
**Herstellung und Charakterisierung
ultraweicher Elastomere
für die Lebend-Zellanalyse**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Viktor Heinrichs
aus
Tscheljabinsk

Juli 2015

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Erster Gutachter: Prof. Dr. Rudolf Merkel
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Kubitscheck
Tag der Promotion: 15.12.2015
Erscheinungsjahr: 2016

*"Man muss Hypothesen und Theorien haben,
um seine Kenntnisse zu organisieren,
sonst bleibt alles bloßer Schutt."*

GEORG CHRISTOPH LICHTENBERG

Für meine lieben Eltern

*"Klug ist nicht,
wer keine Fehler macht.
Klug ist der,
der es versteht,
sie zu korrigieren."*

WLADIMIR ILJITSCH LENIN

Zusammenfassung

Biomimetische Materialien werden in zellmechanischen Analysen verwendet, um die natürliche Umgebung einer Zelle so getreu wie möglich nachahmen zu können. Die mechanischen Eigenschaften wie die Viskoelastizität dieser Materialien ist für die biologische Prozesse von enormer Wichtigkeit, so dass diese genauestens für die Materialien ermittelt werden müssen.

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Polydimethylsiloxan-basiertes elastisches biomimetisches Material für Lebend-Zellanalyse entwickelt. Solche Polydimethylsiloxan-Materialien werden aus linearen Polymeren durch eine Quervernetzung zu Elastomeren umgesetzt, dessen viskoelastische Eigenschaften variabel eingestellt werden können. Besonders schwierig ist die Herstellung von ultraweichen Elastomeren, deren Elastizität um 1 kPa die weichen Gewebearten, wie Gehirn- oder Brustgewebe, nachahmen können.

Da bis heute noch kein definiertes Polydimethylsiloxan-System existiert, das gut charakterisiert wurde und durch welches voraussagbare mechanische Eigenschaften für die Elastomere eingestellt werden können, wurden in dieser Arbeit von Anfang an definierte Polymere zur Herstellung der Elastomere verwendet. Besondere Herausforderung war nicht nur die Entwicklung eines maßgeschneiderten PDMS-Elastomers mit wohldefinierter Elastizität, sondern dass diese Elastizität auch über einen großen Bereich - entsprechend dem biologischen Gewebe - einstellbar ist, bis in den Bereich der ultraweichen Gewebearten um 1 kPa.

Durch bekannte Modelle aus der Polymernetzwerktheorie konnten Voraussagen bezüglich der elastischen Eigenschaften für die Elastomere gemacht werden, um diese in der Praxis gezielt umzusetzen. Mit Hilfe oszillatorischer Rheologie wurden die Elastomere auf dessen elastisches und viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht und auf dieser Grundlage ein maßgeschneidertes elastisches Modellsystem mit voraussagbaren Elastizitäten entwickelt.

Das neue Elastomer ist das erste auf Polydimethylsiloxan basierende biomimetische Ma-

terial, dessen Elastizität bis zu 1 kPa gezielt hergestellt werden kann und das trotzdem elastisch bleibt. Bei diesen ultraweichen Elastomeren konnte mittels rheologischer Untersuchungen der viskoelastische Bereich ermittelt und durch Gesetzmäßigkeiten an das Polydimethylsiloxan-System angepasst werden.

Da Polydimethylsiloxan ein chemisch inertes Material ist, werden seit Jahren schonende Methoden gesucht, um die Elastomere chemisch zu aktivieren, ohne deren Elastizität zu beeinflussen. Solche Methoden wurden bis jetzt nur für recht harte quervernetzte Polydimethylsiloxan-Substrate um 1 MPa erfolgreich durchgeführt, jedoch fehlt bis heute eine zuverlässige Variante für die weichen Elastomere. Deswegen wurden in dieser Arbeit weiterhin die Polymernetzwerke modifiziert und gezielt chemisch aktive Gruppen eingeführt. Durch rheologische Untersuchungen und den qualitativen Nachweis mit der Infrarot-Spektroskopie konnte die kovalente Bindung der chemisch aktiven Gruppen an das Netzwerk nachgewiesen werden. Anschließend wurde Polyethylenglycol als erste Funktionalität an die aktivierte Oberfläche des Elastomers erfolgreich gebunden. Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit ein neues elastisches Polydimethylsiloxan-System mit einstellbaren ultraweichen Eigenschaften und chemisch aktivierter Oberfläche entwickelt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
1.1	Aufgabenstellung	15
2	Theoretische Grundlagen	19
2.1	Zellmechanik	19
2.1.1	Viskoelastizität von tierischen Zellen	20
2.1.2	Biomimetische Polymernetzwerke	22
2.2	Netzwerktheorie und Gummielastizität	22
2.2.1	Ideale und reale Netzwerke	25
2.3	Rheologie	28
2.3.1	Maxwell-Model	30
2.3.2	Oszillatorische Rheologie	31
2.3.3	Lineare Viskoelastizität von schwach vernetzten Polymernetzwerken	34
2.4	Silikone	37
2.4.1	Polydimethylsiloxan	38
2.4.2	Kommerzielle PDMS-Elastomere	40
2.4.3	Neues definiertes PDMS-System für Lebend-Zellanalysen	41
2.4.4	Funktionalisierte elastische PDMS-Elastomere	42
2.5	Chemische Reaktionen	44

2.5.1	Hydrosilylierung	45
2.5.2	Radikalische Atomtransfer-Polymerisation	47
3	Materialien und Methoden	49
3.1	Verwendete Polydimethylsiloxan Edukte zur Herstellung von Polymer- netzwerken	49
3.1.1	Weitere Edukte zur Herstellung modifizierter oder funktionalisier- ter Polymernetzwerke	52
3.2	Angewandte Analysemethoden	55
3.2.1	Lineare oszillatorische Scherrheologie	55
3.2.2	Indenter-Analyse	57
3.2.3	Infrarot-Spektroskopie	59
3.3	Zellkultur und Mikrostrukturierung	61
3.3.1	Kardiale Myozyten	61
3.3.2	Präparation der PDMS-Elastomere für die Lebend-Zellanalyse . .	62
3.3.3	Herstellung von Mikrostrukturen	63
4	Ergebnisse	65
4.1	Präparation der Polydimethylsiloxan-Gemische	66
4.1.1	Regulierung der Topfzeit	67
4.1.2	Homogenität der PDMS-Gemische	67
4.1.3	Die Wahl des stöchiometrischen Faktors r	69
4.2	Rheologische Untersuchung der PDMS-Gemische während der Vernetzung	69
4.2.1	In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion	69
4.2.2	Bestimmung des netzwerkspezifischen Relaxationsexponenten n wäh- rend einer Vernetzung	73

4.2.3	Untersuchung des Einflusses von Platinkonzentration auf die Vernetzung von PDMS-Elastomeren	76
4.2.4	Herstellung eines gefüllten Elastomers	77
4.3	Untersuchung der ausgehärteten PDMS-Elastomere auf viskoelastisches Verhalten	80
4.3.1	Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs	81
4.3.2	Untersuchung der PDMS-Elastomere auf viskoelastisches Verhalten in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz	82
4.3.3	Untersuchung des gefüllten PDMS-Elastomers auf viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz	84
4.3.4	Vergleich der viskoelastischen Eigenschaften von reproduzierten PDMS-Elastomeren	86
4.3.5	Bestimmung der Solfraktion	87
4.3.6	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von PDMS-Elastomeren in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz bei 37 °C	89
4.3.7	Vergleich von PDMS-Elastomeren mit unterschiedlichen Polymerkettenlängen des vinylterminierten PDMS	90
4.4	Herstellung und Charakterisierung sehr weicher und mit Polyethylenglycol funktionalisierter PDMS-Elastomeroberflächen	92
4.4.1	Retrosynthetische Analyse von aktivierten PDMS-Elastomeroberflächen	93
4.4.2	Herstellung von aktivierten PDMS-Elastomeren mittels 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl	94
4.4.3	In-situ-Verfolgung der PDMS-Gemische mit 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl während der Vernetzung	96
4.4.4	Untersuchung des viskoelastischen Eigenschaften der aktivierten PDMS-Elastomere	98
4.4.5	Analyse der aktivierten PDMS-Elastomere mittels IR-Spektroskopie	100

4.4.6	Funktionalisierung von aktivierten PDMS-Elastomeroberflächen mit Polyethylenglycol	104
4.4.7	Untersuchung der Änderung der PEGMA-Konzentration auf der aktivierten PDMS-Oberfläche in Abhängigkeit der Reaktionszeiten	109
4.5	Analyse der PDMS-Elastomere mit einem Indenter	112
4.6	Zelltoxische Untersuchung der PDMS-Elastomere und erste Anwendungen in der Mikrostrukturierung	114
4.6.1	Untersuchung der PDMS-Elastomere auf Toxizität und Adhäsionsverhalten gegenüber lebenden kardialen Myozyten	114
4.6.2	Erste hergestellte Mikrostrukturen mit den PDMS-Elastomeren .	116
5	Diskussion der Ergebnisse	119
5.1	Praktische Anwendung der PDMS-Elastomere für Lebend-Zellanalysen .	119
5.1.1	Regulierung der Topfzeit	119
5.1.2	Erste Untersuchungen der PDMS-Elastomere mit lebenden Zellen	121
5.2	Viskoelastisches Verhalten PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz	122
5.2.1	Viskoelastisches Verhalten der PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration der Hydrosilangruppen	124
5.2.2	Schlussfolgerung für das viskoelastische Verhalten PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz	128
5.3	Kreisfrequenzunabhängiges elastisches Verhalten der PDMS-Elastomere .	129
5.3.1	Vergleich der rheologischen Analysen: Oszillatorische Rheologie und Indenter-Analyse	130
5.3.2	Vergleich der Gleichgewichtsmodul G_0 in Abhängigkeit der Temperatur und der Netzwerkkettenlänge	132
5.3.3	Schlussfolgerung für die Untersuchung des elastischen Verhaltens der PDMS-Elastomere	134

5.4	PDMS-Elastomere mit modifizierter Oberfläche	135
5.4.1	Das neue PDMS-Elastomer mit sehr weichen mechanischen Eigenschaften und aktivierter Oberfläche	135
5.4.2	Funktionalisierung der Oberfläche von aktivierten PDMS-Elastomeren mit PEGMA	137
5.5	Abschlussdiskussion und Ausblick	141
 Literaturverzeichnis		 143
 A Rheologische Analysen		 155
A.1	In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion	155
A.2	Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung	161
A.3	Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von PDMS-Elastomeren in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz	167
 B Versuchsprotokolle		 177
B.1	Umsetzung von Vinyl-PDMS und Hydrid-PDMS zum PDMS-Elastomer .	177
B.2	Umsetzung von Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und Inert-PDMS zu gefüllten PDMS-Elastomer	178
B.3	Umsetzung von Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl zu aktiven PDMS-Elastomer	179
B.4	Funktionalisierung von aktiven PDMS-Elastomeroberflächen mit PEGMA	180
B.5	Bestimmung der Sol-Fraktion von PDMS-Elastomeren	181
 C Verwendete Computerprogramme, Laborgeräte, Materialien und sonstige Chemikalien		 183
 D Abkürzungsverzeichnis		 187

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung	191
Lebenslauf	193

Kapitel 1

Einleitung

In der Natur wird das Verhalten von tierischen Zellen durch eine Vielzahl an Signalkaskaden beeinflusst. Eine rasch ansteigende Anzahl an Forschungsergebnissen in den letzten zwei Jahrzehnten zeigen, dass zusätzlich zu den biomechanischen Prozessen, auch mechanische Kräfte eine entscheidende Rolle im Überleben, Wachstum, Teilung und Differenzierung der Zellen haben.[1, 2] Bei den mechanischen Vorgängen ist jeder Zelltyp oder multizellulärer Organismus direkt mit der Elastizität der jeweiligen umgebenden Matrix verbunden, so dass diese einer der wichtigsten Schlüsselregulatoren der physiologischen Prozesse ist.[3]

Heutzutage werden viele Studien an lebenden Zellen durchgeführt, um die Auswirkungen von mechanischen Kräften auf Zellen besser zu verstehen. Dabei ist es entscheidend, die Umgebung der Zellen so präzise wie möglich zu simulieren und die Elastizitäten maßgeschneidert auf jeden Zelltyp anzupassen. Da die natürliche umgebende Matrix, die meist aus Zellen oder Gewebe besteht, sich nicht wie typische Elastomere verhält, sondern sowohl viskos als auch elastisch ist, stellt das eine besondere Herausforderung für die zellmechanische Analyse da.[4] Denn das viskoelastische Verhalten¹ ist ein zeitabhängiges Phänomen, durch welches starke mechanische Änderungen im Systems resultieren, wenn Kräfte unterschiedlich lang auf dieses einwirken.[5, 6]

So wirken Herzmuskelzellen bei der Kontraktion Kräfte in einem Zeitbereich von Millisekunden aus, wogegen die Wirkung der Kräfte auf die Umgebung einer Brustzelle bei der Migration mehr als eine Stunde andauern (siehe Abb. 1.1)².

Neben der Elastizität muss somit auch das zeitabhängige viskoelastische Verhalten bei

¹Das viskoelastische Verhalten wird genauer im Kap. 2.1.1, S. 20 erklärt.

²*Benjamin Wolters*, Institute of Complex Systems 7 (ICS-7), Forschungszentrum Jülich GmbH

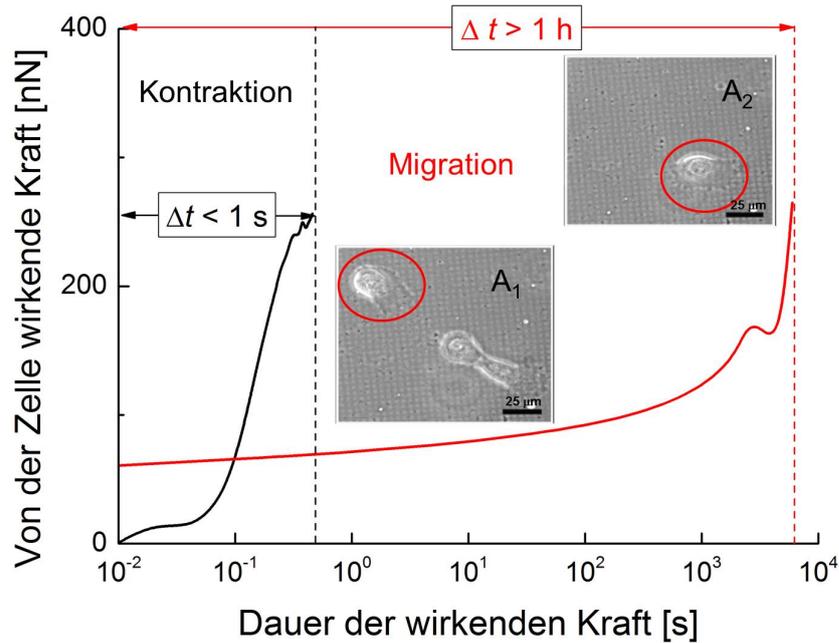


Abbildung 1.1: Graphische Darstellung von zeitabhängigen Ausübungen von Zellkräften auf die Umgebung. Die Kontraktion von einer Herzmuskelzelle einer Ratte (embryonale ventrikuläre Kardiomyozyte, schwarze Linie) und die Migration von einer Brustzelle eines Menschen (Ephitelzelle MCF10A, rote Linie) sind einfach logarithmisch aufgetragen. Die Messung erfolgte von *Benjamin Wolters*. Eine lichtmikroskopische Abbildung A_1 und A_2 zeigen eine Brustzelle während der Migration (rot umrandet).

den Lebend-Zellanalysen berücksichtigt werden, um die mechanischen Eigenschaften einer Zelle oder eines Zellverbands genauer beschreiben zu können.[7] So kann bei den zellmechanischen Analysen die Umgebung der Zelle durch biomimetische Materialien simuliert werden, dessen mechanische Eigenschaften der natürlichen Umgebung entsprechen sollen. Diese Materialien müssen daher vor der Lebend-Zellanalyse sehr genau auf ihre Elastizität und viskoelastisches Verhalten, analysiert und charakterisiert werden. Die Übertragung der Kräfte auf der zellulären Ebene wird durch einen direkten Kontakt der Umgebung mit der Zelle durch fokale Adhäsionen gewährleistet.[8] An diesem Kontakt sind transmembrane Rezeptorproteine beteiligt, die mit den Liganden der umgebenden Matrix verbunden sind.[9] Würden bei einem biomimetischen Material dieselben Liganden auf der Oberfläche vorhanden sein, könnten Kräfte in Lebend-Zellanalysen besser übertragen werden und die biologischen Prozesse genauer simulieren. Heutzutage werden viele biokompatible Materialien verwendet, die ihre Vor- und Nachteile haben. Hydrogele zum Beispiel haben den Vorteil, dass ihre Elastizität variabel ist

und dass diese sogar die Weichheit von Brust- und Gehirnzellen ($E \approx 1 \text{ kPa}$)³ erreichen kann, die das weichste Gewebe in einem tierischen Körper repräsentieren[10, 11] Sie sind jedoch nicht langzeitstabil und müssen in wässriger Lösung gehalten werden, um die Stabilität zu bewahren.[12, 13] Elastomere auf der Basis von Polymernetzwerken dagegen bieten beide Vorteile in der Langzeitstabilität und in der variierender Elastizität.[14]

Die Polymernetzwerke wurden in der Vergangenheit schon häufig als biomimetische Materialien verwendet. Dessen Elastizität kann durch die Vernetzungsdichte variiert und an den gewünschten Zelltyp angepasst werden.[15, 16] Besonderer Vorreiter sind hier die Polymernetzwerke auf der Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS). Denn Elastomere aus PDMS (PDMS-Elastomere) sind biokompatibel, transparent und können einfach hergestellt werden.[17–19] Dennoch wurde bis heute nur selten über PDMS-Elastomere berichtet, dessen Elastizität dem weichsten Gewebe im Körper nahe kommt und noch weniger Berichte existieren über das viskoelastische mechanische Verhalten solch weicher PDMS-Elastomere.[20]

Obwohl seit vielen Jahren praktische Erfahrungen und theoretische Modelle für Polymernetzwerke gibt, wurden diese noch nicht gezielt auf die Herstellung von biomimetischen Elastomeren für Lebend-Zellanalyse verwendet.

1.1 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll ein biomimetisches und maßgeschneidertes Material für Lebend-Zellanalysen auf der Basis von polymeren Netzwerken entwickelt werden. Es ist eine außerordentliches interdisziplinäres Verfahren, das chemische Synthese und physikalische Analyse verbindet und gezielt auf biologische Anwendung angepasst wird.

Die Polymernetzwerke werden auf der Basis von Polydimethylsiloxan hergestellt. Dieses Polymer kann mit definierten Molekulargewichten und Funktionalitäten kommerziell erworben und weiter zum Polymernetzwerk vernetzt werden. Durch eine Voraussage aus den Netzwerk- und Elastomertheorien soll ein PDMS-Elastomer entstehen, dass den komplexen Anforderungen der zellmechanischen Analysen entgegenkommt.

Das heißt, bei der Herstellung sollten möglichst keine Lösungsmittel verwendet werden und keine Nebenprodukte entstehen, die den Zellen schaden können. Zudem müssen die Edukte vor der Vernetzung fließfähig sein, damit sie in Formen gegossen werden können

³Das Elastizitätsmodul E beschreibt die Elastizität eines Körpers. Eine genaue Definition folgt im Kap. 2.1.1, S. 21.

und anschließend makroskopisch und auch mikroskopische Konturen einnehmen können. Zum Schluss muss auch eine Transparenz der PDMS-Elastomere gewährleistet sein, um lichtmikroskopische Analyse durchführen zu können. Besonders für die Forschungsgruppe ICS-7⁴ müssen alle diese Eigenschaften eingehalten werden, um die Grundelemente, wie zum Beispiel die sogenannten Zellkammern (siehe Abb. 1.2), der Lebend-Zellanalyse herstellen zu können.

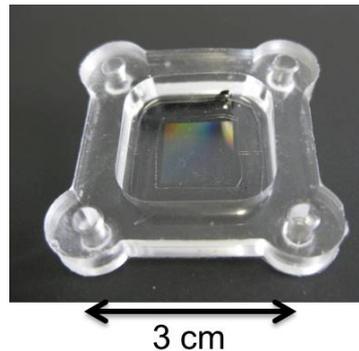


Abbildung 1.2: Darstellung einer Zellkammer, die im ICS-7 für Lebend-Zellanalyse verwendet wird.

Die Elastizität der Elastomere muss maßgeschneidert zu jedem zu untersuchendem Zelltyp passen und bei der Herstellung vorhersagbar sein. Das heißt, sie müssen systematisch auf elastisches und besonders auf viskoelastisches Verhalten kalkulierbar sein. Um dieses Ziel zu erreichen, wird in dieser Arbeit die oszillatorische dynamische Rheologie verwendet. Mit dieser Methode kann das viskoelastische Verhalten der PDMS-Elastomere gründlich untersucht werden und anschließend mit bekannten Theorien verglichen und angepasst werden. Die besondere Herausforderung besteht darin möglichst weiche (ultra-weiche) PDMS-Elastomere herzustellen, die der Elastizität von Gehirn- und Brustgewebe nahe kommen. Zum Schluss soll ein klar definiertes elastisches PDMS-System vorliegen, dessen mechanische Eigenschaften vorhersehbar und reproduzierbar sind und eine große Bandbreite an Elastizitäten, besonders $E = 1$ kPa, abdecken kann.

Weiterhin soll die Oberfläche der PDMS-Elastomere chemisch aktiviert werden, um biologische Funktionalitäten einführen zu können. In der heutigen Wissenschaft wurden schon viele biologisch funktionalisierte Oberfläche erzeugt, jedoch wurden die Faktoren Elastizität und Viskoelastizität nicht in Betracht gezogen. Die meisten Verfahren zur Funktionalisierung von biomimetischen Materialoberflächen wurden entweder mit sehr harten Materialien durchgeführt, bei denen diese Faktoren keine übergeordnete Rolle

⁴Institute of Complex Systems 7: Biomechanik, Forschungszentrum Jülich GmbH.

spielten oder mit weichen, wobei die Weichheit auf Kosten der Funktionalisierung verloren ging.[21]

Bis heute gibt es keine ultraweichen, klar definierten PDMS-Elastomere für Lebend-Zellanalysen, die eine chemisch aktive Oberflächen ausweisen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Zellmechanik

Die meisten tierischen Zellen werden durch ihre physikalische Umgebung stark beeinflusst. [4] So können sie mechanische Reize aus der Umgebung wahrnehmen oder auch eigene Kräfte auf diese ausüben. Die ein- und auswirkenden Kräfte haben einen direkten Einfluss auf die Funktion der Zelle und leiten so Gewebeentwicklungen ein und regulieren die Zellmigration oder auch Zelladhäsion.[3] Obwohl vieles über die biochemischen Prozesse, die das Verhalten der Zelle beeinflussen, bekannt ist, existiert weit aus weniger Wissen darüber, wie mechanische Kräfte das Zellschicksal und den Gewebephänotyp regulieren können. Dennoch wirken Zellen in Geweben, wie Herz, Lunge und Skelett, Kräfte im nano- bis zu makroskopischen Bereich aus, die ein nicht zu vernachlässigender Bestandteil ihrer Funktion sind.[22]

Die gewebeassoziierten Kräfte können parallel wirken, wie beispielsweise die Scherspannung, die durch den Blutfluss an einer Gefäßwand induziert wird, oder auch senkrecht, wie beispielsweise durch einen Druck oder eine Zugspannung, die durch eine Gewichtsbelastung auf die Knochen wirkt. Alle Zellen, inklusive derjenigen, die sich im statisch-mechanischen Gewebe, wie der Brust oder dem Gehirn, befinden, werden isometrischen Deformationen oder Spannungen ausgesetzt, die lokal durch Zell-Zell oder Zell-Matrix Interaktionen wechselwirken. Der Kräfteeinfluss, der die Zellfunktionen reguliert, wird durch die von Aktin und Myosin ausgeübten Kontraktionen und die Aktindynamik verursacht.[23] Daraus wird ganz deutlich, dass die ausgeübten Kräfte mit biochemischen Umgebungsreizen interagieren und so zur Regulierung des Zell- und Gewebeverhaltens

beitragen.[11]

Ein wichtiger mechanischer Aspekt in der Zellmechanik ist die Elastizität des Gewebes. Zum Beispiel wird bei der Differenzierung von embryonalen Stammzellen die Zellform und Spezifikation durch die Kontraktionskräfte bestimmt, die durch die Elastizität der Mikroumgebung im Gewebe reguliert werden.[24, 25] Besonders die Differenzierung der mesenchymalen Stammzellen ist stark von der Elastizität der umgebenden Matrix abhängig.[10]

Jeder Zelltyp ist auf das spezifische Gewebe, in dem es sich befindet, abgestimmt. Das Gehirn zum Beispiel ist viel weicher als das Knochengewebe (siehe Abb. 2.1).

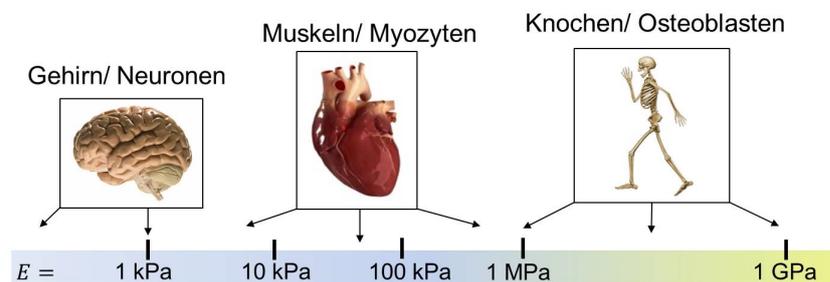


Abbildung 2.1: Die Elastizität von unterschiedlichen Gewebetypen. Die Elastizität wird durch den Elastizitätsmodul E beschrieben. Veränderte graphische Darstellung nach *Butcher et. al.*[11]

Folglich können Wachstum, Leben und Differenzierung von Nervenzellen durch eine Umgebung begünstigt werden, die die gleiche Elastizität (Elastizitätsmodul $E \approx 1 \text{ kPa}$)¹ aufweist, wie die der Nervenzellen. Dagegen verläuft eine optimale Differenzierung und das Fortbestehen von Osteoblasten auf steifer extrazellulären Matrix, die eine Elastizität ähnlich einem neu gebildeten Knochen besitzt ($E > 1 \text{ MPa}$). Auch Wachstum, Überleben, Differenzierung und Morphogenese von Brust-Epithelzellen sind wie bei Neuronen durch die Wechselwirkung mit einer weichen Matrix begünstigt.[26]

2.1.1 Viskoelastizität von tierischen Zellen

Die Membran einer Zelle besteht aus einer Doppelschicht, die aus Lipiden, Proteinen und Glykosiden aufgebaut ist. Sie ist mit einem makromolekularen Netzwerk verbunden, das Teil des Zytoskeletts ist. Im allgemeinen ist das Zytoskelett aus stäbchenförmigen

¹Elastizitätsmodul E : *engl.* Silizium's modulus

gen Mikrotubuli, Intermediärfilamenten und semiflexiblen Aktin, dessen Filamente den Aktinkortex bilden, aufgebaut.[5] Der Aktinkortex ist die wesentliche Stütze einer Zelle und trägt einen entscheidenden Beitrag zu ihrer Elastizität bei. Semiflexibles Aktin zeigt ein zeitabhängiges, viskoelastisches Verhalten, das auch bei Untersuchungen von Zellen festgestellt wurde.[27] Besonders weiche Zellen können als viskoelastische Materialien beschrieben werden.[26]

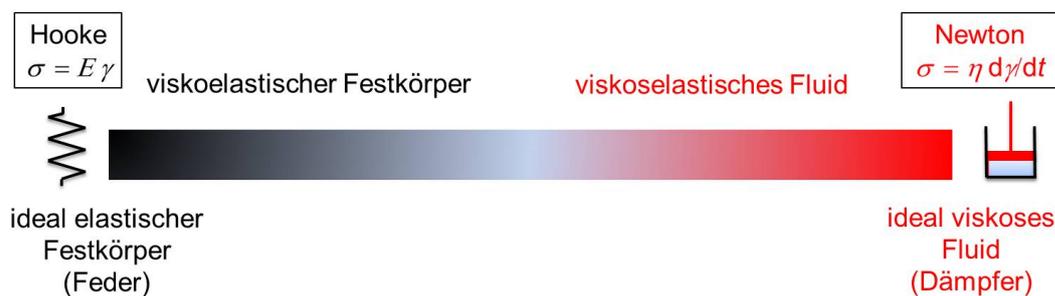


Abbildung 2.2: Schematischer Überblick über die Visokoelastizität.

Die Visokoelastizität beschreibt das Verhalten von Materialien sowohl als elastischer Festkörper als auch als viskoses Fluid. Die Gesetze, die die Grenzen in Abb. 2.2 darstellen, wurden im 17. Jahrhundert von *Robert Hooke* und *Isaac Newton* aufgestellt.[28] *Hooke* formulierte, dass bei einer Deformation γ von elastischen Festkörpern die interne Spannung σ proportional zu γ verläuft ($\sigma = E\gamma$) und solch ein Material formell als eine Feder beschrieben werden kann. Die Proportionalitätskonstante E ist eine materialbezogene Konstante und wird als Elastizitätsmodul bezeichnet. Im Gegensatz dazu postulierte *Newton* das empirische Gesetz für das ideale Fluid. Es zeigt eine Proportionalität zwischen σ und der Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ ($\sigma = \eta\dot{\gamma}$) mit der Proportionalitätskonstante η , die als Viskosität definiert ist. Solche Materialien können auch als Dämpfer beschrieben werden.

Zwischen diesen Grenzfällen verhalten sich die Materialien, sowie auch Zellen, viskoelastisch. Dieses Verhalten kann sich eher viskos oder auch eher elastisch auswirken, wobei dieser Sachverhalt explizit für jeden Zelltyp experimentell untersucht werden muss. Die Visokoelastizität selber ist zeitabhängig und wird in der Physik durch unterschiedliche Modelle als Kombination von Feder und Dämpfer beschrieben.

2.1.2 Biomimetische Polymernetzwerke

Für die Untersuchung von mechanischen Eigenschaften einer Zelle oder eines Zellverbandes müssen diese einer Umgebung ausgesetzt werden, deren Elastizität bekannt ist. Da das Zytoskelett überwiegend aus biologischen Makromolekülen besteht, ist es naheliegend, dass künstliche Makromoleküle wie Polymere als biomimetisches Material in Frage kommen. Herkömmliche lineare, synthetische Polymere zeigen bei langen Zeiten ein vom Molekulargewicht abhängiges Fließverhalten.[29] Aus der Sicht zellmechanischer Analysen ist dieser Sachverhalt vom Nachteil. Es ist sehr wichtig ein Material einzusetzen, das auch bei langen Zeiten die Form behält und sich in einem gewissen Bereich als viskoelastischer Festkörper verhält. Biopolymere, wie die Aktinfilamente, bilden ihre Netzwerkstruktur durch Wechselwirkung von supramolekularen Kräften aus (transientes Netzwerk) und erzeugen dadurch ihre Elastizität.[30] Die Struktur kann in biologisch-dynamischen Prozessen auf- und abgebaut werden. Synthetische lineare Polymere können durch kovalente Bindungen zu einem Netzwerk verbunden werden, um eine Steifigkeit zu erreichen. Verbunden zu einem irreversiblen 3D-Polymernetzwerk geht ihre Fließfähigkeit bei langen Zeiten verloren und sie können als biomimetische, viskoelastische Festkörper zur Untersuchung in der Zellmechanik eingesetzt werden.

Für mechanische Interaktionen zwischen Zelle und ihrer Umwelt müssen beide in direktem Kontakt miteinander stehen. Diese Interaktionen werden durch fokale Adhäsionen gewährleistet, die das intrazelluläre Aktin-Netzwerk über transmembrane Proteine direkt mit der umliegenden Matrix verbinden.[8] Ist die Umgebung natürlichen Ursprungs (zum Beispiel extrazelluläre Matrix), so gehen die Proteine als Rezeptoren mit den Liganden der Umgebung sehr starke Bindungen ein und können so mechanische Kräfte besser übertragen.[31] Biomimetische Materialien wie Polymernetzwerke besitzen keine Liganden, die solche Bindungen eingehen können. Deswegen ist es vom Vorteil die synthetischen Materialien mit Schlüssel-Proteinen chemisch zu funktionalisieren, um effizientere Analysen durchführen zu können.

2.2 Netzwerktheorie und Gummielastizität

Der Begriff Gummi bezeichnet generell elastische Materialien, die aus vielen langen Polymeren bestehen. In ihrem unorientierten und frei beweglichen Zustand sind diese fadenförmigen Moleküle völlig willkürlich miteinander verschlauft. Durch eine chemische

Behandlung, die als Vulkanisierung² oder Vernetzung bekannt ist, werden die Polymere chemisch miteinander verbunden.[32, 33] Aus struktureller Sicht werden dabei intermolekulare Vernetzungspunkte eingeführt, die kovalente Bindungen zwischen den Polymermolekülen darstellen.[34, 35] Während der Vernetzung verlieren die Polymere ihre Identität als einzelnes Molekül und wachsen zu einem gemeinsamen kontinuierlichen 3D-Netzwerk zusammen. Die primäre Einheit dieses 3D-Netzwerkes erstreckt sich von einem Vernetzungspunkt entlang einer Polymerkette zum nächsten Vernetzungspunkt und wird in dieser Arbeit als Netzwerkkette bezeichnet (siehe Abb. 2.3).

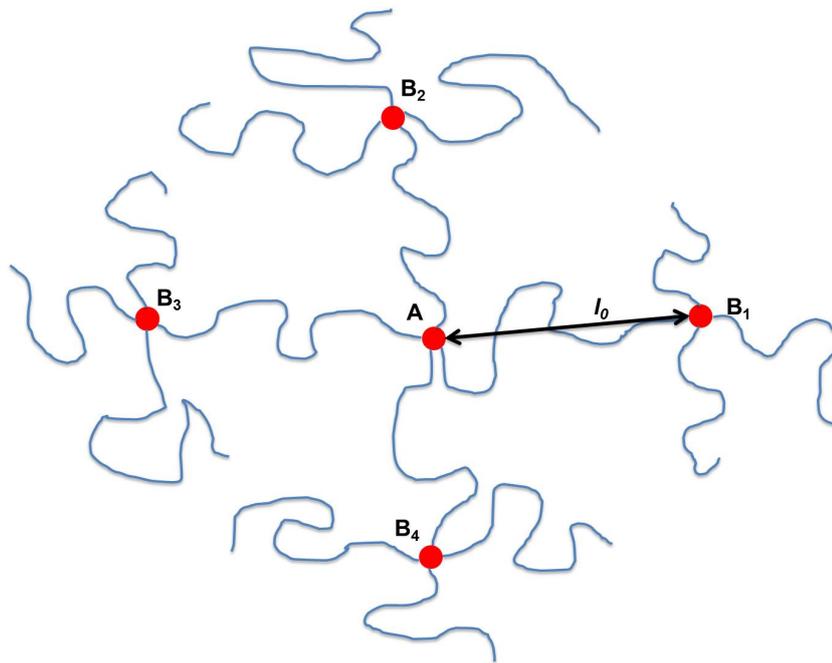


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Teilausschnitts aus einem 3D-Netzwerk. Die primäre Einheit des 3D-Netzwerkes geht von Vernetzungspunkt A zu B.[16]

Die Abb. 2.3 zeigt nur eine vereinfachte Darstellung der Netzwerkketten in einem 3D-Netzwerk. In Wirklichkeit würden die Netzwerkketten irregulärer sein, sich durch einen viel größeren Raum über die Vernetzungspunkte hinaus schlängeln und Verschlaufungen aufweisen, die sich gegenseitig durchdringen können.[16]

Frederick T. Wall und *Paul J. Flory* entwickelten viele Theorien zur Beschreibung von Polymernetzwerken. Bei einer Deformation eines 3D-Netzwerkes kann das Verhalten des Systems vereinfacht beschrieben werden, wenn angenommen wird, dass die Vernetzungspunkte keiner Translation ausgesetzt werden und dass für die Netzwerkketten nur die

²Die Vulkanisierung wird hier in der Arbeit mit dem Begriff Vernetzung fortgeführt.

Rotation erlaubt ist, so dass die freie Energie des Netzwerkes während der Deformation konstant bleibt.

Wird ein makroskopischer, zylindrischer Gummikörper mit einer Querschnittfläche Q_F und der Länge L_0 auf eine Länge L gedehnt, so kann angenommen werden, dass alle Netzwerkketten in diesem Körper im gleichen Verhältnis gedehnt werden,

$$\frac{L_0}{L} = \frac{l_0}{l} \quad (2.1)$$

wobei l_0 die durchschnittliche Länge der Netzwerkketten im Gummikörper ist.[36, 37] Bei der Annahme, dass die freie Energie A_E im Gummikörper konstant bleibt und die Freiheit für die Bewegungen der Vernetzungspunkte auf die Rotation eingeschränkt wird, ist die Änderung der Entropie dS gegeben durch:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{A_E} = -\frac{k_B N_k}{l_0} \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0}{l}\right) \quad (2.2)$$

wobei N_k die Anzahl der Netzwerkketten und k_B die Boltzmann Konstante ist. In der Thermodynamik kann die Änderung der freien Energie dA_E wie folgt beschrieben werden:

$$dA_E = TdS + \sigma_d dl \quad (2.3)$$

wobei σ_d die Spannung des Gummikörpers bei der Dehnung dl und T die Temperatur ist. Aus Gl. 2.2 und 2.3 folgt somit für σ_d :

$$\sigma_d = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{A_E} = \frac{k_B T N_k}{l_0} \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0}{l}\right) \quad (2.4)$$

Wenn die Dichte des Gummikörpers ρ_g bei der Dehnung konstant bleibt, M_k die durchschnittliche molare Masse der Netzwerkketten ist, folgt aus Gl. 2.4:

$$\sigma_d = \frac{\rho_g Q_F R T}{M_k} \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0}{l}\right) \quad (2.5)$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und Q_F die Querschnittfläche des zylindrischen Gummikörpers ist. Durch Umformen der Gl. 2.5 kann der Elastizitätsmodul E für einen elastischen Körper wie folgt formuliert werden:

$$E = \frac{\rho_g R T (l + l_0)}{l M_k} \quad (2.6)$$

Für sehr kleine Ausdehnungen $l_0 \approx l$ kann E wie folgt beschrieben werden:

$$E \approx \frac{2\rho_g RT}{M_k} \quad (2.7)$$

Durch die Substitution mit der Dichte von Vernetzungspunkten (Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumen) in dem Gummikörper $\vartheta_g = \frac{\rho_g}{M_k}$ gilt für E :

$$E \approx 2\vartheta_g RT \quad (2.8)$$

Die Elastizität eines Polymernetzwerkes kann somit über die Parameter M_k bzw. ϑ_g gesteuert werden. Für $E \sim \frac{1}{M_k}$ kann über die Wahl der molaren Masse der zu vernetzten Polymere das gewünschte Gummi bzw. Elastomer hergestellt werden. Für $E = 1$ kPa und der Annahme, dass $T = 293,15$ K und $\rho_g = 1$ g/cm⁻³ ist, wird nach Gl. 2.7 ein M_k von ca. 4.800.000 g/mol benötigt. Solch große lineare Polymere können nicht hergestellt werden. Daher kann solch ein weiches Elastomer in der Praxis durch ideale Netzwerke nicht realisiert werden.

2.2.1 Ideale und reale Netzwerke

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Gl. 2.7 gilt für Polymernetzwerke, die einer theoretischen und idealen Vorstellung über die Struktur dieser Netzwerke entsprechen. Dabei haben alle Netzwerkketten im Elastomer dieselbe Länge, wobei das 3D-Netzwerk keine Fehlstellen aufweist. Die Herstellung solcher Polymernetzwerke kann demnach über die Wahl von geeigneten Polymeren, die durch einen Vernetzer zu einem kontinuierlichen 3D-Netzwerk verbunden sind, realisiert werden. Hierfür wird ein lineares Polymer benötigt, das an beiden Enden funktionalisiert ist ($f_{Polymer} = 2$) und an den Vernetzer binden kann. Der Vernetzer muss mindestens 3 passende Funktionalitäten haben, um ein ideales 3D-Netzwerk zu gewährleisten. In Abb. 2.4 wird eine schematische Darstellung der Bildung solch eines Polymernetzwerkes gezeigt.

Um ein ideales Verhältnis der Polymere zum Vernetzer zu erreichen, müssen die Funktionalitäten und die Menge der eingesetzten Reaktanden berücksichtigt werden. Der stöchiometrische Faktor r wird in dieser Arbeit verwendet, um das Verhältnis dieser Reaktanden zu beschreiben.[38]

$$r = \frac{f \cdot n_{Vernetzer}}{2 \cdot n_{Polymer}} \quad (2.9)$$

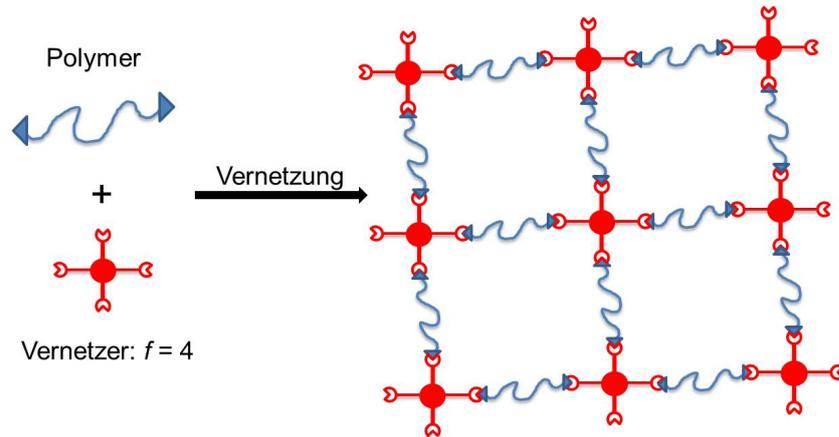


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Bildung eines idealen 3D-Polymernetzwerkes mit einem tetrafunktionalem Vernetzer.

Hier ist n_{Polymer} die Stoffmenge des linearen Polymers, $n_{\text{Vernetzer}}$ die Stoffmenge des Vernetzers und f die Funktionalität des Vernetzers. Bei $r = 1$ herrscht ein ideales Verhältnis (1:1) der Funktionalitäten zwischen Polymer und Vernetzer. In Wirklichkeit wird bei der Vernetzung eine willkürliche Anordnung des Netzwerkes generiert (siehe Abb. 2.5).

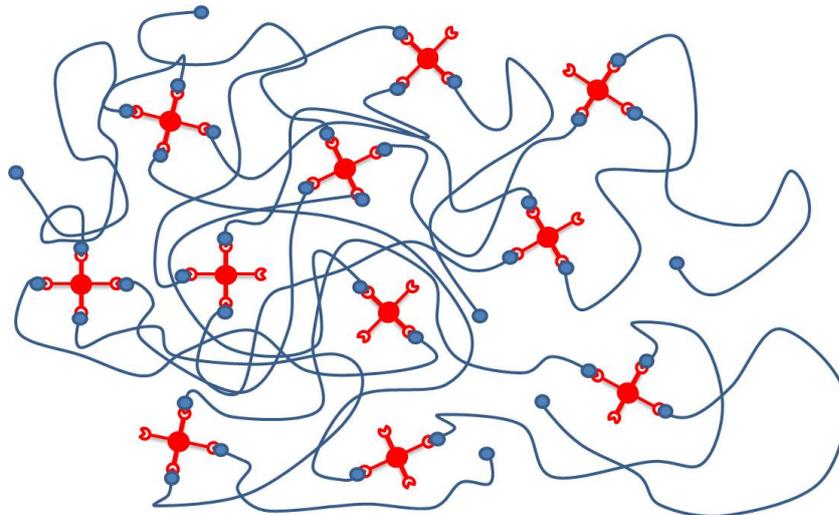


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Bildung eines realen 3D-Polymernetzwerkes mit einem tetrafunktionalem Vernetzer.

Für solche reale Polymernetzwerke existieren Theorien von *Paul J. Flory*, die jedoch in der Praxis zu Abweichungen führen können.[39] Denn nicht alle Elemente des Polymernetzwerkes sind elastisch aktiv und tragen so zur Elastizität des gesamten Polymernetzwerkes bei.

1. Ein Vernetzungspunkt ist elastisch aktiv, wenn mindestens drei unabhängige kovalente Bindungen von ihm ausgehen und an das gesamte Polymernetzwerk binden.[40]
2. Eine Netzwerkkette ist elastisch aktiv, wenn dessen beide Enden an elastisch aktive Vernetzungspunkte gebunden sind.[40]
3. Zwischen den Netzwerkketten existieren Verschlaufungen, die zum Teil elastisch aktiv sind, wenn sie mit dem Netzwerk verknotet sind.[39]
4. Manche Polymere sind nur zum Teil oder auch gar nicht an das Polymernetzwerk gebunden. Sie sind zum Teil frei beweglich und können sich durch das Polymernetzwerk schlängeln. Ihre Bewegungen sind jedoch durch ihre Verschlaufungen mit dem Netzwerk eingeschränkt.[39]
5. Vernetzungspunkte, die nur eine oder zwei Bindungen eingehen, verlängern die Netzwerkketten.[40]
6. Der stöchiometrische Faktor $r = 1$ führt in der Praxis nicht zu einem Netzwerk mit maximaler Elastizität, da durch die spontane Anordnung manche Funktionalitäten am Vernetzer nicht reagieren und Fehlstellen im Polymernetzwerk erzeugen.
7. Das kontinuierliche 3D-Netzwerk aus elastisch aktiven Vernetzungspunkten, Netzwerkketten und den zum Teil gebundenen Polymeren wird als Gel bezeichnet. Alle anderen Polymere oder kleinere Moleküle, die nicht an das Netzwerk kovalent gebunden sind, werden als Sol bezeichnet.

Der Elastizitätsmodul nach Gl. 2.7 kann demnach am besten experimentell bestimmt werden. Dennoch können mittels der Proportionalitäten wichtige Tendenzen für die Praxis getroffen werden.

- a) Je höher das eingesetzte Molekulargewicht des linearen Polymers ist, desto kleiner wird der Elastizitätsmodul. Um $E = 1$ kPa zu erreichen, wird deswegen ein lineares Polymer mit einem möglichst großen molekularen Gewicht benutzt.
- b) Je geringer die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumen ist, desto kleiner wird der Elastizitätsmodul. Um $E = 1$ kPa zu erreichen, kann deswegen der stöchiometrische Faktor $r < 1$ gewählt werden, um mehr Fehlstellen im Netzwerk zu erzeugen und so die Anzahl der aktiven Vernetzungspunkte pro Volumen zu reduzieren.

2.3 Rheologie

Die Rheologie ist die Wissenschaft der Deformation und des Fließens von Materie unter Wirkung äußerer Kräfte und wurde erstmals 1920 von *E. Bingham* formuliert.[41] Die Untersuchung von und der Drang nach Erkenntnis über Materialien und dessen Eigenschaften, wie Fließ- und Deformationsverhalten, Elastizität oder struktureller Aufbau macht die Rheologie zu einem universellem Werkzeug in vielen Gebieten der Wissenschaft. Physikalische Gesetze und Theorien können durch die Wahl der rheologischen Untersuchungen nachgewiesen werden.[42, 43]

Das viskoelastische Verhalten von Materialien kann durch viele unterschiedliche Funktionen beschrieben werden. Alle diese Funktionen entstehen durch die Abhängigkeit von der Deformation des Materials und der dabei auftretenden Spannung. Experimentell kann diese Abhängigkeit durch Scherversuche ermittelt werden. Dabei wird eine Probe mit der Schichtdicke h zwischen zwei Platten platziert und einer Scherdeformation unterzogen (siehe Abb. 2.6).[6, 44, 45]

Das System wird zum Zeitpunkt $t = 0$ durch eine Scherdeformation γ_s aus dem Gleich-

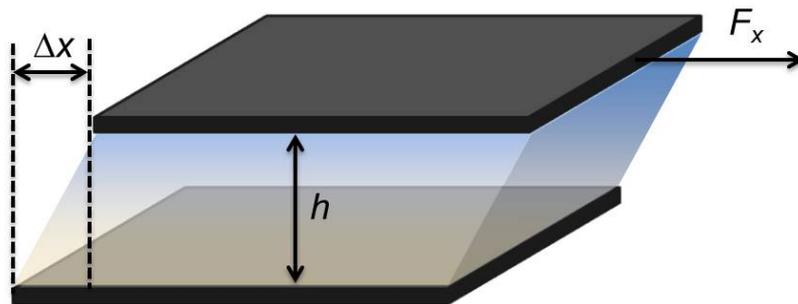


Abbildung 2.6: Eine Probe mit einer Schichtdicke h wird zum Zeitpunkt $t = 0$ in die x -Richtung um Δx geschert.

gewicht gebracht, wobei γ_s als die Verschiebung in Scherrichtung Δx pro Abstand h senkrecht zu der Oberfläche definiert ist:

$$\gamma_s = \frac{\Delta x}{h} \quad (2.10)$$

Eine zeitliche Änderung im System wird durch die Scherspannung $\sigma_s(t)$ beschrieben und ist definiert als die in Scherrichtung wirkende Kraft $F_x(t)$ pro Querschnittsfläche der Probe Q_F :

$$\sigma_s(t) = \frac{F_x(t)}{Q_F} \quad (2.11)$$

Das viskoelastische Verhalten von Systemen kann demnach durch das Schermodul $G(t)$, oder auch Relaxationsmodul genannt, beschrieben werden:

$$G(t) = \frac{\sigma_s(t)}{\gamma_s} \quad (2.12)$$

Bei ideal elastische Festkörpern verläuft die Spannung proportional mit der ausgeübten Deformation, wobei die Proportionalitätskonstante je nach ausgeübter Deformationsart eine andere ist. Für Scherdeformation ist es das Schermodul G (Gl. 2.13) und für Dehnungsdeformation ist es das Elastizitätsmodul E (Gl. 2.15). Bei idealen Flüssigkeiten, Newtonsches Fluid, dagegen verläuft die Spannung proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_s$, die eine konstante Viskosität η besitzen (Gl. 2.14).

$$\text{Scherung eines Elastomers : } \sigma_s = G \cdot \gamma_s \quad (2.13)$$

$$\text{Scherung eines Fluids : } \sigma_s = \eta \cdot \dot{\gamma}_s \quad (2.14)$$

$$\text{Dehnung eines Elastomers : } \sigma_e = E \cdot \gamma_e \quad (2.15)$$

Die Proportionalitätskonstanten E und G können nach Gl. 2.16 miteinander verglichen werden.

$$E = 2G \cdot (1 + \nu) \quad (2.16)$$

ν ist die Poissonzahl und ist das Verhältnis von Querkontraktion zu Längsausdehnung in Richtung der wirkenden Zugkraft. Wenn das zu untersuchende System bei der Dehnung keine Volumenänderung erfährt und somit als isotroper Festkörper gilt, dann ist $\nu = 0,5$ und aus Gl. 2.16 folgt:[46]

$$E = 3 \cdot G \quad (2.17)$$

Diese Beziehungen gelten für linear elastisches bzw. linear viskoelastisches Verhalten bei kleinen Deformationen. Dabei kann weiterhin die zeitliche Änderung der Spannung $\sigma_s(t)$ durch das Boltzmann'sche Superpositionsprinzip ausgedrückt werden. Das Prinzip besagt, dass der Spannungszustand eines viskoelastischen Körpers aus seiner Deformationsgeschichte bestimmt werden kann.[47] Werden schrittweise Deformationen in Zeitabständen t' ausgeübt, so ist nach jedem Zeitschritt die Änderung der Deformation gegeben durch $\Delta\gamma_s = \dot{\gamma}_s(t')dt'$. Die Änderung der Spannung ist demnach:

$$\Delta\sigma = G(t - t')\Delta\gamma_s \quad (2.18)$$

Für kleine Zeitintervalle $t > t'$ folgt aus Gl. 2.18:

$$\sigma_s(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \cdot \dot{\gamma}_s(t') dt' \quad (2.19)$$

Im nichtlinear viskoelastischen Bereich bei großen Deformationen, die für jedes System experimentell bestimmt werden müssen, ändern sich die Proportionalitätskonstanten mit der ausgeübten Deformation.

2.3.1 Maxwell-Model

Wird ein Polymernetzwerk einer Deformation unterzogen, so wird dessen Konformation aus dem Gleichgewicht gebracht. Die Zeit τ (Relaxationszeit), die das Polymernetzwerk benötigt, um zurück ins Gleichgewicht zu kommen, kann durch eine Kombination von Federn und Dämpfern beschrieben werden. Hier wird insbesondere das Maxwell-Model beschrieben, das phänomenologisch das viskoelastische Verhalten von linearen Polymeren beschreibt (Abb. 2.7).[6]

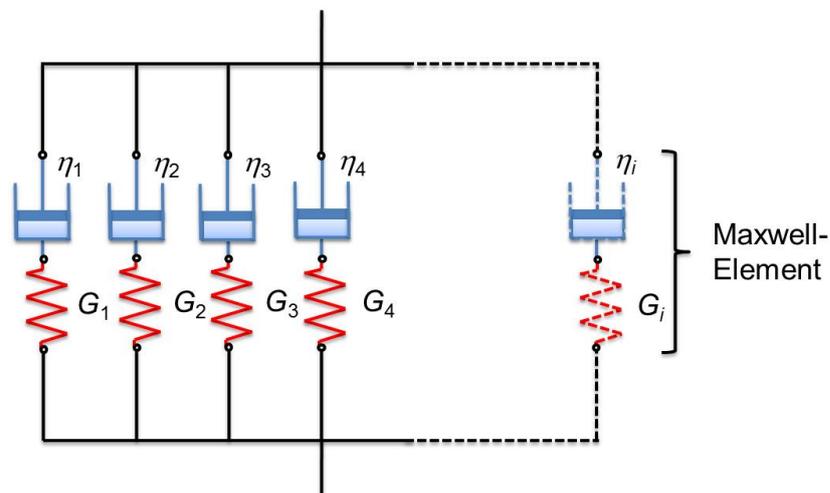


Abbildung 2.7: Maxwell-Model: Darstellung der Anordnung von Maxwell-Elementen als Model für viskoelastisches Verhalten, die aus Federn (Hooke-Element) und Dämpfer (Newton-Element) bestehen.

Dieses Model berücksichtigt sowohl das viskose Verhalten via Dämpfer als Newton-Element, als auch das elastische Verhalten via Feder als Hooke-Element. Der Relaxations-

modul eines Maxwell-Elements ist durch einen exponentiellen Verlauf wie folgt definiert:

$$G(t) = G_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (2.20)$$

wobei $\tau_1 = \frac{\eta_1}{G_1}$ die charakteristische Relaxationszeit eines Maxwell-Elements ist. Ein Polymernetzwerk besitzt viele unabhängige Relaxationsmoden, die durch eine parallele Anordnung von Maxwell-Elementen beschrieben werden können. Das viskoelastische Relaxationsmodul $G(t)$ ist somit die Summe der einzelnen Maxwell-Elemente.

$$G(t) = \sum_i G_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.21)$$

Weiterhin kann $G(t)$ mit einer diskreten Relaxationszeitverteilung H_i oder einer kontinuierlichen Relaxationszeitverteilung $H(\tau)$ ausgedrückt werden.[48] Das führt in der Mathematik zu einer sehr vorteilhaften Funktion zur Beschreibung des Relaxationsmoduls.

$$\sum_i G_i \longrightarrow \sum_i H_i \longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \quad (2.22)$$

$$G(t) = \sum_i H_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \cdot d \ln \tau \quad (2.23)$$

Die Umrechnung von $H(\tau)$ aus $G(t)$ muss ständig hinterfragt werden, weil die experimentellen Werte nur einem bestimmten Zeitbereich zugehören und in ein kontinuierliches Spektrum transformiert werden.[49]

2.3.2 Oszillatorische Rheologie

In der Rheologie ist aus experimenteller Sicht die Bestimmung eines dynamischen Relaxationsmoduls $G^*(\omega)$ praktikabel. Anstatt schrittweise Deformationen γ_s durchzuführen, kann eine oszillierende Deformation $\gamma(t)$ mit einer Kreisfrequenz ω [rad/s] auf ein System ausgeübt werden.

$$\gamma(t) = \gamma_s \cdot e^{i\omega t} = \gamma_s \cdot \sin(\omega t) \quad (2.24)$$

Durch Einsetzen von $\gamma(t)$ in Gl. 2.19 folgt für die zeitabhängige Spannung σ während einer oszillierenden Deformation:

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_s} = \left(\omega \int_0^\infty G(\tilde{t}) \sin(\omega\tilde{t}) d\tilde{t} \right) \sin(\omega t) + \left(\omega \int_0^\infty G(\tilde{t}) \cos(\omega\tilde{t}) d\tilde{t} \right) \cos(\omega t) \quad (2.25)$$

$$\equiv G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (2.26)$$

In dieser Gleichung werden die kreisfrequenzabhängigen Moduln Speichermodul $G'(\omega)$ und Verlustmodul $G''(\omega)$ als Sinus- und Kosinus-Transformation des Schermoduls $G(t)$ definiert. Die Beziehung der beiden Moduln kann durch eine Phasenverschiebung δ in einen Zusammenhang gebracht werden (siehe Abb. 2.8).

$$\sigma(t) = \sigma_\omega \sin(\omega t + \delta) = \sigma_\omega [\cos \delta \sin(\omega t) + \sin \delta \cos(\omega t)] \quad (2.27)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.28)$$

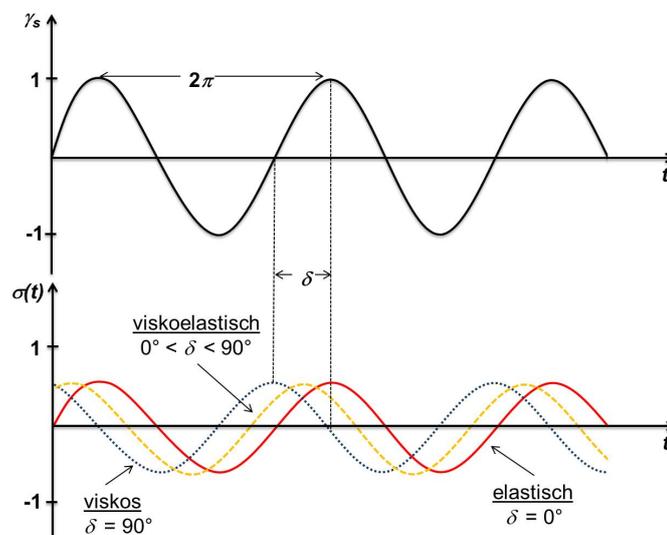


Abbildung 2.8: Phasenverschiebung δ von der Scherspannung $\sigma(t)$ zur ausgeübten oszillierenden Deformation γ .

Das Prinzip der oszillierenden Rheologie beruht auf Phasenverschiebung von der ausgeübten Deformation und der resultierenden Spannung. Das System reagiert mit der selben Kreisfrequenz ω , wobei die Antwort mit einer Verzögerung auftritt. Die Antwort kann in zwei Komponenten aufgeteilt werden. Die eine schwingt in Phase (G' , elastischer

Anteil) und die andere ist phasenverschoben um $\frac{\pi}{2}$ (G'' , viskoser Anteil). Diese Beziehung wird üblicherweise in Form einer komplexen Zahl ausgedrückt. Dabei führt die Deformation nach Gl. 2.24 und die Spannung $\sigma(t) = e^{i(\omega t + \delta)}$ zum komplexen dynamischen Relaxationsmodul G^* , der den Speicher- und Verlustmodul als Real- und Imaginärteil wiedergibt.

$$\frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.29)$$

Der komplexe dynamische Modul im Kreisfrequenzbereich $G^*(\omega)$ kann nach der selben Relaxationszeitverteilung H_i und $H(\tau)$ wie im Zeitbereich nach Gl. 2.23 definiert werden.

$$G'(\omega) = \sum_i H_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} d \ln \tau \quad (2.30)$$

$$G''(\omega) = \sum_i H_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} d \ln \tau \quad (2.31)$$

Ausgehend von Gl. 2.30 und Gl. 2.31 können Limitierungen getroffen werden, die das Phänomen der linearen Polymere beschreiben.

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) = G_p \quad (2.32)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G''(\omega) = 0 \quad (2.33)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \sim \omega^2 \quad (2.34)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) \sim \omega \quad (2.35)$$

Bei sehr großen ω mündet G' in ein Plateau, das als Gummiplateau G_p bekannt ist. Hier ist G' unabhängig von ω und G'' läuft gegen 0. Das System zeigt elastisches Verhalten. Bei sehr niedrigen ω verlaufen die Moduln G' und G'' nach einem Potenzgesetz ω^2 und ω . [50]

Wird dieses Verhalten auf einer Zeitskala betrachtet, so reagiert das System bei kurzen Relaxationszeiten elastisch und bei langen Relaxationszeiten viskos, weil der viskose Anteil $G'' \sim \omega$ überwiegt. Dieses Verhalten wird mit dem Maxwell-Model beschrieben und gilt näherungsweise für die Beschreibung der Relaxation von Polymerschmelzen. Hier werden im Falle eines Polymernetzwerkes die Vernetzungspunkte zwischen den Netzwerkketten nicht berücksichtigt. Denn bei niedrigen ω dominieren die Relaxationen zwischen den Vernetzungspunkten, wobei $G''(\omega) \ll G'(\omega)$ gilt, so dass $G''(\omega)$ vernachlässigt

wird. Bei Berücksichtigung der Relaxation von Polymernetzwerken für ideal elastische Körper gilt für $G'(\omega)$:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = G_0 \quad (2.36)$$

Die Polymernetzwerke haben im Gegensatz zu Polymerschmelzen keinen Fließübergang und G' erreicht ein weiteres Plateau, das als Gleichgewichtsmodul G_0 definiert ist und nicht mit dem Gummiplateau G_p verwechselt werden darf. G_0 ist der entscheidende Wert, der hauptsächlich aus Relaxationen zwischen Vernetzungspunkten resultiert und somit die Elastizität eines Gummis beschreiben kann. G_p wird zwar als Gummiplateau bezeichnet, wird jedoch auf der molekularen Ebene durch die Relaxationen von transientem Netzwerk gebildet, der zum Beispiel aus Verschlaufungen der Polymere besteht.

2.3.3 Lineare Viskoelastizität von schwach vernetzten Polymernetzwerken

Werden zwischen den Polymerketten Vernetzungspunkte eingeführt, so ändert sich mit zunehmender Anzahl der Vernetzungspunkte das Relaxationsmodul $G(t)$, bis zu einem Übergangszustand, der als Gel-Punkt bezeichnet wird und den Sol-Gel-Übergang auf einer Reaktionsskala beschreibt. Dieser Übergang wird bei der Bildung eines Polymernetzwerkes erreicht, wenn die linearen Polymere (Sol) zu einem Netzwerk (Gel) reagieren und die Grenze vom viskosen zum elastischen Verhalten erreichen.[51] *Winter und Chambon* fanden heraus, dass an diesem Punkt für die dynamischen Moduln G' und G'' ein neuer Potenzverlauf gilt und dass die Moduln äquivalent sind:[52]

$$G'(\omega) \equiv G''(\omega) \quad (2.37)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \sim \omega^n \quad (2.38)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) \sim \omega^n \quad (2.39)$$

Unter Berücksichtigung der Gl. 2.26 resultiert ein einfacher Zusammenhang für $G(t)$ am Gel-Punkt, der als die Gel-Gleichung bezeichnet wird:

$$G(t) = S_F \cdot t^{-n} \quad (2.40)$$

S_F ist die Festigkeit des Polymernetzwerkes und hängt von der Flexibilität der Netzwerkketten und Vernetzungspunkte, als auch von der Anzahl der Vernetzungspunkte im

Volumen ab. Die Variable n ist der netzwerkspezifische Relaxationsexponent und kann Werte von 0 bis 1 einnehmen. Am Gelpunkt ist $n = \frac{1}{2}$, wenn der stöchiometrische Faktor r (siehe Gl. 2.9) der Polymernetzwerke 1 beträgt.[52] Für $r \neq 1$ bleibt n am Gelpunkt $\frac{1}{2}$, wenn ein Überschuss an Vernetzer eingesetzt wird und steigt ($n > \frac{1}{2}$), wenn ein Unterschuss an Vernetzer herrscht.[53]

Schwach vernetzte Polymernetzwerke, die den Gel-Punkt zwar überschreiten, jedoch in keinem idealen Polymernetzwerk enden, können durch die Gel-Gleichung in erster Näherung beschrieben werden. *Jensen et al.* fügte zur Gel-Gleichung (2.40) den Term G_0 hinzu, um schwach vernetzte Polymernetzwerke besser beschreiben zu können:[38]

$$G(t) = S_F \cdot t^{-n} + G_0 H(\tau) \quad (2.41)$$

Durch Einsetzen der neuen Gleichung für schwach vernetzte Polymernetzwerke in Gl. 2.26 folgt für G' und G'' :

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin(\omega t) dt = \frac{S_F \pi \omega^n}{2\Gamma(n) \cos \frac{n\pi}{2}} + G_0 \quad (2.42)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos(\omega t) dt = \frac{S_F \pi \omega^n}{2\Gamma(n) \sin \frac{n\pi}{2}} \quad (2.43)$$

wobei Γ die Eulersche Gammafunktion ist.

Mit Hilfe der Gl. 2.42 und 2.43 können in der oszillatorischen Rheologie schwach vernetzte Polymernetzwerke gut beschrieben werden. Die Limitierung aus Gl. 2.42 führt zum G_0 . Mit dieser Gleichung können experimentelle Daten aus oszillatorischer Rheologie angepasst und G_0 und n ermittelt werden und anschließend mit den bekannten Theorien verglichen werden (siehe Abb. 2.9 und Tab. 2.1).

Durch die theoretischen Modelle in Abb. 2.9 können die in dieser Arbeit hergestellten Polymernetzwerke Schritt für Schritt definiert werden. Vor der Vernetzung verhalten sich die linearen Polymere nach dem Maxwell-Model und haben zulaufend zu kleineren ω einen Fließübergang. Dann werden die Polymere miteinander vernetzt und der netzwerkspezifische Exponent n wird kleiner und erreicht am Gel-Punkt den Wert 0,5 für beide Moduln.

Ab diesen Reaktionspunkt wird der Sol-Gel-Übergang überschritten und n geht nach dem Modell der schwach vernetzten Polymernetzwerke der Null zu. Gleichzeitig taucht zum ersten mal das Gleichgewichtsmodul G_0 auf und wird immer größer. Ganz wichtig

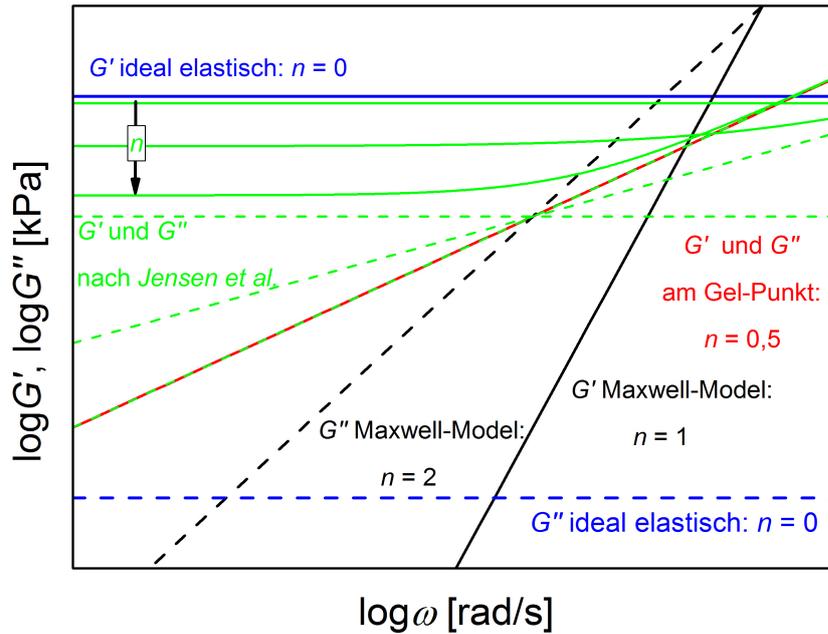


Abbildung 2.9: Darstellung der theoretischen Verläufe von G' (durchgezogene Linien) und G'' (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Schwarze Linie: Polymerschmelze ohne Vernetzungspunkte via Maxwell-Modell[6], rote Linie: ein System am Gel-Punkt[52], blaue Linie: ein ideal elastisches Polymernetzwerk (Festkörper)[35], grüne Linien: schwach vernetztes Polymernetzwerk nach *Jensen et al.*[38] Die Moduln steigen mit kleiner werdendem netzwerkspezifischen Exponenten n .

an dieser Stelle ist der Unterschied der mechanischen Eigenschaften in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz. Während bei niedrigen Kreisfrequenzen der Speichermodul viel höher ist als der Verlustmodul und dieser dadurch vernachlässigt werden kann, sind sich die Moduln bei höheren Kreisfrequenzen sehr nahe oder gleich. Hier ist der viskoelastische Bereich und muss gesondert analysiert werden.

Am Ende kann das ideal elastische Verhalten erreicht werden, bei dem der elastische Anteil immer größer als der viskose Anteil ist und über den gesamten Kreisfrequenzbereich konstant bleibt.

Aus den Werten für G_0 kann das Elastizitätsmodul E_{Rheo} für die oszillierende Rheologie durch Substitution von G aus Gl. 2.17 wie folgt beschrieben werden:

$$E_{Rheo} = 3 \cdot G_0 \quad (2.44)$$

Tabelle 2.1: Limitierungen und resultierende Exponenten für G' und G'' in Abhängigkeit von ω

System	n	n
	$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \sim \omega^n$	$\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) \sim \omega^n$
Maxwell-Model	2	1
am Gel-Punkt	0,5	0,5
schwach vernetzt	0 - 0,5	0 - 0,5
ideal elastisch	0	0

Im Umkehrschluss bedeutet es für die Bestimmung des Gleichgewichtsmoduls, dass die Messungen bei sehr niedrigen Kreisfrequenzen erfolgen müssen, die pro gemessenen Punkt bis zu einer Woche in Anspruch nehmen können, jedoch sehr genaue Ergebnisse erzielen.

Mit Hilfe der Gl. 2.8 und 2.44 kann auch annähernd die durchschnittliche molare Masse der Netzwerkketten M_k und die Dichte der Vernetzungspunkte ϑ_k im Polymernetzwerk berechnet werden:

$$M_k \approx \frac{2\rho_g RT}{E_{Rheo}} \quad (2.45)$$

$$\vartheta_k \approx \frac{E_{Rheo}}{2RT} \quad (2.46)$$

Auf diese Weise können experimentelle Daten mit vorangegangenen Theorien verglichen und in Relation gestellt werden.

2.4 Silikone

Der Begriff Silikone hat seinen Ursprung in den Anfängen des 20. Jahrhunderts. Dem Chemiker *Frederic S. Kipping* gelang es als erster Silizium-Kohlenstoff Verbindungen herzustellen und bezeichnete sie als Silizium-Ketone, kurz Silikone. Obwohl die chemische Struktur der Silikone in keinem Einklang zum kohlenstoffbasierenden Ketone stehen, wurde dieser umgangssprachliche Begriff bis heute beibehalten.[54] Nach wissenschaftlicher Nomenklatur wird die Bezeichnung Polysiloxan verwendet. Als Polysiloxan gelten generell Polymere, dessen Monomer aus R_2SiO aufgebaut ist (Abb. 2.10). Sie beziehen eine besondere Stellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen.

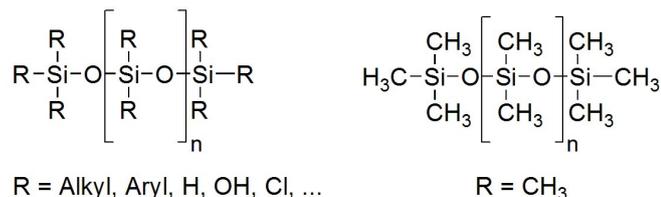
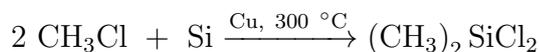


Abbildung 2.10: Die Struktur der allgemeinen Silikone (links) und des Polydimethylsiloxan (rechts).

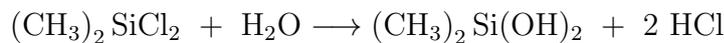
Das anorganische Si-O-Si Grundgerüst kann mit unterschiedlichsten organische Gruppen oder auch Hydroxygruppen und Halogenatomen funktionalisiert sein, die den Silikonen besondere chemische und physikalische Eigenschaften verleihen. Die einfachste Polyorganosiloxanverbindung besitzt Methylgruppen ($\text{R} = \text{CH}_3$) und heißt dementsprechend Polydimethylsiloxan.[55] Diese Verbindung bildet in dieser Arbeit die Grundlage für die Herstellung der Polymernetzwerke.

2.4.1 Polydimethylsiloxan

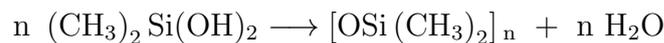
Das lineare Polymer Polydimethylsiloxan (PDMS) ist ein transparentes, farbloses und geruchloses Silikonöl. Die starke Si-O-Bindung (Bindungsenergie 444 kJ/mol[56]) verleiht dem Polymer hohe chemische und thermische Langzeitstabilität. Die Si-C-Bindung hat aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität der beteiligten Atomen einen leichten polaren Charakter, wobei die Methylgruppe an sich sehr unpolar ist und dem PDMS hydrophobe Eigenschaften verleiht. PDMS ist daher in Wasser und polaren Lösungsmitteln praktisch nicht löslich und hat eine hohe Affinität zu organischen Lösungsmitteln.[57] Die hohe Resistenz und Langzeitstabilität gegenüber thermalen und chemischen Einflüssen und die gute wasserabweisende Eigenschaft macht PDMS zu einem universellen Material, dass in der Medizin, Pharmazie und Biologie einen hohen Stellenwert hat. Die Synthese von PDMS verläuft nach dem während des zweiten Weltkriegs entwickelten Müller-Rochow-Verfahren.[58] Die Reaktanden Silizium und Chlormethan werden in einer Fest-Gas-Direktsynthese zu Dichlordimethylsilan und weiteren Chlormethylsilanen umgesetzt und durch fraktionierte Destillation getrennt.



Dichlordimethylsilan wird weiterhin durch eine Hydrolyse zu Dihydroxydimethylsilan umgesetzt.



Dihydroxydimethylsilane können durch eine Polykondensation in lineares oder zyklisches PDMS überführt werden.[59]



Dieses Verfahren zur Herstellung von PDMS hat einen geringen Kostenfaktor und wird überwiegend in der Industrie eingesetzt. Dabei haben die Polymere eine hohe Polydispersität (PD, siehe Kap. 3.1, S. 49). Für eine monodisperse Verteilung der Polymere wird üblicherweise die anionische Ringöffnungs-Polymerisation durchgeführt. Dieses Verfahren bedarf einer hohen Kontrolle und wird hauptsächlich nur im Labormaßstab durchgeführt. Auf ähnliche Weise kann industriell auch n-funktionelles PDMS hergestellt werden, wobei die Reaktion weniger Kontrolle unterzogen wird und eine polydisperse Verteilung der Polymere hervorbringt. Ein Beispiel für eine Ringöffnungs-Polymerisation wird in Abb. 2.11 anhand der Herstellung von vinylterminierten PDMS gezeigt.[60]

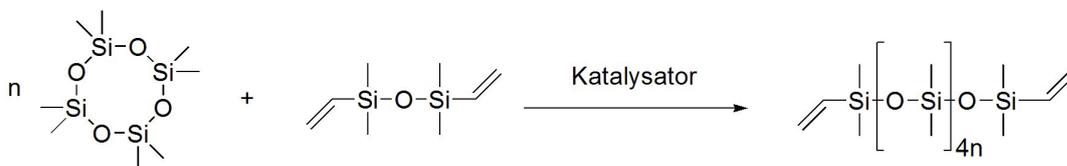


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer Ringöffnungs-Polymerisation am Beispiel des vinylterminierten PDMS.

Die Verwendung von kommerziellen Produkten ist ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit. Unter diesen Umständen werden polydisperse PDMS-Polymere zur Umsetzung der wissenschaftlichen Ziele verwendet. Nach Gl. 2.7 wird ein möglichst großes Molekulargewicht der PDMS-Polymere benötigt, um weiche Elastomere herstellen zu können. Aufgrund der unkontrollierten Reaktion in einem großtechnischen Reaktor würden die Polymere mit steigendem Molekulargewicht polydispenser werden. Deswegen ist es wichtig, dass sie auf die Polydispersität untersucht werden.

Lineare PDMS Polymere zeigen ab einem Molekulargewicht von 12.000 g/mol einen starke Anstieg in der Viskosität.[61] Diese Tatsache beruht auf den Verschlaufungen, die sich unter den einzelnen Polymerketten intramolekular oder auch intermolekular ausbilden und so einen elastischen Beitrag liefern.[6] Das Molekulargewicht ab dem sich die

Verschlaufungen ausbilden wird Verschlaufungsmolekulargewicht³ M_e , genannt und ist für jeden Polymertyp unterschiedlich. Für PDMS beträgt $M_e \approx 12.000$ g/mol.[61]

2.4.2 Kommerzielle PDMS-Elastomere

Bei der Herstellung der PDMS-Elastomere gibt es viele Reaktionswege zur Kupplung einzelner Polymere zu einem 3D-Netzwerk. Die bewerteste Methode ist eine Addition von vinylterminierten PDMS durch eine katalysierte Hydrosilylierung an Hydrosilan (siehe Kap. 2.5.1, S. 45) oder durch radikalische peroxidaktivierte Kupplung an Methylgruppen.[59] Bei der letzteren Methode entstehen Nebenprodukte, die aus dem PDMS-Elastomer nicht mehr entfernt werden können, so dass diese Methode ausgeschlossen wurde. Die Hydrosilylierung dagegen verläuft ohne der Bildung von Nebenprodukten und wird auch in dieser Arbeit eingesetzt.

Je nach Wahl des katalytischen Komplexes können bei der chemischen Umsetzung drei Arten der Vernetzung unterschieden werden.

1. RTV⁴: Vernetzung bei Raumtemperatur, die unter 50 °C stattfindet.
2. LTV⁵: Vernetzung bei niedriger Temperatur, die zwischen 50 °C und 130 °C stattfindet.
3. HTV⁶: Vernetzung bei hoher Temperatur, die über 130 °C stattfindet.

Je nach Verwendungszweck und Einsatzgebiet gibt es eine Reihe von vorgefertigten PDMS-Mischungen, die aus zwei Komponenten bestehen und beim Zusammenbringen die Vernetzung starten. Der Nachteil der fertigen Gemische ist die recht unbekannt Zusammensetzung der Komponenten. Für die Zielsetzung der Herstellung von möglichst definierten PDMS-Elastomeres müssen die Edukte und dessen verhältnismäßige Zusammensetzung bekannt sein, um bessere Rückschlüsse auf das Polymernetzwerk zurückführen zu können.

Nach dem heutigen Stand werden die PDMS-basierten biomimetischen elastischen Materialien für Lebend-Zellanalysen eingesetzt, dessen Elastizität von ca. 10 kPa bis über ein 1 MPa reicht.[14]

³ M_e : *engl.* entangled molecular weight

⁴RTV: *engl.* Room Temperature Vulcanizing

⁵LTV: *engl.* Low Temperature Vulcanizing

⁶HTV: *engl.* High Temperature Vulcanizing

2.4.3 Neues definiertes PDMS-System für Lebend-Zellanalysen

In dieser Arbeit wird ein neues RTV-System für Lebend-Zellanalysen entwickelt, das auf definierten PDMS-Polymeren basiert. Hierfür wird ein vinylterminiertes Polydimethylsiloxan mit dem größten kommerziell erhältlichen Molekulargewicht als zu vernetzendes Polymer verwendet. Um möglichst weiche PDMS-Elastomere herstellen zu können, wird als Vernetzer auch ein möglichst großes Polymer eingesetzt. Der Vernetzer ist ein statistisches Copolymer mit Dimethylsiloxan-Einheiten, die die Netzwerkketten des Elastomers verlängern sollen und Methylhydrosiloxan-Einheiten, die die Vernetzungspunkte ermöglichen sollen. Das Polymer und der Vernetzer werden durch eine platin-katalysierte Hydrosilylierung⁷ miteinander vernetzt (siehe Abb. 2.12).

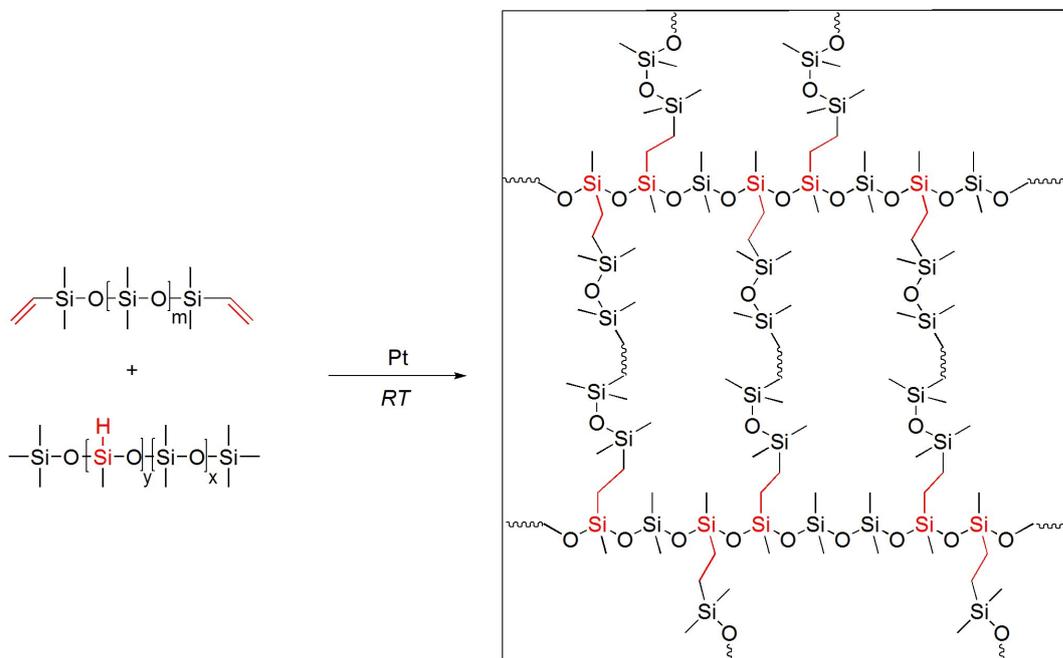


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des verwendeten PDMS-Systems für die Herstellung ultraweicher PDMS-Elastomere. Das hier gezeigte Produkt ist nur eine schematische Darstellung eines Teils des Netzwerkes. In der Realität bildet sich ein unstrukturiertes 3D-Netzwerk mit variierenden Abständen zwischen den Vernetzungspunkten.

Da für die Elastizität von 1 kPa die theoretischen Netzwerkketten mit einem Molekulargewicht von ca. 4.800.000 g/mol nicht realisiert werden können, werden stattdessen Fehlstellen in das Polymernetzwerk eingebaut. Die Fehlstellen sollen zum einen die Netzwerkkettenlänge vergrößern und zum anderen freie Ketten erzeugen, die nur an einem

⁷Die Hydrosilylierung und die Wahl des Katalysators wird Kap. 2.5.1 (S. 45) genauer erläutert.

Ende an das Netzwerk gebunden sind. So kann in der Summe der elastische Beitrag gesenkt werden.

Um dieses Ziel zu erreichen wird die Konzentration des Vernetzers und somit die Konzentration der reaktiven Gruppen (Hydrosilan) gesenkt. Das heißt, dass der stöchiometrische Faktor r , der bei diesem System durch die Stoffmenge des Hydrosilan- und Vinylgruppen bestimmt wird, kleiner eins sein sollte.

$$r = \frac{f \cdot n_{Hydrosilan}}{2 \cdot n_{Vinyl}} < 1 \quad (2.47)$$

Die Senkung des stöchiometrischen Faktors kann auch dazu beitragen, dass manche vinylterminierte PDMS-Polymere gar nicht an das Netzwerk gebunden werden. Diese werden frei als Sol vorliegen, einen gewissen Beitrag zur Viskoelastizität beitragen und die mechanischen Eigenschaften des PDMS-Elastomers beeinflussen. Aus diesen Gründen ist es notwendig sowohl den elastischen als auch den viskosen Anteil zu betrachten, um eine genaue Charakterisierung der PDMS-Elastomere zu ermöglichen.

Theoretisch wird durch die Erhöhung der Solfraktion die Konzentration der elastisch aktiven Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit⁸ verkleinert, so dass nach Gl. 2.46 (S. 37) der Elastizitätsmodul gesenkt wird. Der Einfluss des Sols wird gezielt ausgenutzt, um eine hohe Weichheit zu erreichen. So wird im Verlauf der Arbeit ein inertes trimethylterminiertes PDMS zu den Edukten hinzugefügt, der keine Möglichkeit hat an das Netzwerk zu binden und so nur die Solfraktion erhöht. Das PDMS-Elastomer wird demnach mit inerten trimethylterminierten PDMS gefüllt, so dass die Konzentration der aktiven Vernetzungspunkte ϑ_k noch kleiner wird.

Weiterhin werden auch PDMS-Elastomere mit dem stöchiometrischen Faktor $r > 1$ hergestellt, um auch PDMS-Elastomere mit höheren Elastizitäten um 50-100 kPa herzustellen.

2.4.4 Funktionalisierte elastische PDMS-Elastomere

Die Verwendung von Polydimethylsiloxan-basierten Materialien in der Biologie und Medizin erfolgt auf der Grundlage der guten Verträglichkeit für das biologische Gewebe. PDMS-Elastomere sind nicht zelltoxisch und können daher in der Zellmechanik eingesetzt werden. Aus chemischer Sicht bedeutet die atoxische Eigenschaft des PDMS

⁸Die Anzahl der Vernetzungspunkte pro Volumeneinheit wird im Kap. 2.3.3 (S. 37) durch die Vernetzungsdichte ϑ_k beschrieben.

eine schwache bis gar keine chemische Reaktivität. Diese für die Zellen überaus positive Eigenschaft führt bei chemischen Umsetzungen mit PDMS-Elastomeren zu großen Herausforderungen. Denn PDMS geht bei Standardbedingungen⁹ kaum Reaktionen ein. Erst beim Einsatz von stark ätzenden Substanzen wie Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Ionenplasma sind Erfolge zu verzeichnen.[62] Solch aggressive Methoden haben zur Folge, dass die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche eines PDMS-Elastomers unkontrolliert verändert werden, weil zum Beispiel eine nanometer-dünne Schicht des SiO₂ entsteht.[21] Dadurch wird die Elastizität, die für zellmechanische Analysen von Bedeutung ist, sehr stark beeinflusst.

Deswegen ist es von großem Interesse schonendere Methoden zu entwickeln, um PDMS-Elastomeroberflächen chemisch zu funktionalisieren, ohne dessen Elastizität stark zu beeinflussen. Für diese Aufgabenstellung ist eine Aktivierung der inerten PDMS-Oberfläche vonnöten, um anschließend die kovalente Anbindung von Biomolekülen wie z. B. Proteinen durchführen zu können.

Wu et al. entwickelte eine Methode, bei der die PDMS-Elastomere keinen aggressiven Behandlungen ausgesetzt waren.[63] Bei dieser Vorgehensweise wurden PDMS-Edukte vor der Vernetzung mit einem Initiator (2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl) vermischt, der aufgrund seiner Vinylgruppe mit dem PDMS-Netzwerk kovalente Bindung eingehen konnte. Als Ergebnis entstand ein PDMS-Elastomer, das eine tertiäre Bromidgruppe sowohl im Volumen als auch auf der Oberfläche besaß.

Folgend konnte durch die tertiäre Bromidgruppe auf der PDMS-Elastomeroberfläche eine SI-ATRP-Reaktion¹⁰ eingeleitet werden. SI-ATRP gehört zu den kontrollierten radikalischen Reaktionen und ist eine gängige Methode, um biofunktionalisierte Oberflächen herzustellen.[64]

Über die Wahl eines Acrylat-Monomers kann die Funktionalität der Oberfläche bestimmt werden. So können Amine, Carbonsäuren und Oligomere wie Polyethylenglycol (PEG) auf eine Oberfläche angebracht werden. *Wu et al.* ließen Poly(ethylenglycol)-methacrylat auf der Oberfläche von PDMS-Elastomeren polymerisieren, um anschließend Proteine kovalent zu binden (siehe Abb. 2.13).[65]

Wu et al. verwendeten ein PDMS-Elastomer mit hoher Elastizität ($E > 1$ MPa). Das Polymernetzwerk des PDMS war sehr kompakt und besaß kaum Solfraktion, so dass in den einzelnen Reaktionsschritten organische Lösungsmittel zum Einsatz kamen und nur

⁹Standardbedingungen: $T = 25$ °C und Druck $p = 1013,25$ mbar

¹⁰SI-ATRP: *engl.* Surface Initiated - Atom Transfer Radical Polymerization, Oberflächeninitiierte - Radikalische Atomtransfer-Polymerisation, im Verlauf der Arbeit nur als ATRP-Reaktion bezeichnet. Näheres im Kap. 2.5.2, S. 47

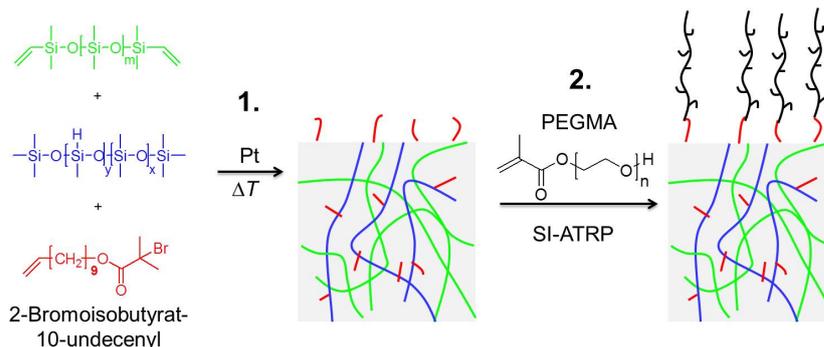


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Biofunktionalisierung von *Wu et al.*[63]
 1. Herstellung eines PDMS-Elastomers mit einer tertiären Bromidgruppe auf der Oberfläche. 2. SI-ATRP-Reaktion mit Poly(ethylenglycol)-methacrylat (PEGMA).[65]

geringfügige Auswirkungen auf die Elastizität hatten.

Anders als bei *Wu et al.* werden in meiner Arbeit weiche PDMS-Elastomere mit hohem Anteil an Solfraktion hergestellt. Der Solanteil hat einen wesentlichen Einfluss auf die Elastizität und das viskoelastische Verhalten der PDMS-Elastomere und macht sie weicher. Deswegen darf der Einsatz von organischen Lösungsmitteln, die das Sol auswaschen könnten, nicht verwendet werden. Das Arbeiten mit weichen PDMS-Elastomeren stellt daher eine besondere Herausforderung dar und die Reaktionsschritte müssen neu überdacht und erarbeitet werden.

Das Ziel ist deswegen, die Reaktion von *Wu et al.* zu modifizieren und auf weiche PDMS-Elastomere anzupassen, so dass zum Schluss ein chemisch aktives PDMS-Elastomer, dessen mechanische Eigenschaften durch die Reaktionsschritte nicht beeinflusst werden.

2.5 Chemische Reaktionen

In dieser Arbeit werden hauptsächlich zwei Reaktionsarten durchgeführt. Die Hydroxylierung wurde für die Vernetzung der PDMS-Polymere und die radikalische Atomtransfer-Polymerisation für die Funktionalisierung der PDMS-Elastomeroberfläche verwendet. Die Reaktionen und deren Mechanismen werden in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich behandelt.

2.5.1 Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung ist in der Chemie eine der wichtigsten Reaktionen der Hydrosilane. Dabei reagieren sie unter katalytischer Addition mit Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff, Sauerstoff oder Stickstoff (siehe Abb. 2.14).[66]

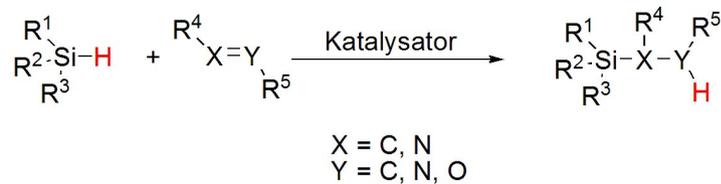


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer allgemeinen Hydrosilylierung

Sommer et al. führte 1947 die erste Hydrosilylierung durch und konnte durch eine Peroxidkatalyse Trichlorsilan mit 1-Okten verbinden.[67] Der heutige Stellenwert der Hydrosilylierung ist hauptsächlich in der Silikonchemie zu finden. Sie wird für die Herstellung von Organosiloxanverbindungen und für dessen Vernetzung zu Elastomeren verwendet. Diese Möglichkeiten wurden erst durch den Einsatz des Speier-Katalysators¹¹ geboten, der später durch den stabileren und selektiveren Karstedt-Katalysator (siehe Abb. 2.15) ersetzt wurde.[68, 69]

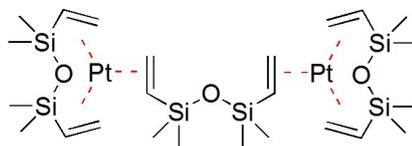


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Karstedt-Katalysators[70]. Der Karstedt-Katalysator entsteht durch die Zugabe von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan zu Hexachloroplatinsäure. Jeweils drei Vinylgruppen der 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxane stabilisieren das Platinzentrum.

1965 entwickelten *Chalk* und *Harrod* einen Mechanismus für die Hydrosilylierung, der auf einem Übergangsmetallkomplex basiert und bis heute noch gültig ist (siehe Abb. 2.16).[71]

Allgemein läuft der Mechanismus in 4 Schritten ab und wird hier anhand einer homogenen Katalyse am Beispiel einer Vinylgruppe und eines Pt-Übergangskomplexes dargestellt:

¹¹Der Speier-Katalysator besteht aus Hexachloroplatinsäure H_2PtCl_6 gelöst in *iso*-Propanol

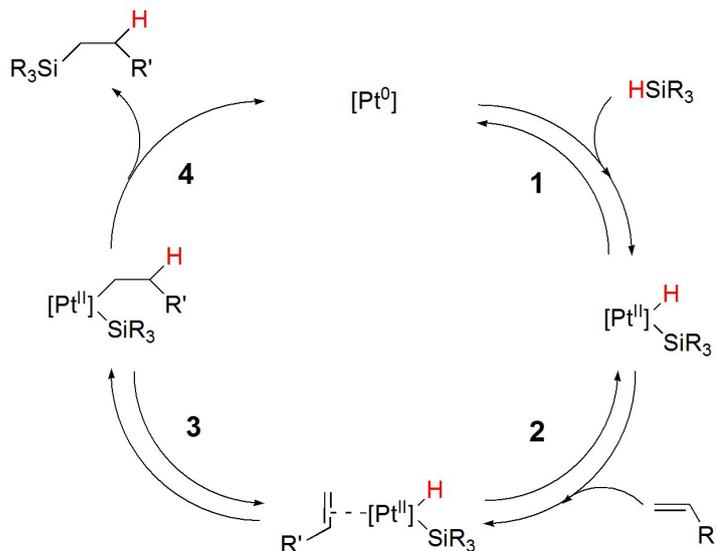


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des Mechanismus für die Hydrosilylierung nach *Chalk* und *Harrod*.

1. Oxidative Addition des Übergangsmetallkomplexes durch Hydrosilan.
2. η^2 -Koordination der Vinylgruppe an den Metallübergangskomplex.
3. Insertion der Vinylgruppen in die Metall-Wasserstoffbindung und Bildung einer Si-C-Bindung.
4. Irreversible reductive Eliminierung des Produkts und Wiederherstellung des Katalysators.

Die Produkte werden überwiegend nach der Anti-Markovnikov-Regel¹² gebildet. Mögliche Nebenreaktionen können durch Bildung von kolloidalen Pt⁰-Partikeln entstehen, die zum Beispiel die Regioselektivität beeinflussen.[73]

Prinzipiell kann die Wahl und die Konzentration des Katalysators über die benötigte Reaktionstemperatur für die Hydrosilylierung entscheiden.[74] Der hier erwähnte Karstedt-Katalysator wird für Vernetzungen bei Raumtemperatur eingesetzt und wird auch in dieser Arbeit verwendet, so dass ein RTV-System entsteht.

Da für die PDMS-Elastomere langkettige Polymere für die Hydrosilylierung eingesetzt werden, die sehr flexibel sind, so dass der Aspekt der Regioselektivität vernachlässigt

¹²Die Markovnikov-Regel besagt, dass bei der Addition von Halogenwasserstoffen an asymmetrische Alkene das Wasserstoffatom an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom addiert wird.[72]

werden kann. Es wird vermutet, dass die kolloidalen Pt⁰-Partikeln in den fertigen PDMS-Elastomeren toxische Wirkung auf biologisches Gewebe haben. Diese Vermutung wurde jedoch noch nicht bestätigt. Trotzdem werden die PDMS-Elastomere auf Zellkompatibilität untersucht, um mögliche zelltoxische Auswirkungen auszuschließen.

2.5.2 Radikalische Atomtransfer-Polymerisation

Die radikalische Atomtransfer-Polymerisation (ATRP)¹³, auch lebende, radikalische Polymerization genannt, wird als eine kontrollierte Reaktion zur Herstellung von Polymeren verwendet.[75] Eine normale radikalische Polymerization besitzt aufgrund der hohen Reaktivität der Radikale nur wenig Kontrolle. Die Radikale sind einerseits nicht selektiv und können andererseits durch Kettenabbruchreaktionen zu polydispersen Produkten führen. Bei der ATRP-Reaktion werden die Kettenabbruchreaktionen unterdrückt.[76]

Diese Entdeckung wurde 1995 von *Sawamoto* und *Matyjaszewski* unabhängig voneinander gemacht.[77, 78] Heutzutage existieren viele Verfahren zur der ATRP-Reaktion, die alle auf dem selben Prinzip beruhen. Ähnlich wie bei der normalen radikalischen Reaktion werden freie Radikale erschaffen, dessen Konzentration jedoch durch ein dynamisches Gleichgewicht mit einer sogenannten schlafenden desaktivierten Spezies sehr klein gehalten wird (siehe Abb. 2.17).

Die ATRP wird durch eine Organohalogenidverbindung (Initiator, schlafende Spezies) eingeleitet, wobei eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogenid-Bindung durch die Übertragung des Halogens auf einen Kupferkomplex und die Oxidation des Kupfers erreicht wird (aktivierte Spezies). Das Reaktionsgleichgewicht ist auf der Seite der schlafenden Spezies ($k_a < k_d$), so dass die Konzentration der Radikale gering gehalten wird. Die Radikale können mit einem Monomer (M) reagieren, wobei das neue Radikal durch das Gleichgewicht zurück in die schlafende Spezies umgewandelt und die Radikalkonzentration abgesenkt wird. Auf diese Weise kann die Polymerisation nach und nach ablaufen.

Das Kupfer wird durch Chelatliganden komplexiert, sodass das Kupfer(I) in Lösung geht und ein Halogenid aufnehmen kann. Die Wahl der Liganden hängt dabei individuell von den Reaktionsbedingungen ab.[80] Die Wahl des Initiators und des Monomers sollte sich auf eine vergleichbare Struktur und Reaktivität der beiden beziehen. Generell werden als Initiatoren Organohalogenide verwendet, bei dessen homolytischer Spaltung ein

¹³ATRP: *engl.* Atom Transfer Radical Polymerization

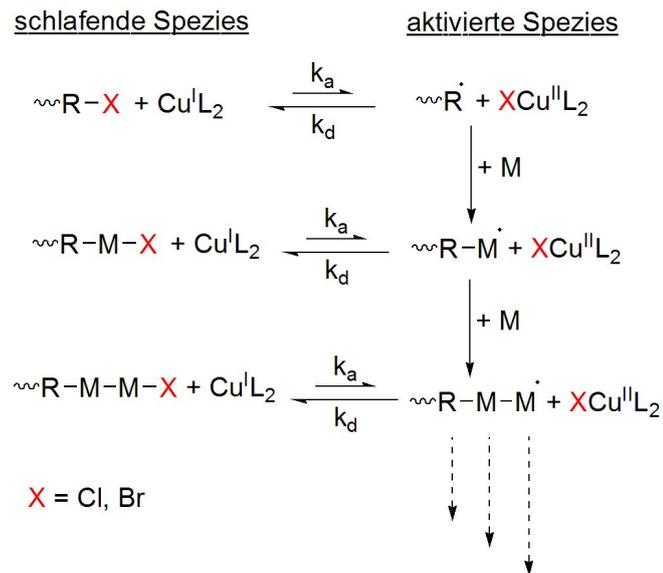


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der ATRP-Reaktion[79].

relativ stabiles Radikal gebildet wird. Das können tertiäre Alkylhalogenide, allylische oder auch benzyliche Halogenide sein.[81] Dasselbe Prinzip gilt auch für das Monomer, das Substituenten enthalten sollte, die das Radikal stabilisieren, wie zum Beispiel Methacrylate.[82, 83]

In dieser Arbeit wird als Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl eingesetzt, dessen tertiäre Bromidgruppe die Radikalbildung ermöglicht. Als Monomer wird Poly(ethylenglycol)-methacrylat verwendet, das durch die Methacrylatgruppe die Polymerization einleitet.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

3.1 Verwendete Polydimethylsiloxan Edukte zur Herstellung von Polymernetzwerken

In dieser Arbeit wurden Polydimethylsiloxan Polymere (PDMS) der Firma *ABCR*¹ verwendet. Die reaktiven Komponenten sollten nach einem Hydrosilylierungsmechanismus vernetzen, so dass als Polymer² ein vinylterminiertes PDMS und als Vernetzer³ eine PDMS-Verbindung mit mindestens drei Hydrosilangruppen verwendet wurde. Die Vernetzung sollte bei Raumtemperatur stattfinden können und durch einen Karstedt-Katalysator aktiviert werden.

Für die Zielsetzung der weichen Elastomere sollte nach Gl. 2.7 ein Polymer mit möglichst großen Molekulargewicht verwendet werden. Als Vernetzer diene ein statistisches Copolymer aus Methylhydrosiloxan und Dimethylsiloxan Monomereinheiten, wobei der Gehalt an Methylhydrosiloxan verhältnismäßig gering sein sollte. Das Molekulargewicht wurde so groß wie möglich gewählt, so dass im resultierenden Netzwerk der Abstand zwischen den Vernetzungspunkten möglichst groß wurde.

Das Polymer wurde im Verlauf der Arbeit drei mal bestellt und auf Polydispersität untersucht, um Abweichungen unter den Chargen festzustellen. Die Untersuchung wurde

¹*ABCR* GmbH, Karlsruhe

²Als Polymer wird in dieser Arbeit das Edukt bezeichnet, das hauptsächlich die Netzwerkketten ausbilden soll.

³Der Vernetzer stellt zusammen mit dem Polymer die Vernetzungspunkte her.

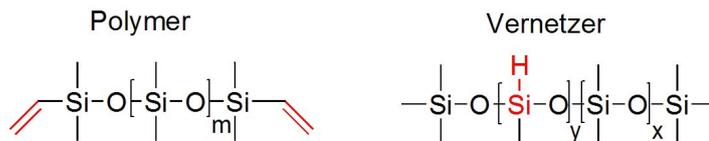


Abbildung 3.1: Strukturformel des Polymers vinylterminiertes Polydimethylsiloxan und des Vernetzers Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer. Die reaktiven Gruppen sind rot markiert.

mittels einer Größenausschlusschromatografie (GPC)⁴ durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass alle drei Bestellungen exakt die selbe Zusammensetzung hatten (siehe Abb. 3.2B). Zudem wurde eine weitere Analyse zur Bestimmung des Polydispersitätsindex durchgeführt (siehe Abb. 3.2A).

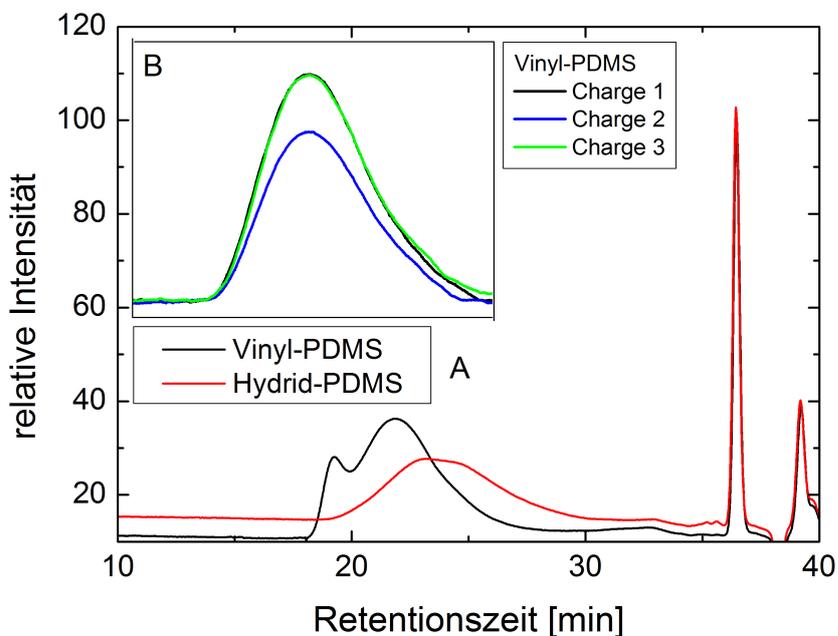


Abbildung 3.2: Ergebnisse der GPC-Analyse, A: GPC-Analyse von Vinyl-PDMS (Charge 1) und Hybrid-PDMS zur Bestimmung des PDI. Hierfür wurden sowohl der UV- als auch der Lichtstreuendetektor verwendet. B: GPC-Analyse der Charge 1-3 des Polymers. Hier wurde nur ein Lichtstreuendetektor verwendet, um die Kurvenbreiten mit einander vergleichen zu können.

⁴Die Analyse erfolgte mit einer GPC 1260 Infinity der Firma Agilent, (Santa Clara, Kalifornien Vereinigte Staaten), die mit vier Säulen (PLgel MIXED 5 μm) ausgestattet war. Als Laufmittel wurde Toluol mit einer Flussrate 1 mL/min und als Standard Polystyrol verwendet. Als Detektoren kann ein Lichtneudetektor und ein UV-Detektor eingesetzt werden.

Der Polydispersitätsindex wurde aus Abb. 3.2A wie folgt berechnet.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3.2)$$

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.3)$$

Hier ist M_i die molare Masse der Polymere i , N_i ist die Anzahl der Polymere mit der molaren Masse M_i , M_n ist das Zahlenmittel der molaren Massen und M_w ist das Gewichtsmittel der molaren Massen.

Das Hydrid-PDMS wurde nur einmalig bestellt. Da es nur in geringen Mengen eingesetzt wurde, konnte nur diese Bestellung untersucht werden. Dieses vinylterminiert PDMS wird in der gesamten Arbeit als Hauptbestandteil für die Herstellung der PDMS-Elastomere eingesetzt. Dessen physikalische Eigenschaften gelten deshalb als Ausgangswert für die rheologischen Untersuchungen (siehe Kap. 4.2.1, S. 70).

Tabelle 3.1: Physikalische Daten des Polymers und des Vernetzers

Herstellerangaben	Polymer	Vernetzer
Bezeichnung	DMS-V52	HMS-064
Molare Masse [g/mol]	155.000	55.000-65.000
Funktionalität	2	51 ^a
Dichte [g/cm ³]	0,98	0,97
Viskosität bei 25 °C [Pa s]	165	8-11
Gemessenen Werte		
M_n [g/mol]	90.200	37.800
M_w [g/mol]	164.300	93.200
PDI	1,82	2,47
Bezeichnung in der Arbeit	Vinyl-PDMS	Hydrid-PDMS

^aDie Funktionalität des Hydrid-PDMS wurde aus der Herstellerangabe des Gehaltes an Hydroxylgruppen 5-7 mol% berechnet.

Das Polymer und der Vernetzer sind polydispers, jedoch lässt sich das nicht vermeiden, da sie technisch hergestellt wurden.

1,3-Divinyltetramethyldisiloxan-Platin-Komplex (Karstedt-Katalysator)

Herstellerangaben:

Bezeichnung: SIP6830.3

Gew% Platin: 3,0 - 3,5

Dichte: 0,98 g/cm³

Der Karstedt-Katalysator wurde nur einmal erworben und für Gebrauchszwecke verdünnt (siehe Kap. 4.1.3, S. 69). Der Genaue Gehalt an Platin wurde bei 3,4 Gew% ermittelt.

3.1.1 Weitere Edukte zur Herstellung modifizierter oder funktionalisierter Polymernetzwerke

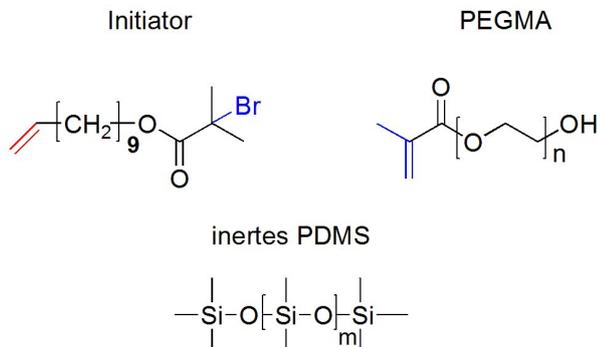


Abbildung 3.3: Strukturformel des Initiators 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl, des PEGMA Poly(ethylenglycol)methacrylat und des inerten PDMS trimethylterminiertes Polydimethylsiloxan. Die rote Vinylgruppe wird in der Hydrosilylierung (Vernetzung) umgesetzt. Die blauen Gruppen werden in der ATRP-Reaktion umgesetzt.

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan (PDMS-117)

PDMS-117 wurde von der Firma *ABCR*¹ erworben.

Herstellerangaben:

¹*ABCR* GmbH, Karlsruhe

Bezeichnung: DMS-V46
Molare Masse: 117.000 g/mol
Dichte : 0,98 g/cm³
Viskosität bei 25 °C: 60 Pa s

PDMS-117 wird im Kap. 4.3.7 (S. 90) zur Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen Kettenlängen der Polymere auf das Polymernetzwerk verwendet. Die Strukturformel gleicht der von dem Polymer in Abb. 3.1.

Trimethylterminiertes Polydimethylsiloxan (inertes PDMS)

Das inerte PDMS wurde von der Firma *ABCR*¹ erworben.

Herstellerangaben:

Bezeichnung: DMS-T31
Molare Masse: 28.000 g/mol
Dichte : 0,97 g/cm³
Viskosität bei 25 °C: 1 Pa s

Das inerte PDMS wird im Kap. 4.2.4 (S. 77) zur Untersuchung des Einflusses von nicht reaktiven Polymeren auf das Polymernetzwerk verwendet. Die Strukturformel ist in Abb. 3.3 dargestellt.

2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl (Initiator)

Der Initiator wurde von der Firma *Sigma Aldrich*⁵ erworben.

Herstellerangaben:

Reinheit: > 95%
Molare Masse: 319 g/mol
Dichte : 1.08 g/cm³

2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl wurde als zusätzliche chemisch aktive Komponente in das Polymernetzwerk eingebaut (siehe Kap. 4.4.2, S. 94). Es diente später als Initiator

⁵*Sigma Aldrich*, St. Louis, Missouri, Vereinigte Staaten

für die ATRP-Reaktion (siehe Kap. 4.4.6, S. 104)

Poly(ethylenglycol)methacrylat (PEGMA)

PEGMA wurde von der Firma *Sigma Aldrich*⁵ erworben.

Herstellerangaben:

Gehalt an Inhibitor 4-Methoxyphenol: 900 ppm

M_n ⁶: 500 g/mol

Dichte : 1.10 g/cm³

Poly(ethylenglycol)methacrylat wurde als Monomer für die ATRP-Reaktion eingesetzt (siehe Kap. 4.4.6, S. 104). Mittels einer ¹H-NMR-Spektroskopie⁷ wurde festgestellt, dass PEGMA ca. 1300 ppm Inhibitor enthält und wurde daraufhin mit einer Säulenchromatographie⁸ aufgereinigt. Der Konzentration des Inhibitors wurde so auf 650 ppm gesenkt und für die Synthese eingesetzt.

Alle anderen Gebrauchskemikalien werden in Anhang C (S. 183) aufgelistet.

⁶ M_n ist das Zahlenmittel der molaren Massen.

⁷Die NMR Analyse (*engl.* Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanzspektroskopie) erfolgte mit einem 600 MHz NMR-Spektrometer der Firma *Bruker*, Billerica, Massachusetts, Vereinigte Staaten.

⁸Die vorgepackte Säule wurde von *Sigma Aldrich* (St. Louis, Missouri, Vereinigte Staaten) erworben.

3.2 Angewandte Analysemethoden

3.2.1 Lineare oszillatorische Scherrheologie

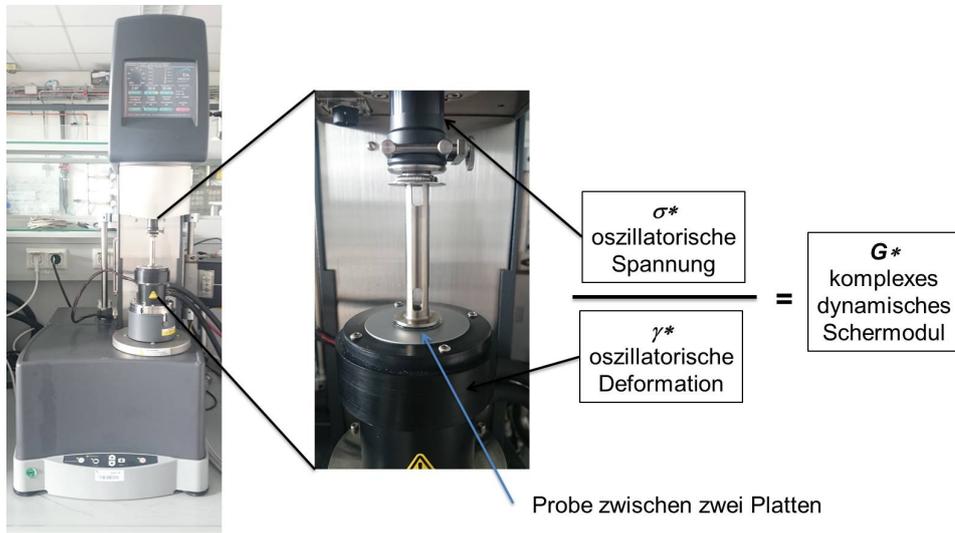


Abbildung 3.4: ARES-G2 Rheometer: Eine Polydimethylsiloxan Probe befindet sich zwischen zwei Platten. Der Motor (Peltierplatte) deformiert die Probe, während der Kraftsensor (oberes Element mit einer Platte) die Spannung misst.

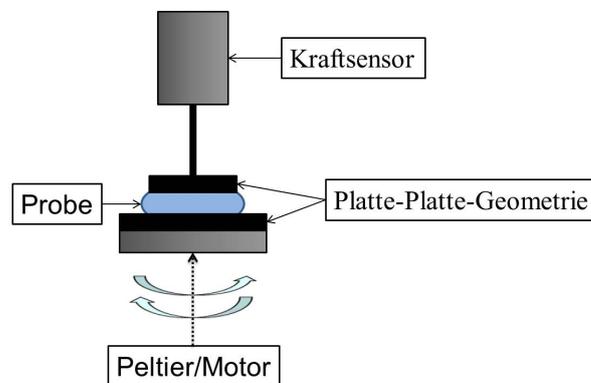


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Probe zwischen zwei Platten.

Die Untersuchung auf mechanisches Verhalten der PDMS-Substrate wurde mittels oszillatorischer Scherrheologie im ICS-1/JCNS-1⁹ durchgeführt. Hierfür wurden die Proben mit einem deformationskontrollierten Rheometer *ARES-G2*¹⁰ vermessen. Das heißt, die

⁹ICS-1/JCNS-1: Institute of Complex Systems 1: Neutronenstreuung/Jülich Centre for Neutron Science 1, Forschungszentrum Jülich GmbH

¹⁰*ARES-G2*: TA Instruments, New Castle, Delaware, Vereinigte Staaten

dynamische Scherdeformation γ^* wird in der Praxis als Amplitude γ in [%] vorgegeben und die dynamische Spannung σ^* als Antwort gemessen. Der Vorteil von *ARES-*

Tabelle 3.2: Spezifikation des Rheometers *ARES-G2*[84]

Kraftsensor	
Messwandler	Kraft/Drehmoment
minimales oszillierendes Drehmoment	0,05 $\mu\text{N m}$
maximales Drehmoment	200 mN m
Drehmomentauflösung	1 nN m
Normalkraftbereich	0,001-20 N
Bewegungsmotor	
maximales Drehmoment	800 mN m
Deformationsauflösung	0.04 μrad
minimale Deformation	1 μrad
Kreisfrequenzbereich	10^{-7} - 628 rad/s

G2 im Vergleich zu einem spannungskontrollierten Rheometer ist die Trennung der zu messenden Schlüsselkomponente dynamische Spannung σ^* , die durch einen Kraftsensor (FRT)¹¹ gemessen wird, von der ausgeübten oszillatorischen Deformation γ^* , die durch einen rotierend-oszillierenden Motor ausgeübt wird (siehe Abb. 3.4). Die Trennung dieser Komponenten erlaubt eine sehr hohe Genauigkeit.

Die Probe wird auf eine Peltierplatte aufgetragen, die die Temperatur der Probe reguliert. Ein zweites Element wird auf die Probe von oben angebracht, so dass die Probe zwischen der Platte und dem oberen Element eingespannt ist. Die Geometrie des Elements kann variiert werden.

In dieser Arbeit wurde die Geometrie mit einer Platte mit dem Durchmesser $d = 25$ mm aus Edelstahl verwendet, so dass die Probe zwischen zwei Platten eingespannt war. Der Abstand zwischen den Platten wurde auf 1 mm eingestellt. Dieser Abstand änderte sich aufgrund von Ausdehnungen und Kompressionen in der Probe und dem Element bei Temperaturvariation und wird über der Änderung in der Normalkraft¹² nachjustiert.

¹¹FRT: *engl.* Normal Force Rebalance Transducer

¹²Der Kraftsensor reguliert über die Normalkraft die Höhe der oberen Geometrie, so dass diese immer im Kontakt mit der Probe bleibt.

Diese Änderung wurde instantan vom Rheometer registriert und umgerechnet, so dass die Präzision der Messungen gewährleistet war.

3.2.2 Indenter-Analyse

Die Analyse mittels eines Indenters (auch Eindringkörper genannt) ist eine gängige und schnelle Methode zur Elastizitätsbestimmung von Materialien. In dieser Arbeit wurde ein Indenter verwendet (siehe schematische Darstellung in Abb. 3.6), der auf der Grundlage von *Levental et al.* [85] basiert und im ICS-7¹³ entwickelt wurde. Der Aufbau besteht aus einer Plattform, die mit einem Schrittmotor in z -Richtung bewegt werden kann und mit einem Biegebalken-Kraftsensor *KD78*¹⁴ (in Abb. 3.6 als Feder dargestellt) ausgestattet ist. An dem Kraftsensor ist ein zylindrischer Körper mit einem Durchmesser d befestigt. Wird die Plattform bewegt, so dringt der Körper in eine Probe mit bekannter Höhe h_{Probe} ein, wobei die Probe eine Kraft F_{ind} auf den Kraftsensor ausübt. Bei bekannter Eindringtiefe in die Probe h_{ind} kann das Elastizitätsmodul der Probe E_{ind} nach Gl. 3.4 bestimmt werden.

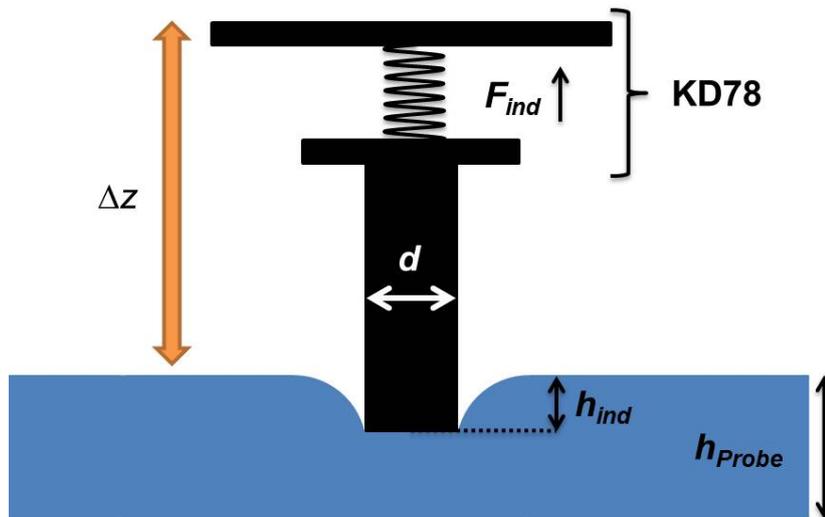


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau des Indenters von ICS-7

$$E_{ind} = \frac{F_{ind} \cdot (1 - \nu_{Probe}^2)}{h_{ind} \cdot \kappa \cdot d} \quad (3.4)$$

wobei κ der Hayes Korrekturfaktor[86] für endliche Schichtdicke der Probe und ν_{Probe} die Poissonzahl der Probe, die bei elastischen Materialien $\nu \approx 0,5$ beträgt, ist.[46] In der

¹³ICS-7: Institute of Complex Systems 7: Biomechanik, Forschungszentrum GmbH

¹⁴KD78, ME-Meßsysteme GmbH, Hennigsdorf

Tabelle 3.3: Spezifikation des Indenters von ICS-7

Kraftsensor <i>KD78</i>	
Typ	Biegebalken-Kraftsensor
Nennkraft	500 mN
Genauigkeitsklasse	0,1%

Literatur wurde in erster Näherung das resultierende Elastizitätsmodul in das dynamische Speichermodul G' aus den oszillatorischen Scherexperimenten umgerechnet¹⁵. [85] Die Indenter-Analyse erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird der Indenter mehrmals Stufenweise in die Probe eingedrückt und nach jedem Eindringen 40 min lang die Relaxation der Probe vermessen. Für die Auswertung wurde jeweils der letzte Teil des Relaxationsspektrums verwendet (siehe Abb. 3.7). Das heißt die Ergebnisse für E_{ind} gelten näherungsweise für unendlich lange Relaxationszeiten, bei denen keine Abhängigkeit der Elastizität gegenüber der Relaxationszeit mehr gegeben ist. Anschließend wurde der Indenter mit denselben Stufen aus der Probe herausgefahren, so dass für jede Probe zwei Kalibrierungsgeraden entstanden. Da die Anzahl der Stufen über die Qualität der Kalibrierungsgeraden entscheiden, wurden für die Messungen mindestens 6 Stufen gewählt.

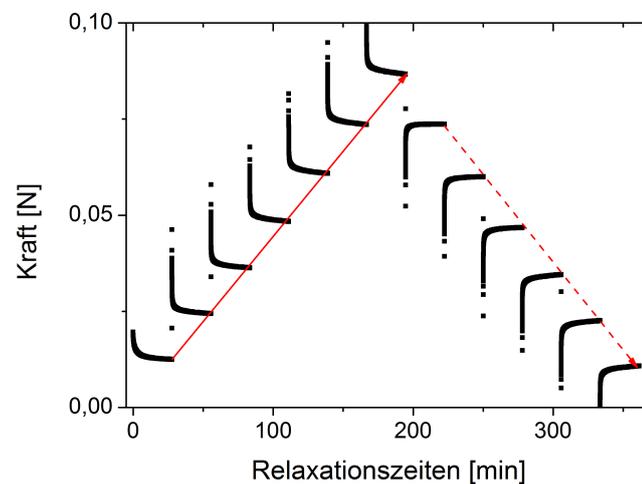


Abbildung 3.7: Darstellung einer Beispielmessung der Indenter-Analyse. Der rote Pfeil zeigt die Werte beim Eindringen und der rote gestrichelte Pfeil zeigt Werte beim herausfahren des Indenters.

¹⁵In dieser Arbeit wird für die Umrechnung die Gl. 2.44 (S. 36) verwendet.

In dieser Arbeit werden der Gleichgewichtsmodul bei unendlich kleinen Kreisfrequenzen G_0 mit E_{ind} verglichen. Der Vergleich der Ergebnisse wird in Kap. 4.5 (S. 112) behandelt.

3.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Ein Molekül besitzt $3 N_F$ Freiheitsgrade, wobei N_F die Anzahl der Atome ist. In mehratomigen Molekülen kann jedes einzelne Atom Bewegungen in den drei Richtungen des Raumes ausführen. Bewegen sich alle Atome in dieselbe Richtung, so erfährt das Molekül eine Bewegung im Sinne einer Translation. Für alle drei Raumrichtungen sind es 3 Freiheitsgrade für die Translation. Für nicht lineare Moleküle werden drei Freiheitsgrade für Rotation verwendet, wobei es bei linearen Molekülen nur zwei sind, weil die Rotation entlang der Längsachse des Moleküls zu keiner Änderung führt. Für die Schwingungen bleiben $3 N - 6$ Freiheitsgrade ($3 N - 5$ für lineare Moleküle) übrig.[87]

Der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) liegt die Absorption der Energie von Photonen zur Anregung von Schwingungen zugrunde. Dabei werden in einem Molekül durch Absorption von Lichtenergie im Wellenlängenbereich von 1 bis 1000 μm mechanische Schwingungen von Atomen oder funktionellen Gruppen angeregt¹⁶. Die Photonen eines monochromatischen Lichtstrahls können auch elastische Stöße mit Molekülen oder auch nur in Teilbereichen der Moleküle erleiden. Es entsteht eine energieverlustfreie Rayleigh-Streuung. Bei unelastischen Stößen (unter Energieverlust) werden Molekülschwingungen angeregt und die gestreuten Photonen als schwache Emissionen im längerwelligen Spektralbereich registriert.[88]

IR Absorptionsspektren werden nicht in Abhängigkeit von der Wellenlänge, sondern von der Wellenzahl aufgezeichnet. Anhand der IR-Spektren können funktionelle Gruppen ermittelt werden, weil sie spezifische Absorptionsbanden aufweisen. Die IR-Spektroskopie eignet sich gut, um zum Beispiel Sauerstoffverbindungen qualitativ nachzuweisen.[28, 87] In dieser Arbeit wurde ein TENSOR 27 FT-IR-Spektrometer (Bruker Corporation) mit einer Diamant ATR-Messeinheit und Standard KBr Strahlenteiler verwendet. ATR ist die Abkürzung für abgeschwächte Totalreflexion¹⁷ (siehe Abb. 3.8) und eignet sich gut, um Oberflächenanalysen durchzuführen.

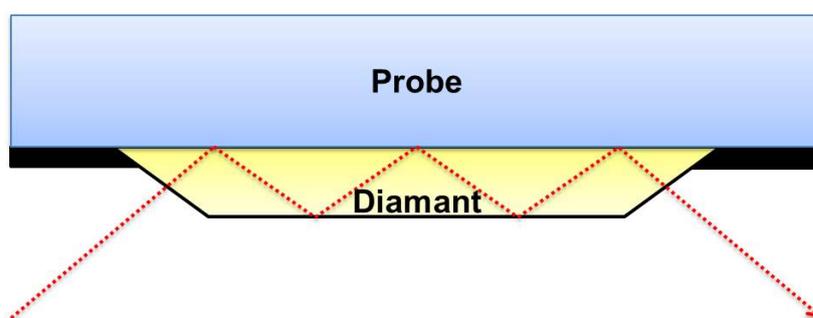
Bei dieser Methode wird der Unterschied in Brechungsindizes n_D^{20} zwischen einem Kristall mit hohem n_D^{20} und der Probe, die eine kleineren n_D^{20} als der Kristall hat, ausgenutzt. Trifft ein IR-Strahl beim Durchgehen des Kristalls auf die Grenzfläche einer Probe,

¹⁶Durch Änderung des Dipolmoments in dem Molekül wird die IR-Strahlung absorbiert.

¹⁷ATR: *engl.* Attenuated Total Reflection

Tabelle 3.4: Spezifikation des ATR-IR-Spektrometers *TENSOR 27*

Lichtquelle	mittleres Infrarot (MIR)
Strahlenteiler	KBr
Spektrale Bandbreite	7.500 - 370 cm^{-1}
Maximale Auflösung	0,5 cm^{-1}
Messgeschwindigkeit	1,4-12,7 mm/sec
ATR-Kristall	Diamant

**Abbildung 3.8:** Schematischer Aufbau eines ATR-IR-Spektrometers

so wird er, aufgrund des höheren n_D^{20} in den Kristall zurückreflektiert. Bei der abgeschwächten Totalreflexion wird ein kleiner Teil der IR-Strahlung an der Grenzfläche von der Probe absorbiert. Die IR-Strahlung dringt dabei nur 1-2 μm in die Probe ein und hat einen Verlust in der reflektierten IR-Strahlung zu folge. Die Änderung der Intensität der reflektierten IR-Strahlung wird in Abhängigkeit von der Wellenzahl als Absorptionsspektrum aufgezeichnet.[87]

Bei der Analyse wurden die Proben mit der zu analysierenden Oberfläche auf den Diamanten gepresst, so dass keine Zwischenräume zwischen Probe und Kristall entstanden. Der Messbereich lag bei 800 - 4000 cm^{-1} , wobei pro Messung 128 Scans durchgeführt wurden. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} und das Hintergrundspektrum wurde vor jeder Messung durchgeführt und vom Absorptionsspektrum subtrahiert. Ein Beispiel eines IR-Spektrums vom vernetzten Polydimethylsiloxan ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die Vergleiche mit der Literatur für Polydimethylsiloxan können durch die Arbeiten von *Cai et al.*[89] durchgeführt werden.

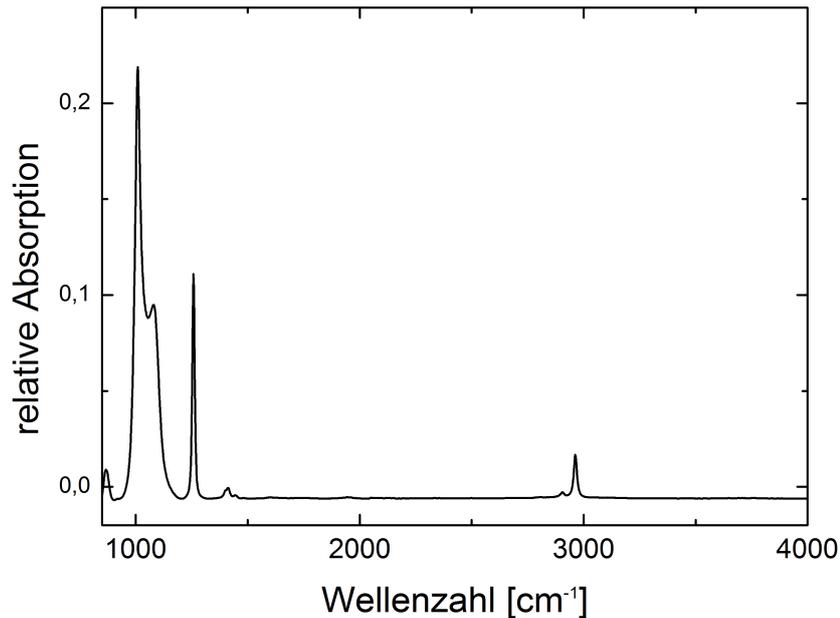


Abbildung 3.9: IR-Spektrum eines quervernetzten Polydimethylsiloxans (PDMS-Elastomer)

3.3 Zellkultur und Mikrostrukturierung

3.3.1 Kardiale Myozyten

In dieser Arbeit werden kardiale Myozyten von Ratten zur Zellkompatibilitäts- und Adhäsionsuntersuchungen an PDMS-Elastomere verwendet. Die kardialen Myozyten wurden im ICS-7 direkt aus Rattenembryonen (pränatal, Tag 18 - 19) isoliert. Die Isolation wurde von dem Mitarbeiter *Benjamin Wolters*¹⁸ durchgeführt und erfolgte analog zum Versuchsprotokoll von *Hersch et al.*[90].

Die Untersuchung einzelner Myozyten wurde abhängig von der Substratpräparation mit aufrechter oder inverser Mikroskopie von dem ICS-7 Mitarbeiter *Benjamin Wolters* durchgeführt. Dafür wurden jeweils 20.000 bis 35.000 Zellen in 2 mL Nährmedium für Myozyten¹⁹ auf Polydimethylsiloxan-Elastomere (PDMS-Elastomere) ausgesät und bei 37 °C und einem CO₂-Gehalt von 5% kultiviert.

¹⁸*Benjamin Wolters*: ICS-7, Forschungszentrum Jülich GmbH

¹⁹Das Nährmedium setzt sich zusammen aus, 1) F-10 Ham Nährmedium, *Sigma Aldrich*; 2) 10% Fetal Bovine Serum, *Biochrom*, Berlin; 3) 1% Penicillin/Streptomycin-Lösung, *Sigma Aldrich*; 4) 0,5% ITS-Lösung (Insulin/Transferrin/Natriumselenit), *Sigma Aldrich*

3.3.2 Präparation der PDMS-Elastomere für die Lebend-Zellanalyse

Für die aufrechte Lichtmikroskopie wurden die PDMS-Elastomere nach Vorschrift B.1 (S. 177) in Zellkulturschalen (Durchmesser 35 mm) präpariert. Die Schichtdicke der PDMS-Elastomere betrug 1-3 mm.

Die Präparation der PDMS-Elastomere für die inverse Lichtmikroskopie erfolgte zuerst auf 55-80 μm dicken Deckgläsern (20 x 20 mm; Typ-Nummer: 00; *Menzel*). Die PDMS-Elastomere wurden nach Vorschrift B.3 (S. 179) angemischt und durch einen Rotationsbeschichter *Delta 10TT*²⁰ 1 Minute lang bei 2000 Rotationen pro Minute in ca. 100 μm dicken Schichten auf die Deckgläser aufgebracht. Die beschichteten Deckgläser wurden von unten auf Zellkulturschalen (Durchmesser Zellkulturschale 35 mm) mit einer Aussparung (Durchmesser Aussparung 18 mm) angebracht und im Ofen bei 80 °C ausgehärtet.

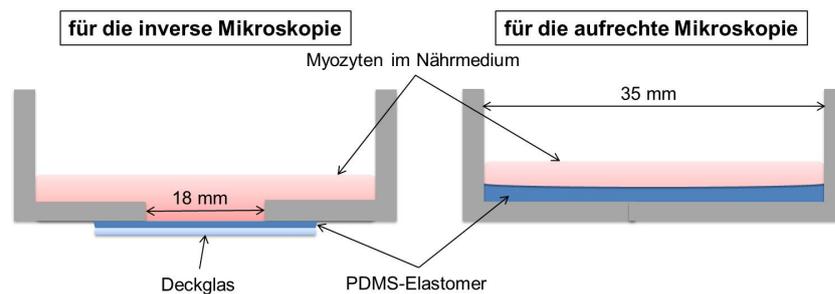


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Präparation von PDMS-Elastomeren für Lebend-Zellanalysen. Auf der linken Seite ist die Präparation für die inverse Mikroskopie und auf der rechten Seite für die aufrechte Mikroskopie.[91]

Alle untersuchten PDMS-Elastomere wurden mit $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$ humanem Fibronectin aus der Plazenta *BD bioscience*²¹ beschichtet. Hierfür wurde 500 μL einer phosphatgepufferten physiologischen Salzlösung, die 6,5 μg Fibronectin enthielt, auf die PDMS-Elastomere gegeben. Auf den präparierten PDMS-Elastomeren konnten anschließend die Myozyten ausgesät und zur Untersuchung im Lichtmikroskop betrachtet werden.

²⁰ *Delta 10TT*: *SÜSS MicroTec*, Garching

²¹ *BD bioscience*, San Jose, Kalifornien, Vereinigte Staaten

3.3.3 Herstellung von Mikrostrukturen

Für die Herstellung von mikrostrukturierten PDMS-Elastomeren wurden vorstrukturierte Siliziumschablonen verwendet. Die Struktur der Schablonen besteht aus einem einheitlichen Gitter, das aus quadratischen Grundelementen mit einer Kantenlänge von $2,5 \mu\text{m}$ aufgebaut und dessen Abstand $1,0 \mu\text{m}$ ist. Die Grundelemente haben eine Höhe von $0,5 \mu\text{m}$. Die PDMS-Gemische werden als Fluid auf die Schablonen gegossen und ausgehärtet. Nach dem Ablösen des fertigen PDMS-Elastomers besitzt dieses eine mikrostrukturierte Oberfläche.[92]

Um die Haftung der Siliziumschablonen mit dem PDMS so gering wie möglich zu halten, wurde die Schablone vorher hydroxyliert und durch chemische Gasphasenabscheidung mit *1H,1H,2H,2H*-Perfluorooctyltrichlorosilan⁵ beschichtet.[93] Die Vorbehandlung der Siliziumschablone wurde durch den Mitarbeiter *Nico Hampe*²² im Reinraum durchgeführt. Dadurch wird die Oberfläche der Schablonen sehr hydrophil und das fertige PDMS-Elastomer kann ohne Schädigung der Mikrostruktur abgelöst werden (siehe Abb. 3.11).

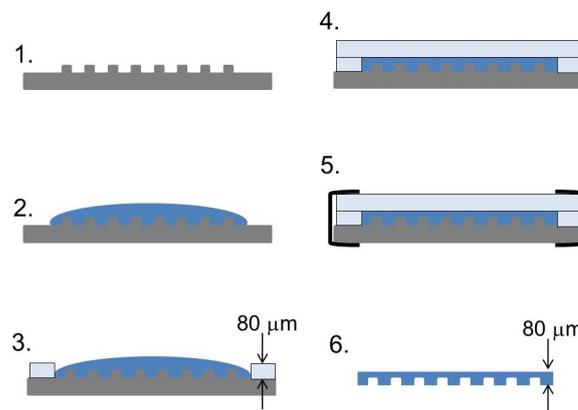


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Präparation von PDMS-Elastomeren mit Mikrostruktur. 1. Vorbehandelte Siliziumschablone; 2. PDMS-Gemisch wird auf die Schablone aufgebracht; 3. An den Seiten werden Abstandshalter angebracht, um die gewünschte Schichtdicke des PDMS-Elastomers zu gewährleisten; 4. Das PDMS-Gemisch wird abgedeckt; 5. Die Konstruktion wird mit Klammern fixiert und das PDMS-Gemisch in diesem Zustand ausgehärtet; 6. Die fertigen PDMS-Elastomere werden von der Schablone abgelöst.[91]

²²*Nico Hampe*: ICS-7, Forschungszentrum Jülich GmbH

Kapitel 4

Ergebnisse

Das Kapitel der Ergebnisse wird in sechs Bereiche aufgeteilt. Zuerst wird die generelle Herangehensweise an die Herstellung der PDMS-Gemische erläutert. Hier wird genau erklärt auf welche Faktoren schon vor der Vernetzung geachtet werden muss. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse der rheologischen In-situ-Verfolgung während der Vernetzung gezeigt. Das beinhaltet die Echtzeitverfolgung der Vernetzungsreaktion im Hinblick auf die Änderung der mechanischen Eigenschaften vom linearen Polymer zum fertigen Elastomer. Der dritte Teil beschäftigt sich mit den mechanischen Eigenschaften der fertigen PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz. Hier werden die Unterschiede aufgezählt, wenn Einflussgrößen wie die Temperatur, des eingesetzten Molekulargewicht des Polymers, das füllen mit inerten linearen PDMS oder des stöchiometrischen Faktors r variiert werden. Im Anschluss wird im vierten Teil die Aktivierung und die Modifizierung von PDMS-Elastomeren erklärt. Hier werden die chemischen Reaktionen besprochen und welchen Einfluss sie auf die mechanischen Eigenschaften haben. Zudem werden die aktivierten PDMS-Elastomere mittels Infrarot-Spektroskopie analysiert. Im fünften Teil der Ergebnisse wird die Indenter-Analyse erläutert. Obwohl dieser Teil auch eine mechanische Analysemethode ist, wird sie zum späteren Punkt besprochen, weil die analysierten Proben aus den vier vorherigen Teilen stammen. Im Letzten Teil werden die ersten Analysen mit lebenden Zellen gezeigt.

4.1 Präparation der Polydimethylsiloxan-Gemische

Die leichte Handhabung des linearen Polydimethylsiloxan (PDMS) bei der Herstellung und die des fertigen PDMS-Elastomere spielen eine wichtige Rolle für die Lebendzellanalyse. Dabei ist eins der Ziele die Herstellung eines homogenen und transparenten Elastomers. Deshalb müssen die PDMS-Edukte, vinylterminiertes Polydimethylsiloxan (Vinyl-PDMS) und Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer (Hydrid-PDMS) vor der Vernetzung auf ihre Mischbarkeit und Homogenität untersucht werden. Zudem wird ein Karstedt-Katalysator eingesetzt, der die Reaktion bei Raumtemperatur ermöglicht. Die Konzentration des Katalysators w_{Pt} entscheidet über die Geschwindigkeit der Hydrosilylierung (Vernetzung). Gewünscht ist eine langsame Reaktion, die lange Topfzeiten ermöglicht. Das heißt, das Material soll nach dem Zusammenmischen noch längere Zeit fließfähig bleiben, um es zum Beispiel in Formen gießen zu können. Die Zeit hängt individuell von der Anwendung des Materials ab und sollte mehr als 1 h betragen. Für die Zwecke dieser Arbeit, besonders der rheologischen Untersuchung, wird eine Topfzeit von ca. 30 min benötigt. Im späteren Verlauf der Arbeit (Kap. 4.4, S. 92) werden Methoden aufgezeigt, die längere Topfzeiten realisieren und bei denen vielseitige Anwendungen des Materials gewährleistet werden können.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur T und der Konzentration der Reaktanden und kann klassisch über diese Variablen gesteuert werden.[87] Für längere Topfzeiten kann demnach eine niedrigere Temperatur $T < 0$ °C verwendet werden. In der Praxis hatte sich gezeigt, dass das Arbeiten bei Raumtemperatur effizienter ist. Somit wird in dieser Arbeit die Topfzeit über die Platinkonzentration w_{Pt} gesteuert. Für einfache Handhabung und lange Topfzeiten muss daher eine optimale Konzentration bestimmt werden.

Organische Lösungsmittel können toxische Auswirkungen auf die Zellen haben. Deswegen wird bei der Herstellung der PDMS-Elastomere auf den Einsatz von organischen Lösungsmitteln verzichtet. Das garantiert im voraus ein reines PDMS, vereinfacht die Produktion und die Aufreinigung der resultierenden PDMS-Elastomere. Dennoch muss der Katalysator vor dem Einsatz verdünnt werden. Laut dem Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung koordinieren die Vinylgruppen des Vinyl-PDMS an das Pt-Zentrum. Ohne vorherige oxidative Addition der Hydrosilangruppe (siehe Abb. 2.5.1, S. 45) wird aber keine Umsetzung stattfinden.[71] Deswegen kann Vinyl-PDMS selber für die Verdünnung des Katalysators ohne Bedenken genutzt werden.

4.1.1 Regulierung der Topfzeit

Der kommerzielle Karstedt-Katalysator enthält eine Platinkonzentration $w_{Pt} = 3,4\%$. Für eine Umsetzung zu PDMS-Elastomeren empfiehlt der Hersteller jedoch $w_{Pt} = 20$ ppm.[59] Die Hydrosilylierung ist eine sehr komplexe chemische Reaktion und wird nicht nur durch den Katalysator, sondern auch durch die Reaktanden und durch äußere Reaktionsbedingungen beeinflusst. Der Katalysator ist zudem sehr empfindlich, so dass dessen Reaktivität individuell für jedes umzusetzende Reaktionssystem optimiert werden muss. Deswegen wird die optimale Platinkonzentration für die verwendete Reaktion explizit ermittelt.

Zudem muss beachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Konzentration der Hydrosilangruppen w_{Si-H} abhängt.[94] Das heißt, um möglichst viele Variablen konstant zu halten, wird zuerst w_{Pt} ermittelt und später als Konstante eingesetzt, um bei variierender w_{Si-H} lange Topfzeiten gewährleisten zu können.

4.1.2 Homogenität der PDMS-Gemische

Das verwendete Vinyl-PDMS besitzt eine hohe Viskosität ($\eta = 165$ Pa s bei 25 °C) [59] und muss gründlich manuell gemischt werden, um ein homogenes Gemisch mit anderen Komponenten zu erhalten. Das Durchmischen erfolgt dabei per Hand mit einem Einwegspatel. Während des Mischens ist mit bloßem Auge nicht zu erkennen, ob diese homogene Durchmischung erzielt wurde, weil alle Reaktanden transparent sind. Um die Homogenität zu prüfen, wurden zuvor Mischansätze mit gefärbten PDMS unternommen. Für das Färben wurde Vinyl-PDMS verwendet, weil es von allen in dieser Arbeit verwendeten Polymeren die höchste Viskosität besitzt und sich am schlechtesten mischen lässt. Für den Mischvorgang wurde Vinyl-PDMS mit ein paar Tropfen Farbe¹ versetzt, gründlich durchmischt und an der Luft getrocknet. Das gefärbte Vinyl-PDMS wurde anschließend für die Mischansätze mit reinem Vinyl-PDMS verwendet, in dem beide Komponenten in einer Zellkulturschale vermengt wurden (siehe Abb. 4.1).

Bei diesen Ansätzen soll die Mischzeit ermittelt werden, die später in der Herstellung der PDMS-Elastomere übernommen wird. Die Mischansätze A-C wurden mit unterschiedlichem Gehalt an gefärbten Vinyl-PDMS durchgeführt. Der Gehalt an gefärbten Vinyl-PDMS wurde von Gemisch A zu Gemisch C jeweils erhöht. Die Unterschiede simulieren die Mischansätze der PDMS-Gemische bei variierender w_{Si-H} und w_{Pt} . Die

¹Textliner 1549, *Faber-Castell*, Stein

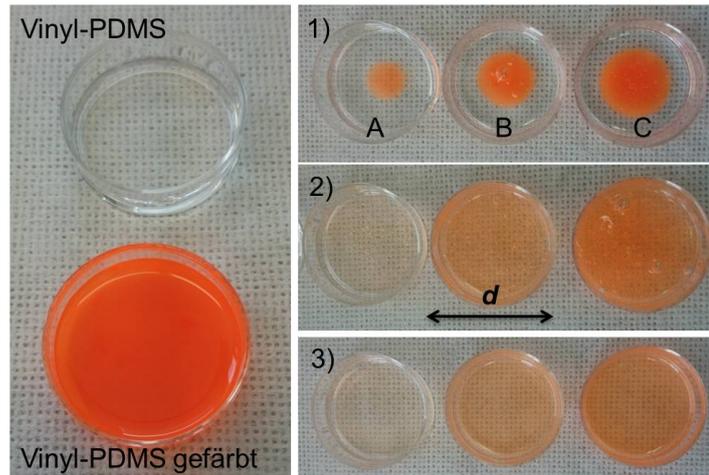


Abbildung 4.1: Mischversuche A-C mit Vinyl-PDMS in Zellkulturschalen mit $d = 35$ mm. 1) Vinyl-PDMS wurde mit unterschiedlich viel gefärbtem Vinyl-PDMS versetzt; Probe A, B und C. 2) Gefärbtes Vinyl-PDMS wurde untergemischt. 3) Die Proben wurden zusätzlich bei vermindertem Druck ($p \approx 1$ mbar) entgast.

Homogenität bei jedem Gemisch wurde spätestens nach 90 s erreicht. Für weiteres Vorgehen wird jedoch eine Mischzeit von 180 s verwendet. Das garantiert die Homogenität in den herzustellenden PDMS-Elastomeren. Beim Mischen wurde allerdings die Luft untergemischt und es entstanden Luftblasen (siehe Abb.4.1). Besonders bei einem hochviskosen Material wie Vinyl-PDMS können die Blasen nicht ohne weiteres entweichen. Deswegen wurden die Proben nach dem Mischen bei vermindertem Druck ($p \approx 1$ mbar) entgast, bis keine Blasen mehr zu sehen waren.

Auf der Grundlage der vorangegangenen Untersuchungen konnten nun die PDMS-Edukte durch eine Vernetzung systematisch zu elastischen Polymernetzwerken umgesetzt werden. Die Basis dafür bildeten drei Komponenten; Vinyl-PDMS, Hybrid-PDMS und eine Lösung des Karstedt-Katalysators in Vinyl-PDMS, die vorher auf eine gewünschte Platinkonzentration verdünnt wurde. Die drei Komponenten wurden, wie in Vorschrift B.1 (S. 177) beschrieben, zu einem PDMS-Elastomer verarbeitet. Sobald alle Komponenten in Berührung kommen, startet die Vernetzung.

Die Katalysatorkonzentration in Vinyl-PDMS wurde zuerst auf $w_{Pt} = 10$ ppm eingestellt. Ausgehend von dieser Katalysatorlösung wurden PDMS-Mischungen mit $w_{Pt} < 1$ ppm hergestellt. Dessen Topfzeit betragen mehrere Minuten (≈ 15 min). Mit einem höherem Gehalt an Hybrid-PDMS und somit auch w_{Si-H} wurden die Topfzeit immer kürzer und die PDMS-Gemische nicht mehr formbar. Erst ab $w_{Pt} = 0,5$ ppm ergaben

sich Topfzeiten, bei denen das Gemisch mehr als 30 min flüssig blieb und im Rheometer analysiert werden konnte. Der Einfluss der Katalysatorkonzentration wird genauer im Kap. 4.2.3 (S. 76) erläutert.

4.1.3 Die Wahl des stöchiometrischen Faktors r

Die PDMS-Mischungen wurden systematisch mit variierendem stöchiometrischen Faktor r (Gl. 2.9, S. 25), der das Verhältnis der reaktiven Gruppen Hydrosilan zu Vinyl widerspiegelt, hergestellt. Für eine Charakterisierung der PDMS-Gemische wurde der erste Bezugspunkt bei $r = 1$ angenommen. Das entspricht einem idealen Verhältnis zwischen Vinyl- und Hydrosilangruppen 1:1. Davon ausgehend wurden drei PDMS-Gemische mit $r > 1$ und drei mit $r < 1$ hergestellt und untersucht. Die PDMS-Gemische mit $r < 1$ sollten laut Theorie durch Netzwerkdefekte zu weicheren Elastomeren führen.[95] Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass reale, in der Praxis hergestellte Elastomere ein $r > 1$ benötigen, um eine maximale Elastizität zu erzielen.[96, 97] *Mrozek et al.* untersuchte solche PDMS-Elastomere mit einem Ausgangsmolekulargewicht $M_w = 117$ kg/mol für das vinylterminiert PDMS-Polymer. Er konnte zeigen, dass ein Verhältnis $r > 3$ nötig war, um die maximale Elastizität zu erreichen. Je höher M_w der vinylterminierten PDMS-Polymer war, desto größer musste r gesetzt werden.[98] Für $r > 3$ sind die Konzentrationen an Hydrosilan so hoch, dass sie zu sehr kurzen Topfzeiten führen und deswegen nicht eingesetzt werden können. Außerdem wurde ein möglichst weiches Elastomer gesucht und deswegen wurde in dieser Arbeit der höchste stöchiometrische Faktor $r \approx 1,3$ festgelegt. Es wurden drei Elastomere mit $1,3 > r > 1$ hergestellt, die eine moderate Topfzeit besaßen und trotzdem höhere Elastizitäten hatten. Die sieben ausgewählten PDMS-Mischungen sind in Tab. 4.2 (S. 71) aufgeführt.

4.2 Rheologische Untersuchung der PDMS-Gemische während der Vernetzung

4.2.1 In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion

Im Rheometer wurde die Vernetzung der PDMS-Mischungen in Echtzeit untersucht. Die gewählten experimentellen Parameter wurden für jedes Gemisch konstant gehalten und

sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Deformation $\gamma = 1\%$ (in oszillatorischen Messungen

Tabelle 4.1: Gewählte experimentellen Parameter für die Untersuchung der PDMS-Gemische im Rheometer

Geometrie	Material	Geometriedurchmesser [mm]	ω [rad/s]	γ [%]	T [°C]
Platte-Platte	Edelstahl	25	6,28	1	20

auch Amplitude genannt) entspricht kleinen Deformationen, um im linear viskoelastischen Bereich zu bleiben und wird noch im Kapitel 4.3 (S. 80) genauer behandelt. Die Kreisfrequenz $\omega = 6,28$ rad/s wurde gewählt, weil sie umgerechnet in die normale Frequenz 1 Hz ergibt und im Vergleich mit zellmechanischen Prozessen annähernd der Kontraktionsfrequenz von Myozyten entspricht.[99] Die Temperatur von 20 °C wurde gewählt, weil die zukünftigen Arbeiten bei praktikablen Bedingungen durchgeführt werden sollen. Im weiteren Verlauf der Arbeit (Kap. 4.3.6, S. 89) werden auch Untersuchungen der fertigen PDMS-Elastomere bei 37 °C (Körpertemperatur) durchgeführt.

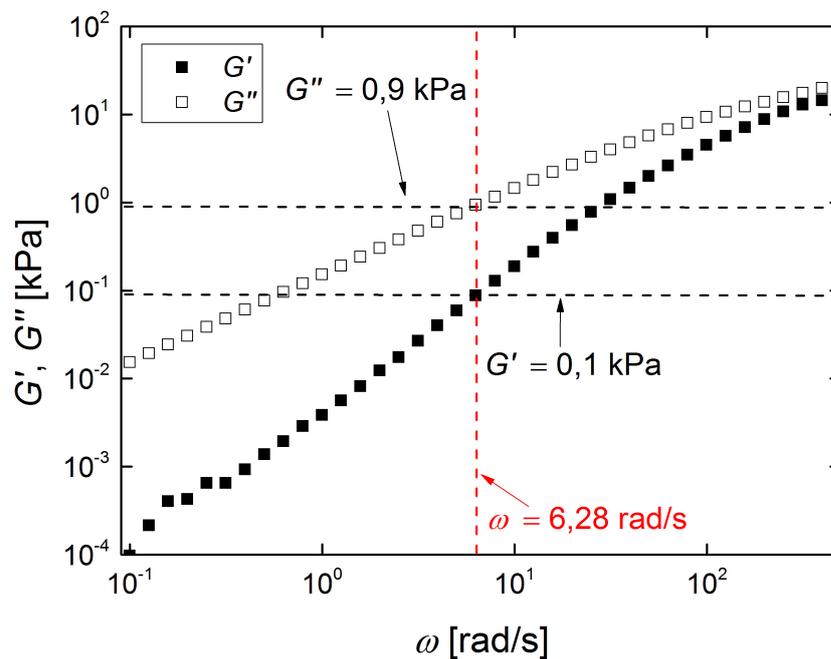


Abbildung 4.2: Verlauf des Speicher- und des Verlustmoduls in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz von Vinyl-PDMS bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Die rote gestrichelte Linie demonstriert den Startwert des Speicher- und Verlustmoduls für die In-situ-Verfolgung der Vernetzung bei der Kreisfrequenz $\omega = 6,28$ rad/s.

Die Vernetzung beginnt direkt beim Anmischen der PDMS-Edukte. Zwischen Anmischen und Beginn der Messung am Rheometer vergehen 15 - 20 min². Nach dieser Zeit haben sich schon viele Vernetzungspunkte gebildet, so dass der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' einen höheren Wert besitzen als bei den Edukten vor dem mischen (siehe Abb. 4.2).

So ist der erste Messwert der In-situ-Verfolgung einer Vernetzungsreaktion bei jedem PDMS-Gemisch unterschiedlich. Für den Ausgangswert werden die Moduln des Vinyl-PDMS angenommen, weil sie den größten Anteil des Gemisches ausmachen³. Der Speicher- und Verlustmodul des Vinyl-PDMS bei $T = 20\text{ °C}$, $\omega = 6,28\text{ rad/s}$ und $\gamma = 1\%$ betragen: $G' = 0,1\text{ kPa}$ und $G'' = 0,9\text{ kPa}$ (siehe Abb. 4.2).

Jedes Gemisch wurde solange im Rheometer gemessen bis G' und G'' nur noch minimale Änderungen ($\Delta G'$ und $\Delta G'' \leq 0,01\text{ kPa/h}$) aufwiesen. In diesem Stadium hatte die Vernetzung ihr Ende erreicht und die resultierenden PDMS-Elastomere konnten für weitere rheologische Charakterisierungen benutzt werden. Ein Beispiel für eine In-situ-Verfolgung der Vernetzung im Rheometer zeigt Abb. 4.3 für das PDMS-Gemisch $r = 1,14$. Die Auftragungen für die anderen PDMS-Gemische sind im Anhang A.1 (S.155) abgebildet. Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchung der PDMS-Gemische sind in Tab 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Untersuchte PDMS-Mischungen: r wurde variiert und $T = 20\text{ °C}$, $\omega = 6,28\text{ rad/s}$ und $\gamma = 1\%$ wurden konstant gehalten. w_{Pt} wurde auf 0,50 ppm eingestellt, wobei es in der Praxis zu geringeren Abweichungen kam. Die Werte für die Reaktionszeit am Schnittpunkt der Moduln t_g wurden aus den Daten der Messungen am Rheometer entnommen.

r	1,28	1,21	1,14	1,00	0,92	0,84	0,71	0,58
w_{Pt} [ppm]	0,50	0,54	0,50	0,51	0,50	0,54	0,50	0,51
t_g [min]	102	106	110	141	150	181	278	–

In Abbildung 4.3 ist zu sehen, dass die Moduln G' und G'' mit fortschreitender Reaktionszeit t_r steigen. Zuerst ist $G'' > G'$ und das PDMS-Gemisch verhält sich wie ein Fluid. An einem gewissen Punkt kreuzen sich die Moduln. In dieser Arbeit wird der Wert der Reaktionszeit, bei dem dieser Schnittpunkt eintritt t_g als Referenzwert für die Topfzeit angenommen. Nach dem Schnittpunkt ist $G' > G''$ und das PDMS-Gemisch kann als

²Die Präparationzeit wird für jedes Gemisch berücksichtigt und für die Topfzeit einberechnet.

³Der Gehalt des Vinyl-PDMS beträgt bei den PDMS-Gemischen $> 95\text{ Gew\%}$

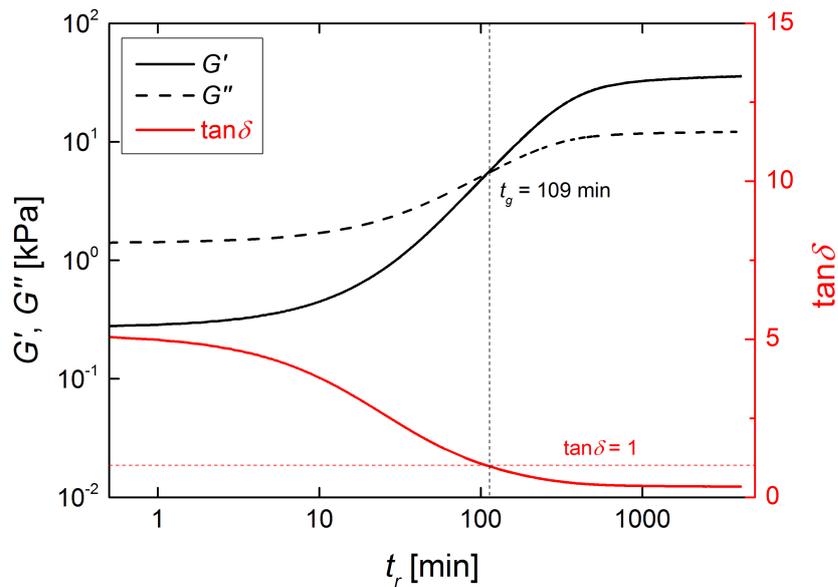


Abbildung 4.3: In-situ-Verfolgung einer Vernetzung des PDMS-Gemisches mit $r = 1,14$, $w_{Pt} = 0,50$ bei $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ und $T = 20$ °C in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Auf der linken Y-Achse sind G' und G'' aufgetragen und auf der rechten Y-Achse ist $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$ aufgetragen. Der Schnittpunkt der Moduln wird bei einer Reaktionszeit $t_g = 141$ min erreicht.

elastisch angesehen werden.⁴

Das Erreichen von t_g kann auch anhand des Verlustfaktors $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$ ermittelt werden. Mit fortschreitender Reaktionszeit wird der Verlustfaktor kleiner. Bei dem Wert 1 ist der Schnittpunkt der Moduln erreicht. Gegen Ende der Reaktion nähert sich der Verlustfaktor einem konstantem Wert, der bei viskoelastischen Festkörpern zwischen 0 und 1 liegt. Viskoelastische Fluide haben einen Wert für $\tan\delta > 1$.

Ein exemplarisches Beispiel in Abb. 4.4 zeigt den Verlauf einer Vernetzung für $r = 0,58$, bei der Schnittpunkt der Moduln nicht erreicht wird.

Abb. 4.4 zeigt, dass sich die Moduln G' und G'' zum Ende der Reaktion einem konstanten Wert nähern, wobei $\tan\delta > 1$ bleibt und der Schnittpunkt der Moduln nicht erreicht wird. Somit zeigt dieses PDMS-Gemisch bei $\omega = 6,28$ rad/s mehr viskoses als elastisches Verhalten und gilt bei $\omega = 6,28$ als viskoelastisches Fluid. Deswegen wird dieses PDMS-Gemisch für weitere Charakterisierung nicht verwendet.

In dieser Arbeit ist eine der Voraussetzungen, dass das PDMS-Material nach der Vernet-

⁴Hier wurde nur bei der Kreisfrequenz $\omega = 6,28$ rad/s gemessen. Für eine genauere Betrachtung des viskoelastischen Verhaltens werden die PDMS-Gemische in nachfolgenden Kapiteln in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht.

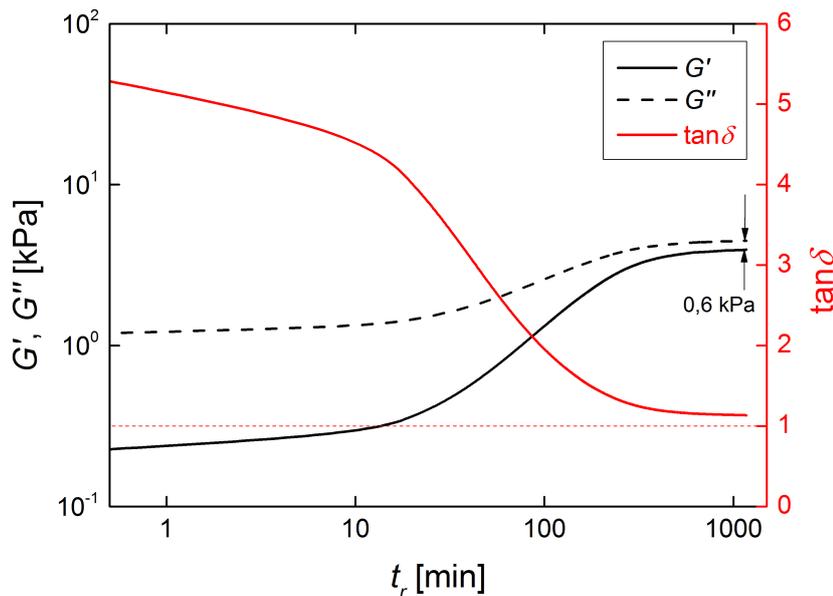


Abbildung 4.4: In-situ-Verfolgung einer Vernetzung des PDMS-Gemisches mit $r = 0,58$, $w_{Pt} = 0,51$ bei $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ und $T = 20$ °C in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Auf der linken Y-Achse sind G' und G'' aufgetragen und auf der rechten Y-Achse ist $\tan\delta$ aufgetragen. Der Schnittpunkt der Moduln wird bei diesem Gemisch nicht erreicht.

zung ein mehr elastisches als viskoses Verhalten über den ganzen Kreisfrequenzbereich zeigt. Das heißt, dass der Schnittpunkt der Moduln bei $\omega = 6,28$ rad/s annähernd erreicht oder überschritten werden sollte. Die Tatsache bleibt, dass die in situ Messungen, die hier präsentiert werden, nur bei einer konstanten Kreisfrequenz durchgeführt wurden. Für eine genauere Betrachtung der Vernetzung wurden Messungen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz im Verlauf der Vernetzungsreaktion vorgenommen.

4.2.2 Bestimmung des netzwerkspezifischen Relaxationsexponenten n während einer Vernetzung

Während der gesamten Reaktionszeit wurden die PDMS-Gemische zwischendurch auf die Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht. Durch diese Messungen war die Bestimmung des netzwerkspezifischen Relaxationsexponenten n für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$ (Gl. 2.38 und 2.39, S. 34) möglich und sie verschaffen einen besseren Einblick in das viskoelastische Verhalten.[51] Der Exponent n kann eine genauere Aussage über den Zustand der PDMS-Gemische während der Vernetzung, wie in Kap. 2.3.3 (Tab. 2.1, S. 37) be-

schrieben, geben. Die Messungen erfolgten zu unterschiedlichen Reaktionszeiten t_r . Für eine bessere Veranschaulichung werden immer zwei Messungen bei $t_r < t_g$ und zwei bei $t_r > t_g$ abgebildet. Dadurch unterscheiden sich die gewählten Werte für t_r der einzelnen PDMS-Gemische. Eine Auftragung des Speicher- und des Verlustmoduls in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung wird in Abb. 4.5 für das PDMS-Gemisch $r = 1,14$ exemplarisch dargestellt. Für die restlichen PDMS-Gemische sind die Auftragungen im Anhang A.2 (S. 161) dargestellt.

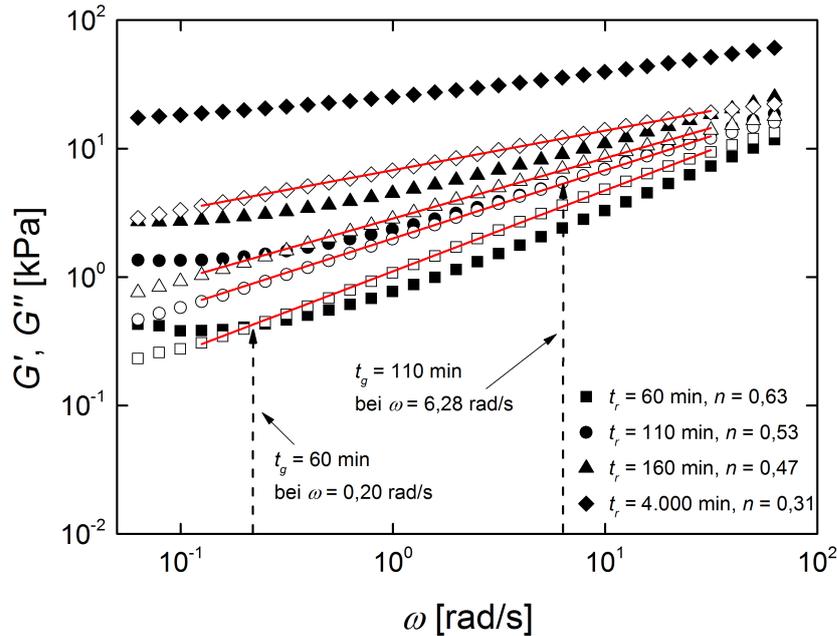


Abbildung 4.5: Darstellung des Speicher- und des Verlustmoduls in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während einer Vernetzung des PDMS-Gemisches mit $r = 1,14$ bei $\gamma = 1\%$ und $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. In dieser Darstellung sind die Messungen bei $t_r = 60, 110, 160$ und 4.000 min exemplarisch aufgetragen, wobei t_g bei $6,28$ rad/s 110 min beträgt. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

In Abb. 4.5 ist klar erkennbar, dass das Erreichen des Schnittpunktes zwischen G' und G'' stark von der gewählten Kreisfrequenz abhängt. Bei $0,2$ rad/s wird er schon nach 60 min erreicht und bei $6,28$ rad/s erst nach 110 min. Zudem ist schon nach 60 min ein Übergang in ein Plateau für G' bei niedrigen Kreisfrequenzen ($\omega < 10^{-1}$ rad/s) zu beobachten. Dieses Plateau war bei dem Edukt nicht vorhanden (siehe Abb. 4.2, S. 70). Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass der Verlauf von G'' einem Potenzgesetz über einen weiten Kreisfrequenzbereich folgt. Für die Daten des G'' wurde ein Potenzgesetz $G''(\omega) \sim \omega^n$ in einen Datenbereich angepasst, der einen linearen Verlauf in einer

doppelt logarithmischen Auftragung aufweist. Der resultierende Wert des Exponenten ist der gesuchte netzwerkspezifische Exponent n .

Mit fortschreitender Reaktionszeit wird n kleiner, bis er am Ende der Reaktion einen konstanten Wert einnimmt. Für eine bessere Veranschaulichung werden alle Werte für n gegen die Reaktionszeit t_r aufgetragen (siehe Abb. 4.6).

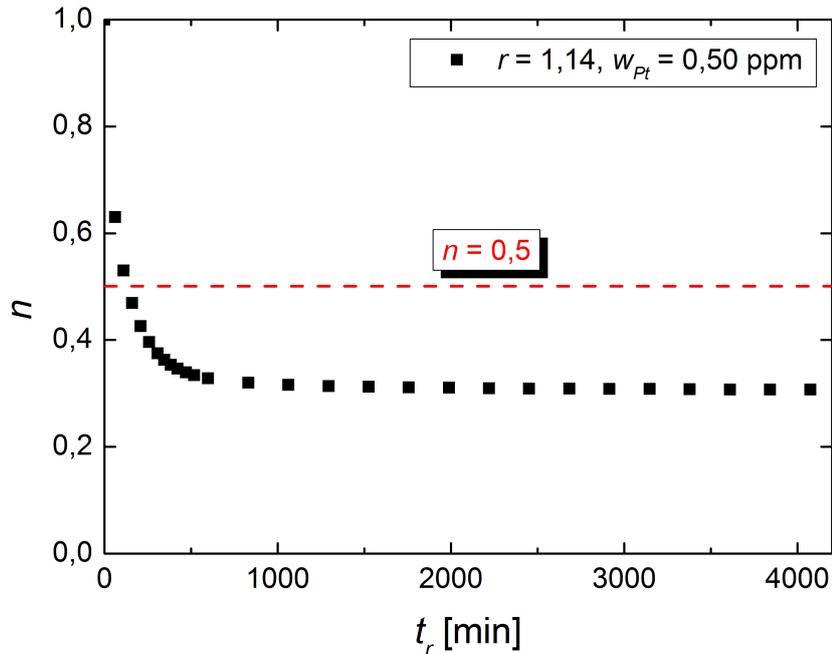


Abbildung 4.6: Darstellung des netzwerkspezifischen Exponenten in Abhängigkeit der Reaktionszeit t_r während der Vernetzung des PDMS-Gemisches $r = 1,14$. Die rote gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Sol-Gel-Übergang bei $n = 0,5$.

Der Ausgangswert in der Abb. 4.6 ist $n_0 \approx 1$ und wurde für das lineare Polymer Vinyl-PDMS bestimmt. In Abbildung 4.6 ist ein starker Abfall von n zu beobachten, der nach ca. 1.000 min in ein Plateau bei $n \approx 0,3$ mündet. Das Plateau beschreibt auch hier das Ende der Vernetzung, weil keine Änderungen im Material bezüglich der Netzwerkstruktur zu sehen ist. Anhand des netzwerkspezifischen Exponenten ist der theoretische Übergang bei 0,5 zu erkennen, bei dem das Material vom überwiegend viskosen Verhalten in das elastische übergeht und als Sol-Gel-Übergang bezeichnet wird.⁵[52]

Das gleiche Verhalten zeigen auch PDMS-Gemische $r = 1,28$ bis $r = 0,84$. Das PDMS-Gemisch $r = 0,71$ erreicht erst zum Ende der Reaktion einen Wert für $n \approx 0,5$. Somit ist dieses PDMS-Gemisch sehr nahe Sol-Gel-Übergang.

⁵Der Sol-Gel-Übergang wird im Kap. 2.3.3, S. 35 beschrieben.

4.2.3 Untersuchung des Einflusses von Platinkonzentration auf die Vernetzung von PDMS-Elastomeren

Um den Einfluss des Katalysators auf die Topfzeit genauer zu betrachten, wurden ein PDMS-Gemisch, das den höchsten Gehalt an Hydrosilan ($r = 1,28$) und eines, das den geringsten Gehalt an Hydrosilan ($r = 0,71$) hatten, mit einer geringeren Platinkonzentration w_{Pt} hergestellt. Mit diesen Versuchen sollte bestätigt werden, inwieweit geringere Platinkonzentrationen zu längeren Topfzeiten führen. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass zu geringe Konzentrationen ($w_{Pt} < 0,1$ ppm) nicht ausreichen, um die Vernetzung zu starten. Deswegen wurde eine Konzentration zwischen 0,5 und 0,1 ppm ausgesucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Untersuchte PDMS-Mischungen mit $w_{Pt} < 0,5$ ppm: Die Messungen erfolgten bei $T = 20^\circ\text{C}$, $\omega = 6,28$ rad/s und $\gamma = 1\%$. Die Werte für die Reaktionszeit t_g am Schnittpunkt der Moduln G' und G'' wurden aus den Daten der Messungen am Rheometer entnommen. Als Vergleich sind auch die Werte der PDMS-Gemische mit $w_{Pt} \approx 0,50$ dargestellt.

r	1,28	0,71	1,28	0,71
w_{Pt} [ppm]	0,34	0,37	0,50	0,50
t_g [min]	187	—	102	278

Im Vergleich zu den PDMS-Gemischen mit $w_{Pt} \approx 0,5$ (Tab. 4.2, S. 71) ist erkenntlich, dass bei geringerer Platinkonzentration der Schnittpunkt der Moduln bei $\omega = 6,28$ rad/s nach längerer Reaktionszeit erreicht wird (für $r = 1,28$). Das PDMS-Gemisch $r = 0,71$ mit $w_{Pt} = 0,37$ ppm hatte bei dieser Kreisfrequenz gar keinen Schnittpunkt der Moduln. Bei den gegebenen Konditionen war der Speichermodul über die gesamte Reaktionsdauer kleiner als der Verlustmodul und zeigte eher viskoses Verhalten. Anhand der Messungen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz können mehr Rückschlüsse bezüglich der Vernetzungsreaktion getroffen werden. Genauso wie im vorangegangenen Kapitel wurden die netzwerkspezifischen Exponenten n aus den angepassten Potenzgesetz für $G''(\omega) \sim \omega^n$ ermittelt und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Hier wird das PDMS-Gemisch $r = 0,71$ mit $w_{Pt} = 0,37$ ppm genauer betrachtet, weil es den Schnittpunkt nicht erreichte (siehe Abb. 4.7).

In Abb. 4.7 ist klar erkennbar, dass der theoretische Wert für den Sol-Gel-Übergang nicht erreicht wurde. Trotzdem zeigt der Verlauf einen deutlichen Abfall während der ersten 1.000 min. Das heißt, die Vernetzung fand statt. Bei den einzelnen Messungen in

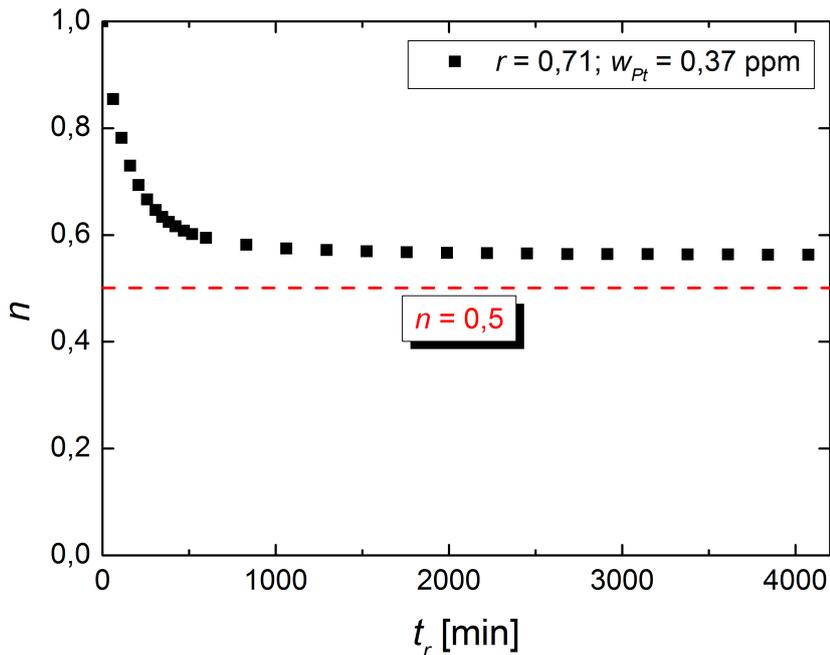


Abbildung 4.7: Darstellung des netzwerkspezifischen Exponenten in Abhängigkeit der Reaktionszeit t_r während der Vernetzung des PDMS-Gemisches mit $r = 0,71$ und $w_{Pt} = 0,37$. Die rote gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Sol-Gel-Übergang bei $n = 0,5$.

der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz konnte jedoch ein Plateau für G' bei niedrigen Kreisfrequenzen ($\omega < 10^{-1}$ rad/s) beobachtet werden. Diese Tatsache konnte schon bei der ersten Messung nach 60 min beobachtet werden (siehe Anhang A.2, Abb. A.20, S. 165).

An dieser Stelle kann klar gesagt werden, dass die Katalysatorkonzentration einen deutlichen Einfluss auf die Topfzeit und die Vernetzung hat.

4.2.4 Herstellung eines gefüllten Elastomers

Weitergehend war die Zielsetzung die Herstellung von ultraweichen Elastomeren ($E \approx 1$ kPa). Dieses Ziel kann, wie zuvor erwähnt, durch Senkung des stöchiometrischen Faktors oder der Platinkonzentration erreicht werden, jedoch zeigte sich schon bei $r = 0,71$ mit $w_{Pt} = 0,50$, dass der Schnittpunkt der Moduln bei $\omega = 6,28$ rad/s gerade noch erreicht wird. Deswegen wurde der stöchiometrische Faktor nicht weiter reduziert, um den Gehalt an Hydrosilan und somit auch die Möglichkeit der Bildung von Vernetzungspunkten nicht weiter zu senken. Dasselbe gilt auch für die Reduzierung der Platinkonzentration,

die einen Einfluss auf die Ausbildung eines PDMS-Netzwerkes hatte. Stattdessen diente das PDMS-Gemisch $r = 0,71$ mit $w_{Pt} = 0,50$ als Ausgangsmaterial für ein gefülltes PDMS-Elastomer.

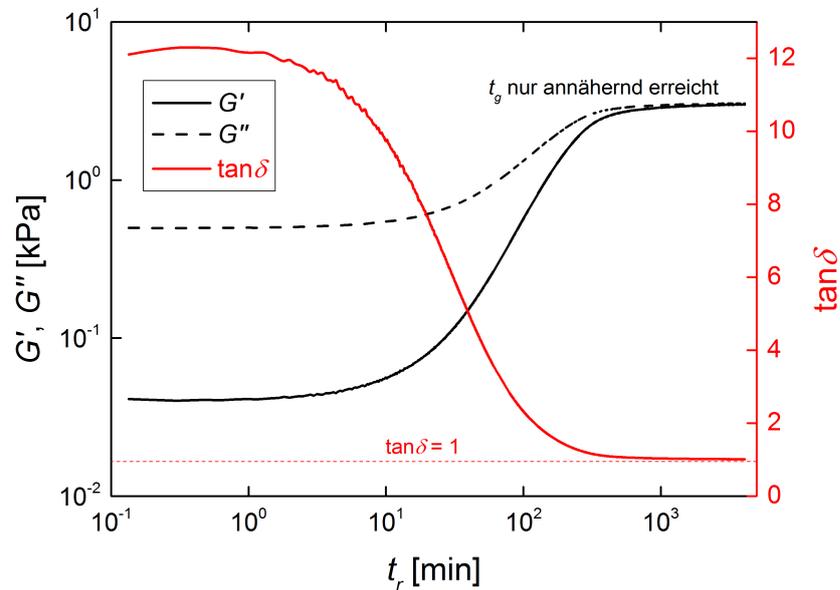


Abbildung 4.8: Darstellung einer In-situ-Verfolgung der Vernetzung eines PDMS-Gemisches mit $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm und einem Gehalt an inertem PDMS von 25 Gew% bei $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ und $T = 20$ °C in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Auf der linken Y-Achse sind G' und G'' aufgetragen und auf der rechten Y-Achse ist $\tan\delta$ aufgetragen.

Hierzu wurde ein chemisch inertes, lineares, trimethylterminiertes PDMS (weiter in der Arbeit als inertes PDMS bezeichnet) während der Anmischung beigelegt, um die Solfraktion zu erhöhen (siehe B.2, S. 178). *Sivasailam et al.* zeigten, dass das Zufügen eines linearen, nicht reaktiven PDMS vor der Vernetzungsreaktion einen großen Einfluss auf die Elastizität der resultierenden Elastomere hat.[100] Dabei hängt die Änderung der Moduln von der Menge des inertem PDMS und von dessen Molekulargewicht ab.

Je kürzer das inerte PDMS ist, desto weicher wird das gefüllte Elastomer. Das inerte PDMS muss allerdings groß genug sein, damit es aus dem Polymernetzwerk nicht heraus diffundieren kann. Deswegen ist es sinnvoll ein Molekulargewicht für das inerte PDMS zu wählen, das größer als das Verschlaufungsmolekulargewicht M_e des linearem PDMS ist (siehe Kap. 2.4.1, S. 40). Für das lineare PDMS-Polymer beträgt das Verschlaufungsmolekulargewicht $M_e \approx 12.000$ g/mol.[61] In dieser Arbeit wurde ein inertes PDMS mit einem Molekulargewicht von 28.000 g/mol verwendet. Die Vernetzungsreaktion des gefüllten PDMS-Elastomers wird in Abb. 4.8 gezeigt.

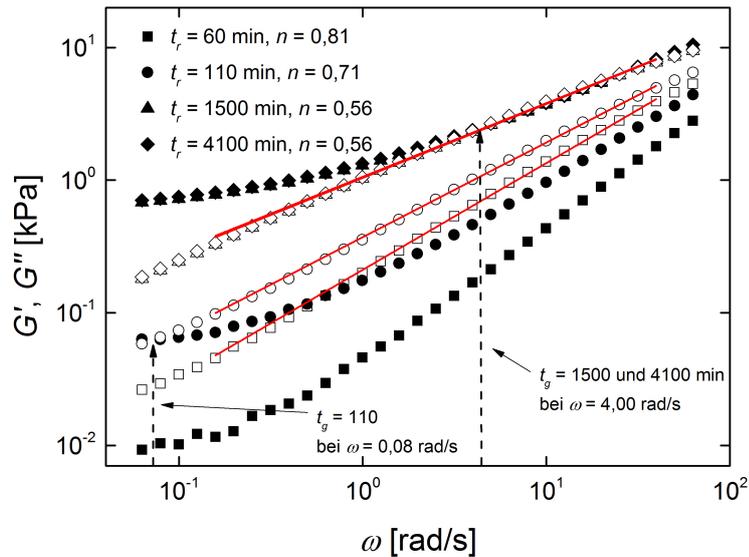


Abbildung 4.9: Darstellung des Speicher- und des Verlustmoduls in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während einer Vernetzung des PDMS-Gemisches mit $r = 0,71$ und einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew% bei $\gamma = 1\%$ und $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Auf der Y-Achse sind G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

In der Abb. 4.8 ist zu sehen, dass die Moduln am Ende der Reaktion annähernd gleich sind. Ab $t_r = 180\text{ min}$ ist $\tan\delta < 1,5$ und nähert sich am Ende der Reaktion dem Wert 1. Vergleicht man es mit dem PDMS-Gemisch $r = 0,71$ mit $w_{Pt} = 0,37$ (siehe Anhang A.1, Abb. A.9, S. 159) wird der Schnittpunkt der Moduln bei $\omega = 6,28\text{ rad/s}$ nur annähernd erreicht. Die rheologische Untersuchung der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung lieferte mehr Aufschlüsse zu diesem PDMS-Gemisch (siehe Abb. 4.9).

Die rheologischen Ergebnisse in Abb. 4.9 und der Verlauf des netzwerkspezifischen Exponenten während der Vernetzung in Abb. 4.10 zeigen, dass am Ende der Reaktion $n = 0,56$ ist und somit der Sol-Gel-Übergang 0,5 nicht erreicht wird. Jedoch ist auch bei diesem PDMS-Gemisch erkennbar, dass G' bei niedrigen Kreisfrequenzen in ein Plateau übergeht. Das Erreichen des Plateaus deutet auf viskoelastische Festkörper hin. Zudem ist bei $\omega = 0,08\text{ rad/s}$ nach 110 min schon ein Schnittpunkt der Moduln zu beobachten. Dieser verschiebt sich mit fortschreitender Reaktionszeit zu höheren Kreisfrequenzen. Genauere Erkenntnisse können bei noch niedrigeren Kreisfrequenzen ($\omega < 10^{-1}\text{ rad/s}$)

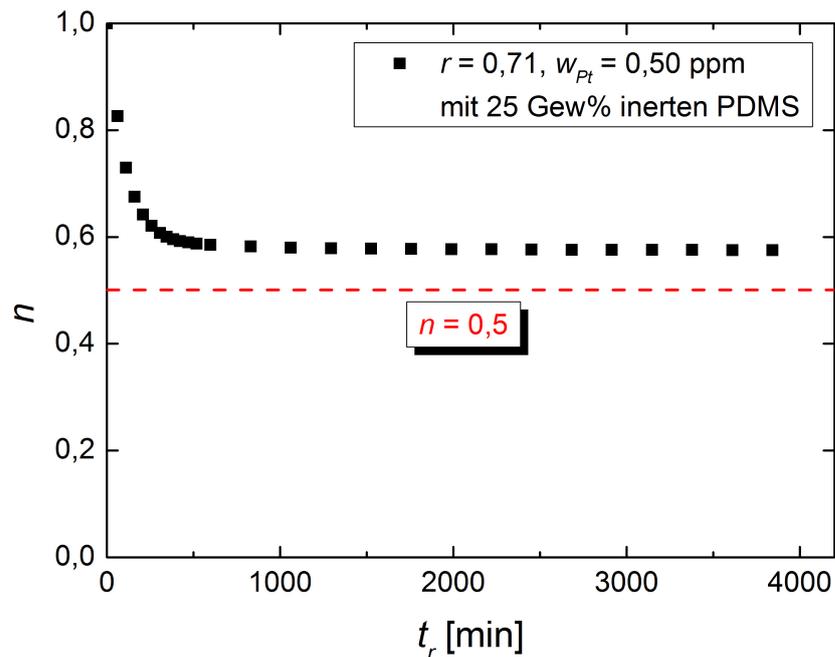


Abbildung 4.10: Darstellung des netzwerkspezifischen Exponenten in Abhängigkeit der Reaktionszeit t_r während der Vernetzung des PDMS-Gemisches mit $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,50$ und einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew%. Die rote gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Sol-Gel-Übergang bei $n = 0,5$.

gewonnen werden. Diese Messungen wurden immer nach dem Ende der Vernetzung durchgeführt und werden im Kap. 4.3.2 behandelt.

4.3 Untersuchung der ausgehärteten PDMS-Elastomere auf viskoelastisches Verhalten

Die fertigen, vernetzten PDMS-Elastomere wurden im Rheometer auf ihr viskoelastisches Verhalten hin untersucht. Das Ziel war die Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs und des Gleichgewichtsmodul G_0 (Gl. 2.36, S. 34) bei sehr kleinen Kreisfrequenzen ($\omega < 10^{-3}$ rad/s). Der Gleichgewichtsmodul resultiert aus den Relaxationen von aktiven Netzwerkketten, die das kovalent-verbundene 3D-Netzwerk darstellen. Die Materialien gelten dadurch als viskoelastische Festkörper und sind mehr elastisch als viskos.[101, 102] Zudem kann der Gleichgewichtsmodul näherungsweise in den Elastizitätsmodul E_{Rheo} umgerechnet (Gl. 2.44, S. 36) und mit den Ergebnissen der Indenter-Analyse in Relation

gesetzt werden.

Die Kreisfrequenzabhängigkeit der PDMS-Elastomere kann Rückschlüsse, wie in Kap. 2.3.3 beschrieben, über das zeitliche viskoelastische Verhalten der PDMS-Elastomere geben. Diese Erkenntnis kann für die Lebend-Zellanalyse eingesetzt werden. Denn die Ausübung von mechanischen Kräften auf zellulärer Ebene laufen bei ebenfalls charakteristischen Zeiten ab. Diese Zeiten werden durch die Messungen in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für die PDMS-Elastomere experimentell bestimmt, wobei in dieser Arbeit zwei relevante Zeitbereiche unterschieden werden. Die hohen Kreisfrequenzen ($\omega > 10^{-1}$ rad/s) repräsentieren die Reize für schnell ablaufende mechanische Prozesse, wie die Kontraktion von Muskelzellen, die Millisekunden bis mehreren Sekunden andauert. Die niedrigen Kreisfrequenzen ($\omega < 10^{-1}$ rad/s) können langsame mechanische Prozesse darstellen, wie die Migration von Brustzellen, die mehr als eine Stunde andauert (siehe Kap. 1, S. 13).

4.3.1 Bestimmung des linear viskoelastischen Bereichs

Zuerst wurde der linear viskoelastische Bereich durch Oszillationsmessungen mit kleiner Deformationsamplitude (SAOS)⁶ bestimmt. Dadurch konnte festgestellt werden, in wie weit eine Deformationsabhängigkeit (in der oszillatorischer Rheologie Amplitudenabhängigkeit $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$) der mechanischen Eigenschaften der PDMS-Elastomere besteht.[103] Bei der Durchführung des SAOS-Tests wurden für jedes PDMS-Elastomer die gleichen Parameter gewählt. Der Test erfolgte bei $T = 20$ °C und $\omega = 62,83, 6,28$ und $0,63$ rad/s. Die Amplitude γ wurde zwischen $0,01 - 100\%$ variiert. Das Ergebnis wird exemplarisch am PDMS-Elastomer $r = 1,00$ gezeigt (siehe Abb. 4.11).

In Abb. 4.11 ist klar erkennbar, dass die Moduln G' und G'' über einen weiten Amplitudenbereich konstant bleiben. Erst bei hohen Amplituden ($\gamma > 10\%$) wird ein Abfallen des G' beobachtet. Dieses Phänomen verschiebt sich bei kleineren Frequenzen zu höheren Amplituden. Das PDMS-Elastomer geht dabei in ein nichtlinear viskoelastisches Verhalten über. Auch bei hohen Kreisfrequenzen ($\omega = 62,83$ rad/s) zeigen die PDMS-Elastomere ein nichtlinear viskoelastisches Verhalten.

In dieser Arbeit wird daher für die Amplitude γ der Wert 1% genommen. Denn bei $10^{-2} < \gamma < 10\%$ zeigten alle PDMS-Elastomere eine Unabhängigkeit bezüglich der Amplitude. Da bei Kreisfrequenzen um $62,83$ rad/s auch kein lineares Verhalten festgestellt wurde, werden die Werte für $\omega > 50$ rad/s nicht in die Auswertung der Daten

⁶SAOS: *engl.* Small Amplitude Oscillatory Shear

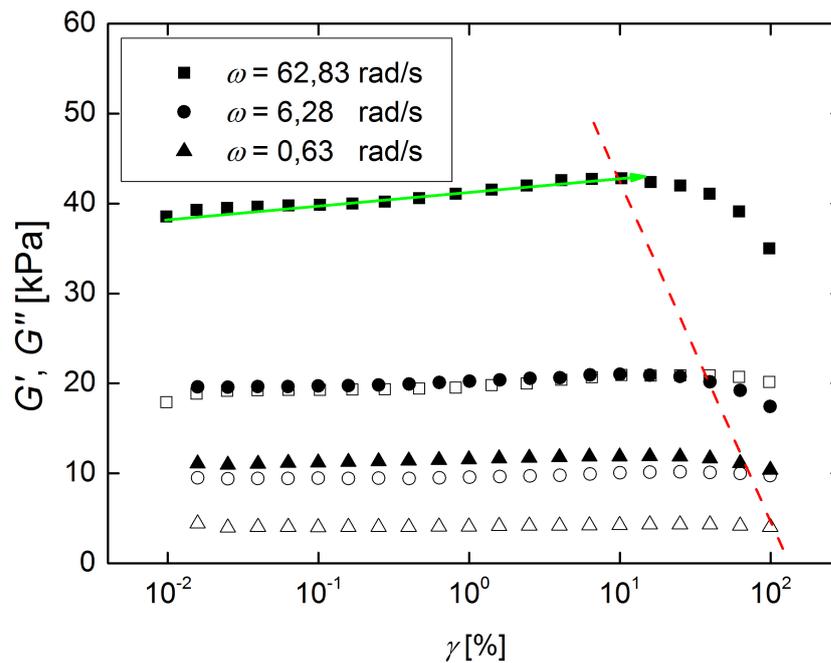


Abbildung 4.11: SAOS-Test für das PDMS-Elastomer $r = 1,00$ bei $T = 20^\circ\text{C}$. Hier werden die Moduln G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) gegen die Amplitude γ aufgetragen. Die rote gestrichelte Linie deutet die Grenze des linear viskoelastischen Bereichs an. Der grüne Pfeil deutet bei $\omega = 62,83$ rad/s ein nichtlinear viskoelastisches Verhalten an.

miteinbezogen.

4.3.2 Untersuchung der PDMS-Elastomere auf viskoelastisches Verhalten in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

Die Bestimmung des viskoelastischen Verhaltens der PDMS-Elastomere ist einer der wichtigsten Punkte dieser Arbeit. Anhand der Ergebnisse können Erkenntnisse über die Härte bzw. Weichheit und mechanisches Verhalten in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz der PDMS-Elastomere gewonnen werden. Hierfür wurden die PDMS-Elastomere schrittweise bei unterschiedlichen Kreisfrequenzen vermessen. Die gewählten Kreisfrequenzen variieren von 62,83 bis hin zu $6,28 \times 10^{-5}$ rad/s und decken damit einen Kreisfrequenzbereich von 7 Dekaden ab.

Die Temperatur der Messungen betrug 20°C , wobei PDMS-Elastomere mit $r \leq 1,14$ zusätzlich bei 37°C untersucht wurden (Kap. 4.3.6, S. 89). Die Ergebnisse der rheologischen Messungen in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz von den PDMS-Elastomeren r

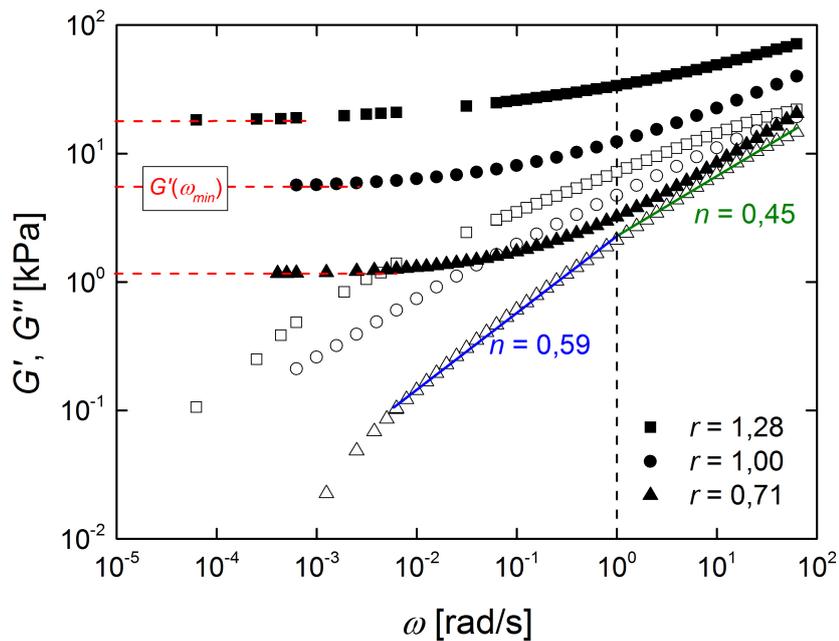


Abbildung 4.12: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für die PDMS-Elastomere $r = 1,28$, $r = 1,00$ und $r = 0,71$ bei $T = 20\text{ °C}$ und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} sind mit roten gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die blaue Linie und die grüne Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

$= 1,28$, $r = 1,00$ und $r = 0,71$ werden exemplarisch in Abb. 4.12 gezeigt. Alle anderen Spektren werden im Anhang A.3 (S. 167) dargestellt.

In Abb. 4.12 ist das Plateau bei G' und somit auch das Vorhandensein des Gleichgewichtsmoduls G_0 für jedes PDMS-Gemisch klar erkennbar. Das unterstreicht die erfolgreiche Vernetzung der PDMS-Gemische und unterlegt, dass das Material ein viskoelastischer Festkörper bzw. ein Elastomer ist.

Bei hohen Kreisfrequenzen zeigen die PDMS-Elastomere eine andere Abhängigkeit als bei niedrigen. Dieses Verhalten wurde exemplarisch für das PDMS-Elastomer $r = 0,71$ in Abb. 4.12 eingezeichnet. Der viskose Anteil G'' nimmt mit steigender Kreisfrequenz zu und folgt bei $\omega < 1\text{ rad/s}$ einem Potenzgesetz mit $n = 0,59$. Bei $\omega > 1\text{ rad/s}$ ändert sich die Abhängigkeit zu $n = 0,45$ und verläuft parallel zu G' .

Die Bestimmung von G_0 erfolgte zuerst in erster Näherung durch den Punkt bei der niedrigsten Kreisfrequenz ω_{min} . Die Ergebnisse für alle ermittelten G_0 werden in Tab. 4.4 dargestellt.

Für PDMS-Elastomere verringert sich G_0 mit kleiner werdendem stöchiometrischen Fak-

Tabelle 4.4: Speichermoduln $G'(\omega_{min})$ der PDMS-Elastomere bei der niedrigsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} . Im oberen Bereich befinden sich die Ergebnisse für PDMS Elastomere mit $w_{Pt} \approx 0,5$ ppm. Darunter folgen die Ergebnisse für PDMS-Elastomere mit $w_{Pt} < 0,5$ ppm. Der Fehlerbereich für $G'(\omega_{min})$ kann aus der Toleranzbereich (5%) der rheologischen Messungen abgeleitet werden.

r	w_{Pt} [ppm]	T [°C]	ω_n [rad/s]	$G_0 \approx G'(\omega_{min})$ [kPa]
1,28	0,50	20	$6,28 \times 10^{-5}$	18,3
1,21	0,54	20	$6,28 \times 10^{-4}$	16,5
1,14	0,50	20	$6,28 \times 10^{-4}$	13,3
1,00	0,51	20	$6,28 \times 10^{-4}$	5,7
0,92	0,50	20	$6,28 \times 10^{-4}$	4,5
0,84	0,54	20	$6,28 \times 10^{-4}$	3,8
0,71	0,51	20	$6,28 \times 10^{-4}$	1,2
1,28	0,34	20	$6,28 \times 10^{-4}$	12,4
0,71	0,37	20	$6,28 \times 10^{-5}$	0,8

tor r . Der niedrigste Wert für G_0 wurde bei $r = 0,71$ erzielt und beträgt $G_0 = 1,2$ kPa. Bei niedrigeren Konzentrationen w_{Pt} konnte beobachtet werden, dass G_0 beeinflusst wurde und kleinere Werte erzielt wurden. Die Ergebnisse werden im weiteren Verlauf der Arbeit mit theoretischen Modellen verglichen (Kap. 5.2, S. 122) und weiter diskutiert.

4.3.3 Untersuchung des gefüllten PDMS-Elastomers auf viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

Das mit inerten PDMS gefüllte PDMS-Elastomer wurde auf die gleiche Weise wie die restlichen PDMS-Gemische im Rheometer auf viskoelastisches Verhalten untersucht (siehe Abb. 4.13).

Der Speichermodul des gefüllten PDMS-Elastomer mündet auch in ein Plateau, das Material ist somit ein viskoelastischer Festkörper. Der Vergleich der beiden PDMS-

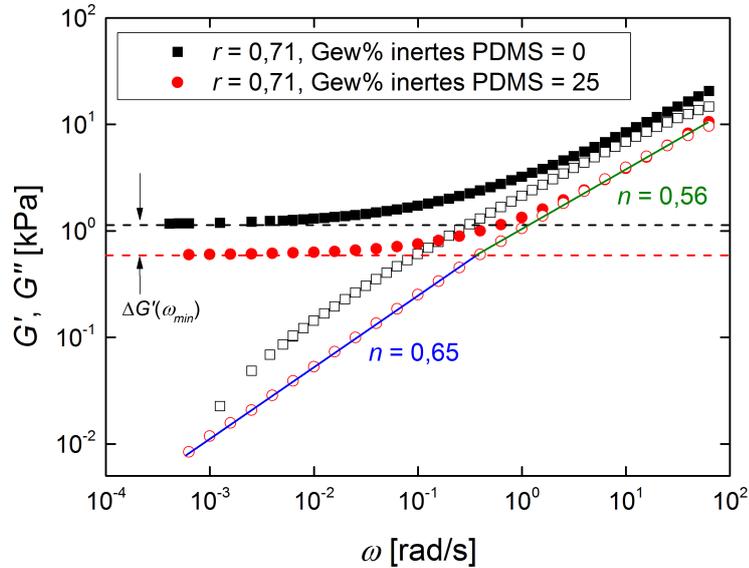


Abbildung 4.13: Kreisfrequenzabhängigkeit für das PDMS-Elastomere $r = 0,71$ (schwarze Symbole) und für das gefüllte PDMS-Elastomer $r = 0,71$ mit einem Gehalt an inertem PDMS von 25 Gew% (rote Symbole) bei $T = 20\text{ °C}$, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die blaue Linie und die grüne Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

Elastomere in Abb. 4.13 zeigt, dass das inerte PDMS einen Einfluss auf den Gleichgewichtsmodul und den netzwerkspezifischen Exponenten hat. Der viskose Anteil G'' nimmt mit steigender Kreisfrequenz zu und folgt bei $\omega < 1\text{ rad/s}$ einem Potenzgesetz mit $n = 0,65$. Bei $\omega > 1\text{ rad/s}$ ändert sich die Abhängigkeit zu $n = 0,56$ und verläuft parallel zu G' . Beide Potenzgesetze erstrecken sich über einen Bereich von 2 Dekaden. Das gefüllte PDMS-Elastomer hat höhere Werte für den netzwerkspezifischen Exponenten als das normale PDMS-Elastomer. Der Gleichgewichtsmodul des gefüllten PDMS-Elastomers ist dagegen kleiner und einen Wert von $G_0 = 0,6\text{ kPa}$ bei $\omega_{min} = 6,28 \times 10^{-4}$.

4.3.4 Vergleich der viskoelastischen Eigenschaften von reproduzierten PDMS-Elastomeren

Bei der Herstellung und der Analyse der PDMS-Elastomere können viele Faktoren, wie Einwaage der Ausgangsmaterialien, Mischen, Auftragung auf das Rheometer oder auch Reaktionsbedingungen einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Elastomere haben.

In wieweit die Unterschiede zustande kommen, zeigt eine wiederholte Herstellung von PDMS-Elastomer $r = 0,71$ mit $w_{Pt} = 0,50$ ppm. Bei dessen Synthese wurden alle Reaktionsbedingungen gleich gehalten. Das PDMS-Elastomer wurde anschließend nach der Vernetzung auf viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht. Das Ergebnis wird in Abb. 4.14 zusammen mit dem vorher im Kap. 4.3.2 beschriebenen PDMS-Elastomer $r = 0,71$ dargestellt.

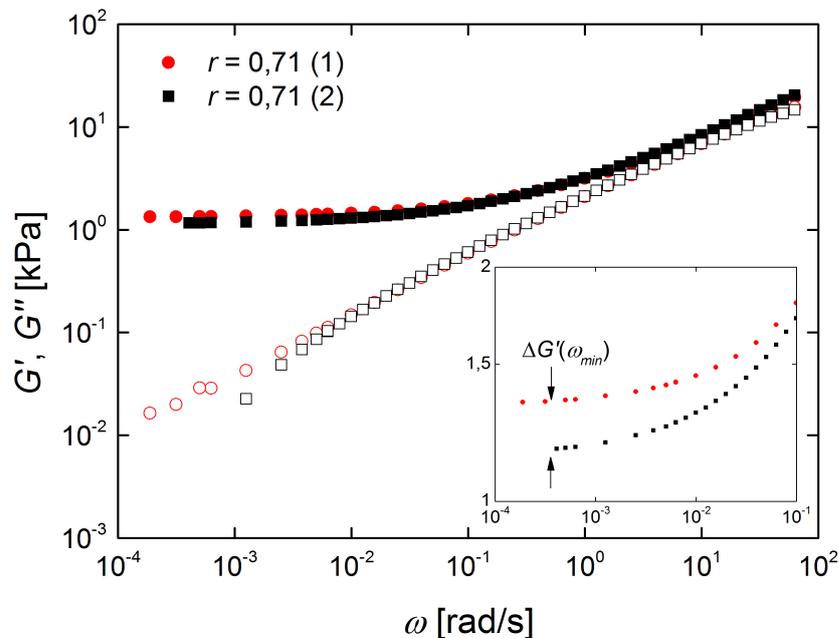


Abbildung 4.14: Kreisfrequenzabhängigkeit für das PDMS-Elastomer $r = 0,71$ (schwarze Symbole) und für das reproduzierte PDMS Elastomer $r = 0,71$ (rote Symbole) bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet.

In Abb. 4.14 sind die Verläufe der Kurven fast identisch. Erst bei sehr kleinen Kreisfrequenzen $\omega < 10^{-2}$ rad/s, kommt es zu Differenzen in den Moduln. Die Unterschiede der beiden PDMS-Elastomere $r = 0,71$ sind bei $G_0 \approx 0,1$ kPa, was einer relativen Abweichung von $\Delta G_0 \approx 8\%$ entspricht. Das Potenzgesetz für G'' der beiden PDMS-Elastomere

ist identisch und bestätigt, dass das 3D-Netzwerk sich kaum unterscheidet.

Die Reproduzierbarkeit der Elastomere liegt im akzeptablen Bereich, so dass die Herstellung unter Berücksichtigung des Protokolls durchgeführt werden kann. Die leichten Schwankungen um ca. 10% bezüglich der mechanischen Eigenschaften des erzeugten Materials muss jedoch im Rahmen der vielen Fehlerquellen immer in Betracht gezogen werden.

4.3.5 Bestimmung der Solfraktion

Die in den letzten Kapiteln hergestellten PDMS-Elastomere verhalten sich wie viskoelastische Festkörper. Das elastische Verhalten wird überwiegend durch die aktiven Netzwerkketten des 3D-Polymernetzwerkes bestimmt. Jedoch wird das viskoelastische Verhalten dieser Elastomere durch die freien Polymerketten, die nicht an das Netzwerk gebunden sind, stark beeinflusst. Je weniger Hydrosilangruppen zur Verfügung stehen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Vinyl-PDMS nicht kovalent gebunden wird und somit frei im Netzwerk vorliegt. Der Anteil der freien Polymere in einem Polymernetzwerk wird als Sol oder Solfraktion bezeichnet und kann durch Waschen mit geeigneten Lösungsmitteln herausgelöst werden.

Um den Anteil der Solfraktion w_{Sol} der PDMS-Elastomere zu bestimmen, wurden in dieser Arbeit drei Exemplare gewaschen, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Hierfür eigneten sich am besten das PDMS-Elastomer mit der höchsten Elastizität $r = 1,28$, das mit der niedrigsten Elastizität $r = 0,71$ und das gefüllte PDMS-Elastomer $r = 0,71$ mit einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew%. Ein viertes Exemplar mit $r = 0,84$ wurde zusätzlich gewaschen, um sicher zu stellen, ob die Tendenzen der resultierenden G_0 und w_{Sol} übereinstimmen.

Polydimethylsiloxan ist ein hydrophobes Material und löst sich sehr gut in unpolaren, organischen Lösungsmitteln. Für die Bestimmung der Solfraktion wurde deshalb *c*-Hexan verwendet. *c*-Hexan dringt dabei in das PDMS-Netzwerk ein und schwillt es auf mehr als das zehnfache an (siehe schematische Darstellung Abb. 4.15).

Bei diesem Prozess können die freien PDMS-Polymere aus dem Netzwerk heraus diffundieren und in die umliegende *c*-Hexanphase übergehen. Diese Phase wird entfernt und durch frisches *c*-Hexan ersetzt, damit der Konzentrationsgradient zwischen PDMS-Netzwerk und *c*-Hexanphase aufrecht bleibt.

Das Waschen mit *c*-Hexan erfolgte nach Vorschrift B.5 (S. 181). Dabei wurden jeweils vier Proben eines PDMS-Elastomers analysiert, um eine bessere Statistik zu erhalten.

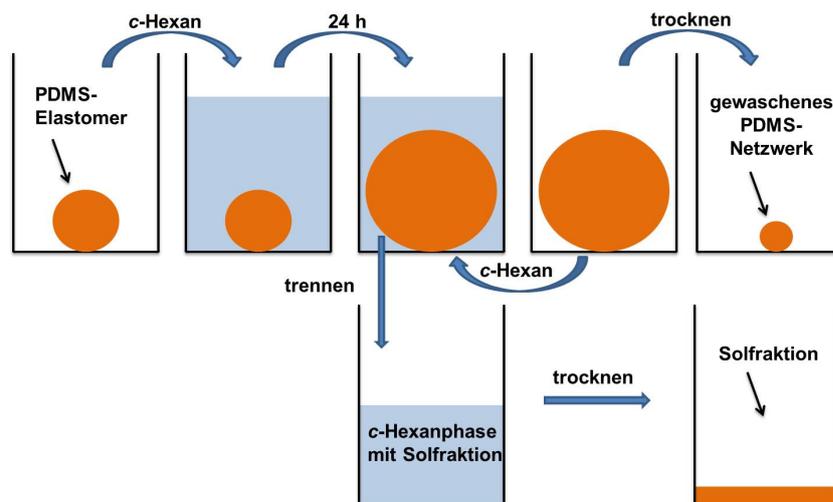


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Solfraktionbestimmung.

Die Werte für die Solfraktion w_{Sol} und für die relativen Abweichungen δw_{Sol} werden in Tab. 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Erhaltene Solfraktionen der ausgewählten PDMS-Elastomere.

r	1,28	0,84	0,71	0,71
Gew% inertes PDMS [%]	0	0	0	25
w_{Sol} [%]	35	53	73	78
δw_{Sol} [%]	14	4	12	12

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass mit kleiner werdendem r der Anteil der Solfraktion wächst. Bei $r = 0,71$ und $r = 1,28$ sind die relativen Abweichungen $\Delta w_{Sol} > 10\%$. Diese Abweichung kommt zustande, da beim Entfernen der c -Hexan-Lösung das geschwollene PDMS-Elastomer beschädigt wurde und somit die Solfraktion nicht sauber getrennt werden konnte. Die Beschädigung lässt sich nur schwer vermeiden, weil c -Hexan ($n_D^{20} = 1,42623$)[104] und PDMS ($n_D^{20} = 1,4035$)[59] fast den gleich Brechungsindex besitzen und dessen Phasen nicht erkennbar waren.

Der Gehalt an Solfraktion bestätigt, dass mit sinkenden stöchiometrischen Faktor weniger kovalente Bindungen im Polymernetzwerk entstehen und der Sol immer mehr Einfluss auf das viskoelastische Verhalten hat.

4.3.6 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von PDMS-Elastomeren in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz bei 37 °C

Das viskoelastische Verhalten von Elastomeren ist temperaturabhängig. Lebende tierische Zellen erfordern in zellmechanischen Experimenten physiologische Bedingungen $T = 37 \text{ °C}$. Deswegen wurden die PDMS-Elastomere mit $r = 1,14, 1,00, 0,92, 0,84$ und $0,71$ auch bei $T = 37 \text{ °C}$ auf dessen viskoelastisches Verhalten mittels Kreisfrequenzabhängigkeit untersucht. Für die Untersuchung bei $T = 37 \text{ °C}$ wurden exakt dieselben PDMS-Elastomere verwendet, so dass mögliche Abweichungen, die bei der Präparation vorkommen, ausgeschlossen werden konnten. Ein Vergleich der Analyse bei $T = 20 \text{ °C}$ und $T = 37 \text{ °C}$ für das PDMS-Elastomer 1,00 ist in Abb. 4.16 dargestellt. Die Darstellung der restlichen untersuchten PDMS-Elastomere sind in Anhang A.3 (S. 167) abgebildet. Die gemessenen Werte der Analysen bei $T = 37 \text{ °C}$ für alle PDMS-Elastomere sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

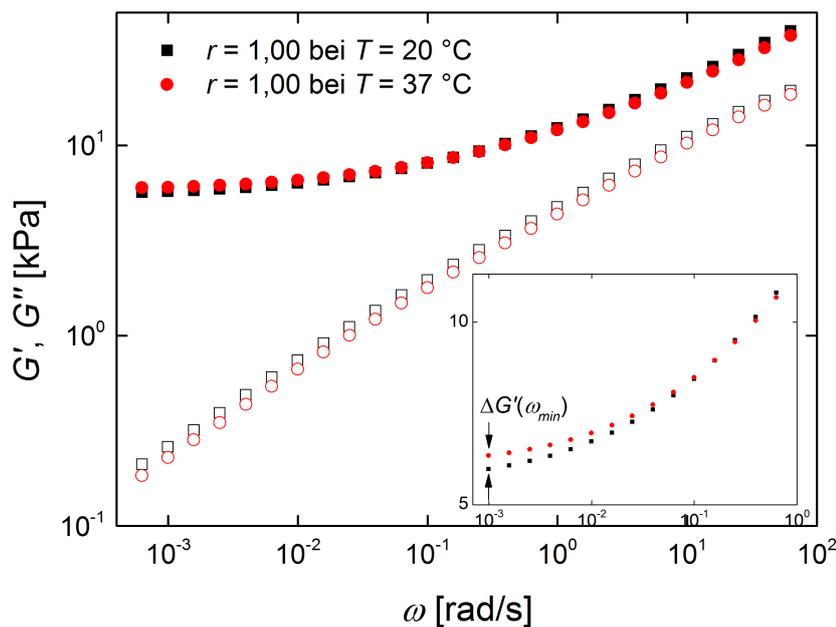


Abbildung 4.16: Kreisfrequenzabhängigkeit für das PDMS-Elastomer $r = 1,00$ bei $T = 20 \text{ °C}$ (schwarze Symbole) und $T = 37 \text{ °C}$ (rote Symbole) bei $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet.

Aus Abb. 4.16 ist zu erkennen, dass sich der Verlauf des Speichermoduls $G'_{T=37\text{°C}}$ und Verlustmodul $G''_{T=37\text{°C}}$ im Vergleich zum Speichermodul $G'_{T=20\text{°C}}$ und Verlustmodul $G''_{T=20\text{°C}}$

Tabelle 4.6: Gleichgewichtsmoduln G_0 der PDMS Elastomere bei der niedrigsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} für $T = 20\text{ °C}$ und $T = 37\text{ °C}$. ΔG_0 ist die Differenz zwischen den Moduln.

r	w_{Pt} [ppm]	G_0 bei $T = 20\text{ °C}$ [kPa]	G_0 bei $T = 37\text{ °C}$ [kPa]	ΔG_0 [kPa]
1,14	0,50	13,3	14,2	0,9
1,00	0,51	5,7	6,0	0,3
0,92	0,50	4,5	4,8	0,3
0,84	0,54	3,8	3,9	0,1
0,71	0,51	1,2	1,3	0,1

leicht geändert hat. $G''_{T=37}$ verläuft über den kompletten Kreisfrequenzbereich parallel zu $G''_{T=20\text{ °C}}$ und ist dabei stets kleiner als $G''_{T=20\text{ °C}}$. Anders verhält sich $G'_{T=37\text{ °C}}$ zu $G'_{T=20\text{ °C}}$, der bei hohen Kreisfrequenzen kleinere Werte aufweist. Bei $\omega = 0,16$ schneiden sich die Kurven und münden in unterschiedliche Plateaus, wobei $G'_{T=37\text{ °C}}$ einen höheren Wert erreicht. Auch bei den anderen PDMS-Elastomeren (siehe Tab. 4.6) sind die Werte für $G'_{T=37\text{ °C}}$ bei ω_{min} höher als bei $G'_{T=20\text{ °C}}$. Aus den Werten in Tab. 4.6 ist zu erkennen, dass mit steigendem r der PDMS-Elastomere auch die Differenz zwischen G_0 bei unterschiedlichen T zunimmt. Das Verhalten bei unterschiedlichen T wird im Kap. 5.3.2 weiter diskutiert.

4.3.7 Vergleich von PDMS-Elastomeren mit unterschiedlichen Polymerkettenlängen des vinylterminierten PDMS

Wie in den Kap. 2.2 schon dargestellt, kann die Elastizität von polymeren Netzwerken durch die Länge der aktiven Netzwerkketten M_k beschrieben werden. Je kürzer die Netzwerkketten sind, desto härter wird das Netzwerk. Diese Feststellung kann in der Praxis durch den Einsatz von unterschiedlich langen Polymeren untersucht werden. Da sich M_k reziprok proportional zum Gleichgewichtsmodul G_0 verhält (siehe Gl. 2.45, S. 37), sollten die Verhältnisse der molaren Massen, der vor der Vernetzung eingesetzten Polymere und die resultierenden G_0 , der Netzwerke nach der Vernetzung, auf den gleichen Wert kommen.

In allen vorherigen PDMS-Elastomeren wurden Vinyl-PDMS mit $M_w = 155.000\text{ g/mol}$

und Hydrid-PDMS mit $M_w = 62.000$ g/mol eingesetzt. Das waren die PDMS-Polymere mit dem höchsten M_w , die kommerziell erhältlich waren. Sie sollten bei der Vernetzung möglichst weiche Elastomere erzielen. Zur Kontrolle wurde ein PDMS-Elastomer hergestellt, bei dem ein kürzeres vinylterminiertes PDMS ($M_w = 117.000$ g/mol) eingesetzt wurde. Alle anderen Variablen wie M_w (Hydrid-PDMS), w_{Pt} und T während der Hydrosilylierung wurden gleich gehalten.

Der stöchiometrische Faktor r wurde bei der Herstellung an das PDMS-Elastomer $r = 0,71$ angeglichen. Das neue PDMS-Elastomer (PDMS-Elastomer 117) wurde nach Vorschrift B.1 hergestellt und sein viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht. Die Ergebnisse der Messung für das PDMS-Elastomer 117 und auch für das PDMS-Elastomers $r = 0,71$ sind in Abb. 4.17 dargestellt.

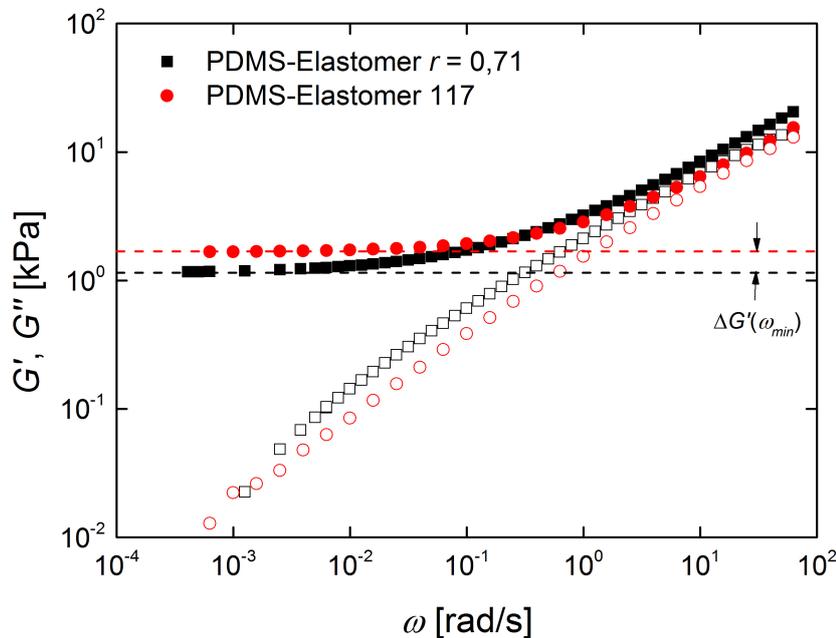


Abbildung 4.17: Darstellung des Speicher- und des Verlustmoduls in Abhängigkeit der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomere $r = 0,71$ (schwarze Symbole) und PDMS-Elastomer 117 (rote Symbole) bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Es wird deutlich, dass die Elastomere in Abb. 4.17 unterschiedliche Werte für den Gleichgewichtsmodul ($G'(\omega_{min}) \approx G_0$) besitzen. PDMS-Elastomer 117 erreicht ein Gleichgewichtsmodul, das ca. 30% höher ist als bei PDMS-Elastomer $r = 0,71$. In Tab. 4.7 können die einzelnen Werte für G_0 , sowie die Werte für M_w der vinylterminierten PDMS und

r abgelesen werden. Die Ergebnisse werden weiterhin in Kap. 5.3.2 (S. 132) in Relation gesetzt und mit der Theorie verglichen.

Tabelle 4.7: Gleichgewichtsmodul G_0 der PDMS-Elastomere mit $r = 0,71$, jedoch unterschiedlichen M_w für vinylterminiertes PDMS bei der niedrigsten gemessenen Kreisfrequenz ω_n , $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$.

r	M_w [g/mol]	w_{Pt} [ppm]	T [°C]	ω_n [rad/s]	$G'(\omega_{min}) \approx G_0$ [kPa]
0,71	117.000	0.49	20	$6,28 \times 10^{-4}$	1,6
0,71	155.000	0.51	20	$4,08 \times 10^{-4}$	1,2

4.4 Herstellung und Charakterisierung sehr weicher und mit Polyethylenglycol funktionalisierter PDMS-Elastomeroberflächen

Für die Herstellung der funktionalisierten PDMS-Elastomeroberflächen wurde die Arbeit von *Wu et al.* als Grundlage verwendet.[63] Die Funktionalisierung mit Polyethylenglycol erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird der Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl zusammen mit Vinyl-PDMS und Hydrid-PDMS als neues Edukt in der Vernetzung beige-mischt. In diesen Schritt wird besonders die Auswirkung des Initiators auf die chemische Reaktion untersucht und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften mittels oszillatorischer Rheologie ermittelt. Der qualitative Beweis über die Existenz des Initiators erfolgt mit der IR-Spektroskopie.

Im zweiten Schritt wird die ATRP-Reaktion mit Poly(ethylenglycol)-methacrylat beschrieben. In diesen Schritt wird genau drauf geachtet, dass die vorher ermittelten mechanischen Eigenschaften durch die Reaktionsbedingungen nicht geändert werden. Der Qualitative Nachweis erfolgt auch hier durch die IR-Spektroskopie.

Die entscheidende Frage bei den beiden Reaktionen ist jedoch, ob das gewünschte Molekül an das Netzwerk oder die Oberfläche kovalent gebunden ist.

4.4.1 Retrosynthetische Analyse von aktivierten PDMS-Elastomer- oberflächen

Die Herangehensweise an die Modifizierung einer weichen PDMS-Elastomeroberfläche wird anhand der Retrosynthese⁷ in Abb. 4.18 gezeigt. Das Ziel ist die kovalente Bindung von Poly(ethylenglycol)-methacrylat (PEGMA) an die PDMS-Oberfläche. Denn ausgehend von der Hydroxylgruppe des Polyethylenglycols (PEG) können vielfältige Substitutionen durchgeführt werden, um gezielt biologische Funktionalitäten chemisch einzuführen. Diese Variante an weichen PDMS-Elastomeren bietet die Möglichkeit viele wissenschaftliche Fragestellungen vorzunehmen und eröffnet in der Praxis neue Anwendungsgebiete, die in der Vergangenheit nur schwer oder gar nicht zugänglich waren.

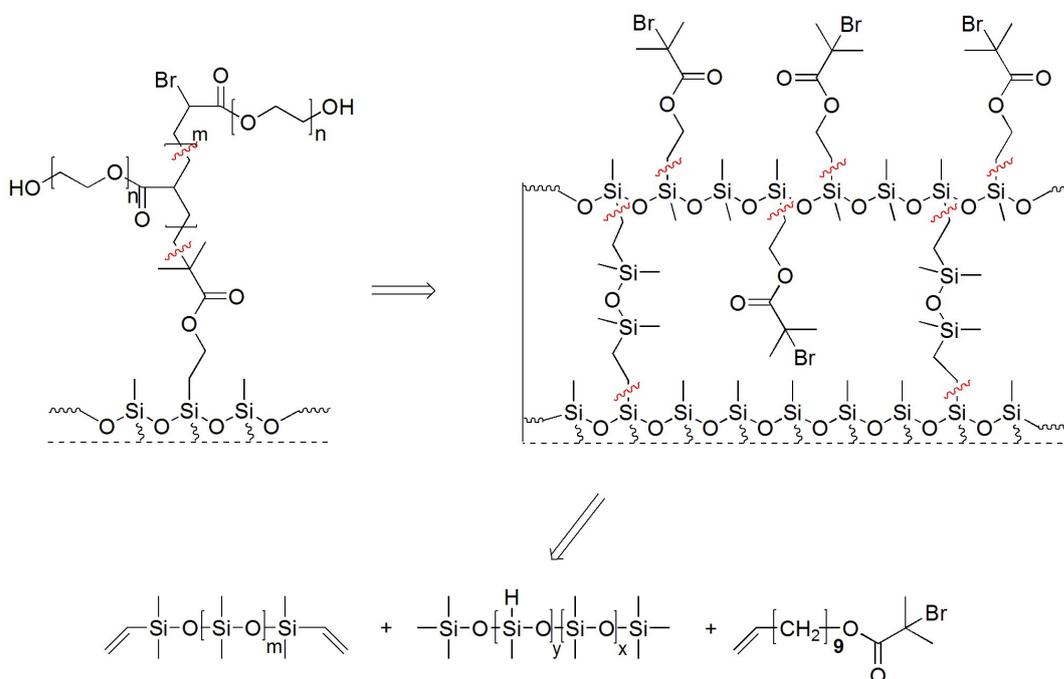


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Retrosynthese für die Herstellung von PEG-modifizierten PDMS-Elastomeren

In Abb. 4.18 ist zu sehen, dass im ersten Schritt eine Vernetzung zu einem PDMS-Elastomer durchgeführt wird. Dabei wird neben Vinyl-PDMS und Hydrid-PDMS auch der Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl eingeführt. Dieser enthält tertiäre Bromidgruppen, die im zweiten Schritt eine ATRP-Reaktion initiieren und zum gewünschten Produkt führen.

⁷Die Retrosynthese beschreibt eine gedankliche Zerlegung des Zielmoleküls in einfachere Bausteine, die anhand bekannter Synthesen zurück zum Zielmolekül verknüpft werden können.

Die Umsetzung in diesem Schritt entscheidet über die Elastizität des PDMS-Elastomers. Deshalb wurde eine In-situ-Verfolgung der Vernetzung durchgeführt und die resultierenden aktivierten PDMS-Elastomere auf viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω untersucht.

Die Herausforderung im zweiten Reaktionsschritt ist die Synthese an der Oberfläche von PDMS-Elastomeren ohne dessen mechanische Eigenschaften stark zu verändern. Diese Anforderung schränkt in der praktischen Durchführung die Wahl der Reaktionsbedingungen ein.

Neben der rheologischen Untersuchung mussten auch analytische Methoden gefunden werden, um den Erfolg der Reaktionen zu bestätigen. In der Literatur sind die am häufigsten angewendeten Analysemethoden ATR-IR-Spektroskopie⁸, Kontaktwinkelanalyse und XPS⁹. [65, 105, 106] Letztendlich kann der Nachweis über eine kovalente Bindung mit diesen einzelnen Analysemethoden nur schwer erbracht werden. Deswegen wird dieser Arbeit hauptsächlich die ATR-IR Spektroskopie eingesetzt, um eine qualitative Aussage über die PDMS-Elastomeroberflächen zu treffen. Jedoch besteht die Möglichkeit durch die Kombination mit der oszillatorischen Rheologie und der Anwendung der Netzwerktheorie einen Beweis über die kovalente Bindung zu erbringen.

4.4.2 Herstellung von aktivierten PDMS-Elastomeren mittels 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl

Der erste Schritt auf dem Weg zur funktionalisierten PDMS-Elastomeroberfläche ist die Hydrosilylierung (Vernetzung). Anders als bei Herstellung der Standard PDMS-Elastomeren¹⁰ wurde ein Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl beigefügt (siehe Abb. 4.19). Der Initiator ist an einem Ende vinylterminiert und kann somit durch die Hydrosilylierung kovalent an das Netzwerk gebunden werden.

Der Initiator tritt in eine Konkurrenzreaktion mit dem Vinyl-PDMS auf, wobei die Vinylgruppen mit Hydrosilangruppen reagieren. Das heißt, es müssen genug Hydrosilangruppen vorhanden sein, um genügend Verknüpfungspunkte zur Verfügung zu stellen, damit einerseits das 3D-Polymer Netzwerk gebildet werden kann und andererseits der Initiator kovalent an das Netzwerk gebunden wird. Der stöchiometrische Faktor r wird demnach

⁸ATR-IR-Spektroskopie: abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie, siehe Kap. 3.2.3 (S. 59)

⁹XPS: *engl.* X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie

¹⁰Die Standard-PDMS-Elastomere wurden im Kap. 4.1 beschrieben und bestehen aus Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und $w_{Pt} = 0.5$ ppm.

4.4. Herstellung und Charakterisierung sehr weicher und mit Polyethylenglycol funktionalisierter PDMS-Elastomeroberflächen

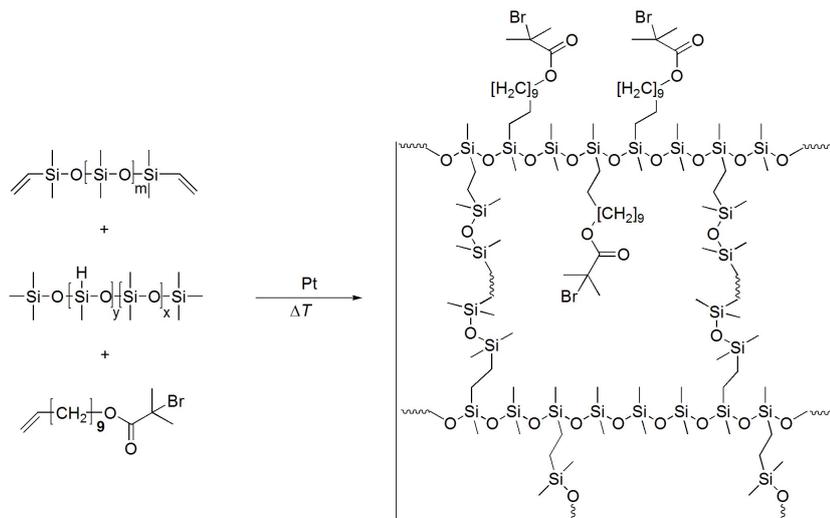


Abbildung 4.19: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion zu aktivierten PDMS-Elastomer durch die Umsetzung von Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl. Das hier gezeigte Produkt ist nur eine schematische Darstellung eines Teils des Netzwerkes. In der Realität bildet sich ein unstrukturiertes 3D-Netzwerk mit variierenden Abständen zwischen den Vernetzungspunkten.

mit der eingesetzten Menge des Initiators korrigiert (siehe Gl. 4.1) und wird in dieser Arbeit als stöchiometrischer Faktor mit Initiator r_i bezeichnet:

$$r_i = \frac{f \cdot n_{Hydrid-PDMS}}{2 \cdot n_{Vinyl-PDMS} + n_{Initiator}} \quad (4.1)$$

wobei $n_{Hydrid-PDMS}$ die Stoffmenge des Hydrid-PDMS, f die Funktionalität des Hydrid-PDMS, $n_{Vinyl-PDMS}$ die Stoffmenge des Vinyl-PDMS und $n_{Initiator}$ die Stoffmenge des Initiators ist.

Der Initiator ist sehr hydrophob und sollte sich mit den PDMS-Edukten gut mischen können. Da der Initiator chemisch gesehen ein anderer Stoff ist als PDMS, sollten die Mischungen auf mögliche optische Fehler wie Trübung untersucht werden.

Für den Anfang wurde das schon zuvor untersuchte PDMS-Gemisch $r = 1,28$ verwendet. Dieses Gemisch enthält einen Überschuss an Hydrosilangruppen und eignete sich deswegen für die Herstellung eines Gemisches mit einem Gehalt an Initiator $w_{Initiator} = 0,25\%$, bei dem $r_i = 0,79$ entspricht. Das heißt, das Verhältnis von Vinyl-PDMS zu Hydrid-PDMS bleibt bei $r = 1,28$, jedoch ändert sich der stöchiometrische Faktor durch die zusätzliche Vinylfunktionalität des Initiators zu $r_i = 0,79$.

4.4.3 In-situ-Verfolgung der PDMS-Gemische mit 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl während der Vernetzung

Das neue Gemisch mit 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl wurde wie üblich bei Raumtemperatur hergestellt. Das Gemisch war transparent und hatte keine Anzeichen einer Trübung. Somit lässt sich ausschließen, dass es eine Phasenseparation mit PDMS-Edukten bildet und wurde durch das intensive Mischen homogen verteilt wurde. Das Gemisch wurde während der Vernetzung analog zu Kap. 4.2.1 (S. 69) im Rheometer vermessen (Abb. 4.20).

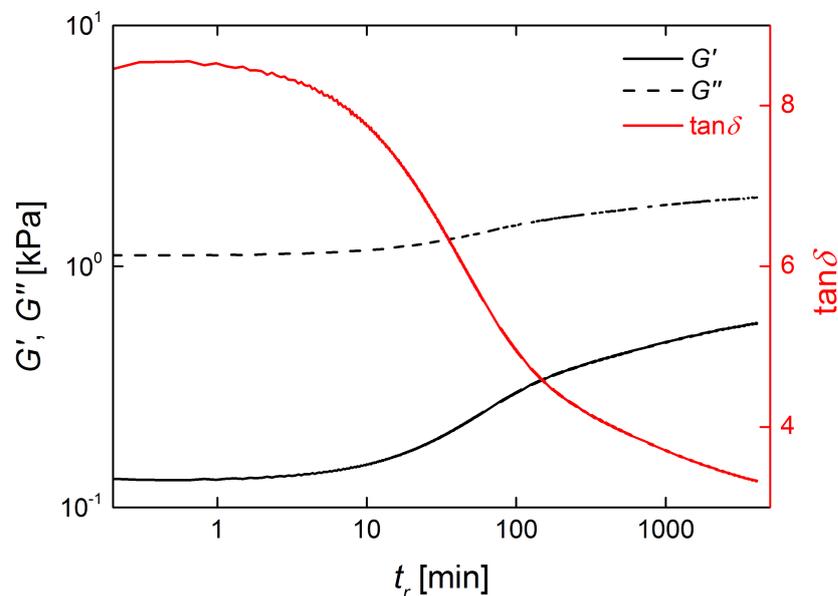


Abbildung 4.20: In-situ-Verfolgung der Vernetzung bei $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ für $r_i = 0,79$ mit $w_{Pt} = 0,52 \text{ ppm}$ und $w_{Initiator} = 0,25\%$ bei $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$, $\gamma = 1\%$. G' und G'' sind doppelt logarithmisch und $\tan\delta$ einfach logarithmisch aufgetragen.

Wie in Abb. 4.20 zu sehen ist, steigen die Moduln nur langsam an und erreichen auch nach 1000 min keinen Schnittpunkt bei $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$. Im Vergleich mit $r = 1,28$ wurde der Schnittpunkt schon nach 102 min erreicht. Kreisfrequenzabhängige Messungen während der Reaktion haben bei kleineren ω keinen Schnittpunkt der Moduln aufgewiesen. Das Plateau für G' konnte nicht identifiziert werden und der netzwerkspezifische Relaxationsexponent n war größer als 0.8. Alle Anzeichen deuten darauf hin, dass die Bildung eines Polymernetzwerkes unter den gegebenen Bedingungen ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ und $w_{Pt} \approx 0,5 \text{ ppm}$) nicht stattgefunden hatte.

Wenn der Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl einen inhibierenden Einfluss auf

den Katalysator hat, dann würde die Reaktion bei erhöhter Temperatur zum Erfolg führen.[74, 107] Deswegen wurde für das PDMS-Gemisch $r_i = 0,79$ mit $w_{Initiator} = 0,25\%$ die Temperatur auf 60 °C erhöht, um zu sehen, ob es zum weiteren Anstieg der Moduln G' und G'' führt.

Dabei wurde beobachtet, dass bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C zum Anstieg der beiden Moduln führte und ein Schnittpunkt bei $\omega = 6,28\text{ rad/s}$ erreicht wurde. Der Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl hat demnach eine hemmende Wirkung auf den Karstedt-Katalysator und unterbindet eine Reaktion bei $T = 20\text{ °C}$.

Diese Tatsache hatte jedoch auch positive Aspekte. Dadurch, dass bei Raumtemperatur keine Vernetzung stattfindet, kann die Topfzeit beliebig lang gewählt werden. Die Gemische können zuerst in gewünschte Formen gebracht werden und anschließend kann man sie im Ofen bei $T \geq 60\text{ °C}$ reagieren lassen.

Eine Wiederholung der Reaktion, bei der die Temperatur von Anfang an auf 80 °C gesetzt wurde, führte zu einer vollständigen Vernetzung. Abb. 4.21 zeigt die In-situ-Verfolgung dieser Reaktion.

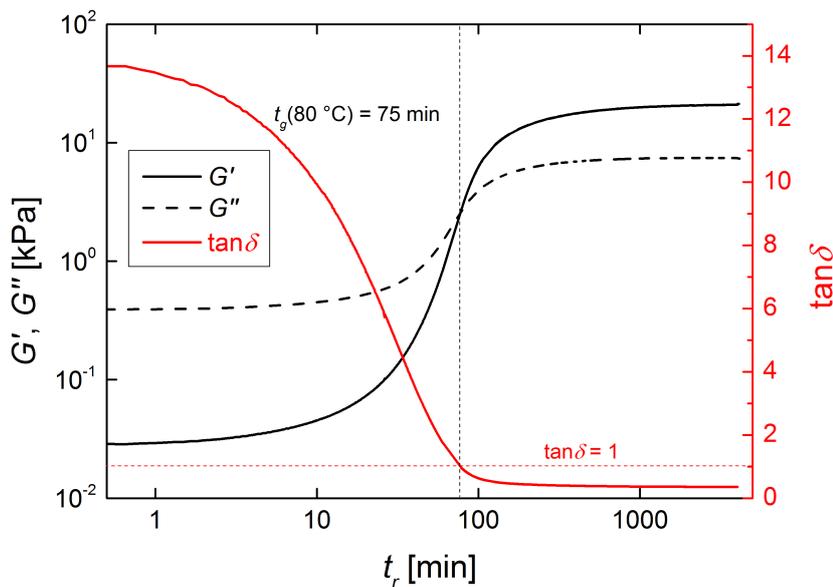


Abbildung 4.21: In-situ-Verfolgung der Vernetzung bei $T = 80\text{ °C}$ für $r_i = 0,79$ mit $w_{Pt} = 0,52\text{ ppm}$ und $w_{Initiator} = 0,25\%$ bei $\omega = 6,28\text{ rad/s}$, $\gamma = 1\%$. G' und G'' sind doppelt logarithmisch und $\tan\delta$ einfach logarithmisch aufgetragen. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 75\text{ min}$ erreicht.

In Abb. 4.21 wird deutlich gezeigt, dass bei $T = 80\text{ °C}$ eine vollständige Reaktion abläuft, so dass am Ende die Moduln G' und G'' keine Änderungen mehr aufweisen. Wie schon

zuvor erwähnt, besitzt der Initiator eine Vinylgruppe, die eine kovalente Bindung an die Hydrosilangruppen ermöglicht. Der Initiator kann nur an einem Ende an das Netzwerk gebunden werden, sodass der Rest des Moleküls frei beweglich ist und keinen Beitrag zur Elastizität beiträgt.[108]

Zu beachten ist zudem auch die erhöhte Temperatur während der Vernetzung, die auch einen Einfluss auf die Elastizität der PDMS-Elastomere haben könnte.

4.4.4 Untersuchung des viskoelastischen Eigenschaften der aktivierten PDMS-Elastomere

Inwieweit der Einfluss des Initiators und der Reaktionstemperatur eine Auswirkung auf das Polymernetzwerk hatte, wird anhand des viskoelastischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz bei $T = 20\text{ °C}$ dargestellt (siehe Abb. 4.22).

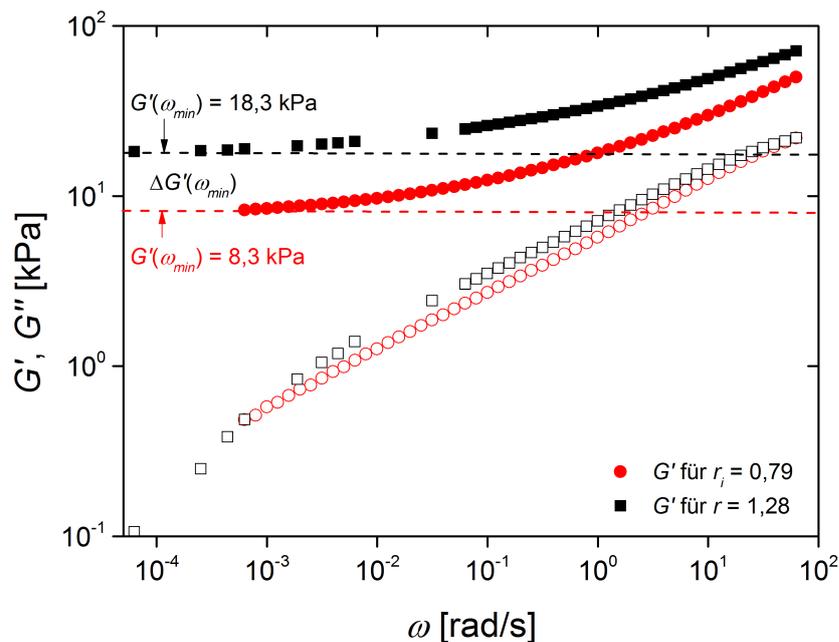


Abbildung 4.22: Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz von PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$ mit $w_{Initiator} = 0,25\%$ (rote Symbole) und $r = 1,28$ (schwarze Symbole) bei $\gamma = 1\%$ und $T = 20\text{ °C}$. Die Speichermoduln G' (volle Symbole) und die Verlustmoduln (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch dargestellt. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Der Gleichgewichtsmodul G_0 von PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$, der auch hier aus dem

Wert für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} resultiert, ist annähernd halb so groß als von PDMS-Elastomer $r = 1,28$. Der viskose Anteil G'' zeigt im Verlauf des gesamten Kreisfrequenzbereichs jedoch kaum Unterschiede. Der Initiator hat einen großen Einfluss auf die Elastizität der PDMS-Elastomere und auf die molekulare Struktur des Polymernetzwerkes. Das führt zu einem weiteren Vorteil des Initiators, mit dessen Hilfe nun auch weichere PDMS-Elastomere generiert werden können.

Anschließend wurden zwei weitere PDMS-Elastomere mit dem Initiator hergestellt. Beim ersten Elastomer wurde nur $w_{Initiator}$ auf 2,06% erhöht und die Verhältnisse des Vinyl-PDMS und Hydrid-PDMS beibehalten ($r = 1,28$). Somit besaß das neue PDMS-Elastomer ein $r_i = 0,20$.

Für das zweite aktivierte PDMS-Gemisch wurde auch w_{Si-H} erhöht, so dass es ein $r = 3,02$ besaß und zudem $w_{Initiator} = 1,85\%$ enthielt. Dieses PDMS-Elastomer hatte somit ein $r_i = 0,58$. Beide PDMS-Elastomere wurden nach Vorschrift B.3 (S. 179) mit einem Katalysatorgehalt von $w_{Pt} \approx 1$ ppm hergestellt und im Rheometer auf viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht (siehe Abb. 4.23).

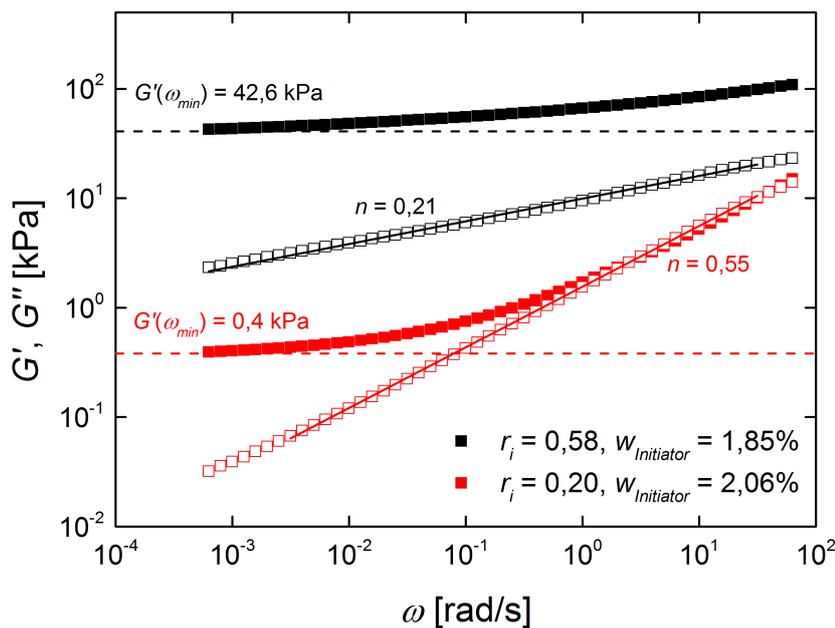


Abbildung 4.23: Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz von PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ (schwarze Symbole) und $r_i = 0,20$ mit $w_{Initiator} = 2,06\%$ (rote Symbole) bei $\gamma = 1\%$ und $T = 20$ °C. Die Speichermoduln G' (volle Symbole) und die Verlustmoduln (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch dargestellt. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ besitzt über den kompletten untersuchten Kreisfrequenzbereich ein elastisches Verhalten. Bei sehr kleinen ω nähert sich G' einem Plateau und der netzwerkspezifische Relaxationsexponent $n = 0,21$ weist auf hohe Vernetzung hin. Im Gegensatz dazu besitzt das PDMS-Elastomer $r_i = 0,20$ mit $w_{Initiator} = 2,06\%$ bei $\omega \geq 6,28$ rad/s ein ähnliches Verhalten wie am Gelpunkt (siehe Kap. 2.3.3, S. 34). G' und G'' sind annähernd gleich und $n = 0,55$ entspricht näherungsweise dem Wert am Gelpunkt ($n_{Gelpunkt} = 0,50$). Trotzdem erreicht G' bei niedrigen Kreisfrequenzen ein Plateau und somit auch ein das Gleichgewichtsmodul G_0 , wobei G'' vernachlässigbar klein ist und gilt somit als viskoelastischer Festkörper. Im Plateau hat G_0 zudem einen sehr niedrigen Wert, wie noch bei keinem anderen PDMS Elastomer in dieser Arbeit. Die Werte der drei PDMS-Elastomere mit Initiator sind in Tab. 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Gleichgewichtsmoduln G_0 der PDMS-Elastomere mit Initiator bei der niedrigsten gemessenen Kreisfrequenz ω_n , $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. r ist der stöchiometrische Faktor für die reaktiven Gruppen von Hydrid-PDMS zu Vinyl-PDMS, r_i ist der stöchiometrische Faktor der reaktiven Gruppen von Hydrid-PDMS zu Vinyl-PDMS und Initiator, $w_{Initiator}$ ist der Massenbruch des Initiators.

r	r_i	$w_{Initiator}$ [%]	T [°C]	ω_n [rad/s]	G_0 [kPa]
1,28	0,79	0,25	20	$6,28 \times 10^{-4}$	8,3
1,27	0,20	2,06	20	$6,28 \times 10^{-4}$	0,4
3,02	0,58	1,85	20	$6,28 \times 10^{-4}$	42,6

Bevor die aktivierten PDMS-Elastomer weiter verarbeitet werden konnten, musste sicher gestellt werden, dass auf der Initiator auf der Oberfläche war. Die kovalente Bindung des Initiators stand in Konkurrenz zu der Kopplung des Vinyl-PDMS. Die erfolgreiche Bindung an das Netzwerk sollte demnach auch spektroskopisch nachgewiesen werden.

4.4.5 Analyse der aktivierten PDMS-Elastomere mittels IR-Spektroskopie

Der Initiator enthält eine Estergruppe, die bei Infrarot-Spektroskopie (IR) im Vergleich zu PDMS eine Absorptionsbande der C=O Valenzschwingung bei 1725-1750 cm^{-1}

aufweist.[88] Die PDMS-Elastomere $r = 1,28$, $r_i = 0,79$, $r_i = 0,58$ und $r_i = 0,20$ wurden mit ATR-IR analysiert und verglichen (siehe Abb. 4.24).

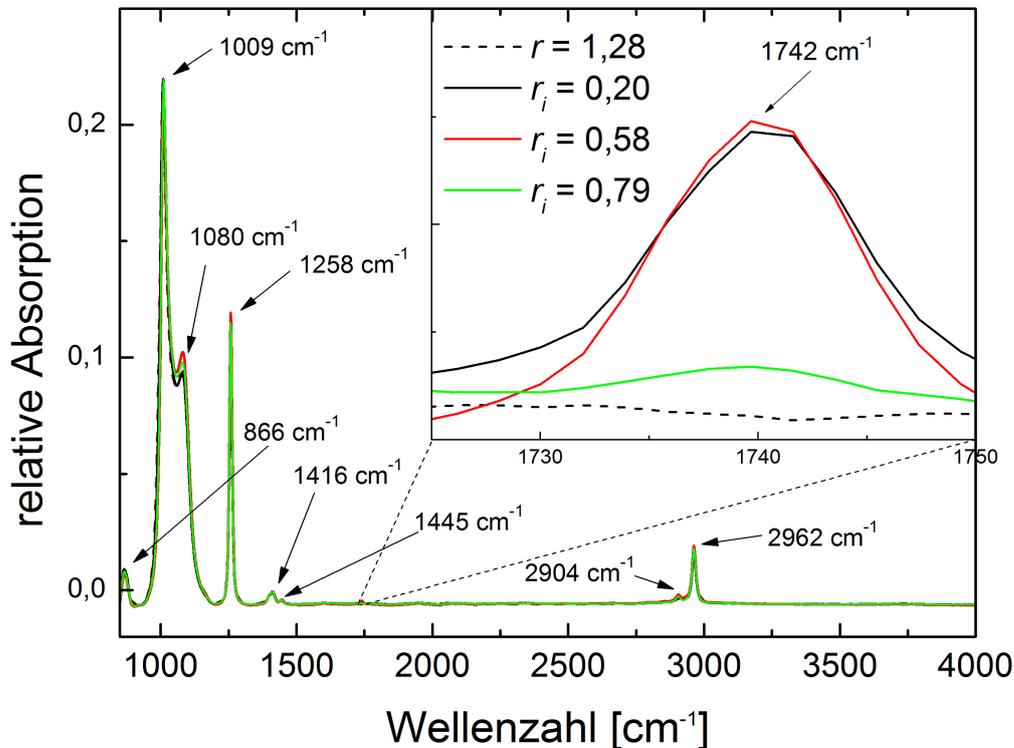


Abbildung 4.24: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$ mit $w_{Initiator} = 0,25\%$ (grüne Kurve), PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ (rote Kurve), $r_i = 0,20$ mit $w_{Initiator} = 2,06\%$ (rote Kurve) und $r = 1,28$ mit (schwarze gestrichelte Kurve). Die IR-Analyse wurde bei den Wellenzahlen 850 - 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt. Der Bereich für die Absorption der C=O Valenzschwingung 1725-1750 cm^{-1} ist vergrößert dargestellt.

In Abb. 4.24 sind die IR-Spektren der PDMS-Elastomere $r_i = 0,79$, $r_i = 0,58$, $r_i = 0,20$ und $r = 1,28$ fast deckungsgleich. Sie zeigen Absorptionsbanden, die dem vernetzten PDMS zugeordnet werden können[89]. Hier ist zu sehen, dass die Vernetzung stattgefunden hatte, weil nur vernetzte PDMS-Elastomere eine Bande bei 1445 cm^{-1} besitzen, die der neuen Si-CH₂-Schwingung zugeordnet werden kann. Jedoch lässt sich anhand dieser Bande nicht bestätigen, ob die neue Bindung durch die Vinylgruppe des Vinyl-PDMS oder des Initiators entstanden ist, denn sowohl das PDMS-Elastomer $r = 1,28$ als auch die aktivierten PDMS-Elastomere haben diese Bande.

Beim näherem Betrachten ist bei der Wellenzahl 1742 cm^{-1} eine neue Bande zu sehen, die zu einer C=O-Valenzschwingung der Estergruppe gehört. Eine IR-Analyse des reinen

Tabelle 4.9: IR-Absorptionen des PDMS-Elastomers $r = 1,28$ und des aktivierten PDMS-Elastomere $r_i = 0,79, 0,58$ und $0,20$. Die Schwingungsarten werden wie folgt abgekürzt: Valenzschwingung (val), Deformationsschwingung (def), symmetrisch (sym) und asymmetrisch (asym).

Bindung	Schwingungsart	PDMS-Elastomer	aktiviertes PDMS-Elastomer	Literatur[89]
		[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]
CH ₃	asym/val	2962	2962	2964
CH ₃	sym/val	2904	2904	2906
C=O	-/val	–	1742	1735 ^a
CH ₂	sym/def	1445	1445	1445
CH ₃	asym/def	1416	1416	1413
CH ₃	sym/def	1258	1258	1262
Si-O-Si	asym/val	1080	1080	1092
Si-O-Si	sym/val	1009	1009	1022
CH ₃	sym/def	866	866	866

^aDie C=O Valenzschwingung bei 1735 cm⁻¹ wurde bei der IR-Messung des reinen Initiators ermittelt.

Initiators zeigte die Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung bei 1735 cm⁻¹. So kann die Absorption bei 1742 cm⁻¹ der aktivierten PDMS-Elastomere der Estergruppe des Initiators zugeordnet werden, die durch die neue Umgebung verschoben wurde.

Eindeutig zu sehen ist auch, dass die C=O-Valenzschwingung nicht im PDMS-Elastomer $r = 1,28$ vorhanden ist. Bei einer niedrigen Konzentration des Initiators $w_{Initiator} = 0,25\%$ ($r_i = 0,79$) ist die Bande der C=O-Valenzschwingung nur sehr klein.

Doch mit $w_{Initiator} \approx 2\%$ ($r_i = 0,58$ und $0,20$) ist der erste Beweis gelungen, der bestätigt, dass der Initiator im PDMS-Elastomer vorhanden ist. Jedoch kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob der Initiator kovalent an das Netzwerk gebunden ist. Für eine genauere Aussage wurde zuerst das Polymernetzwerk von der Solfraktion getrennt und separat analysiert. Dadurch wird festgestellt, ob der Initiator an das Netzwerk gebunden ist, im Sol frei vorliegt oder beides zutrifft. Die aktivierten PDMS-Elastomere wurden nach Vorschrift B.5 mit *c*-Hexan gewaschen. Es wurden jeweils vier Proben gewaschen, um eine bessere Statistik zu erhalten.

Tabelle 4.10: Sol-Fractionen der aktivierten PDMS-Elastomere

r	1,28	3,02	1,27
r_i	0,79	0,58	0,20
$w_{Initiator}$ [%]	0,25	1,85	2,06
w_{Sol} [%]	60	34	97
δw_{Sol}^a [%]	2	3	2

^aDer relative Fehler δ wurde durch die Abweichungen der vier untersuchten Proben ermittelt.

Dabei stellte sich heraus, dass PDMS-Elastomer $r_i = 0,20$ fast ausschließlich nur aus Sol bestand. Deswegen war es nicht möglich von diesem PDMS-Elastomer das gewaschene Polymernetzwerk zu untersuchen. Folglich wurde nur dessen herausgewaschene Solfraktion mittels IR-Spektroskopie analysiert. Bei den anderen beiden aktivierten PDMS-Elastomeren wurden die gewaschenen Polymernetzwerke und die Solfraktion getrennt und beide im ATR-IR-Spektrometer vermessen. In Abb. 4.25 werden die IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ vor und nach dem Waschen mit *c*-Hexan dargestellt.

Die Spektren in Abb. 4.25 weisen geringe Unterschiede in den Absorptionsbanden auf. Die Si-CH₂-Deformationschwingung bei 1445 cm⁻¹ ist bei beiden identisch und gibt keine Rückschlüsse darauf, ob es dem Initiator oder dem Vinyl-PDMS zugeordnet werden kann. Die Intensität der Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1742 cm⁻¹ ist bei dem gewaschenem PDMS-Elastomer dagegen etwas kleiner geworden.

Anhand der IR-Spektroskopie lässt sich keine klare quantitative Aussage treffen. Und die Frage, ob der Initiator am Polymernetzwerk kovalent gebunden ist, kann nur vermutet werden. Aus der Tab. 4.10 wird ersichtlich, dass das Elastomer $r_i = 0,20$ fast nur aus der Solfraktion besteht. Die Spektren der IR-Analyse der Solfraktion und des ungewaschenem PDMS-Elastomers wird in Abb. 4.26 dargestellt.

Der Waschvorgang mit *c*-Hexan dürfte keine chemische Änderung eingeleitet haben, dennoch sind Unterschiede im Spektrum zu erkennen. Diese Unterschiede lassen darauf zurück schließen, dass die Konformation der Polymere im Sol anders ist als im Netzwerk. Besonders deutlich wird es am Verhältnis von Absorptionsbanden der CH₃-Schwingungen zu den Si-O-Si-Schwingungen und der Si-CH₂-Schwingung, die Unterschiede zwischen Solfraktion und ungewaschenem PDMS-Elastomer aufweisen.[89, 109, 110]

In den IR-Analysen der aktivierten PDMS-Netzwerke, der Solfraktion und des gewasche-

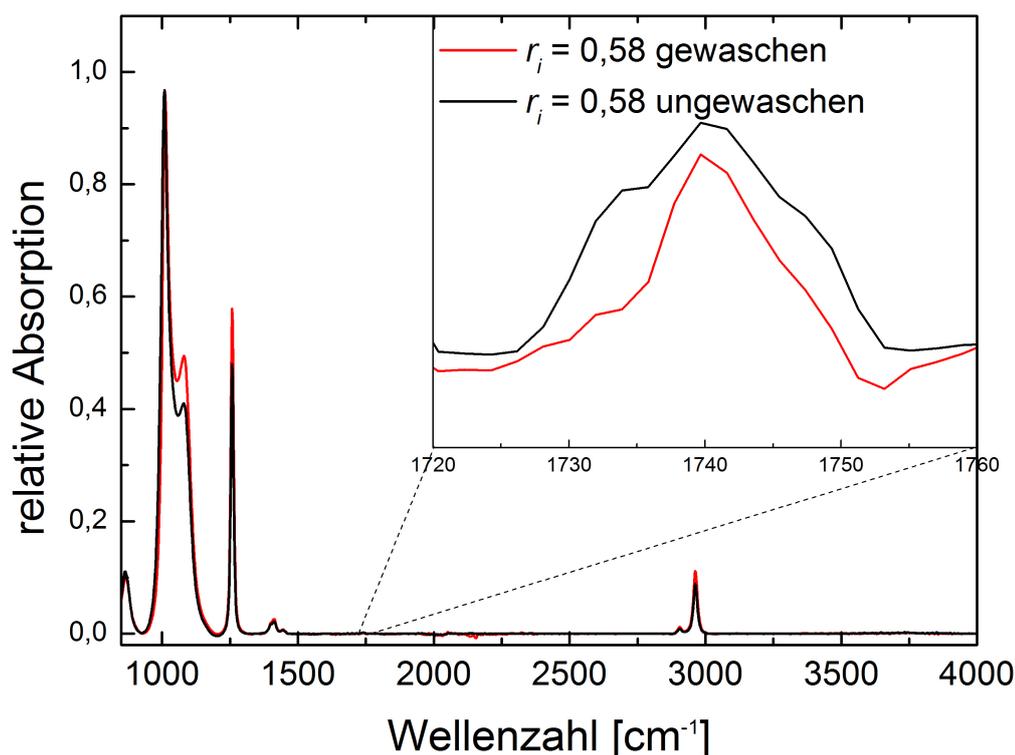


Abbildung 4.25: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ (schwarze Linie) und nach dem Waschen mit *c*-Hexan (rote Linie). IR-Analyse wurde bei den Wellenzahlen 850 - 4000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ durchgeführt. Der Bereich für die Absorption der C=O Valenzschwingung 1725-1750 cm⁻¹ ist vergrößert dargestellt.

nem Netzwerkes ist klar erkennbar, dass der Initiator im Sol und im Netzwerk vorliegt. Die drei aktivierten PDMS-Elastomere wurden mit Initiator hergestellt, die im nächsten Syntheseschritt eingesetzt werden konnten. Die PDMS-Elastomere besitzen nun eine *tert*-Bromidgruppe, die im nächsten Schritt eine ATRP-Reaktion initiieren kann. Es kann angenommen werden, dass der Initiator sowohl kovalent an das Netzwerk gebunden, als auch frei in der Solfraktion vorhanden ist.

4.4.6 Funktionalisierung von aktivierten PDMS-Elastomeroberflächen mit Polyethylenglycol

Der zweite Schritt der Oberflächenmodifizierung erfolgt durch eine ATRP-Reaktion des Poly(ethylenglycol)-methacrylats (PEGMA). Da die Reaktion ausschließlich auf der Oberfläche der aktiven PDMS-Elastomere stattfinden sollte, mussten zuvor Vorkehrun-

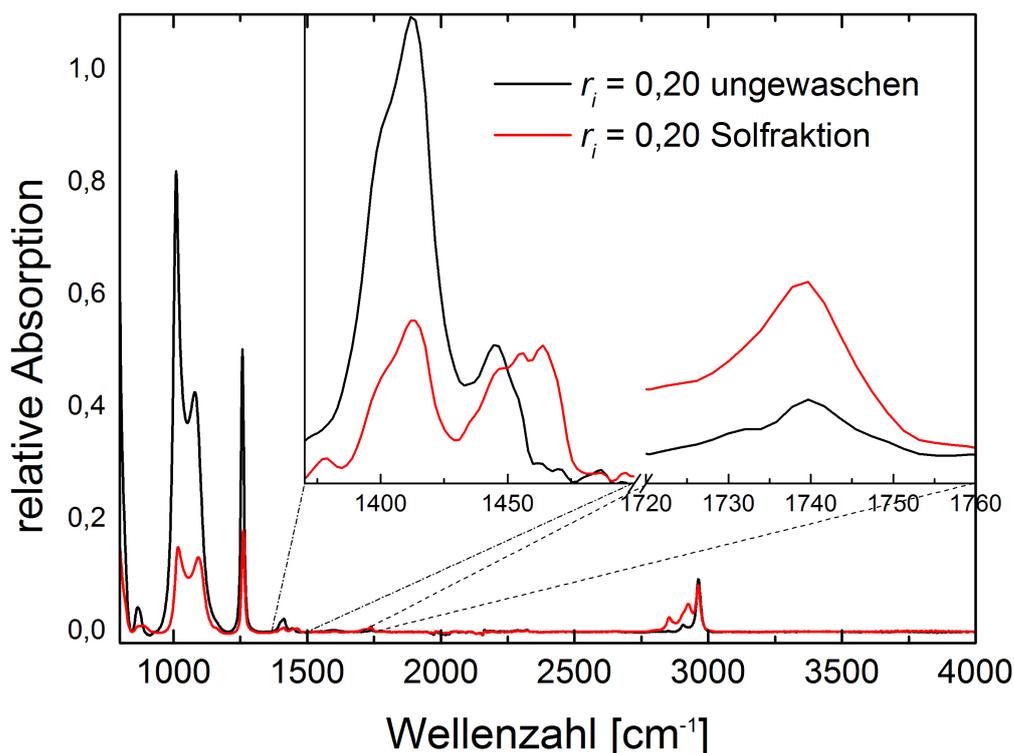


Abbildung 4.26: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,20$ mit $w_{Initiator} = 2,06\%$ (schwarze Linie) und dessen Solfraktion nach dem Waschen mit *c*-Hexan (rote Linie). IR-Analyse wurde bei den Wellenzahlen 850 - 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt. Der Bereich für die Absorption der Si-CH₂ 1390-11500 cm^{-1} und der C=O Valenzschwingung 1725-1750 cm^{-1} ist vergrößert dargestellt.

gen getroffen werden, die verhindern sollten, dass die Reaktion im Volumen der PDMS-Elastomere stattfindet. Zudem durfte kaum Änderung der mechanischen Eigenschaften wie der Elastizität erfolgen. Das Lösungsmittel durfte demnach das aktive PDMS-Elastomer nicht auflösen und trotzdem für die ATRP-Reaktanden kompatibel sein. Für die Durchführung einer ATRP-Reaktion mit PEGMA werden in der Literatur diverse Lösungsmittel vorgeschlagen, wobei der Katalysator überwiegend ein CuBr/CuBr₂/2,2'-Bipyridin-Komplex war. Dimethylsulfoxid (DMSO), Wasser und Methanol sind geeignete Lösungsmittel, die in der Literatur schon häufig eingesetzt wurden.[64] Methanol konnte aufgrund seiner Zelltoxizität und guten Löslichkeit mit PDMS nicht eingesetzt werden. DMSO besitzt einen sehr hohen Siedepunkt ($T_{Siede} = 182\text{ °C}$)[111], der die Aufreinigung der PDMS-Elastomere nach der ATRP-Reaktion erschweren würde. Wasser dagegen ist nicht toxisch und kann einfacher als DMSO entfernt werden.

Keines der Bestandteile der aktivierten PDMS-Elastomere ist in Wasser löslich. Das

wurde in Löslichkeitsversuchen für jedes einzelne Edukt (Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und Initiator) überprüft und beruht auf der Hydrophobizität dieser Stoffe. Deswegen sollte das Wasser die Solfraktion nicht auswaschen.

Um das Risiko zu vermeiden, dass Wasser trotzdem einen Einfluss auf das aktivierten PDMS-Elastomere hat, wurden diese in Wasser getaucht und 24 h bei Raumtemperatur (*RT*) gerührt und anschließend getrocknet. Die Masse der aktivierten PDMS-Elastomere wurde vorher und nachher bestimmt und verglichen. Dieser Versuch sollte nachweislich zeigen, ob Bestandteile der Elastomere die nicht kovalent an das Netzwerk gebunden sind, in die wässrige Phase übergangen. Jedoch konnte kein Verlust der Masse festgestellt werden. Somit wurde Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Die schematische Darstellung der Reaktion ist in Abb. 4.27 abgebildet.

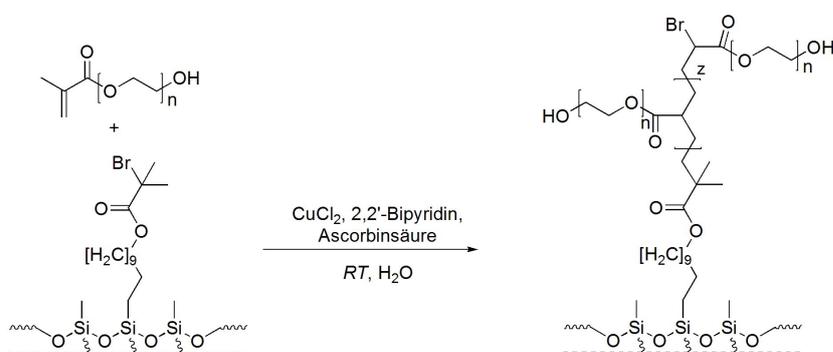


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung der ATRP-Reaktion zu PEG-modifizierten PDMS-Elastomeroberflächen durch die Umsetzung von aktiven PDMS-Elastomeroberflächen mit PEGMA. Die hier gezeigten Strukturen sind nur schematische Darstellungen eines Teils der PDMS-Elastomeroberfläche.

Die Reaktion in Abb. 4.27 benötigte mehrere Vorbereitungen. Die aktivierten PDMS-Elastomere mussten in Formen geschnitten werden, bei denen später eine Oberflächenanalyse durchgeführt werden konnte. Das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,20$ ist jedoch so weich, dass es sich nicht schneiden ließ. Auch beim Abkühlen auf -196 °C durch flüssigen Stickstoff konnten keine Formen geschnitten werden. Deswegen wurde dieses PDMS-Elastomer nur provisorisch mit undefinierter Form umgesetzt.

Des Weiteren enthielt das kommerzielle PEGMA einen Stabilisator 4-Methoxyphenol, der ein Radikalfänger ist und die ATRP-Reaktion behindert. PEGMA wurde deswegen vor dem Einsatz in der ATRP-Reaktion mittels einer Säulenchromatographie aufgerei-

nigt, wobei 4-Methoxyphenol nicht vollständig entfernt wurde¹¹. Dennoch war der Gehalt niedrig genug, um die Reaktion durchführen zu können. Der Restgehalt an 4-Methoxyphenol sorgte zudem für eine stabile Lagerung des PEGMA bei 7 °C für mehrere Monate. Die Synthese erfolgte nach Vorschrift B.4 und wurde mit aktivierten PDMS-Elastomeren $r_i = 0,79$, $0,58$ und $0,20$ durchgeführt. Bei der ersten Umsetzung wurde das aktive PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ eingesetzt, weil es ausreichend Initiator besaß, um mit der IR-Spektroskopie nachgewiesen zu werden und von den drei aktivierten PDMS-Elastomeren am härtesten war. Dadurch ließ es sich am besten bei der Probenvorbereitung schneiden und sollte den Erfolg der ATRP-Reaktion mit PEGMA anhand der IR-Analyse am besten vorweisen.

PEGMA besitzt wie der Initiator eine Estergruppe und sollte in der IR-Analyse nachzuweisen sein. Das Elastomer wurde in 2 x 2 cm große Quadrate geschnitten und 3 h der ATRP-Reaktion ausgesetzt. In Abb. 4.28 wird das IR-Spektrum vor und nach der Reaktion mit PEGMA dargestellt.

Das Spektrum zeigt kaum Veränderungen auf der Oberfläche des aktiven PDMS-Elastomers. Nur beim Betrachten des signifikanten Bereichs der C=O-Valenzschwingung einer Estergruppe ist ein klarer Unterschied zu sehen. Dabei sind zwei Änderungen zu beobachten:

1. Bei einer Wellenzahl von 1728 cm^{-1} tauchte eine neue Bande auf, die einer Absorption der Estergruppe des PEGMA, das auf einer PDMS Oberfläche ist, zugewiesen werden kann.[106, 112]
2. Die Bande der C=O-Valenzschwingung des Initiators bei 1742 cm^{-1} wird durch eine zweite Bande überlagert. Da die Konzentration des Initiators konstant bleibt, kann die überlagerte Bande der C=O-Valenzschwingung nur dem PEGMA zugeordnet werden. Ähnliche Befunde über eine Aufspaltung der C=O-Bande des PEGMA wurden bei Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carbonyl- und einer Hydroxygruppe R-OH- -O=C berichtet.[113]

Das IR-Spektrum beweist die Existenz von PEGMA auf der Oberfläche des aktivierten PDMS-Elastomers $r_i = 0,58$. Vor der ATRP-Reaktion konnte das Eindringen der Reaktionslösung in das Volumen der PDMS-Elastomere und das Entweichen der Solfraktion in die Reaktionslösung hinein mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Deswegen sollte die Reaktion nur auf der Oberfläche des PDMS-Elastomers stattfinden.

¹¹Durch die Säulenchromatographie wurde der Gehalt des Stabilisators im PEGMA von Anfangs 1300 ppm auf ca. 650 ppm verringert.

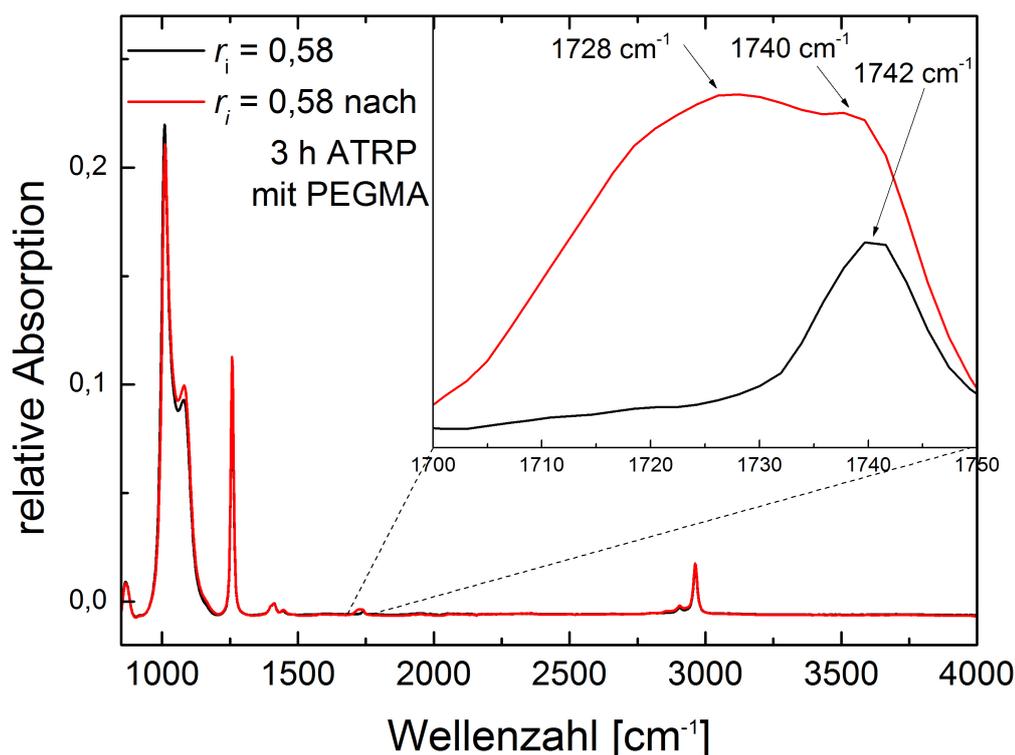


Abbildung 4.28: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ vor der ATRP-Reaktion (schwarze Linie) und nach 3 h ATRP-Reaktion mit PEGMA (rote Linie). IR-Analyse wurde bei den Wellenzahlen $850 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} durchgeführt. Der Bereich für die signifikante Absorption der C=O-Valenzschwingung ist vergrößert dargestellt.

Als Gegenbeweis wurde eine Analyse des PDMS-Elastomers im Volumen durchgeführt. Hierfür wurde die ca. 2 mm dicke Probe entlang der $2 \times 2 \text{ cm}$ Fläche halbiert und die geschnittene Front im ATR-IR-Spektrometer vermessen. Das Ergebnis zeigte, dass es keinen Unterschied zu dem aktiven PDMS-Elastomer vor der ATRP-Reaktion gab.

Die Substrate wurden nach der ATRP-Reaktion gründlich und lange mit Wasser gewaschen. Das sollte möglichst alle nicht-kovalent gebundene Teilchen an der Oberfläche heruntergespülen. Dennoch ist die Anwesenheit des PEGMA auf der PDMS-Oberfläche nachweislich belegt, so dass es mit hoher Wahrscheinlichkeit kovalent gebunden ist. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass stark physisorbiertes PEGMA, das durch das Waschen mit Wasser nicht entfernt werden konnten, auch vorhanden sind, obwohl Polyethylenglycol und Polydimethylsiloxan nicht miteinander kompatibel sind.

Das PDMS-Elastomers $r_i = 0,79$ wurde 24 h einer ATRP-Reaktion mit PEGMA unterzogen. Das IR-Spektrum ist in Abb. 4.29 dargestellt.

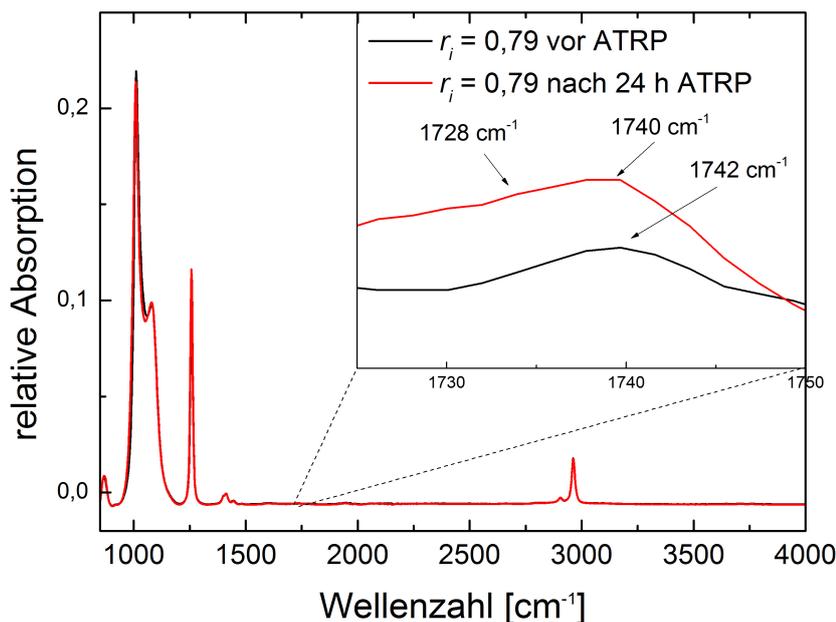


Abbildung 4.29: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$ mit $w_{Initiator} = 0,25\%$ vor der ATRP-Reaktion (schwarze Linie) und nach 24 h ATRP-Reaktion mit PEGMA (rote Linie). Der Bereich für die signifikante Absorption der C=O-Valenzschwingung ist vergrößert dargestellt.

Genauso wie bei der vorherigen Umsetzung ist eine neue Bande zu erkennen, die jedoch viel kleiner ist als bei PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$. Trotz der langen Reaktionszeit mit PEGMA ist nur eine geringe Absorption der Estergruppe des PEG zu beobachten. Die Anfangs niedrige Konzentration des Initiators muss der Grund dafür sein.

4.4.7 Untersuchung der Änderung der PEGMA-Konzentration auf der aktivierten PDMS-Oberfläche in Abhängigkeit der Reaktionszeiten

Die Konzentration des PEGMA auf der Oberfläche der aktivierten PDMS-Elastomere kann durch die Reaktionszeit beeinflusst werden. Für die Untersuchung der Konzentrationsänderung wurden mehrere Proben des aktivierten PDMS-Elastomers $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ einer ATRP-Reaktion mit PEGMA unterzogen. Dabei wurden die Proben¹² nach einander bei 30, 60, 90, 120, 240 min und 21 h entnommen und mit

¹²Insgesamt wurden 12 Proben des aktivierten PDMS-Elastomers hergestellt. Nach 60 und 90 min wurde jeweils eine Probe entnommen und bei den restlichen Reaktionszeiten jeweils zwei Proben.

ATR-IR-Spektroskopie analysiert. Die IR-Spektren sind in Abb. 4.30 dargestellt.

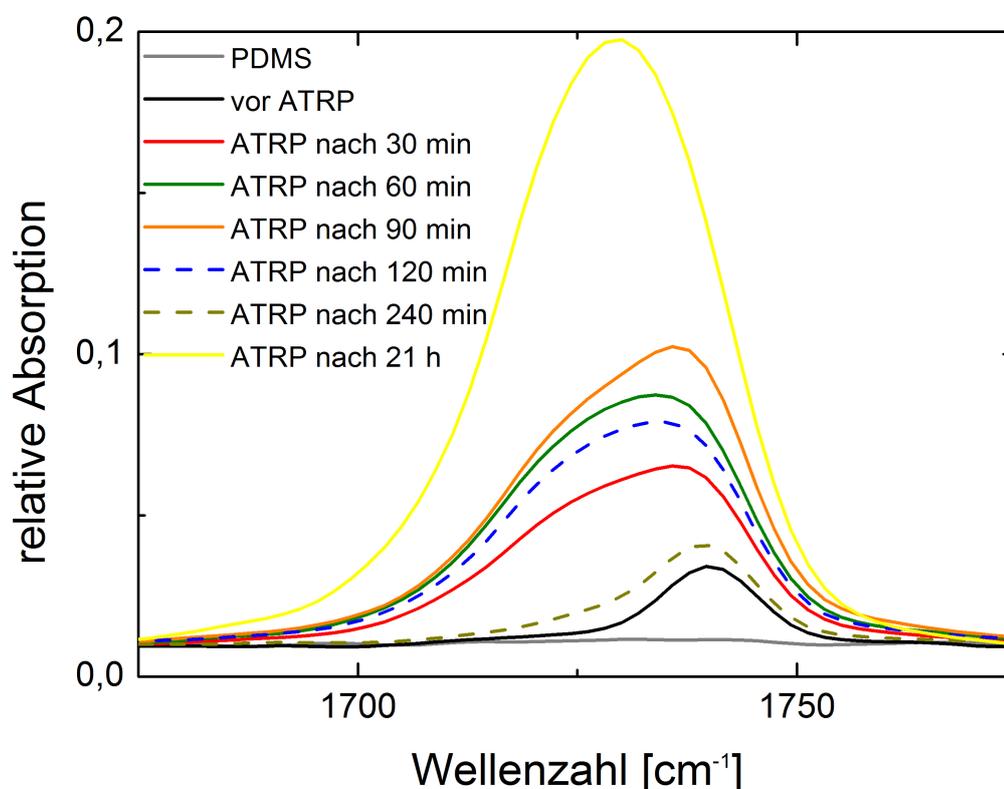


Abbildung 4.30: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ vor der ATRP-Reaktion und nach 30, 60, 90, 120, 240 min und 21 h ATRP-Reaktion mit PEGMA. Es wird nur der Bereich für die signifikante Absorption der C=O-Valenzschwingung dargestellt.

In Abb. 4.30 ist deutlich zu erkennen, dass sich die Intensitäten der C=O-Valenzschwingung mit der Reaktionszeit ändern. Mit fortschreitender Reaktionszeit steigt die Konzentration des PEGMA an. Die Proben, die einer Reaktionszeit von 120 und 240 min¹³ unterzogen wurden, zeigen nicht diesen Trend.

Bei der Probe, die 21 h der ATRP unterzogen wurde, ist die Bande mit der höchsten Intensität zu verzeichnen. Zudem war diese Probe trüb. Das trübe Aussehen war nur auf der Oberfläche sichtbar, denn nachdem die Probe aufgeschnitten wurde, konnte im Volumen des Elastomers keine Trübung festgestellt werden.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Intensitäten auf den Oberflächen der jeweiligen PEG-funktionalisierten PDMS-Elastomere lokal unterschiedlich waren. Ein exemplarisches Beispiel wird anhand der Proben gezeigt, die 120 min und 21 h der ATRP-

¹³Die Proben bei den Reaktionszeiten 120 und 240 min sind mit gestrichelten Linien in Abb. 4.30 dargestellt.

Reaktion unterzogen wurden (siehe Abb. 4.31).

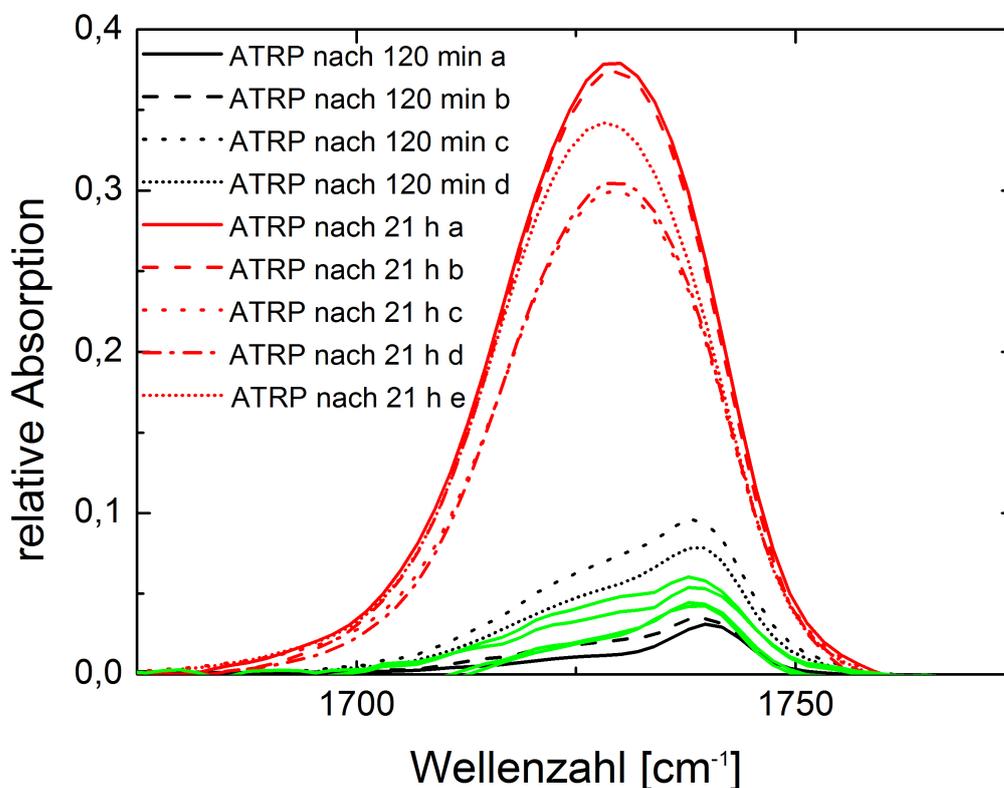


Abbildung 4.31: ATR-IR-Spektren von PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ mit $w_{Initiator} = 1,85\%$ nach 120 min ATRP-Reaktion (schwarz) und 21 h ATRP-Reaktion (rot) mit PEGMA. Es wurde pro Reaktionszeit eine Probe vermessen. Jede Messung erfolgte an unterschiedlichen Regionen der Probe. Es wird nur der Bereich für die signifikante Absorption der C=O-Valenzschwingung dargestellt.

Abb. 4.31 zeigt die jeweiligen Unterschiede in den IR-Absorptionen an einer Probe. Die Analyse erfolgte an 4-5 verschiedenen Stellen der Probe. Klar zu erkennen sind die variierenden Intensitäten und die Flächen unter den Kurven. Die ATRP-Reaktion mit PEGMA fand nicht homogen statt. Analog dazu verhalten sich auch die Proben nach 30, 60, 90 und 240 min. Die Beziehung der Konzentration von PEGMA auf der Oberfläche des PDMS-Elastomers und der Reaktionszeit bezüglich der ATRP-Reaktion wird im Kap. 5.4.2 (S. 132) genauer betrachtet und diskutiert.

4.5 Analyse der PDMS-Elastomere mit einem Indenter

Die Ergebnisse der rheologischen Analysen am Rheometer werden mit der Indenter-Analyse verglichen und in Relation gesetzt. Die Indentations-Analysen erfolgten mit 7 ausgewählten PDMS-Elastomeren, die parallel dazu auch mit dem Rheometer ARES-G2 untersucht wurden. Es wurden immer die identischen PDMS-Gemische parallel mit dem Indenter und dem Rheometer vermessen. Die Proben besaßen exakt dieselben Zusammensetzungen der Edukte und gleiche Bedingungen bei der Vernetzung.

Diese 7 PDMS-Elastomere repräsentieren eine große Bandbreite an Elastizitäten ($0,5 < E < 100$ kPa) und verschaffen somit einen Überblick zwischen den beiden Methoden. Hier zählt nur das elastische zeitunabhängige Verhalten, so dass nur die Ergebnisse der Elastizitätsmoduln E der beiden Methoden verglichen werden. Die Proben werden nun von A bis G bezeichnet, wobei A die härteste Probe ist und G weichste. Probe A, C und G sind aktivierte PDMS-Elastomere (Kap. 4.4.2), Probe B und D sind normale PDMS-Elastomere (Kap. 4.2.1), F ist das gefüllte PDMS-Elastomer (Kap. 4.2.4) und E ist das PDMS-Elastomer 117 (Kap. 4.3.7).

Für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls bei der Indentation E_{ind} muss zuvor die Schichtdicke der Probe exakt gemessen werden, um mittels Gl. 3.4 die gemessenen Daten quantitativ auszuwerten. Alle Proben und deren Schichtdicken werden in Tab. 4.11 zusammengefasst.

Die Eindringtiefe der Stufen war bei sehr weichen PDMS-Elastomeren (F und G) $100 \mu\text{m}$ und bei den Proben B-E $40 \mu\text{m}$. Bei der Probe A wurde aufgrund der geringen Schichtdicke eine Eindringtiefe von $6 \mu\text{m}$ gewählt. Die Ergebnisse der resultierenden Elastizitätsmoduln der Indenter-Analyse E_{ind} und die Werte der rheologischen Untersuchungen E_{Rheo} ¹⁴ sind in Tab. 4.12 zusammengefasst.

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die Proben B-F bei der Indenter-Analyse einen höheren Wert für E haben. Probe A und G haben dagegen einen niedrigeren Wert. Klar zu erkennen ist die Tatsache, dass die Ergebnisse der Methoden zwar unterschiedlich sind, jedoch in Relation zueinander stehen. In wie Weit die Ergebnisse eine Beziehung zu einander haben wird in Kap. 5.3.1 (S. 130) gezeigt und diskutiert.

¹⁴Die Berechnung von E_{Rheo} erfolgte mit Gl. 2.44, S. 36.

Tabelle 4.11: Ausgewählte PDMS-Elastomere, die mittels oszillatorischen Rheologie und Indenter-Analyse untersucht wurden.

Bezeichnung	r	r_i	w_{Pt} [ppm]	$w_{Inert-PDMS}$ [%]	$w_{Initiator}$ [%]	Schichtdicke [mm]
A	3,02	0,58	1,00	–	1,85	0,2
B	1,14	1,14	0,50	–	–	5,2
C	1,28	0,79	0,52	–	0,25	7,2
D	0,92	0,92	0,50	–	–	5,3
E	0,71	0,71	0,51	–	–	7,5
F	0,71	0,71	0,50	25	–	6,6
G	1,27	0,20	1,00	–	2,06	6,0

Tabelle 4.12: Gleichgewichtsmodul G_0 bei der niedrigsten gemessenen Kreisfrequenz ω_{min} , nach Gl. 2.44 berechnetes Elastizitätsmodul E_{Rheo} und das Elastizitätsmodul gemessen durch den Indenter E_{ind} (Gl. 3.4) für gewählte PDMS-Elastomere aus Tab. 4.11.

Bezeichnung	G_0 [kPa]	$3 \cdot G_0 = E_{Rheo}$ [kPa]	rel. Fehler ΔE_{Rheo} [%]	E_{ind} [kPa]	rel. Fehler ΔE_{ind} [%]
A	42,6	127,8	5	60,0	9
B	13,3	39,9	5	65,7	9
C	8,3	24,9	5	27,3	4
D	4,5	13,5	5	17,6	6
E	1,6	4,8	5	6,4	3
F	0,6	1,8	5	2,1	6
G	0,4	1,2	5	0,5	5

4.6 Zelltoxische Untersuchung der PDMS-Elastomere und erste Anwendungen in der Mikrostrukturierung

4.6.1 Untersuchung der PDMS-Elastomere auf Toxizität und Adhäsionsverhalten gegenüber lebenden kardialen Myozyten

Alle PDMS-Elastomere, die in dem Kapitel der Ergebnisse erwähnt sind, wurden auf Zelltoxizität untersucht. Das PDMS-Elastomer $r = 0,71$ (siehe Abb. 4.32) dient hier als exemplarisches Beispiel für nicht modifizierte PDMS-Elastomere und PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ als Beispiel für modifizierte PDMS-Elastomere mit 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl.

Die Zellen sollten einerseits auf der Oberfläche adhären und andererseits auch über einen Zeitraum von mehr 24 h darauf haften bleiben und leben. Für die Adhäsionsuntersuchungen wurden kardiale Myozyten auf 12 getrennte PDMS-Oberflächen ausgesät und einzelne Zellen mittels aufrechter Mikroskopie beobachtet.

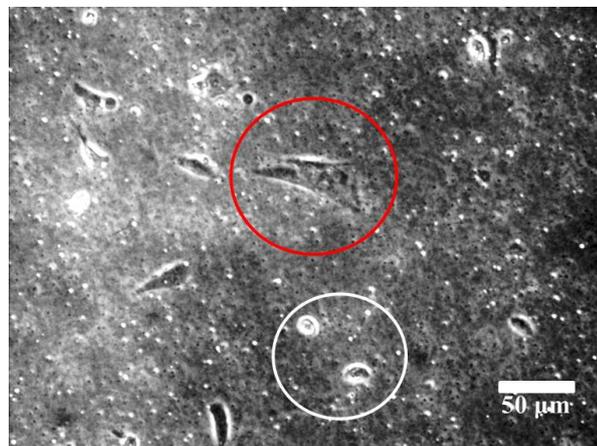


Abbildung 4.32: Kardiale Myozyten auf PDMS-Elastomer $r = 0,71$. Die Oberfläche des PDMS-Elastomers ist mit Fibronectin $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$ beschichtet. In rot eingekreist ist eine adhärenzte Zelle, die sich auf der Oberfläche ausbreitet. In weiß eingekreist sind Zellen die nicht auf der Oberfläche adhären sind.

In Abb. 4.32 sind Myozyten zu sehen, die zum einen auf der Oberfläche adhären sind,

sich aufspreizen und typische morphologische Struktur einnehmen [92] und die zum anderen nicht auf der Oberfläche haften und abgerundet sind. Die letzteren können freie lebende Myozyten in Lösung sein oder auch schon tot sein. Die adhärenierten Myozyten wurden nach 24 h und 48 h weiter beobachtet. Sie hafteten weiter auf der PDMS-Elastomeroberfläche.

Die kardialen Myozyten können somit auf dem PDMS-Elastomer anhaften und wenn sie es einmal sind, bleiben sie über mehrere Tage unbeschädigt auf der Oberfläche. Das PDMS-Elastomer zeigt hier keine toxischen Auswirkungen auf die haftenden Zellen.

Bei den vorherigen Untersuchungen wurden nur Standaufnahmen vorgenommen, so dass die mechanischen Funktionen der Zelle wie Migration oder Kontraktion nicht beobachtet wurden. Für den Beweis einer lebenden und funktionierenden Zelle wurde das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ in ca. $100 \mu\text{m}$ dicke Schichten auf einem Deckgläschen ausgehärtet (siehe Kap. 3.3.2, S. 62). Die Proben sollten zum einen beweisen, dass die Zellen nach der Adhäsion auf der Oberfläche Kontraktionen ausüben und so lebende Funktionen zeigen und dass die neue Komponente im PDMS-Elastomer 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl keine toxischen auf die Zellen hat.

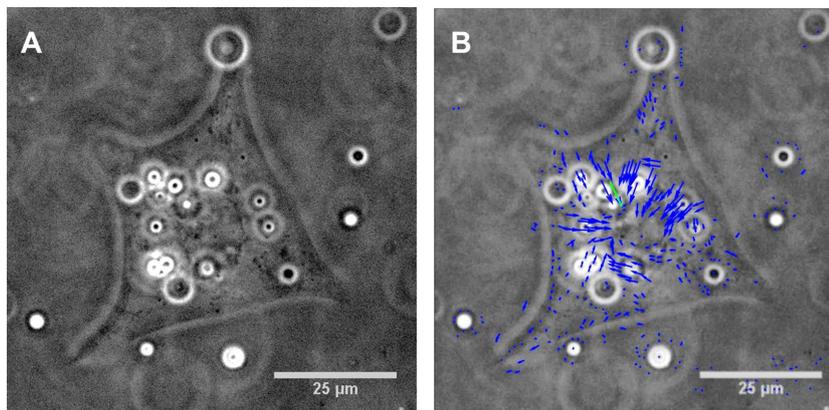


Abbildung 4.33: Kardiale Myozyten auf aktivierten PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$. Die Oberfläche des PDMS-Elastomers ist mit Fibronectin $2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$ beschichtet. A: Kardialer Myozyt ist zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ auf der Oberfläche adhäreniert. B: Kardialer Myozyt zum Zeitpunkt $t = 1 \text{ s}$ während einer Kontraktion. Hier wurde das Verschiebungsvektorfeld markanter Strukturen durch mittlere Kreuzkorrelation im Bezug zur Struktur A bestimmt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm CellForceAnalysis (entwickelt durch Houben und Kirchgeßner, ICS-7 Forschungszentrum Jülich GmbH).

Auf vier solcher Proben wurden kardiale Myozyten ausgesät und mittels inverser Mikroskopie untersucht. Von einzelnen Zellen wurden in $0,05 \text{ s}$ Abständen Aufnahmen erstellt,

so dass insgesamt durch 250 Bilder eine 12 s lange Echtzeitaufnahme entstand. In Abb. 4.33 ist eine kardialer Myozyt zu sehen, der auf der aktivierten PDMS-Elastomeroberfläche adhärert ist. Die Aufnahmen über 12 s zeigten, dass die Zelle 4 mal kontrahiert hatte. Hier ist eine Kontraktion durch das Verschiebungsvektorfeld dargestellt. Die Zellen waren in der Lage auf den PDMS-Elastomeroberflächen zu adhären und zeigten auch nach 48 h, dass sie leben.

4.6.2 Erste hergestellte Mikrostrukturen mit den PDMS-Elastomeren

Die Herstellung der Mikrostrukturen erfolgte analog der Beschreibung im Kap. 3.3.3 (S. 63). Als PDMS-Elastomer wurde aktiviertes PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ verwendet. Der Vorteil dieses PDMS-Elastomer ist zum einen, dass es hart ist und nicht so schnell reißt und zum anderen durch die Zugabe des Initiators lange Topfzeiten besitzt. Aufgrund dieser Vorteile ließen sich die ersten Mikrostrukturen für diese PDMS-Elastomere herstellen. Die generierte Struktur sind in Abb. 4.34 dargestellt.

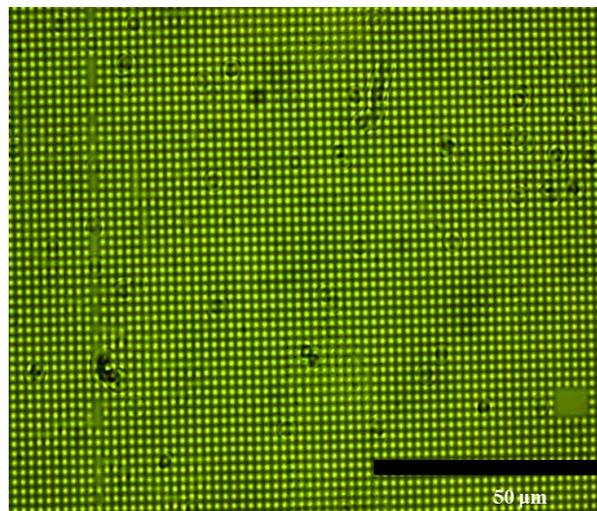


Abbildung 4.34: Lichtmikroskopische Aufnahme von der strukturierten Oberfläche des PDMS-Elastomers $r_i = 0,58$.

In Abb. 4.34 ist klar zu erkennen, dass die Mikrostruktur gut abgebildet werden konnte. Das Abziehen des aktivierten PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ konnte ohne Komplikationen durchgeführt werden, so dass die Mikrostruktur erhalten blieb. In dieser Arbeit wurde vorerst nur die einfachste Struktur gewählt, um erste Eindrücke auf das Verhalten der

neuen PDMS-Elastomere gegenüber strukturierten Siliziumschablone zu kriegen. Hier war die Höhe der quadratischen Grundelemente $0,5 \mu\text{m}$. Da das hier eingesetzte Material sehr hart ist, könnten auch Mikrostrukturen mit höheren Grundelementen erzeugt werden. Die Schwierigkeiten können bei sehr weichen PDMS-Elastomeren auftreten, weil sie sehr flexibel und klebrig sind, so dass die Elemente untereinander verkleben.

Kapitel 5

Diskussion der Ergebnisse

Die Diskussion wird in diesem Kapitel in vier Bereiche aufgeteilt. Zuerst wird die praktische Anwendung des PDMS-Materials besprochen. Das beinhaltet die Herstellung der Elastomere, insbesondere deren Topfzeit, die zelltoxischen Untersuchungen und die generelle Handhabung der Edukte und der fertigen Elastomere (Kap. 5.1). Im zweiten Teil wird das viskoelastische Verhalten der PDMS-Elastomere besprochen. Hier wird auf die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz eingegangen (Kap. 5.2). Im dritten Teil wird das kreisfrequenzunabhängige elastische Verhalten der PDMS-Elastomere besprochen. Hier wird sich auf das Gleichgewichtsmodul beziehungsweise auf das Elastizitätsmodul bezogen und die Methoden der oszillatorischen Rheologie und der Indenter-Analyse in Relation gesetzt (Kap. 5.3). Im letzten Teil wird die Funktionalisierung der PDMS-Oberflächen besprochen. Die einzelnen Syntheseschritte werden genauestens diskutiert und der Erfolg der Synthesen anhand IR-Spektroskopie hinterlegt (Kap. 5.4).

5.1 Praktische Anwendung der PDMS-Elastomere für Lebend-Zellanalysen

5.1.1 Regulierung der Topfzeit

Die Kontrolle über die Topfzeiten der PDMS-Elastomere ist in der Praxis ein wichtiger Aspekt für die Herstellung notwendiger Formen für die Lebend-Zellanalyse. Im Vorfeld

wurde eine optimale Katalysatorkonzentration von 0,5 ppm ermittelt, die es erlaubt bei moderaten Bedingungen, sprich bei 20 °C, die PDMS-Gemische über 30 min lang zu verarbeiten. Für die PDMS-Elastomere $r = 1,28 - 0,71$ wurde die Zeit t_g ermittelt, bei denen der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls während der Vernetzung bei $\omega = 6,28$ rad/s war und die für jedes PDMS-Gemisch mit dem stöchiometrischen Faktor r zunahm. Die Zeit t_g wird deshalb als Referenz für die Topfzeit angenommen. Durch eine Auftragung von t_g gegen r kann die Tendenz der Topfzeit für unterschiedliche Zusammensetzungen der PDMS-Gemische ermittelt werden (siehe Abb. 5.1).

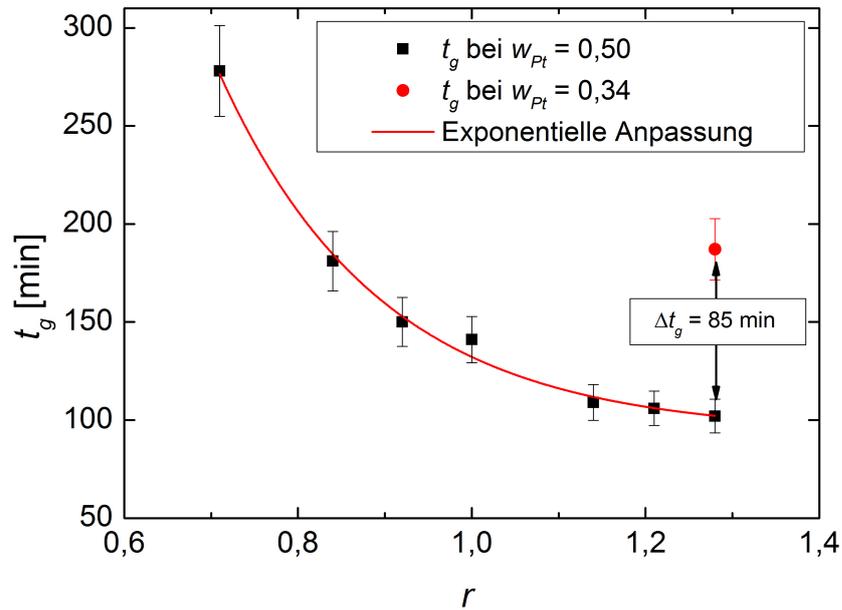


Abbildung 5.1: Darstellung der Auftragung von t_g für PDMS Elastomere mit $w_{Pt} \approx 0.50$ ppm (schwarze Symbole) gegen r . Das rote Symbol gehört zu einem PDMS-Gemisch mit $w_{Pt} = 0.37$ ppm. Die rote Linie ist eine exponentielle Anpassung $t_g = a - bc^r$ mit $R^2 = 0,98979$.

In Abb. 5.1 ist klar zu erkennen, dass t_g exponentiell mit zunehmenden stöchiometrischen Faktor r abfällt. Diese Tendenz lässt sich auf die Topfzeit übertragen und besagt, dass mit zunehmenden Gehalt an Hydrosilangruppen die Topfzeit exponentiell verkürzt wird. Deswegen müssen PDMS-Gemische mit $r > 1$ schnell verarbeitet werden, bevor sie ihre Fließfähigkeit verlieren.

In dieser Arbeit wurde beobachtet, dass das PDMS-Gemisch mit dem höchsten Gehalt an Hydrosilan $r = 1,28$ schon nach 30 min nicht mehr richtig verarbeitet werden konnte, da die Vernetzung sehr weit fortgeschritten war. Diese Beobachtung konnte durch Messungen während der Vernetzung des PDMS-Gemisches in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz bestätigt werden. Eine Analyse bei der Reaktionszeit $t_r = 30$ min zeigte schon

einen Übergang in ein Plateau für den Speichermodul und somit das Vorhandensein des Gleichgewichtsmoduls G_0 . Dieses Modul wird nur erreicht, wenn das erste kontinuierliche 3D-Netzwerk gebildet wurde.

Weiterhin ist zu sehen, dass durch weiteres Absenken der Katalysatorkonzentration die Topfzeiten verlängert werden können, wobei dann das resultierende PDMS-Elastomer ganz andere mechanische Eigenschaften aufweist, obwohl der stöchiometrische Faktor gleich geblieben ist. Durch Erniedrigung der Katalysatorkonzentrationen werden die PDMS-Elastomere weicher. Im Falle von PDMS-Elastomer $r = 1,28$ wurde das Plateau, in den der Speichermodul bei niedrigen Kreisfrequenzen mündet, für $w_{Pt} = 0,50$ bei 18,3 kPa und für $w_{Pt} = 0,37$ bei 12,4 kPa ermittelt. Das heißt durch eine Reduzierung des Katalysators um 26% ist der elastische Anteil um 32% gefallen. Für eine klare und systematische Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von den PDMS-Elastomeren sollte die Katalysatorkonzentration deshalb konstant gehalten werden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch eine Inhibition des Katalysators durch den Initiator 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl eine Vernetzung bei 20 °C unterdrückt werden konnte und erst durch Erhöhung der Temperatur auf 80 °C eine Vernetzung stattfand. Auch hier muss eine klare Trennlinie bezüglich der mechanischen Eigenschaften gezogen werden. Denn durch das Einbringen des Initiators wird ein komplett neues Polymernetzwerk erschaffen, das mit den PDMS-Elastomeren $r = 1,28 - 0,71$ nicht mehr verglichen werden kann. Doch die Vorteile des Initiators sollten nicht außer acht gelassen werden, denn damit lassen sich aktivierte und ultraweiche PDMS-Elastomere mit sehr langen Topfzeiten generieren.

5.1.2 Erste Untersuchungen der PDMS-Elastomere mit lebenden Zellen

Die ersten Untersuchungen auf Adhäsionsverhalten und Toxizität der PDMS-Elastomere gegenüber lebenden Zellen beweist, dass das neue PDMS-Material sehr gut für Lebend-Zellanalysen geeignet ist. Kardiale Myozyten konnten über 48 h auf den PDMS-Elastomeren mit und ohne Initiator überleben. Sie adhärten auf der Oberfläche, spreizten sich auf und übten Kontraktionen aus, was ein deutlicher Beweis für die atoxische Eigenschaft der in dieser Arbeit hergestellten PDMS-Elastomere ist.[92]

Genauso konnten auch erste mikrostrukturierte Oberflächen hergestellt werden. Die PDMS-Elastomere ließen sich gut von den Schablonen ablösen und zeigten keine Schäden in der Mikrostruktur. Bis jetzt wurden nur harte PDMS-Elastomere $r > 1$ hierfür

verwendet. Für ganz weiche PDMS-Elastomere um $G_0 = 1 - 10$ kPa werden Untersuchungen folgen. Dadurch, dass sie so stark auf Oberflächen haften und miteinander verkleben, ist dieses Unterfahren sehr schwierig. Und die Verwendung von Lösungsmitteln, um die weichen PDMS-Elastomere besser abzulösen, darf nicht eingesetzt werden, weil die Solfraktion dadurch rausgewaschen wird.

5.2 Viskoelastisches Verhalten PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

Zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens der PDMS-Elastomere wurde deren mechanische Eigenschaften im Rheometer in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht (Kap. 4.3, S. 80). Die gewonnenen Daten werden mit der Theorie von schwach vernetzten Polymernetzwerken nach *Jensen et al.* verglichen.[38] Hierfür werden die Daten mit Gl. 2.41 (Kap. 2.3.3, S. 35) angepasst. Diese Gleichung wurde aus der Gel-Gleichung[52] hergeleitet und setzt voraus, dass G' und G'' gleich sind und die Anpassung für G' (Gl. 2.42) und G'' (Gl. 2.43) deshalb mit gleichen Werten für den netzwerkspezifischen Exponenten n , dem Gleichgewichtsmodul G_0 und der Festigkeit des Polymernetzwerkes S_F erfolgt¹. Aus der Anpassung können anschließend die entscheidenden Werte für G_0 und n gewonnen werden.

Als Beispiel für die Anpassung werden in Abb. 5.2 das PDMS-Elastomer $r = 1,28$ und das gefüllte PDMS-Elastomer mit einem Gehalt an inerten PDMS Gew% = 25 dargestellt. Die beiden PDMS-Elastomere repräsentieren die Unterschiede zwischen einem schwach vernetzten Material (gefülltes PDMS-Elastomer) und einem stark vernetzten Material² ($r = 1,28$).

Die Anpassung erfolgte zuerst durch die Bestimmung des netzwerkspezifischen Exponenten n anhand der Daten für G'' . Hierfür wird nur der Bereich betrachtet bei dem G' und G'' annähernd den gleichen Wert haben und dem selben Potenzgesetz ω^n folgen (gelbe Felder in Abb. 5.2). Im zweiten Schritt wird G_0 so angepasst, dass es den Daten für $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \sim \omega^0$ entspricht (graue Felder in Abb. 5.2).

In der Abb. 5.2 ist klar zu erkennen, dass die Funktion für schwach vernetzte Polymernetzwerke schlecht auf das PDMS-Elastomer $r = 1,28$ angewandt werden kann. Der

¹ $G' \equiv G'' \sim S_F \cdot \omega^n + G_0$

²Der Begriff stark vernetzt bedeutet in dieser Arbeit nur, dass bei diesem Material der höchste Gehalt an Hydrosilangruppen eingesetzt wurde. In der Literatur werden dagegen als stark vernetzte Polymernetzwerke mit $r > 3$ beschrieben.[98]

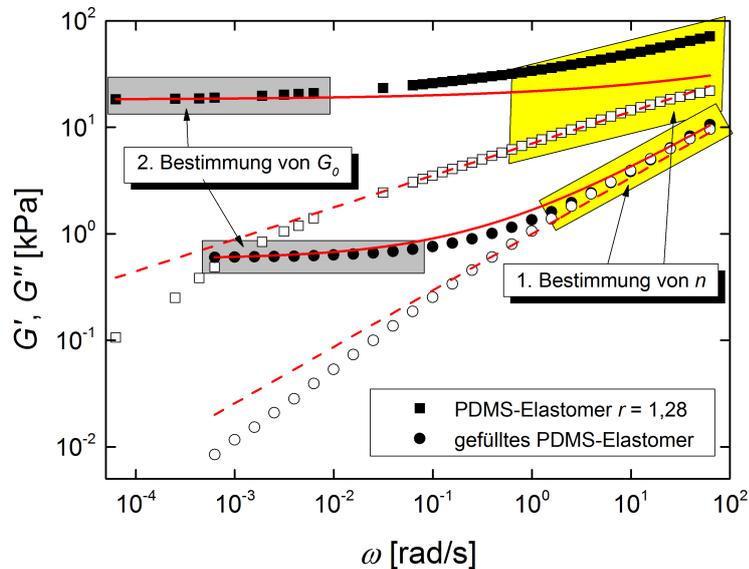


Abbildung 5.2: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,28$ und dem gefüllten PDMS-Elastomer $r = 0,71$ mit einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew% bei $T = 20\text{ °C}$ und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Anpassung nach *Jensen et al.*[38] wird durch die rote Linie für G' und die rote gestrichelte Linie für G'' dargestellt. Der erste Schritt der Anpassung ist gelb und der zweite Schritt grau unterlegt.

Grund dafür ist offensichtlich der hohe Anteil an eingesetzten Hydrosilangruppen, der zu hoher Vernetzungsdichte führt, so dass dieses Elastomer nicht mehr zur Kategorie der schwach vernetzten Polymernetzwerke zählt. Diese Aussage wird auch durch die Tatsache bekräftigt, dass der Speichermodul über den kompletten gemessenen Kreisfrequenzbereich viel höher als der Verlustmodul ist. Deswegen wurde hier die Bestimmung von n an der Stelle durchgeführt, bei der G' und G'' dem selben Potenzgesetz ω^n folgen. Zudem beträgt der Wert des netzwerkspezifischen Exponenten $n = 0,27$, der laut Theorie eine Tendenz in Richtung idealer elastischer Festkörper hat, die $n = 0$ besitzen. Je weiter der Wert des netzwerkspezifischen Exponenten n sich von dem Wert am Gel-Punkt ($n_{\text{Gelpunkt}} = 0,5$) entfernt, desto schlechter ist die Anpassung. Dieses PDMS-Elastomer und auch die PDMS-Elastomere, die ähnliches mechanisches Verhalten zeigen ($r = 1,00 - 1,28$) sind in einem Zustand zwischen schwach vernetzten Polymernetzwerken und idealen Festkörpern.

Als Gegenbeispiel hat das gefüllte PDMS-Elastomer einen netzwerkspezifischen Exponenten $n = 0,56$, was vergleichsweise einem Wert am Gel-Punkt entspricht. Dessen G' und G'' sind an dieser Stelle annähernd gleich und es kann somit als schwach vernetzt angesehen werden. Der Exponent hat für jedes PDMS-Elastomer eine deutliche Aussage; je höher n ist, desto geringer ist die Vernetzungsdichte und desto empfindlicher ist das viskoelastische Verhalten, beziehungsweise desto stärker ist die Änderung der Moduln in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz.

Der Gleichgewichtsmodul G_0 ist bei schwach vernetzten PDMS-Elastomeren kleiner als bei den stark vernetzten. Auch diese Tendenz stimmt mit der Theorie überein, denn der Gleichgewichtsmodul entsteht nur durch die Relaxation der aktiven Elemente und wächst proportional mit deren Anzahl.[39]

Die Werte für den netzwerkspezifischen Exponenten und den Gleichgewichtsmodul, die nach der Anpassung von *Jensen et al.* ermittelt wurden sind in der Tab. 5.1 (S. 125) zusammengefasst. Die Werte für das Bestimmtheitsmaß R^2 der Anpassung, werden zur Veranschaulichung auch angegeben, um zu zeigen bei welchen PDMS-Elastomeren die Anpassung nicht gut angewandt werden konnte.

Die mechanischen Eigenschaften der PDMS-Elastomere können in zwei Kategorien unterteilt werden. Zum einen in das viskoelastische kreisfrequenzabhängige Verhalten bei hohen Kreisfrequenzen ($\omega > 10^{-1}$ rad/s), bei denen sie einem Potenzgesetz folgen $G'(\omega)$ und $G''(\omega) \sim \omega^n$ und zum anderen in das elastische kreisfrequenzunabhängige Verhalten bei niedrigen Kreisfrequenzen $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = G_0$, bei denen der viskose Anteil vernachlässigt werden kann ($G' \gg G''$).

5.2.1 Viskoelastisches Verhalten der PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration der Hydrosilangruppen

Zur besseren Veranschaulichung über alle PDMS-Elastomere, werden die Gleichgewichtsmoduln und die netzwerkspezifischen Exponenten gegenüber der eingesetzten Konzentration von Hydrosilangruppen c_{Si-H} (Gl. 5.1) aufgetragen (siehe Abb. 5.3, S. 126).

Die Konzentration der Hydrosilangruppen c_{Si-H} wird hier als die wahrscheinliche Vernetzungsdichte, sprich der Anzahl an möglichen aktiven Vernetzungspunkten pro Volumen

eines PDMS-Elastomers, angenommen³:

$$c_{Si-H} = \frac{f \cdot n_{Hydrid}}{m_{Vinyl} \cdot \rho_{Vinyl} + m_{Hydrid} \cdot \rho_{Hydrid} + m_{Inert} \cdot \rho_{Inert}} = \frac{n_{Si-H}}{V_{ges}} \quad (5.1)$$

wobei f die Funktionalität des Hydrid-PDMS, n_{Hydrid} die Stoffmenge des Hydrid-PDMS, n_{Si-H} die Stoffmenge der Hydrosilangruppen, m_{Hydrid} die Masse des Hydrid-PDMS, m_{Vinyl} die Masse des Vinyl-PDMS, m_{Inert} die Masse des inerten PDMS (falls eingesetzt), V_{ges} gesamtes Volumen, ρ die jeweilige Dichte ist und davon ausgegangen wird, dass sich die Dichte während des Vernetzens nicht ändert.

Tabelle 5.1: Gleichgewichtsmoduln G_0 und netzwerkspezifische Exponenten n der PDMS-Elastomere $w_{Pt} \approx 0.50$ ppm. SF ist der Standardfehler für den jeweiligen Wert.

r	c_{Si-H} [$10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$]	n	SF n	G_0 [kPa]	SF G_0 [kPa]	R^{2a}
1,28	1,58	0,27	0,01	16,9	0,1	0,81
1,21	1,50	0,29	0,01	14,6	0,1	0,80
1,14	1,42	0,31	0,01	11,9	0,1	0,82
1,00	1,24	0,37	0,01	5,2	0,1	0,88
0,92	1,14	0,41	0,01	4,1	0,1	0,92
0,84	1,05	0,42	0,01	3,5	0,1	0,94
0,71	0,89	0,51	0,01	1,1	0,1	0,99
0,71 ^b	0,67	0,56	0,01	0,6	0,1	0,98

^a R^2 ist das Bestimmtheitsmaß

^bEs ist das gefüllte PDMS-Elastomer mit $w_{inertesPDMS} = 25\%$. Da es keine funktionellen Gruppen hat, konnte der Beitrag im stöchiometrischen Faktor nicht berücksichtigt werden. Jedoch ändert sich aufgrund des zusätzlichen Volumens des inerten PDMS die Konzentration der Hydrosilangruppen.

In Abb. 5.3 ist klar zu erkennen, dass G_0 einem Potenzgesetz $G_0 = a_2 \cdot (c_{Si-H})^{b_2} + c_2$ folgt und bei niedrigen c_{Si-H} einem Endwert zugeht. Dieser Endwert kann als das minimale Limit für das verwendete PDMS-Material bezüglich des elastischen Verhaltens angenom-

³Die Konzentration der Hydrosilangruppen wird als limitierender Faktor angenommen. Obwohl bei dem stöchiometrischen Faktor $r > 1$ ein Überschuss an Hydrosilangruppen herrscht, konnte in der Praxis gezeigt werden, dass nicht alle Gruppen abreagieren und viele Fehlstellen entstehen, so dass dessen Konzentration für $r < 3$ der limitierende Faktor bleibt.[98]

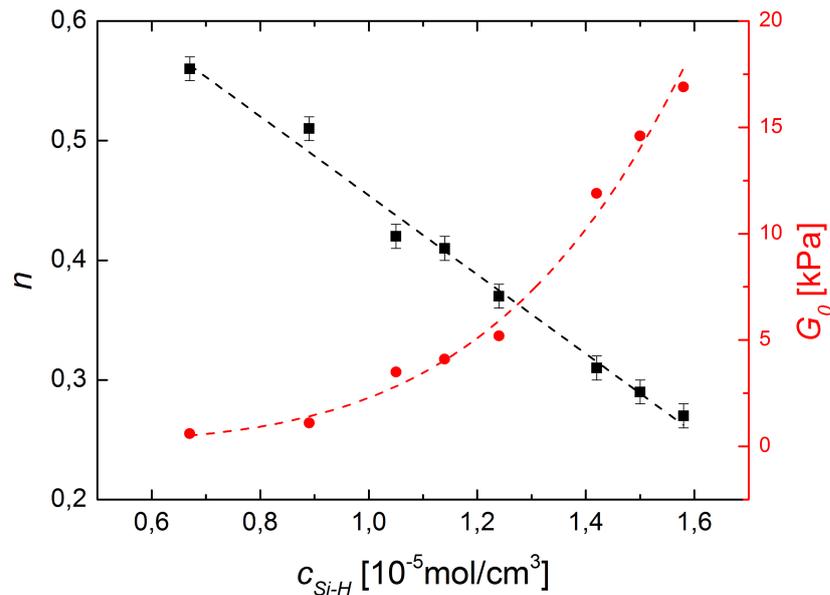


Abbildung 5.3: Auftragung des netzwerkspezifischen Exponenten n und des Gleichgewichtsmoduls G_0 gegenüber der Konzentration von Hydrosilan c_{Si-H} für PDMS-Elastomere mit $w_{Pt} \approx 0.50$ ppm. Die lineare Anpassung für n ist als schwarze gestrichelte Linie und die Anpassung mittels eines Potenzgesetzes für G_0 ist als rote gestrichelte Linie dargestellt.

men werden. Dieses elastische kreisfrequenzunabhängige Verhalten wird ausführlich im nächsten Kapitel beschrieben und diskutiert.

An dieser Stelle wird das viskoelastische Verhalten bei hohen Kreisfrequenzen ($\omega > 10^{-1}$ rad/s) diskutiert. Aus Abb. 5.3 kann das viskoelastische Verhalten für das System bestehend aus Vinyl-PDMS, Hybrid-PDMS und auch inertes PDMS durch eine lineare Anpassung $n = a_1 \cdot c_{Si-H} + b_1$ wie folgt beschrieben werden:

1. Je weniger Hydrosilangruppen eingesetzt wird, desto weniger aktive Vernetzungspunkte können gebildet werden. Der Achsenschnittpunkt b_1 ist somit das maximale n , das bei der Entstehung eines Netzwerkes für dieses System auftreten kann. Damit ist $n_{max} = 0,78 \pm 0,02^4$.
2. Der netzwerkspezifische Exponent n wird immer kleiner je mehr aktive Vernetzungspunkte gebildet werden. Für dieses System verhält sich n antiproportional zu der Konzentration des eingesetzten Hybrid-PDMS, sprich Hydrosilangruppen, mit einer Steigung $a_1 = -0,33 \pm 0,01 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$.

⁴Dieser Wert liegt über dem Wert des Gel-Punktes ($n_{Gel-Punkt} = 0,5$) und würde somit aussagen, dass kein Netzwerk gebildet wurde. Jedoch wurden ähnliche Werte schon für schwach vernetzte Polymernetzwerke ermittelt und galten auch als elastische Festkörper.[38]

3. Je höher der netzwerkspezifische Exponent n ist, desto stärker werden die mechanischen Eigenschaften der PDMS-Elastomere in der Abhängigkeit von den Kreisfrequenzen ($\omega > 10^{-1}$ rad/s) beeinflusst. Zum Beispiel hat das gefüllte PDMS-Elastomer bei $\omega = 10^{-1}$ rad/s ein $G' = 0,8$ kPa und $G'' = 0,3$ kPa und zeigt dadurch ein mehr elastisches Verhalten⁵. Jedoch ändert es sich bei $\omega = 10$ rad/s zu $G' = 3,8$ kPa und $G'' = 3,9$ kPa. Hier ist nicht nur der Anstieg der Moduln auffällig, sondern auch die Tatsache, dass sie fast gleich sind und das System dadurch nicht zwischen viskos und elastisch unterschieden werden kann. Sie verhalten sich wie am Gel-Punkt und haben beide ein $n \approx 0,5$.
4. Da der Gel-Punkt den Sol-Gel-Übergang beschreibt, kann an diesem Punkt keine klare Definition bezüglich elastisch und viskos getroffen werden. Die PDMS-Elastomere haben laut Theorie an diesem Punkt eine unendlich große Viskosität $\lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega) = \infty$ und keinen Gleichgewichtsmodul $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = 0$. [52]
5. PDMS-Elastomere mit hohem Anteil an Hybrid-PDMS haben eine immer geringere Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften gegenüber der Kreisfrequenz. Durch das angepasste lineare Gesetz (Gl. 5.2) für den netzwerkspezifischen Exponenten n in Abb. 5.3 kann ein theoretischer Grenzwert für die maximal mögliche Konzentration an Hydrosilangruppen c_{Si-H}^{max} bestimmt werden, ab welcher keine Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften gegenüber der Kreisfrequenz mehr zu erwarten sind. Hier wird davon ausgegangen, dass sich das Material wie ein ideal elastischer Festkörper verhält und dadurch $n = 0$ gilt.

$$n = a_1 \cdot (c_{Si-H}) + b_1 \quad (5.2)$$

mit $a_1 = -0,30 \pm 0,02 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ und $b_1 = 0,75 \pm 0,02$. Für ideal elastische Feststoffe mit $n = 0$ folgt:

$$0 = a_1 \cdot (c_{Si-H}^{max}) + b_1 \quad (5.3)$$

$$c_{Si-H}^{max} = 2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

⁵Das viskoelastische Verhalten von dem gefüllten PDMS-Elastomer ist in Abb. 5.2 (S. 123) dargestellt.

5.2.2 Schlussfolgerung für das viskoelastische Verhalten PDMS-Elastomere in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

Bei Kreisfrequenzen $\omega > 10^{-1}$ rad/s besitzen die PDMS-Elastomere eine starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften. Die Abhängigkeit folgt dem netzwerkspezifischen Exponenten $\sim \omega^n$, wobei dieser von der Konzentration der eingesetzten Hydrosilangruppen, beziehungsweise dem Gehalt an Hybrid-PDMS abhängt. Für die eingesetzten Edukte in dieser Arbeit wurde der theoretische Grenzwert für das viskoelastische Verhalten, $n = 0$, bestimmt, der einem ideal elastischen Festkörper entspricht.

$$\lim_{n \rightarrow 0} c_{Si-H}(n) = c_{Si-H}^{max} = 2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (5.4)$$

Bei dieser Konzentration sollte das mechanische Verhalten des PDMS-Elastomers unabhängig von der Kreisfrequenz sein.

Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz können durch eine Fourier-Transformation in relaxationszeitabhängiges Schermodul $G(\tau)$ umgerechnet werden.[114] Die numerische Fourier-Transformation der Experimentellen Daten der oszillatorischen Rheologie kann nur mit einer Ungenauigkeit in andere Module umgerechnet werden und wird daher in dieser Arbeit nicht angewendet. An dieser Stelle sollen nur die Kreisfrequenzen näherungsweise als Relaxationszeiten wiedergegeben werden. So kann zum Beispiel die Kreisfrequenz $\omega = 6,28$ rad/s als Relaxationszeit $\tau = 1$ s beschrieben werden (siehe Abb. 5.4).

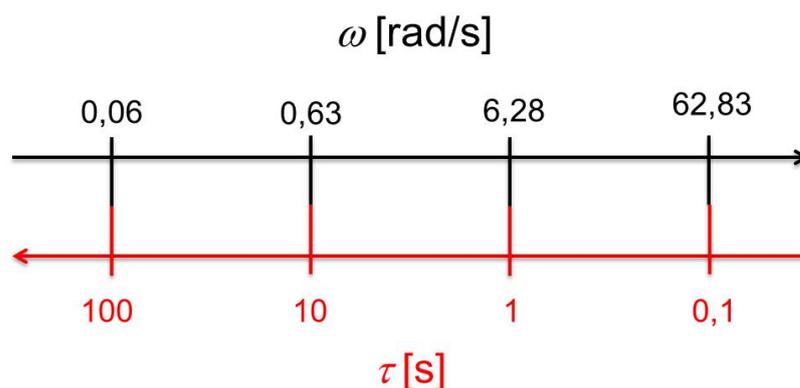


Abbildung 5.4: Beschreibung der Kreisfrequenzen ω als Relaxationszeiten τ

Das heißt, das viskoelastische Verhalten der PDMS-Elastomere bei $\omega > 10^{-1}$ rad/s kann bei Lebend-Zellanalysen eine entscheidende Rolle spielen, wenn die ausgeübten Zell-

kräfte auf das PDMS-Elastomer über eine Zeitperiode von Millisekunden bis mehrere Sekunden andauern. Hier muss immer die Änderung der Moduln oder auch bei schwach vernetzten PDMS-Elastomeren der Übergang vom viskoelastischen Festkörper in den Zustand eines Gel-Punktes in Betracht gezogen werden. Mit Hilfe der Gl. 5.2 können die Ergebnisse nachhaltig korrigiert werden, um genaue zellmechanische Analysen mit diesen PDMS-Elastomeren realisieren zu können.

5.3 Kreisfrequenzunabhängiges elastisches Verhalten der PDMS-Elastomere

Bei unendlich kleinen Kreisfrequenzen zeigen die PDMS-Elastomere bezogen auf ihre mechanischen Eigenschaften ein elastisches Verhalten. Während G' in ein Plateau mündet, nimmt G'' vergleichsweise kleine Werte ein ($G'' \ll G'$) und kann dadurch vernachlässigt werden. Der Wert für G' im Plateaubereich ist das kreisfrequenzunabhängige Gleichgewichtsmodul $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = G_0$. Wie in Abb. 5.2 wurden die Werte für G_0 mittels der mathematischen Anpassung nach *Jensen et al.*[38] ermittelt und gegen die Konzentration der eingesetzten Hydrosilangruppen c_{Si-H} aufgetragen (siehe Abb. 5.3). An die Daten wurde ein Potenzgesetz mit den Konstanten $a_2 = 2,4 \pm 0,3$ kPa, $b_2 = 4,4 \pm 0,3$ und $c_2 = 0,2 \pm 0,3$ kPa angepasst:

$$G_0 = a_2 \cdot (c_{Si-H})^{b_2} + c_2 \quad (5.5)$$

Aufgrund der ungenauen Anpassung in Abb. 5.2 und auch in Abb. 5.3 entstand ein großer Standardfehler für a_2 , b_2 und c_2 . Für c_2 beträgt er sogar mehr als 100%. Mit den Werten kann dennoch eine annähernd gute Aussage über das elastische Verhalten der PDMS-Elastomere getroffen werden. Zum Beispiel beschreibt c_2 das theoretische minimale Gleichgewichtsmodul G_0^{min} , das für diese PDMS-Elastomere erreicht werden kann, wenn $\lim_{c_{Si-H} \rightarrow 0} G_0(c_{Si-H}) = c_2 = G_0^{min}$ gilt.

Das weichste PDMS-Elastomer bestehend aus Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und inerten PDMS mit $G_0 = 0,6 \pm 0,1$ kPa kommt dem Wert von $c_2 = 0,2 \pm 0,3$ kPa schon sehr nahe und liegt sogar im möglichen Fehlerbereich.

Der theoretische maximale Wert für G_0^{max} kann aus der maximalen möglichen Konzentration für die Hydrosilangruppen aus Gl. 5.4 bestimmt werden. Durch Einsetzen von

c_{Si-H}^{max} in Gl. 5.5 folgt:

$$G_0^{max} = 133 \pm 95 \text{ kPa} \quad (5.6)$$

Das kreisfrequenzunabhängige elastische Verhalten kann durch die Wahl von c_{Si-H} und unter Verwendung der Gl. 5.5 annähernd vorausgesagt werden. So können bei zellmechanischen Analysen die PDMS-Elastomere gezielt hergestellt werden, dessen kreisfrequenzunabhängige bzw. relaxationszeitunabhängigen elastische Eigenschaften $G_0 \approx 0,2 - 133$ kPa, beziehungsweise $E \approx 0,6 - 399$ kPa eine große Bandbreite an möglichen Zelltypen bezogen auf ihre Elastizität abdecken kann.

5.3.1 Vergleich der rheologischen Analysen: Oszillatorische Rheologie und Indenter-Analyse

Die Ergebnisse der Indenter-Analyse E_{ind} gelten für unendlich lange Relaxationszeiten und sind nicht mehr von dieser abhängig. Im Umkehrschluss können sie mit den Ergebnissen der Rheologie E_{Rheo} ($E_{Rheo} \approx 3G_0$)⁶ verglichen werden, weil diese für unendlich kleine Kreisfrequenzen gelten und somit durch eine Fourier-Transformation den unendlich langen Relaxationszeiten entsprechen. 7 PDMS-Elastomere mit unterschiedlichen elastischen Eigenschaften wurden untersucht (siehe Tab. 4.11, S. 113). Für den Vergleich mit der Rheologie werden die Werte für die Indenter-Analyse und die rheologischen Untersuchung der Tab. 4.12 (S. 113) entnommen. Die Fehlerabschätzung der Rheologie entspricht dem Toleranzbereich 5% der gemessenen Werte und der Fehler der Indenter-Analyse resultiert aus der Statistik mehrerer Messschritte.

Im Kap. 4.5 wurde schon beschrieben, dass die Ergebnisse der beiden Methoden nicht exakt übereinstimmen. Um die Methoden in Relation setzen zu können, werden die Elastizitätsmoduln gegeneinander aufgetragen (siehe Abb. 5.5).

In Abb. 5.5 ist klar zu erkennen, dass E_{ind} fast immer größer ist als E_{Rheo} . Nur die PDMS-Elastomere A und G verhalten sich abweichend. Das PDMS-Elastomer A wurde für die Indenter-Analyse mit einer Schichtdicke von 0,2 mm hergestellt. Bei der Auswertung wird aufgrund der endlichen Schichtdicke der Hayes-Korrekturfaktor verwendet, der für Schichtdicken ab 0,4 mm bestimmt wurde. [86] Für das PDMS-Elastomer A wurde der Hayes-Korrekturfaktor auf die Schichtdicke 0,2 mm extrapoliert. Deswegen können hier große Ungenauigkeiten in den Ergebnissen resultieren, so dass dieses PDMS-Elastomer für die Anpassung in Abb. 5.5 ausgeschlossen wurde.

⁶Hier wird angenommen, dass die Poissonzahl 0,5 ist.

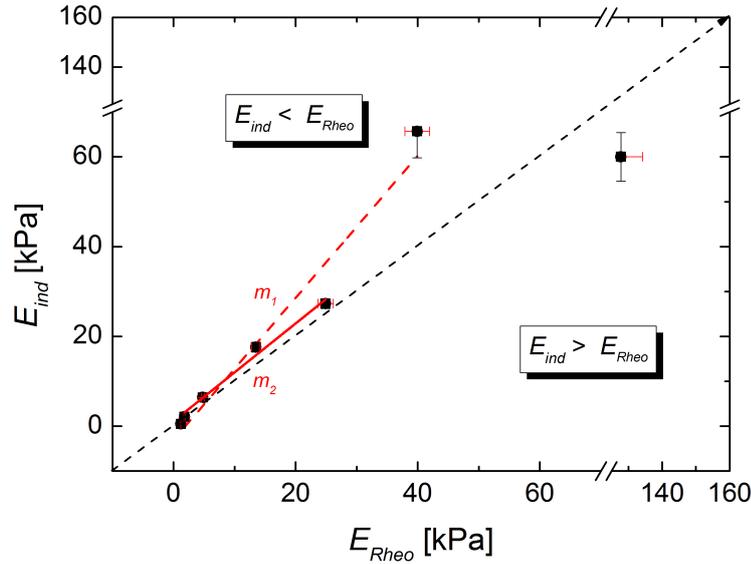


Abbildung 5.5: Darstellung des Elastizitätsmoduls der Indenter-Analyse E_{ind} gegenüber dem Elastizitätsmodul aus der oszillatorischen Rheologie E_{Rheo} in einer einfachen Auftragung. Die schwarze Linie stellt den gedachten Verlauf für $E_{ind} = E_{Rheo}$ dar. Durch die Werte B-G wurde eine lineare Anpassung gelegt, die eine Steigung $m_1 = 1,58 \pm 0,20$ hat (rote gestrichelte Linie). Durch die Werte C-G wurde eine lineare Anpassung gelegt, die eine Steigung $m_2 = 1,09 \pm 0,08$ hat (rote Linie).

Die lineare Anpassung wurde schließlich mit 6 Punkten durchgeführt. Das Ziel war es, einen Korrekturfaktor zu bestimmen, der es ermöglicht E_{Rheo} in E_{ind} umzurechnen. Hier wurde vorerst nur ein Faktor durch die Steigung m_1 der lineare Anpassung bestimmt, der einem großen Standardfehler unterliegt.

$$\frac{E_{ind}}{E_{Rheo}} \approx m_1 = 1,67 \pm 0,21 \quad (5.7)$$

Wird die Probe B auch vernachlässigt, so kann eine Übereinstimmung der beiden Methoden für Elastizitäten in dem Bereich $0,5 < E < 30$ kPa gefunden werden.

$$\frac{E_{ind}}{E_{Rheo}} \approx m_2 = 1,09 \pm 0,08 \quad (5.8)$$

Beide Methoden eignen sich hervorragend, um das elastische Verhalten der PDMS-Elastomere zu bestimmen. Die oszillatorische Rheologie liefert darüber hinaus Informationen über die zeitliche Abhängigkeit der Materialien, die bei der Indenter-Analyse

Tabelle 5.2: Ausgewählte PDMS-Elastomere, die mittels oszillatorischen Rheologie und Indenter-Analyse untersucht wurden. SF ist der Standardfehler.

Bezeichnung	A	B	C	D	E	F	G
E_{Rheo} [kPa]	127,8	39,9	24,9	13,5	4,8	1,8	1,2
SF E_{Rheo} [kPa]	6,4	2,0	1,2	0,7	0,2	0,1	0,1
E_{ind} [kPa]	60,0	65,7	27,3	17,6	6,4	2,1	0,5
SF E_{ind} [kPa]	5,4	5,9	1,1	1,1	0,2	0,1	0,1

nicht zugänglich ist, beziehungsweise nur sehr schwer in der Praxis durchführbar ist.

5.3.2 Vergleich der Gleichgewichtsmodul G_0 in Abhängigkeit der Temperatur und der Netzwerkkettenlänge

Nach Gl. 2.8 (S. 25) hängt die Elastizität eines Polymernetzwerkes von der Temperatur T und der Netzwerkkettenlänge M_k ab.[115]

Jeder aktive Vernetzungspunkt und jede aktive Netzwerkkette im Polymernetzwerk trägt einen Beitrag zum G_0 bei, wobei dieser Beitrag proportional zu T wächst. Bei höherer Hydrosilankonzentration c_{Si-H} ist die Anzahl der möglichen elastischen Bindungen höher. Deswegen wird der Betrag, um den sich G_0 bei steigender Temperatur erhöht, mit steigender c_{Si-H} größer.

In dieser Arbeit wurden 5 unterschiedliche PDMS-Elastomere sowohl bei 20 °C als auch bei 37 °C gemessen. Denn 37 °C entsprechen physiologischen Bedingungen, bei denen zellmechanische Analysen durchgeführt werden. Hier wird die Änderung der elastischen Eigenschaften berücksichtigt und mit der Theorie der Polymernetzwerke verglichen, um in der Zukunft bessere Voraussagungen für diese PDMS-Elastomere treffen zu können. Für die Auswertung werden die Werte des Speichermoduls bei der niedrigsten gemessenen Kreisfrequenz $G'(\omega_{min})$ genommen (siehe Tab. 4.6, S. 90). Die Werte werden als Quotient der Speichermoduln bei ω_{min} aufgetragen und mit dem Quotient der Absoluttemperaturen verglichen (siehe Abb. 5.6):

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{G'(T_2)}{G'(T_1)}$$

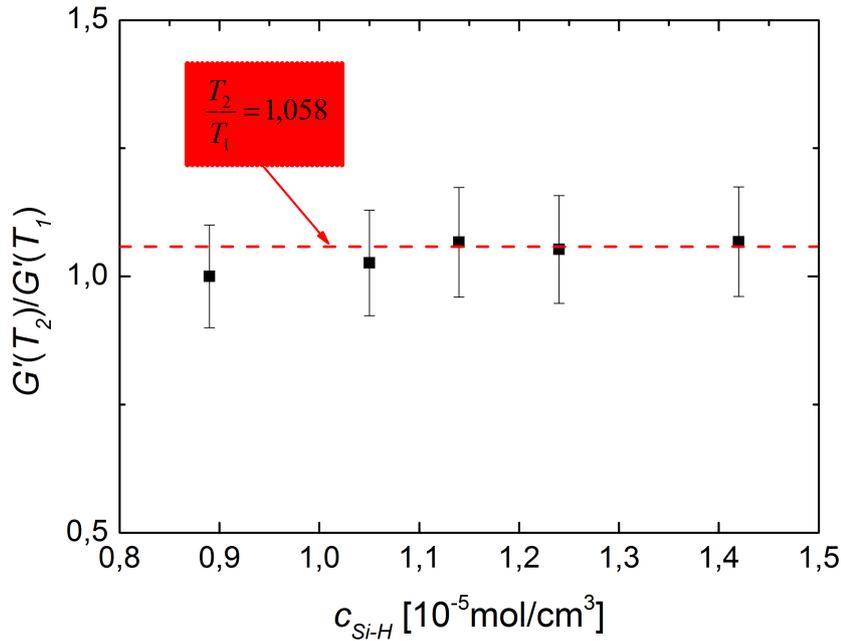


Abbildung 5.6: Auftragung des Quotienten von $\frac{G'(T_2)}{G'(T_1)}$ gegen die Konzentration von Hydrosilan c_{Si-H} . Der Quotient der Temperaturen $T_2 = 310,15K = 37^\circ C$ durch $T_1 = 293,15K = 20^\circ C$ ist als theoretische Referenz als rote Linie dargestellt.

In Abb. 5.6 ist klar zu erkennen, dass bei höheren Hydrosilankonzentration ($c_{Si-H} > 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$) die Werte annähernd dem erwarteten theoretischen Wert entsprechen. Bei niedrigeren Hydrosilankonzentration ($c_{Si-H} < 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$), sprich bei schwach vernetzten Polymernetzwerken, ist die Änderung der Moduln sehr gering. Sie weichen von der Theorie ab, liegen jedoch im Toleranzbereich.

Das heißt, bei Temperaturänderungen während zellmechanischen Analysen muss die Änderung der Elastizität in Betracht gezogen und mögliche Abweichung im Zellverhalten erklären zu können. Die Korrektur kann demnach durch den Quotienten der Temperatur erfolgen.

Auf die gleiche Weise können die Ergebnisse aus Kap. 4.3.7 (S. 90) verglichen werden. Hierzu werden die Werte aus Tab. 4.7 nach Gleichung 2.45 (S. 37) in Relation gesetzt und verglichen. Das eingesetzte Molekulargewicht M_w der vinylterminierten PDMS-Polymere wird hier als Referenzwert für die Netzwerkkette genommen.

$$\frac{M_w(1)}{M_w(2)} \approx \frac{G_0(2)}{G_0(1)} \quad (5.9)$$

$$\frac{155000}{117000} \approx \frac{1,6}{1,2} \quad (5.10)$$

$$1,32 \approx 1,33 \quad (5.11)$$

Die Berechnungen in Gl. 5.11 bestätigen die Theorie über die Abhängigkeit der eingesetzten M_w und der resultierenden G_0 .

5.3.3 Schlussfolgerung für die Untersuchung des elastischen Verhaltens der PDMS-Elastomere

Alle in dieser Arbeit beschriebenen PDMS-Elastomere zeigen bei sehr niedrigen Kreisfrequenzen ein elastisches Verhalten. Durch Transformation in Zeiteinheiten kann gesagt werden, dass sie bei unendlich langen Zeiten oder Relaxationszeiten elastisch sind und nicht von dieser abhängen. Die rheologischen Daten konnten durch eine Anpassung mit den Ergebnissen der Indenter-Analyse verglichen werden. Die beiden Methoden hatten eine gute Übereinstimmung, wobei mehr Proben (insbesondere harte PDMS-Elastomere $E > 30$ kPa) für genauere Erkenntnis notwendig sind.

Das elastische Verhalten der PDMS-Elastomere kann durch die Theorie der Polymernetzwerke gut beschrieben werden, so dass Voraussagungen für die Elastizität bezüglich des eingesetzten Molekulargewichts der vinylterminierten PDMS-Polymere und der Änderung der Temperatur während Lebend-Zellanalyse gut kalkuliert werden können.

Mit Hilfe der angepassten Funktion Gl. 5.5 können durch variierende Konzentrationen der Hydrosilangruppen PDMS-Elastomere mit gezielten Elastizitäten hergestellt werden. Die Elastizitäten für das hier eingesetzte PDMS-Material betragen theoretisch $0,2 \text{ kPa} < G_0 < 133,0 \text{ kPa}$ und können nach Wahl hergestellt werden. Bis jetzt wurde das weichste Standard⁷ PDMS-Elastomer mit $G_0 \approx 0,6 \text{ kPa}$ hergestellt, das ein Elastizitätsmodul von $E \approx 1,8 \text{ kPa}$ hat. Solche weichen PDMS-Elastomere mit genau charakterisierten elastischen und viskoelastischen Eigenschaften für Lebend-Zellanalyse sind noch nicht bekannt.

⁷Ein Standard PDMS-Elastomer besteht ausschließlich aus Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und inerten PDMS. Hier ist kein Initiator vorhanden.

5.4 PDMS-Elastomere mit modifizierter Oberfläche

5.4.1 Das neue PDMS-Elastomer mit sehr weichen mechanischen Eigenschaften und aktivierter Oberfläche

Für die Verwirklichung einer modifizierten Oberfläche auf PDMS-Elastomeren wurde zuerst ein aktiviertes PDMS-Elastomer mit 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl (Initiator) hergestellt. Die Herstellung des aktivierten PDMS-Elastomers wurde am Anfang durch die Tatsache, dass der Initiator den Karstedt-Katalysator hemmte, erschwert, allerdings konnte die Vernetzung durch eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C erfolgreich durchgeführt werden. Dadurch hat der Initiator den Vorteil, dass durch seine Hemmung die Topfzeiten bei 20 °C sehr lang gewählt werden können und die PDMS-Gemische in Ruhe verarbeitet werden können. Dieses Material ist sehr praktisch in der Anwendung, weil die Konzentration des Katalysators keine übergeordnete Rolle mehr spielt und zwischen $w_{Pt} = 1 - 0,5$ ppm zu denselben Ergebnissen führt.

Die aktivierten PDMS-Elastomere wurden auf viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sie im Vergleich zu den PDMS-Elastomeren ohne Initiator wesentlich weicher sind. So konnte das weichste PDMS-Elastomer $r_i = 0,20$ mit $G_0 = 0,4$ kPa hergestellt werden, was einem Elastizitätsmodul $E \approx 1$ kPa entspricht. Obwohl dieses Material aus ca. 97% Solfraktion besteht, verhält es sich wie ein viskoelastischer Festkörper und zeigt dadurch bei allen Relaxationszeiten keine Fließfähigkeit. Es ist das erste ultraweiche PDMS-Elastomer, das nicht nur auf elastisches, sondern auch zusätzlich auf viskoelastisches Verhalten untersucht wurde. So lässt sich dieses PDMS-Elastomer optimal für die Analyse in der Zellmechanik einsetzen.

Um den qualitativen Beweis, über die Anwesenheit des Initiators zu erhalten, wurden die PDMS-Elastomere mittels IR-Spektroskopie analysiert und die Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung des Initiators identifiziert. Diese Untersuchung erfolgte auch separat für den Sol- und Gel-Anteil, nachdem diese voneinander getrennt wurden. Dabei wurde gezeigt, dass der Initiator sowohl im Sol, als auch im Gel⁸ vorliegt.

Bezogen auf die Originalliteratur von *Wu et al.*[63] war das Waschen mit *c*-Hexan ausreichend genug, um nicht kovalent gebundene Anteile des Initiators zu entfernen und davon auszugehen, dass alles andere kovalent zu einem 3D-Netzwerk verbunden ist und

⁸Das Gel ist das gewaschene Polymernetzwerk, wogegen das Sol der nicht gebundene Anteil an das Polymernetzwerk eines PDMS-Elastomers ist.

der analytische Beweis von der Anwesenheit des Initiators im gewaschenem Netzwerk (Gel) ausreichend wäre. Eine Physisorption des Initiators an das 3D-Netzwerk kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, so dass weitere Nachweise folgen sollten.

In dieser Arbeit kann der Nachweis über die kovalente Bindung des Initiators durch die rheologischen Untersuchungen erbracht werden. Hierzu werden die elastischen Eigenschaften G' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,28$ und das dazu äquivalente aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$, dessen stöchiometrischer Faktor ohne den Initiator $r = 1,28$ beträgt, aufgetragen (siehe Abb. 5.7). In Kap. 4.4.2 wurde schon beschrieben, dass die viskose Eigenschaft G'' der beiden PDMS-Elastomere kaum Unterschiede aufweist und hier vernachlässigt werden kann.

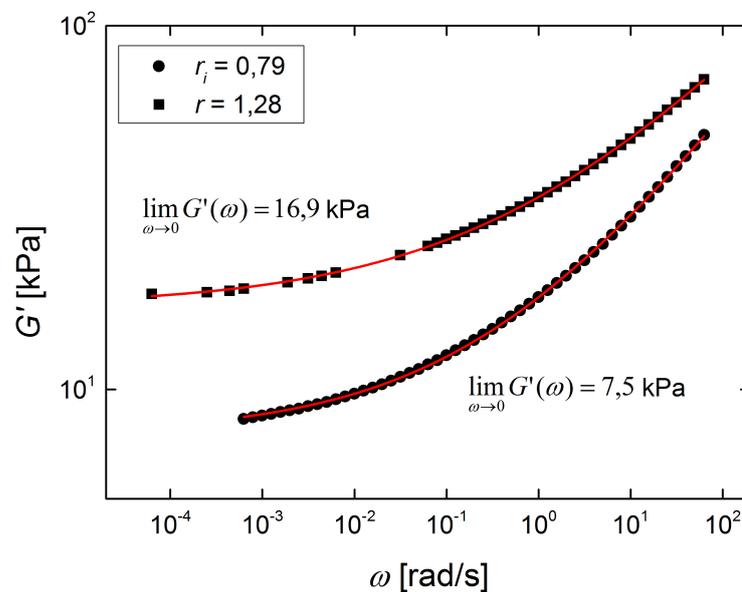


Abbildung 5.7: Elastisches Verhalten G' in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz von PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$ mit $w_{Initiator} = 0,25\%$ (Kreise) und $r = 1,28$ (Quadrate) bei $\gamma = 1\%$ und $T = 20\text{ °C}$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Anpassung der Daten erfolgte durch das Potenzgesetz $G'(\omega) = a \cdot \omega^b + G_0$ mit dem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,9998$ (rote Linie).

Durch eine Anpassung der Daten mit einem Potenzgesetz konnte durch Interpolation der Wert $\lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) = G_0$ bestimmt werden. Dieser Wert darf nicht mit den Ergebnissen aus Kap. 5.2 verwechselt werden, weil hier nur der elastische Anteil analysiert und der viskose vernachlässigt wird. In Abb. 5.7 ist klar zu erkennen, dass das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$ um ca. den Faktor zwei kleinere Elastizität hat als

das PDMS-Elastomer $r = 1,28$. Und genau diese Tatsache lässt sich auf die molekulare Struktur zurückschließen.

Die Elastizität wird durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen durch die Anzahl an elastisch aktiven Vernetzungspunkten und zum anderen auch durch die Anzahl der elastisch aktiven Netzwerkketten (siehe Kap. 2.2.1, S. 26).[39] Die Anzahl der theoretisch möglich aktiven Vernetzungspunkte wird durch die Konzentration der eingesetzten Hydrosilangruppen geregelt. Diese unterscheidet sich in den beiden PDMS-Elastomeren kaum⁹. Das heißt, die Änderung der Elastizität wird größtenteils durch die aktiven Netzwerkketten ausgemacht.

Eine Netzwerkkette ist elastisch aktiv, wenn dessen beide Enden an elastisch aktive Vernetzungspunkte gebunden sind.[40] Vinyl-PDMS ist an beiden Enden vinylterminiert und kann in dieser Beziehung eine elastisch aktive Netzwerkkette ausbilden. Hingegen besitzt der Initiator nur eine endständige Vinylgruppe und kann keine elastisch aktive Netzwerkkette ausbilden und somit keinen Beitrag zur Elastizität liefern.

Der starke Abfall der Elastizität kann nur dadurch begründet werden, dass der Initiator kovalent an das Netzwerk gebunden wird und die aktiven Vernetzungspunkte blockiert werden, so dass Vinyl-PDMS weniger elastisch aktive Netzwerkketten ausbilden kann. Diese Theorie wurde in der Praxis schon an ähnlichen Systemen bewiesen[108] und unterstreicht, dass der Initiator erfolgreich an das Netzwerk gebunden wurde. Dadurch, dass die PDMS-Elastomere homogen sind und die ATR-IR-Analyse den Nachweis des Initiators an der Oberfläche erbrachte, kann eindeutig gesagt werden, dass der Initiator kovalent an der Oberfläche gebunden ist.

5.4.2 Funktionalisierung der Oberfläche von aktivierten PDMS-Elastomeren mit PEGMA

Die Funktionalisierung der Oberfläche von aktivierten PDMS-Elastomeren erfolgte durch eine ATRP-Reaktion. Um zu vermeiden, dass die mechanischen Eigenschaften der aktivierten PDMS-Elastomere während der Reaktion beeinträchtigt werden, wurde Wasser als Lösungsmittel für die ATRP-Reaktion gewählt. Dadurch, dass Polydimethylsiloxan sehr hydrophob ist, konnte ausgeschlossen werden, dass die Solfraktion der aktivierten PDMS-Elastomere herausgewaschen wird und dass die Reaktion nur an der Oberfläche

⁹Die Konzentration der Hydrosilangruppen beträgt $1,58 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ für das PDMS-Elastomer $r = 1,28$ und $1,57 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$ für das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$.

der aktivierten PDMS-Elastomere stattfindet. Mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie wurden die Oberflächen der PDMS-Elastomere analysiert und die C=O-Valenzschwingung des eingesetzten Poly(ethylenglycol)-methacrylats (PEGMA) nachgewiesen (siehe Abb. 4.28, S. 108). Durch eine IR-Analyse im aufgeschnittenem PDMS-Elastomer konnte gezeigt werden, dass die Reaktion nicht im Volumen statt gefunden hatte oder unterhalb der Nachweisgrenze der Analyse lag.

An dieser Stelle stellte sich dieselbe Frage wie auch schon bei der Aktivierung der PDMS-Elastomere, nämlich ob das PEGMA kovalent an den Initiator und somit auch an die PDMS-Elastomeroberfläche gebunden hatte. Jedoch können rheologische Analysen diesmal zu keinem Erfolg führen, weil nur die Oberfläche und nicht das komplette PDMS-Elastomer verändert wurde.

Obwohl die PDMS-Elastomere intensiv mit Wasser gewaschen wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass PEGMA auf der PDMS-Oberfläche physisorbiert war. Die Tatsache, dass PDMS und PEGMA keine Affinität zueinander haben, was in Vorversuchen getestet wurde, bekräftigt die Aussage einer eher kovalenten Bindung statt Physisorption, ist jedoch kein endgültiger Beweis dafür.

Ein Vergleich der ATRP-Reaktion mit den aktivierten PDMS-Elastomeren $r_i = 0,58$ und $0,79$ bekräftigt die Aussage einer kovalenten Bindung. Denn beide wurden über 20 h der ATRP-Reaktion ausgesetzt, wobei der Anstieg der Intensitäten der IR-Absorption der C=O-Valenzschwingung bei $r_i = 0,79$ nur sehr gering und bei $r_i = 0,58$ sehr stark war.¹⁰

Der Unterschied den Intensitäten von den beiden PDMS-Elastomeren liegt in der eingesetzten Konzentration des Initiators. Diese beträgt $w_{Initiator} = 1,85\%$ für PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$ und $w_{Initiator} = 0,25\%$ für PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$. Würde das Monomer PEGMA oder polymerisiertes PEGMA auf der aktivierten PDMS-Oberfläche nur physisorbieren, dann würde die Konzentration des PEGMA auf der Oberfläche des aktivierten PDMS nicht von der Konzentration des Initiators abhängen. In diesen Analysen wurde, jedoch gezeigt, dass dies der Fall ist.

Die Konzentration des PEGMA auf der Oberfläche in Abhängigkeit der Reaktionszeit wurde am Beispiel des PDMS-Elastomers $r_i = 0,58$ durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Oberfläche der PDMS-Elastomere nicht homogen abreagiert hatte. Analysen an mehrerer Stellen einer Oberfläche ergaben unterschiedliche Intensitäten in

¹⁰Die IR-Spektren des aktivierten PDMS-Elastomeres $r_i = 0,58$ sind auf S. 110 und die des aktivierten PDMS-Elastomeres $r_i = 0,79$ sind auf S. 109 abgebildet

den Absorptionsbanden. Frühere Arbeiten von *Qian et al.* zeigten, dass in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration die Oberflächenbeschaffenheit nach der anschließenden ATRP-Reaktion mit PEGMA inhomogen sein kann.[105] Für eine genauere Deutung der Konzentration des PEGMA in Abhängigkeit der Reaktionszeit wurden deswegen die Flächen unter den Absorptionsbanden der jeweiligen Probe berechnet und aus der Anzahl der Messungen ein Mittelwert ermittelt, so dass für jede einzelne Reaktionszeit ein gemittelter Wert für die Intensität der C=O-Valenzschwingung entstand.

Die Absorption der C=O-Valenzschwingung bestand aus zwei Banden bei 1728 cm^{-1} und 1740 cm^{-1} . Es ließ sich vermuten, dass die Bande bei 1740 cm^{-1} dem Initiator zuzuordnen ist, jedoch kann die hohe Intensität dieser Bande mit der niedrigen Konzentration des Initiators in keinen Zusammenhang gebracht werden. Vielmehr deutet es darauf hin, dass die C=O-Gruppe des PEGMA in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegt. Es liegt nahe, dass die C=O-Gruppe Wasserstoffbrückenbindungen eingeht und so die Absorption zu tieferen Wellenzahlen verschoben wird.[113] Bei 1728 cm^{-1} geht die C=O-Gruppe eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer OH-Gruppe ein und bei 1740 cm^{-1} nicht.

Für die Auswertung werden die gemittelten Flächen unter den Absorptionsbanden genommen und die Fläche des Initiators abgezogen, so dass nur die C=O-Schwingung von PEGMA berücksichtigt wird. Die berechneten Werte werden gegen die Reaktionszeit aufgetragen (siehe Abb. 5.8).

In Abb. 5.8 ist klar erkennbar, dass die Konzentration des PEGMA langsam ansteigt, ca. nach 90 min abfällt und zum Schluss auf einen hohen Wert anwächst. Ein Vergleich mit der Literatur konnte bis jetzt nicht durchgeführt werden, weil dieses System auf Reaktionszeitabhängigkeit nicht untersucht wurde. Vielmehr wurden die Proben¹¹ nur einer Reaktionszeit von 30-120 min ausgesetzt und nur zu einer konstanten Reaktionszeit analysiert.[65, 105, 116]

Bei der Durchführung der ATRP-Reaktion kamen unerwartete Schwierigkeiten. Aufgrund nicht optimierter Reaktionsbedingungen hatten die Oberflächen der Proben teilweise keinen Kontakt zu der Reaktionslösung. Während der Synthese, beim Waschen und beim Trocknen konnten mechanische Belastungen nicht ausgeschlossen werden, so dass die Proben beschädigt werden konnten. All das könnte die Konzentration des PEGMA an der Oberfläche beeinflussen.

Das Reaktionsverfahren muss daher noch optimiert werden, bevor genauere Aussagen

¹¹In der Literatur werden ausschließlich harte Proben mit einem Elastizitätsmodul $E > 1\text{ MPa}$ verwendet.[65, 105, 116]

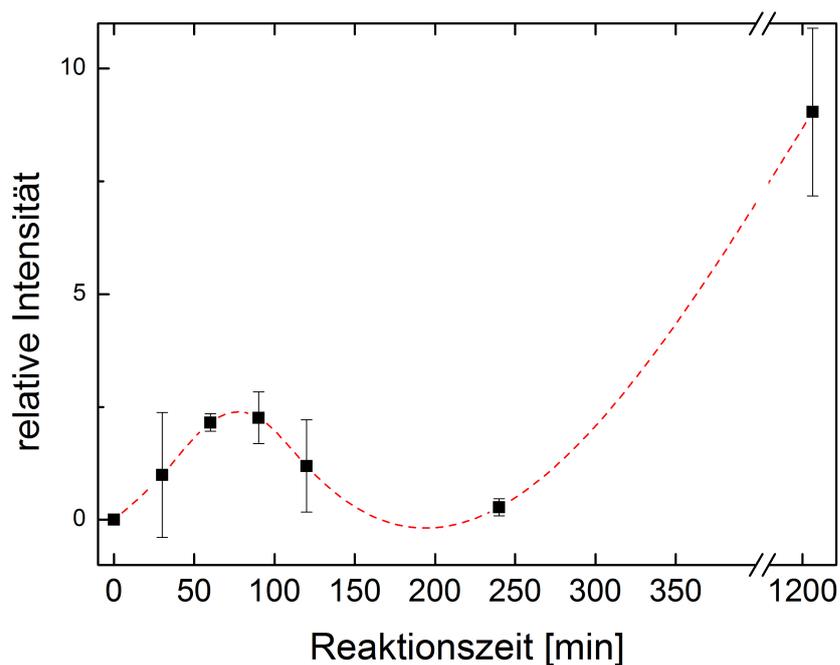


Abbildung 5.8: Auftragung von Intensitäten der C=O-Valenzschwingung des PEGMA gegenüber der Reaktionszeit. Die rote gestrichelte Linie zeigt einen gedanklichen Verlauf.

über Konzentration in Abhängigkeit der Reaktionszeit gemacht werden können. In dieser Arbeit wurde der erste Schritt zur Optimierung der Oberflächenmodifizierung vorgelegt und kann weiter ausgearbeitet werden.

Die ATRP-Reaktion führte zum erfolgreichen Funktionalisierung der aktivierten PDMS-Elastomeroberfläche mit PEGMA. Obwohl dieser letzte Schritt einer Optimierung bedarf, können weiterhin beliebige Funktionalitäten durch die Hydroxygruppe des Polyethylenglycols auf die Oberfläche des PDMS-Elastomers eingeführt werden.

5.5 Abschlussdiskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neues PDMS-System mit elastischen Eigenschaften entwickelt, das in der Lebend-Zellanalyse eingesetzt werden kann. Erste Untersuchungen an lebenden Zellen zeigten, dass es zellkompatibel ist und dass die Zellen mehrere Tage darauf überleben können. Bis jetzt wurden nur Untersuchungen mit kardialen Myozyten durchgeführt, deswegen sollten Analysen mit anderen Zelltypen folgen.

Mechanische Analysen mittels oszillatorischer Rheologie haben gezeigt, dass diese Methode sehr gut zur Charakterisierung von viskoelastischen Eigenschaften von Elastomeren mit unterschiedlichen Elastizitäten geeignet ist. Damit lässt sich sowohl das viskose als auch das elastische Verhalten über mehr als sechs Dekaden auf der Kreisfrequenzskala beziehungsweise Relaxationszeitskala analysieren. Mit dieser Methode können auch bekannte PDMS-Modelle, die schon seit Jahren in der Zellmechanik genutzt werden, aber nicht auf viskoelastisches Verhalten untersucht wurden, genau definiert werden.

Durch die Wahl von wohldefinierten Edukten konnte anhand von Gesetzmäßigkeiten das Ziel von maßgeschneiderten Polymernetzwerken erfüllt werden. Es wurde gezeigt, dass viele Faktoren, wie Platinkonzentration, das Füllen mit inerten PDMS, die Zugabe des Initiators, die Wahl der Kettenlänge des Polymers oder einfach nur die gewählte Temperatur während einer zellmechanischen Analyse, die Elastizität beeinflussen können. Unter der Beachtung der Netzwerktheorie können weiterhin PDMS-Elastomere entwickelt werden, dessen elastische Eigenschaften voraussagend eingestellt werden können. Denn die Theorie der idealen oder realen Polymernetzwerke kann in guter Näherung auch für ultraweiche Elastomere angewendet werden.

Die neuen PDMS-Elastomere können aufgrund der hier präsentierten Erkenntnisse maßgeschneidert auf eine beliebige Elastizitäten von $E \approx 400$ kPa bis $\underline{E} \approx 1$ kPa eingestellt werden. Somit können auch ultraweiche Elastomere gezielt hergestellt werden. Die Anwendung der ultraweichen PDMS-Elastomere stellt eine neue Herausforderung da, denn sie sind extrem klebrig, haften sehr gut auf Oberflächen und können beim Abziehen reißen. Und da der Einsatz von Lösungsmitteln zum Ablösen von Oberflächen für solch weiche PDMS-Elastomere immer hinterfragt werden sollte, ist das Arbeiten mit diesem Material eine Wissenschaft für sich.

Es wurde auch das viskoelastische Verhalten der PDMS-Elastomere untersucht. Die Analyse mit oszillatorischer Rheologie bei hohen Kreisfrequenzen ($\omega > 10^{-1}$ rad/s) zeigte, dass bei Relaxationszeiten, die schneller sind als eine Sekunde, der elastische und der viskose Anteil einem Potenzgesetz folgen, dessen Exponent (netzwerkspezifischer Exponent n) sich antiproportional zur Vernetzerkonzentration beziehungsweise Hydrosilankonzentration steigert. Anhand des ermittelten viskoelastischen Bereichs und der Berücksichtigung der Änderung der Moduln können die mechanischen Analysen mit Zellen möglichst genau durchgeführt werden.

Die gemessenen Elastizitäten bei niedrigen Kreisfrequenzen ($\omega < 10^{-1}$ rad/s) konnten in guter Näherung mit den Ergebnissen der Indenter-Analyse verglichen werden. Generell sind die Umrechnungen und Vergleiche von unterschiedlichen Analysemethoden, mit denen das Elastizitätsmodul bestimmt werden kann, nicht ganz trivial. So werden weiterhin mathematische Modelle benötigt, die es ermöglichen mechanische Analysen insbesondere von viskoelastischen Materialien in Relation zu setzen.

Zudem wurde ein neues ultraweiches und chemisch aktiviertes PDMS-Elastomer entwickelt. Es ist das erste PDMS-Elastomer, das durch Zugabe des Initiators so weich ist und homogene mechanische Eigenschaften aufweist. Auf der Grundlage der aktivierten PDMS-Elastomere mit unterschiedlichen Elastizitäten können weiterhin Biomolekülen kovalent an die Oberfläche gebunden werden. Die ATRP-Reaktion bedarf noch einer Optimierung, jedoch ist der erste wichtige Baustein auf dem Weg zur funktionalisierten PDMS-Elastomeroberfläche mit weichen mechanischen Eigenschaften vollbracht.

Der entscheidende Punkt zur Oberflächenmodifizierung bleibt jedoch die Oberflächenanalytik, die in dieser Arbeit eine extreme Herausforderung war und auch in späteren Arbeiten Schwierigkeiten bereitet wird, aber trotzdem machbar ist. Die meisten Methoden können nur eine qualitative oder quantitative Aussage treffen, jedoch nicht die Frage beantworten, ob die kovalente Bindung entstanden ist. So wurde in dieser Arbeit die kovalente Bindung des Initiators durch mechanische Analysen bewiesen. Andere Methoden wie thermogravimetrische Analyse können auch in Betracht gezogen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Geiger, A. Bershadsky, R. Pankov, und K. M. Yamada, “Transmembrane extracellular matrix-cytoskeleton crosstalk,” *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **2** no. 11, (2001) 793–805.
- [2] V. Vogel und M. Sheetz, “Local force and geometry sensing regulate cell functions,” *Nature Reviews Molecular Cell Biology* **7** no. 4, (2006) 265–275.
- [3] J. M. Goffin, P. Pittet, G. Csucs, J. W. Lussi, J. . J. Meister, und B. Hinz, “Focal adhesion size controls tension-dependent recruitment of alpha-smooth muscle actin to stress fibers,” *Journal of Cell Biology* **172** no. 2, (2006) 259–268.
- [4] J. Eyckmans, T. Boudou, X. Yu, und C. Chen, “A hitchhiker’s guide to mechanobiology,” *Developmental Cell* **21** no. 1, (2011) 35–47.
- [5] E. Sackmann, *Physics of bio-molecules and cells*. Springer, Berlin Heidelberg, 1. Auflage, 2002.
- [6] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley And Sons Inc., New York, 3. Auflage, 1980.
- [7] E. Sackmann, F. Keber, und D. Heinrich, “Physics of cellular movements,” *Annual Review of Condensed Matter Physics* **1** (2010) 257–276.
- [8] M. Abercrombie und G. A. Dunn, “Adhesions of fibroblasts to substratum during contact inhibition observed by interference reflection microscopy,” *Experimental Cell Research* **92** no. 1, (1975) 57–62.
- [9] A. D. Bershadsky, N. Q. Balaban, und B. Geiger, “Adhesion-dependent cell mechanosensitivity,” *Annual Review of Cell and Developmental Biology* **19** (2003) 677–695.

- [10] A. J. Engler, S. Sen, H. L. Sweeney, und D. E. Discher, “Matrix elasticity directs stem cell lineage specification,” *Cell* **126** no. 4, (2006) 677–689.
- [11] D. T. Butcher, T. Alliston, und V. M. Weaver, “A tense situation: forcing tumour progression,” *Nature Rev. Cancer* **9** no. 2, (2009) 108–122.
- [12] A. J. Engler, M. A. Griffin, S. Sen, C. G. Bönnemann, H. L. Sweeney, und D. E. Discher, “Myotubes differentiate optimally on substrates with tissue-like stiffness: Pathological implications for soft or stiff microenvironments,” *Journal of Cell Biology* **166** no. 6, (2004) 877–887.
- [13] R. J. Pelham Jr. und Y. . L. Wang, “Cell locomotion and focal adhesions are regulated by substrate flexibility,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **94** no. 25, (1997) 13661–13665.
- [14] V. Gribova, T. Crouzier, und C. Picart, “A material’s point of view on recent developments of polymeric biomaterials: Control of mechanical and biochemical properties,” *Journal of Materials Chemistry* **21** no. 38, (2011) 14354–14366.
- [15] S. Nemir und J. L. West, “Synthetic materials in the study of cell response to substrate rigidity,” *Annals of Biomedical Engineering* **38** no. 1, (2010) 2–20.
- [16] P. J. Flory, “Network structure and the elastic properties of vulcanized rubber,” *Chemical Reviews* **35** no. 1, (1944) 51–75.
- [17] S. . Y. Chou, C. . M. Cheng, und P. R. LeDuc, “Composite polymer systems with control of local substrate elasticity and their effect on cytoskeletal and morphological characteristics of adherent cells,” *Biomaterials* **30** no. 18, (2009) 3136–3142.
- [18] X. Q. Brown, K. Ookawa, und J. Y. Wong, “Evaluation of polydimethylsiloxane scaffolds with physiologically-relevant elastic moduli: Interplay of substrate mechanics and surface chemistry effects on vascular smooth muscle cell response,” *Biomaterials* **26** no. 16, (2005) 3123–3129.
- [19] T. Tzvetkova-Chevolleau, A. Stéphanou, D. Fuard, J. Ohayon, P. Schiavone, und P. Tracqui, “The motility of normal and cancer cells in response to the combined influence of the substrate rigidity and anisotropic microstructure,” *Biomaterials* **29** no. 10, (2008) 1541–1551.

- [20] N. Hampe, T. Jonas, B. Wolters, N. Hersch, B. Hoffmann, und R. Merkel, “Defined 2-d microtissues on soft elastomeric silicone rubber using lift-off epoxy-membranes for biomechanical analyses,” *Soft Matter* **10** no. 14, (2014) 2431–2443.
- [21] G. S. Ferguson, M. K. Chaudhury, G. B. Sigal, und G. M. Whitesides, “Contact adhesion of thin gold films on elastomeric supports: Cold welding under ambient conditions,” *Science* **253** no. 5021, (1991) 776–778.
- [22] S. Munevar, Y. . L. Wang, und M. Dembo, “Traction force microscopy of migrating normal and h-ras transformed 3t3 fibroblasts,” *Biophysical Journal* **80** no. 4, (2001) 1744–1757.
- [23] E. Zamir und B. Geiger, “Molecular complexity and dynamics of cell-matrix adhesions,” *Journal of Cell Science* **114** no. 20, (2001) 3583–3590.
- [24] J. D. Pajerowski, K. N. Dahl, F. L. Zhong, P. J. Sammak, und D. E. Discher, “Physical plasticity of the nucleus in stem cell differentiation,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104** no. 40, (2007) 15619–15624.
- [25] R. McBeath, D. M. Pirone, C. M. Nelson, K. Bhadriraju, und C. S. Chen, “Cell shape, cytoskeletal tension, and rhoa regulate stem cell lineage commitment,” *Developmental Cell* **6** no. 4, (2004) 483–495.
- [26] M. J. Paszek, N. Zahir, K. R. Johnson, J. N. Lakins, G. I. Rozenberg, A. Gefen, C. A. Reinhart-King, S. S. Margulies, M. Dembo, D. Boettiger, D. A. Hammer, und V. M. Weaver, “Tensional homeostasis and the malignant phenotype,” *Cancer Cell* **8** no. 3, (2005) 241–254.
- [27] E. Frey, “Physics in cell biology: On the physics of biopolymers and molecular motors,” *ChemPhysChem* **3** no. 3, (2002) 270–275.
- [28] T. Engel und P. Reid, *Physikalische Chemie*. Pearson Studium Verlag, Muenchen, 1. Auflage, 2006.
- [29] H. G. Elias, *Makromolekuele: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. Wiley-VCH, Weinheim, 6. Auflage, 2009.

- [30] K. C. Holmes, D. Popp, W. Gebhard, und W. Kabsch, "Atomic model of the actin filament," *Nature* **347** no. 6288, (1990) 44–49.
- [31] E. Sackmann und R. F. Bruinsma, "Cell adhesion as wetting transition?," *ChemPhysChem* **3** no. 3, (2002) 262–269.
- [32] M. Boegemann, "Zur geschichte und bedeutung der organischen vulkanisationsbeschleuniger," *Angewandte Chemie* **51** no. 8, (1938) 113–115.
- [33] M. D. Lechner, K. Gehrke, und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*. Birkhaeuser Verlag, Basel, 4. Auflage, 2010.
- [34] P. J. Flory, "Constitution of three - dimensional polymers and the theory of gelation," *Journal of Physical Chemistry* **46** no. 1, (1942) 132–140.
- [35] P. J. Flory, "Molecular size distribution in three dimensional polymers. i. gelation," *Journal of the American Chemical Society* **63** no. 11, (1941) 3083–3090.
- [36] F. T. Wall, "Statistical thermodynamics of rubber," *The Journal of Chemical Physics* **10** no. 2, (1942) 132–134.
- [37] F. T. Wall, "Statistical thermodynamics of rubber. ii," *The Journal of Chemical Physics* **10** no. 7, (1942) 485–488.
- [38] M. K. Jensen, A. Bach, O. Hassager, und A. L. Skov, "Linear rheology of cross-linked polypropylene oxide as a pressure sensitive adhesive," *International Journal of Adhesion and Adhesives* **29** no. 7, (2009) 687–693.
- [39] P. J. Flory, "Molecular theory of rubber elasticity," *Polymer Journal* **17** no. 1, (1984) 1–12.
- [40] J. Scanlan, "The effect of network flaws on the elastic properties of vulcanizates," *Journal of Polymer Science* **43** no. 142, (1960) 501–508.
- [41] R. I. Tanner und K. Walters, *Rheology: An historical perspective*. Elsevier Science, 1. Auflage, 1998.
- [42] H. A. Barnes, J. F. Hutton, und K. Walters, *An introduction to rheology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1. Auflage, 1989.
- [43] C. W. Macosko, *Rheology: Principles, measurements and applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, 1994.

- [44] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, 1. Auflage, 1999.
- [45] F. Morrison, *Understanding Rheologie*. Oxford University Press, 1. Auflage, 2001.
- [46] R. W. Ogden, *Non - Linear Elastic Deformations*. Dover Publications, Mineola, New York, 1. Auflage, 1984.
- [47] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einfuehrung*. Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 2014.
- [48] M. Baumgaertel und H. H. Winter, "Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **44** no. 0, (1992) 15 – 36.
- [49] M. Baumgaertel und H. H. Winter, "Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data," *Rheologica Acta* **28** no. 6, (1989) 511–519.
- [50] S. T. Milner und T. C. B. McLeish, "Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers," *Physical Review Letters* **81** no. 3, (1998) 725–728.
- [51] H. H. Winter, "Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the g' - g'' crossover?," *Polymer Engineering and Science* **27** no. 22, (1987) 1698–1702.
- [52] H. H. Winter und F. Chambon, "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point," *Journal of Rheology* **30** no. 2, (1986) 367–382.
- [53] H. H. Winter, P. Morganelli, und F. Chambon, "Stoichiometry effects on rheology of model polyurethanes at the gel point," *Macromolecules* **21** no. 2, (1988) 532–535.
- [54] E. G. Rochow, *An Introduction Chemistry Of The Silicones*. John Wiley And Sons Inc., New York, 2. Auflage, 1947.
- [55] E. G. Rochow und T. G. Rochow, "The properties and molecular weights of some silicone polymers," *The Journal of physical and colloid chemistry* **55** no. 1, (1951) 9–16.
- [56] E. Riedel, *Anorganische Chemie*. de Gruyter Studium, Berlin, 4. Auflage, 1999.

- [57] A. Tomanek, *Silicones & industry*. Wacker - Chemie GmbH, Muenchen, 1991.
- [58] R. Schliebs und J. Ackermann, "Chemie und technologie der silicone i," *Chemie in unserer Zeit* **21** no. 4, (1987) 121–127.
- [59] B. Arkles und G. Larson, *Silanes and silicones Gelest catalog 4000-A*. Gelest, 2. Auflage, 2008.
- [60] B. Elvers, S. Hawkins, und W. Russey, *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 8. Auflage, 1995.
- [61] L. J. Fetters, D. J. Lohse, und R. H. Colby, *Physical properties of polymers handbook*. Springer Verlag, New York, 2. Auflage, 2007.
- [62] R. P. S. de Campos, I. V. P. Yoshida, und J. A. F. da Silva, "Surface modification of pdms microchips with poly(ethylene glycol) derivatives for tas applications," *Electrophoresis* **35** no. 16, (2014) 2346–2352.
- [63] Y. Wu, Y. Huang, und H. Ma, "A facile method for permanent and functional surface modification of poly(dimethylsiloxane)," *Journal of the American Chemical Society* **129** no. 23, (2007) 7226–7227.
- [64] C. J. Fristrup, K. Jankova, und S. Hvilsted, "Surface-initiated atom transfer radical polymerization - a technique to develop biofunctional coatings," *Soft Matter* **5** no. 23, (2009) 4623–4634.
- [65] Y. Wu, C. S. R., H. Ma, und A. J. Garcia, "Poly(dimethylsiloxane) elastomers with tethered peptide ligands for cell adhesion studies," *Acta Biomaterialia* **6** no. 8, (2010) 2898–2902.
- [66] B. Marciniak, H. Maciejewski, C. Pietraszuk, und P. Pawlu, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*. Springer Verlag, New York, 1. Auflage, 1992.
- [67] L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, und F. C. Whitmore, "Peroxide-catalyzed addition of trichlorosilane to 1-octene," *Journal of the American Chemical Society* **69** no. 1, (1947) 188.
- [68] J. L. Speier, J. A. Webster, und G. H. Barnes, "The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds, part ii: the use of group viii metal catalysts," *Journal of the American Chemical Society* **79** no. 4, (1957) 974–979.

- [69] B. D. Karstedt, *US Patent 3 715 334*. (General Electric), 1973.
- [70] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, und N. J. W. Warhurst, "Synthesis and structure of a rac-tris(divinyldisiloxane)diplatinum(0) complex and its reaction with maleic anhydride," *Angewandte Chemie (International Edition in English)* **30** no. 4, (1991) 438–440.
- [71] A. J. Chalk und J. F. Harrod, "Homogeneous catalysis ii: The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group viii metal complexes," *Journal of the American Chemical Society* **87** no. 1, (1965) 16–21.
- [72] K. Schwetlick, *Organikum*. Wiley-VCH, Weinheim, 22. Auflage, 2004.
- [73] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, und R. A. Scott, "In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive pt(0) catalyst precursors," *Journal of the American Chemical Society* **121** no. 15, (1999) 3693–3703.
- [74] L. N. Lewis, C. A. Sumpter, und J. Stein, "Hydrosilylation catalysts derived from cyclodextrin organometallic platinum inclusion compounds and their use in command-cure applications," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **6** no. 2, (1996) 123–144.
- [75] K. Matyjaszewski und S. G. Gaynor, *Applied Polymer Science*. Pergamon Press, Oxford, 2000.
- [76] K. Matyjaszewski und A. H. E. Mueller, "Naming of controlled, living, and 'living' polymerizations," *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **38** no. 1, (1997) 6.
- [77] J. . S. Wang und K. Matyjaszewski, "Controlled/"living"radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *Journal of the American Chemical Society* **117** no. 20, (1995) 5614–5615.
- [78] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, und T. Higashimura, "Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(ii) /methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization," *Macromolecules* **28** no. 5, (1995) 1721–1723.

- [79] S. G. Gaynor, J. . S. Wang, und K. Matyjaszewski, "Controlled radical polymerization by degenerative transfer: Effect of the structure of the transfer agent," *Macromolecules* **28** no. 24, (1995) 8051–8056.
- [80] D. M. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, und A. J. Shooter, "Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(i) complexes," *Macromolecules* **30** no. 7, (1997) 2190–2193.
- [81] R. Breuckner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 3. Auflage, 2009.
- [82] T. E. Patten und K. Matyjaszewski, "Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials," *Advanced Materials* **10** no. 12, (1998) 901–915.
- [83] K. Matyjaszewski, "Transition metal catalysis in controlled radical polymerization: Atom transfer radical polymerization," *Chemistry - A European Journal* **5** no. 11, (1999) 3095–3102.
- [84] "Ta-instruments: Ares-g2," 2015.
<http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/BROCH-ARESG2-2014-EN.pdf>.
- [85] I. Levental, K. R. Levental, E. A. Klein, R. Assoian, R. T. Miller, R. G. Wells, und P. A. Janmey, "A simple indentation device for measuring micrometer - scale tissue stiffness," *Journal of Physics Condensed Matter* **22** no. 19, (2010) 1–9.
- [86] W. C. Hayes, L. M. Keer, G. Herrmann, und L. F. Mockros, "A mathematical analysis for indentation tests of articular cartilage," *Journal of Biomechanics* **5** no. 5, (1972) 541–551.
- [87] P. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, 2006.
- [88] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme Verlag, Stuttgart, 8. Auflage, 2011.
- [89] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, und H. M. Heise, "Raman and mid-infrared and near - infrared and ultraviolet - visible spectroscopy of pdms silicone rubber for

- characterization of polymer optical waveguide materials,” *Journal of Molecular Structure* **976** no. 1-3, (2010) 274 – 281.
- [90] N. Hersch, B. Wolters, G. Dreissen, R. Springer, N. Kirchgeßner, R. Merkel, und B. Hoffmann, “The constant beat: cardiomyocytes adapt their forces by equal contraction upon environmental stiffening,” *Biology Open* **3** no. 2, (2013) 351–361.
- [91] K. Kuepper, *Untersuchung intrazellulärer Kalzium-Signale bei zellmechanischen Prozessen*. PhD thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2012.
- [92] C. M. Cesa, N. Kirchgeßner, D. Mayer, U. S. Schwarz, B. Hoffmann, und R. Merkel, “Micropatterned silicone elastomer substrates for high resolution analysis of cellular force patterns,” *Review of Scientific Instruments* **78** no. 3, (2007) 034301–10.
- [93] M. Beck, M. Graczyk, I. Maximov, E. . L. Sarwe, T. G. I. Ling, M. Keil, und L. Montelius, “Improving stamps for 10 nm level wafer scale nanoimprint lithography,” *Microelectronic Engineering* **61-62** (2002) 441–448.
- [94] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2. Auflage, 2010.
- [95] C. W. Macosko und G. S. Benjamin, “Modulus of three and four functional poly(dimethylsiloxane) networks,” *Pure and Applied Chemistry* **53** no. 8, (1981) 1505–1518.
- [96] C. Macosko und J. Saam, “The hydrosilylation cure of polyisobutene,” *Polymer Bulletin* **18** no. 5, (1987) 463–471.
- [97] N. Gilra, C. Cohen, und A. Z. Panagiotopoulos, “A monte carlo study of the structural properties of end-linked polymer networks,” *The Journal of Chemical Physics* **112** no. 15, (2000) 6910–6916.
- [98] R. A. Mrozek, P. J. Cole, K. J. Otim, K. R. Shull, und J. L. Lenhart, “Influence of solvent size on the mechanical properties and rheology of polydimethylsiloxane-based polymeric gels,” *Polymer* **52** no. 15, (2011) 3422–3430.

- [99] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, und P. Walter, *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science, 5. Auflage, 2008.
- [100] K. Sivasailam und C. Cohen, "Scaling behavior: Effect of precursor concentration and precursor molecular weight on the modulus and swelling of polymeric networks," *Journal of Rheology* **44** no. 4, (2000) 897–915.
- [101] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, und O. Kramer, "Towards a phenomenological definition of the term gel," *Gels, Polymer and Networks* **1** no. 1, (1993) 5–17.
- [102] W. Burchard und S. B. Ross-Murphy, *Physical networks: polymers and gels*. Elsevier Science Publishers, London, 1990.
- [103] N. W. Tschoegl, *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior: An introduction*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.
- [104] Z. Rappoport und M. Frankel, *CRC handbook of tables for organic compound identification*. CRC Press. Inc., Boca Raton, 3. Auflage, 1967.
- [105] T. Qian, Y. Li, Y. Wu, B. Zheng, und H. Ma, "Superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) via surface-initiated polymerization with ultralow initiator density," *Macromolecules* **41** no. 18, (2008) 6641–6645.
- [106] Z. Almutairi, C. L. Ren, und L. Simon, "Evaluation of polydimethylsiloxane (pdms) surface modification approaches for microfluidic applications," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **415** no. 0, (2012) 406–412.
- [107] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, und G. Hutchins, "Platinum catalysts used in the silicones industry," *Platin Metals Review* **41** no. 2, (1997) 66–75.
- [108] A. Mpoukouvalas, W. Li, R. Graf, K. Koynov, und K. Matyjaszewski, "Soft elastomers via introduction of poly(butyl acrylate) "diluent" to poly(hydroxyethyl acrylate)-based gel networks," *Macro Letters* **2** no. 1, (2013) 23–26.
- [109] A. L. Smith, "Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds," *Spectrochimica Acta* **16** no. 1-2, (1960) 87–105.
- [110] B. C. Arkles, W. R. Peterson, und R. Anderson, *Silicon compounds : register and review*. Petrarch Systems, 1. Auflage, 1982.

- [111] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Inc., 85. Auflage, 2005.
- [112] J. Zhou, H. Yan, K. Ren, W. Dai, und H. Wu, “Convenient method for modifying poly(dimethylsiloxane) with poly(ethylene glycol) in microfluidics,” *Analytical Chemistry* **81** no. 16, (2009) 6627–6632, <http://dx.doi.org/10.1021/ac900551m>.
- [113] D. V. Orekhov, D. M. Kamorin, M. Rumyantsev, O. A. Kazantsev, A. P. Sivokhin, A. V. Gushchin, und M. V. Savinova, “Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **481** no. 0, (2015) 20–30.
- [114] J. Honerkamp und J. Weese, “A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra,” *Rheologica Acta* **32** no. 1, (1993) 65–73.
- [115] G. Heinrich, E. Straube, und G. Helmis, “Rubber elasticity of polymer networks: Theories,” in *Polymer Physics*, vol. 85 of *Advances in Polymer Science*, pp. 33–87. Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [116] X. Liu, Y. Wu, Y. Gao, J. Wang, Z. Li, J. Han, G. Jin, und H. Ma, “Tuning the surface chemistry of ipdms for improved protein microarray performance,” *Journal of Materials Chemistry* **22** no. 13, (2012) 6327–6334.

Anhang A

Rheologische Analysen

A.1 In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion

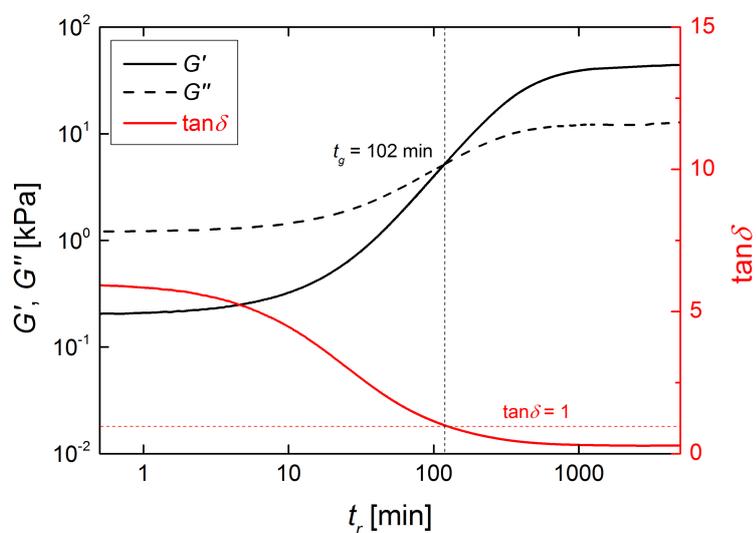


Abbildung A.1: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 1,28$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 102$ min erreicht.

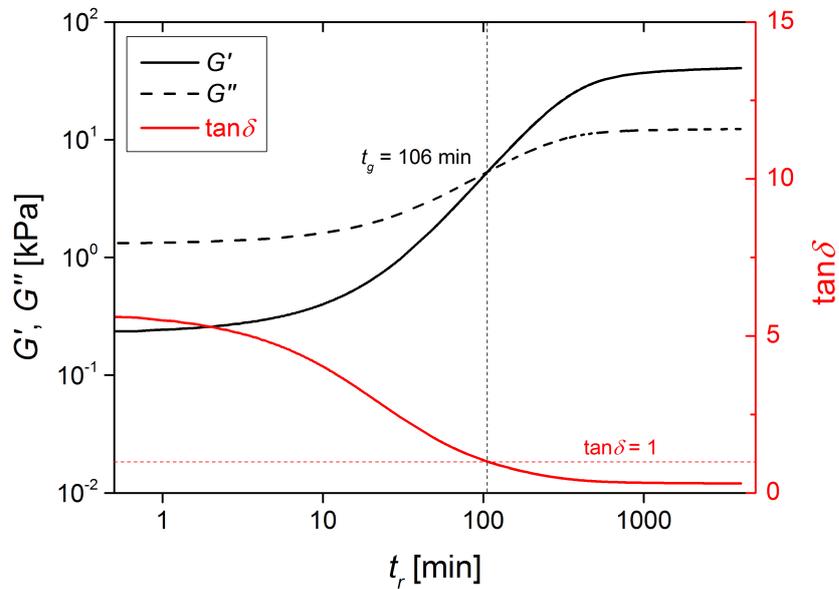


Abbildung A.2: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 1,21$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 106$ min erreicht.

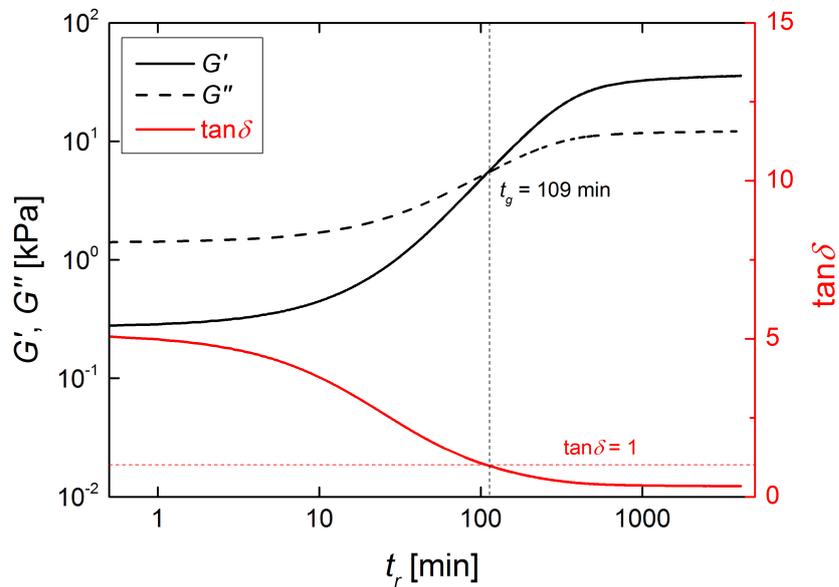


Abbildung A.3: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 1,14$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 109$ min erreicht.

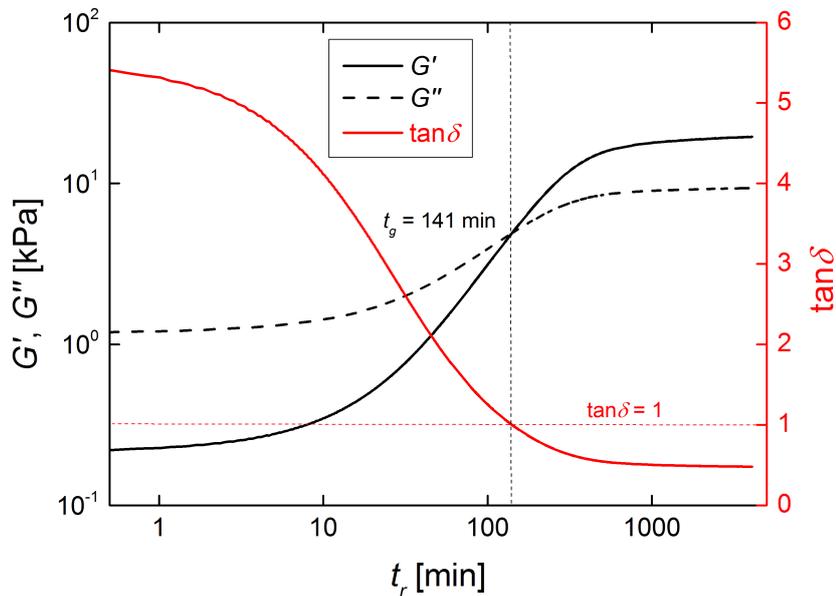


Abbildung A.4: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 1,00$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 141$ min erreicht.

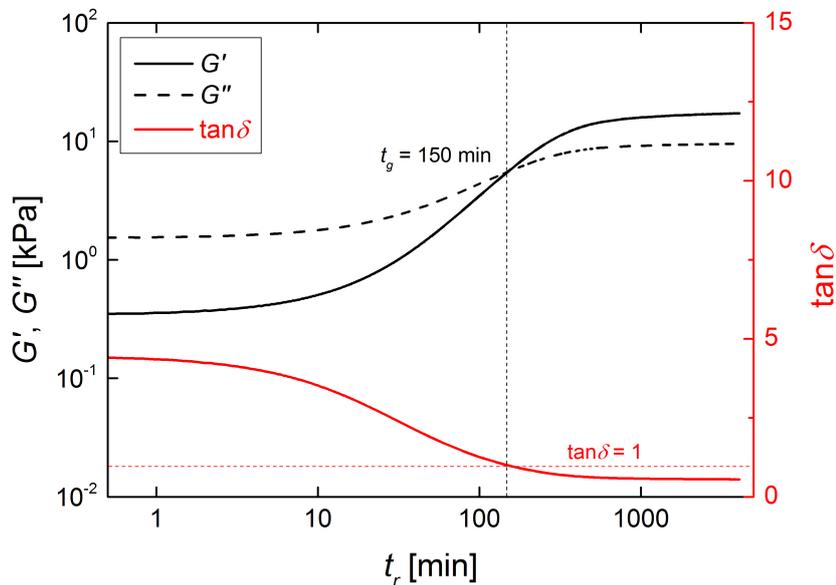


Abbildung A.5: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 0,92$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 150$ min erreicht.

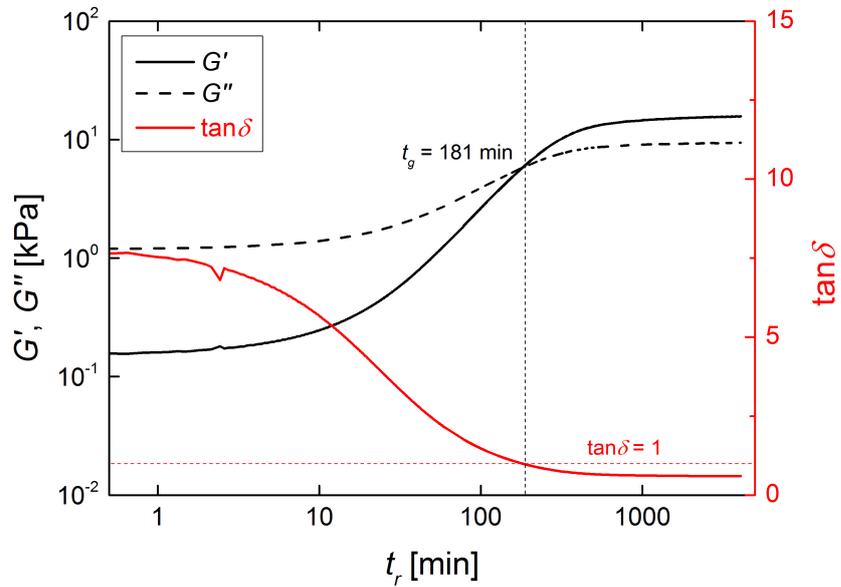


Abbildung A.6: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 0,84$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 181$ min erreicht.

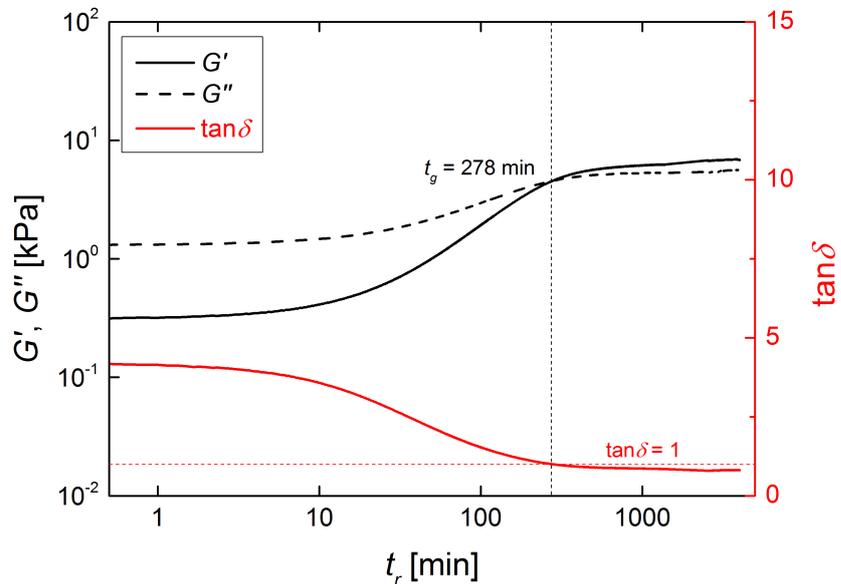


Abbildung A.7: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 278$ min erreicht.

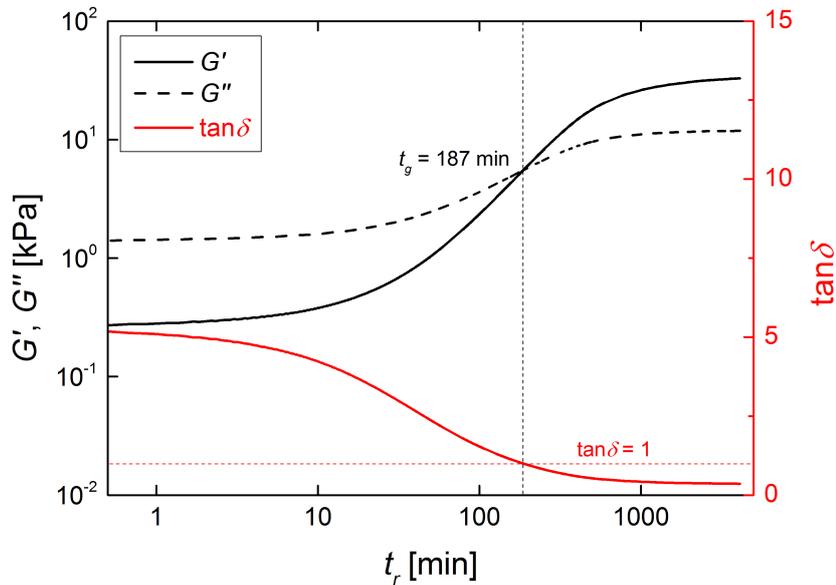


Abbildung A.8: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 1,28$, $w_{Pt} = 0,34$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 187$ min erreicht.

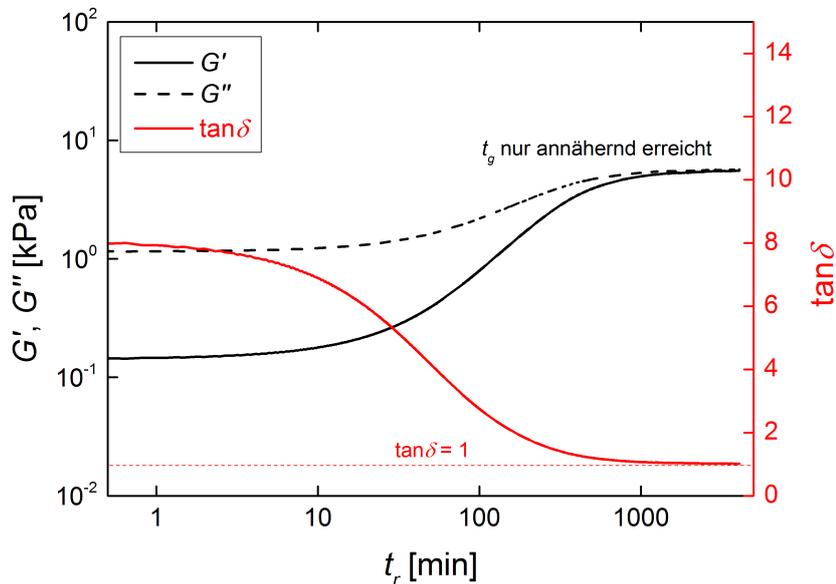


Abbildung A.9: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,37$ ppm bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nur annähernd erreicht.

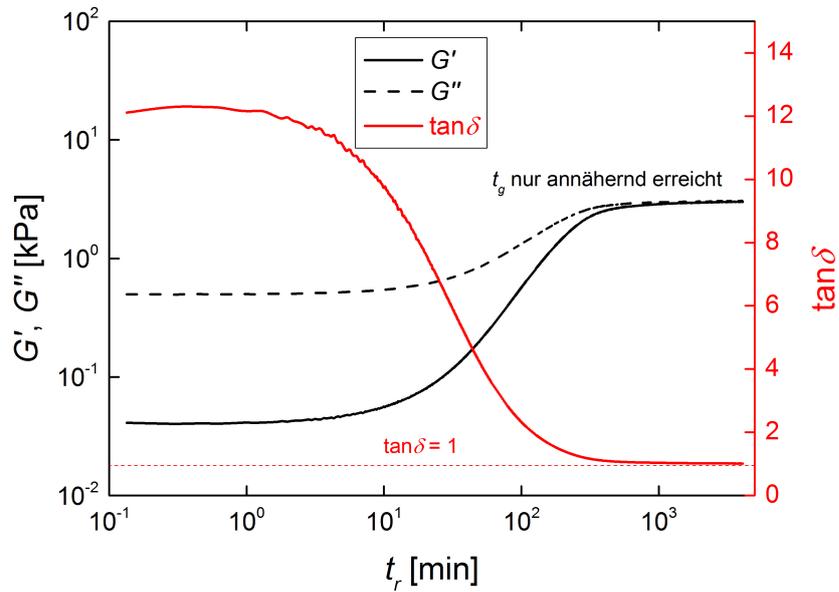


Abbildung A.10: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das PDMS-Gemisch $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm und einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew% bei $T = 20$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nur annähernd erreicht.

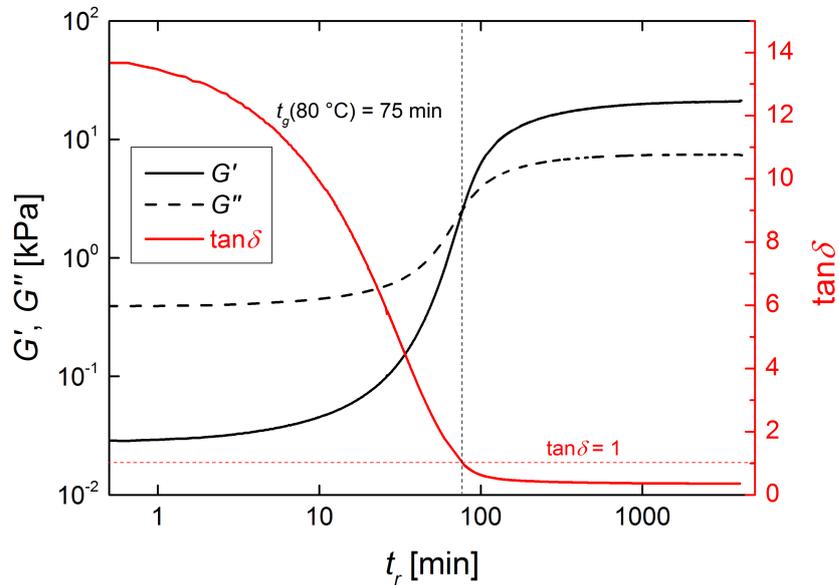


Abbildung A.11: In-situ-Verfolgung der Vernetzungsreaktion für das aktivierte PDMS-Gemisch $r_i = 0,79$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm und einem Gehalt an Initiator von 0,25 Gew% bei $T = 80$ °C, $\omega = 6,28$ rad/s, $\gamma = 1\%$ in einer doppelt logarithmischen Auftragung. Der Schnittpunkt der Moduln wird nach einer Reaktionszeit $t_g = 75$ min erreicht.

A.2 Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung

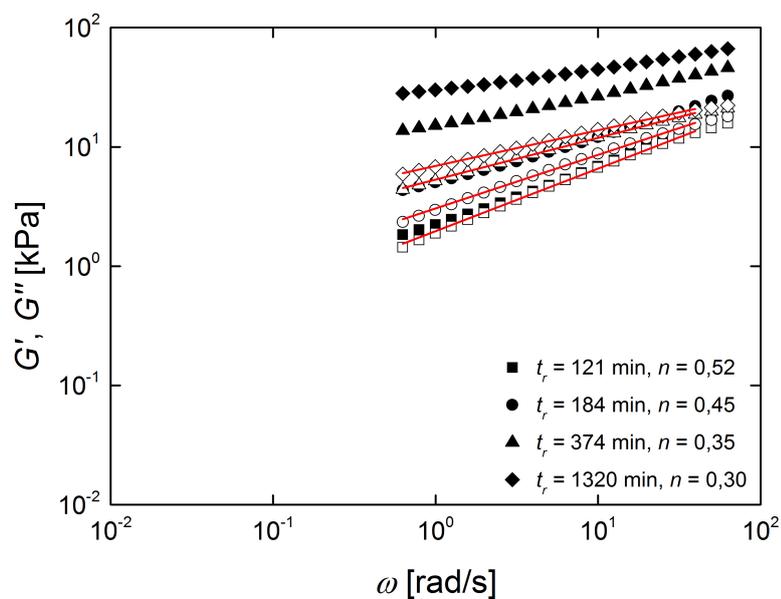


Abbildung A.12: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 1, 28$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

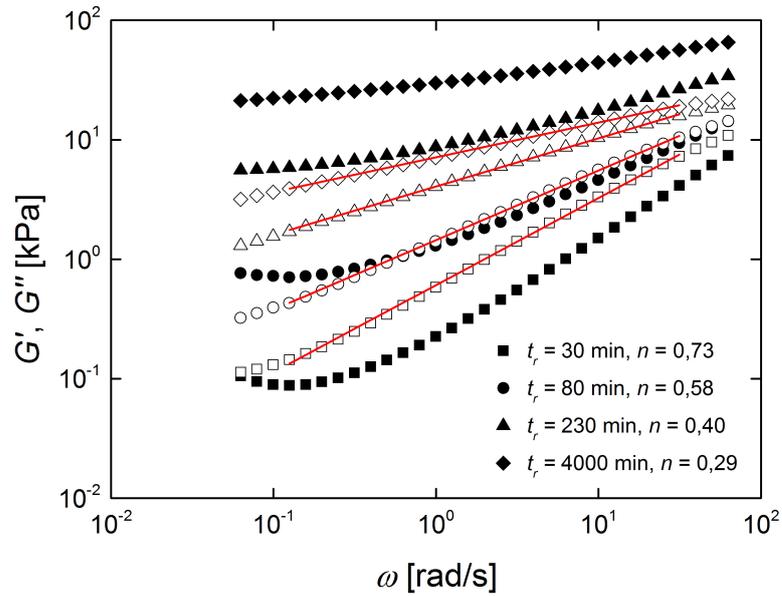


Abbildung A.13: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 1, 21$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

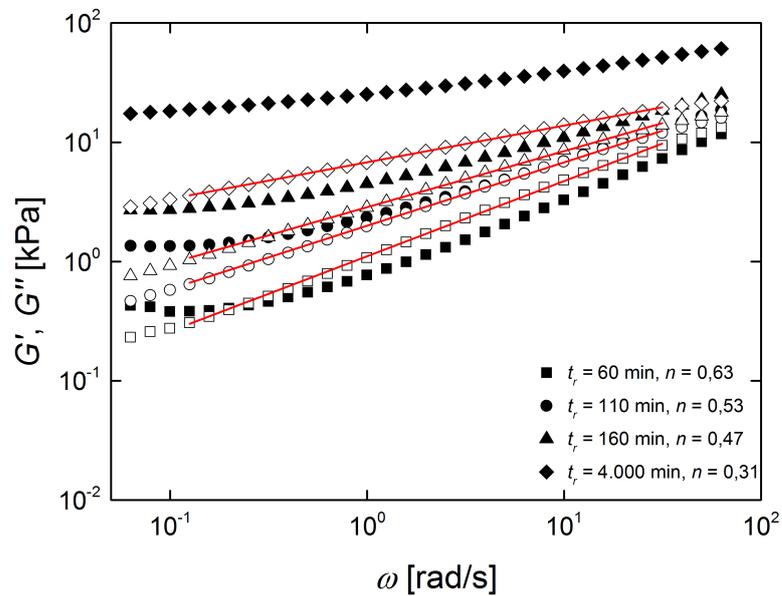


Abbildung A.14: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 1, 14$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

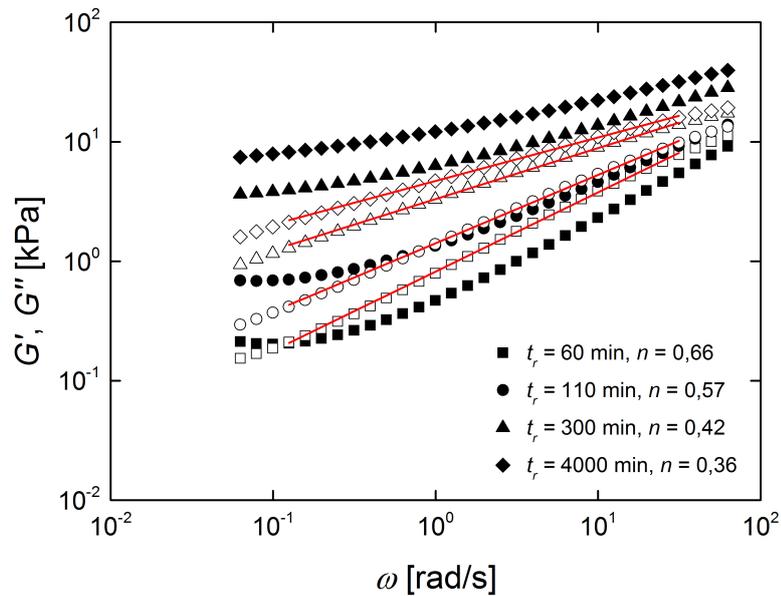


Abbildung A.15: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 1,00$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

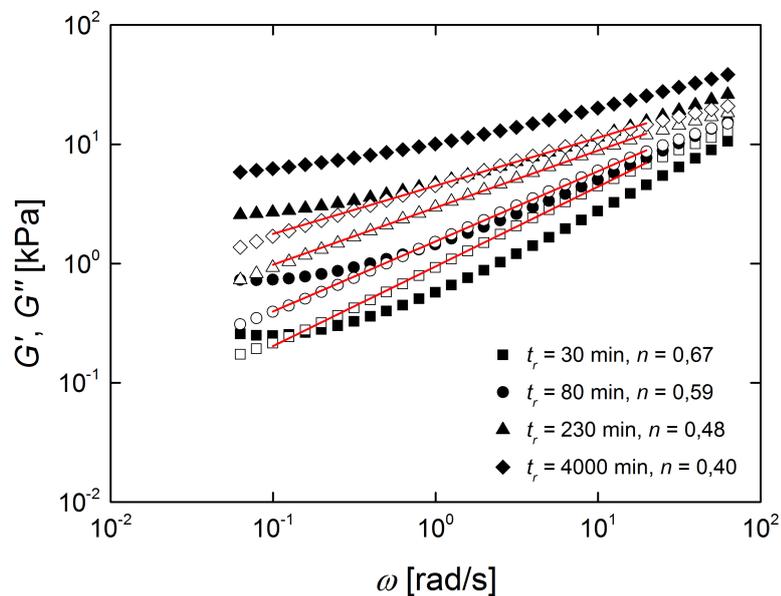


Abbildung A.16: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 0,92$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

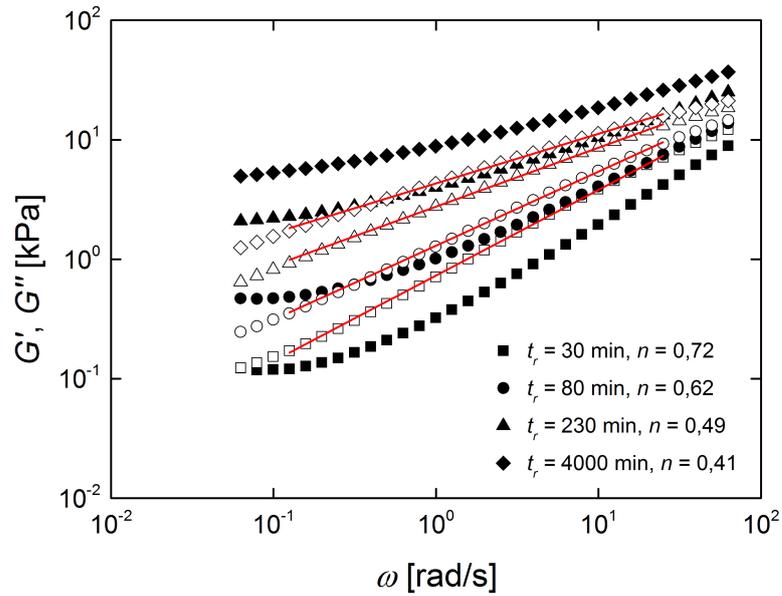


Abbildung A.17: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 0,84$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

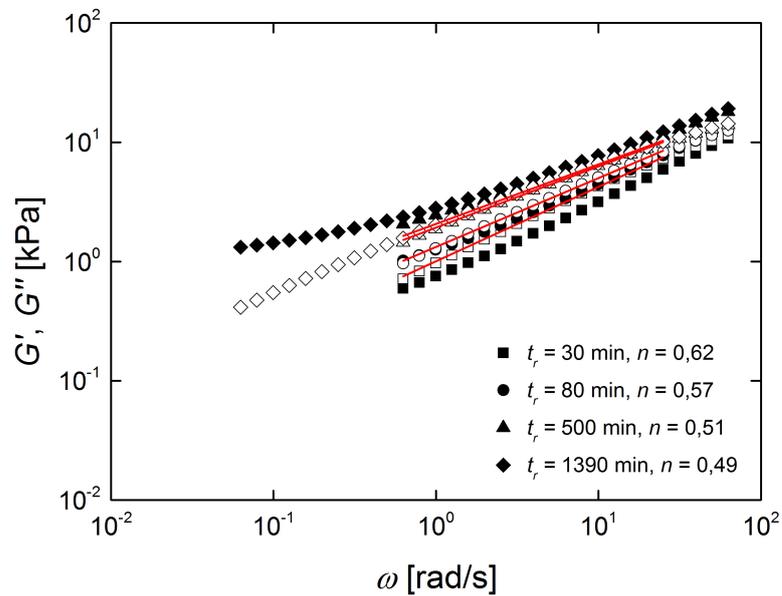


Abbildung A.18: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

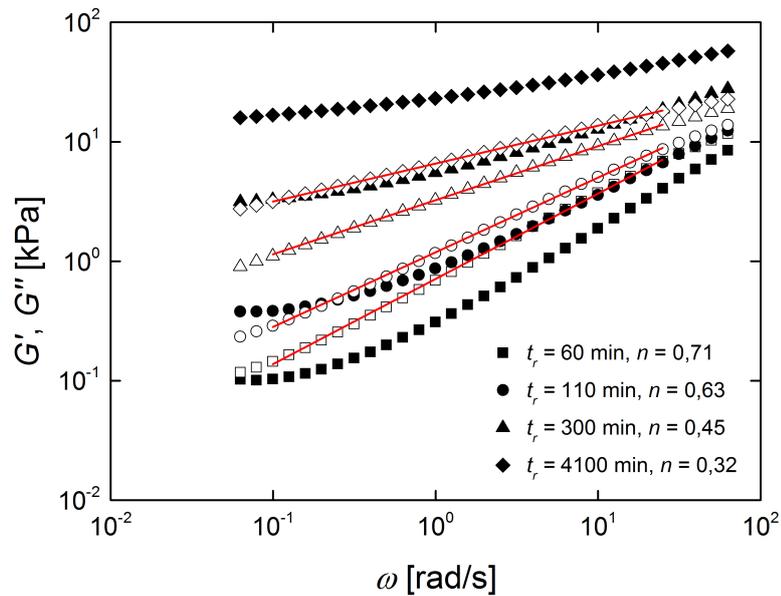


Abbildung A.19: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 1,28$, $w_{Pt} = 0,34$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

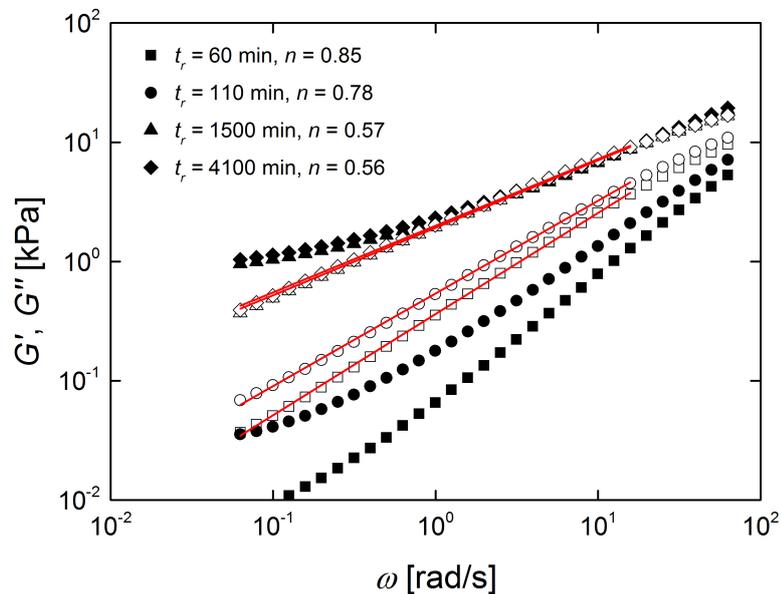


Abbildung A.20: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 0,70$, $w_{Pt} = 0,37$ ppm bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

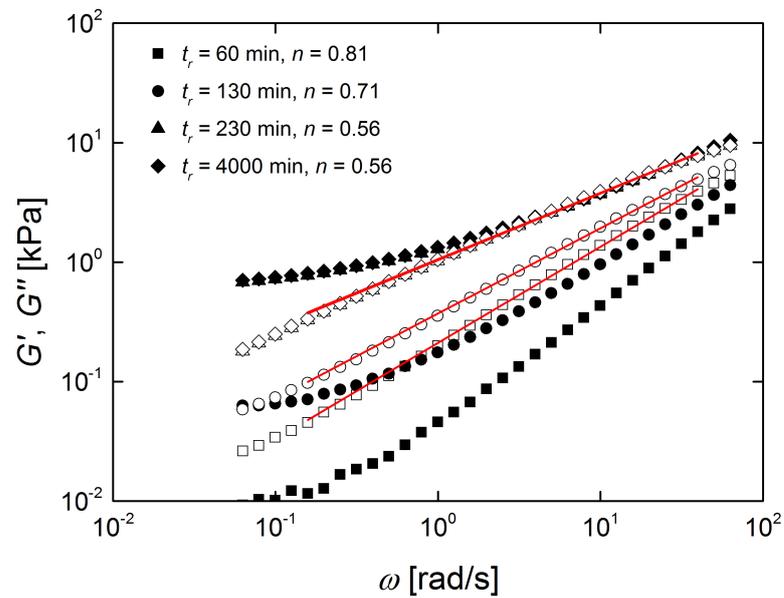


Abbildung A.21: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz während der Vernetzung für das PDMS-Gemisch $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm und einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew% bei $T = 20$ °C, $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch aufgetragen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Potenzgesetzes an $G''(\omega)$ zur Bestimmung von n .

A.3 Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von PDMS-Elastomeren in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

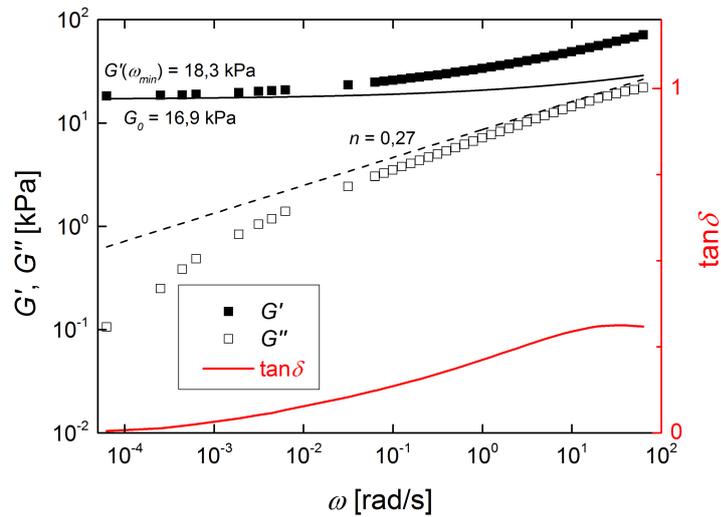


Abbildung A.22: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,28$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

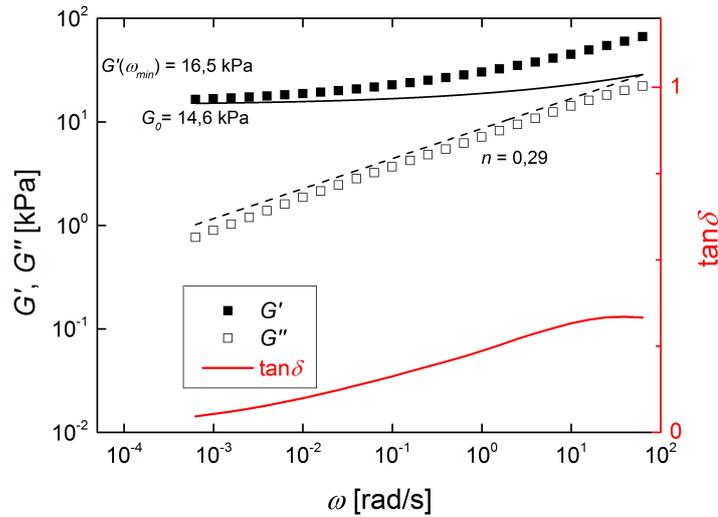


Abbildung A.23: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,21$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

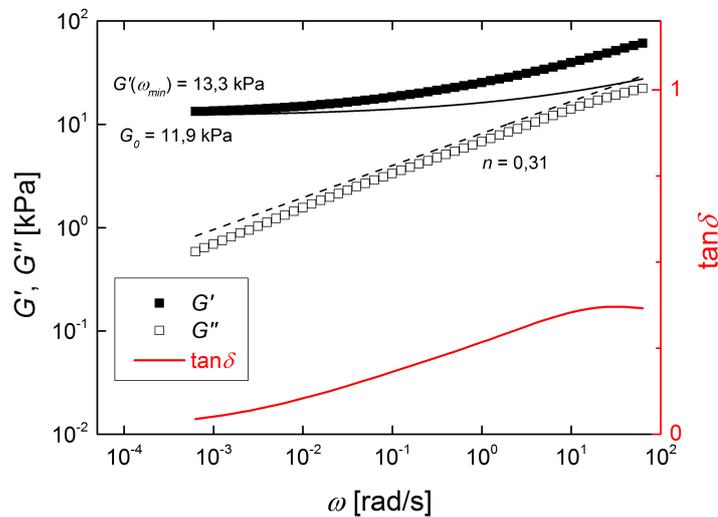


Abbildung A.24: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,14$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

A.3. Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von PDMS-Elastomeren in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

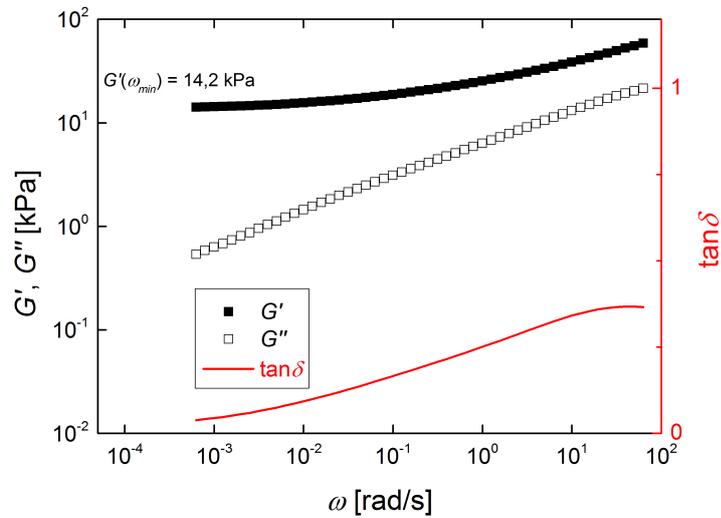


Abbildung A.25: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,14$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 37$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

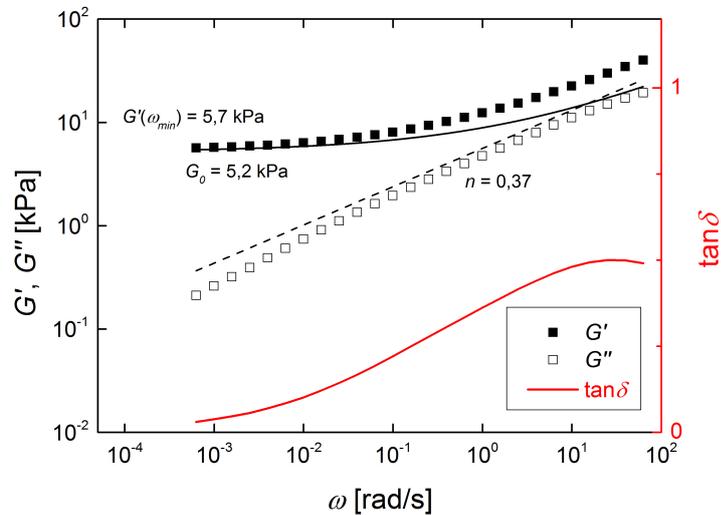


Abbildung A.26: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,00$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

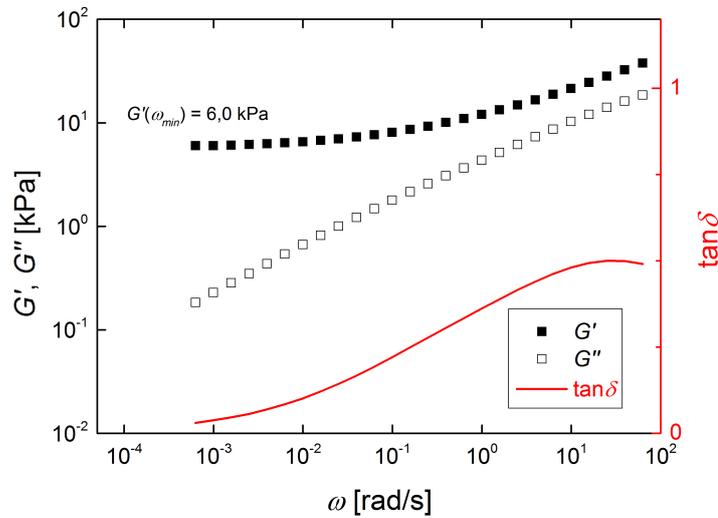


Abbildung A.27: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,00$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 37$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

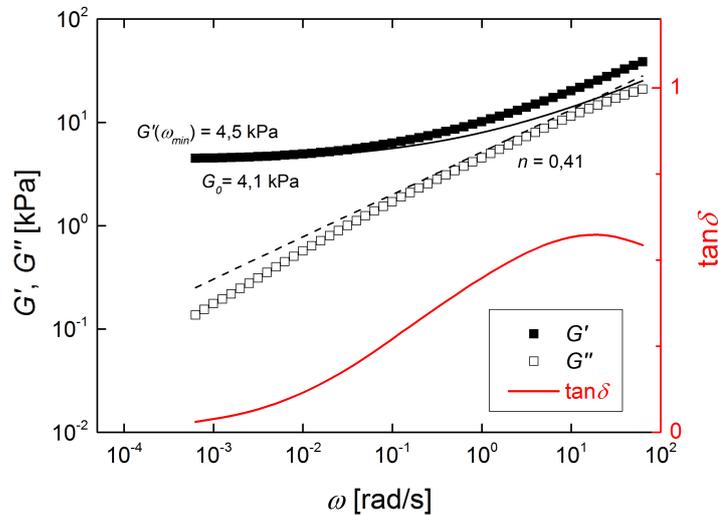


Abbildung A.28: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,92$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

A.3. Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von PDMS-Elastomeren in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

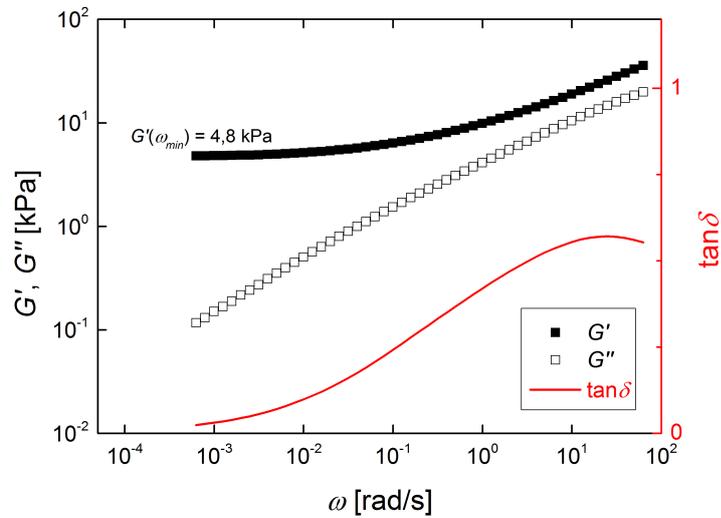


Abbildung A.29: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,92$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm bei $T = 37$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

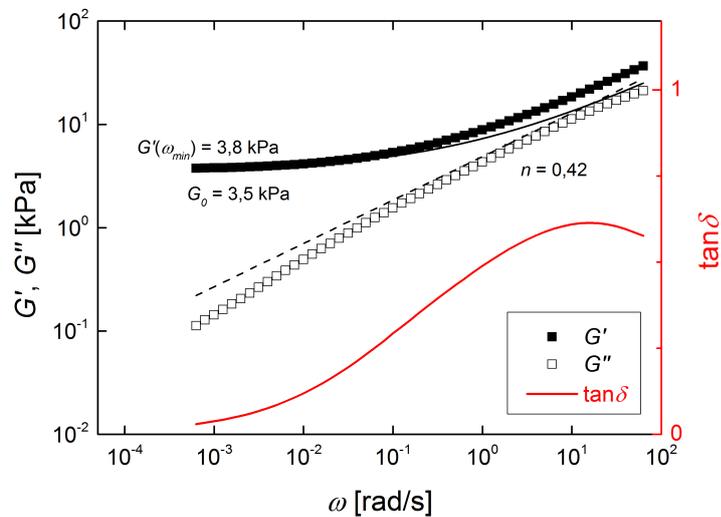


Abbildung A.30: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,84$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

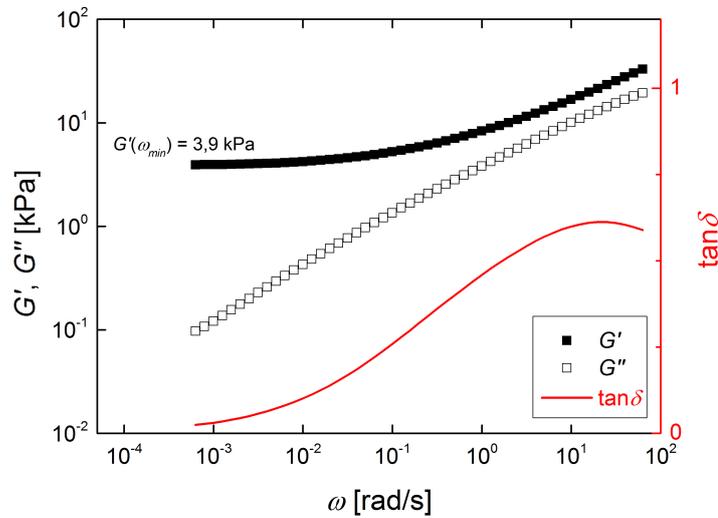


Abbildung A.31: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,84$, $w_{Pt} = 0,54$ ppm bei $T = 37$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

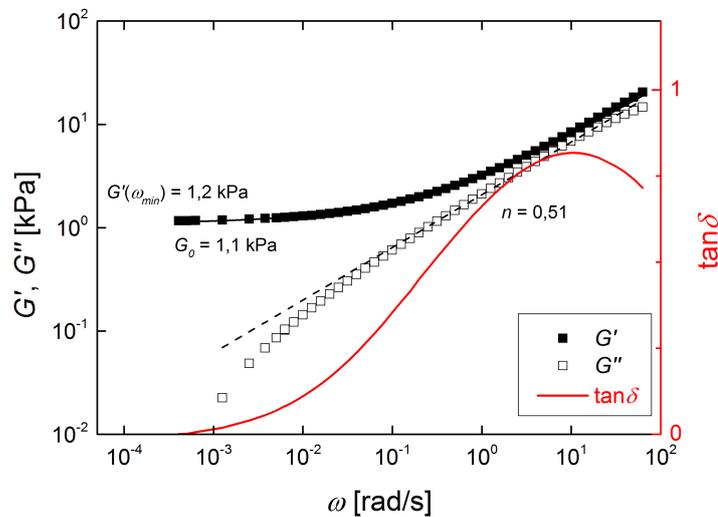


Abbildung A.32: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

A.3. Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens von PDMS-Elastomeren in der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz

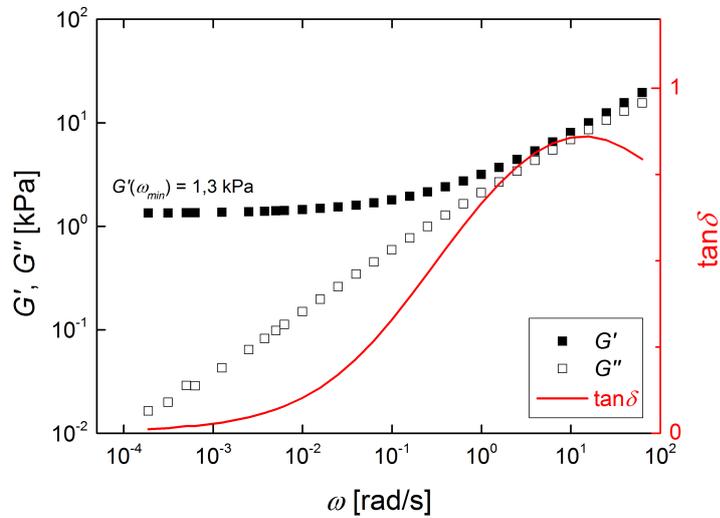


Abbildung A.33: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,51$ ppm bei $T = 37$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

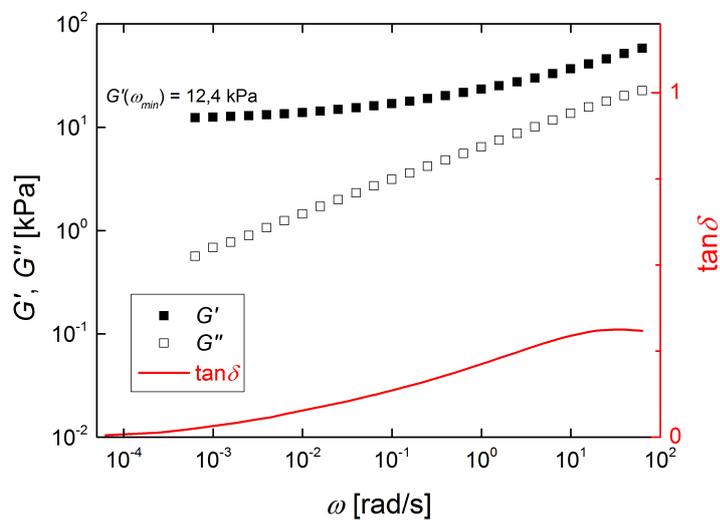


Abbildung A.34: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 1,28$, $w_{Pt} = 0,34$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

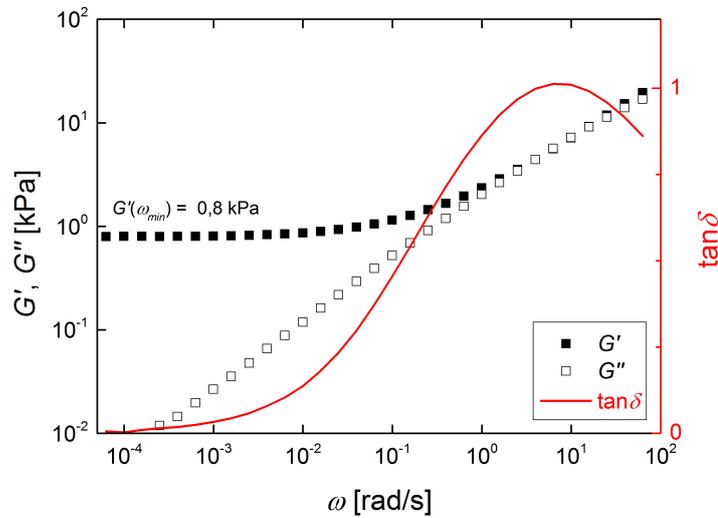


Abbildung A.35: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer $r = 0,70$, $w_{Pt} = 0,37$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

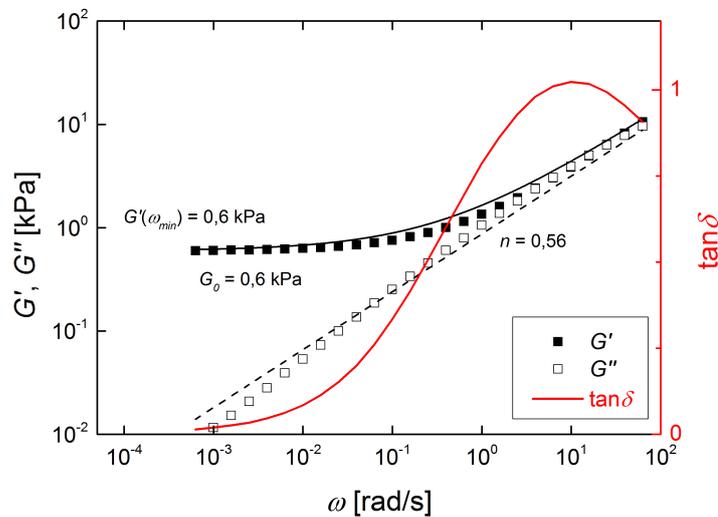


Abbildung A.36: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das gefüllte PDMS-Elastomer $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,50$ ppm und einem Gehalt an inerten PDMS von 25 Gew% bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet. Die schwarzen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes nach *Jensen et al.* für $G'(\omega)$ und $G''(\omega)$.

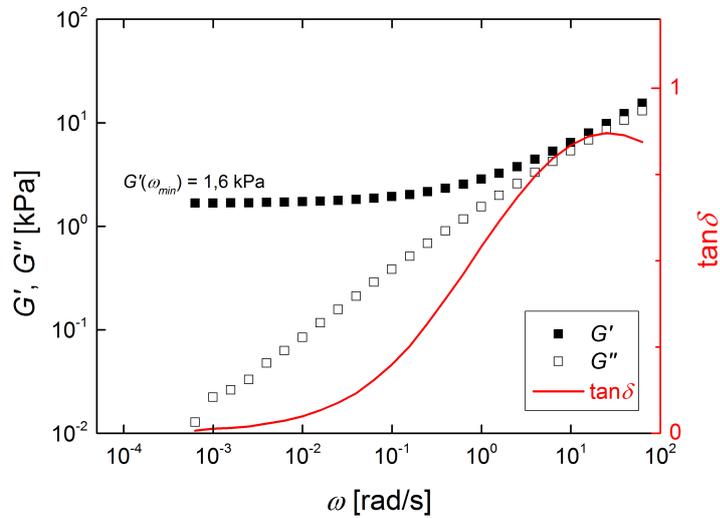


Abbildung A.37: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das PDMS-Elastomer 117 $r = 0,71$, $w_{Pt} = 0,49$ ppm bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

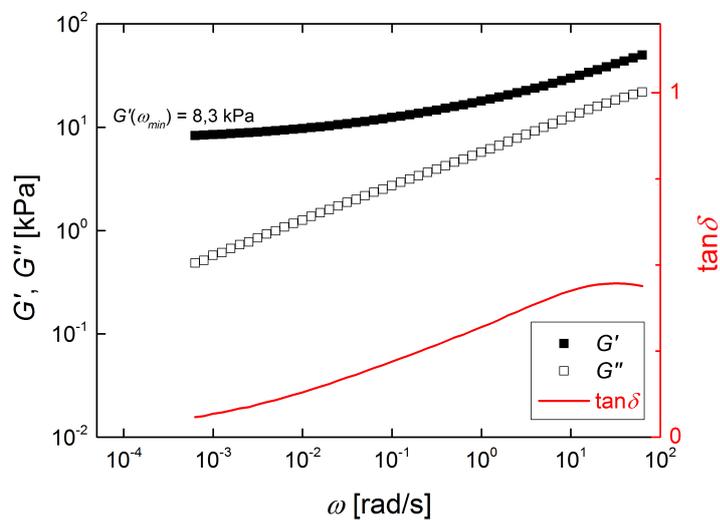


Abbildung A.38: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,79$, $w_{Initiator} = 0,25\%$ bei $T = 20$ °C und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

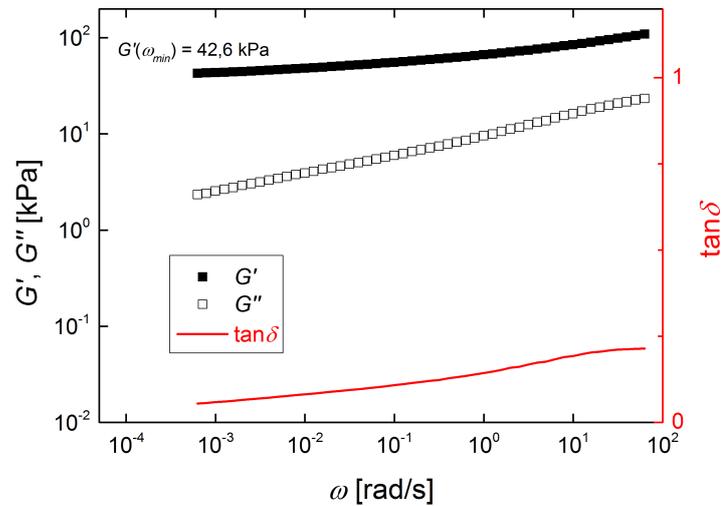


Abbildung A.39: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,58$, $w_{Initiator} = 1,85\%$ bei $T = 20\text{ °C}$ und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

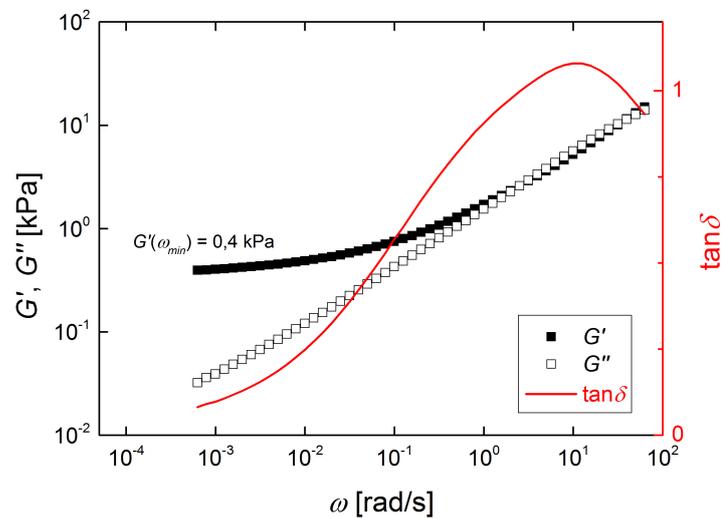


Abbildung A.40: Viskoelastisches Verhalten in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz für das aktivierte PDMS-Elastomer $r_i = 0,20$, $w_{Initiator} = 2,06\%$ bei $T = 20\text{ °C}$ und $\gamma = 1\%$. G' (volle Symbole) und G'' (leere Symbole) sind doppelt logarithmisch abgebildet. Die Werte für G' bei der kleinsten gemessenen Kreisfrequenz ist als ω_{min} gekennzeichnet.

Anhang B

Versuchsprotokolle

B.1 Umsetzung von Vinyl-PDMS und Hydrid-PDMS zum PDMS-Elastomer

Verwendete Chemikalien:

Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer: $M_w = 62.000 \text{ g/mol}$, $f = 51$

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan: $M_w = 155.000 \text{ g/mol}$

Pt-Katalysator gelöst vinylterminiertes Polydimethylsiloxan: $w_{Pt} = 10 \text{ ppm}$

Durchführung:

Zuerst werden 0,05 g Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer eingewogen. Anschließend wird vinylterminiertes Polydimethylsiloxan 3,03 g so eingewogen, dass es das Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer vollkommen überdeckt wird. Zum Schluss wird 0,16 g Pt-Lösung in vinylterminierten Polydimethylsiloxan hinzugefügt und das Gemisch 3 min intensiv gerührt. Die Luftblasen werden anschließend bei verminder-ten Druck entfernt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 72 h lang ausgehärtet. Das Produkt ist ein transparentes und elastisches Material mit einem Elastizitätsmodul $E \approx 17 \text{ kPa}$. Das Elastomer besitzt zum Schluss folgende Verhältnisse der reaktiven Gruppen:

Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer:

$8 \times 10^{-7} \text{ mol}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol}$, Hydrosilan, 1 eq

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan:

$2 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $4 \times 10^{-5} \text{ mol}$ Vinyl, 1 eq

Pt-Katalysator: $w_{Pt} = 0,5$ ppm

Stöchiometrischer Faktor der reaktiven Gruppen: $r = 1,00$

B.2 Umsetzung von Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und Inert-PDMS zu gefüllten PDMS-Elastomer

Verwendete Chemikalien:

Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer: $M_w = 62.000$ g/mol, $f = 51$

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan: $M_w = 155.000$ g/mol

Trimethylterminiertes Polydimethylsiloxan: $M_w = 28.000$ g/mol

Pt-Katalysator gelöst vinylterminiertes Polydimethylsiloxan: $w_{Pt} = 10$ ppm

Durchführung:

Zuerst werden 0,05 g Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer eingewogen. Anschließend wird vinylterminiertes Polydimethylsiloxan 4,20 g so eingewogen, dass es das Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer vollkommen überdeckt wird. Danach wird 1,52 g Trimethyl terminiertes Polydimethylsiloxan hinzugefügt. Zum Schluss wird 0,30 g Pt-Lösung in vinylterminierten Polydimethylsiloxan hinzugefügt und das Gemisch 3 min intensiv gerührt. Die Luftblasen werden anschließend bei verminderten Druck entfernt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 72 h lang ausgehärtet. Das Produkt ist ein transparentes und elastisches Material mit einem Elastizitätsmodul $E \approx 2$ kPa. Das Elastomer besitzt zum Schluss folgende Verhältnisse der reaktiven Gruppen:

Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer:

8×10^{-7} mol, 4×10^{-5} mol, Hydrosilan, 1 eq

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan:

3×10^{-5} mol, 6×10^{-5} mol Vinyl, 1,5 eq

Pt-Katalysator: $w_{Pt} = 0,5$ ppm

Trimethylterminiertes Polydimethylsiloxan:

5×10^{-5} mol, $w = 0,25\%$

Stöchiometrischer Faktor der reaktiven Gruppen: $r = 0,71$

B.3 Umsetzung von Vinyl-PDMS, Hydrid-PDMS und 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl zu aktiven PD- MS-Elastomer

Verwendete Chemikalien:

Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer: $M_w = 62.000$ g/mol, $f = 51$

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan: $M_w = 155.000$ g/mol

2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl: $M = 319$ g/mol, $\rho = 1,08$ g/cm³

Pt-Katalysator gelöst vinylterminiertes Polydimethylsiloxan: $w_{Pt} = 10$ ppm

Durchführung:

Zuerst werden 0,50 g Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer eingewogen. Anschließend wird vinylterminiertes Polydimethylsiloxan 9,77 g so eingewogen, dass es das Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer vollkommen überdeckt wird. Danach wird 0,19 mL (0,21 g) 2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl hinzugefügt. Zum Schluss wird 0,53 g Pt-Lösung in vinylterminierten Polydimethylsiloxan hinzugefügt und das Gemisch 3 min intensiv gerührt. Die Luftblasen werden anschließend bei verminderten Druck entfernt. Das Gemisch wird bei 80 °C 72 h lang ausgehärtet. Das Produkt ist ein transparentes und elastisches Material. Das Elastomer besitzt zum Schluss folgende Verhältnisse der reaktiven Gruppen:

Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer:

8×10^{-6} mol, 41×10^{-5} mol, Hydrosilan, 1 eq

Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan:

7×10^{-5} mol, 14×10^{-5} mol Vinyl, 0,34 eq

Pt-Katalysator: $w_{Pt} = 0,50$ ppm

2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl: $w = 2,00\%$

66×10^{-5} mol, 66×10^{-5} mol Vinyl, 1,61 eq

Stöchiometrischer Faktor der reaktiven Gruppen: $r_i = 0,52$

B.4 Funktionalisierung von aktiven PDMS-Elastomeroberflächen mit PEGMA

Verwendete Chemikalien:

aktiviertes PDMS-Elastomer: $w(2\text{-Bromoisobutyrate-10-undecenyl}) = 2\%$, zurecht geschnitten zu 2 cm^2 großen Quadraten

wässrige $\text{CuCl}_2/2,2'$ -Bipyridin Lösung: $c(\text{CuCl}_2) = 20\text{ mmol/L}$, $c(2,2'\text{-Bipyridin}) = 40\text{ mmol/L}$

wässrige Ascorbinsäure Lösung: $c = 20\text{ mmol/L}$

Poly(ethylenglycol)-methacrylat: $M_w = 500\text{ g/mol}$, $\rho = 1,10\text{ g/cm}^3$, aufgereinigt durch eine Säulenchromatographie erworben von Sigma Aldrich.

Durchführung:

Unter Stickstoff-Atmosphäre werden in ein 100 mL Schlenkkolben 10 mL der wässrigen $\text{CuCl}_2/2,2'$ -Bipyridin Lösung (entgast) hinzugefügt. Anschließend werden 10 mL der wässrige Ascorbinsäure Lösung (entgast) hinzugefügt, so dass ein Farbumschlag von blau zu braun zu sehen ist. Danach wird 1,82 mL PEGMA und die PDMS-Elastomer Quadrate hinzugefügt. Die Lösung wird ständig bei RT gerührt, so dass die PDMS-Elastomer Quadrate von der Lösung bedeckt bleiben. Nach 90 min werden die PDMS-Elastomer Quadrate aus der Reaktionslösung entnommen und 3 x 30 min mit 50 mL H_2O gewaschen. Die gewaschenen PDMS-Elastomere werden zu Schluss 24 h an der Luft getrocknet. Die resultierenden PDMS-Elastomere sind transparente Elastomere, die Polyethylenglycol auf der Oberfläche enthalten. Die Reaktionslösung besitzt folgende Äquivalente

CuCl_2 : $2 \times 10^{-4}\text{ mol}$, 1 eq

2,2'-Bipyridin: $4 \times 10^{-4}\text{ mol}$, 2 eq

Ascorbinsäure: $2 \times 10^{-4}\text{ mol}$, 1 eq

Poly(ethylenglycol)-methacrylat: $4 \times 10^{-3}\text{ mol}$, 20 eq

B.5 Bestimmung der Sol-Fraktion von PDMS-Elastomeren

Verwendete Chemikalien:

c-Hexan: $M = 84,16 \text{ g/mol}$

Durchführung:

In einen vortarierten 50 mL Kolben wird ein PDMS-Elastomer (0,5 - 1,0 g am Stück) eingewogen. Anschließend wird 50 mL *c*-Hexan hinzugefügt und der Kolben für 24 h auf einen Rüttler gestellt. Nach 24 h wird die *c*-Hexan Lösung aus dem Kolben entfernt, ohne das geschwollene PDMS Elastomer zu beschädigen. Die *c*-Hexan Lösung wird separat in einem vortarierten Gefäß aufbewahrt. Das zurück bleibende geschwollene PDMS-Elastomer wird erneut mit 50 mL *c*-Hexan versetzt und für 24 h auf den Rüttler gestellt. Der komplette Vorgang wird nochmals wiederholt, so dass am Ende das PDMS-Elastomer 3 mal mit 50 mL *c*-Hexan gewaschen wurde. Alle abgezogenen *c*-Hexan Lösungen werden in dem vortarierten Gefäß zusammengeführt und getrocknet. Danach bleibt ein Rückstand zurück (das Sol). Das geschwollene PDMS-Elastomer wird nach dem Waschen auch getrocknet. Am Ende wird das gewaschene und trockene PDMS-Elastomer sowie der getrocknete Sol ausgewogen.

Anhang C

Verwendete Computerprogramme, Laborgeräte, Materialien und sonstige Chemikalien

Computerprogramme

Datenverarbeitung und Anpassungen

Computerprogramm	Origin 8.6 x64 OG
Herausgeber	OriginLab Corporation
Ort	Northampton, Massachusetts, Vereinigte Staaten
Anpassung	Levenberg-Marquardt-Algorithmus

Rheologische Datengenerierung

Computerprogramm	TRIOS 3.1.4
Herausgeber	TA Instruments
Ort	New Castle, Delaware, Vereinigte Staaten

Bildbearbeitung

Computerprogramm	FIJI is just ImageJ
Herausgeber	Wayne Rasband, National Institute of Health
Ort	Washington D.C., Vereinigte Staaten

Laborgeräte

Vakuum-Wärme-Schrank

Modell	Heraeus Vacutherm
Hersteller	Thermo Fisher Scientific
Ort	Waltham, Massachusetts, Vereinigte Staaten

Vakuumpumpe

Modell	RV12
Hersteller	Edwards
Ort	Crawley, England

Analysewaage

Modell	BP 211D
Hersteller	Sartorius
Ort	Göttingen

Chemikalien

Kupfer(II)chlorid	Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri,
Reinheit: 97%	Vereinigte Staaten
Ascorbinsäure (wasserfrei)	Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri,

Reinheit: $\geq 99\%$

Vereinigte Staaten

2,2'-Bipyridin

Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri,

Reinheit: $\geq 99\%$

Vereinigte Staaten

c-Hexan

Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri,

Reinheit: 99,5%

Vereinigte Staaten

Materialien

Deckgläser,

Menzel, Braunschweig

22x22 mm, Stärke 00 (55-80 μm)

Zellkulturflaschen,

Nunc, Wiesbaden

verschiedene Größen

Zellkulturschalen,

Cell E&G, Houston, Vereinigte Staaten

$d = 35$ mm mit 18 mm Aussparung

Einwegspatel

Carl Roth, Karlsruhe

PS, 120 mm mit Mischplatte

Anhang D

Abkürzungsverzeichnis

A

A_E	freie Energie
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexion Infrarot Spektroskopie
ATRP	Radikalische Atomtransfer-Polymerization

D

d	Durchmesser
-----	-------------

E

E	Elastizitätsmodul
-----	-------------------

F

F	Kraft
f	Funktionalität des Vernetzers

FN	Fibronectin
----	-------------

G

G^*	Komplexes dynamisches Modul
G'	Speicher Modul

G''	Verlust Modul
G_0	Gleichgewichtsmodul
G_p	Gummiplateau
$G(t)$	Schubmodul oder Schermodul
GPC	Größenausschlusschromatografie
<u>H</u>	
H_i	diskrete Relaxationszeitverteilung
$H(\tau)$	kontinuierliche Relaxationszeitverteilung
Hybrid-PDMS	Poly(dimethyl-methylhydrosiloxan) Copolymer, 62 kg/mol
<u>I</u>	
Inertes PDMS	Trimethylterminiertes Polydimethylsiloxan, 28 kg/mol
Initiator	2-Bromoisobutyrate-10-undecenyl
IR	Infrarot
<u>K</u>	
k_B	Boltzmann-Konstante
<u>M</u>	
M	Molare Masse
M_e	Molekulargewicht einer Verschlaufung
M_k	Molekulargewicht der Netzwerkkette
M_n	Zahlenmittel der molaren Masse
M_w	Massenmittel der molaren Masse
<u>N</u>	
N_k	Anzahl der Netzwerkketten

n Netzwerk spezifischer Relaxation Exponent

n_x Stoffmenge des Substanz x

NMR Kernspinresonanzspektroskopie

P

p Druck

PEG Poly(ethylenglycol)

PEGMA Poly(ethylenglycol)-methacrylat

PDI Polydispersitätsindex

PDMS Polydimethylsiloxan

Q

Q_F Querschnittfläche

R

r Stöchiometrischer Faktor

r_i Stöchiometrischer Faktor mit Initiator

R Allgemeine Gaskonstante

R^2 Bestimmtheitsmaß

RT Raumtemperatur

S

SAOS Oszillationsmessung mit kleiner Deformationsamplitude

S_F Festigkeit des Polymernetzwerkes

SI-ATRP Oberflächeninitiierte radikalische Atomtransfer-Polymerization

T

T Temperatur

t_g Reaktionszeit am Schnittpunkt Speichermoduls
mit dem Verlustmodul bei $\omega = 6,28 \text{ rad/s}$

t_r Reaktionszeit

V

Vinyl-PDMS Vinylterminiertes Polydimethylsiloxan, 155 kg/mol

W

w Massenbruch

X

XPS Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Griechische Buchstaben

Γ Eulersche Gammafunktion

γ Deformation, Amplitude

δ Relativer Fehler

$\tan\delta$ Verlustfaktor

η Viskosität

η^* Komplexe Viskosität

ϑ Dichte der Vernetzungspunkte

ν Poissonzahl

ρ Dichte

σ Spannung

τ Relaxationszeit

ω Kreisfrequenz

ω_{min} Kreisfrequenz beim letzten gemessenen Punkt

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Rudolf Merkel danke ich für die Überlassung des interessanten Themas dieser Arbeit, für die Unterstützung mit Institutsmitteln und die stetigen Diskussionen über die Viskoelastizität.

Ich danke Prof. Dr. Dieter Richter für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die Unterstützung mit Institutsmitteln.

Herrn Professor Dr. Ulrich Kubitscheck danke ich für die Übernahme Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Priv.-Doz. Dr. Gerhild van Echten-Deckert und Herrn Prof. Dr. Arne Lützen danke ich für die Übernahme der weiteren Gutachten.

Dr. Sabine Dieluweit und Dr. Jörg Stellbrink danke ich für die schöne und gesellige Zusammenarbeit in den Donnerstagsgesprächen und für die stetige Diskussionsbereitschaft. Danke Euch beiden, ohne die Kritik auf dem höchsten Niveau hätte ich das nicht geschafft.

Ich danke allen Mitarbeitern vom ICS-7 für die Unterstützung bei biologischen Fragestellungen und für die Bereitstellung der quantitativ und qualitativ hochwertigen Saccharose-Triglycerid-Nachschub für die Mittagspausen. An dieser Stelle danke insbesondere Benjamin Wolters, Nils Hersch, Dr. Ronald Springer, Georg Dreissen und Dr. Guillermo Beltramo.

Ich danke auch allen Mitarbeitern des ICS-1/JCNS-1 für die wissenschaftliche und gesellige Unterstützung (zumindest solange der Konferenzraum frei war). Hier gilt der besondere Dank an Dr. Wim Pyckhout-Hintzen, Matthias Amann, zwar ohne Urkunde, aber trotzdem Dr. Sebastian Gossen, Stefan Sing-Hong Chang, Dr. Claas Hövelmann

und Dr. Reiner Zorn.

Frau Claudia Klamandt danke ich für die unterhaltsamen Stunden und für die Übernahme organisatorischer Tätigkeiten während meiner Arbeit.

An dieser Stelle danke ich auch der „IHRB Biosoft“ für die interdisziplinäre Schulung und die Möglichkeit die Soft Skills zu erweitern. Die Studentenvorträge waren sehr gut, aber beim nächsten mal einfach weniger statische Thermodynamik reinnehmen, wenn die Themen ausgehen.

Zudem danke ich auch Philipp Kynast, Katharina Kraftschenko, Volkmar Hess, Dinar und Viktoria Katanov und Stefan Rudolf, die zusätzlich zu der Wissenschaft auch andere Vorschläge hatten, um die Freizeit zu verbringen.

Sebastian Gondzik, Melike Bayram, Patrizia + Dominik + Hauptsache Gesund Esser danke ich für die moralische Unterstützung während der gesamten Studiums, Promotion und für die schönen Momente, die wir seit Studiumbeginn zusammen erlebt haben. Ihr seid die Besten Leute.

Patrick Gilles, Max Peters und Thomas Gersthagen Danke ich für die Momente, die ich hier am besten nicht ausdiskutieren möchte.

Meinen Brüdern Ditmar, Paul und Alexander und meinen Schwägerinnen Natalia, Swetlana und Anna und natürlich der inzwischen halben Fußballmannschaft der nächsten Heinrichs Generation will ich einen besonderen Dank aussprechen. Sie waren immer mein Rückrat, bauten mich auf und schenkten mir neue Hoffnung.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die mich während des gesamten Studiums finanziell unterstützt haben und immer zu meinem Werdegang standen. Sie haben mich in schwierigen und in schönen Zeiten begleitet. Es ist soweit, mein schulischer Werdegang ist vorbei.

Und zu guten Schluss: Danke Kristina, dass du diese schwierige Phase mit mir durchgestanden hast.