 861 (s), 956 (m), 1049 (vs), 1253 (m), 1407 (w), 1597 (vw), 2137.43 (vw), 2901 (vw), 2959 (w), 3052 (vw). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 3056$  (vw), 2973 (m), 2904 (vs), 1598 (w), 1410 (w), 1275 (w), 844 (vw), 789 (vw), 754 (vw), 692 (w) 614 (m).



**Abbildung 45.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Y1.

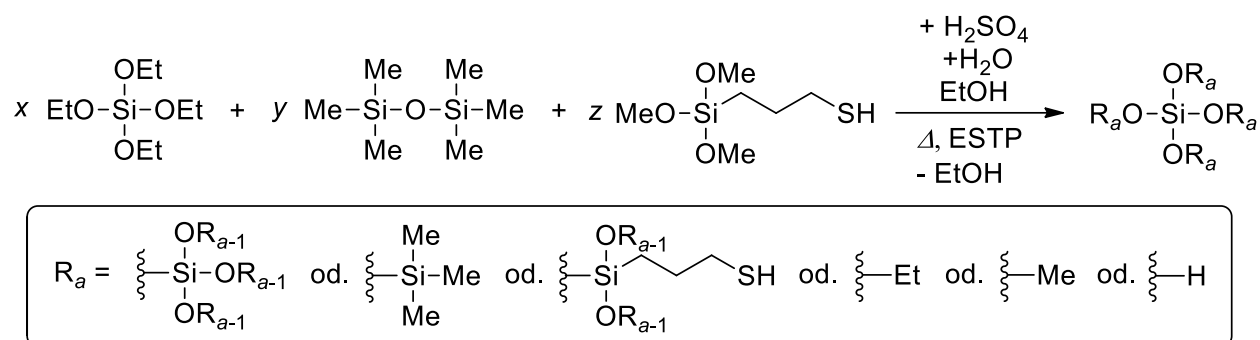


**Abbildung 46.**  $^{29}\text{Si}$ (inept)-NMR-Spektrum von Y1.



**Abbildung 47.** IR- (blau) und Raman-Spektrum (rot) von Y1.

### 5.3.2.3 Synthese von Thiol-siliconharz<sup>[49]</sup>

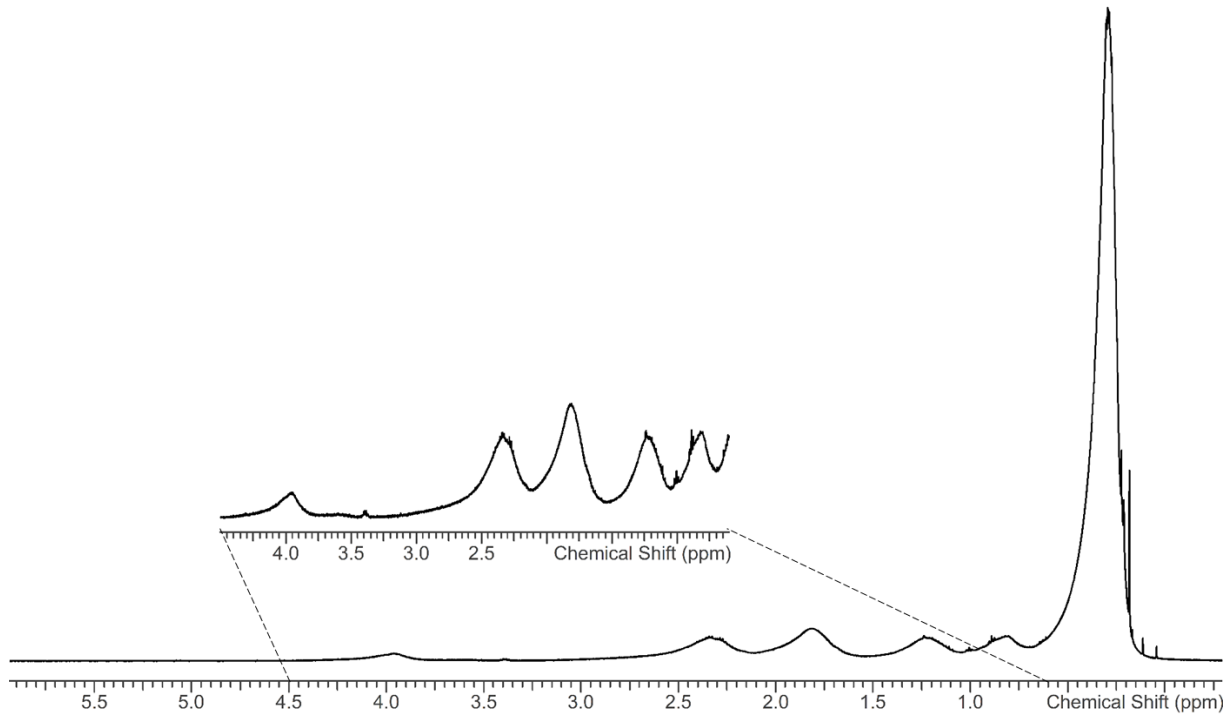


Es wird ähnlich wie bei 5.3.2.1 Synthese von Hydridsiliconharz vorgegangen, nur dass zusätzlich zum Tetraethoxysilan das (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (TMOSH) hinzugegeben wird. Außerdem wird nur Hexamethyldisiloxan eingesetzt und kein 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan.

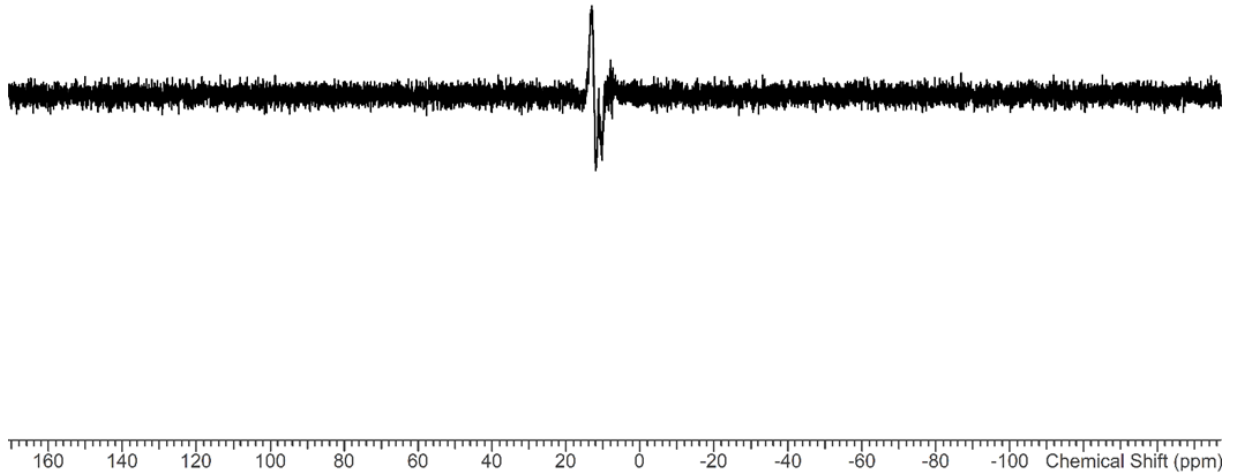
Zur Herstellung eines gut löslichen (> 1 g/mL) und vernetzbaren Mercapto-Siliconharzes (**M1**) mit einem Erweichungspunkt über 120 °C wird ein Gemisch aus 55.1 g (55.1 mL) entionisiertem Wasser und 30.2 g (38.3 mL) Ethanol in einen 250 mL-Dreihalskolben gefüllt und mit einem Ölbad auf 50 °C temperiert. Das Gemisch wird mit einem Rührfisch bei 250 rpm durchmischt. Anschließend werden 30 mg (16 µL) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60.3 g (289.5 mmol) Tetraethoxysilan und 12.8 g (43.3 mmol) TMOSH hinzugegeben. Die Lösung wird für 2.5 h bei 50 °C gehalten. Es wird eine Lösung aus 19.1 g (144.6 mmol) Hexamethyldisiloxan und Ethylacetat hergestellt und schnell zu der Reaktionslösung hinzugegeben. Anschließend werden langsam 3 g (1.6 mL) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei 60 °C, 1 h bei 70 °C und 3 h bei 80 °C kontinuierlich gerührt. Zur Aufarbeitung wird wie bei 5.3.2.2 Synthese von Hydridsiliconharz vorgegangen. Dadurch wird ein farbloses Pulver mit einem leichten Thiolgeruch in einer Ausbeute von 16.6 g (47%) erhalten.

**T<sub>Erw.</sub>** 121 - 185 °C. **EA** in %: C 24.47, H 5.51, S 4.38. **<sup>1</sup>H-NMR** (298,2 K; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 300,13 MHz) δ = 4.35 - 3.80 (br, -Si-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) oder (br, -Si-O-CH<sub>3</sub>), 2.85 - 2.10 (br, -Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 2.15 - 1.55 (br, -Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 1.55 - 1.05 (br, Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 1.05 - 0.75 (br, -Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH), 0.75 - -0.20 (br, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **<sup>29</sup>Si(INEPT)-NMR** (298.2 K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 59.63 MHz): δ = 14.5 - 9.5 (br, -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm<sup>-1</sup>): ν̃ = 408 (s), 558 (m), 690 (m), 754 (s), 839 (vs), 1039 (vs), 1253 (m), 1407 (vw), 1712 (vw), 2901 (vw), 2959 (w), 3379 (vw). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm<sup>-1</sup>): ν̃ = 2962 (m), 2902 (vs), 2579 (w), 1411 (w), 1304 (vw), 1256 (vw), 844 (vw), 758 (vw), 692 (w), 616 (m), 482 (w).

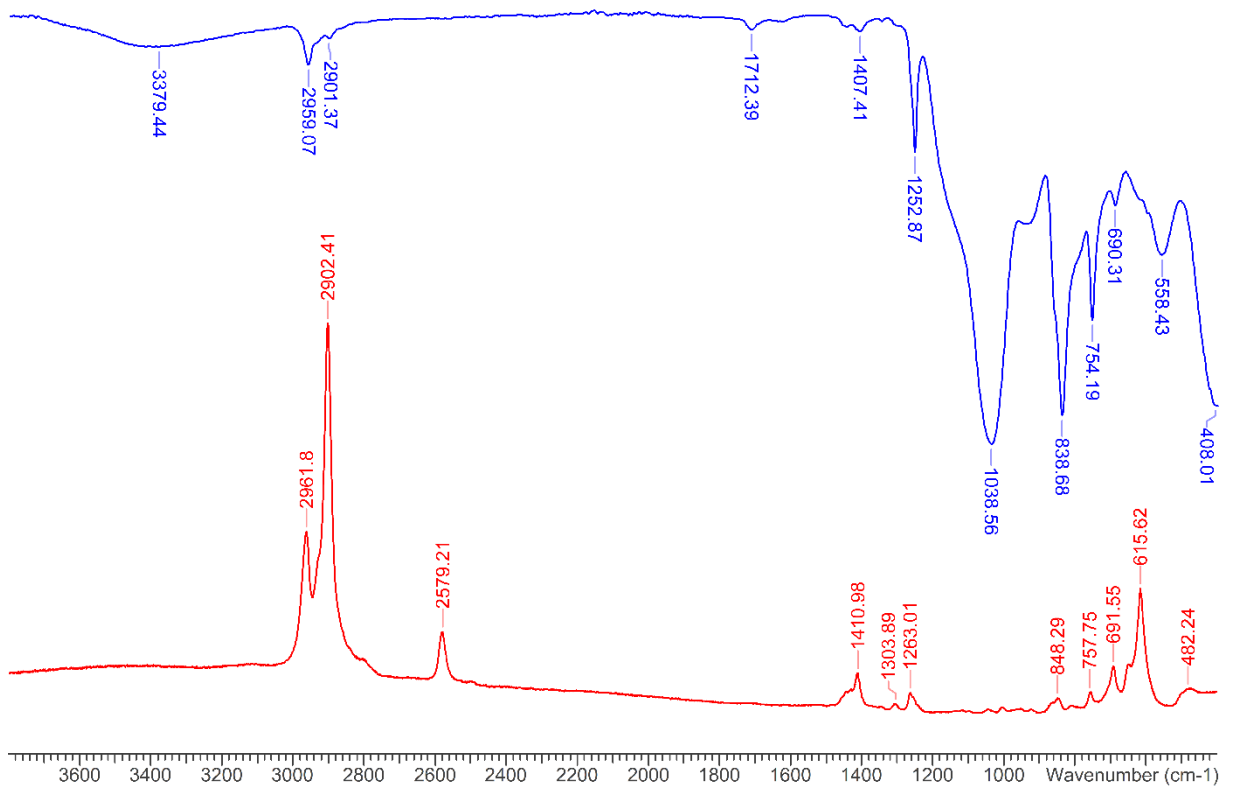
Zur Herstellung von Vernetzungskörpern können 0.4 g von **M1** mit 1.0 g Vernetzerlösung (bestehend zu 1% aus TPO, 18% aus 1-Hexanol und 81% aus *DMS-V21* von *Gelest*) durch das Bestrahlen mit einer UV-Lampe (75 W,  $\lambda = 305 - 420$  nm) erhalten werden.



**Abbildung 48.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M1**.



**Abbildung 49.**  $^{29}\text{Si}$ (inept)-NMR-Spektrum von **M1**.



**Abbildung 50.** IR- (blau) und Raman-Spektrum (rot) von **M1**.

### 5.3.2.4 Übersichtstabellen der Syntheseparameter und Analytik

**Tabelle 19:** Reaktionsparameter der diskontinuierlichen Synthese jk107 - jk142 (bei jk116 (Y1) ist ein Vinylharz, daher ist M<sup>H</sup> als M<sup>Vinyl</sup> (M-Einheit mit einer Vinyl- und zwei Methylfunktionen) aufzufassen).

Versuch	Eingesetzte Verhältnisse				τ(Sol-Gel) [h]	LM	m <sub>ges</sub>	Massenanteil ω [Gew. %]				
	M <sup>H</sup> /M	(M <sup>H</sup> +M)/(T+Q)	T/Q	D/Q				Silane	LM	EtOH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
jk107	0.61	1.00	-	-	2.08 <sup>[a]</sup>	ESTP	284.9	28.9	28.5	21.1	19.6	1.9
jk108 (4)	0.61	1.00	-	-	2.33 <sup>[a]</sup>	Toluol	288.3	28.5	27.1	24.0	18.5	1.9
jk109	0.59	0.81	-	-	2.52 <sup>[a]</sup>	Toluol	284.2	27.4	27.5	24.4	18.8	2.0
jk110	0.61	0.61	-	-	2.67 <sup>[a]</sup>	Toluol	280.3	26.3	27.8	24.8	19.1	2.0
jk111	0.61	1.00	-	-	2.42 <sup>[a]</sup>	Toluol	285.9	28.8	27.3	22.9	19.1	1.9
jk112	0.61	1.00	-	-	2.17 <sup>[a]</sup>	Toluol	577.0	28.5	27.0	23.0	18.5	2.9
jk113	0.62	1.00	-	-	2.72 <sup>[a]</sup>	ESTP	284.9	28.9	28.5	21.2	19.5	1.9
jk114	0.61	1.00	-	-	3.32 <sup>[a]</sup>	ESTP	284.3	28.9	28.6	21.2	19.4	2.0
jk115	0.60	1.00	-	-	2.22 <sup>[a]</sup>	ESTP	254.2	32.3	31.9	11.8	21.7	2.2
jk116 (V1)	0.60	1.00	-	-	2.13 <sup>[a]</sup>	ESTP	287.3	29.6	28.3	20.9	19.2	1.9
jk117	0.61	0.88	0.14	-	2.05 <sup>[a]</sup>	ESTP	262.7	34.2	30.9	11.8	21.0	2.1
jk118 (5)	0.71	1.01	-	-	2.07 <sup>[a]</sup>	ESTP	254.0	32.2	32.0	11.8	21.8	2.2
jk119	0.54	1.11	-	-	2.33 <sup>[a]</sup>	ESTP	257.6	32.8	31.5	12.0	21.5	2.2
jk120	0.70	0.90	-	-	2.37 <sup>[a]</sup>	ESTP	252.5	31.7	32.1	12.0	22.0	2.2
jk121	0.61	0.87	0.14	-	2.12 <sup>[a]</sup>	ESTP	291.9	30.7	27.8	20.7	18.9	1.9
jk122	0.61	1.01	-	-	2.53 <sup>[a]</sup>	ESTP	254.3	32.4	31.9	11.8	21.7	2.2

Versuch	Eingesetzte Verhältnisse				$\tau(\text{Sol-Gel})$ [h]	LM	$m_{\text{ges}}$	Massenanteil $\omega$ [Gew. %]				
	$M^{\text{H}}/M$	$(M^{\text{H}}+M)/(T+Q)$	$T/Q$	$D/Q$				Silane	LM	EtOH	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
jk123	0.65	1.00	-	-	2.57 <sup>[a]</sup>	ESTP	765.5	32.1	31.8	11.8	22.1	2.2
jk124	0.65	0.99	-	-	2.10 <sup>[a]</sup>	ESTP	765.1	32.2	31.8	11.8	22.0	2.2
jk125	0.60	1.01	-	-	2.18 <sup>[a]</sup>	ESTP	239.5	34.3	33.9	6.3	23.1	2.3
jk126	0.61	1.01	-	-	3.07 <sup>[a]</sup>	ESTP	211.4	38.9	38.4	7.2	12.9	2.6
jk127 (6)	0.65	1.07	-	-	2.57 <sup>[b]</sup>	ESTP	752.1	31.1	32.4	12.0	22.4	2.2
jk128	0.60	1.00	-	-	3.08 <sup>[a]</sup>	ESTP	206.6	39.7	39.3	7.4	13.2	0.4
jk129	0.65	1.07	-	-	2.58 <sup>[b]</sup>	ESTP	750.7	31.1	32.4	11.8	22.4	2.2
jk130	0.35	1.00	-	-	2.78 <sup>[a]</sup>	ESTP	285.1	29.0	28.5	21.1	19.5	1.9
jk131	1.21	1.00	-	-	2.75 <sup>[a]</sup>	ESTP	284.6	28.7	28.5	21.3	19.6	1.9
jk132	0.61	1.00	-	-	2.42 <sup>[a]</sup>	ESTP	291.5	28.2	27.8	23.7	18.4	1.9
jk133	1.01	1.00	-	-	2.58 <sup>[a]</sup>	Toluol	287.9	28.4	27.1	24.0	18.6	1.9
jk134	0.03	1.00	-	-	2.95 <sup>[a]</sup>	ESTP	286.2	29.2	28.4	21.0	19.4	1.9
jk135	nur M <sup>H</sup>	1.01	-	-	2.95 <sup>[a]</sup>	ESTP	281.9	28.3	28.8	21.4	19.6	2.0
jk136	0.10	1.00	-	-	2.02 <sup>[a]</sup>	ESTP	285.9	29.1	28.4	21.1	19.4	1.9
jk137 (7)	0.65	1.07	-	-	2.62 <sup>[c]</sup>	ESTP	3257.3	30.2	31.3	14.8	21.7	2.1
jk138 (8)	0.65	1.07	-	-	2.55 <sup>[c]</sup>	ESTP	3247.5	30.2	31.1	14.8	21.8	2.1
jk139 (9)	0.65	1.07	-	-	2.75 <sup>[c]</sup>	ESTP	3257.5	30.2	31.3	14.8	21.7	2.1
jk140	1.04	1.01	-	0.04	2.50 <sup>[a]</sup>	ESTP	393.4	31.1	31.0	14.4	21.5	2.1
jk141	1.03	0.92	-	0.08	2.50 <sup>[a]</sup>	ESTP	401.9	32.3	30.3	14.2	21.1	2.1
jk142 (10)	0.65	1.07	-	-	2.58 <sup>[c]</sup>	ESTP	3254.3	30.2	31.3	14.7	21.7	2.1

Mit einem Endcapping-Temperaturprogramm von [a] 1 h 60°C, 1 h 70°C, 3 h 80°C, [b] 4 h 80°C, [c] 1 h 60°C, 3 h 80°C

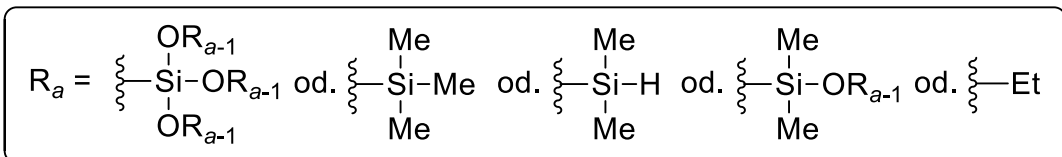
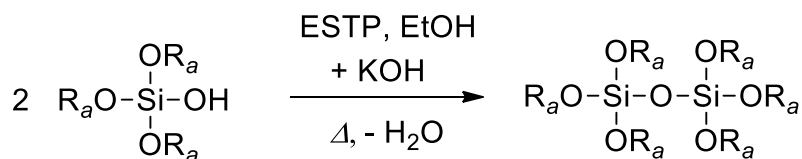
**Tabelle 20:** Analysedaten der diskontinuierlichen hergestellten Siliconharze jk107 - jk142.

Siliconharz	T <sub>Ew</sub> [°C]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	L [g/mL]	Berechnete Verhältnisse <sup>[a]</sup>	
						M <sup>H</sup> /M	(M <sup>H</sup> +M)/Q
jk107	139 - 169	2938	5154	1.754	> 1	0.31	0.82
jk108 (4)	> 250	1718	1898	1.105	> 1	0.48	1.15
jk109	> 250	1126	1256	1.115	> 1	-	-
jk111	153 - 204	7060	8473	1.200	> 1	0.59	0.83
jk112	154 - 236	2116	2303	1.089	< 0.01	-	-
jk113	155 - 210	532	3328	6.259	> 1	-	-
jk114	> 250	387	5359	13.836	> 1	-	-
jk115	144 - 210	0	0	-	> 1	-	-
jk116 (Y1)	157 - 251	18	1043	59.361	> 1	-	-
jk117	94 - 113	182	2355	12.914	> 1	-	-
jk118 (5)	147 - 186	80	2627	32.788	> 1	0.58	0.54
jk119	114 - 252	1235	3802	3.078	> 1	-	-
jk120	166 - 232	10	908	95.331	> 1	-	-
jk121	98 - 132	1491	3820	2.561	> 1	-	-
jk122	146 - 175	803	3182	3.965	> 1	-	-
jk123	152 - 172	984	1795	1.824	> 1	-	-
jk124	147 - 169	1027	1716	1.671	> 1	-	-
jk125	134 - 158	2166	5807	2.681	< 0.01	-	-
jk126	> 250	2792	5670	2.031	> 1	0.54	0.45

Siliconharz	$T_{Ew}$ [°C]	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PD	L [g/mL]	Berechnete Verhältnisse <sup>[a]</sup>	
						$M^H/M$	$(M^H+M)/Q$
jk127 (6)	214 - 240	1095	1763	1.610	> 1	0.37	0.91
jk128	> 250	1667	3089	1.853	> 1	0.69	0.69
jk129	> 250	2843	8763	3.082	> 1	0.37	0.63
jk130	189 - 208	1277	2362	1.850	> 1	0.40	0.49
jk131	169 - 193	1146	2153	1.879	> 1	0.65	0.70
jk132	172 - 198	1446	2908	2.011	> 1	0.39	0.76
jk133	118 - 150	871	1808	2.076	> 1	0.75	0.72
jk134	168 - 185	740	1366	1.847	> 1	0.02	0.64
jk135	180 - 198	1284	2479	1.931	> 1	2.21	0.57
jk136	125 - 234	1042	1804	1.730	> 1	0.20	1.38
jk137 (7)	170 - 188	739	1041	1.409	> 1	0.44	0.69
jk138 (8)	> 250	1172	2019	1.723	> 1	0.42	0.69
jk139 (9)	157 - 181	998	1593	1.596	> 1	0.43	0.65
jk140	173 - 223	2557	8558	3.347	> 1	0.52	0.82
jk141	115 - 149	1277	2354	1.843	> 1	0.68	0.85
jk142 (10)	> 250	2113	5508	2.606	> 1	0.49	0.68

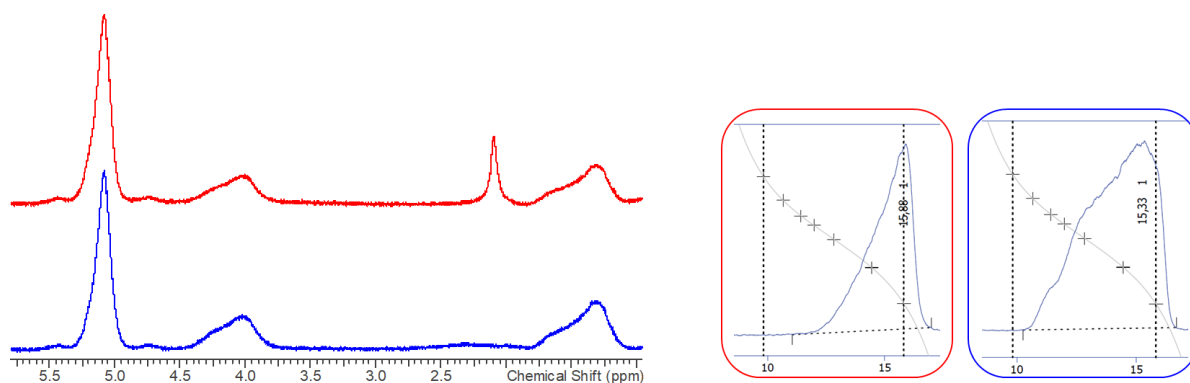
[a] bei jk116 (V1) handelt es sich um ein Vinylharz, daher ist  $M^H$  als  $M^{Vinyl}$  (M-Einheit mit einer Vinyl- und zwei Methylfunktionen) aufzufassen.

### 5.3.3 Nachbehandlungsmethode – Senkung des Hydroxygehaltes

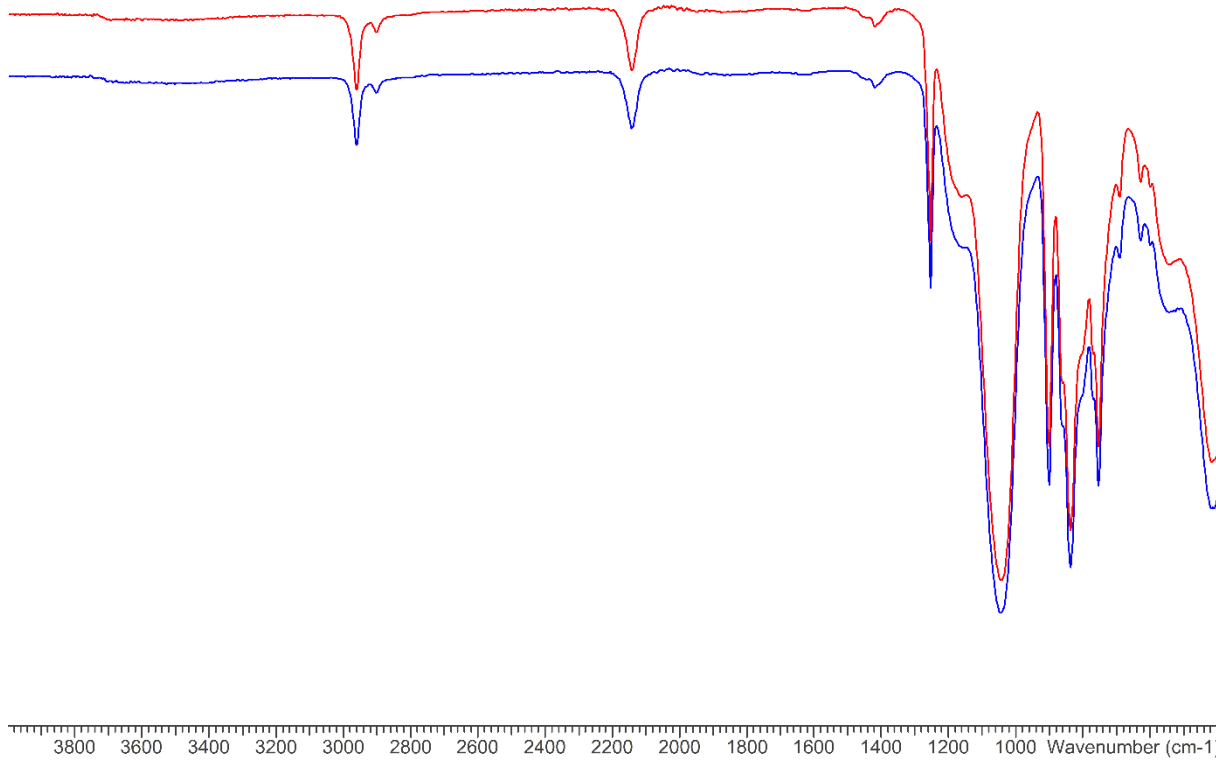


In einen 500 mL-Dreihalskolben mit einem Rückflusskühler und Rührfisch werden 150 mL ESTP und 60 mL Ethanol gefüllt. Unter Rühren werden 100 g eines Siliconharz und danach 50 mg KOH hinzugegeben. Die Reaktionslösung mit einem Wasserbad, welches auf 80 °C temperiert wird, zum Sieden erwärmt und unter Rückfluss für 3 h weiter gut durchmischt. Das Lösungsmittel kann entweder mit einem Rotationsverdampfer entfernt werden oder mittels der inerten Sprühtrocknung.

Zwischen den Siliconharzen vor und nach der Nachbehandlung wurden bei den analytischen Daten nur Unterschiede im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei der Verringerung des OH-Signales und bei der GPC in der Erhöhung der mittleren Molmasse festgestellt (Abbildung 51). Mittels IR-Spektroskopie konnten keine signifikanten Unterschiede erkannt werden (Abbildung 52).



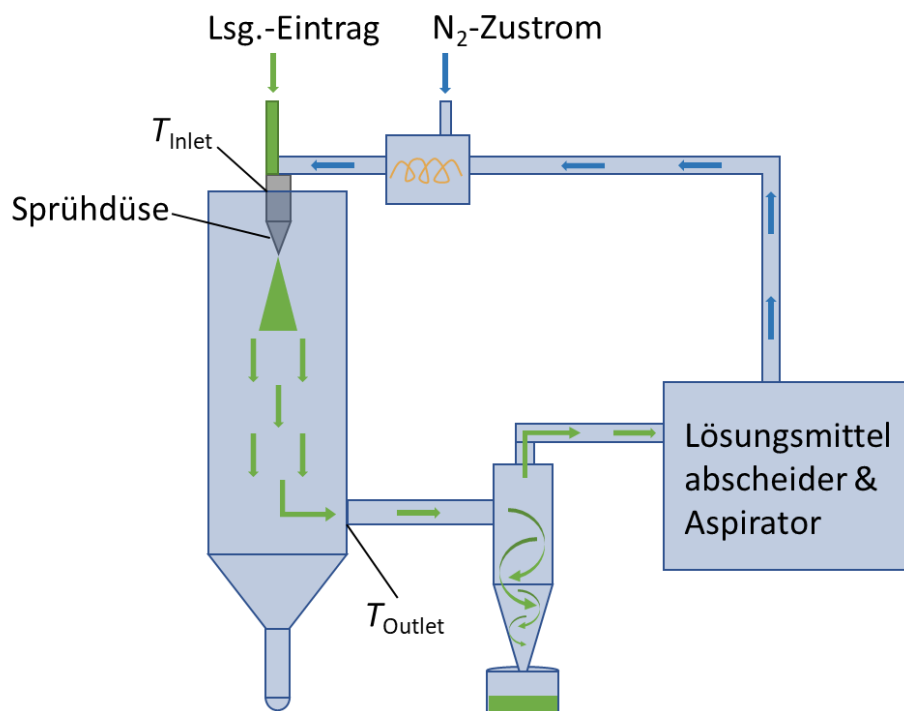
**Abbildung 51.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (links) und GPC-Chromatogramme (rechts) von **2** vor (rot) und nach (blau) der Nachbehandlung.



**Abbildung 52.** IR-Spektrum von **2** vor (blau) und nach (rot) der Nachbehandlung.

## 5.4 Sprühtrocknung von Siliconharzen

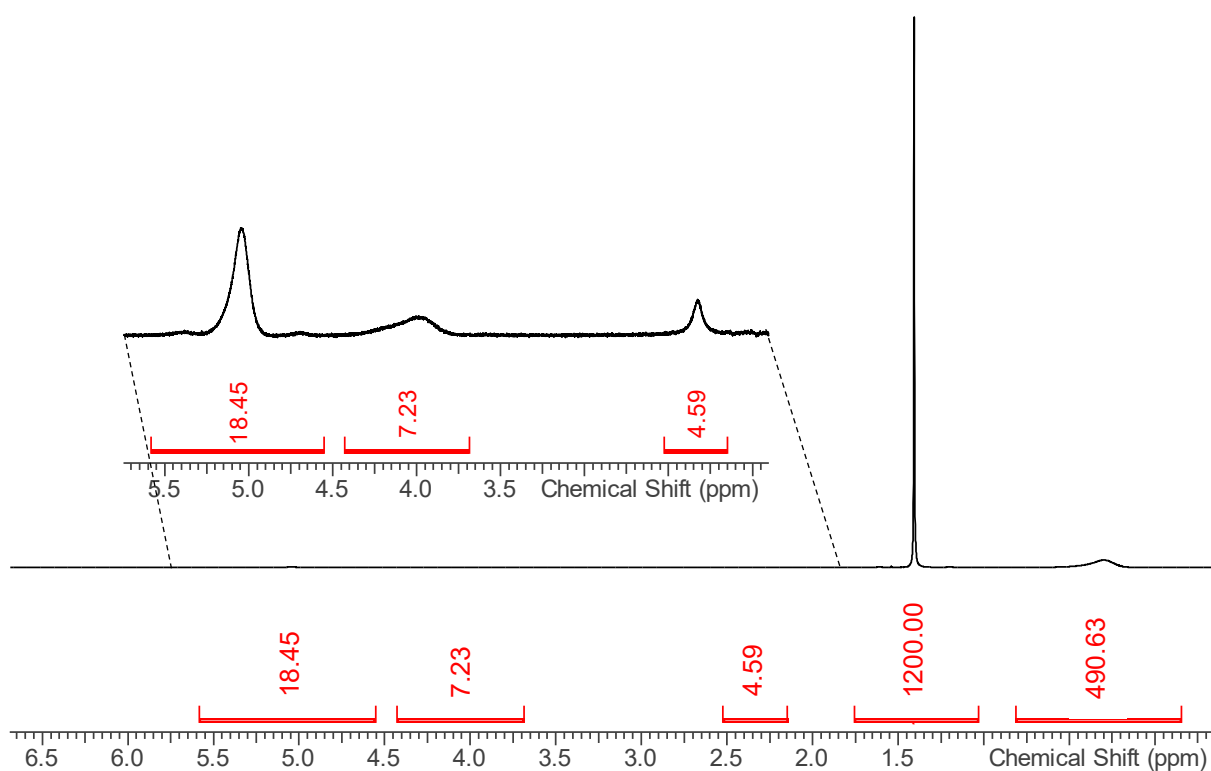
Mittels des *Mini Sprühtrockners B-290* mit *Inert Loop B-295* der Firma *BÜCHI Labortechnik GmbH* erfolgte die Granulierung von Siliconharzen. Für eine hohe Ausbeute und beste Fließeigenschaften (**T1**) werden folgende Parameter verwendet:  $T_{\text{Inlet}}$ : 90 °C,  $T_{\text{Outlet}}$ : 40 °C, Aspiratorgeschwindigkeit 33 m<sup>3</sup>/h, Fließgeschwindigkeit des inerten Sprühgases (N<sub>2</sub>) 400 L/h, eine Zweistoffdüse mit einem Durchmesser von 2.8 mm und es wird eine 40%ige Siliconharz-Ethylacetat-Lösung mit einer Fließrate von 28 mL/min mittels einer Peristaltikpumpe eingetragen.



Nach dem Sprühtrocknungsvorgang wird das hergestellte Granulat entnommen, bei 80 °C für 3 h getrocknet und die Sprühtrocknungsanlage gereinigt. Im Folgenden kann das Siliconharz-pulver mit einem Siliconöl zu einem Elastomer quervernetzt werden (siehe Kapitel 5.6).

## 5.5 Beispielrechnung zur quantitativen Bestimmung der funktionellen Gruppen

Zur Bestimmung der funktionellen Gruppen eines Siliconharzes (hier für die Beispielrechnung jk137 (7)) wird ein Standard wie Cyclohexan hinzugegeben, die Massen der beiden Komponenten bestimmt und ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Das Integral von Cyclohexan wurde auf 1200 gesetzt (Abbildung 53).



**Abbildung 53.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** mit Integralen.

Die Masse von Cyclohexan beträgt 63 mg und von Siliconharz (**7**) 76 mg.

$$n_{\text{funkt}} = \frac{n_{\text{Cyc}} * P_{\text{Cyc}} * I_{\text{funkt}}}{I_{\text{Cyc}} * P_{\text{funkt}}}$$

$$n_{\text{MH}} = \frac{0.747 \text{ mmol} * 12 * 18.48}{1200 * 1} = 0.1381 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{QOEt}} = \frac{0.747 \text{ mmol} * 12 * 7.23}{1200 * 2} = 0.0271 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{QOH}} = \frac{0.747 \text{ mmol} * 12 * 4.59}{1200 * 1} = 0.0344 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Me}} = \frac{0.747 \text{ mmol} * 12 * 490.63}{1200 * 3} = 1.2242 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{M}} = \frac{n_{\text{Me}} - n_{\text{MH}} * 2}{3} = \frac{1.2242 \text{ mmol} - 0.1381 \text{ mmol} * 2}{3} = 0.3160 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Q}} = \frac{m_{\text{Harz}} - (n_{\text{MH}} * M_{\text{MH}} + n_{\text{M}} * M_{\text{M}} + n_{\text{QOH}} * M_{\text{QOH}} + n_{\text{QOEt}} * M_{\text{OEt}})}{M_{\text{Q}}}$$

$$= \frac{76 \text{ mg} - (0.1281 \text{ mmol} * 67.16 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0.3160 \text{ mmol} * 81.19 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0.0344 \text{ mmol} * 69.10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 0.0271 \text{ mmol} * 97.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}})}{60.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$= 0.600 \text{ mmol}$$

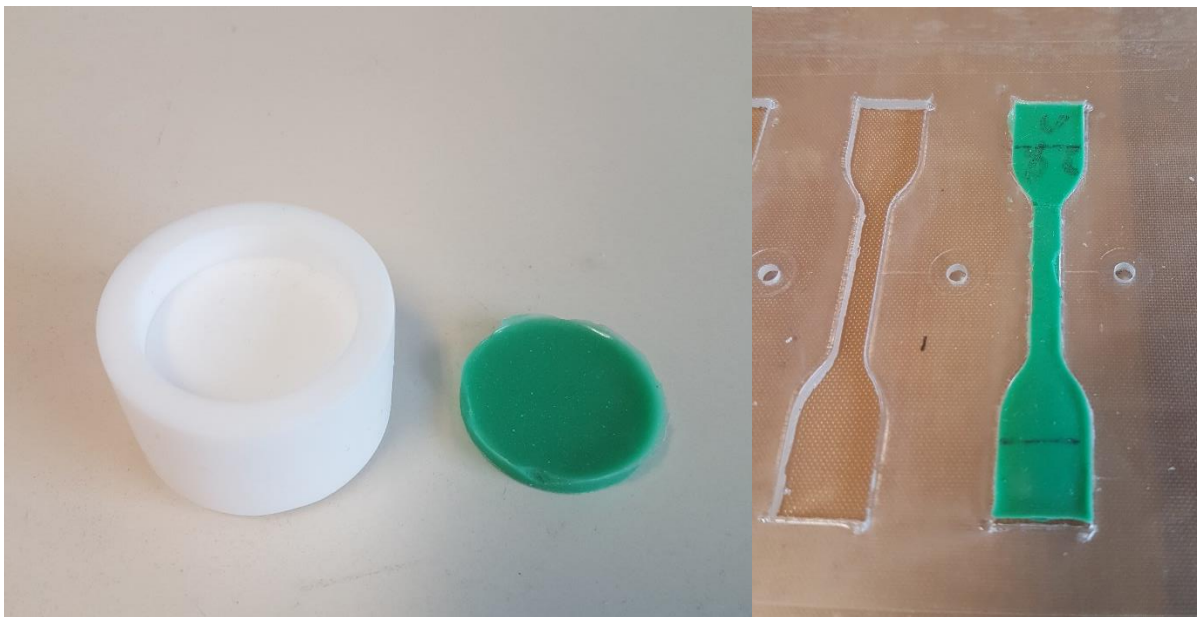
$$\frac{M^{\text{H}}}{M} = \frac{n_{\text{MH}}}{n_{\text{M}}} = \frac{0.1381 \text{ mmol}}{0.3160 \text{ mmol}} = 0.44$$

$$\frac{M^{\text{H}} + M}{Q^{\text{OEt}} + Q^{\text{OH}} + Q} = \frac{n_{\text{MH}} + n_{\text{M}}}{n_{\text{QEt}} + n_{\text{QOH}} + n_{\text{Q}}} = \frac{0.1381 \text{ mmol} + 0.3160 \text{ mmol}}{(0.0271 + 0.0344 + 0.600) \text{ mmol}} = 0.69$$

## 5.6 Herstellung von Siliconprobenkörpern

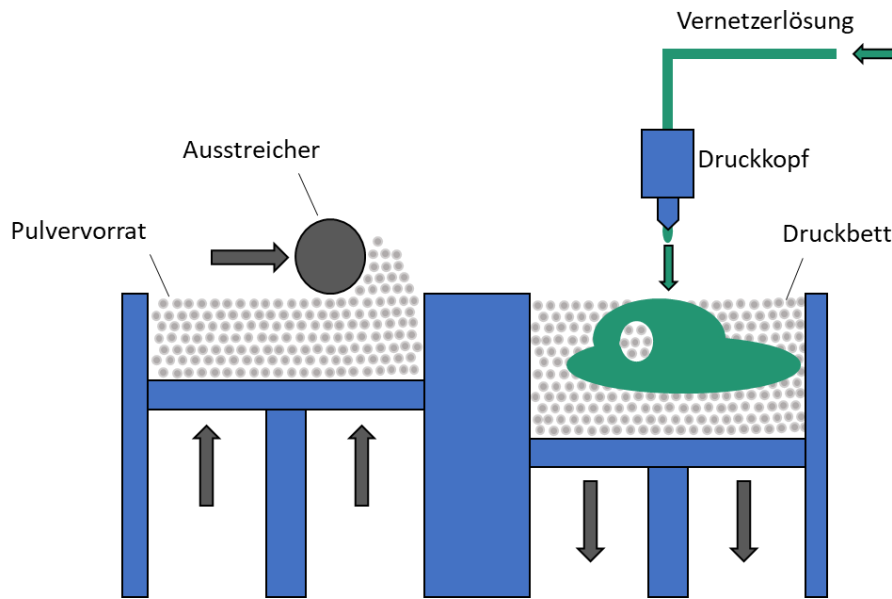
### 5.6.1 Herstellung von Gussproben

Für die Herstellung von Gussproben wird zunächst eine Vernetzerlösung zu 90% aus einem vinylterminierten Siliconöl wie *DMS-V21* der Firma *Gelest*, 10% Pentylacetat, 20 ppm Karstedt-Katalysator hergestellt. Zur Herstellung eines Gusskörpers werden 4 Teile Pulver, welches das sprühgetrocknete Siliconharz und ggf. mit einem oder mehreren Additiven wie Füllstoffe und Pigmente beinhaltete, mit 5 Teilen Vernetzerlösung zusammengegeben und zu einer homogenen Masse vermischt. Das Gemisch wird in eine beliebige Gussform gefüllt bei 80 °C für 5 - 10 min ausgehärtet. Zum Entfernen des Lösungsmittels wird der Probenkörper für 3 d bei 80 °C getrocknet.



Zur Überprüfung der elastischen Eigenschaften der hergestellten Probenkörper werden die Shore-A-Härte, die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit (nach der Norm ISO 14607:2018-10 mit der Zugmaschine *Z005 TN* von *ZwickRoell GmbH & Co. KG*) bestimmt.

## 5.6.2 Herstellung von gedruckten Proben



Für Druckversuche, die das Pulverbett-3D-Druckverfahren simulieren sollen, kann ein vereinfachter Versuchsaufbau verwendet werden. Dieser sollte mit zwei Kammer versehen sein, wobei eine als Vorratskammer und eine als Druckkammer fungiert. Der Aufbau sollte über einen Ausstreichmechanismus mit einer Rolle verfügen, die gedreht oder stehend betrieben werden kann. Als Druckkopf kann ein Mikrodosiersystem wie beispielsweise das *MDV 1560* von *Vermes* verwendet werden.



Zum Erstellen von Probenkörper wird eine Vernetzerlösung zu 90% aus einem vinylterminierten Siliconöl mit einer kinematischen Viskosität von 100 cSt wie z.B. *DMS-V21* der Firma *Gelbst*, 10% Pentylacetat, 20 ppm Karstedt-Katalysator hergestellt. Diese wird in Tropfengrößen von 200 - 300 pL mittels des *MDV 1560* in ein zuvor ausgestrichenes Pulverschicht mit einer Schichtdicke von ca. 0.1 mm eingetragen. Beispielsweise können 20x20 Tropfen mit einem Abstand von 0.5 mm eingetragen werden, um eine Fläche von 1 cm<sup>2</sup> zu benetzen. Im Folgeschritt wird das Druckbett um eine Schichtdicke abgesenkt, eine neue Pulverschicht ausgetragen und erneut die Vernetzerlösung aufgetragen. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis eine bestimmte Schichtdicke bzw. ein gewünschtes Objekt hergestellt wird. Das Druckbett wird anschließend für 5 - 10 min mit einer 200 W-IR-Lampe bestrahlt, um eine vollständige Quervernetzung und Formstabilität der Probenkörper zu erzielen. Anschließend werden die Probenkörper aus dem Pulverbett entnommen und das überschüssige Pulver durch Druckluft und anschließendem Ethanolbad entfernt. Um das enthaltene Lösungsmittel aus den Probenkörpern zu entfernen, werden diese für 3 d bei 80 °C getrocknet.



Zur Überprüfung der elastischen Eigenschaften der hergestellten Probenkörper, werden die Shore-A-Härte, die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit überprüft. Zusätzlich kann die Oberfläche z.B. mit einem *VHX-7000* der Firma *Keyence* analysiert werden.

## 5.7 Zentrierer-Verkapselungsmethode

Bei beiden Verkapselungen wird die Zentrierer-Verkapselungsmethode herangezogen, wobei ein Epoxidharz von dem Unternehmen *Polytec* mit der Produktbezeichnung *EP 655-T* verwendet wird. *EP 655-T* besteht aus zwei Komponenten, die in einem A zu B Verhältnis von 10:1 zusammengegeben werden. Das Gemisch wird gut durchmischt und entgast, welches durch das Erhitzen für 10 min auf 60 °C, 10 min Ultraschallbad und schließendes Erhitzen auf 10 min 60 °C erzielt wird. Zusätzlich wird vor der Verkapselung die zusammengelötete Stimulationseinheit, bestehend aus einer Stimulatorplatine und einer Batterie, mit einem Acetonbad entfettet, damit das Epoxidharz besser haftet. Zwischen Batterie und Stimulatorplatine wird eine Teflonfolie zur Isolation gelegt.

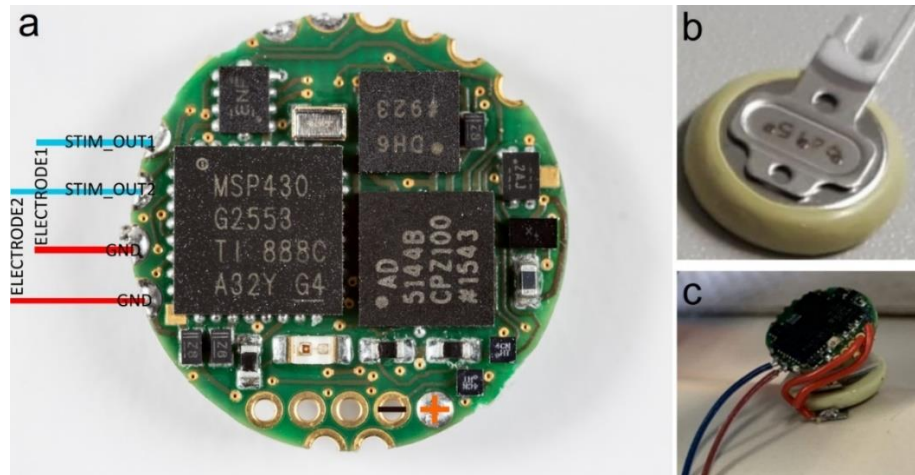
Im ersten Schritt der Zentrierer-Verkapselungsmethode werden zwei Zentrierer-Rohlinge durch das Befüllen mit *EP 655-T* und das Aushärten dieses in einer angefertigten Zentrierer-Gussform aus Polytetrafluorethylen (PTFE) erhalten. Zwei dieser Rohlinge werden so ausgefräst, dass die Simulationseinheit durch diese umschlossen werden kann. Im Anschluss werden die Zentriererschalen, die die Simulationseinheit mittig fixieren, in einer angefertigten PTFE-Gussform eingespannt. Darauf folgen die Befüllung und Aushärtung des *EP 655-T*, wodurch ein Verkapselungsrohling entsteht. Es wird das überschüssige Epoxidharze mit einem Skalpell und feinem Schleifpapier entfernt. Zusätzlich werden durch weiteres Auftragen des Epoxidharzes Lücken oder Schwachstellen der Verkapselung ausgebessert. Letztlich wird eine gleichmäßige dünne glatte Verkapselung der Stimulationseinheit erhalten.

Es werden zwei verschiedene Verkapselungen durchgeführt zum einen für die Hirnstimulation (**V1**) und zum anderen für die Knochenstimulation (**V2**).

### 5.7.1 Verkapselung für Hirnstimulation (**V1**)

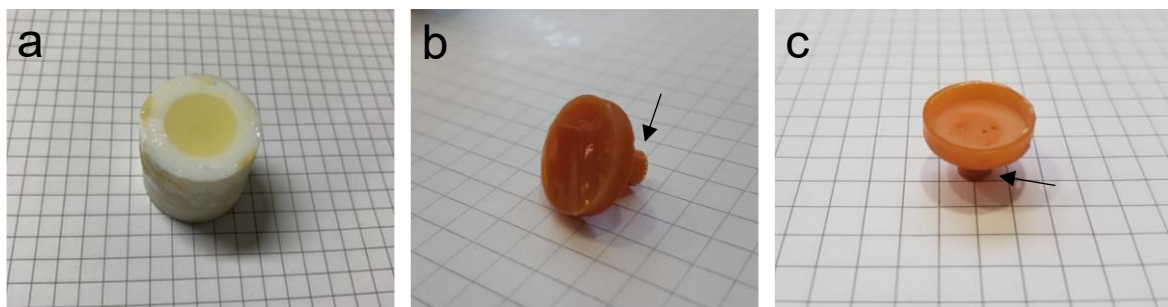
Bei **V1** werden OCI-Kabel verwendet, die einen Spiraldraht aus Edelstahl mit einem Kabelmantel aus *MED10-6607* der Firma *NuSil* (einem Silicon) aufweisen. Der Draht des Kabels besteht aus Edelstahl und wird daher für das Verlöten mit einer Zinnchlorid-Salzsäure-Lösung, die aus 40 mL einer ungefähr 18%igen Salzsäure mit 60 g Zinnchlorid hergestellt wird, verzinnt.<sup>[53]</sup> Ein OCI-Kabel wird an einen Golddraht, der die Gegenelektrode bildet, und ein weiteres OCI-Kabel wird an eine die Stimulationselektrode gelötet. Die Lötstellen werden mit dem medizinischen Silicon (*MED10-6607* der Firma *NuSil*) überzogen und für 10 Tage bei Raumtemperatur getrocknet.

Für die Verkapselung wird wie zuvor beschrieben verfahren: (i) Verlöten der Stimulationseinheit (Abbildung 54), (ii) Herstellung der Zentrierer (Abbildung 55), Verkapselung der Stimulationseinheit (Abbildung 56).



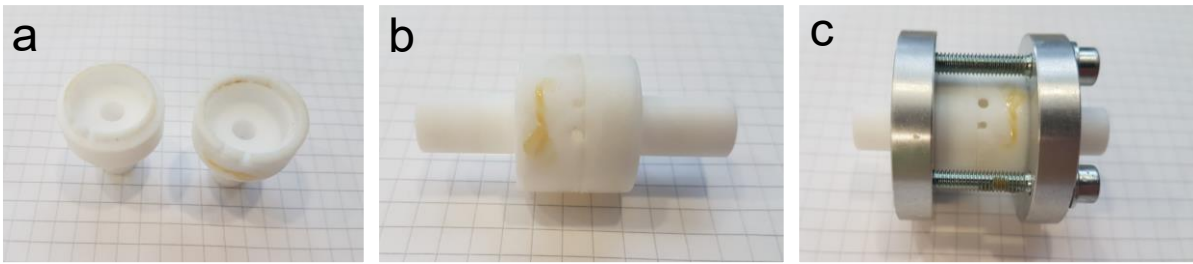
**Abbildung 54.** Stimulationseinheit: (a) Platine (rote Anschlüsse für Batterie), (b) Batterie und (c) verlötete Platine mit Batterie und Stimulationselektroden.<sup>[32]</sup>

Es wird eine Zentrierer-Gussform (Abbildung 55) verwendet, mit einer Aussparung des Zentriererhauptkörpers mit 14.1 mm Durchmesser und 2.7 mm Höhe und des darunterliegenden Stiftes mit 4.3 mm Durchmesser und 5.6 mm Länge.



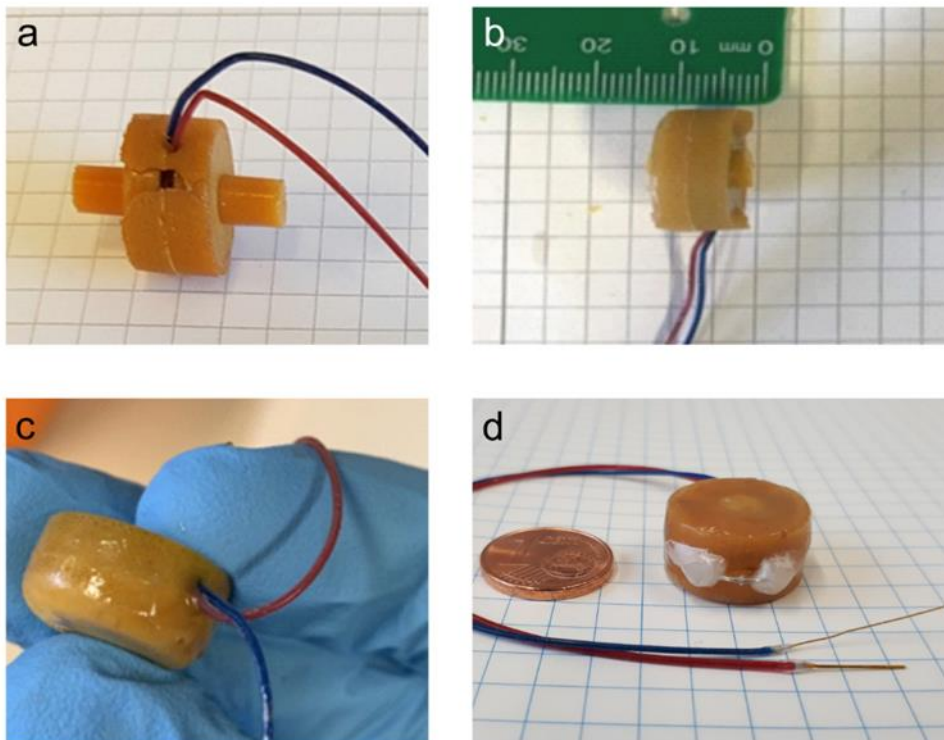
**Abbildung 55.** Zentriererform mit (a) flüssigem Epoxid, ausgehärteter, (b) nicht ausgefräster Zentrierer und (c) ausgefräster Zentrierer – die Pfeile deuten auf die Zentrier-Stifte der Zentrierer.

Die Verkapselungsgussform (Abbildung 56) besteht aus zwei Formen mit folgenden Maßen: 1. Schale mit 15.3 mm Durchmesser und 3.4 mm Tiefe; 2. Schale mit 15.3 mm Durchmesser und 5.3 mm Tiefe. In beiden Schalen ist eine Aussparung für den Zentriererstift mit einem Durchmesser von 4.2 mm.



**Abbildung 56.** Polytetrafluorethylen-Form (PTFE-Form) für die Verkapselung der Batterie-Stimulator-Einheit **V1**: (a) Offene Form mit Zentrierstiftausparung in der Mitte beider Formteile, (b) zusammengesetzte Formteile mit Einfüll- und Überlauföffnung und (c) eingespannte Form.

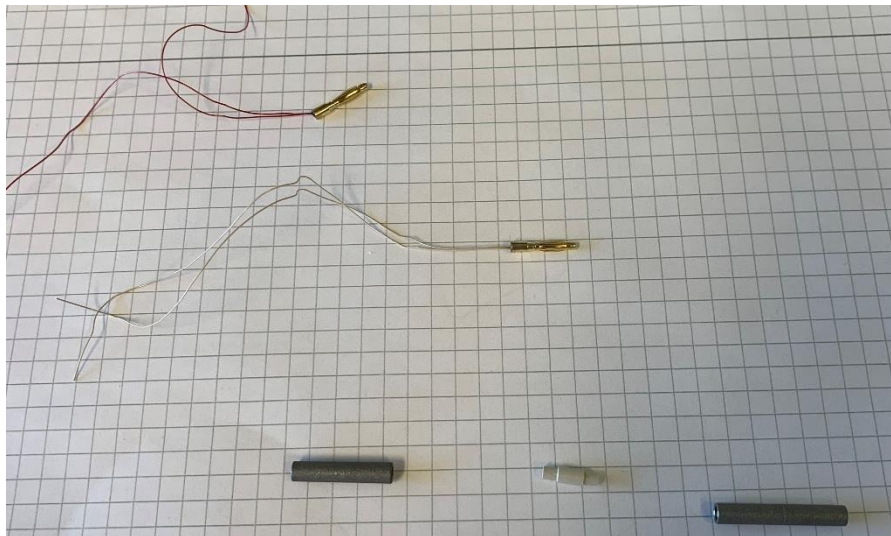
Es wird eine Verkapselung mit einem Gewicht von 3.3 g und einem Durchmesser von 1.5 mm und einer Höhe von 0.9 mm erhalten. Zur Befestigung des Implantates im Versuchstier wurden mit einem Zahnzement eine Öse angebracht.



**Abbildung 57.** Verkapselungsschritte der Stimulationseinheit: (a) nach Entfernen aus Verkapselungsform, (b) nach Entfernen der Zentrierstifte, (c) nach Entfernen des überstehenden Materials und Ausbessern mit weiterem Epoxidharz und (d) Anfügen einer Öse mit Dentalzement.<sup>[32]</sup>

## 5.7.2 Verkapselung Knochenstimulation (V2)

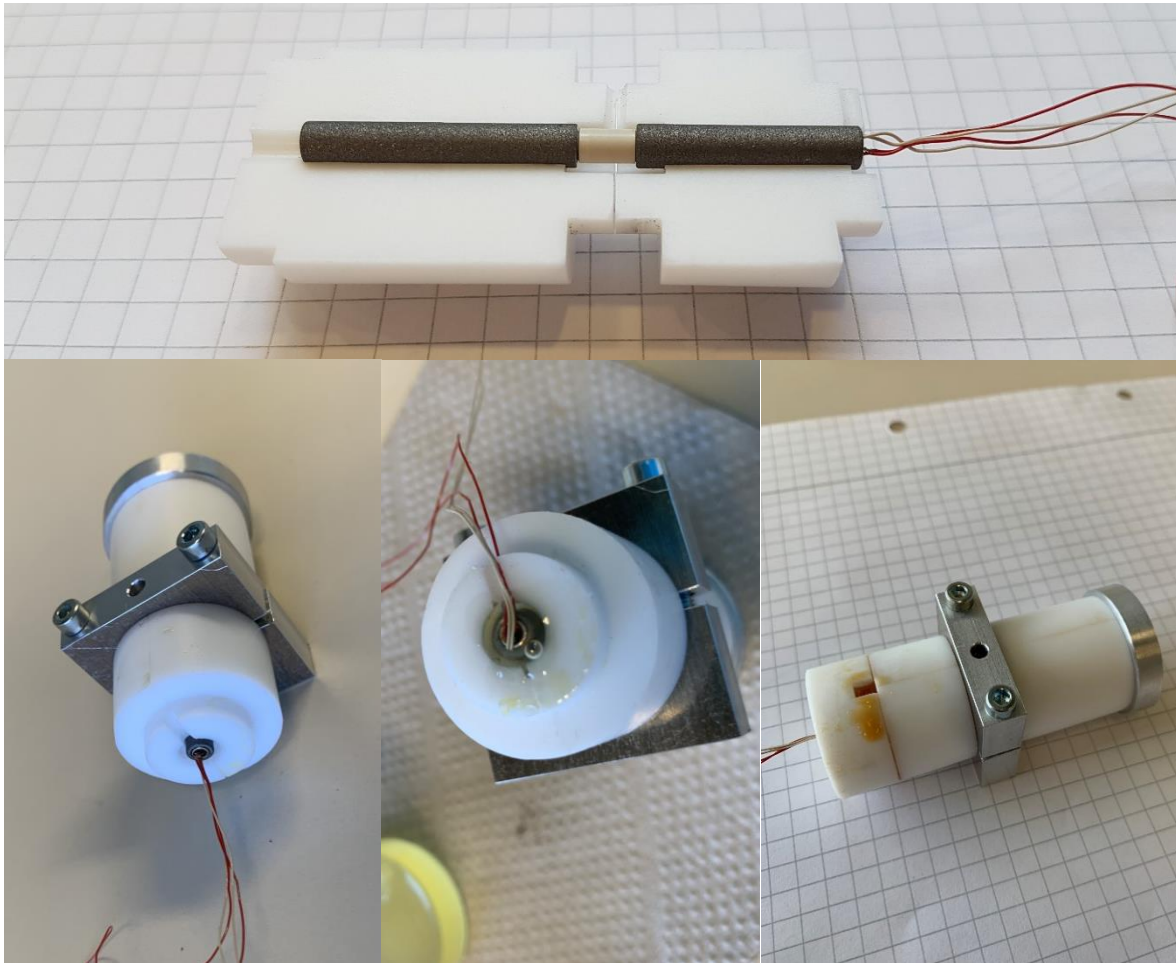
Bei der Verkapselung **V2** werden Kabel mit einem Durchmesser von 0.3 mm verwendet. Als Elektrode wird eine Titanelektrode (Abbildung 58), die aus zwei Titanelektrodenhälften mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 20 mm der einen und 25 mm der anderen Elektrode besteht, die mit einem Verbindungsstück aus PEEK (Polyetheretherketon) mit einem Durchmesser von 3.8 mm und einer Länge von 5.3 mm verbunden ist, verwendet. Es wird in die äußere Titanelektrodenhälfte ein Bananenstecker eingeführt, der mit zwei 13 cm langen Kabeln verlötet wurde. Die Kabel werden durch ein PEEK-Isolationsstück und durch die Kabelrinne der zweiten Titanelektrodenhälfte gelegt. Anschließend wird ein zweiter Bananenstecker, der mit zwei Kabeln mit einer Länge von 10 cm verlötet wird, vorsichtig in die zweite Titanelektrodenhälfte eingeführt. Es wird mit einem Multimeter überprüft, ob es zu einem Kurzschluss zwischen den beiden Titanelektrodenhälften, aufgrund einer Kabelmantelbeschädigung der Kabel der äußeren Titanelektrodenhälfte durch das Einführen des zweiten Bananensteckers, gekommen ist.



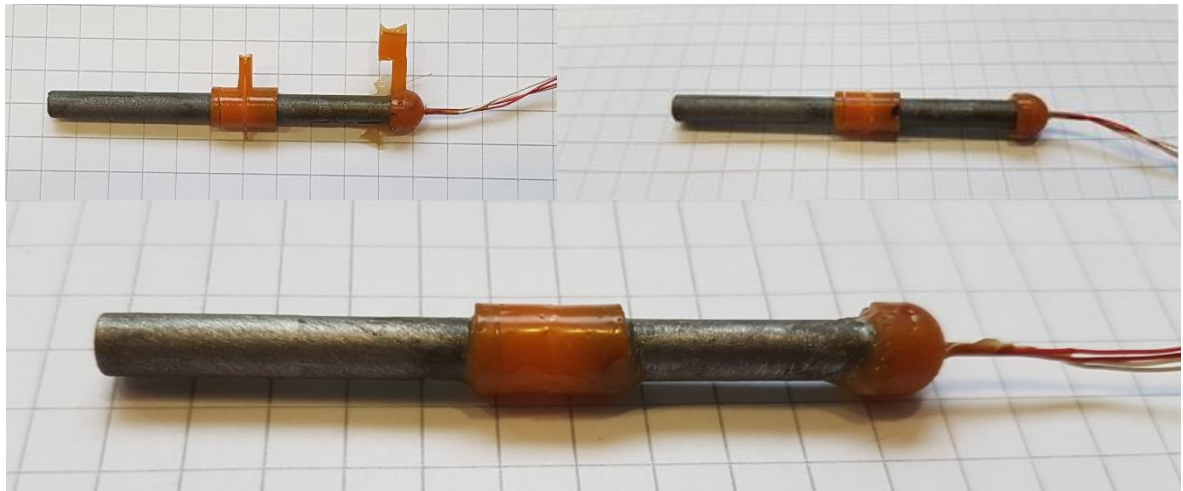
**Abbildung 58.** Auseinandergebaute Titanelektrode (unten) und Kabel an Bananenstecker gelötet (oben).

Bei der Stimulationselektrode wird zum einen das PEEK-Verbindungsstück und zum anderen der Kabelausgang der Elektrode mit *EP 655-T* verkapselt. Dazu wird eine Gussform (Abbildung 59) verwendet, die aus vier Schalenelementen und einem Schlusstück für den Ausgang der Kabel besteht, welches mit Halterungen zusammengehalten wird. Dabei hat die Aussparung für das PEEK-Verbindungsstück eine Länge von 9.4 mm und einen Durchmesser von 5.8 mm.

Von der erhaltenen Rohverkapselung wird das überschüssige Epoxidharz entfernt und anschließend mit einer Schicht *EP 655-T* überzogen und damit Unebenheiten oder Schwachstellen ausgebessert (Abbildung 60).

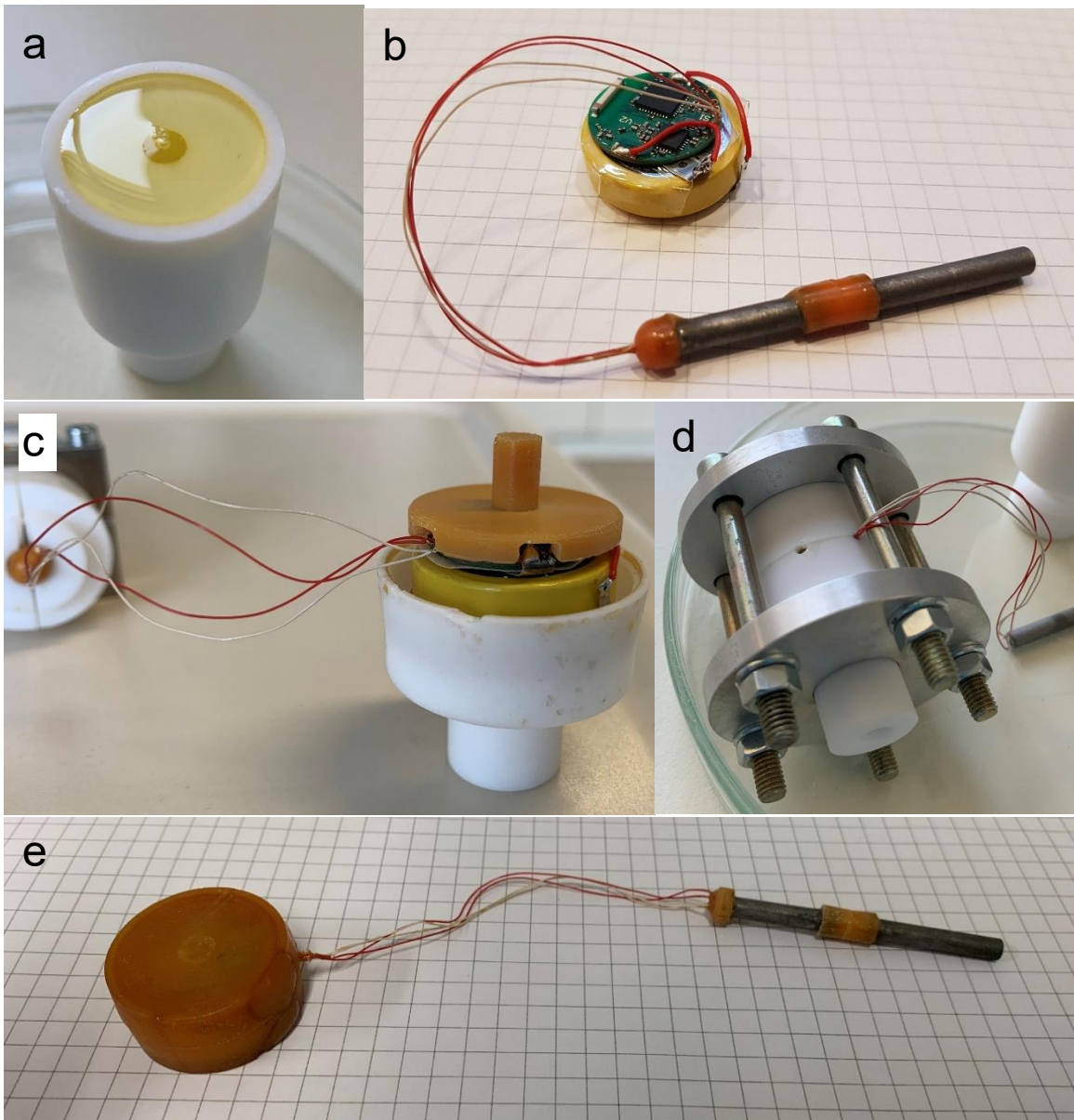


**Abbildung 59.** Titanstimulationselektrode in Gussform in der Hälfte der Schalenelemente (oben), in allen Schalenelementen mit Halterung (unten links), Befüllung mit *EP 655-T* (unten mittig) und ausgehärtete in verschlossener Form (unten rechts).



**Abbildung 60.** Titanstimulationselektrode nach Herausnehmen aus der Gussform (oben links), nach Entfernen des überschüssigen Epoxidharzes (oben rechts) und Ausbessern mit *EP 655-T* (unten).

Für die Verkapselung der Stimulationseinheit wird wie zuvor beschrieben verfahren: (i) Verlöten der verkapselten Stimulationselektrode mit der Simulationseinheit, (ii) Herstellung der Zentrierer, Verkapselung der Simulationseinheit mit *EP 655-T* (Abbildung 61). Abmaße der Aussparung der Zentrierer-Gussform: 25.2 mm Durchmesser und 3.2 mm Tiefe mit einem Zentriererstift von 5.5 mm Durchmesser und einer Tiefe von 8.7 mm. Abmaße der Verkapselungsschalen: 28.4 mm Durchmesser mit einer Tiefe der ersten Schale von 6.3 mm und der zweiten Schale von 7.8 mm.



**Abbildung 61.** Verkapselungsschritte der Stimulatoreinheit: (a) Herstellung von Zentrierern, (b) Anlöten der verkapselten Elektrode an Stimulator, der mit der Batterie verbunden wurde, (c) Einsetzen des Stimulators in die Gussform mit Zentrierern, die vorher ausgefräst wurde, (d) Aushärten des eingefüllten EP 655-T in der geschlossenen Gussform (e) fertiggestellte Verkapselung nach Entfernen von überschüssigem Epoxid und Ausbessern mit weiterem EP 655-T.

### 5.7.3 Korrosionstest

Um die Korrosionsbeständigkeit eines verkapselten Implantates gegen Gewebeflüssigkeit zu überprüfen, werden zwei wässrige Lösungen mit einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von 30 mmol/L hergestellt: Eine auf Basis von dem Zellenkultur-Medium *Neurobalsal Plus Medium* von *gibco* und eine weitere auf Basis von einer isotonischen phosphatgepufferten Lösung, bestehend aus 8 mg/mL NaCl, 1.8 mg/mL  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 0.3 mg/mL  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Es werden je ein verkapseltes Implantat pro Lösung in einem Rundkolben so befestigt, dass das vollständige Implantat und

die verkapselten Kontaktstellen der Kabel frei in der Lösung hängen. Es wird ein Rührfisch hinzugegeben, der die Lösung gut durchmischt, wodurch das Implantat sich pendelnd bewegt. Der Rundkolben wird mit einem Septum verschlossen und in ein Ölbad gehalten, welches auf 37 °C temperiert ist. Täglich wird die Funktionsfähigkeit der Implantate und die optische Veränderung der Verkapselung überprüft. Nur wenn ein Implantat nach über 100 Tagen noch funktioniert, ist der Test erfolgreich verlaufen und die Verkapselung kann für *in-vivo* Versuche in Kontakt mit Gewebeflüssigkeit verwendet werden.



Äquivalent zu dem genannten Korrosionstest, kann auch die Beständigkeit gegen Magenflüssigkeit durchgeführt werden. Dafür wird wässrige 1%ige HCl-Lösung mit 2 g/L NaCl verwendet. Sonst wird auch hier wie oben beschrieben vorgegangen. Bei einem erfolgreichen Test können die verkapselten Implantate auch für *in-vivo* Versuche in Kontakt mit Magenflüssigkeit durchgeführt werden.



## 6 Referenzen

- [1] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. unserer Zeit* **1987**, *21*, 121–127.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, in *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2011**, S. 548–549.
- [3] J. H. Wengrovius, T. B. Burnell, M. A. Zumburum, in *Xth Int. Symp. Organosilicon Chem.*, Posen, **1993**.
- [4] J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, in *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. Vol. 22, Silicon Compounds to Succinic Acid and Succinic Anhydride*, Wiley, New York, **1997**, S. 113 ff.
- [5] E. G. Rochow (*General Electric Company*), *US2258218A*, **1941**.
- [6] C. Robeyns, L. Picard, F. Ganachaud, *Prog. Org. Coatings* **2018**, *125*, 287–315.
- [7] D. H. Flagg, T. J. McCarthy, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8581–8592.
- [8] C. F. J. Kuo, J. B. Chen, C. Y. Shih, C. Y. Huang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–8.
- [9] C. F. J. Kuo, J. B. Chen, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, *76*, 66–73.
- [10] J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. unserer Zeit* **1989**, *23*, 86–99.
- [11] A. F. Jacobine, S. T. Nakos, *Radiat. Curing* **1992**, 181–240.
- [12] C. R. Morgan, F. Magnotta, A. D. Ketley, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 627–645.
- [13] J. P. Fouassier, J. Lalev, in *Photoinitiators for Polymer Synthesis*, **2012**, S. 49–51.
- [14] D. Steinborn, in *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2010**, S. 267–268.
- [15] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Met. Rev.* **1997**, *41*, 66–75.
- [16] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *1*, 16–21.
- [17] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693–3703.

- [18] H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 675–676.
- [19] Wacker AG, *Fest- und Flüssigsilikonkautschuk der Leitfaden für die Praxis*, München, **2016**.
- [20] Evonik Industries, *Pyrogene Kieselsäure Technical Overview*, **2017**.
- [21] Wacker Chemie AG, *FEATURE-SERVICE Drucken mit Silicon Schicht für Schicht zum 3D-Objekt*, **2015**.
- [22] M. Schaffner (*Spectroplast AG*), *WO2020187891 A1*, **2020**.
- [23] J. A. Kenney, B. Zhu (*Dow Corning Corporation*), *WO2016044547 A1*, **2016**.
- [24] J.-M. Frances, D. Mariot, C. Marquette (*Elkem Silicones France SAS*), *WO2018206689 A1*, **2018**.
- [25] K. Eller, D. Dörmeier, E. Selvertinger (*Wacker Chemie AG*), *WO2018072809 A1*, **2018**.
- [26] P. Fastermann, in *3D-Drucken*, Springer, Berlin, **2016**, S. 28–30.
- [27] Büchi Labortechnik AG, *Training Papers Spray Drying*, **2002**.
- [28] S. Spath, *Dissertation: Einfluss der Partikelgröße von Granulaten auf deren Verarbeitung im 3D-Druck-Verfahren und die Beschaffenheit von 3D-gedruckten Implantatkeramiken*, Rostock, **2013**.
- [29] R. Vieweg, M. Reiher, H. Scheurlen, *Kunststoff-Handbuch - Polyacetale, Epoxidharz, Flourhaltige Polymerisate, Silicone Usw.*, München, **1971**.
- [30] K. Hashemi, “Encapsulation,” kann auf der Internetseite <https://www.opensourceinstruments.com/Electronics/A3013/Encapsulation.html> gefunden werden **2022**.
- [31] Universität Rostock, “SFB 1270/2 ELAINE - Electrically Active Implants,” kann auf der Internetseite <https://www.elaine.uni-rostock.de/en> gefunden werden, **2022**.
- [32] F. Plocksties, M. Kober, C. Niemann, J. Heller, M. Fauser, M. Nüssel, F. Uster, D. Franz, M. Zwar, A. Lüttig, J. Kröger, J. Harloff, A. Schulz, A. Richter, R. Köhling, D. Timmermann, A. Storch, *J. Neural Eng.* **2021**, *18*, 056032.
- [33] R. A. Ekeland, L. E. Carpenter (*Dow Corning Corporation*), *US5391673*, **1995**.

- [34] J. J. Kröger, J. Harloff, A. Schulz, S. Hermann, C. Polley (*Universität Rostock*), *WO2022194748 A1*, **2022**.
- [35] L. N. Lewis, D. S. Johnson, J. D. Rich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 15–18.
- [36] J. T. Goodwin (*General Electric Company*), *US2857356*, **1958**.
- [37] P. Innocenzi, *The Sol to Gel Transition*, Springer International Publishing, Alghero, **2016**.
- [38] F. Sun, Y. Hu, H.-G. Du, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 3532–3536.
- [39] Z. Yang, S. Han, R. Zhang, S. Feng, C. Zhang, S. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 2145–2151.
- [40] M. Montejó, F. P. Ureña, F. Márquez, J. J. L. González, *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *62*, 1058–1069.
- [41] X. Xu, C. Wu, B. Zhang, H. Dong, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 4189–4200.
- [42] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, in *Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, Pearson, **2012**, S. 536 f.
- [43] R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 154–157.
- [44] Y. Sato, R. Hayami, T. Gunji, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2022**, *104*, 36–52.
- [45] S. Mori, H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer, Berlin, **1999**.
- [46] L. Buschhusen, *Masterarbeit: Entwicklung und Charakterisierung eines Sprühgranulats für den Silikon-3D-Druck*, Rostock, **2021**.
- [47] Spectroplast AG, “Silicone Profolio,” kann auf der Internetseite <https://spectroplast.com/silicone-portfolio> gefunden werden, **2022**.
- [48] M. E. Spahr, R. Rother, in *Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2016**, S. 1–31.
- [49] C. Knuth, *Masterarbeit: Synthese von thiolhaltigen Polysiloxanen für die Herstellung elastischer Kunststoffe und Keramiken*, Rostock, **2022**.
- [50] M. Cui, L. Liu, J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 3000–3005.
- [51] P. J. Launer, *Gelest Report: Silicon Compounds: Silanes & Silicones: INFRARED ANALYSIS OF ORGANOSILICON COMPOUNDS: SPECTRA-STRUCTURE CORRELATIONS*, **2013**.

- [52] X. Wang, F. Schmidt, D. Hanaor, P. H. Kamm, S. Li, A. Gurlo, *Addit. Manuf.* **2019**, *27*, 80–90.
- [53] K. Hashemi, “Flexible Wires,” kann auf der Internetseite [https://www.opensourceinstruments.com/Electronics/A3013/Flexible\\_Wires.html](https://www.opensourceinstruments.com/Electronics/A3013/Flexible_Wires.html) gefunden werden, **2022**.
- [54] E. Patrick, M. E. Orazem, J. C. Sanchez, T. Nishida, *J. Neurosci. Methods* **2011**, *198*, 158–171.
- [55] X. Pan, J. Li, R. Gan, X. Hu, *Saudi Pharm. J.* **2015**, *23*, 581–586.