

Strukturierte Polyacrylate für die Zahnmedizin

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Mareike Bardts
aus Düsseldorf

Oktober 2009

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. H. Ritter
Koreferent: PD Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2009

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den

(Mareike Bardts)

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Ritter für die interessante Themenstellung und die Betreuung der vorliegenden Arbeit. Seine permanente Diskussionsbereitschaft war immer wieder motivierend und seine zahlreichen Anregungen trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Ich danke Herrn PD Klaus Schaper für seine Bereitschaft, die Arbeit als Zweitgutachter zu betreuen.

Bei der Firma DENTSTPLY De Trey und der AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V) bedanke ich mich für die Finanzierung dieser Arbeit in einem interdisziplinärem Feld.

Steffi, Nina, Bernd und Taina also meinen Laborkollegen über die ganzen Jahre, danke ich besonders für die Hilfsbereitschaft, die fachliche Zusammenarbeit und die angenehme Atmosphäre.

Des Weiteren danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die zahlreichen Anregungen und die immerwährende Diskussionsbereitschaft.

An dieser Stelle möchte ich Carsten für die Motivation und die Durchsicht der Arbeit danken. Besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während der gesamten Promotion uneingeschränkt unterstützte. Danke, dass ihr mir das alles ermöglicht habt.

Abstract

In the first part of this thesis physical networks based on carboxylate-amidinium interactions were investigated. Five amidine based monomers were synthesized and copolymerized with hydrophilic monomers in different ratios. The carboxylate counterpart copolymer was synthesized by copolymerization of methacrylic acid and the hydrophilic monomer. By creating a job-plot a complex of two amidine monomers with one methacrylic acid could be determined. DLS measurements could detect higher aggregates by mixing amidine and carboxylate copolymers. By rheological measurements of the mixtures the highest physical interactions could be measured with the monomer which depends on the amino acid arginine. The synthesized terpolymers showed higher viscosities than the pure amidine copolymer solutions. The building of hydrogen bonds in water is very strong and thus it is a strong rival to the amidinium-carboxylate interactions. This polymer system is not suited for application in glass ionomer cements.

In the second part of this work chemical cross-linked gels were synthesized. Poly acrylic and poly methacrylic acid were modified by microwave assisted and polymer analogous reaction with cysteamine in bulk. The conversion of cysteamine was almost quantitative. The disulfide-coupling could not be properly initiated and thus the cross linking was performed with low-molecular cross linkers. Poly acrylic and poly methacrylic acid were modified polymer analogous via DCC coupling with allyl amine in DMF. These polymers were used for thiol-ene reaction with the thiol modified poly acids. The increasing of elastic ratios and viscosity could be determined during reaction time through rheological measurements. Curves of the conversion during the thiol-ene reaction could be measured by ^1H -NMR spectroscopy. The suitability as additives in glass ionomer cements was tested in test formulations and an enhancement of flexural strength could be detected.

In the last part of this thesis an itaconic anhydride-acrylic acid copolymer was synthesized and the ring of the itaconic anhydride was cleaved by microwave assisted reaction with an inverse methacrylate.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden physikalische Netzwerke auf Basis von Carboxylat-Amidinium Wechselwirkung untersucht. Es wurden 5 verschiedene Amidin-haltige Monomere synthetisiert, die mit hydrophilen Monomeren in verschiedenen Anteilen radikalisch copolymerisiert wurden. Die Carboxylat-Komponente wurde durch die radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure mit den hydrophilen Monomeren hergestellt. Zunächst konnte die Bildung eines 2:1 Komplexes (Amidin zu Methacrylsäure) durch die Erstellung eines Job-Plots erfasst werden. Die Aggregatbildung durch die Amidin-Carboxylat Wechselwirkungen wurde bei DLS-Messungen durch Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers beim Mischen der Amidin und Carboxylat Copolymere gemessen. Die rheologischen Messung der Viskositätserhöhungen der Mischungen aus den beiden Copolymer-Komponenten zeigte, dass das Amidin-Monomer basierend auf der Aminosäure Arginin die größten physikalischen Wechselwirkungen aufwies. Die Terpolymere zeigten höhere Viskositäten als die reinen Amidin-Copolymere. Da Wasser als starker H-Brücken Bildner ein großer Konkurrent zu den Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen darstellte, eigneten sich die Polymere nicht als Zusatz in Glasionomorzementen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden chemisch vernetzte Gele hergestellt. Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure wurde polymeranalog mit verschiedenen Anteilen an Cysteamin ohne Lösemittel und mit nahezu quantitativen Umsätzen in der Mikrowelle modifiziert. Die Disulfid-Kupplung konnte nicht kontrolliert initiiert werden, so dass auch die Vernetzung mittels Michael-Addition und nucleophiler Addition mit niedermolekularen Vernetzern untersucht wurde und erfolgreich durchgeführt werden konnte. Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure wurde mittels DCC Kupplung in DMF mit Allylamin modifiziert und mit den Thiol-modifizierten Polysäuren via Thiol-En Reaktion mit Initiatoren vernetzt. Hierbei konnte die Erhöhung der elastischen Anteile und Viskosität während der Reaktionszeit anhand von rheologischen Messungen bestimmt werden. Umsatzkurven der Thiol-En Reaktionen konnten durch ^1H -NMR Spektroskopie ermittelt werden. Die Eignung als Zusatz zu Glasionomorzementen wurde in Testformulierungen überprüft und eine Zunahme der Biegefestigkeit konnte gemessen werden.

Weiterhin wurde ein Itaconsäureanhydrid-Acrylsäure Copolymere synthetisiert und der Anhydridring mikrowellenunterstützt mit einem inversen polymerisierbaren Methacrylat geöffnet.

Aus der Arbeit hervorgegangene Publikationen

- 1) H. Ritter, M. Bardts, J. E. Klee, S. Brugger, O. Elsner, S. Pohle, A. Facher, C. Weber
angemeldetes Patent über die Modifikation von Glasionomerzementen, **2009**
- 2) M. Bardts, H. Ritter, New Copolymers showing Interactions of Amidinium-Carboxylate
Groups in Water, *J. Pol. Res.* **2009**, submitted
- 3) M. Bardts, H. Ritter, Microwave assisted synthesis of thiol modified poly methacrylic
acid and its cross linking with allyl modified poly methacrylic acid via thiol-ene
“click” reaction, *Macrom. Chem. Phys.* **2009**, accepted

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zähne	1
1.1.1	Aufbau der Zähne	1
1.1.2	Die Entstehung von Zahnerkrankungen und Parodontalerkrankungen	2
1.1.3	Zahnfüllmaterialien	4
1.1.3.1	Amalgam	5
1.1.3.2	Goldhämmerfüllungen	5
1.1.3.3	Komposite	6
1.1.3.4	Keramik	7
1.1.4	Glasionomerezemente	7
1.1.4.1	Zusammensetzung der GIZ	8
1.1.4.2	Abbindereaktion der GIZ	8
1.1.4.3	Präparation	9
1.1.4.4	Stand der Technik	10
1.2	Physikalische und chemische Gele	13
1.3	Disulfid Kupplung und Thiol-En Reaktion	14
1.3.1	Thiol-En Reaktionen	14
1.3.2	Disulfid-Kupplungen	16
1.3.3	Stand der Forschung	16
1.4	Wasserstoff-Brücken-Bindungen und ihre Anwendungen	18
2	Zielsetzung	21
3	Allgemeiner Teil	22
3.1	Physikalische Netzwerke	22
3.1.1	Synthesen der einzelnen Komponenten	22
3.1.2	Erstellung des Job-Plots zur Aufklärung der Struktur der Amidinium- Carboxylat-Komplexe	26
3.1.3	Rheologische Messungen	27
3.1.3.1	Grundlagen der rheologischen Messungen von Polymerlösungen	27
3.1.3.2	Ergebnisse der rheologischen Messungen der wässrigen Polymerlösungen ..	36

3.1.4 DLS-Messungen.....	42
3.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse	45
3.2 Chemische Netzwerke.....	46
3.2.1 Mikrowellenunterstützte Synthese der Thiol-Komponente	47
3.2.1.1 Theoretische Grundlagen der Mikrowelle.....	47
3.2.1.2 Mikrowellenunterstützte Amidierung von Poly(meth)acrylsäure.....	50
3.2.1.3 Konventionelle polymeranaloge Reaktionen mit Polyacrylsäure	54
3.2.2 Vernetzung der Thiol-modifizierten Polyacrylsäuren durch Disulfid-Kupplungen und niedermolekulare Vernetzer	55
3.2.3 Überprüfung der Lagerungsbeständigkeit der Thiol- modifizierten Polyacrylsäuren in wässriger Lösung.....	64
3.2.4 Synthese der Allyl-modifizierten Poly(meth)acrylsäure.....	66
3.2.5 Synthese von Modellverbindungen für die Reaktion von Thiolen mit Enen.....	68
3.2.6 Vernetzung der Thiol- und Allyl- modifizierten Poly(meth)acrylsäure durch Thiol-En Reaktion	70
3.2.8 Radikalische Vernetzung der mit Allyl-Gruppen modifizierten Polyacrylsäure mit Diacrylaten	76
3.2.9 Praktische Untersuchungen anhand von GIZ-Formulierungen.....	76
3.2.10 Versuche zum Einbau von freien Methacrylgruppen in Polyacrylsäure-co-Itaconsäureanhydrid	77
4 Zusammenfassung und Ausblick	84
5 Experimenteller Teil.....	90
5.1 Materialien	90
5.2 Arbeitsgeräte und Methoden	90
5.3 Synthesen	92
5.3.1 Synthese der Monomere und Copolymere für die physikalischen Netzwerke	92
5.3.2 Modifikation der Poly(meth)acrylsäuren und Beschreibung der Untersuchungsmethoden	107
5.3.3 Einführung von polymerisierbaren Gruppen in Itaconsäureanhydrid-Acrylsäure Copolymere.....	116
6 Literaturverzeichnis.....	122

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Abb.	Abbildung
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
ca.	circa
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
dest.	destilliert
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAA	<i>N,N'</i> -Dimethylacrylamid
4-DAMP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Elektronenstoßionisation
et al.	et alii
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
Gew-%	Gewichtsprozent
GIZ	Glasionomerzement
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
k	kilo
konz.	konzentriert
L	Liter
LVB	Linear viskoelastischer Bereich
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization time of flight
min	Minuten
mL	Milliliter
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
Mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie

M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MWCO	Molecular Weight Cut Off
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NIPAAM	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
N-EDPA	N-Ethydiisopropylamin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
p.a.	pro analysi (analysenrein)
Pa	Pascal
R_f	Retentionsfaktor
RI	Brechungsindex
s	Sekunde
sog.	So genannt
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
T_g	Glastemperatur
THF	Tetrahydrofuran
verd.	verdünnt
η	Viskosität
W	Watt
z.B.	Zum Beispiel

NMR-Spektroskopie

ar.	aromatisch
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
m	Multiplett
MHz	Megahertz
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

1 Einleitung

1.1 Zähne

Zähne werden nicht nur zur Nahrungszerkleinerung benutzt, sondern auch zur Lautbildung (S-Laut) verwendet. Besonders im sozialen Umfeld gehören gepflegte und gesunde Zähne zum Leben dazu. Seit Jahren beschäftigt sich ein ganzer Industriezweig mit den Problemen, die sich innerhalb eines Menschenlebens mit den Zähnen ergeben. Da sich der größte Anteil der vorliegenden Arbeit mit dem Thema Zahnfüllungen befasst, soll ein allgemeiner Überblick über den Aufbau der Zähne, Zahnersatz und Zahnerhaltung gegeben werden.

1.1.1 Aufbau der Zähne

Jeder Zahn besteht aus einem Zahnhals (Dentin), der im Bereich der Krone durch die härteste Substanz im menschlichen Körper, dem Zahnschmelz bedeckt ist. Der Zahnhals ist mit Kanälchen durchzogen, die Nervenreize an das Zentralnervensystem weiterleiten. Verankert wird der Zahn im Zahnfleisch bzw. Kiefer durch die Zahnwurzel. Das Dentin umschließt das Zahnmark, welches die Wurzelkanäle (Zahnpulpa) beherbergt (s. Abb. 1). Das Dentin ist im Gegensatz zum Zahnschmelz weicher aber dafür elastischer. Für diese elastischen Eigenschaften sind die zu über 90 % enthaltenden Kollagenfasern verantwortlich, die sich durch den mineralischen Anteil, dem Calciumphosphat in Form von Hydroxylapatit mit maximal 70 Gew-%, ziehen. Der mineralisierte Anteil im Zahnschmelz besteht hingegen aus 96-98 Gew-% Hydroxylapatit und Calciumcarbonat. Diese Salze sind als Kristallite in ein Netz von organischen Verbindungen aus Proteinen eingelagert. Die Zahnwurzel ist vom Wurzelzement umschlossen, welches als Bindegewebe dient und zu etwa 61 Gew-% aus Calciumphosphat besteht. Weitere Bestandteile sind Kollagen und Protein-Polysaccharid-Komplexe, wobei die kollagenen Fasern des Zahnhalteapparats im Zement verankert sind.

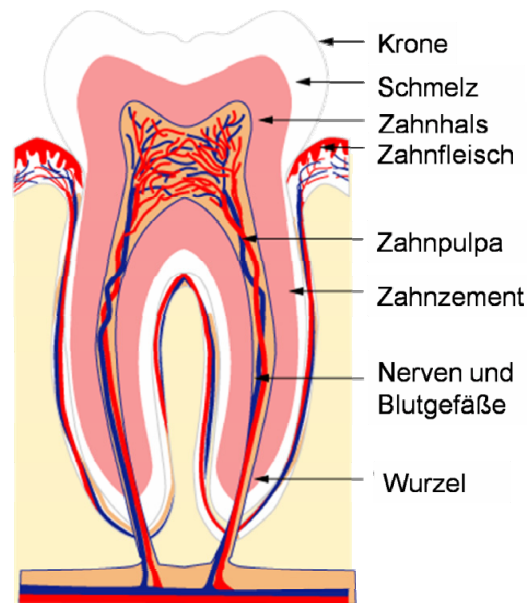


Abb. 1: Anatomie des Zahns

Der Zwischenraum zwischen Zahn und dem sich darunter befindenden sog. Alveolarknochen wird von der Wurzelhaut ausgefüllt, die als kollagenfaserreiches knäuelartiges Bindegewebe Belastungen des Zahnes dämpfen kann [1].

1.1.2 Die Entstehung von Zahnerkrankungen und Paradontal- erkrankungen

Jeder Mensch hat eine Art Belag auf den Zähnen, der auch als Plaque bezeichnet wird. Plaque ist ein festhaftender, weicher, dicht verfilzter, zäher, gelblich-grauer und zum Teil klebriger bakterieller Zahnbelag. Er bleibt trotz der im Mund stattfindenden Selbstreinigung durch Wangen- und Zungenbewegungen haften, daher kann er eine histologische Struktur ausbilden. Zu entfernen ist er nur rein mechanisch durch die Zahnbürste oder instrumentell durch den Zahnarzt. Aufgebaut wird er letztlich durch Zufuhr von niedermolekularen Kohlenhydraten als Nahrungssubstrat. Dies hört sich zunächst recht negativ behaftet an. Jedoch ist der Zahnbelag auch ein lebenswichtiger Biofilm, der Bakterien drei unterschiedlicher Domänen beherbergt. Alle in der Mundhöhle residierenden Mikroorganismen übernehmen Schutzfunktionen wie z.B. als Reservoir für die Besiedlung des Magen-Darm Traktes oder als Kolonisationsbarriere gegenüber pathogenen Transitkeimen. Wird das Gleichgewicht der De- und Remineralisation zwischen Zahnoberfläche, Speichel und pathogener bakterieller

Zahnplaque jedoch gestört, kann bei gleichzeitiger Keiminvasion Karies ausgelöst werden. Karies ist ein Demineralisationsprozess des Zahnschmelzes, der durch pH-Abfall im Zahnplaque und bakterieller Vergärung von Mono- und Disacchariden sowie hydrolyisierbaren Polysacchariden verursacht wird (s. Abb. 2).



Abb. 2: Zahnkaries [2]

Meistens verlaufen die kariösen Läsionen chronisch und demzufolge schmerzfrei. Die Erkrankung des Zahns verläuft in unterschiedlich raschen Progressionsschüben, denen lange Stagnationsschübe folgen können. Akute Progressionsschübe oder rasch fortschreitender Karies führen zu Zahnschmerzen. Karies kann am Zahnschmelz, am freiliegenden Dentin und am Wurzelzement entstehen. Sie ist infektiöser Natur und wird daher durch unterschiedliche Keimgruppen wie Streptokokken, Laktobazillen oder Aktinomyzeten ausgelöst und kann auch durch hoch virulente, anaerobe, gramnegative Bakterien begünstigt werden. Auch Zahnfleischerkrankungen, die sog. Parodontalerkrankungen hängen mit einer Störung des Gleichgewichtes im Mund mit der Zahnplaque zusammen. Durch mangelnde Mundhygienemaßnahmen entsteht aus Zahnplaque durch Mineralisation vermehrt Zahnstein, der besonders in den Zahnfleischtaschen zu Parodontalerkrankungen wie einer Entzündung des Zahnfleisches (Gingivitis) führt. Die Entzündung wird durch eine vermehrte Bakterienanzahl bzw. durch ihre Stoffwechsel- und Zerfallsprodukte ausgelöst. Die Entzündung kann sich auf den Knochen und die Wurzelhaut ausbreiten (marginale Parodontitis), wobei es zum Befestigungsverlust des Zahnes kommt. Die Auslösung und der Verlauf der Parodontalerkrankungen werden vom Funktionszustand der eigenen Abwehr bestimmt [2].

1.1.3 Zahnfüllmaterialien

Erkrankte oder verloren gegangene Zahnhartsubstanz wird durch Materialien ersetzt, die Funktion sowie Aussehen wiederherstellen. Je nach Art und Ort der Restauration ist die Kenntnis über ihre äußerlichen sowie mechanischen Eigenschaften von enormer Bedeutung. In der folgenden Liste befinden sich die wichtigsten Eigenschaften und Kenngrößen, die bei der Auswahl der Materialien beachtet werden müssen:

- biologische Verträglichkeit
- chemische Beständigkeit
- gute Verarbeitbarkeit
- thermischer Expansionskoeffizient
- Wärmeleitfähigkeit
- Elektrische Eigenschaften: Galvanismus/Korrosion
- Löslichkeit im Mund
- Aufnahmefähigkeit von Mundspeichel
- Benetzbarkeit durch Flüssigkeiten
- Kenntnis der erforderlichen Belastungskräfte (Verhältnis von Kraft zu Fläche)
- Spannung (Längenänderung oder Verformung je Längeneinheit eines Materials)
- Mechanische Eigenschaften: Härte, Steifigkeit, Dehnbarkeit, Biegefestigkeit, Druckfestigkeit

Die Dimensionsordnung in Form einer Schrumpfung oder Expansion wird durch den thermischen Expansionskoeffizienten beschrieben. Das bekannteste Beispiel ist der sog. Polymerisationsschrumpf, der bei der Polymerisation von vielen eingesetzten Methacrylaten in sog. Kompositen auftritt [3]. Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials ist wichtig als Maß für die Übertragung von Wärme und Kälte auf die Pulpa. Deshalb muss unter Metallrestaurationen mit guter Wärmeleitfähigkeit eine Zementunterfüllung mit geringer Wärmeleitfähigkeit gelegt werden, da die Pulpa normalerweise vom Dentin mit schlechter Wärmeleitfähigkeit umgeben ist. Elektrische Ist das nicht der Fall, treten Schmerzempfindlichkeiten bei warmen oder kalten Speisen bzw. Getränken auf. Eigenschaften wie der Galvanismus und die daraus resultierende Korrosion zwischen verschiedenen Füllungsmaterialien (Aluminium, Gold) im Mund sind wichtige Kenngrößen. Eine Füllung kann sich aufgrund dessen auflösen, falls Gold und Aluminium gleichzeitig im Mund als Material vorhanden ist. Die Kenntnis über die Kaukräfte ist unerlässlich, da die

Ersatzmaterialien in dieser Hinsicht mithalten müssen. So sollte ein Material, dass in den hinteren Zähnen eingesetzt wird höhere Kräfte aushalten. Viele gummielastische Abformmassen zeigen hohe Spannungen, wogegen menschlicher Schmelz oder Gold geringe Spannungen haben. Mechanische Eigenschaften lassen sich durch Anlegen von Druck-, Zug- und Scherkräften ermitteln. Die Härte ist ein Maß für den Widerstand eines Materials gegen Einkerbungen und Kratzer. In sog. Belastungs- Spannungskurven kann der Elastizitätsmodul, auch Steifigkeit genannt, bestimmt werden. Die Streckgrenze gibt die Belastung an, der das Material vor einer bleibenden Verformung widerstehen kann. Die Elongation zeigt die Dehnbarkeit. Die in dieser Arbeit relevanten Messgrößen sind Druck- und Biegefestigkeit. Ist die Druckspannung größer als die Druckfestigkeit eines Körpers, so wird er zerstört, d.h. er bricht oder reißt. Die Biegefestigkeit wird im Falle einer aufgetragenen Biegespannung gemessen [2, 4]. Im Folgenden sollen die gängigsten Zahnfüllmaterialien zum Vergleich zu den in dieser Arbeit modifizierten Glasionomerkementen (GIZ) vorgestellt werden.

1.1.3.1 Amalgam

Bei Amalgamfüllungen wird Quecksilber mit einer Silberlegierung aus Silber, Zinn und Kupfer vermischt. Bei der folgenden Amalgamierungsreaktion bildet sich eine Legierung aus unterschiedlichen metallischen Phasen, wobei wenig oder kein Quecksilber zurückbleibt. Hierbei handelt es sich zunächst um eine plastisch verformbare Masse, die in die Kavitäten des Zahns eingebracht wird und in die gewünschte Form geschnitten werden kann. Nach 5 bis 10 Minuten härtet die Masse vor, wobei eine vollständige Aushärtung erst innerhalb von mehreren Stunden erfolgt. Mittlerweile konnte die Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion und Randfraktur von Amalgamfüllungen durch Erhöhung des Kupfergehaltes verbessert werden, so dass heutzutage eine unbedenkliche Menge von 1-2 µg pro Tag durch das Kauen freigesetzt werden. Amalgamfüllungen sind den Kompositen in ihren mechanischen Eigenschaften überlegen, weshalb sie heute immer noch verwendet werden.

1.1.3.2 Goldhämmerfüllungen

Goldhämmerfüllungen sind hinsichtlich ihrer Funktionszeit gegenüber anderen Materialien überlegen. Sie zeichnen sich außerdem durch optimale Wandständigkeit, Randedichtigkeit und

Oberflächenpolierbarkeit aus. Auch nach Jahren ist die Füllung noch nachpolier- und nachkonturierbar. Sie können nicht nur für Zahnhalsdefekte sondern auch minimal invasiv für kleine kariöse Defekte eingesetzt werden. Bei korrekter Verarbeitung weisen Goldfüllungen eine ausgezeichnete Biokompatibilität auf, wobei sie in Form von Pulvergold für die Kondensation des Füllkörpers und der Gestaltung der Oberfläche mit Foliengold eingesetzt werden. Die Kondensation erfolgt mechanisch durch maschinelles Hämmern, wogegen die Ausarbeitung mit Handinstrumenten durchgeführt wird. In manchen Fällen werden auch sog. Goldgussfüllungen angefertigt. Hierbei muss zuvor ein Abdruck der zu füllenden Kavität hergestellt werden, der als Vorlage der anzufertigenden Füllung dient. Durch die Weiterentwicklung im Bereich der adhäsiven Restaurationstechnik hat die Goldhämmerfüllung nach dem heutigen Stand der Technik nur noch eine geringe Bedeutung.

1.1.3.3 Komposite

Bei Kompositen handelt es sich um zahnfarbene, plastische Füllungswerkstoffe, die nach Einbringen in eine Kavität photochemisch oder durch entsprechende Initiatoren bei der Umgebungstemperatur vernetzt werden. Sie bestehen aus einer Kunststoffmatrix und verteilten anorganischen Füllerpartikeln. Man unterscheidet zwischen konventionellen Kompositen (mit Makrofüllern), Mikrofüller- und Hybridkompositen (enthält Mischung aus Mikro- und Makrofüllern). Die anorganischen mikrofeinen Füllerpartikel (ca. 0,04 µm groß) bestehen aus Siliciumdioxidclustern, Makrofüller (0,5-20 µm) bestehen z.B. aus Quarz, Lithium-Aluminium-Silikat, Barium-, Strontium-, Zink- oder Ytterbium-Glas. Neuerdings sind auch Nanokomposite mit Nanopartikeln (1-10 nm) erhältlich. Mit den Füllern wird eine verringerte Schrumpfung, thermische Ausdehnung und Wasseraufnahme erreicht sowie eine Erhöhung der Steifigkeit, Bruchfestigkeit und Abrasionsfähigkeit. Die Oberfläche des Füllers wird mit Silanen bearbeitet, wodurch eine stabile Bindung zwischen den anorganischen Füllern und der organischen Matrix erreicht wird. Die Kunststoffmatrix besteht aus mehrfunktionellen Monomeren wie Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA) und Urethan-dimethacrylat (UDMA), Weichmachern, UV-Absorbern zur Erhöhung der Farbstabilität, Stabilisatoren bzw. Inhibitoren zur Erhöhung der Lagerungsbeständigkeit, Initiatoren (Peroxide wie Benzoylperoxid oder blau-lichtabsorbierende Initiatoren wie Campherchinon) und Akzeleratoren zur Beschleunigung der Polymerisation (Amine). Damit die Farbe des Komposits zur Zahnhartsubstanz passt, werden in kleinen Mengen anorganische

Pigmente hinzugefügt. Um eine Bindung zwischen dem Komposit und der Zahnhartsubstanz zu erreichen, wird der Zahn meistens mit einer 10-15 %igen oder einer 34-37 %igen Phosphorsäurelösung geätzt. Anschließend werden das Dentin und das Kollagennetzwerk durch die Applikation eines Primers für die Aufnahme der hydrophilen Monomere vorbereitet. Bei chemisch härtenden Kompositen müssen zwei Pasten zusammen gerührt werden, wodurch es zum Einmischen von Luftblasen kommt, die als Poren sichtbar sind und zu einer Verfärbung des Materials führen. Im Vergleich zu lighthärtenden Kompositen ist die Abrasionsfestigkeit geringer und auch der Polymerisationsgrad. Andererseits härtet das Material ohne weitere Energiezufuhr in der gesamten Dicke aus. Daher wurden zusammengesetzte Systeme entwickelt, die sowohl licht-als auch chemisch härtend sind. Komposite zeichnen sich durch hohe Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, Abnutzungsresistenz und Ästhetik aus. Ein Nachteil ist der Polymerisationsschrumpf zwischen 1,7 und 3 Vol-% wodurch Spannungen und Risse im Material auftreten.

1.1.3.4 Keramik

Aufgrund ihrer Kristallstruktur sind Keramiken nahezu unlöslich. Sie gehören zu den körperfremden bioinertesten Materialien mit der besten Biokompatibilität. Die notwendige Schichtstärke schließt sie aber für minimal invasive Füllungen aus. Daher werden sie nur als sog. Einlagefüllung verwendet. Nachteilig ist die hohe Härte im Vergleich zum Dentin, da die individuelle physiologische Abrasion erheblich behindert wird. Man unterscheidet ihre Anwendungen als vollkeramische Kronen, sog. Veneers (Verblendung von Zähnen) oder Inlays.

1.1.4 Glasionomerzemente [4-5]

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich u.a. mit der Modifizierung der in den GIZ verwendeten Polyacrylsäurecopolymere. Daher wird an dieser Stelle auf ihre Zusammensetzung, Abbindereaktion, Präparation und den heutigen Stand der Technik eingegangen.

1.1.4.1 Zusammensetzung der GIZ

Glasionomermemente (GIZ) bestehen aus Salzen von polymeren Carbonsäure und Silikatgläsern. Bei der Abbindereaktion entsteht ein über Ionenbindungen erzeugtes Polymernetzwerk. Die Polyacrylsäure ist meistens mit Itakon- oder Maleinsäure copolymerisiert, was die Viskosität der Polymerlösung herabsetzt, die Lagerungsbeständigkeit erhöht und die Abbindegeschwindigkeit verbessert. In dem Flüssiganteil des GIZ ist außer Wasser noch die optisch rechtsdrehende D(+)-Weinsäure enthalten. Sie fördert das Herauslösen der Metallionen aus den Silikatgläsern und bildet mit ihnen Chelate, wodurch die herausgelösten Ionen der Vernetzung mit den Polyanionen vorübergehend entzogen werden. Daher resultiert eine verlängerte Verarbeitungszeit, aber eine verkürzte Erhärtungszeit. Der Pulveranteil besteht aus Calcium-Aluminium Silikat Glas mit eingeschlossenen fluoridreichen kristallisierten Bereichen. Die Oberfläche der gemahlenen Gläser kann mit mineralischer Säure vorbehandelt werden, so dass eine Kieselgelschicht entsteht. Diese verlängert die Verarbeitungszeit und verringert die Erhärtungszeit. Allmählich wird das Fluorid im Mund durch den Speichel freigesetzt, wobei der Vorteil des Fluors in seinem antikariogenen Charakter liegt.

1.1.4.2 Abbindereaktion der GIZ

Bei der Abbindereaktion handelt es sich um eine Säure-Base Reaktion. Die Polyacrylsäure löst Calcium und Aluminium-Ionen aus dem Glas heraus. Die Calcium-Ionen solvatisieren schneller, so dass sie als erstes mit der Polyacrylsäure zu Calciumpolycarboxylat reagieren und die Füllung noch recht empfindlich gegenüber Austrocknung sowie Feuchtigkeit ist. Daher wird auf die Füllung zunächst ein Beschichtungsmittel vor allem auf die Zementränder aufgetragen. Die nach Stunden entstehenden Aluminiumcarboxylate sind schließlich wasserunlöslich. Auch die Einlagerung von Wasser über einen längeren Zeitraum führt zu einer weiteren Stabilisierung (Abb. 3). In Abbildung 3 wurde auf die Darstellung des Polyacrylsäure-co-itaconsäure zur besseren Veranschaulichung verzichtet und der Härtungsprozess nur mit Polyacrylsäure dargestellt.

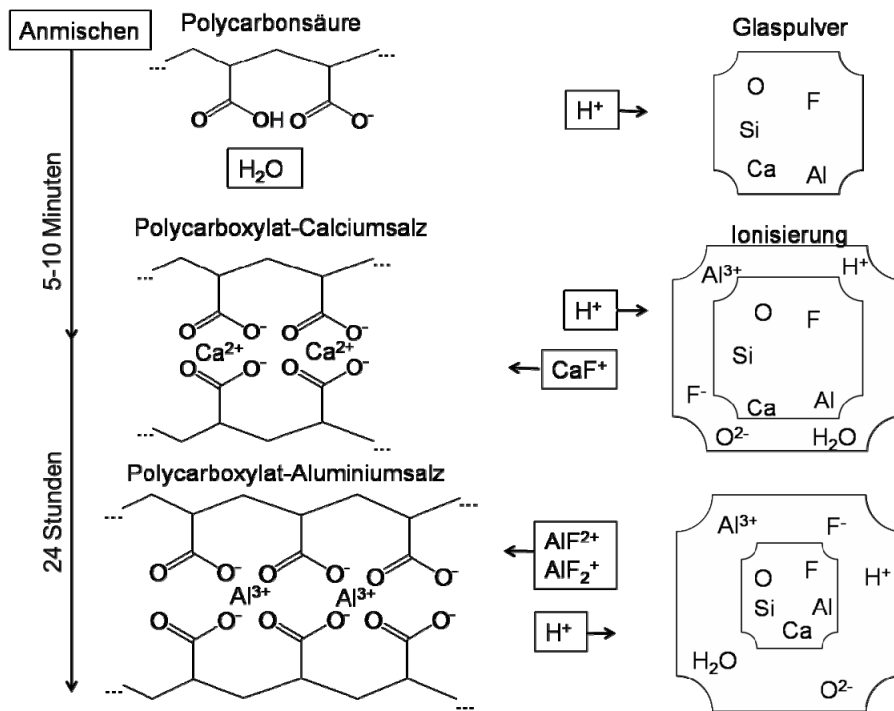


Abb. 3: Abbindereaktion eines GIZ

1.1.4.3 Präparation

GIZ-Füllungen sind entweder mit allen Komponenten vordosiert in Kapselsystemen erhältlich oder die Vermischung des Glaspulvers erfolgt manuell mit der Polyacrylsäurecopolymerlösung. Schon leichte Dosierungsfehler bei der Mischung der beiden Komponenten wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften der Füllung aus. Daher gibt es GIZ bei denen Glaspulver und Polymermischung bereits vermisch sind und mit Wasser manuell angemischt werden. Das Anmischen erfolgt mit einem Metallspatel auf einem Mischungsblock innerhalb von ca. 30 s (Abb. 4).

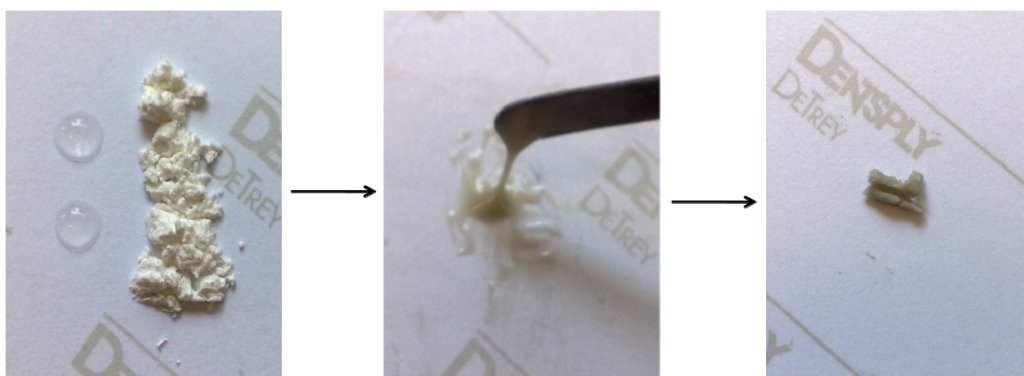


Abb. 4: Manuelles Anmischen von Wasser mit Glaspulver-Polymermischung führt nach wenigen Minuten zum gehärteten GIZ

Nach dem Einbringen in die Kavität wird eine Beschichtung, das sog. Bondingmaterial aufgetragen, welches den Eintritt von Flüssigkeit verhindert. Die GIZ können nicht direkt poliert werden, daher werden sie erst nach 24 Stunden nach dem Durchhärten mit speziellen Poliermitteln bearbeitet. Da GIZ bei direktem Kontakt pulpatoxisch wirken, sollte zwischen der Pulpa und dem Zement eine Dentinbarriere vorliegen. Bei einer Restdentinschicht von weniger als 1 mm kann ein Pulpaschutz in Form eines Calciumhydroxidpräparats verwendet werden.

1.1.4.4 Stand der Technik

GIZ werden im kariesaktiven Gebiss und in der Kinderzahnheilkunde aufgrund ihrer Fluoridabgabe und der damit verbundenen antikariogenen Wirkung eingesetzt. Weitere Anwendungen finden GIZ bei approximalen Mikrokavitäten (Flächen an denen sich Zähne gegenseitig berühren), Reperaturen defekter Kronen, Füllungsrandern (provisorische Versorgung bis zur Erneuerung) und Aufbaufüllungen. Auch bei Befestigung von Kronen und Brücken finden sie eine Anwendung. Große Stumpfaufbauten können wegen der recht geringen Biegefestigkeit nicht durchgeführt werden. Leider haben sie eine geringe Kanten- und Abrasionsfestigkeit und ihre positiven Materialeigenschaften sind in hohem Maße von der einwandfreien Verarbeitung abhängig. Daher werden sie für Restaurationen im bleibenden Gebiss kaum verwendet. Sie weisen vom ästhetischen Gesichtspunkt her gesehen eine mangelnde Transluzenz und werden nicht bei auffälligen Restaurationen eingesetzt. Die Haftung zwischen Schmelz bzw. Dentin und den GIZ ist im Vergleich zu Kunststoff und Schmelz nach Adhäsionstechnik recht gering (s. Tab. 1). Im Gegensatz zu Hybrid-Ionomeren und Kompositen weisen sie keine Zusätze von Monomeren auf und sind von Vorteil für Patienten mit Allergien gegen Kunststoffbestandteile wie z.B. Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Tab. 1: Vergleich einiger Eigenschaften von gängigen Zahnfüllmaterialien [5]

Materialgruppe	Biegefestigkeit (MPa)	Druckfestigkeit (MPa)	Fluoridabgabe ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Menschliches Dentin		297	
Menschlicher Schmelz		400	
Amalgam	110-150	350-520	
Hybrid- Komposit	100-145	280-480	0-10
Mikrofüller- Komposit	40-90	350-500	0-10
Kompomer	90-125	200-260	30-60
Hybridionomer	30-60	100-200	50-600
Hochviskose GIZ	30-35	140-220	150-600

Seit GIZ am Ende der 60er Jahre von Wilson und Kent entwickelt und 1972 das erste Präparat vorgestellt wurde [6], benötigten die GIZ zahlreiche Verbesserungen, um in den 80er Jahren einen beachtlichen Aufschwung zu erleben [7-8]. 1984/85 wurden metallverstärkte GIZ der sog. Cermet-Zement entwickelt, wobei der Name die Zusammensetzung aus Keramik und Metall impliziert. Hierbei sollten die mechanischen Eigenschaften durch Einsinterung von Silberpartikeln in der Glasphase verbessert werden. Außer einem guten Röntgenkontrast erhielt man nicht mehr zahnfarbene Materialien, die die hohen Erwartungen als Amalgamalternative nicht erfüllten. Aufgrund der vergleichsweise einfachen Verarbeitung der konventionellen GIZ wurden für Seitenzahnversorgungen, die sog. hochviskosen GIZ, entwickelt. Diese werden insbesondere in Entwicklungsländern als Füllungsmaterial eingesetzt, da keine modernen technischen Hilfsmittel wie z.B. Polymerisationslampen, Mischgeräte oder auch Strom benötigt werden. Nach der Einführung von photopolymerisierbaren Kompositen Ende der 70er bzw. Anfang der 80er Jahre wurden einige Jahre später lichteinhärtende GIZ, die sog. Hybridionomere entwickelt. Sie enthalten Monomere, die unter Lichteinwirkung polymerisieren und somit zusätzlich zur Säure-Base Reaktion aushärten. Die Fluoridabgabe liegt im gleichen Bereich wie bei GIZ. Obwohl die

Biegefestigkeit im Vergleich zu konventionellen GIZ verbessert werden konnte, weisen Hybridionomere eine geringe Abrasionsfestigkeit auf. Die sog. polyacrylsäuremodifizierten Kunststoffe (PAMR) und Kompomere weisen im Gegensatz zu GIZ während der Aushärtung keine bzw. nur eine unbedeutende Säure-Base Reaktion auf. Kompomere sind Einkomponenten-Füllungsmaterialien und PAMR müssen angemischt werden, so dass diese von Kompomeren nahezu verdrängt wurden. Kompomere enthalten kein Wasser, wodurch die sehr geringe Säure-Base Reaktion erst bei längerer Liegedauer stattfindet. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften (Druck- und Biegefestigkeit) sind sie den GIZ sowie Hybridionomeren überlegen, aber den Kompositen unterlegen (s. Tab. 1). Die kariesprotektive Wirkung wird auch hierbei mit geringer Fluorid-Abgabe erreicht, da das Fluorid in der benachbarten Zahnhartsubstanz abgefangen wird. Das ästhetische Aussehen ist bei den Kompomeren sehr gut.

Eine Verbesserung der GIZ hinsichtlich ihrer Haltbarkeit wurde bisher hauptsächlich dadurch realisiert, dass veränderte Gläser eingesetzt wurden. Modifikationen am Polymer wurden eher vernachlässigt. Studien haben gezeigt, dass während der Säure-Base Reaktion nicht alle Carboxylgruppen zu Carboxylaten abreagieren, da sich die Gruppen sehr nah an dem Polymer-Rückgrat befinden. Um mehr Unordnung zu erzeugen werden die Comonomere Maleinsäure sowie Itaconsäure mit ein polymerisiert. Itaconsäure enthält zudem Säuregruppen, die weiter vom Polymer-Rückgrat entfernt sind (s. Abb. 5.).

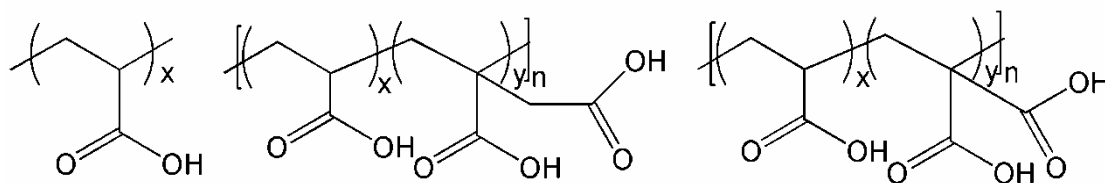


Abb. 5: Strukturen von Polyacrylsäure, Polyacrylsäure-co-Itaconsäure, Polyacrylsäure-co-Maleinsäure

Während des Härtingsprozesses werden wegen ihrer sterischen Beanspruchung nur wenig Aluminium- Tricarboxylat Komplexe gebildet. Die Carboxylgruppe ist sehr schwer vollständig zu deprotonieren, da mit zunehmender Deprotonierung die Anziehung der Protonen an die Carboxylatgruppen stärker wird. Um die Carboxylgruppen weiter vom Polymer-Rückgrat zu entfernen sowie eine erhöhte Unordnung zu erzeugen, wurden acrylierte Aminosäuren wie z.B. N-Methacryloylglutarsäure mit einpolymerisiert. Dadurch konnten mechanische Eigenschaften wie Biege- und Bruchfestigkeit verbessert werden. Die

Copolymerisation mit kleinen Mengen des hydrophilen Monomer N-Vinylpyrrolidon (NVP) konnte die Bruchfestigkeit verbessern. Die NVP Comonomere verbessern die Bildung der Chelat-Komplexe, da sie die Deprotonierung der Carboxylgruppen erleichtern. Bei der Benutzung von super kritischen Fluiden als Lösemittel für die Polymerisation statt Wasser wurde die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und die Struktur des Polymers verändert, wodurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden konnten [9]. Die Verwendung eines 4-armigen sternenförmigen Polyacrylsäure-Moleküls mit Methacrylendgruppen zur chemischen Vernetzung statt eines Polyacrylsäure-Copolymers zeigte gute mechanische Eigenschaften und geringe Cytotoxizitäten im Vergleich zu kommerziell erwerblichen HEMA enthaltenden GIZ [10].

1.2 Physikalische und chemische Gele

Unter Gelen versteht man allgemein eine Substanz, die bei Zugabe zu einem Lösemittel eine Viskositätserhöhung auslöst. Ist das Lösemittel Wasser spricht man von Hydrogelen. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich speziell um hydrophile Polymere, die physikalische oder chemische Netzwerke bilden können. Gele werden auf verschiedenen Arten entsprechend ihres Ursprungs, Aufbaus, der Art der Vernetzung des 3D-Netzwerkes und ihres umgebenden Mediums unterteilt (Abb. 6).

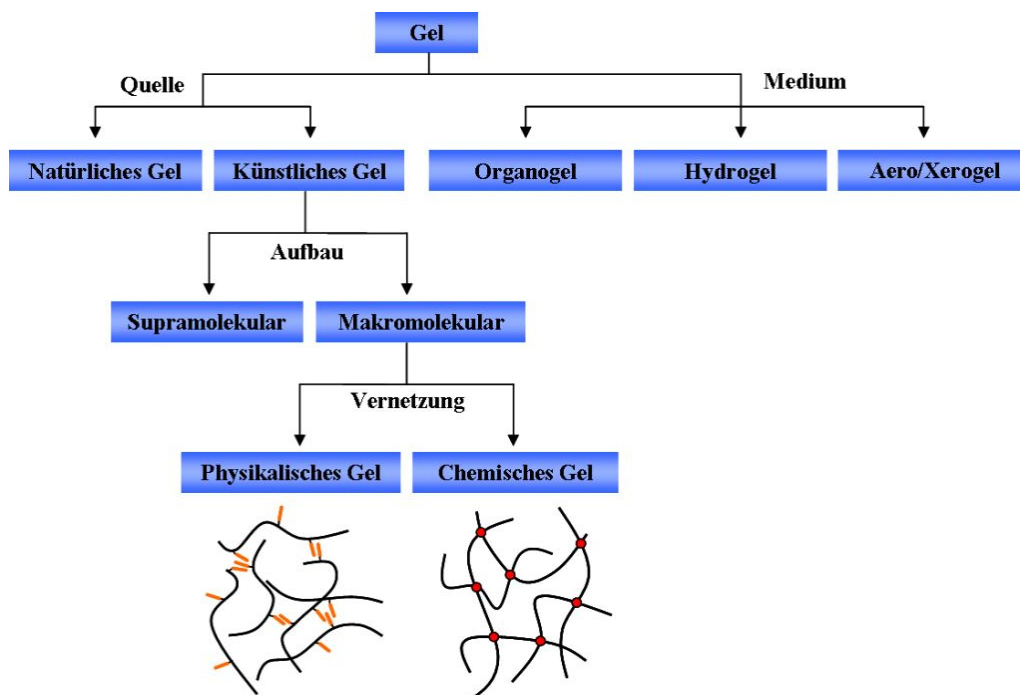


Abb. 6: Klassifizierung von Gelen

Die Entwicklung von Hydrogelen hat in letzter Zeit immer mehr Beachtung in der Forschung gewonnen. Gerade intelligente Hydrogele, welche auf äußere Reize wie Temperatur [11], elektrische Anregung [12], Licht [13], pH-Wert oder Salz-Effekte [14,15] reagieren, waren im besonderen Fokus, da sie ein hohes Anwendungspotential in der Materialentwicklung und der Medizin haben [16,17]. Große wirtschaftliche Bedeutung erlangte die Anwendung von kovalent vernetzter Polyacrylsäure bisher in der Anwendung als so genannter Superabsorber in Hygieneartikeln (z.B. Windeln) oder Wundpflastern [18].

1.3 Disulfid Kupplung und Thiol-En Reaktion

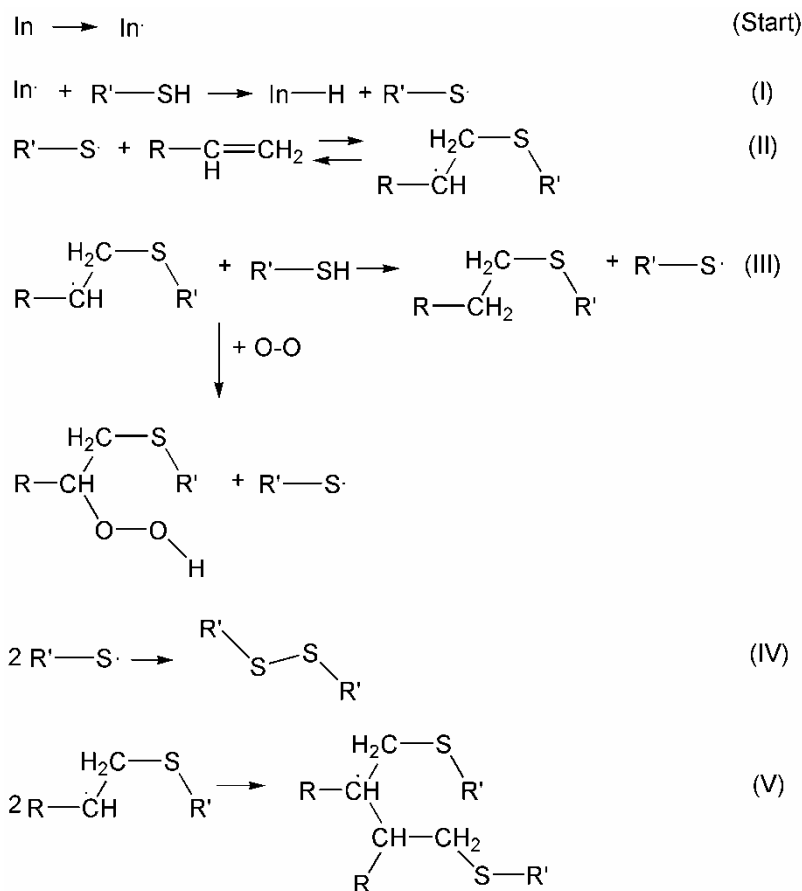
In der vorliegenden Arbeit wurden die Disulfid-Kupplung sowie die Thiol-En Reaktion dazu genutzt, chemisch vernetzte Gele zu bilden. Daher wird in den folgenden Abschnitten näher auf deren Mechanismus eingegangen.

1.3.1 Thiol-En Reaktionen [19]

Die Thiol-En Reaktion ist eine Reaktion zwischen einem Olefin und einem Thiol, die durch einen beliebigen Initiator (Redoxinitiator, thermisch oder photochemisch) radikalisch gestartet werden kann (Schema 1, **I**). Thiole sind auch als Kettenüberträger bekannt und werden durch Radikale zu sog. Thiyl-Radikalen gespalten, welche im nächsten Schritt an das Olefin addiert werden (**I** und **II**). Die Addition vom Thiyl-Radikal an das Alken (**II**) ist eine Gleichgewichtsreaktion und daher reversibel. Dieses Gleichgewicht ist von der Art der Substanzen und der übrigen Reaktionsbedingungen wie der Temperatur abhängig. Schritt **III**, bei dem der Thioether entsteht ist irreversibel und verschiebt das Gleichgewicht von Schritt **II** durch Entzug des β -Thioether Kohlenstoff Radikal zu den Produkten.

Das entstandene β -Thioether Kohlenstoff Radikal kann durch eine Kettenübertragungsreaktion ein weiteres Thiyl-Radikal erzeugen oder in Gegenwart von Sauerstoff eine Addition eingehen bzw. ein Thiol abstrahieren (**III**). Anhand von Schritt **III** wird deutlich, dass Sauerstoff im Gegensatz zu radikalischen Polymerisationen nicht inhibierend wirkt, da auch bei Sauerstoff-Abstraktion des Radikals ein neues Thiyl-Radikal entsteht. Natürlich treten auch Rekombinationen in Form von Schritt **IV** und **V** auf. Diese

Terminierungsreaktionen sind aufgrund ihrer geringen Reaktionsgeschwindigkeit unbedeutend.



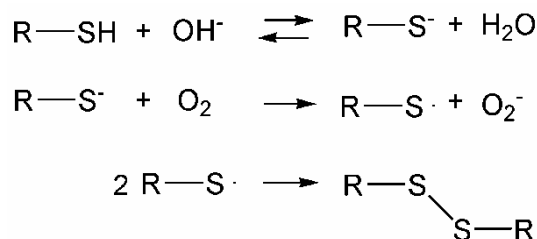
Schema 1: Reaktionsmechanismus der Thiol-En Reaktion

Wie bei konventionellen radikalischen Polymerisationen gibt es bei der Thiol-En Reaktion auch einen sog. Geleffekt bei dem die zunächst vorliegenden Oligomeren sprunghaft zu hohen Molekulargewichten anwachsen. Die Beweglichkeit der Ketten wird mit zunehmendem Molekulargewicht verringert und die Reaktion ebenfalls beschleunigt. Bei der Bildung eines Thioethers wird das Anti-Markovnikoff Produkt gebildet, welches gegenüber von starken Säuren, im basischen Medium und gegenüber von Oxidations- und Reduktionsmitteln weitgehend stabil ist [20].

Zwischen Thiolen und Olefinen kann alternativ eine Michael-Addition stattfinden. Hierunter versteht man die nucleophile Addition von Verbindungen mit aktiven Methylengruppen (Michael-Donor) wie z.B. Malonester an aktivierte C=C Doppelbindungen (α,β -ungesättigten Carbonylverbindung), dem Michael-Akzeptor in Gegenwart von basischen Katalysatoren [21]. Elektrophile Additionen im Sauren sowie nucleophile Additionen in basischer Umgebung können ebenfalls zwischen Thiolen und Olefinen stattfinden.

1.3.2 Disulfid-Kupplungen

Unter einer Disulfid-Kupplung versteht man die Oxidation von zwei Thiol-Gruppen zu einem Disulfid. Meistens sind diese Kupplungen vor allem im Zusammenhang mit Thiol-Gruppen haltigen Aminosäuren wie Cystein bekannt, dessen Disulfid, das sog. Cystin, auch im Körper zu finden ist. Die Disulfid-Kupplung wird im Alltag in der Haarkosmetik zur Fixierung von Strukturen (Dauerwelle) ausgenutzt. Die Disulfidbrücken des im Keratin enthaltenden Cystins werden zunächst mit Thiolglykolsäure in Mercaptane zum Abbau der vernetzten Stellen überführt, in die entsprechende Form gebracht und dann mit Wasserstoffperoxid wieder zum Disulfid oxidiert. Disulfide sind in Gegenwart von Reduktionsmitteln wieder aufzubrechen, daher haben sie einen entscheidenden Nachteil gegenüber den stabilen Thioethern [22]. Die Anwesenheit von Sauerstoff als Oxidationsmittel und ein leicht alkalischer pH-Wert, der ungefähr dem pK_A Wert des Thiols entspricht, ermöglicht die Disulfid-Kupplung [23] (s. Schema 2). Auch bei Abwesenheit von alkalischen Substanzen kommt es zur Disulfid-Kupplung durch Peroxidradikale [24].



Schema 2: Oxidativer Mechanismus der Disulfid-Kupplung mit Sauerstoff

1.3.3 Stand der Forschung

Disulfid-Kupplungen können vor allem zur Herstellung von chemisch vernetzten Gelen benutzt werden. In diesem Zusammenhang wurden Polyacrylamid-Nanogele hergestellt, die mittels Copolymerisation von Acrylamid mit N,N'-Bisacrylcystamin realisiert wurden. Durch Behandlung mit Dithiothreitol (DTT) konnten die Disulfid-Brücken reduziert werden und das Polymer wieder in Lösung gebracht werden, um die Oxidation durch Luftsauerstoff bei pH 7,5 zu untersuchen [23]. Durch Einbringen von Thiol Gruppen lassen sich mucoadhesive Polymere synthetisieren, die mit Cystein-reichen Regionen in der Schleimhaut Disulfid-Brücken ausbilden. So lassen sich Wirkstoff-Abgabe Systeme herstellen, die sich direkt an die

Schleimhäute heften können und nicht in so starker Weise dem enzymatischen Abbau auf dem Weg zur Schleimhaut ausgesetzt sind. In diesem Zusammenhang modifizierte Bernkop-Schnürch et al eine Reihe von Polymeren, u.a. Polyacrylsäure mit Cystein mittels eines wasserlöslichen Carbodiimids (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide) [25].

In der heutigen Zeit gewinnt die sog. „Click-Chemie“ z. B. die von Huisgen begründete 1,3 dipolare Addition von Aziden mit Acetylenen immer mehr an Bedeutung. In diesem Zusammenhang entstand auch für die Thiol-En Reaktion die Bezeichnung „Thiol-Click“, da diese schnelle Reaktion durch hohe Umsätze einen gewissen „Click“-Charakter besitzt. Neue Zahnfüllmaterialien wurden über photochemische Thiol-En Reaktion von tetrafunctionalisierten Thiolen und Triallyloxytriazin von Carioscia et al vorgestellt [26]. Ungesättigte Polyester wurden mittels photochemischer Thiol-En Reaktion mit tetrafunctionalen Thiolen vernetzt und stellen ein Vorteil zu Schwermetall-Trockenmitteln dar [27]. Anders als bei herkömmlichen Vernetzungen können durch die Thiol-En Reaktion auch polymeranaloge Modifizierungen durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang wurden Dendrimere ausgehend von einem trifunktionalem Alken-Kern über eine photochemische Thiol-En Reaktion mit Triallyloxytriazin aufgebaut (s. Abb. 7) [29]. Ein weiteres Beispiel ist die photochemische Thiol-En Reaktion an den Allyl-Gruppen von Poly-[2-(3-butenyl)-2-oxazolin] mit verschiedenen Thiolen [28].

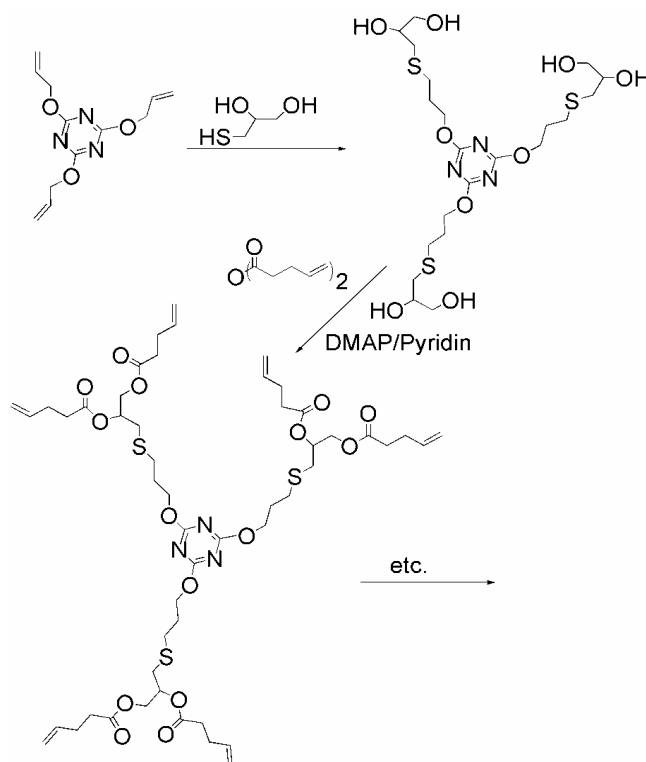


Abb. 7: Dendrimer- Synthese mittels Thiol-En Reaktion [29]

1.4 Wasserstoff-Brücken-Bindungen und ihre Anwendungen

Wasserstoff-Brücken-Bindungen (H-Brücken) sind von der Bindungsenergie her noch vor Dipol-Dipol Wechselwirkungen einzuordnen (s. Tab. 2).

Tab. 2: Bindungsenergien verschiedener Wechselwirkung

Wechselwirkung	Bindungsenergie [kJ/mol]
Ion – Ion	100 - 350
Ion – Dipol	50 - 200
Wasserstoffbrückenbindung	4 - 120
Kation – π -Wechselwirkung	5 - 80
Dipol - Dipol	5 - 50
$\pi - \pi$ - Stapelung	0 - 50
Van der Waals- Wechselwirkung	< 5

Allgemein bezeichnet man als Wasserstoff-Brücken-Bindung die gerichtete inter- oder intramolekulare Wechselwirkung zwischen einer polaren X-H- Bindung und einem nicht-bindenden Elektronenpaar eines Atoms Y [30-31] (s. Abb. 8).

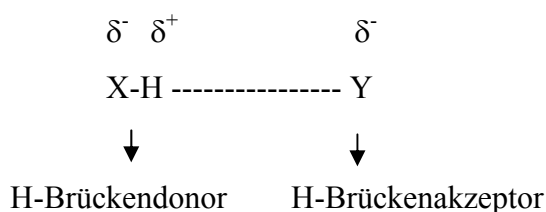


Abb. 8: Aufbau von Wasserstoff-Brücken-Bindungen

Die H-Brücke verbindet Atom X und Y miteinander, die eine höhere Elektronegativität aufweisen als der Wasserstoff. Die X-H Gruppierung ist als „H-Brückendonor“ anzusehen, während das Y-Atom der „H-Brückenakzeptor“ ist. Die Stärke der Wasserstoff-Brücken-Bindung erhöht sich mit zunehmendem Dipolmoment zwischen Donor und Akzeptor, so dass die stärksten Anziehungskräfte zwischen O, N und F als X und Y vorliegen. Da die Bindungsenergie einer Wasserstoff-Brücken-Bindung im Bereich von 4-120 kJ/mol liegt, wurden sie in drei unterschiedliche Typen eingeteilt (s. Tab. 3).

Tab. 3: Klassifizierung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen [32-33]

Parameter	Starke H-Brücke	Mäßig starke H-Brücke	Schwache H-Brücke
Bindungsenergie [kJ/mol]	60-120	16-60	<16
Bindungslänge [pm]			
X...Y	220-250	250-320	320-400
H...Y	120-150	150-220	220-320
Bindungswinkel [°]	175-180	> 130	> 90
Wechselwirkungstyp	partiell kovalent	elektrostatisch	partiell dispersiv
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach

Die Stabilität von Wasserstoff-Brücken wird durch die Polarität des Lösemittels bestimmt. In unpolaren Lösemitteln können selbst keine Wasserstoff-Brücken-Bindungen gebildet werden, daher ist hier die Komplexstabilität am größten. Bei zunehmender Konkurrenz des Lösemittels, wie z.B. dem Extrem Wasser als Lösemittel, sind die Bindungsenergien aufgrund von konkurrierenden Wasserstoff-Brücken zum Lösemittel erniedrigt. Die Kombination mehrerer solcher im Einzelnen schwacher Wechselwirkungen führen jedoch zu stabileren supramolekularen Assoziaten in polarer Umgebung [34]. Die Unlösbarkeit von Cellulose in Wasser beruht alleine auf dessen starker Tendenz zur Bildung von H-Brücken zwischen den einzelnen Glucose-Bausteinen [35].

Die Eigenschaften als „H-Brückendonor“ sind auch bei Amidin-Gruppen bekannt. Sie leiten sich formal von Amiden durch Ersatz des Carbonyl- Sauerstoffs durch die Imino-Gruppe ab oder sind auch als Amide der Imidsäuren aufzufassen [36] (s. Abb. 9). R kann ein beliebiger Rest sein, während die drei Wasserstoffatome auch durch Aryl- sowie Alkyl Gruppen ersetzt werden können.

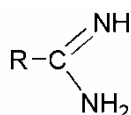


Abb. 9: Amidin-Gruppe

Als H-Brückenakzeptor wurde in der vorliegenden Arbeit die Carbonyl-Gruppe der Methacrylsäure verwendet. Bei der Wechselwirkung mit einer Amidin-Gruppe entstehen

außer den Wasserstoff-Brücken-Bindungen auch noch elektrostatische Anziehungen, die von dem Akzeptor A diagonal auf den benachbarten Donor D ausgeübt werden (s. Abb. 10) [37]. Diese Wechselwirkung hat außerdem einen Säure-Base Charakter, weshalb eine ionische Wechselwirkung genau genommen zwischen dem Amidinium- und dem Carboxylat-Ion entsteht.

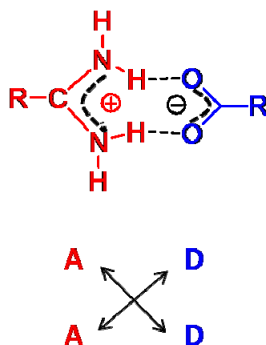


Abb. 10: Wasserstoff-Brücken-Bindungen (•••) , ionische und elektrostatische (↔)

Wechselwirkungen zwischen Amidin- und Carboxyl-Gruppe

Aufgrund dieser Wechselwirkung wurden Amidin-Gruppen enthaltene Rezeptor-Moleküle zur molekularen Erkennung von Carboxylat-Gruppen enthaltenden Aminosäuren synthetisiert [38]. Auch als polymere Erkennungsmaterialien, die als stationäre Phase in der HPLC eingesetzt werden konnten, wurden Amidine z.B. auf Basis von methacryliertem 2-Aminopyridin, Adenin, 2-Methylprop-2-enamid hergestellt. Hierbei zeigte sich auch die Fähigkeit zwischen Enantiomeren des t-BOC geschützten Phenylalanins zu unterscheiden [39]. In den beiden genannten Literaturquellen wurden ausschließlich organische Lösemittel verwendet. Allerdings stellte Nopper et al dünne Membranen zur molekularen Erkennung auf Basis von N,N-Diethyl-4-vinylbenzamidin her, dessen Apparatur mit Wasser als mobile Phase betrieben wurde. Hierbei konnten die Enantiomere von Di-O-Benzoylweinsäure unterschieden werden [40]. Auch in der Natur wird die Gestalt vieler Proteine durch die H-Brücken bestimmt. Das bekannteste Beispiel ist die DNS, dessen Doppelstrang Helix auf der Bildung von H-Brücken beruht. Doppelstrang-Helices konnten künstlich über die Amidinium-Carboxylat-Wechselwirkung aus entsprechenden Benzyl-Derivaten erzeugt werden [41]. Die Funktionalisierung von Calix[4]arenen führte zu Bis-Amidinium Rezeptoren für die bifunktionelle Isophthalsäure, dessen Wechselwirkung über NMR-Titrations nachgewiesen wurde [42]. Die Wechselwirkung zwischen Amidinium- und Carboxylatgruppen in Wasser wurden bisher nicht näher untersucht und sollen in der vorliegenden Arbeit behandelt werden.

2 Zielsetzung

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen physikalische Netzwerke in Wasser auf Basis von Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen untersucht werden. Daher sollen Amidin-gruppenhaltige Monomere synthetisiert und mit einem hydrophilen Monomer in verschiedenen Verhältnissen copolymerisiert werden. Der Gegenpart für die Wechselwirkung soll Methacrylsäure sowie das hydrophile Monomer enthalten. Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen, DLS- sowie rheologischen Messungen sollen die Wechselwirkungen untersucht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollen chemische Netzwerke mit Thiol-modifizierten Polyacrylsäuren durch deren Disulfid-Kupplung hergestellt und dessen rheologische Eigenschaften untersucht werden. Auch die Vernetzung der Thiol-modifizierten Polyacrylsäure mit niedermolekularen Vernetzern für eine Thiol-En oder Michael-Addition soll untersucht werden. Zusätzlich sollen Polyacrylsäuren mit Allyl-Gruppen modifiziert werden, so dass zusammen mit den Thiol-Gruppen modifizierten Polyacrylsäuren eine Thiol-En Reaktion initiiert werden kann. Diese Modifikation soll auf Polymethacrylsäure übertragen werden. Die Reaktionsbedingungen der Thiol-En Reaktion sollen geklärt werden. Der Reaktionsverlauf soll anhand von rheologischen Messungen untersucht und der Umsatz anhand der ^1H -NMR Spektroskopie bestimmt werden. Auch die Vernetzung der Allyl-Gruppen modifizierten Polyacrylsäure soll durch einen niedermolekularen Vernetzer initiiert werden. Die Eignung der synthetisierten modifizierten Polyacrylsäuren als Zusatz zu GIZ soll anhand von Testmessungen untersucht werden.

Zuletzt soll ein Copolymer aus Acrylsäure und Itaconsäureanhydrid synthetisiert werden und dessen Ring durch ein polymerisierbares Monomer geöffnet werden. Auch dieses Copolymer soll chemisch vernetzt werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Physikalische Netzwerke

3.1.1 Synthesen der einzelnen Komponenten

In diesem Teil der Arbeit wurden physikalische Netzwerke auf Basis von Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen aufgebaut. Hierbei handelt es sich um ein Zweikomponentensystem bestehend aus einem Copolymer aus N,N-Dimethylacrylamid (**15**) bzw. N-Isopropylacrylamid (**26**) und Amidin-gruppenhaltigen Monomeren sowie einem Gegenpart, einem Copolymer aus Methacrylsäure und **15** bzw. **26**. Für die Amidin-Komponente wurden zunächst fünf Monomere synthetisiert, welche dann radikalisch mit den genannten Comonomeren **15** und **26** copolymerisiert wurden. Monomere auf Basis von 2-Aminopyridin wurden bereits zur molekularen Erkennung von Carboxylat-Gruppen bestimmter Aminosäuren verwendet [38]. Daher wurden drei verschiedene Monomere aus 2-Aminopyridin als Amidin-Komponenten hergestellt (s. Abb. 11).

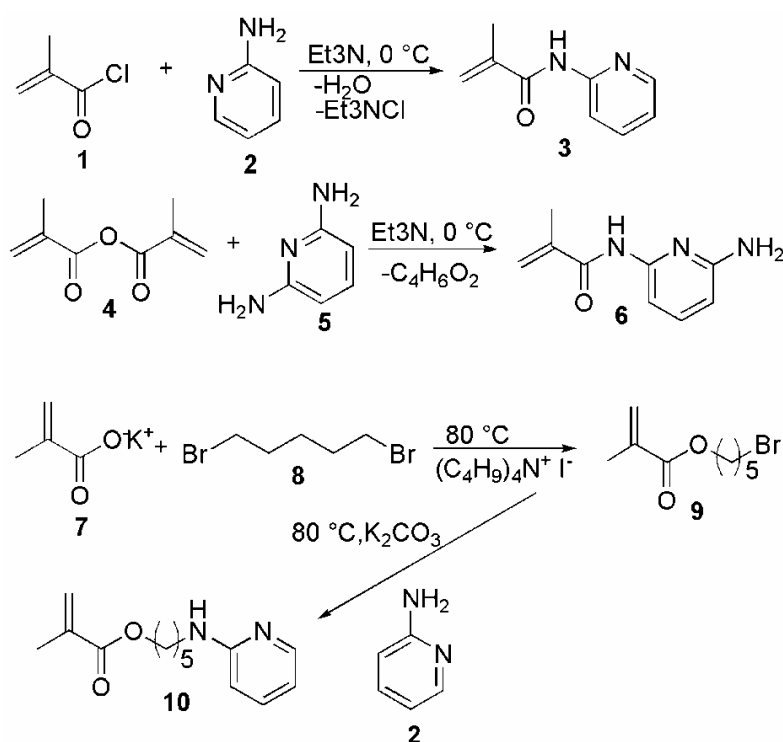


Abb. 11: Synthese der Monomere 3, 6, und 10 basierend auf 2-Aminopyridin

Monomer **3** (N-(Pyridin-2-yl) methacrylamid) wurde durch eine Amidierung aus Methacrylsäurechlorid (**1**) und 2-Aminopyridin (**2**) nach [43] hergestellt. Um das Monomer um eine zusätzliche Amino-Gruppe zu erweitern, wurde 2,6-Diaminopyridin (**5**) und Methacrylsäureanhydrid (**4**) für die Synthese von Monomer **6** (N-(6-Aminopyridin-2-yl)methacrylamid) nach [44] verwendet. Die Spacer-Länge wurde ebenfalls variiert, indem Monomer **10** (Pyridin-2-ylamino)methyl-methacrylat) in zwei Stufen aus dem Produkt **9** des Kalium-Methacrylatsalzes (**7**) und 1,5-Dibrompentan (**8**) und 2-Aminopyridin (**2**) synthetisiert wurde. Das stärker hydrophobe Monomer **11** wurde in zwei Stufen aus der Vorstufe **9** und N,N-Diphenylthioharnstoff (**10**) nach [45] hergestellt. Dieses Monomer wurde bisher noch nicht zur molekularen Erkennung von Carboxylat-Gruppen eingesetzt. Es ist ein potentieller Kandidat, da es einen Spacer und auch die Amidin-Gruppe enthält (s. Abb. 12). Die Aminosäure Arginin enthält eine Guanidin-Gruppe, die bekannt für ihre gute Wechselwirkung mit Carboxylat-Ionen ist [39]. In diesem Zusammenhang wurde der Argininmethylester (**13**) mit Methacrylsäureanhydrid (**12**) zu Monomer **14** (Methyl-5-guanidino-2-methacrylamidopentanoat) umgesetzt (s. Abb. 12). Die Copolymerisation der Monomere mit N,N-Dimethylacrylamid (**15**) bzw. N-Isopropylacrylamid (**26**) wurde in verschiedenen Verhältnissen durchgeführt (s. Abb. 14).

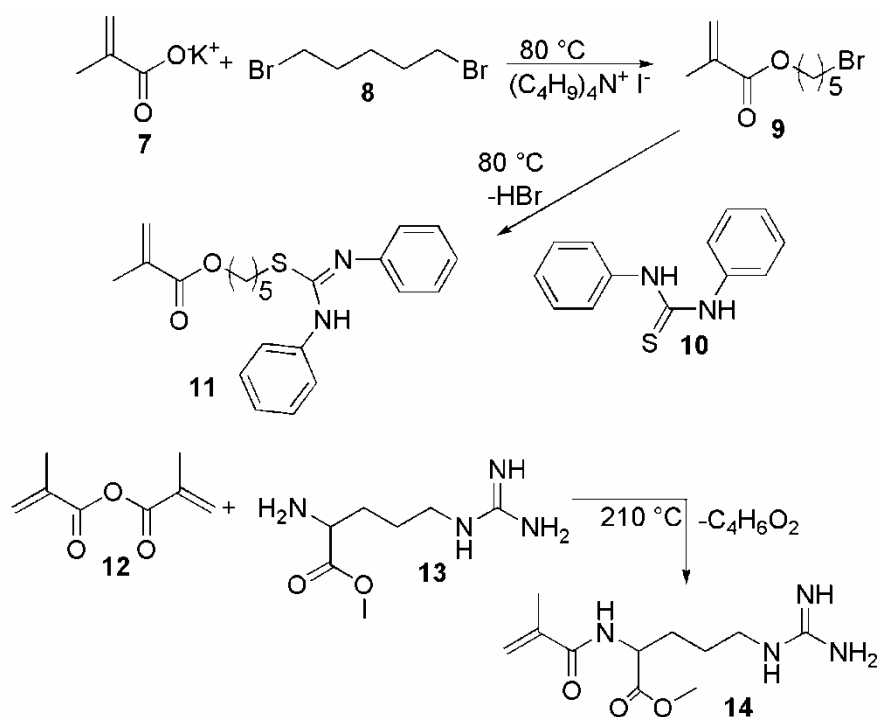


Abb. 12: Synthese von Monomer **11** und **14**

15 wurde deshalb als Comonomer ausgewählt, da es keine eigenen H-Brücken bilden kann. Die Anteile an eingebauten Monomeren wurde $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch in Relation zu den fixen Signalen des Polymer-Rückgrates bestimmt. Die Copolymere sollen hinsichtlich ihrer entsprechenden Eigenschaften bezogen auf die Comonomerverhältnisse untersucht werden.

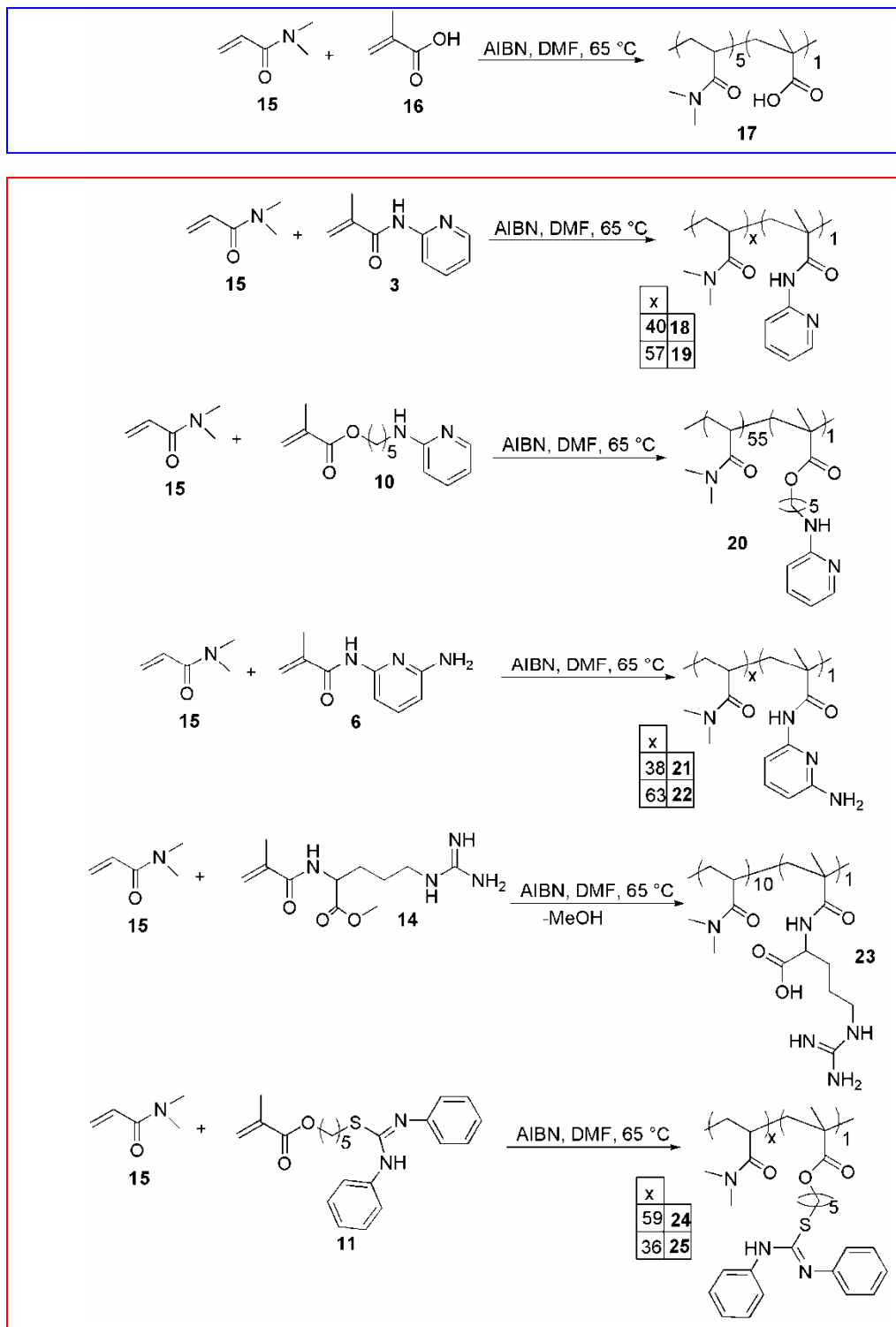


Abb. 13: radikalische Copolymerisation von Monomer **3**, **6**, **10**, **11**, **14** und **16** mit N,N-Dimethylacrylamid

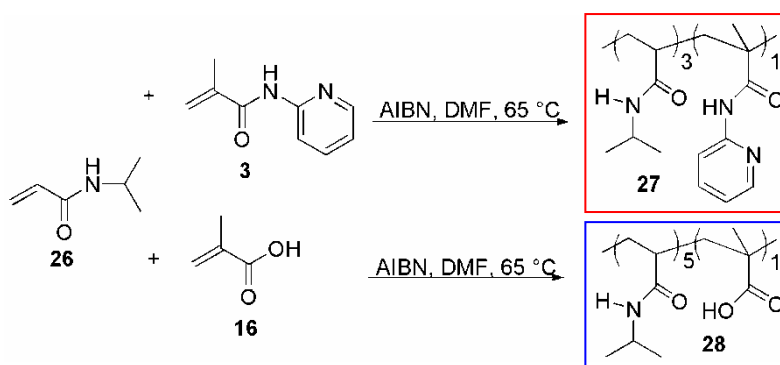


Abb. 14: radikalische Copolymerisationen von Monomer 3 und 16 mit N-Isopropylacrylamid (26)

Zur Herstellung von in-situ Hydrogelen, wurden Terpolymere aus Monomer 3, 6, 11, 14 und 16 mit 15 synthetisiert (s. Abb. 15). Auch hier konnte das Einbauverhältnis aus den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ Spektrum berechnet werden.

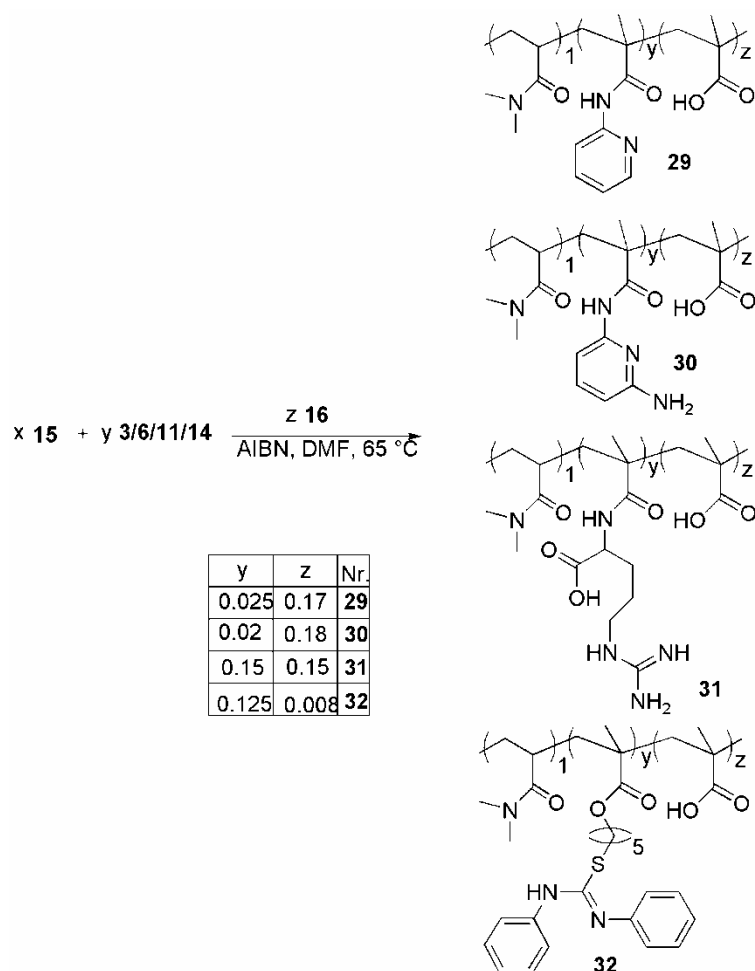


Abb. 15: Synthese von Terpolymeren 29-32

Um die Amidinium-Carboxylat-Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden die Erstellung eines Job-Plots, DLS-Messungen sowie rheologische Messungen herangezogen.

3.1.2 Erstellung des Job-Plots zur Aufklärung der Struktur der Amidinium- Carboxylat-Komplexe

Über die ^1H -NMR Spektroskopie lassen sich H-Brücken in Lösung untersuchen. Da die Bildung der H-Brücke die Elektronendichte der beteiligten Wasserstoffe erniedrigt, tritt eine Entschirmung auf. Es kommt zu einer Tieffeldverschiebung des ^1H -Signals, dessen Änderung demnach mit der Stärke der H-Brücke korreliert [46,47,48]. Trägt man das Produkt aus dem Molenbruch des Amidins und der Verschiebung des Amin-Protons gegen den Molenbruch der Methacrylsäure (**16**) auf erhält man den sog. Job-Plot, über den sich das stöchiometrische Verhältnis des Komplexes bestimmen lässt [49]. Das resultierende Diagramm ist beispielhaft für Monomer **11** und Methacrylsäure (**16**) in Abb. 16 gezeigt. Anhand des Maximums dieser Auftragung konnte bestimmt werden, dass ein Komplex aus zwei Amidin-Monomeren **11** und einem Methacrylsäure (**16**) Molekül besteht. Die Messungen wurden in $\text{DMSO-}D_6$ vorgenommen, da die betrachteten Protonen in D_2O nicht sichtbar waren.

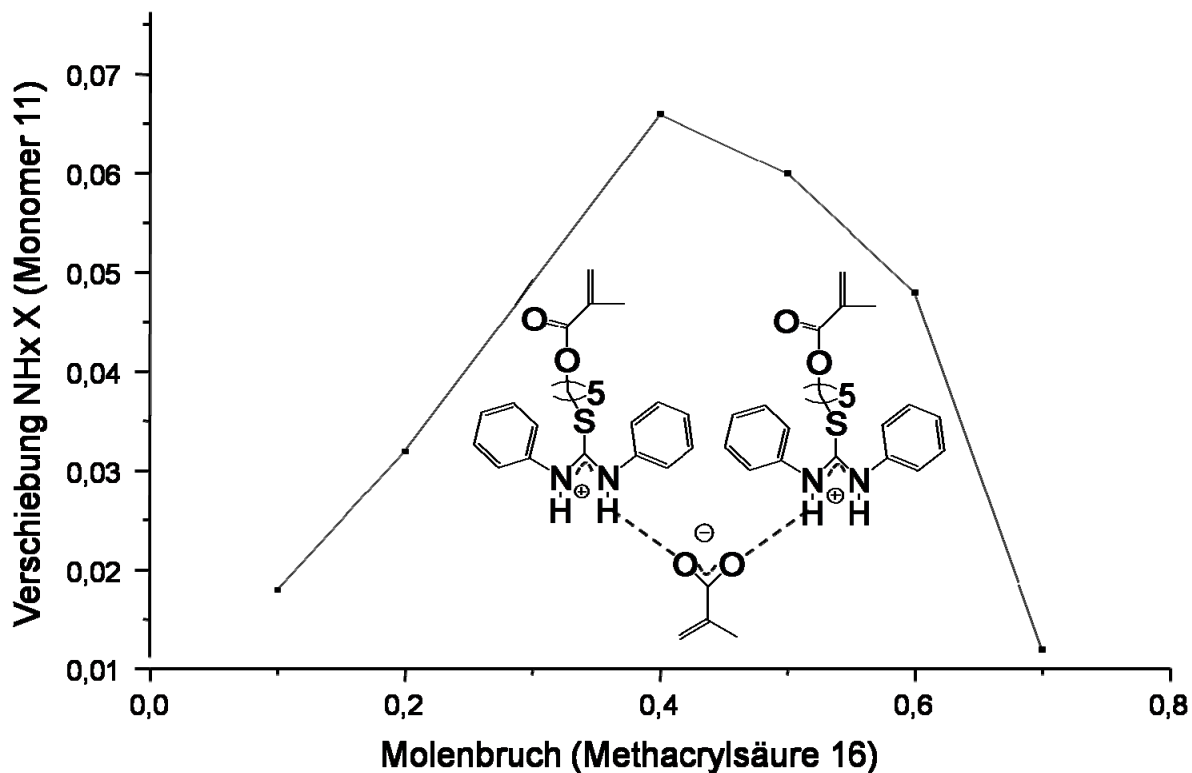


Abb. 16: Job-Plot von Monomer 11 und 16

3.1.3 Rheologische Messungen

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der rheologischen Untersuchung der Polymerlösungen sowohl bei den physikalischen, als auch bei den chemischen Gelen. Um die erhaltenen Messergebnisse in den theoretischen Zusammenhang bringen zu können, beschäftigt sich der nächste Abschnitt zunächst mit den Grundlagen der Rheologie.

3.1.3.1 Grundlagen der rheologischen Messungen von Polymerlösungen [50]

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Materie unter Einwirkung einer mechanischen Kraft. Chemische und physikalische Hydrogele lassen sich über rheologische Messungen der Viskosität sehr gut charakterisieren und stellen eine Mischung aus idealen Festkörpern und Flüssigkeiten dar. Ideale Festkörper verhalten sich bei Deformation vollständig elastisch. Ideale Flüssigkeiten und Gase werden irreversibel verformt, so dass sie fließen. Im Gegensatz zu idealen Festkörpern bei denen die Deformationsenergie vollständig zurückgewonnen wird, wird sie bei idealen Fluiden als Wärmeenergie abgegeben. Nur wenige reale Körper verhalten sich wie ideale Fluide oder Festkörper. Polymerlösungen zeigen viskoelastische Eigenschaften, also sind sie vom rheologischen Verhalten her zwischen Festkörper und Flüssigkeit einzuordnen. Ideale Festkörper reagieren bei einer Schubspannung τ mit einer Verformung dL nach dY bzw. γ . Der Schubmodul G ist ein Korrelationsfaktor, der sich aus der chemisch-physikalischen Natur des untersuchten Stoffes ergibt (s. Formel 1). Er ist außerdem der Widerstand einer Flüssigkeit gegen eine ihm aufgezwungene Verformung.

$$\tau = G \cdot \frac{dL}{dY} \approx G \cdot \gamma \quad (1)$$

Bei Flüssigkeiten wird dieser Widerstand gegen einen erzwungenen, irreversiblen Ortswechsel Viskosität η genannt. Die Viskosität ist von der Temperatur, dem Druck und im Falle von speziellen elektrorheologischen Fluiden auch vom elektrischen Feld abhängig. Anhand von Abb. 17 wird deutlich wie sich die Formel der Viskosität für Flüssigkeiten nach

Newton basierend auf einem Plattenmodell zusammensetzt. Die Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei Platten, wobei eine Kraft F , also eine Schubspannung τ auf die Probe ausgeübt wird. Aufgrund des laminaren Fließens der Probe bildet sich ein Geschwindigkeitsgefälle dv/db .

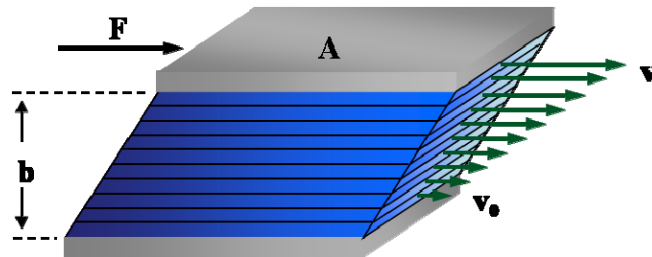


Abb. 17: Plattenmodell für eine ideale Flüssigkeit

Die dynamische Viskosität η ergibt sich folglich aus dem Produkt des Geschwindigkeitsgefälles und der Schubspannung τ :

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{db} \quad (2)$$

Die Schubspannung τ ist der Quotient aus der Kraft F und der Grenzfläche A :

$$\tau = \frac{F}{A} = [\text{Pa}] \quad (3)$$

Das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ wird alternativ auch als Schergeschwindigkeit bezeichnet (s. Formel 4). In Abb. 17 lässt sich erkennen, dass sich ein Geschwindigkeitsabfall in der laminaren Schichtenströmung von oben nach unten ergibt.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{db} = [\text{s}^{-1}] \quad (4)$$

Für die dynamische Viskosität η ergibt sich durch Umformen von (2) und Einsetzen der Schergeschwindigkeit:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (5)$$

Trägt man die Schubspannung τ gegen das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ auf, spricht man von einer „Fließkurve“. Wird hingegen die dynamische Viskosität η gegen das Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$ aufgetragen, nennt man das resultierende Diagramm „Viskositätskurve“. Bei den zu vermessenden Flüssigkeiten handelt es sich in der Realität meistens um nicht-Newtonsche Flüssigkeiten. Abb. 18 gibt eine grobe Übersicht über die vier gängigsten Flüssigkeitsarten mit dem Vergleich zur Newtonschen Flüssigkeit in einer Fließ- bzw. Viskositätskurve.

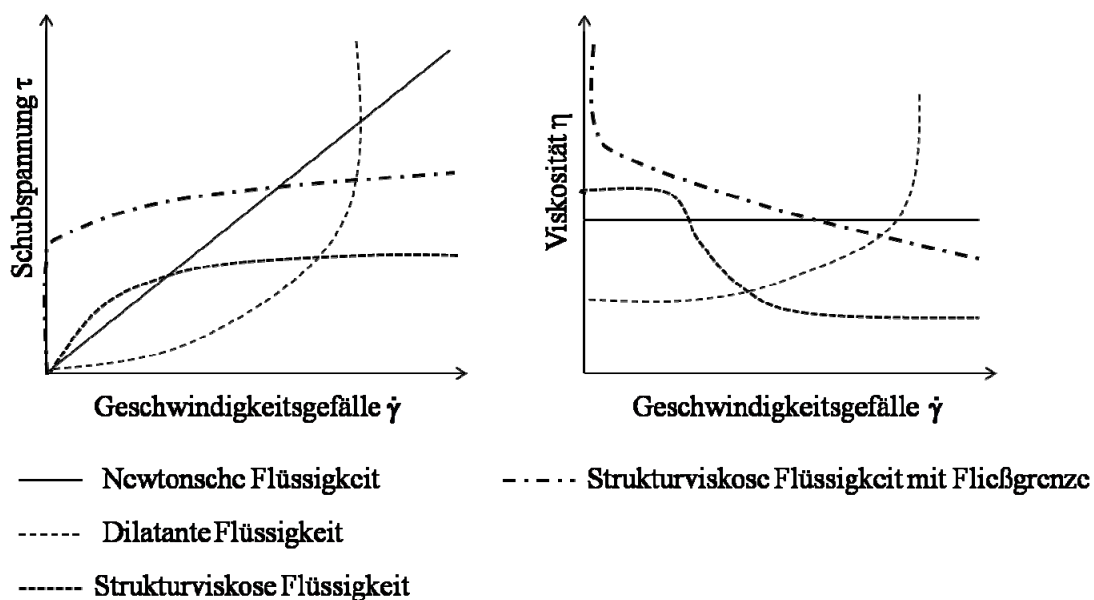


Abb. 18: Fließkurve und Viskositätskurve der drei gängigsten Flüssigkeitstypen

Dilatante Flüssigkeiten zeigen eine Viskositätserhöhung und Zunahme der Schubspannung mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle. Die Scherverdickung tritt selten auf, ist aber z.B. bei bestimmten Dispersionen oder wässrigen Lösungen von Polydextranen [51] und Poly(tert-butylstyrol-co-methacrylsäure) [52] zu finden. Zunehmende intermolekulare Wechselwirkungen und/oder Kettendehnungen sollen die Ursache von dilatantem Verhalten sein. Strukturviskosität ist durch eine weniger als proportionale Zunahme der Schubspannung bei zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle gekennzeichnet. Sie ist zu beobachten, wenn sich asymmetrisch starre Teilchen in einer Strömung ausrichten und/oder Knäuel durch die Scherung deformiert werden, d.h. dem System wird durch die Belastung eine Struktur gegeben. In der Viskositätskurve ist ein 1. Newtonscher Bereich zu beobachten in dem die

Viskosität unabhängig vom niedrigen Geschwindigkeitsgefälle ist. Dann fällt die Viskosität als Folge der erzwungenen Ausrichtung der Moleküle oder Partikel durch das angelegte Geschwindigkeitsgefälle in einen zweiten Newtonschen Bereich ab. Danach kann die Viskosität keine tieferen Werte mehr annehmen, da jegliche Wechselwirkungen, die eine Viskosität hervorgerufen haben, zerstört wurden. Bei strukturviskosen Flüssigkeiten mit Fließgrenze handelt es sich meistens um Dispersionen, die im Ruhezustand ein intermolekulares Netz von Bindungskräften aufbauen. Ein Ortswechsel der Volumenelemente ist verhindert und die Substanz hat einen Feststoffcharakter mit fast unendlich hoher Viskosität. Werden diese Wechselwirkungen durch das von außen wirksame Geschwindigkeitsgefälle noch nicht aufgebrochen, wird der Körper nur elastisch verformt. Können die Bindungskräfte aber überwunden werden, wird die Fließgrenze überschritten und die Gerüststruktur bricht zusammen. Nun gleicht der Körper eher einer Flüssigkeit, deren Viskosität mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle absinkt bzw. die Schubspannung ansteigt. Dieses Phänomen wird auch Plastizität genannt.

In dieser Arbeit wurde ein Rotationsviskosimeter verwendet, welches im sog. „CR“-Modus (Controlled Rate) betrieben wurde. Ein definiertes Geschwindigkeitsgefälle wird vorgegeben, wobei die resultierende viskositäts-proportionale Schubspannung ermittelt wird. Bei einem CS-Rheometer wird eine definierte Schubspannung vorgegeben und das resultierende Geschwindigkeitsgefälle gemessen. Hauptsächlich wurde die Platte-Platte Messeinrichtung für kurze Messungen verwendet. Für Langzeitmessungen kann eine Doppelkegel Messanordnung benutzt werden, die es erlaubt Viskositätsmessungen über mehrere Stunden durchzuführen ohne dass Flüssigkeit aus dem Messbecher verdunstet (s. Abb. 19). Hierzu kann Silikonöl auf die Oberfläche des Doppelkegels gefüllt werden.

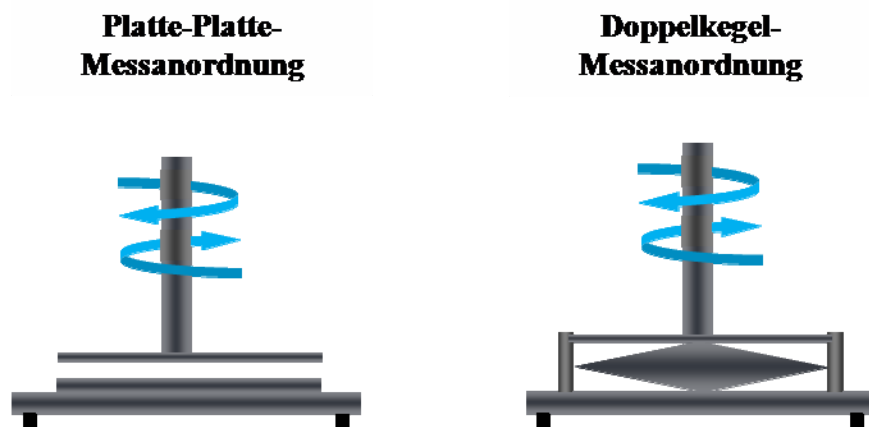


Abb. 19: Messanordnungen an einem Rotationsviskosimeter: Platte-Platte und Doppelkegel

Bei der Messung sind einige Kriterien zu berücksichtigen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Es muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur während der Messdauer mindestens auf $\pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten wird. Daher ist die Messanordnung mit einem Temperiermantel umgeben, der mit einem Thermostaten verbunden ist. Die meisten Flüssigkeiten verhalten sich thixotrop, d.h. bei Belastung werden die Bindungskräfte in der Flüssigkeit aufgebrochen, die sich nach beendeter Belastung reversibel wieder bilden. Man muss also berücksichtigen, dass eine Vorscherung beim Einfüllen in die Messanordnung vorlag und die Probe eine Zeit lang in Ruhe gelassen wird. Erst dann wird die Messung gestartet. Es ist wichtig, dass alle Proben gleich behandelt wurden, um die gemessenen Viskositäten miteinander vergleichen zu können. Die andere Möglichkeit besteht darin, dass die Probe vorgeschert wird. Es kommt allerdings darauf an, welche Wechselwirkungen man messen möchte, daher ist ein Vorscheren bei physikalischen Wechselwirkungen nicht sinnvoll. Es ist außerdem darauf zu achten, dass bei hohen Geschwindigkeitsgefällen ein laminares Verhalten der Probe nicht mehr vorliegt. Es kommt schließlich zu turbulenter Strömung und ein Spaltaustritt kann einsetzen.

Die Aufnahme einer Fließ- bzw. Viskositätskurve findet im Rotationsmodus statt. Eine weitere Möglichkeit besteht im Anlegen einer sinusförmigen Oszillation, die mit der Zeit zunimmt. Hiermit lassen sich die elastischen und viskosen Eigenschaften einer Polymerlösung in Form von komplexen Viskositäten bestimmen. Damit der linear viskoelastische Bereich nicht überschritten wird, werden nur kleine Amplituden angelegt. Das Messprinzip ist in Abb. 20 näher erläutert. Ausgehend vom Ausgangszustand 1 wird die Probe bis zu einer maximalen Auslenkung „s“ entsprechend einer maximalen Deformation in Punkt 2 verschert. Nun setzt die Gegenbewegung ein, bei der die maximale Geschwindigkeit erreicht wird (Punkt 3). Schließlich kehrt sich die Bewegung erneut im Punkt 4 um.

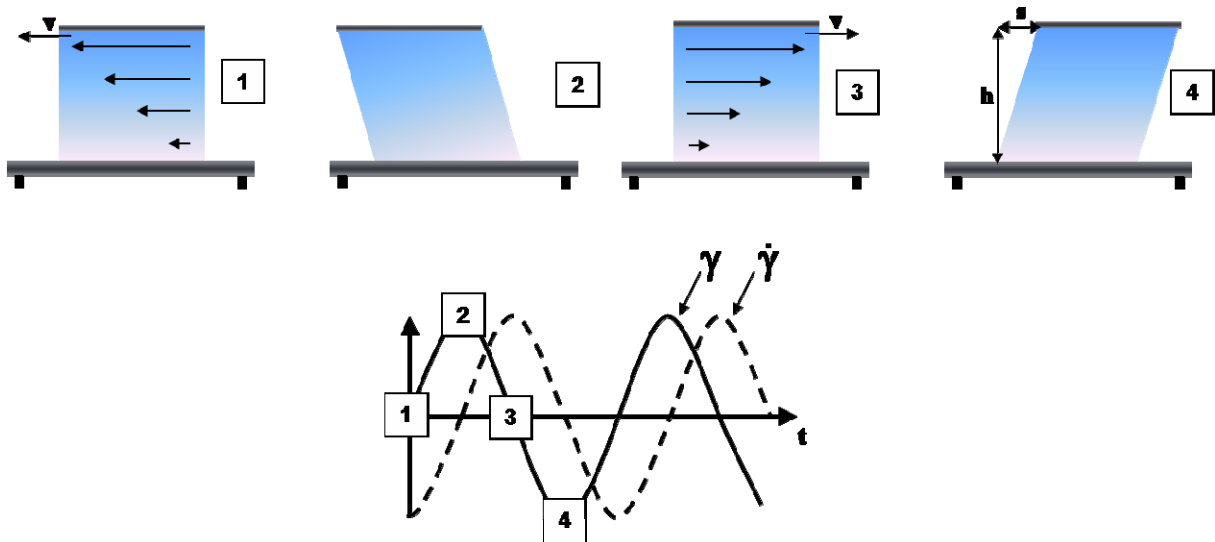


Abb. 20: Die vier Phasen einer Scherdeformation eines Probenkörpers

Die beschriebene Scherdeformation γ wird durch eine Sinusfunktion beschrieben, in der die maximale Deformation γ_0 , die Zeit t und die Kreisfrequenz ω berücksichtigt werden:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad [1/s] \quad (6)$$

In der CR-Einstellung des Rheometers wird die sich ergebende Schubspannung gemessen, die durch den Phasenwinkel δ und die Schubspannungsamplitude τ_0 charakterisiert ist:

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad [Pa] \quad (7)$$

Die Winkelgeschwindigkeit ω ist mit der Frequenz f der Oszillation verbunden:

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad [1/s] \quad (8)$$

Aus der Deformation lässt sich eine Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ berechnen, wobei $\hat{\gamma} = \frac{s_{\max}}{h}$ das Maß für die größte Scherdeformation darstellt:

$$\dot{\gamma} = \hat{\gamma} \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad [1/s] \quad (9)$$

Die sinusförmige Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ ist die um 90° verschobene Ableitung der Funktion der Scherdeformation γ (s. Abb. 20). Ein viskoelastisches Material ist eine Mischung aus einem sich wie eine Feder verhaltender idealer Festkörper und einem sich als Stoßdämpfer verhaltende ideale Flüssigkeit. Daher müssen beide berücksichtigt werden. Ein ideal elastisches Material besitzt einen Widerstand, der nach dem Hook'schen Gesetz mit dem Faktor G' (Elastizitäts- bzw. Speichermodul) proportional zur Scherung verläuft. Beim Speichermodul wird die jeweilige Verformungsenergie während eines Schwingungszyklus temporär gespeichert. Die Antwort auf eine sinusförmige Deformation ist:

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma(t) = G' \cdot \dot{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) [\text{Pa}] \quad (10)$$

Dagegen hat ein ideal viskoses Material einen Widerstand der mit dem Proportionalitätsfaktor $G'' = \eta \cdot \omega$ (Verlust- bzw. Viskositätsmodul) stetig zur Schergeschwindigkeit ist:

$$\tau(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = G'' \cdot \dot{\gamma} \cdot \cos(\omega \cdot t) [\text{Pa}] \quad (11)$$

Der Ausdruck Verlustmodul weist darauf hin, dass die zu einem viskosen Fließen aufgewendete Energie bleibend verloren ist, da sie in Scherwärme irreversibel umgewandelt wurde. Die Kombination aus beiden Modulen bei einem viskoelastischen Material zeigt folgende Gleichung:

$$\tau(t) = G' \cdot \dot{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \dot{\gamma} \cdot \cos(\omega \cdot t) [\text{Pa}] \quad (12)$$

Durch Kombination beider Module kann man ein komplexes Modul G^* definieren, G' ist hierbei der reale Anteil und G'' der um 90° phasenverschobene imaginäre Anteil:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (13)$$

Alternativ zum komplexen Modul lässt sich die komplexe Viskosität definieren, welche den Gesamtwiderstand gegen die dynamische Scherung beschreibt:

$$\eta^* = G^* / i \cdot \omega \text{ [Pa}\cdot\text{s}] \quad (14)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Phasenverschiebungswinkel δ :

$$\tan \delta = G''/G' \quad (15)$$

Der Zusammenhang zwischen den Größen ist in Abb. 21 veranschaulicht. Der Phasenverschiebungswinkel δ ist bei rein viskosen Materialien 90° , während er bei rein elastischen Substanzen 0° beträgt.

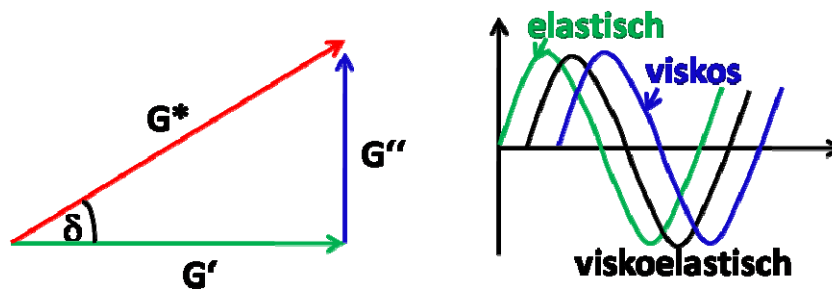


Abb. 21: Zusammenhang zwischen G^* , Phasenverschiebungswinkel δ und G' und G''

Diese Phasenverschiebung ist also ein Maß für die Anteile beider Eigenschaften am Widerstand in einem viskoelastischen Material. Für den Verlauf der Schubspannung gilt dann (16), wobei $|G^*|$ den Betrag des komplexen Moduls G^* darstellt:

$$\tau(t) = |G^*| \cdot \dot{\gamma} \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \text{ [Pa]} \quad (16)$$

Dazu ergibt sich analog eine komplexe Viskosität $\eta^* = \eta' + i\eta''$ mit $\eta' = G'/\omega$ und $\eta'' = G''/\omega$. Nach der Cox-Merz-Regel entspricht der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ bei kleinen Winkelgeschwindigkeiten ω der stationären Scherviskosität mit einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} = \omega$.

Viskositäts- und Elastizitätsmodul sind keine konstanten Größen, sondern können beim Durchfahren eines sog. Amplituden- oder Frequenzsweeps für die jeweilige Messeinstellung bestimmt werden. Beim Amplitudensweep wird die Winkelgeschwindigkeit konstant gehalten, während die Schwingungsamplitude der Verformung ($\dot{\gamma}$) variiert wird (s. Abb. 22).

Hier erhält man den Bereich der komplexen Viskosität in dem sich das Material linear viskoelastisch verhält. In diesem Bereich ist das komplexe Modul G^* bzw. G' oder G''

konstant, d.h. dass man theoretisch lösbare Differentialgleichungen erhält und die Koeffizienten der zeitlichen Ableitung Konstanten sind. Verlässt man den linear viskoelastischen Bereich bei höheren Scheramplituden sind die Abweichungen bezogen auf die oben genannten Werte nicht mehr deutbar. Daher nimmt man nur im Bereich der Linear-Viskoelastizität einen Frequenzsweep auf, bei dem bei gleichbleibender Schwingungsamplitude aber variiert Winkelgeschwindigkeit gemessen wird (s. Abb. 22). Der Schnittpunkt von G' mit G'' wird mit steigendem mittlerem Molekulargewicht zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Bei engen Molekulargewichtsverteilungen steigt der Schnittpunkt zu höheren Modulwerten. Aus dem Amplitudensweep sowie aus dem Frequenzsweep kann man also auf die Struktur der Probe schließen, wenn man die Größen der Module miteinander vergleicht, den Phasenverschiebungswinkel δ und die komplexe Viskosität in die Beobachtungen mit einbezieht.

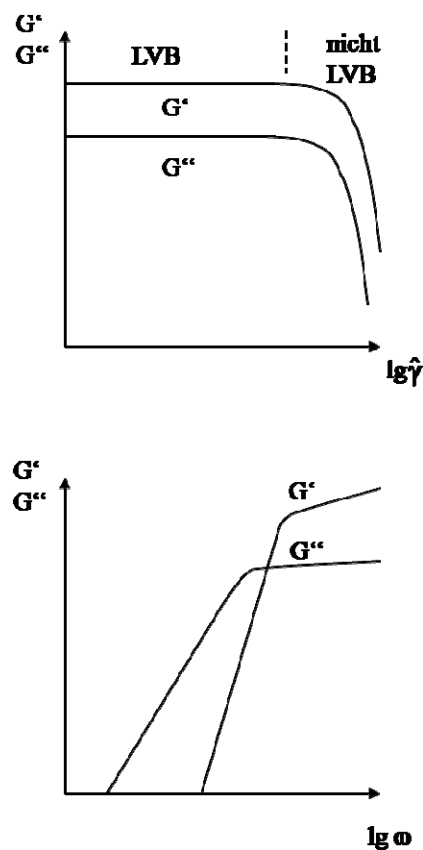


Abb. 22: Beispielverläufe von G' und G'' in einem Amplitudensweep (lg γ) (LVB= linear viskoelastischer Bereich) und Frequenzsweep (lg ω)

Die Betrachtung der komplexen und dynamischen Viskositäten in der Auftragung der Cox-Merz Beziehung liefert eine Aussage über die Art der vorliegenden Wechselwirkungen im Material. Die Cox-Merz Beziehung besagt, dass die bei einer stationären Scherströmung und bei sehr niedrigem Geschwindigkeitsgefälle gemessene dynamische Viskosität einer nicht-

Newtonschen Flüssigkeit der komplexen Viskosität unter der Voraussetzung sehr kleiner Winkelgeschwindigkeiten entspricht. Bei Polymerlösungen liegen die Messkurven im Falle von rein mechanischen Verschlaufungen der Polymerketten übereinander, wogegen sie bei physikalischen Wechselwirkungen nicht miteinander übereinstimmen [53]. Häufig ist zu beobachten, dass bei der zerstörungsfreien Oszillationsmessung die komplexe Viskosität höher als die dynamische Viskosität bei Scherbelastungen ist. Die physikalischen Wechselwirkungen halten dem wachsenden Schergefälle nicht stand, während sie bei einer oszillierenden Belastung weniger zerstört werden. Bei einer Scherbelastung können zusätzlich chemische Bindungen gebrochen werden. Auch chemische Gele lassen sich durch die Cox-Merz Beziehung charakterisieren. Durch eine Vernetzung werden die physikalischen Wechselwirkungen der Polymerketten verbessert, so dass die dynamische und komplexe Viskosität in einer Cox-Merz Auftragung nicht übereinstimmen. In manchen Fällen kommt es bei sehr hoher chemischer Vernetzung zu einer Störung der physikalischen Wechselwirkungen, so dass der Abstand der beiden Viskositäten verringert wird, aber auch in diesem Fall nicht übereinstimmt.

3.1.3.2 Ergebnisse der rheologischen Messungen der wässrigen

Polymerlösungen

Bei Messung der dynamischen Viskosität konnten die größten Effekte beobachtet werden. Daher werden an dieser Stelle die dynamischen Viskositäten der reinen wässrigen Copolymerlösungen mit den Mischungen der in den Abbildungen aufgeführten Copolymerlösungen sowie deren jeweiliger Terpolymerlösungen miteinander verglichen. Die Massenkonzentration der Polymere war bei allen Messungen gleich.

Alle wässrigen Lösungen wurden mit Hilfe der Platte-Platte Messanordnung rheologisch vermessen, wobei ein strukturviskoses Verhalten zu beobachten war. Beispielhaft ist der Verlauf der dynamischen Viskosität in Abb. 23 mit Copolymer **20** und der Mischung der wässrigen Lösungen von **17** und **20** gezeigt. Copolymer **17** enthielt Methacrylsäuregruppen, so dass deren wässrige Lösung mit den jeweiligen Amidgruppen enthaltenen Copolymerlösungen für die rheologischen Messungen vermischt wurde. In niedrigen Bereichen des Schergefälles unter 0,02 Hz und bei kleineren Viskositäten sind bei der roten Kurve Abweichungen zu erkennen. Bei kleineren Schergeschwindigkeiten zeigen

Flüssigkeiten mit niedrigen Viskositäten allgemein Messungenauigkeiten, da sie erst bei größerer Schergeschwindigkeit auf die Belastung ansprechen. Anfänglich lässt sich ein Bereich erkennen in dem die Viskosität sehr langsam absinkt und sich fast linear verhält. Dieser Bereich stellt den ersten Newtonschen Bereich dar. Nachdem die Viskositäten zunächst mit einer stärkeren Steigung absinken, erreichen sie ab ca. 4 Hz einen zweiten linearen Bereich. Die physikalischen Wechselwirkungen werden während des Absinkens durch die Belastung in Form des Geschwindigkeitsgefälles aufgebrochen. Im 1. und 2. Newtonschen Bereich gleicht das Material einer idealen Newtonschen Flüssigkeit, bei der die Viskosität unabhängig vom Schergefälle ist. Der 1. Newtonsche Bereich zwischen 0,01 und 0,1 Hz wurde für die Berechnung der Viskositäten in der folgenden Betrachtung herangezogen (s. Abb. 23).

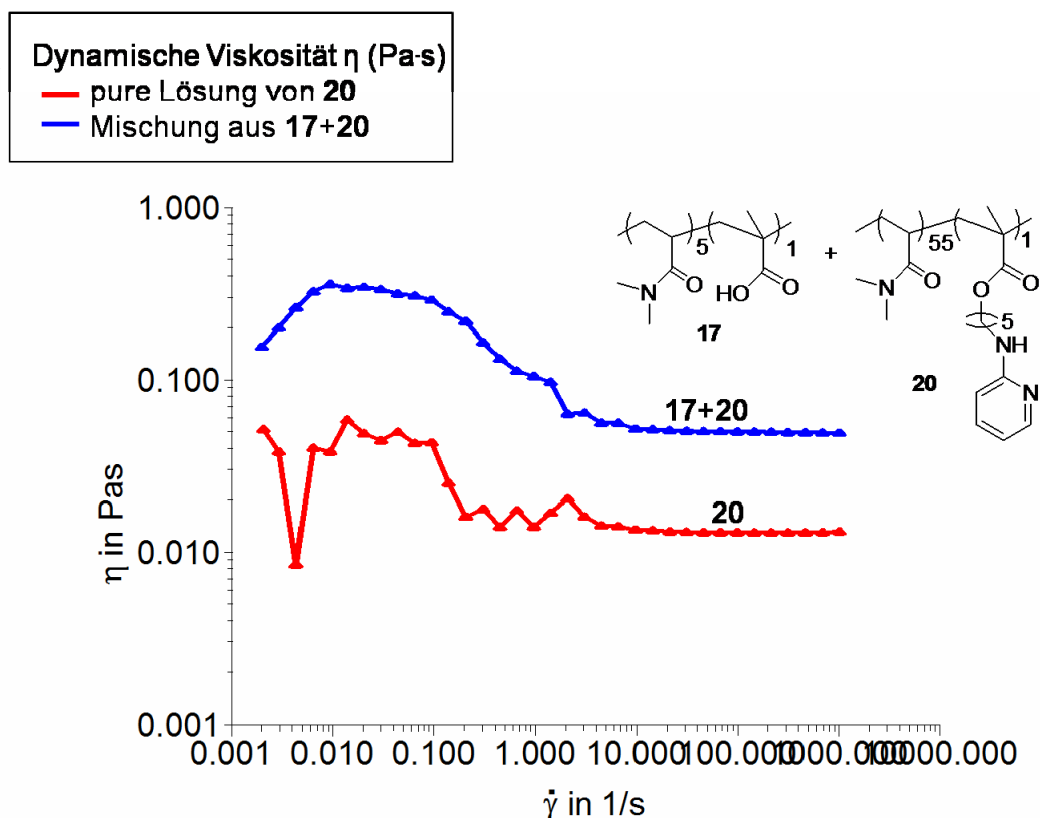


Abb. 23: Viskositätskurve von der wässrigen Copolymerlösung **20** und der Mischung aus **17+20**

Die hier genannten Steigerungsfaktoren wurden auf die Viskositäten der puren wässrigen Amidin-Copolymerlösungen bezogen. Die Zugabe von Polymerlösung **18** zur wässrigen Lösung von **17** erhöhte die dynamische Viskosität η um den Faktor 6,8. Dies kann auf die Amidinium-Carboxylat-Wechselwirkungen zurück geführt werden. Hingegen ist bei der Mischung der wässrigen Lösungen aus Copolymer **19** und **17** ein Abfall der Viskosität zu erkennen. Ein zu geringer Anteil an Monomer **3** im Falle von **19** hat somit keinen Einfluss auf

die Wechselwirkung der Polymerketten. Das entsprechende Terpolymer **29** zeigt bezogen auf seine vergleichbar kleine molare Masse eine moderat hohe Viskosität, die über der Viskosität der puren Amidin-Copolymere **18** und **19** liegt (s. Abb. 24). Daher wird angenommen, dass diese Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen auch in den Terpolymeren vorliegt.

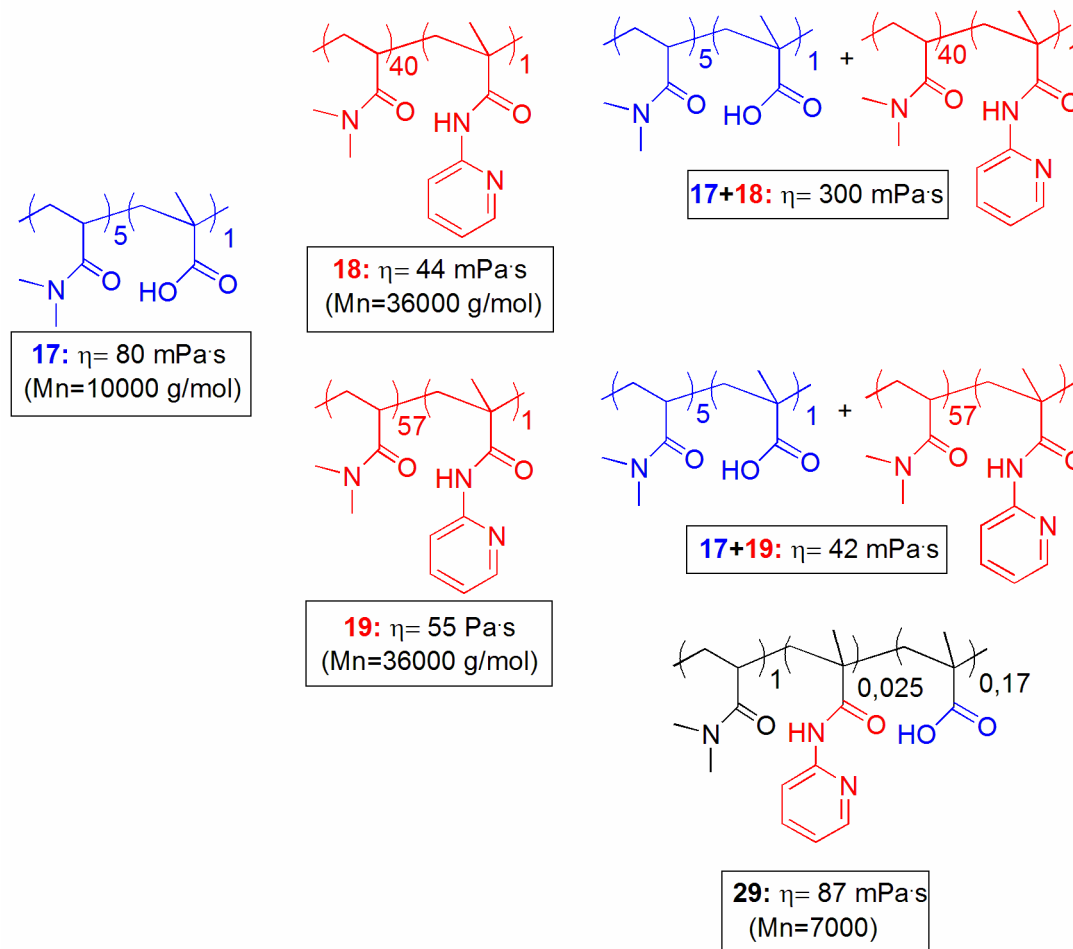


Abb. 24: Gemittelte Dynamische Viskositäten der wässrigen Lösungen von **17**, **18**, **19**, **29** und den Mischungen aus **17+18**, **17+19** im Bereich von 0,01-0,1 Hz

Eine Steigerung der Viskosität um den Faktor 7,1 wurde durch das Copolymer **20** erzeugt, dessen Monomer **10** zwischen der Methacrylatgruppe und dem Aminopyridin eine Pentylkette enthält (s. Abb. 25). In diesem Fall erfolgte eine stärkere Wechselwirkungen zwischen den Amidin- und den Carboxylgruppen, da die Amidin-Gruppen weiter vom Polymer-Rückgrat entfernt waren. Auch bei anderen Polymersystemen konnte bereits gezeigt werden, dass bei Entfernung der wechselwirkenden Gruppe vom Polymerrückgrat stärkere Wechselwirkungen erfolgen können [54].

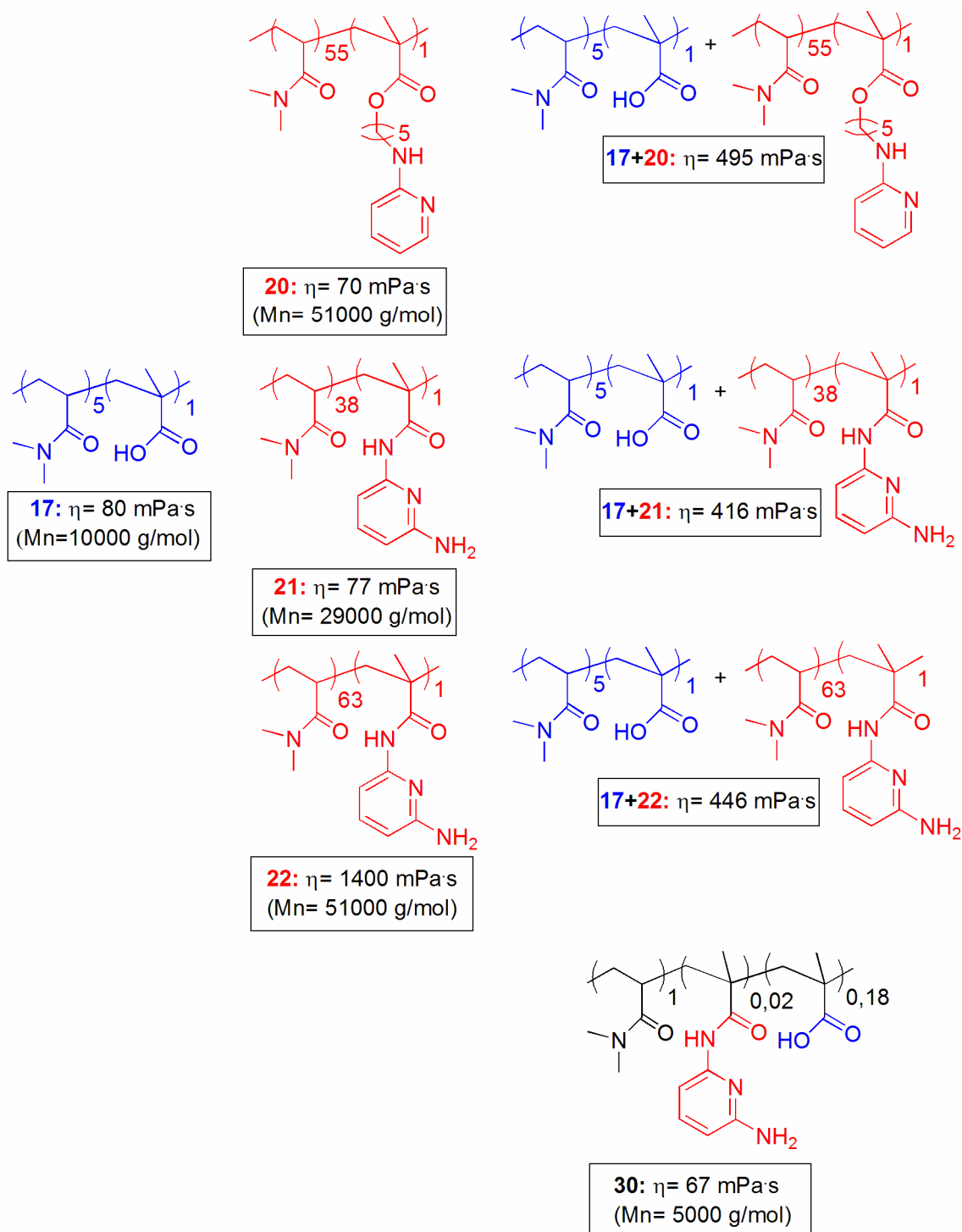


Abb. 25: Gemittelte dynamische Viskositäten der wässrigen Lösungen von 17, 20-22, 30 und der Mischungen von 17-20, 17+21, 17+22 im Bereich von 0,01-0,1 Hz

Im Copolymer **21** befindet sich das Monomer **6** mit einer zusätzlichen Amino-Gruppe am Pyridinring. Auch hier war bei einem höheren Anteil von **6** eine Viskositätssteigerung um den Faktor 5,4 zu erkennen, wobei eine niedrige Menge des Monomers zu einer Viskositätserniedrigung führte. Somit hatte die zusätzliche Amino-Gruppe keinen Einfluss auf die Viskosität, da der Viskositätsanstieg geringer als bei der Mischung von **17** und **19** war.

Das Terpolymer **30** hatte im Vergleich mit den Mischungen eine geringere Viskosität, was auf seine vergleichbar niedrige molare Masse zurückzuführen ist (s. Abb. 25). Die eingebaute Arginin-Gruppe in Copolymer **23** erzeugte in der Mischung mit **17** den höchsten Anstieg um den Faktor 12 (s. Abb. 26). Arginin ist für solch eine gute Wechselwirkung mit Carboxylat-Gruppen in Hinblick auf Proteine bereits bekannt [39], so dass der Anstieg damit zu erklären ist. Auch das Terpolymer **31** liegt von seiner Viskosität her im höheren Bereich.

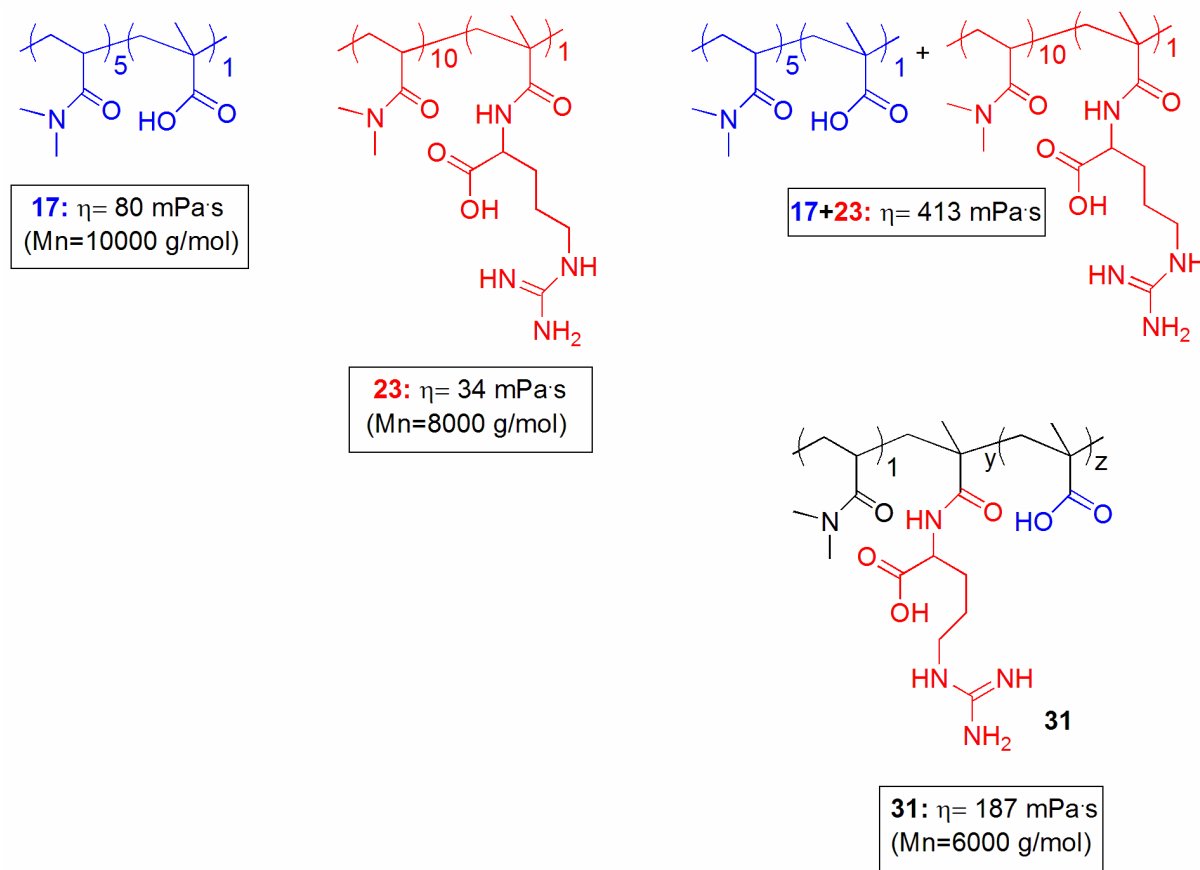


Abb. 26: Gemittelte dynamische Viskosität der wässrigen Lösung von **17**, **23**, **31** und der Mischung aus **17+23** im Bereich von 0,01-0,1 Hz

Bei niedrigerem Gehalt von Monomer **13** in **24** lag für die Mischung aus **17** und **24** ein Anstieg der Viskosität um den Faktor 1,1 vor während bei höherem Gehalt an **13** bei **17** und **25** ein Anstieg um den Faktor 2,4 erreicht werden konnte. Das Terpolymer **32** erreichte Viskositäten im Bereich der entsprechenden Copolymere **24** und **25** (s. Abb. 27).

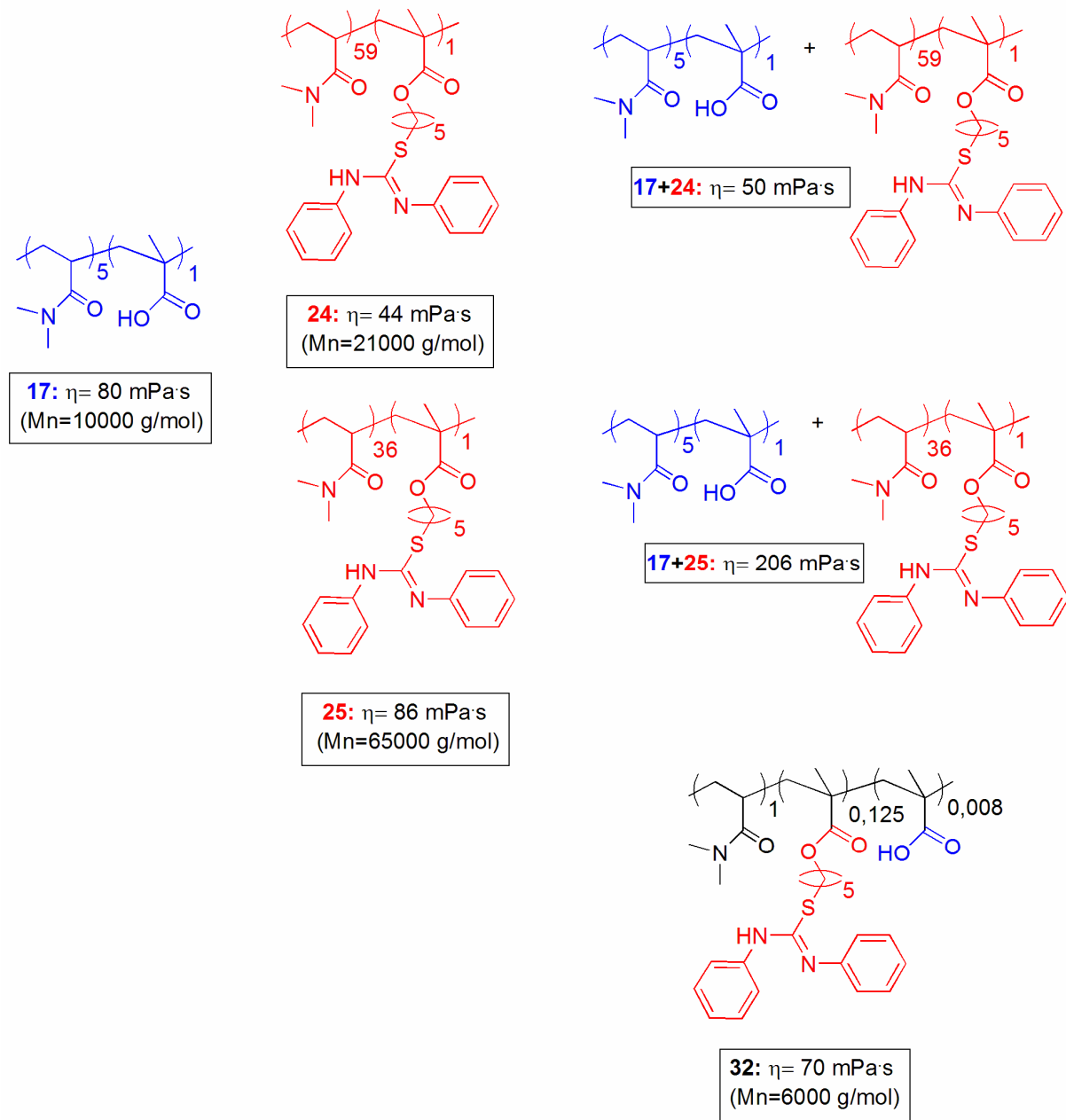


Abb. 27: Gemittelte dynamische Viskosität der wässrigen Lösung von 17, 24, 25, 32 und der Mischung aus 17+24 und 17+25 im Bereich von 0,01-0,1 Hz

Anhand der rheologischen Messung mittels Amplitudensweep lässt sich erkennen, welche Art der Wechselwirkung vorherrschte. Hierbei war der Viskositätsmodul generell größer als der Elastizitätsmodul G' . Das ließ sich darauf zurückführen, dass die Amidinium-Carboxylat Wechselwirkung stark mit den H-Brücken des Lösemittels Wasser konkurrierten. Der Elastizitätsmodul G' war bei der wässrigen Lösung von **25+17** höher, da die Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen stärker vorlagen, als bei **24+17**. Anhand der Frequenzsweeps aller Copolymerlösungen konnte gezeigt werden, dass es sich rheologisch gesehen um

„Pasten“ handelte, da beide Module bei einer bestimmten Frequenz einen Schnittpunkt aufwiesen.

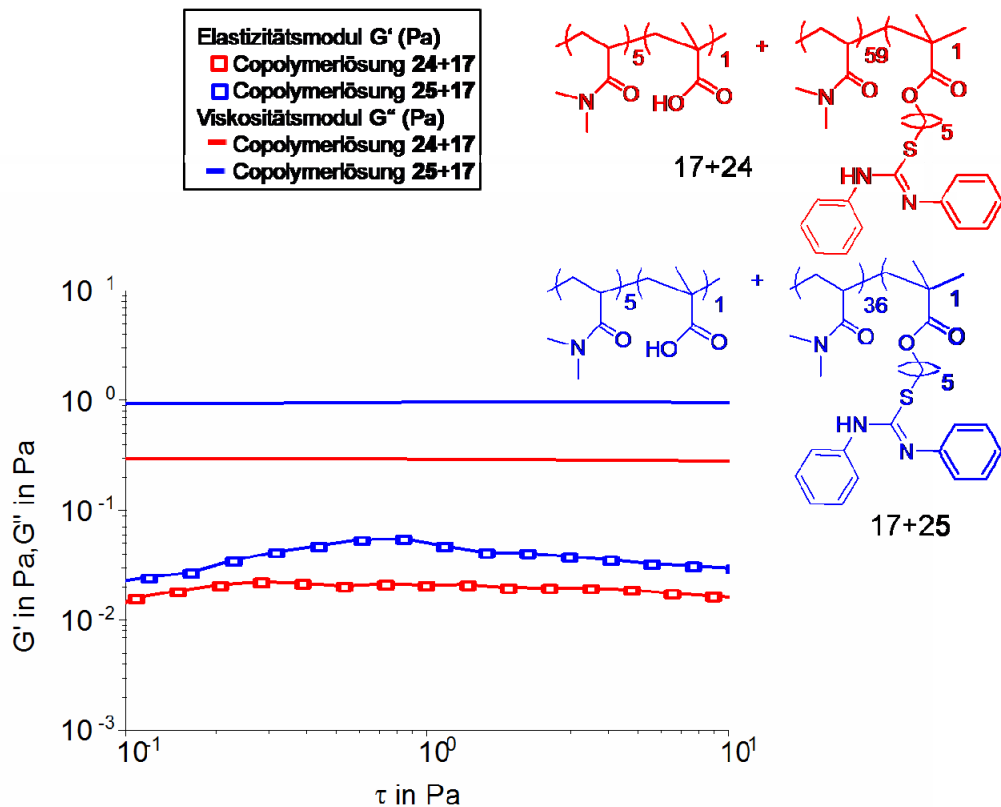


Abb. 28: Amplitudensweep mit dem Elastizitätsmodul G' und Viskositätsmodul G'' von den wässrigen Copolymerlösungen 24+17 und 25+17

3.1.4 DLS-Messungen

Mittels DLS kann die Partikelgrößenverteilung bzw. die Verteilung des hydrodynamischen Durchmessers in stark verdünnten Dispersionen bzw. Suspensionen von 1 nm bis 1 μm bestimmt werden. Daher wird sie häufig zu Charakterisierung von Biopolymeren und Polymeren verwendet. Der einfallende Lichtstrahl mit der Intensität I_0 und Wellenlänge λ wird durch die Probe in jede Richtung gestreut. Bei einem bestimmten Winkel θ wird das einfallende Licht i_0 detektiert. Dieses Streulicht wird in Form der reduzierten Streuintensität R_θ beschrieben (s. Abb. 29):

$$R_\theta = \frac{i_\theta \cdot r^2}{I_0} \quad (17)$$

In der Formel stellt r den Abstand zwischen streuender Probe und Detektor dar. Die Intensität der Streustrahlung ist winkelabhängig [55].

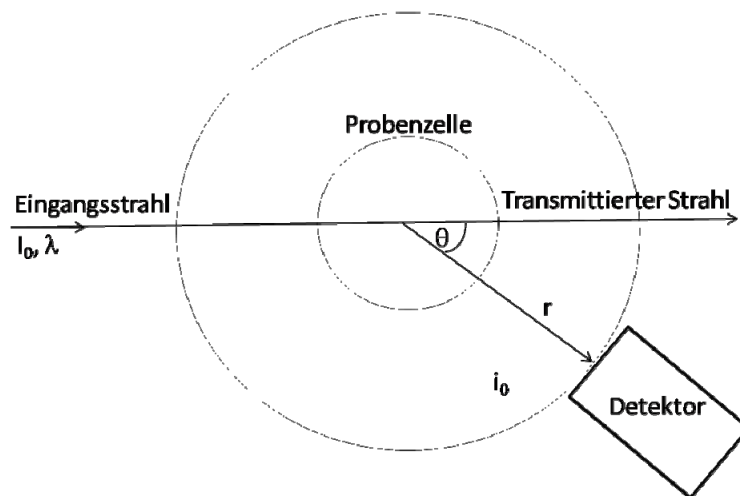


Abb. 29: Schematische Darstellung der wichtigsten Teile einer Apparatur zur Messung des Streulichtes einer Polymerlösung

Die Diffusion der Partikel erzeugt aufgrund ihrer Brownschen Molekularbewegung in Lösung bei Einstrahlung von Laserlicht ein zeitlich fluktuierendes Streulichtsignal. Die gemessene Korrelationsfunktion dieses fluktuierenden Streulichtsignals kann dann zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius bzw. Durchmessers heran gezogen werden [56]:

Nach der Stokes-Einstein-Beziehung gilt für den Diffusionskoeffizienten D und den Reibungskoeffizienten f :

$$D = \frac{k \cdot T}{f} \quad (18)$$

k : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur

Für ein sphärisches Molekül mit dem Radius r und ein Lösemittel mit der Viskosität η gilt für f :

$$f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \quad (19)$$

Nun lässt sich mit Formel (18) über den aus der Fluktuationszeit bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten D_s der mittlere hydrodynamische Radius R_H berechnen:

$$D_s = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_H} \quad (20)$$

Die DTS Software des DLS Gerätes kann anhand dieser Formeln den hydrodynamischen Durchmesser errechnen.

Für die DLS-Messung wurden die reinen wässrigen Polymerlösungen von Copolymer **17** und **20** mit der Mischung der beiden Copolymere verglichen. Die Massenkonzentration der jeweiligen Polymere war bei allen Messungen gleich. In Abb. 30 lässt sich erkennen, dass der hydrodynamische Durchmesser von 6,5 nm bzw. 8,6 nm bei Copolymer **17** auf 10,9 nm bei der Mischung von **17** und **20** ansteigt. Auch mit Copolymer **23** konnte eine Zunahme beobachtet werden.

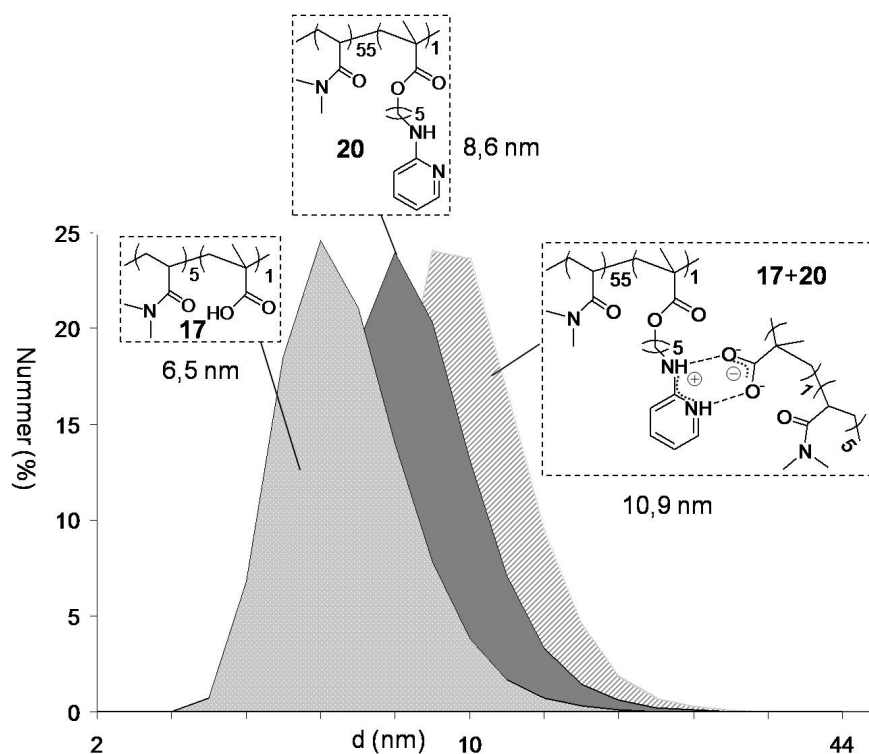


Abb. 30: DLS-Messung der wässrigen Copolymerlösungen aus **17**, **20** und der Mischung von **17** und **20**

Bei Copolymeren auf der Basis von N-Isopropylacrylamid (**26**) konnte eine Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers bei der Mischung von Copolymer **27** und **28** von 4,2 bzw. 7,2 nm auf 11,4 nm beobachtet werden. Bei Zusatz einer bifunktionellen Säure, der Bernsteinsäure, zu einer wässrigen Lösung von Copolymer **28** nahm der hydrodynamische Durchmesser auf 12,9 nm zu (s. Abb. 31).

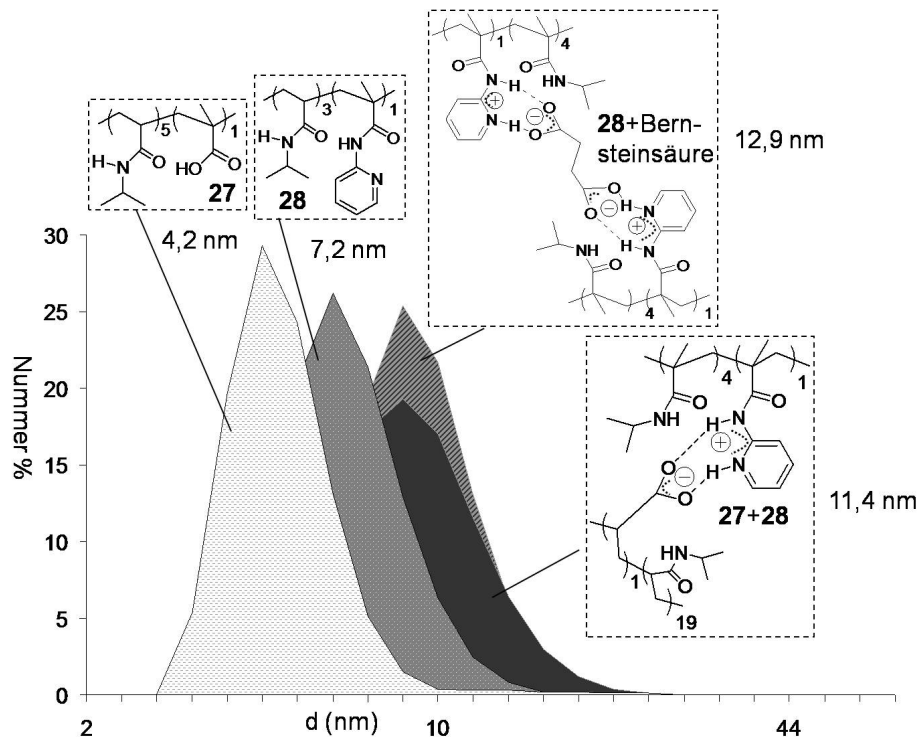


Abb. 31: DLS Messung von Copolymer 27, 28, der Mischung aus 27 und 28 und der Mischung von 28 und Bernsteinsäure

Aufgrund der DLS-Messungen kann man annehmen, dass sich bei Kombination der beiden Copolymere größere Aggregate bilden, die auf die Bildung von physikalischen Netzwerken hinweisen.

3.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

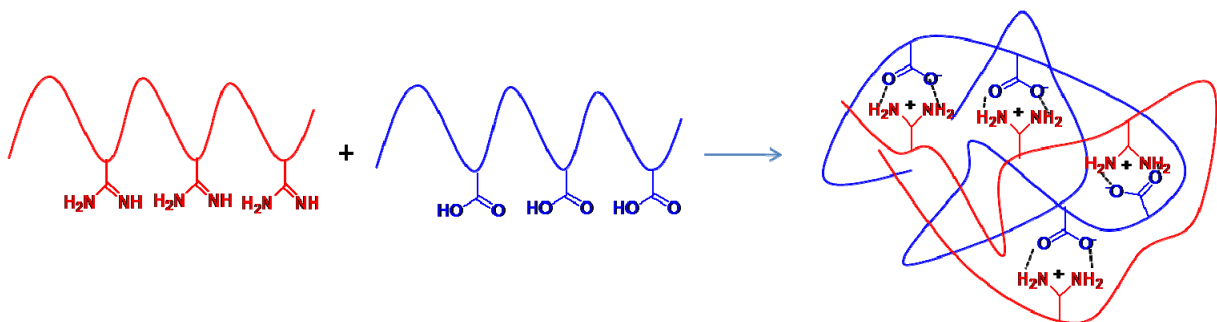


Abb. 32: Amidin-Carboxylat Wechselwirkungen führen zu einem physikalischen Netzwerk

Bei den rheologischen Messungen der dynamischen Viskositäten wurde in Abschnitt 3.1.3.2 auf die Viskositätssteigerungen in der Mischung der Polymerlösungen im Vergleich zu den reinen Amidin-Copolymerlösungen eingegangen. In Abb. 33 sind die Copolymere und Terpolymere nach der Stärke ihrer Wechselwirkungen geordnet, wobei das Monomer 14

basierend auf Arginin die stärkste Wechselwirkung aufwies. Darüber hinaus zeigten die DLS-Messungen eine Bildung von größeren Aggregaten bei Mischung der Amidin- und Carboxyl-Gruppen haltigen Copolymere (s. Abb. 32). Allerdings ist das polare Lösemittel Wasser ein zu großer Konkurrent zu den H-Brücken. Die erhaltenen Viskositäten sind deshalb nicht sehr hoch. Es muss in weiteren Versuchen gezeigt werden, dass Gele mit höheren Viskositäten nur in aprotischen Lösemitteln mittels Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen hergestellt werden können.

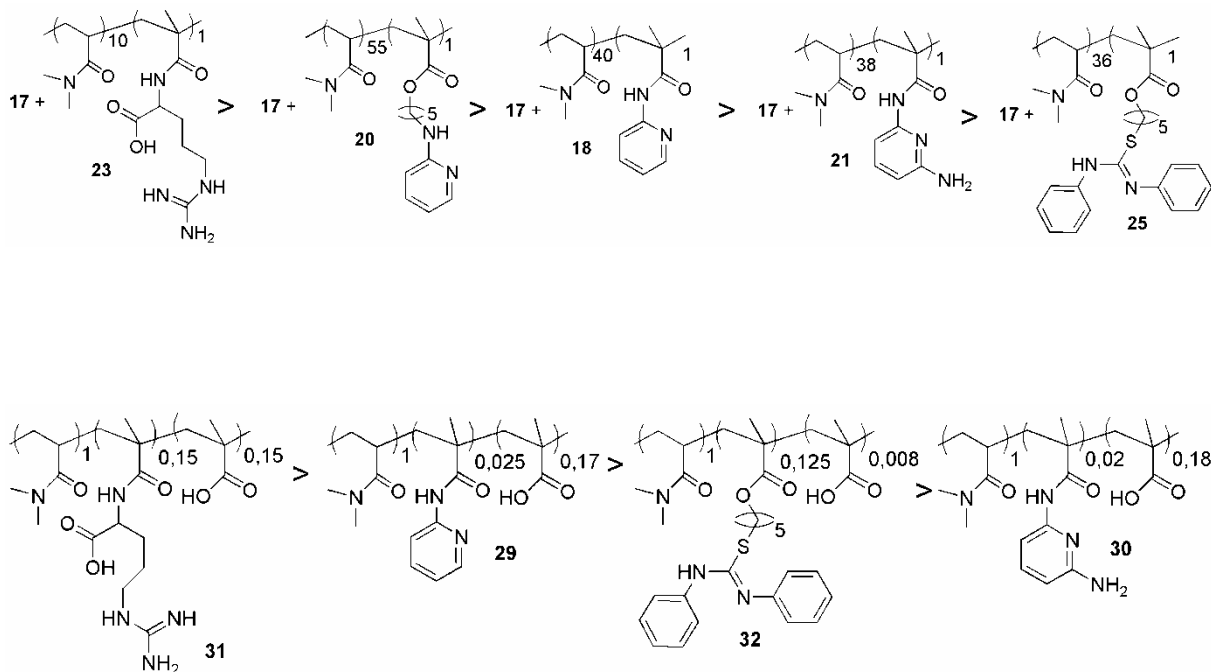


Abb. 33: Copolymer-Mischungen und Terpolymere sortiert nach den Ergebnissen der rheologischen Messung der dynamischen Viskosität ihrer wässrigen Lösungen

3.2 Chemische Netzwerke

Das nachfolgende Kapitel beschreibt die Synthese und Charakterisierung von Polymeren im Hinblick auf Anwendungen in Glasionomerzementfüllungen für die Zahnheilkunde [4-5]. Im Rahmen einer Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Klee von der Firma DENTSPLY sollte Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure polymeranalog modifiziert werden, so dass sie durch Zusatz eines Initiators chemisch vernetzt werden kann um somit härtere Glasionomerzementfüllungen zu erzeugen. Als Vernetzungsmethode sollte hierbei die oxidative Kupplungsreaktion von Mercapto-Gruppen bzw. die Thiol-En Reaktion zwischen Thiolen und Allylverbindungen das Basiskonzept darstellen (s. Abb. 34).

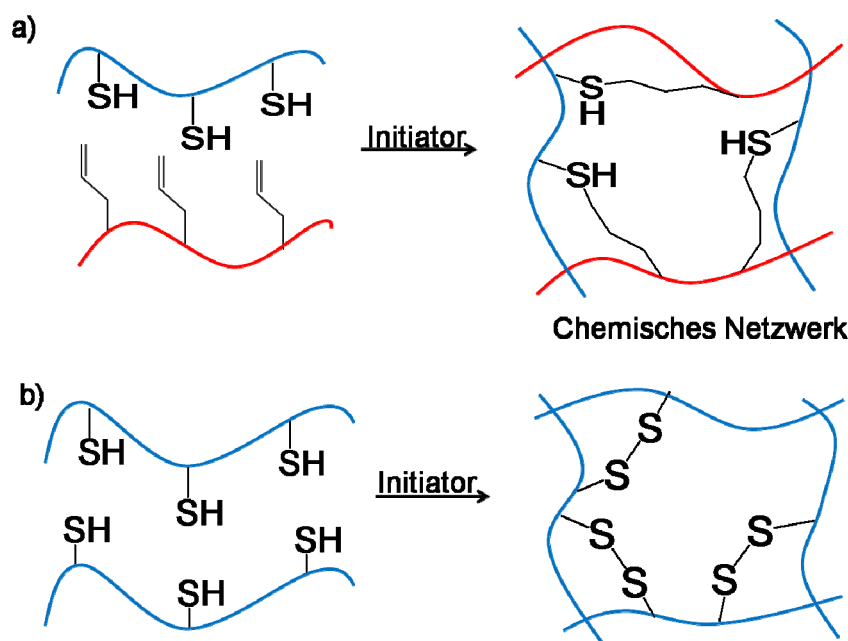


Abb. 34: Basiskonzept a) Thiol-En, b) Disulfid-Kupplung

3.2.1 Mikrowellenunterstützte Synthese der Thiol-Komponente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polyacrylsäuren (**33/ 41**) sowie Polymethacrylsäure (**34**) in der Mikrowelle polymeranalog mit Cysteamin modifiziert. Die Polyacrylsäure **33** enthält geringe Itaconsäureanteile. Zur Vereinfachung wurde in dieser Arbeit auf die Abbildung der Itaconsäure verzichtet. Die Amidierung von Methacrylsäure bzw. Acrylsäure mit verschiedenen Aminen wie z.B. n-Hexylamin in der Mikrowelle wurde bereits in unserem Arbeitskreis untersucht [57]. Auch die polymeranaloge Reaktion an Polyacrylsäure konnte mit Adamantylamin bereits durchgeführt werden [58].

3.2.1.1 Theoretische Grundlagen der Mikrowelle [59]

Mikrowellen sind im elektromagnetischen Spektrum zwischen der Wellenlänge von Infrarotstrahlung und der von ultrakurzen Radiowellen einzuordnen. Die Wellenlänge liegt zwischen 1 cm und 1 m mit einer Frequenz von 30 GHz bis 300 MHz. Der Zusammenhang zwischen Energie E , Frequenz ν , Wellenlänge λ und Kreisfrequenz ω ist durch die folgende

Gleichung gegeben, wobei $\hbar$ als reduziertes Planksches Wirkungsquantum und h als Planksches Wirkungsquantum definiert ist:

$$E = \hbar \cdot \omega = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (21)$$

Für diese Arbeit wurde eine „CEM-Discover monomode“ Mikrowelle verwendet, die mit einer Frequenz von 2,45 GHz bzw. einer Wellenlänge von 12,22 cm einstrahlt. Der Probenraum der Mikrowelle ist von der Größe her so konstruiert, dass keine Interferenzen auftreten können und somit ein homogenes Mikrowellenfeld vorliegt. Obwohl die Photonen in der Mikrowellenstrahlung lediglich einen Energiegehalt von $0,155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzen und noch nicht mal Wasserstoff-Brücken-Bindungen ($E=3,8\text{-}42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) spalten können, laufen dennoch chemische Reaktion mit ihrer Hilfe ab. Während der Bestrahlung werden die Ladungen im Material polarisiert und die Dipole richten sich extrem schnell in der Feldrichtung des elektrischen Feldes aus. Da in flüssigen und festen Substanzen eine Ausrichtung nicht ungehindert möglich ist, entsteht aus der Reibung der Moleküle Wärme, so dass die Aufheizung homogen im gesamten Reaktionsansatz erfolgt. Hierbei wird der Unterschied zum konventionellen Aufheizen im Ölbad deutlich, bei dem nur von außen und nicht gleichmäßig erhitzt wird (s. Abb. 35).

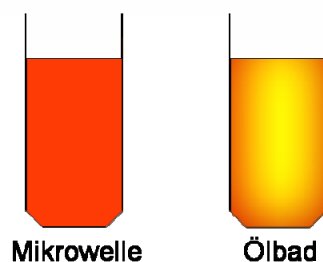


Abb. 35: Unterschied zwischen der Aufheizung eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit in der Mikrowelle (homogene Aufheizung) und im Ölbad (nur von außen heißend)

Bei der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen und einem dielektrischen Medium, werden die Speicherung der elektromagnetischen Energie im bestrahlten Medium und die thermische Umwandlung mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\vec{S} = \vec{S}^e - j\vec{S}^{te} = \vec{S}_0 \vec{S}^e - j\vec{S}_0 \vec{S}^{te} \quad (22)$$

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum

ϵ' = realer Teil der komplexen Dielektrizitätskonstante

ϵ'' = komplexer Teil der komplexen Dielektrizitätskonstante

ϵ_r' = reale Teil der relativen komplexen Dielektrizitätskonstante

ϵ_r'' = komplexe Teil der relativen komplexen Dielektrizitätskonstante

Die Speicherung der elektromagnetischen Energie wird durch den realen Teil ϵ' und ϵ_r' repräsentiert, wobei dieser dem Anteil der in Feldrichtung des elektrischen Feldes ausgerichteten polarisierten Moleküle entspricht. Der imaginäre Teil steht für die ungeordneten Zustände, die zu thermischem Verlust der elektromagnetischen Energie führen. Im Vakuum ist die elektrische Verschiebung $\vec{D}$ mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und dem elektrischen Feld $\vec{E}$ wie folgt verknüpft:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (23)$$

In einem dielektrischen Medium verändert sich (23) zu (24), so dass die Polarisierbarkeit $\vec{P}$ mit steigender Dielektrizitätskonstante ϵ ansteigt. Polare Moleküle sprechen also mehr auf die Mikrowellenstrahlung an, als unpolare Substanzen.

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (24)$$

In dem Zusammenhang spricht man bei mikrowellenunterstützten Reaktionen von dem sog. thermischen oder kinetischen Effekt, der im Gegensatz zum Ölbad ein sehr schnelles Aufheizen auf sehr hohe Temperaturen und bei verschlossenen Gefäßen hohe Drücke ermöglicht. Häufig wird auch vom spezifischen Mikrowelleneffekt gesprochen, wobei die Reaktion wie auch bei konventionellem Heizen nach Arrhenius verläuft. Bei einer geschlossenen Druckviale kann ein gut absorbierendes, also polares Lösemittel über seine Siedetemperatur hinaus erhitzt werden [60]. Durch polare Reaktanden entstehen in unpolaren

Lösemitteln sog. mikroskopische heiße Punkte, die die Umgebung mit aufheizen. Auch die Anwesenheit von polaren Katalysatoren in heterogenen Ansätzen führt zur Beschleunigung der Reaktion. Nicht thermische Mikrowelleneffekte werden in manchen Fällen ebenfalls diskutiert. Sie beruhen auf der direkten Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit spezifischen Molekülen im Reaktionsmedium. Hierbei wird der Energiebetrag der Reaktion bzw. Aktivierung oder der präexponentielle Faktor A der Arrhenius-Gleichung verändert. Die Aktivierungsenergie könnte z.B. gesenkt werden, wenn ein unpolarer Grundzustand in einen polaren Übergangszustand übergeht. Im Prinzip kann ein nicht thermischer Effekt nur dann genau bestimmt werden, wenn die Substanzen durch die Mikrowellenstrahlung nicht aufgeheizt werden [61].

Besonders bei Amidierungsreaktionen bietet die Bestrahlung mit Mikrowellen die Möglichkeit einer schnellen und einfachen Reaktionsführung, da Lösemittel, Katalysatoren, Kupplungsreagenzien oder aktivierte Reaktanden, wie beispielsweise Säurechloride nicht eingesetzt werden müssen. Häufig können quantitative Umsätze innerhalb weniger Minuten erreicht werden, so dass man diesen Vorteil auch bei polymeranalogen Reaktionen anwenden kann. Durch die Bestrahlung in der Mikrowelle wird ein neuer Reaktionsweg eingeschlagen, der unter konventionellem Heizen im Ölbad nicht möglich ist. Es liegt ein nicht thermischer Mikrowelleneffekt vor, bei dem zunächst das Salz aus den Säuregruppen und der Aminogruppen als polarer Übergangszustand entsteht. Dieser Übergangszustand wird aufgrund seiner Polarität in der Mikrowelle bevorzugt gebildet und zur weiteren Reaktion optimal quantitativ umgesetzt [62].

3.2.1.2 Mikrowellenunterstützte Amidierung von Poly(meth)acrylsäure

Für die Synthese der Thiol-modifizierten Polyacrylsäure bzw. Polymethacrylsäure wurde Cysteamin (**35**) als Amin-Komponente ausgewählt, da es sich hierbei um ein gesundheitlich unbedenkliches Derivat des Cysteins und vor allem um einen Feststoff handelt. Die Mikrowellenreaktion erfolgte nach Vermischen der Polyacrylsäure (**33**) bzw. Polymethacrylsäure (**34**) mit dem Amin **35** ohne Zusatz von Lösemitteln.

Zunächst wurde die Mikrowellenreaktion mit einer Polyacrylsäure mit $M_w=136$ kDa (**33**) und 5, 10 und 20 mol-% **35** bei 75 W Bestrahlung und einer Reaktionszeit von 12 Minuten unter einer Maximaltemperatur von 220 °C durchgeführt. Die Temperaturmessung wurde mittels Fiberoptik durchgeführt, um die Temperatur während der Reaktion in der Substanz messen zu können. Nach dieser Behandlung war die Polyacrylsäure nicht mehr in destilliertem Wasser löslich, aber konnte in konzentrierter Natronlauge bei 80 °C gelöst werden (s. Abb. 36). Es wurden die entsprechenden Natrium-Salze **37 a-c** erhalten.

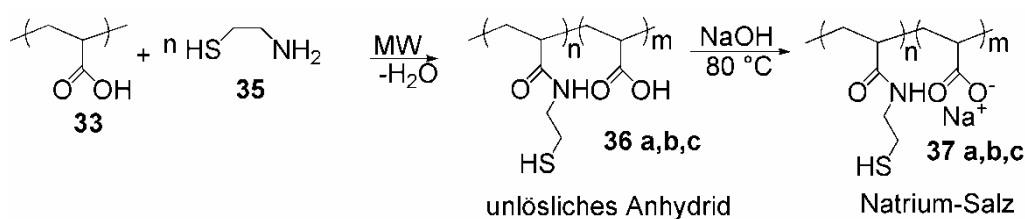


Abb. 36: Mikrowellenunterstützte Amidierung von Polyacrylsäure (**33**) mit **35** zu unlöslichem Anhydrid **36 a-c** und Umsetzung mit Natronlauge zum Natrium-Salz **37 a-c**

Oberhalb einer Temperatur von ca. 110 °C bei der Mikrowellenreaktion bildeten sich im Falle der verwendeten Polyacrylsäure (**33**) zunehmend in Wasser unlösliche Anhydride (s. Abb. 37) [63-64]. Auch eine Imid-Bildung mit **35** war hierbei möglich [65]. Die Anhydride ließen sich durch Behandlung mit Natronlauge wieder spalten und somit in Lösung bringen.

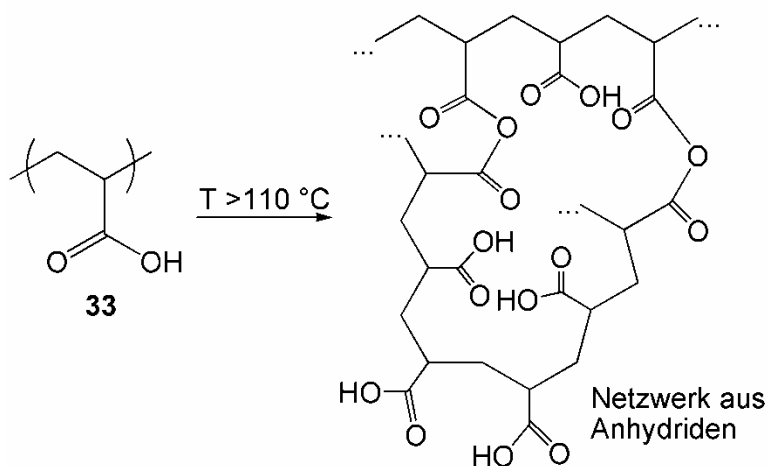


Abb. 37: Ausschnitt des durch Anhydridbildung entstandenen Netzwerkes aus der Polyacrylsäure (**33**) bei Temperaturen oberhalb von 110 °C

Nach einwöchiger Dialyse des Polymers konnte mittels Elementaranalyse des Stickstoffes festgestellt werden, dass beim Einsatz von 5, 10 und 20 mol-% von **35** der Umsatz nahezu

quantitativ war. Wurde das Polymer zunächst gefriergetrocknet und danach in Wasser wieder gelöst, war es bereits über Disulfid-Brücken vernetzt. Daher war es in gelierter Form sowie als Natrium-Salz nicht für die Verwendung in GIZ geeignet. Die Säure-Base Reaktion während des Anmischens von GIZ erfordert als saure Komponente eine gut in Wasser lösliche Polyacrylsäure.

Damit auch bei Anhydrid- bzw. Imidbildung lösliche Polyacrylsäuren erhalten werden konnten, wurde für die Mikrowellenreaktion nun eine niedermolekulare Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von $M_w=1800$ g/mol (**38**) verwendet. Die Anhydrid- bzw. Imidbildung führte in diesem Fall zu weniger verschlauften und weniger dichten Netzwerken. **38** ließ sich bei 60 W und 12 Minuten Bestrahlung unter einer Maximaltemperatur von 220 °C mit 5, 10 und 20 mol-% von **35** laut Stickstoff-Elementaranalyse quantitativ umsetzen (s. Abb. 38). Es wurden Polymere **39 a-c** erhalten, die in Wasser vollständig löslich waren, so dass sie für weitere Tests in einer Formulierung für GIZ zur Verfügung gestellt wurden. Der Zusatz der kurzkettigen Polyacrylsäuren **39 a-c** in GIZ konnte die mechanischen Eigenschaften aufgrund ihres niedrigeren Molekulargewichtes nicht verbessern.

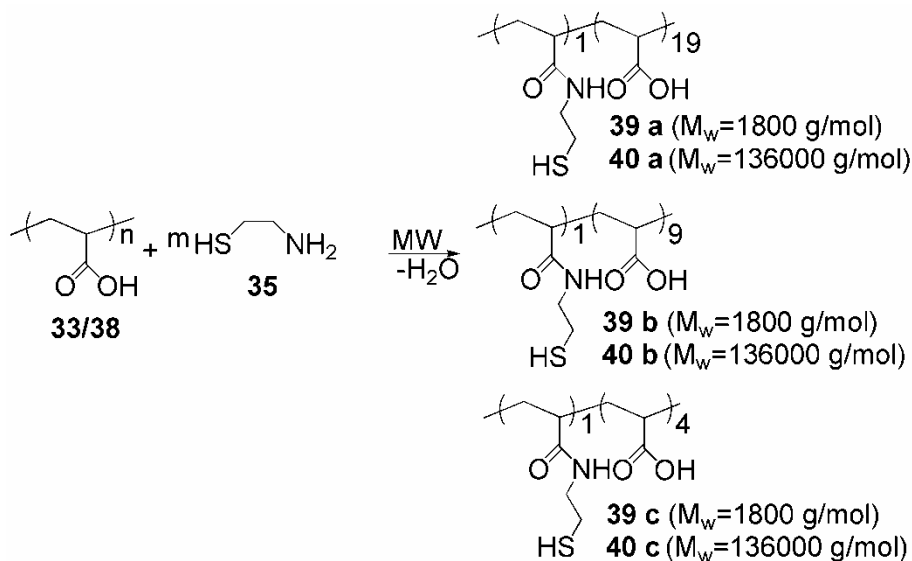


Abb. 38: Mikrowellenunterstützte Amidierung der Polyacrylsäure $M_w=1800$ g/mol (**38**) und Polyacrylsäure $M_w=136000$ g/mol mit **35**

Daher wurde die Reaktion mit der langkettigen Polyacrylsäure (**33**) in der Mikrowelle weiter optimiert, so dass es zu möglichst geringer Anhydrid- bzw. Imidbildung kam. Die Bestrahlung wurde beim Einbau von 5 und 10 mol-% **35** auf 10 W und 10 min reduziert und im Falle von 20 mol-% **35** wurde die Reaktion bei 8 W und 10 min durchgeführt (s. Abb. 38).

Dabei stieg die Temperatur höchstens auf 110 °C an und die erhaltenen Produkte waren in Wasser löslich. Nach einwöchiger Dialyse konnte mittels Stickstoff-Elementaranalyse der Cysteamin-Gehalt berechnet werden, wobei die Umsetzung von **35** auch bei niedrigerer Bestrahlungsleistung nahezu quantitativ verlief.

Die mikrowellenunterstützte Amidierung wurde auch auf Polymethacrylsäure (**34**) übertragen, wobei sie bei 80 W und 10 min Bestrahlung bei unter 110 °C durchgeführt wurde. Hierbei wurde die Polymethacrylsäure (**34**) mit 10 mol-% **35** modifiziert (s. Abb. 39).

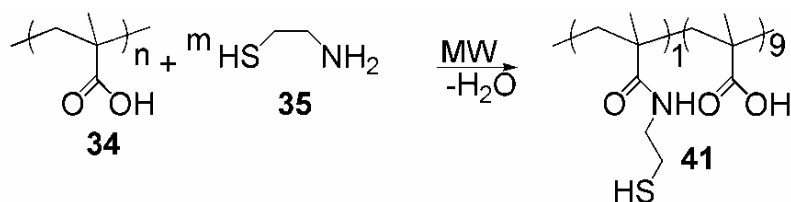


Abb. 39: Mikrowellenunterstützte Amidierung der Polymethacrylsäure (**34**) mit **35** zu Polymer **41**

Weiterhin wurde der Einfluss des Einbaus vom Cysteamin (**35**) auf die Glasübergangstemperatur der Polysäuren untersucht. Bei unmodifizierter Polyacrylsäure (**33**) lag die Glasübergangstemperatur bei 124 °C. Je größer der Anteil von **35** im Polymer war, desto höher stieg die Glasübergangstemperatur an. Bei reiner Polymethacrylsäure (**34**) stieg die Glasübergangstemperatur von 163°C auf 165 °C bei einer Modifizierung mit 10 mol-% Cysteamin (**41**) (s. Tab. 4). Die Bindungsrotation der Polymerkette wurde durch die Amid-Bindungen und durch bereits vorhandene Disulfid-Brücken oder auch Imide oder Anhydriden eingeschränkt [55].

Tab. 4: Glasübergangstemperaturen von PAA **33**, **40 a-c** sowie PMA **34**, **41**

Nummer der Verbindung PAA	Glasübergangstemperatur (°C)
33	124
40 a	139
40 b	148
40 c	160
Nummer der Verbindung PMA	Glasübergangstemperatur (°C)
34	163
41	165

3.2.1.3 Konventionelle polymeranaloge Reaktionen mit

Polyacrylsäure

Für eine potentielle praktische Nutzung wurde auch auf die konventionelle Modifikation der Polyacrylsäure mit Cysteamin (**35**) durch Verwendung von Kupplungsreagenzien untersucht. Die Umsetzung der Polyacrylsäure mit Dodecylamin in dem Lösemittel NMP unter Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) wurde bereits beschrieben[66-67]. Im Gegensatz zur schlechten Löslichkeit von Polyacrylsäure (**33**) in NMP wurde **33** bei 60 °C innerhalb von nur 30 min in DMF gelöst. Allerdings kam es bei der Kondensationsreaktion mit **35** zu spontan einsetzenden Disulfid-Kupplungen und somit zur Bildung von vernetztem Polymer. Die Kupplungsreaktion konnte jedoch erfolgreich in Wasser bei Raumtemperatur mit einem wasserlöslichen Kupplungsreagenz, dem 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid Hydrochlorid (EDAC) mit bis zu 55 %igem Umsatz von **35** durchgeführt werden [68] (s. Abb. 40).

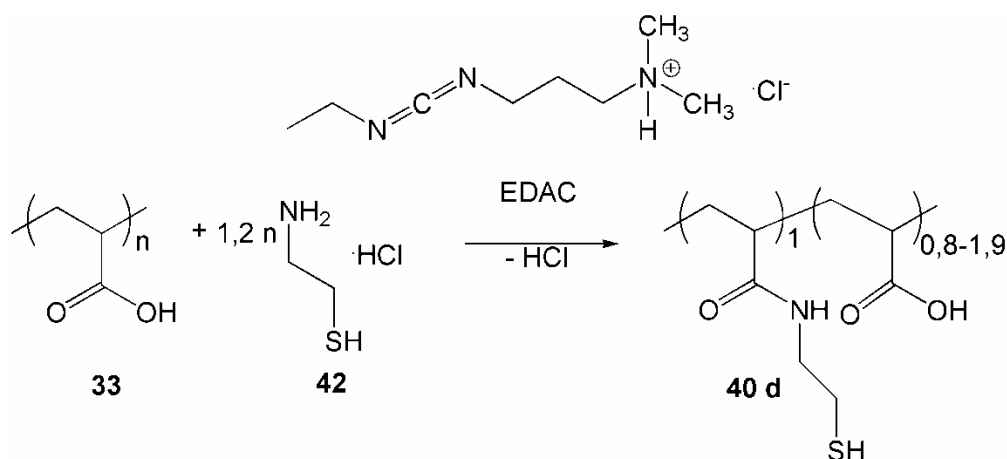


Abb. 40: Polymeranaloge Reaktion von Polyacrylsäure (33**) mit Cysteamin Hydrochlorid (**42**) mit EDAC zu **40 d****

Für die weiteren Versuche im Labormaßstab wurde hauptsächlich die Mikrowellenreaktion aufgrund der Zeitersparnis für die Modifikation der Polyacrylsäure verwendet.

3.2.2 Vernetzung der Thiol-modifizierten Polyacrylsäuren durch Disulfid-Kupplungen und niedermolekulare Vernetzer

Die Thiol-enthaltenden Polyacrylsäuren **37 a-c** und **40 a-c** wurden hinsichtlich ihrer Reaktionsbedingungen für die oxidative Disulfid-Kupplung untersucht. Eine Disulfid-Kupplung durch Luftsauerstoff des Natrium-Salzes der mit Cysteamin-modifizierten Polyacrylsäure **37 a-c** war bei der Trocknung und Aufarbeitung nicht immer zu vermeiden. Allerdings konnte durch Zugabe von Mercaptoethanol durch Reduktion der Disulfid-Brücken das Gel wieder verflüssigt werden (s. Abb. 41). In Schema 2 ist die Entstehung der Thionyl-Radikale im leicht alkalischen Medium dargestellt. Dort erfolgt die Disulfid-Kupplung wesentlich besser als im Säuren. Während bei dem Natrium-Salz der Polyacrylsäure ein stäbchenförmiges, weitmaschiges Polyelektrolyt vorliegt, kann auch eine Oxidation durch Luftsauerstoff wesentlich leichter erfolgen. Bei einem niedrigen pH-Wert liegt die Polyacrylsäure als Polymerknäuel stabilisiert durch H-Brücken in wässriger Lösung vor, so dass eine Oxidation schwerer erfolgen kann.

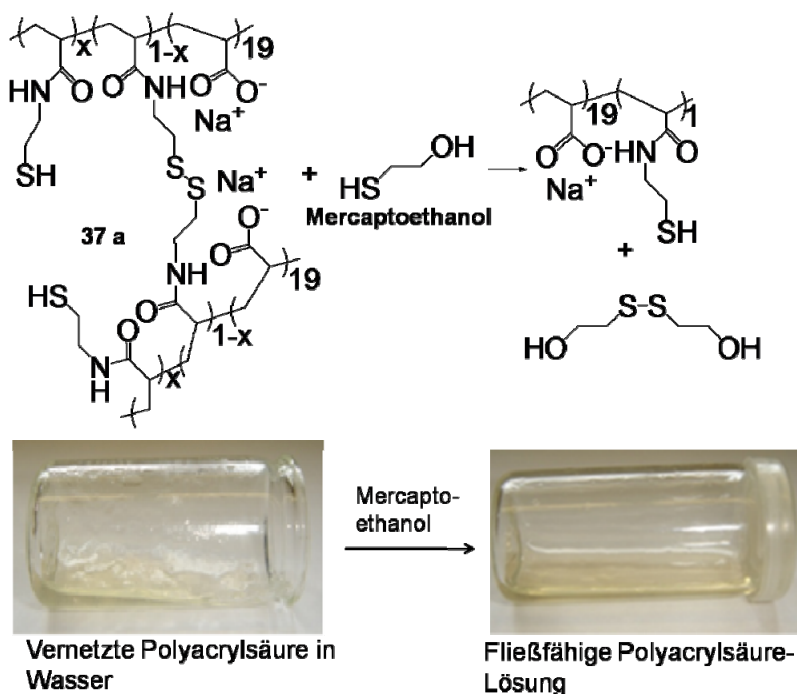


Abb. 41: Reduktion des Natrium-Salzes **37 a** mit Mercaptoethanol

Um die Veränderungen des gelierten Gels aus **37 c** zu untersuchen, wurde nach Zugabe von Mercaptoethanol die Verflüssigung rheologisch erfasst. In den ersten 4 Stunden wurde anfangs nur eine sehr geringe Viskositätsänderung des gelierten Natrium-Salzes von **40 c** erfasst, so dass die Gelierung bereits nahezu vollständig abgelaufen war. In Abb. 42 ist ein Ausschnitt der beiden rheologischen Messung von 35-60 min der Oszillationsmessung des vernetzten Natrium-Salzes von **40 c** und nach Zugabe des Mercaptoethanols dargestellt. Das vernetzte Natrium-Salz **40 c** erreichte eine komplexe Viskosität von 800 Pa's, die nach Zugabe des Mercaptoethanols auf 65 Pa's absank. Die Zunahme des Phasenverschiebungswinkels δ von 7° auf 20° nach Zugabe des Mercaptoethanols zeigte die Abnahme der elastischen Eigenschaften des Gels an.

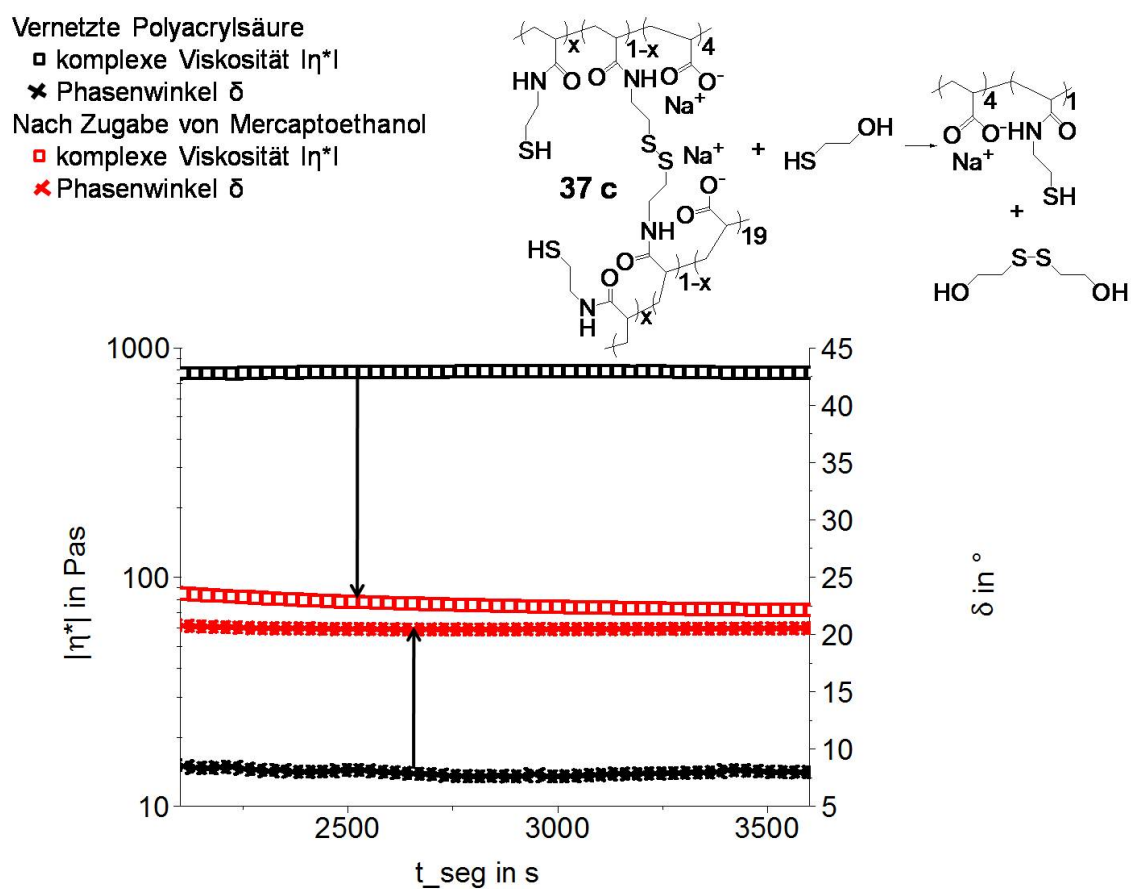


Abb. 42: Oszillationsmessung von 33-60 min der gelierten mit 20 mol-% Cysteamin modifizierten Polyacrylsäure **37 c** vor Zugabe von Mercaptoethanol und danach

Die Vergelung von **40 a-c** durch Einstellung des pH-Wertes auf 8 konnte nicht beobachtet werden. Die Salzkonzentration war in diesem Fall zu groß, so dass die Polyacrylsäure nicht stäbchenförmig sondern als Polymerknäuel vorlag. Die Oxidation führt daher eher zu intramolekularer Verknüpfung. Oszillierende Langzeitmessungen über 24 Stunden einer

Lösung von **40 a** lieferte keine signifikante Erhöhung der Viskosität, so dass es nur zur minimalen Disulfid-Brücken Bildung kam.

Um die Disulfid-Kupplung kontrolliert bei der vorliegenden Polyacrylsäure **40 a-c** im sauren Medium zu initiieren wurden mehrere Oxidationsmittel sowie Initiatoren bei pH 3 und pH 8 getestet. Da Wasserstoffperoxid bei der Haarkosmetik als Oxidationsmittel für Thiole des Haarproteins eingesetzt wird, wurde es auch in diesem Fall als mögliches Oxidationsmittel bei **40 a** eingesetzt, wobei die komplexe Viskosität abnahm. Daher reduzierte das Wasserstoffperoxid die Disulfid-Brücken, was in Gegenwart eines entsprechend starken Oxidationsmittels möglich ist [69]. Der Phasenverschiebungswinkel δ nahm zu, da die elastischen Anteile durch Reduktion der bereits vorhandenen Disulfid-Brücken abnahmen (s. Abb. 43). Allerdings konnte durch diese Untersuchung mit Wasserstoffperoxid festgestellt werden, dass auch in saurer Lösung bereits Disulfid-Brücken durch Luftsauerstoff gebildet wurden. Diese reichten jedoch nicht aus um eine starke Vernetzung zu erzeugen, da das Polymer in Wasser noch löslich war.

33 %ige Referenz-Lösung von **40 a**

Δ Phasenverschiebungswinkel δ

$\square$ komplexe Viskosität $|\eta^*|$

Mit Wasserstoffperoxid

Δ Phasenverschiebungswinkel δ

$\square$ komplexe Viskosität $|\eta^*|$

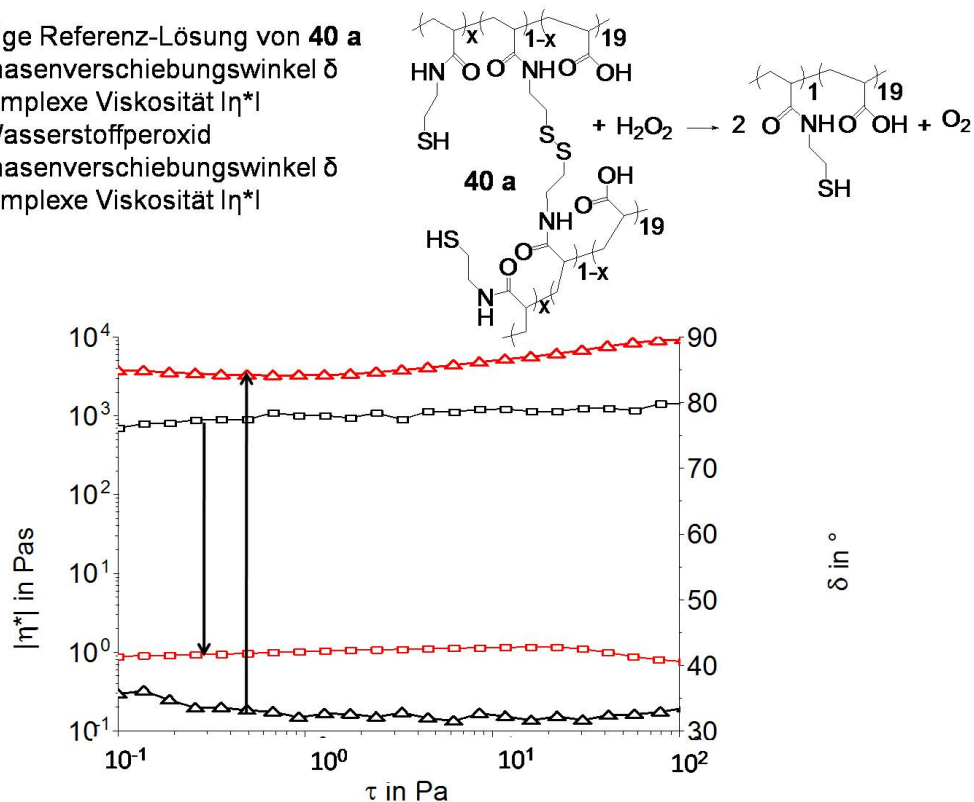


Abb. 43: Amplitudensweep einer 33%igen Lösung aus **40 a** unbehandelt und nach 24 Stunden rühren mit 60 %iger Wasserstoffperoxidlösung

In der Cox-Merz Auftragung [53] lässt sich ebenfalls der chemische Charakter der Wechselwirkung in der Lösung von **40 a** vor Zugabe von Wasserstoffperoxid durch die nahezu aufeinander liegenden Kurven der dynamischen und komplexen Viskosität erkennen. Nach Zugabe des Wasserstoffperoxids sind die Wechselwirkungen physikalischer Natur, da sich die Kurven der dynamischen und komplexen Viskosität aneinander annähern (s. Abb. 44). Im weiteren Verlauf wurde getestet, ob das Durchleiten von Druckluft durch die wässrige Lösung von **40 a** eine Vernetzung hervorruft. Jedoch konnte auch nach 5 stündiger Behandlung mit Druckluft keine Gelierung bzw. Viskositätssteigerung beobachtet werden.

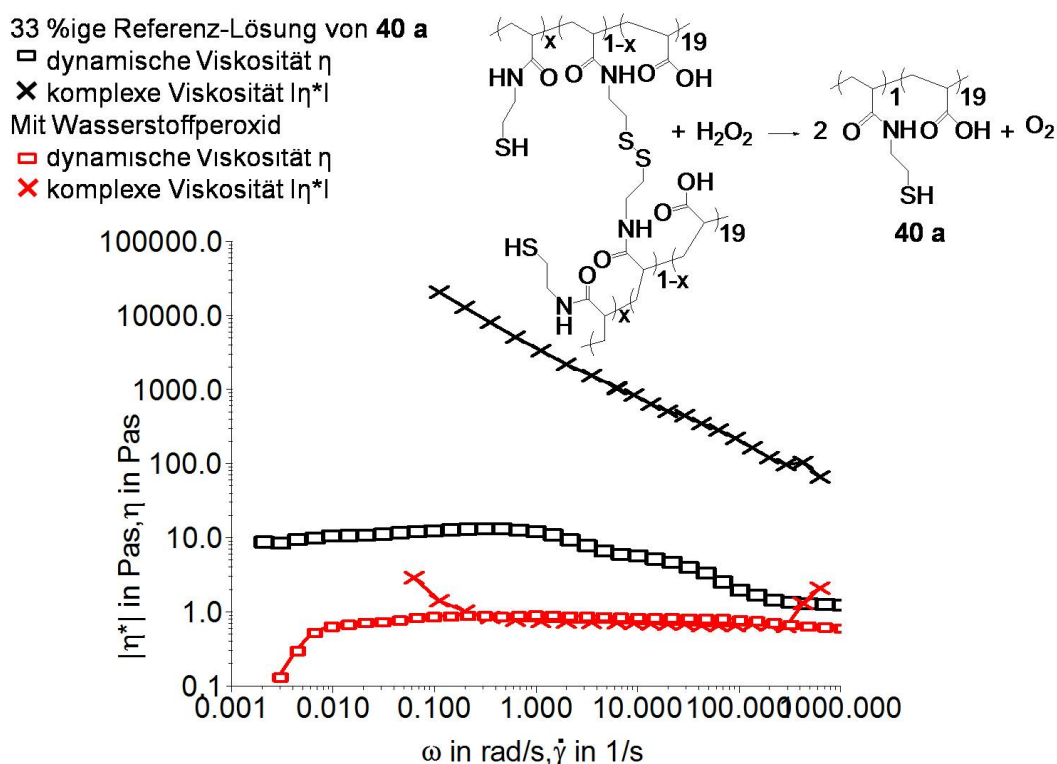


Abb. 44: Cox-Merz Auftragung der dynamischen und komplexen Viskositäten vor und nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid von **40 a**

Silbernitrat ist ebenfalls ein Oxidationsmittel und könnte zur Disulfid-Kupplung verwendet werden. Silber wirkt außerdem antibakteriell und wäre gut als Zusatz in Bezug auf die Verwendung in GIZ geeignet gewesen. Allerdings konnte sowohl im Sauren als auch im Alkalischen bei Zusatz von Silbernitrat rheologisch jedoch keine große Veränderung beobachtet werden. Auch mit Zusatz von weiteren möglichen Oxidationsmitteln oder auch katalytisch wirkenden Substanzen wie Radikalstartern, Eisen(II)chlorid, Iod, Kupfersulfat und Kaliumpermanganat im Sauren sowie im Alkalischen konnte keine Vernetzung beobachtet werden (s. Tab. 5).

Tab. 5: Übersicht über die Ergebnisse zur Disulfid-Kupplung

Oxidationsmittel	pH-Wert	Vernetzung
Luftsauerstoff	8	Nur nach Gefriertrocknung starke Vernetzung
	3	X
Druckluft	3/8	X
Wasserstoffperoxid	3	Reduktion der Disulfid-Brücken
Silbernitrat	3/8	X
Eisen(II)chlorid	3/8	X
Iod	3/8	X
Kupfersulfat	3/8	X
Kaliumpermanganat	3/8	X
UV-Licht	8	X
	3	Leichte Vernetzung
Tri(ethylenglycol)divinylether	8	Vernetzung
	3	X
Poly(ethylenglycol)diacrylat	8	Vernetzung
	3	X
Initiator (UV, Redox, VA-044)	3	X

Es ist bekannt, dass durch UV-Strahlung aus Thiolen Thiyl-Radikale gebildet werden können [70]. Entsprechend wurde die Lösung 2 Stunden mit einer UV-Lampe bestrahlt. Bei pH=3 konnte tatsächlich eine Steigerung der Viskosität erreicht werden, aber die Vernetzung führte hier nicht zu in Wasser unlöslichen Gelen (s. Abb. 45). Die komplexe Viskosität stieg um ca. 2 Dekaden an und der Phasenverschiebungswinkel δ sank um ca. 20°, daher nahmen die elastischen Anteile und somit der Anteil an Disulfid-Brücken nach zweistündiger Bestrahlung zu.

33 %ige Referenz-Lösung von **40 a**

✕ Phasenverschiebungswinkel δ

□ komplexe Viskosität $|\eta^*|$

Nach 2 Stunden UV-Bestrahlung

✕ Phasenverschiebungswinkel δ

□ komplexe Viskosität $|\eta^*|$

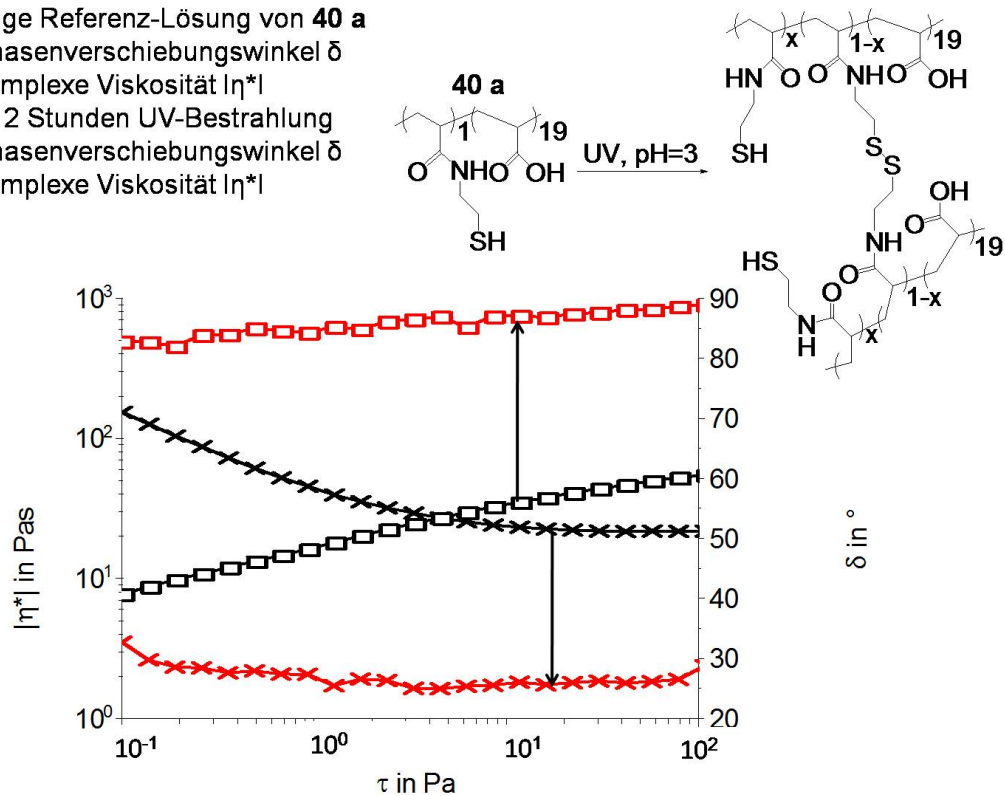


Abb. 45: Amplitudensweep der 33%igen wässrigen Lösung von der Referenzlösung von **40 a** und nach 2 stündiger Bestrahlung mit UV-Licht

Hier ließ sich anhand der Cox-Merz Auftragung [53] der Wechsel von physikalischen zu chemischen Bindungen erfassen. Zu Anfang lagen die Kurven der dynamischen und komplexen Viskositäten nah beieinander und nach der Bestrahlung und Knüpfung weiterer Disulfid-Brücken befanden sie sich in einem größeren Abstand zueinander (s. Abb. 46). Insgesamt konnte die Bildung von Disulfid-Brücken spektroskopisch nicht verfolgt werden, da die verhältnismäßig kleine SH-Bande im IR-Spektrum durch die Signale des Polymers überdeckt wurde.

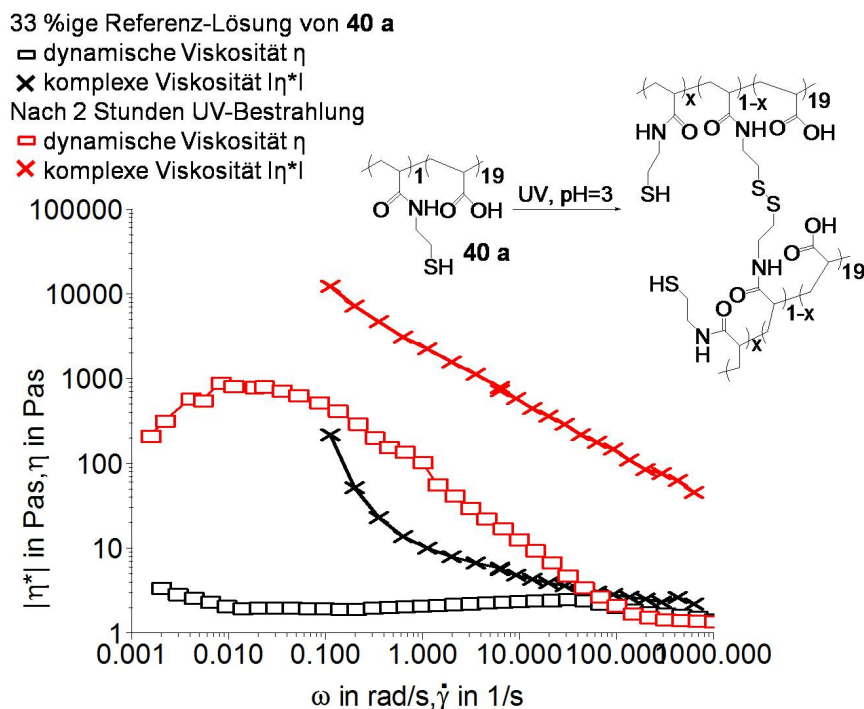


Abb. 46: Cox-Merz Beziehung von **40 a** vor und nach der Bestrahlung mit UV-Licht

Als Alternative zur inter- und intramolekularen Vernetzung durch Disulfid-Brücken wurde die Vernetzung durch niedermolekulare Vinyl-Verbindungen mittels Michael-Addition bzw. nucleophiler Addition in Betracht gezogen. Die Reaktion einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung (Michael-Akzeptor) und einem weichen, nucleophilen Michael-Donator sowie Base wird als Michael-Addition bezeichnet. Als geeigneter wasserlöslicher Michael-Akzeptor wurde Poly(ethylenglycol)diacrylat (**43**) im äquimolaren Verhältnis bezogen auf die Mercapto-Gruppen in **40 a** bei pH=8 eingesetzt. Der ebenfalls wasserlösliche Tri(ethylenglycol)divinylether (**44**) ging mit den Thiol-Gruppen von **40 a** eine nucleophile Addition bei pH=8 ein. Beide Reaktionswege führten zu elastischen unlöslichen Gelen (s. Abb. 47). Diese Reaktionen konnten im Sauren nicht beobachtet werden. Bei der Michael-Addition ist eine Vernetzung im Sauren unwahrscheinlich aufgrund der benötigten Base. Eine elektrophile Addition von Thiolen an die Doppelbindung konnte nicht beobachtet werden.

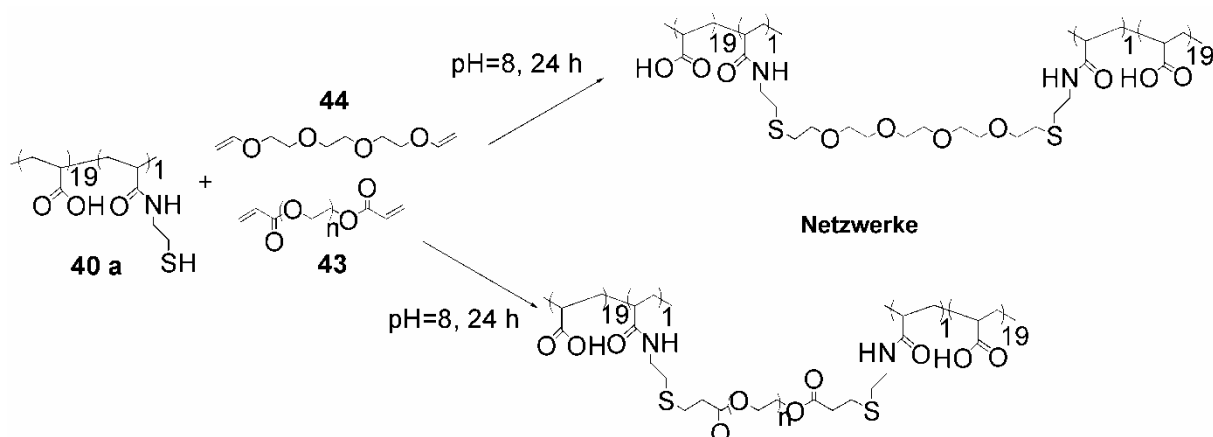


Abb. 47: Vernetzung von **40 a** durch Tri(ethylenglycol)divinylether (**44**) sowie Poly(ethylenglycol)diacrylat **43** bei pH=8 und 24 Stunden Reaktionszeit

Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurden die Polymerlösungen rheologisch vermessen. In Abb. 48 ist der Frequenzsweep der Referenzlösung von **40 a**, der vernetzten Lösungen mit Tri(ethylenglycol)divinylether (**44**) sowie Poly(ethylenglycol)diacrylat (**43**) zu erkennen. Die komplexe Viskosität erreichte bei mit **44** vernetztem **40 a** einen höheren Wert als mit **43** vernetztem **40 a**, wobei der Phasenwinkel bei der Benutzung von **54** korrespondierend auf ein Minimum von unter 20° absank und im Falle von **43** oberhalb von 20° angesiedelt war.

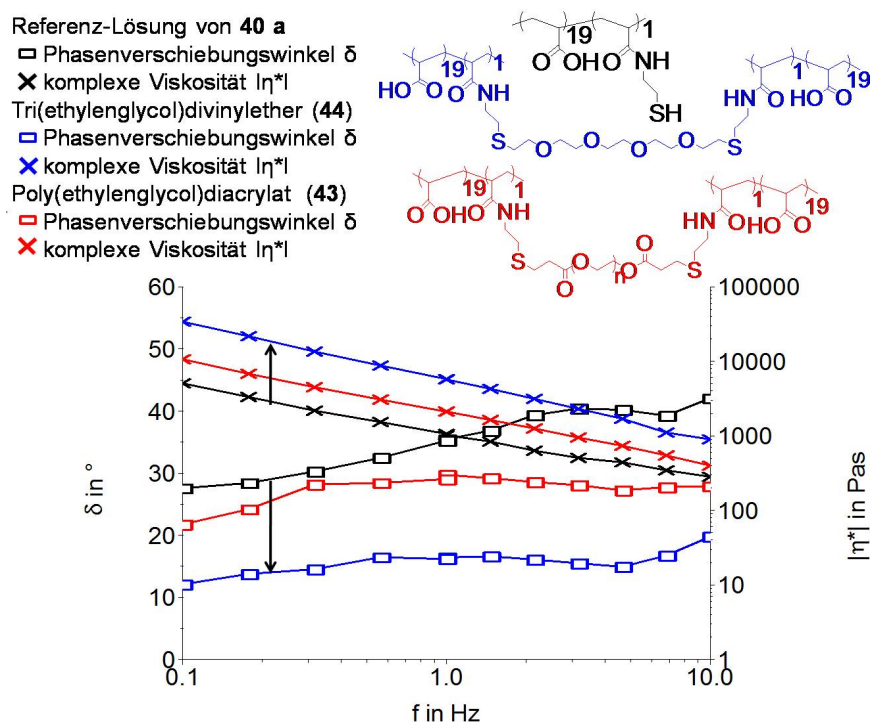


Abb. 48: Frequenzsweep der Referenzlösung von **40 a** und von mit **43** und **44** vernetztem Polymer

Die Reihenfolge der dynamischen Viskositäten in Abb. 49 stimmte mit der Reihenfolge der komplexen Viskositäten im Frequenzsweep überein. Die Viskositätskurve der Referenzlösung zeigt kaum strukturviskoses Verhalten und verläuft relativ flach, da wenig Verschlaufungen der Polymerketten vorhanden waren. Betrachtet man die Kurven der vernetzten Polymere, kann man eine deutlich stärkere Krümmung erkennen. Die Kurven durchliefen einen fast linearen 1. Newtonschen Bereich in dem die Viskosität nahezu unabhängig vom Geschwindigkeitsgefälle war. Ab einer genügend hohen Scherbelastung wurden die durch die Vernetzung entstandenen Verschlaufungen aufgehoben und die Viskosität fiel linear in einem strukturviskosen Verhalten ab. Im 2. Newtonschen linearen Bereich kam es zum Spaltaustritt, so dass die gemessenen Viskositäten nicht mehr absolut stimmen. Im 2. Newtonschen Bereich wurde die Viskosität nur noch von den chemischen Wechselwirkungen bestimmt.

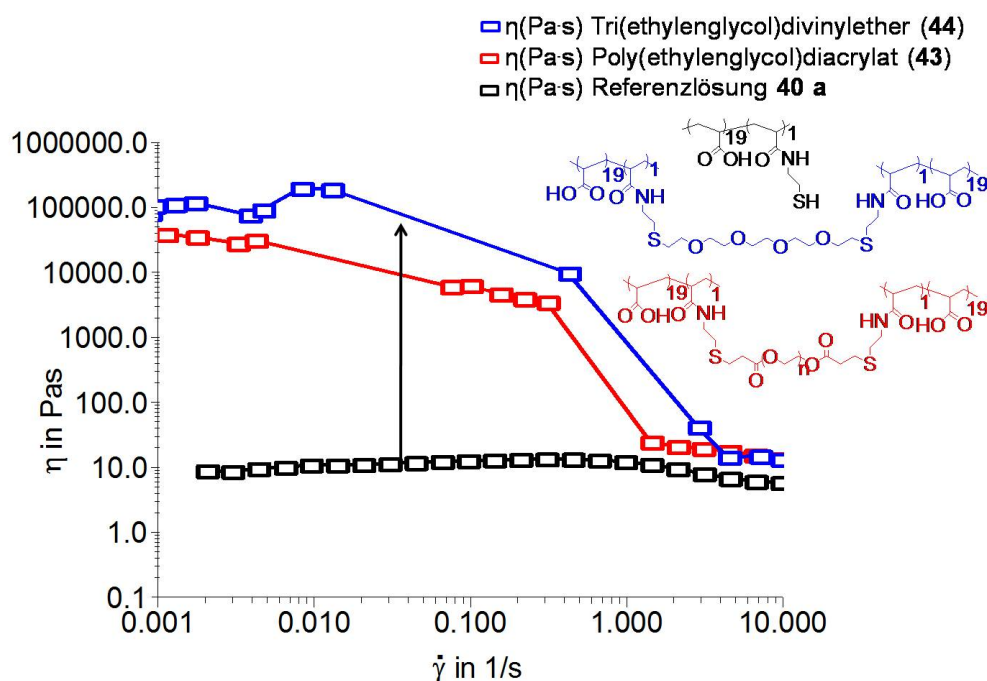


Abb. 49: Viskositätskurve von der Referenzlösung aus 43 a, vernetztes Polymer mit 51 und 52

Diese Vernetzungsreaktion ließ sich über die Aufnahme von ^1H -NMR Spektren der gefriergetrockneten Polymere spektrometrisch verfolgen. Die vernetzten unlöslichen Polymeranteile wurden herausgefiltert. In Abb. 50 kann man nun den löslichen Rest im ^1H -NMR Spektrum erkennen. Im Falle der Vernetzung mit Poly(ethylenglycol)diacrylat (43) lassen sich dessen Reste im Spektrum erkennen (s. Abb. 50 b), wobei die Polyacrylsäure vollständig unlöslich und daher hochgradig vernetzt war. Die Vernetzung mit Tri(ethylenglycol)divinylether (44) war analog anhand des ^1H -NMR-Spektrums zu erkennen.

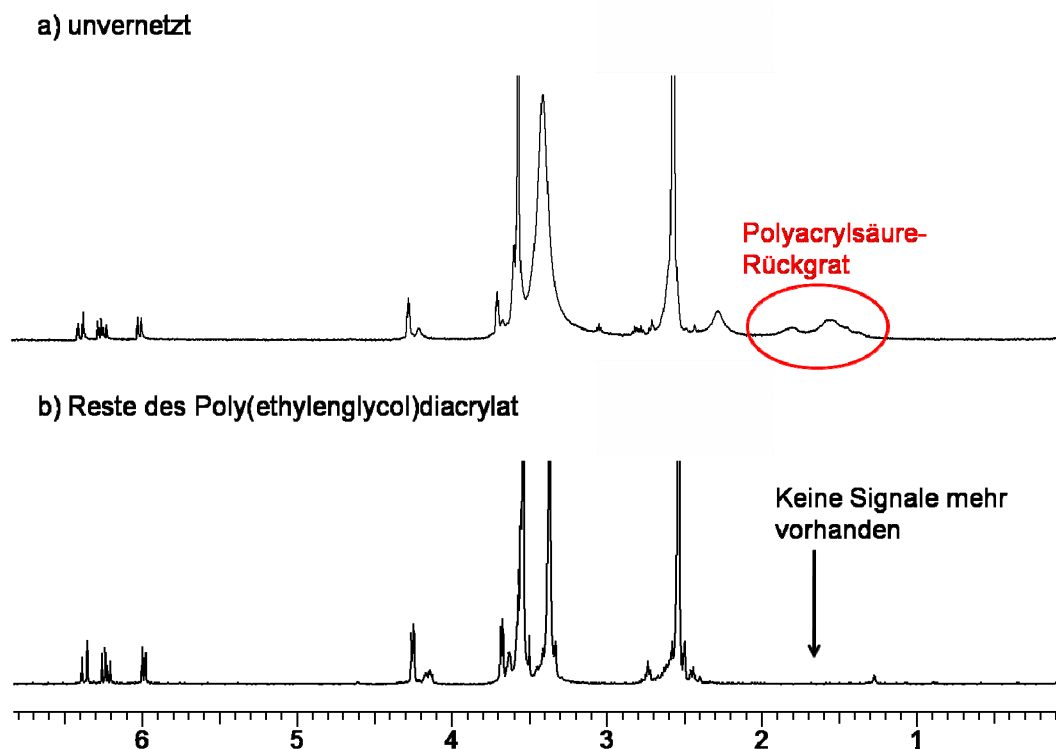


Abb. 50: ^1H -NMR Spektren der a) unvernetzten Polymerlösung aus 40 a und Poly(ethylenglycol)diacrylat (43) und b) filtrierte Reste aus der vernetzten Lösung aus 40 a und Poly(ethylenglycol)diacrylat (43)

3.2.3 Überprüfung der Lagerungsbeständigkeit der Thiol-modifizierten Polyacrylsäuren in wässriger Lösung

Da die Polymere **40 a-c** in den GIZ als wässrige Lösung zum Mischen mit den Glaspartikeln eingesetzt werden sollen, wurde die Lagerungsbeständigkeit einer 33 %-igen wässrigen Lösung von **40 a-c** über acht Wochen rheologisch verfolgt. Hierbei wurden die Lösungen in verschraubbaren Braunglasflaschen ohne Bewegung gelagert und die Lösungen zu Beginn, nach einer Woche und nach acht Wochen durch Messung eines Amplitudensweeps, Frequenzsweeps und einer Viskositätskurve rheologisch erfasst. Als Vergleichsprobe wurde die entsprechende unmodifizierte Polyacrylsäure (**33**) als wässrige Lösung ebenfalls über acht Wochen gelagert. Danach wies die Lösung von **33** rein visuell keinerlei Veränderungen auf. Bei den wässrigen Lösungen der modifizierten Polymere **40 a-c** war eine leichte Trübung und auch Verdickung zu erkennen. Bei **40 c** mit 20 mol-% eingebautem Cysteamin (**35**) war visuell die stärkste Veränderung zu beobachten (s. Abb. 51).

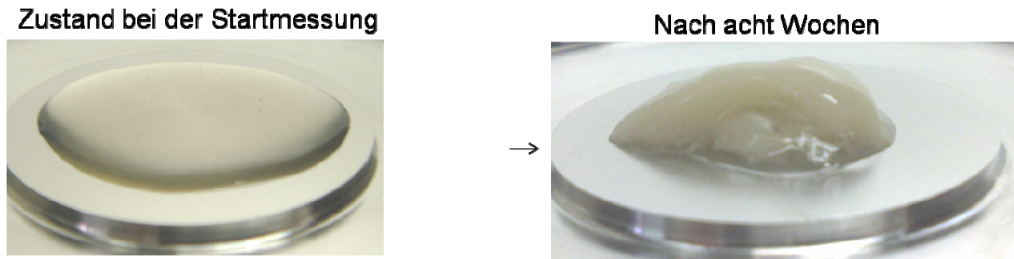


Abb. 51: Fotos von 40 c bei der Startmessung und nach acht Wochen zur visuellen Beurteilung der Veränderungen des Gels

Durch rheologische Messungen wurde die mechanische Veränderung der molekularen Struktur der Lösungen durch Oxidation der Thiole zu Disulfid-Kupplungen zeitabhängig verfolgt. In Abb. 52 lässt sich im Frequenzsweep von **40 a** erkennen, dass sich bei der Startmessung der Phasenverschiebungswinkel oberhalb von 47° befindet und nach acht Wochen auf unter 33° abgesunken ist. Somit wurde die viskose Struktur der Lösung zunehmend elastischer. Nach einer Woche veränderten sich die Werte der komplexen Viskosität nicht mehr ganz so stark, so dass zu vermuten ist, dass die Disulfid-Kupplung bei dem pH-Wert ein Maximum erreicht. Die Lösung war nicht dreidimensional vernetzt, da es sich um ein in Wasser weitestgehend lösliches Gel handelte.

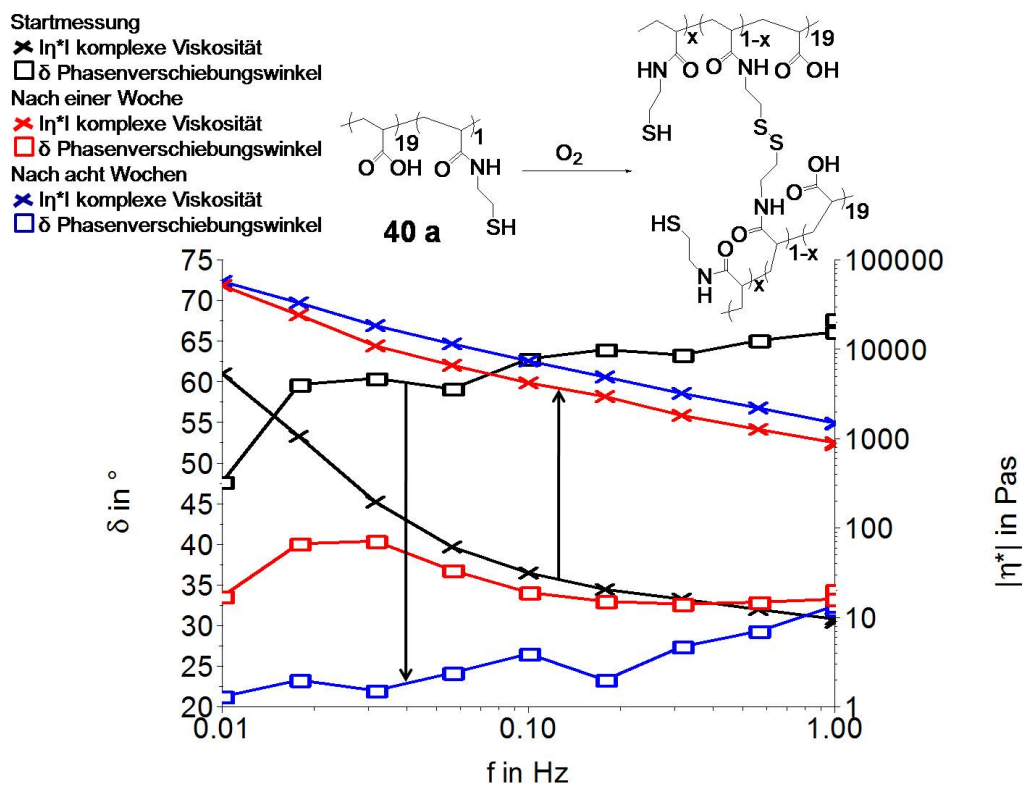


Abb. 52: Frequenzsweep der Langzeitmessung von 40 a

Durch die Cox-Merz Auftragung [53] der dynamischen und komplexen Viskosität in einem Diagramm lässt sich auch der Wechsel von physikalischen auf chemische Wechselwirkungen verifizieren (s. Abb. 53). Der Abstand der dynamischen und komplexen Viskositätskurven vergrößerte sich entsprechend nach acht Wochen.

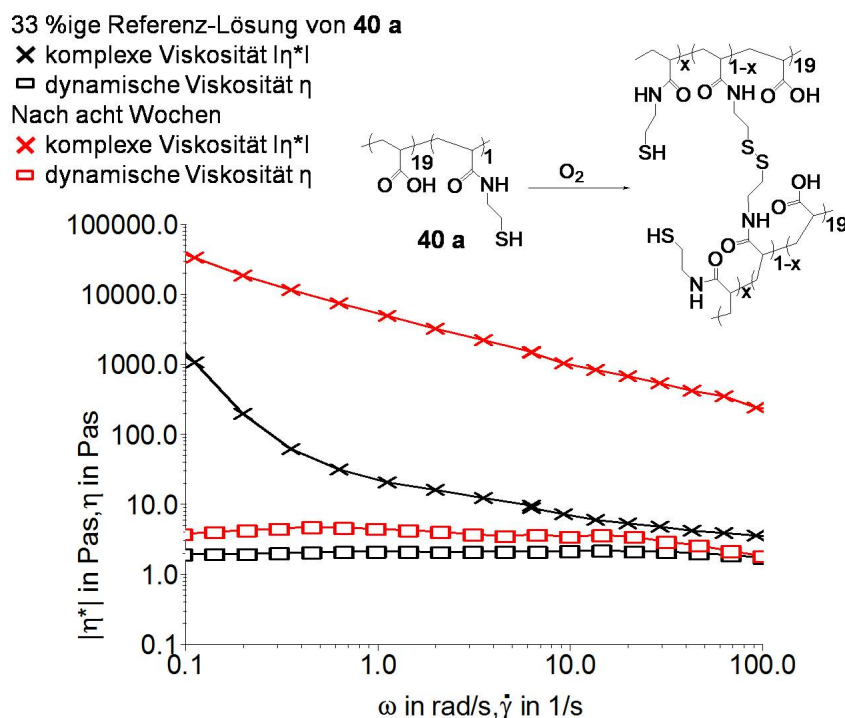


Abb. 53: Cox-Merz Auftragung von **40 a** vom Beginn und nach acht Wochen

Auch bei **40 b** und **c** war der gleiche Verlauf zu beobachten, wobei die komplexe Viskosität von **40 c** bei niedrigen Scherraten nach acht Wochen auf über 10000 Pa·s angestiegen war. Bei einem höheren Gehalt an Mercapto-Gruppen konnte im gleichen Zeitraum ein dichteres Netzwerk mit einer höheren Viskosität entstehen. Für eine spätere industrielle Anwendung muss den Polymerlösungen ein Reduktionsmittel zugesetzt werden, um die Bildung von Disulfid-Brücken zu verhindern. Dadurch sollte die Lagerungsbeständigkeit erhöht werden.

3.2.4 Synthese der Allyl-modifizierten Poly(meth)acrylsäure

Für die Thiol-En Reaktion wurde die Polyacrylsäure (**33**) bzw. Polymethacrylsäure (**34**) mit Allyl-Gruppen modifiziert, wobei die Reaktion auf zwei Wegen durchzuführen war. Allyliodid (**45**) konnte über eine S_N^2 -Reaktion polymeranalog an **33** mit einem

Substitutionsgrad von maximal 7 % gebunden werden (s. Abb. 54 a). Als weitere Alternative wurde die Allyl-modifizierte Polyacrylsäure mittels Kupplungsreagenz Dicyclohexycarbodiimid durch eine polymeranaloge Reaktion von **33** mit Allylamin (**47**) hergestellt (s. Abb. 54 b). Hier wurde der Umsatz von **47** ^1H -NMR spektroskopisch ermittelt, wobei er quantitativ verlief und das Polymer mit 20 mol-% **47** bezogen auf die Acrylsäureanteile modifiziert werden konnte. Die gleiche Reaktion wurde auf Polymethacrylsäure (**34**) übertragen, wobei hier der Substitutionsgrad bei gleichem Einsatz von **47** ebenfalls quantitativ verlief. Da das erhaltene Polymer **49** nicht wasserlöslich war, wurde es in das Natrium-Salz **50** überführt.

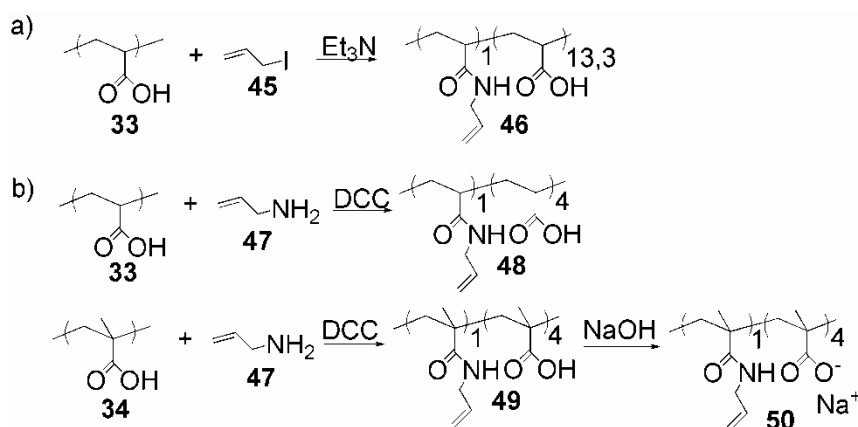


Abb. 54: a) Substitution von **33** durch Allyliodid (**45**); b) Modifikation von **33** und **34** mit Allylamin (**47**) mittels DCC-Kupplung

Die Glasstemperatur der Allyl-modifizierten Polyacrylsäure **48** stieg auf 137 °C an und lag noch um 2-23 °C unter den Glasstemperaturen der mit Cysteamin modifizierten Polyacrylsäuren **40 a-c**. Generell wurde auch in diesem Fall mit Einführung von Amiden die Kettenbeweglichkeit des Polymers vermindert. Da es sich bei den Allyl-Gruppen um unpolare Substituenten handelte, war die Kettenbeweglichkeit höher, als bei Einführung der polaren Thiol-Substituenten. Die Anziehung der Polymerketten durch H-Brücken wurde somit teilweise vermindert. Bei der Polymethacrylsäure **50** sank die Glasstemperatur von der unmodifizierten Form von 163°C auf 137 °C. Hierbei wirkte sich das Einführen der flexiblen Allyl-Substituenten positiv auf die Kettenbeweglichkeit der Polymere aus.

Tab. 6: Glastemperaturen der mit Allyl-Gruppen modifizierten Poly(meth)acrylsäuren

Nummer der Verbindung PAA	Glasübergangstemperatur (°C)
33	124
48	137
Nummer der Verbindung PMA	Glasübergangstemperatur (°C)
34	163
50	137

Ein Terpolymer aus Polyacrylsäure (**33**) gleichzeitig modifiziert mit Cysteamin (**35**) und Allylamin (**47**) konnte nicht isoliert werden, da während der Aufarbeitung des Polymers spontane Thiol-En Reaktionen zu vernetztem in Wasser unlöslichem Produkt führte.

3.2.5 Synthese von Modellverbindungen für die Reaktion von Thiolen

mit Enen

Um den Ablauf und die äußeren Bedingungen der Thiol-En Reaktion zu überprüfen, wurden zunächst Modellverbindungen mittels Thiol-En Reaktion synthetisiert. Hierbei wurde Allylacrylat (**51**) mit Mercaptoessigsäure (**52**) bei Raumtemperatur mittels Thiol-En Reaktion direkt zu oligomeren Poly-3-(carboxythio)propylacrylat (**53 b**) umgesetzt (s.

Abb. 55).

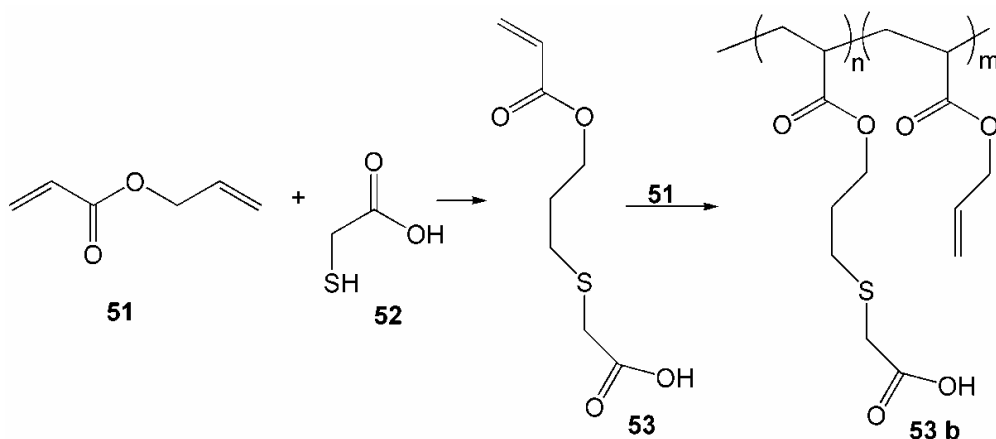


Abb. 55: Thiol-En Reaktion von Allylacrylat (51) und Mercaptoessigsäure (52) zu Poly-3-(carboxythio)propylacrylat (53 b)

Die Verbindungen **53** und **51** polymerisierten spontan bei Raumtemperatur. Die entsprechenden oligomeren Produkte wurden im MALDI-TOF Spektrum zugeordnet (s. Abb. 56).

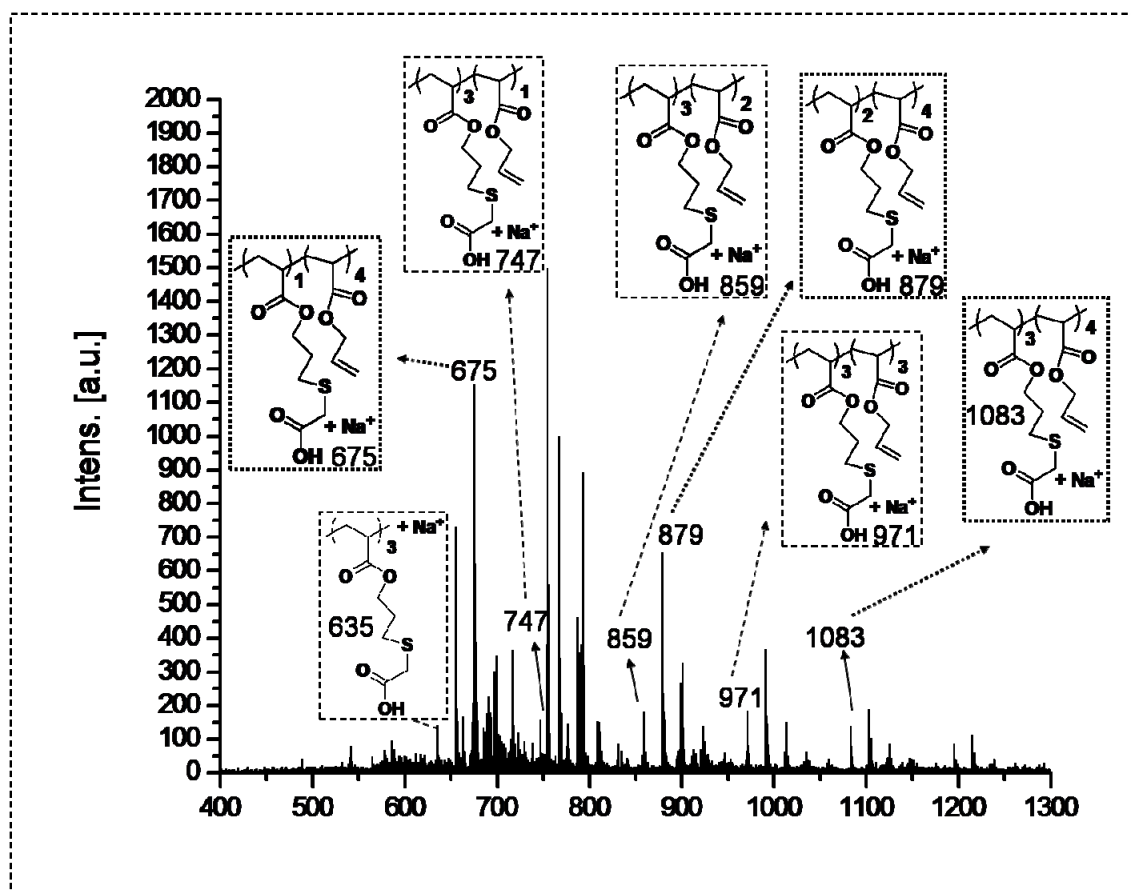


Abb. 56: MALDI-TOF Spektrum von 53 b

Als weitere Modellverbindung wurde aus Allylalkohol (**54**) und **52** bei Raumtemperatur 2-(3-Hydroxypropylthio)essigsäure (**55**) hergestellt (s. Abb. 57). Das ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 2,64$ ppm und das entsprechende Signal des C-Atoms im ^{13}C -NMR Spektrum bei $\delta = 32,25$ ppm bestätigte die Bildung von **55**.

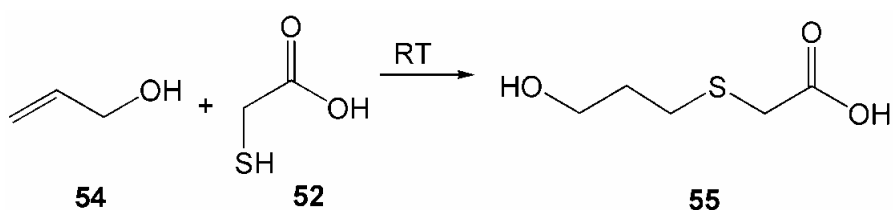


Abb. 57: Synthese von 2-(3-Hydroxypropylthio)essigsäure (**55**) aus **54** und **52**

3.2.6 Vernetzung der Thiol- und Allyl- modifizierten

Poly(meth)acrylsäure durch Thiol-En Reaktion

Die Thiol-En Reaktion der Modellverbindungen **53** und **55** in (Kapitel 3.2.5) lief spontan und ohne Initiator bei Raumtemperatur ab. Durch rheologische Messungen einer wässrigen Lösung aus der mit Thiol und Allyl- Gruppen modifizierten Polyacrylsäuren **40** und **48** konnte die Bildung von elastischen Netzwerken via Thiol-En Reaktion innerhalb von 24 Stunden verfolgt werden. Da die Viskositätssteigerung nicht stark war und die erhaltenen Gele noch vollständig in Wasser löslich waren, lief die Thiol-En bei Raumtemperatur ohne Initiator zwischen **40** und **48** sehr langsam ab. Hierbei konnte es sich auch um eine elektrophile Addition des Thiols an die Doppelbindung handeln. Wie bei einer radikalischen Polymerisation kann die Thiol-En Reaktion über Radikalstarter initiiert werden [19], so dass weitere Versuche mit Zusatz eines wasserlöslichen Azoinitiators 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride (VO-A44) durchgeführt wurden. Bei der Verwendung von Redox-Initiator (Natriumperoxodisulfat und Kaliumdisulfit) wurden nur inhomogene vernetzte Gele erhalten, während die Verwendung VO-A44 zu homogenen Gelen führte (s. Abb. 58).

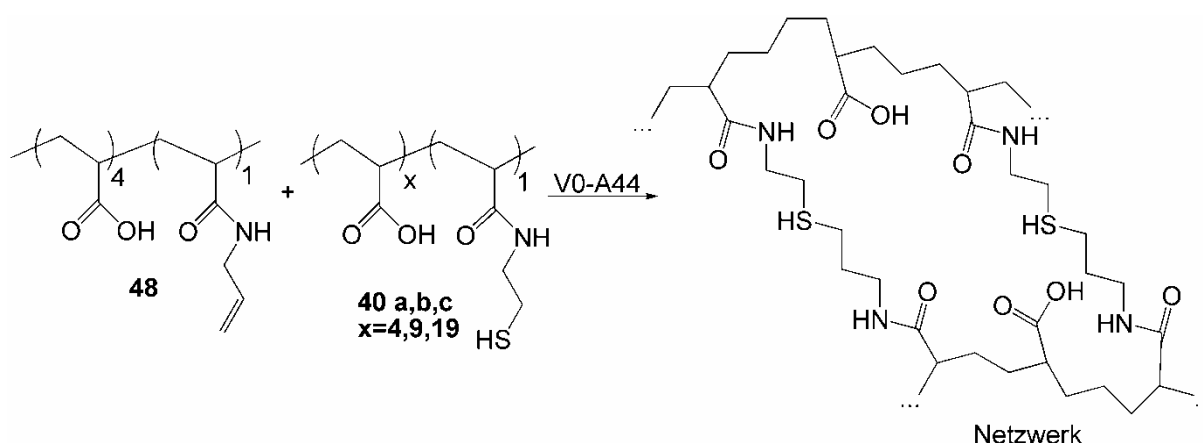


Abb. 58: Thiol-En Reaktion von **48** und **40 a-c** zu einem Netzwerk

Die Reaktionszeit wurde nach Zugabe des Initiators zur wässrigen Lösung von **48** und **40 a-c** jeweils von 5, zu 10, zu 22 bis zu 50 Minuten variiert. Die erhaltenen Gele wurden

rheologisch vermessen sowie der Umsatzgrad der Reaktion über ^1H -NMR Spektroskopie bestimmt. Hierbei wurden die Signale der Allyl-Gruppe von **48** bezogen auf die fixen Signale des Polymer-Rückgrates von **48** und **40 a-c** zur Berechnung heran gezogen werden. Bei der Thiol-En Reaktion mit 5 mol-% modifizierter PAA (**40 a**) und **48** wurden 95 % Umsatz nach einer Reaktionszeit von 50 min erreicht. Beim Einsatz von PAA (**40 b**) mit **48** wurde ein schnellerer Anstieg des Umsatzes beobachtet, wobei nach 50 min eine quantitative Umsetzung erfolgt war. Bei der Thiol-En Reaktion von PAA mit 20 mol-% eingebautem Cysteamin wurde bereits nach 22 min ein quantitativer Umsatz erreicht. Beim Einsatz einer geringeren Menge Initiator konnte entsprechend eine flachere Umsatzkurve beobachtet werden. Die Untersuchung besaß einen semiquantitativen Charakter, da die unlöslichen Bestandteil auch noch unvollständig umgesetzte Thiol- bzw. Allyl-Gruppen enthalten konnten. Durch die Messung wurde jedoch gezeigt, dass mit steigendem Cysteamin-Gehalt schneller höher vernetzte Polymere durch erhöhte Wahrscheinlichkeit einer Thiol-En Reaktion erhalten werden konnten.

Die Bildung der elastischen Gele bei der Thiol-En Reaktion wurde rheologisch verfolgt. Hierbei ist anzumerken, dass es sich nur um Vergleichswerte und keine absoluten Werte handelt, da die Gele zum Ende der Reaktionszeit von 50 min zu spröde waren. In Abb. 59 ist der rheologische Verlauf der Thiol-En Reaktion von **48** mit **40 b** in einer Viskositätskurve dargestellt. Die dynamische Viskosität steigt im Bereich der Referenz von 0,5 Pa's nach 50 min auf 15000 Pa's an.

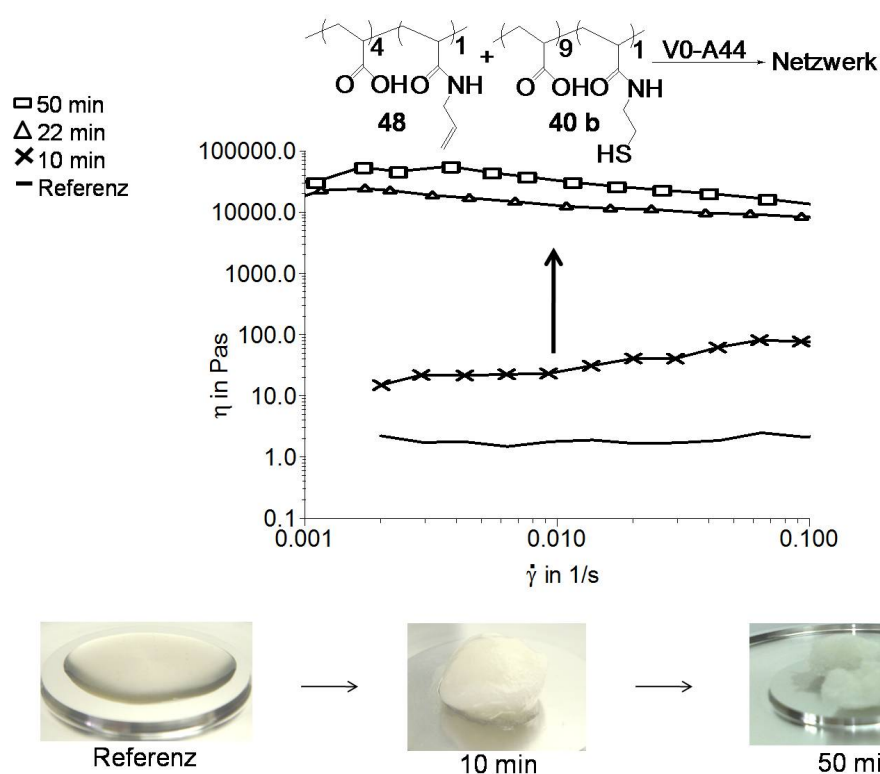


Abb. 59: Rheologischer Verlauf der Thiol-En Reaktion von 48 mit 40 b in einer Viskositätskurve mit Referenz, nach einer Reaktionszeit von 10 min, 22 min und 50 min sowie Fotos von Referenz, 10 min und 50 min Reaktionslaufzeit

Die Änderungen der elastischen sowie viskosen Eigenschaften während der Thiol-En Reaktion wurden anhand des Phasenverschiebungswinkels (δ) in einem Amplitudensweep bestimmt. Dieser Phasenverschiebungswinkel der Referenzlösung von **40 a** mit **48** wurde mit zunehmendem Reaktionsverlauf kleiner, so dass die elastischen Eigenschaften mit zunehmender Reaktionszeit anstiegen (s. Abb. 60). Der größte Anstieg zwischen der Referenz und der Thiol-En Reaktion war nach 5 min zu beobachten. Es lag bereits ein Polymernetzwerk mit hohen elastischen Eigenschaften vor.

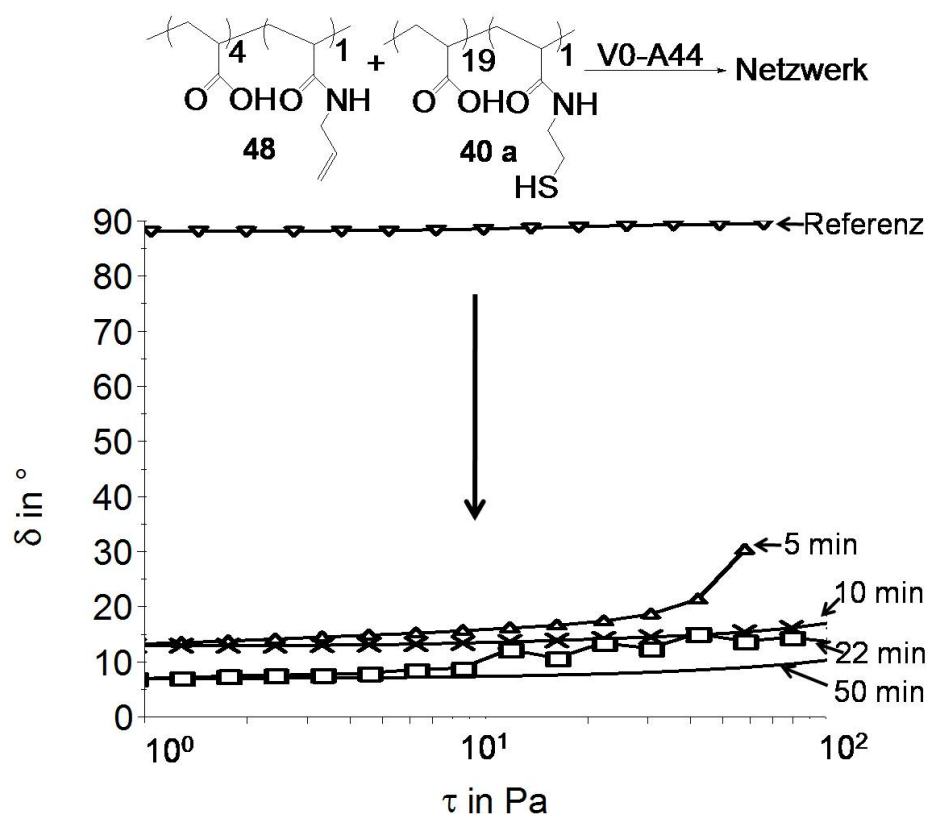


Abb. 60: Amplitudensweeps des Reaktionsverlaufs der Thiol-En Reaktion von 40 a und 48

In Abb. 61 sind der Phasenverschiebungswinkel δ und die komplexe Viskosität η^*I aus dem Amplitudensweep der Thiol-En Reaktion zwischen **48** und **40 a** sowie zwischen **48** und **40 c** nach jeweils 50 min Reaktionszeit in einem Diagramm gegenüber gestellt. Die komplexe Viskosität unterlag einer Steigerung von 125 Pa's bei **48+40 a** auf 180 Pa's bei **48+40 c**. Bei **40 a** wurden 5 mol-% Cysteamin eingebaut, so dass die Thiol-En Reaktion mit **48** zu weniger

dichten und weicheren Polymernetzwerken geführt hat als bei der Thiol-En Reaktion mit **40 c** und **48**. Hierbei war der Anteil von vernetztem Polymer nach 50 min höher und auch die elastischen Eigenschaften überwiegen mit einem Phasenverschiebungswinkel (δ) von ca. 4° bei **48+40 c** im Vergleich zu 7° bei **48+40 a**.

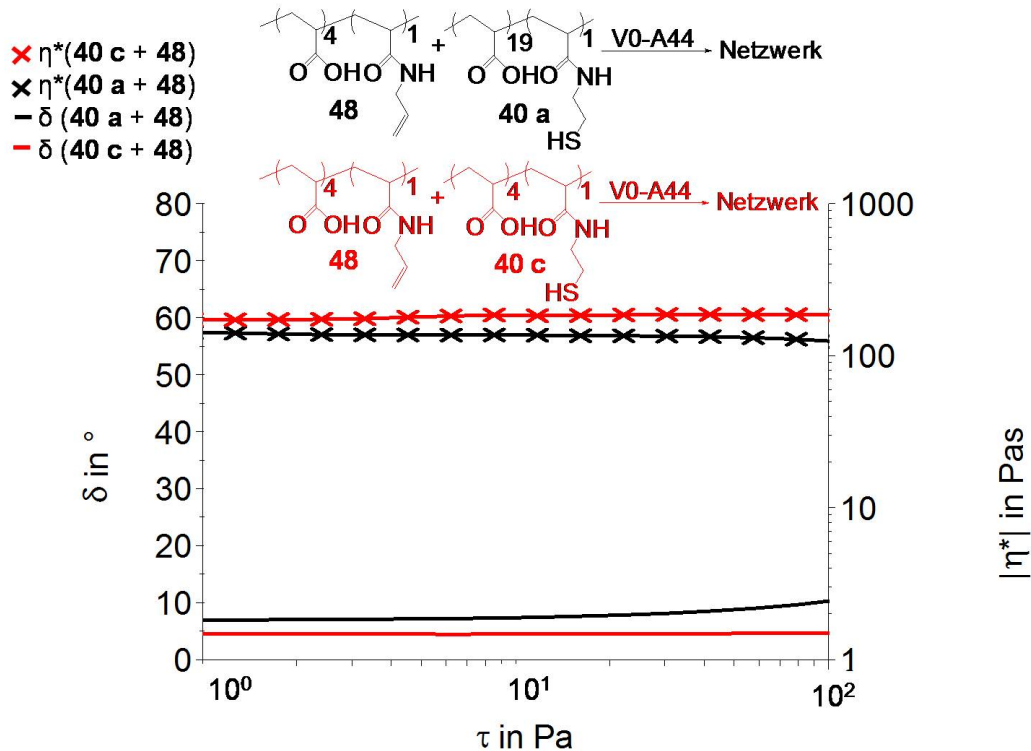


Abb. 61: Amplitudensweeps der Thiol-En Reaktion nach 50 min von **40 a + 48** und **40 c + 48** (29 Gew-% wässrige Lösung, 23 °C)

Anhand der Gegenüberstellung der Frequenzsweeps der Thiol-En Reaktion von **48+40 a** und **48+40 c** nach 50 min Reaktionszeit ließ sich der Unterschied zwischen Elastizitäts- und Viskositätsmodul der beiden Gele erfassen (s. Abb. 62). Das Elastizitätsmodul G'' lag in beiden Fällen über dem Viskositätsmodul G' . Die Werte des Elastizitätsmoduls G' der Thiol-En Reaktion von **48+40 c** ist deutlich um ca. eine Dekade höher als von **48+40 a**. Generell wiesen die beiden Module G' und G'' keinen Schnittpunkt auf, so dass es sich rheologisch um ein Gel mit überwiegend elastischen Eigenschaften handelte.

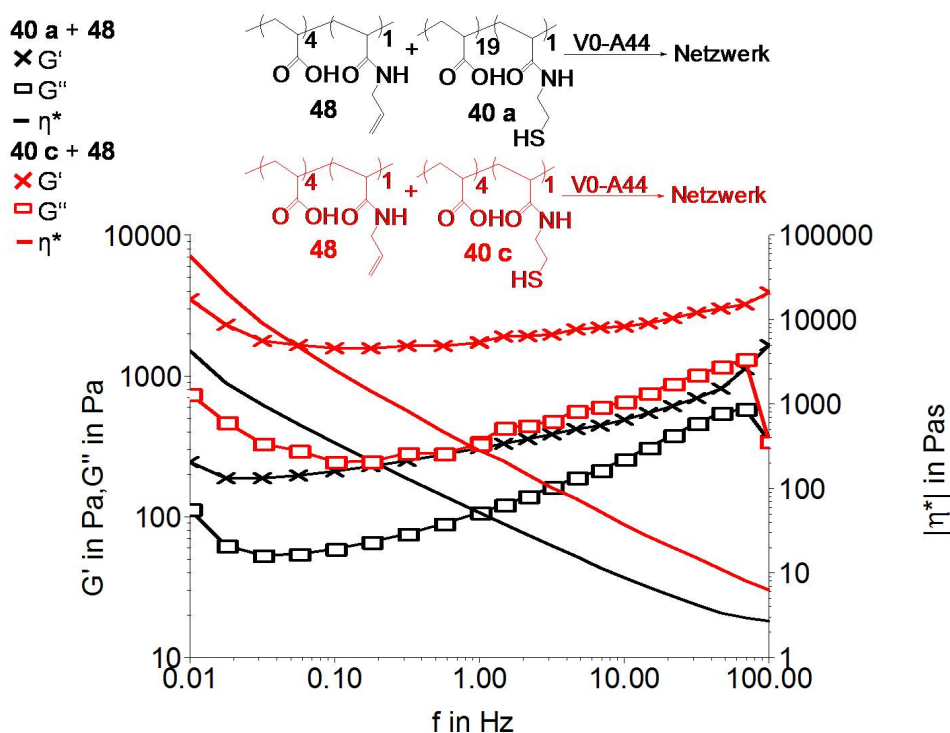


Abb. 62: Frequenzsweep der Thiol-En Reaktion nach 50 min von 40 a + 48 und 40 c + 48 (29 Gew-% wässrige Lösung, 23 °C)

Die Thiol-En Reaktion konnte mit Cysteamin und Allyl-Gruppen modifizierter Polymethacrylsäure **41**+**50** in wässriger Lösung mit einem Initiator gestartet werden (s. Abb. 63).

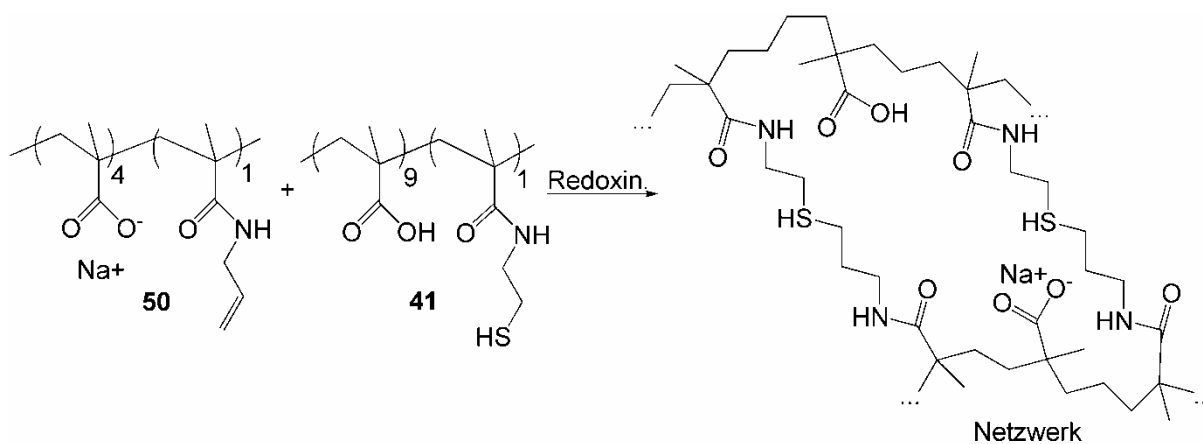


Abb. 63: Thiol-En Reaktion von 41 und 50 zu einem Netzwerk

Die Polymere **41** und **50** waren aufgrund ihres hydrophoberen Polymer-Rückgrates deutlich weniger gut in Wasser löslich und wiesen in wässriger Lösung eine höhere Viskosität auf als die modifizierten Polyacrylsäuren. Hierbei wurden mit dem Redoxinitiatorsystem Natriumdisulfid und Kaliumperoxodisulfat homogene Gele bei Raumtemperatur erhalten. Die

niedrigeren Umsätze bei der Thiol-En Reaktion von bis zu 75 % nach einer Reaktionszeit von 120 min und ein insgesamt relativ langsamer Anstieg des Umsatzes im Vergleich zur Thiol-En Reaktion mit PAA **40 a-c+48** sind mit der schlechteren Löslichkeit des Initiators in dem anfangs schon relativ viskosen Gel zu erklären. Außerdem handelte es sich um einen sterischen Effekt, bei dem die zusätzlichen Methylgruppen am Polymer-Rückgrat der PMA eine Thiol-En Reaktion verhinderten und sie somit im Vergleich zur Reaktion mit PAA verlangsamen.

Die komplexe Viskosität bei der Thiol-En Reaktion von **41** und **50** stieg nach einer Reaktionszeit von 120 min ca. 2 Dekaden an, während der Phasenverschiebungswinkel δ von ca. 62° auf ca. 22° absank (s. Abb. 64). Der Elastizitätsmodul stieg um ca. 2 Dekaden an. Die rheologischen Parameter nach 80 min und 120 min Reaktionszeit unterschieden sich nicht mehr so deutlich. Durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Polymerketten durch die Methylgruppen im Polymerrückgrat sind hohe Umsätze wie bei der Thiol-En Reaktion mit PAA nur schwer zu erreichen.

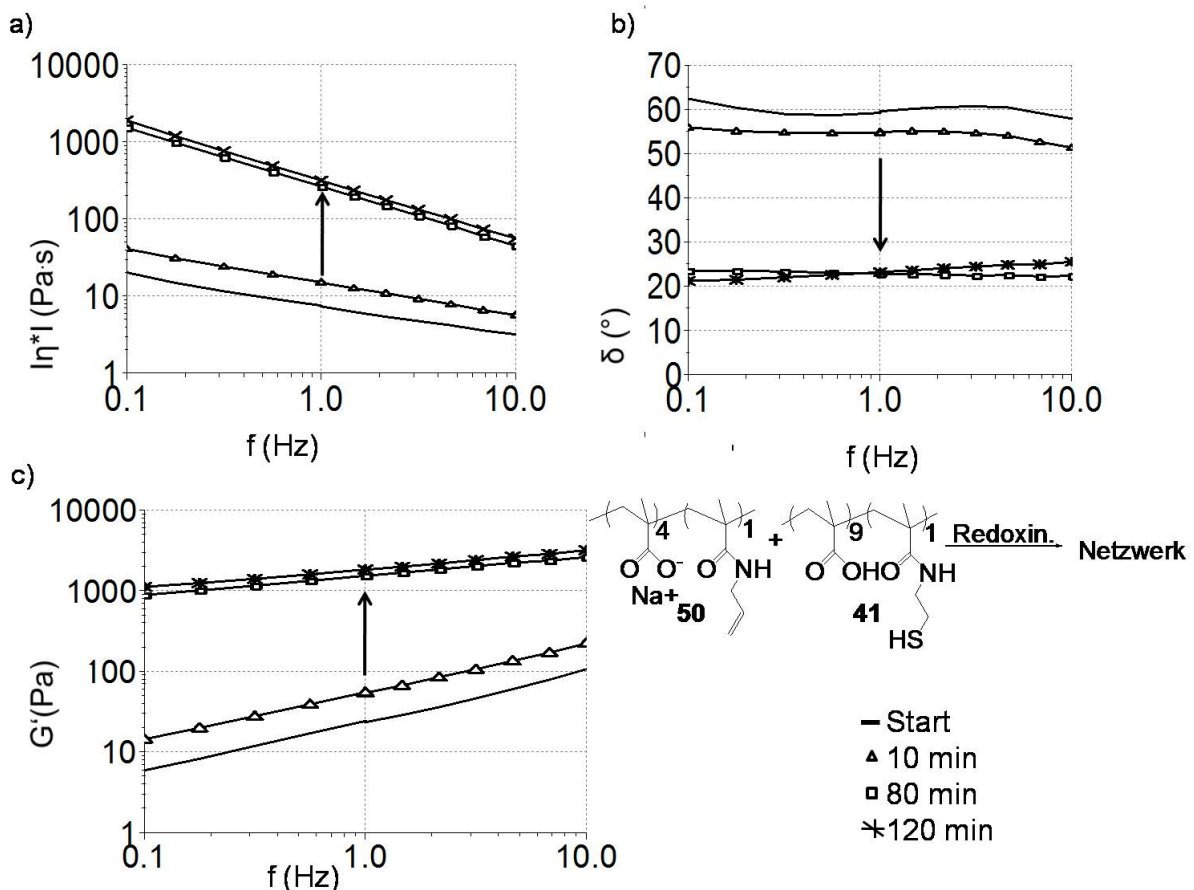


Abb. 64: a) komplexe Viskosität, b) Phasenverschiebungswinkel und c) Elastizitätsmodul der Thiol-En Reaktion von **50** und **41** beim Start, nach einer Reaktionszeit von 10, 80 und 120 min

Mit zunehmender Reaktionszeit verschwand der Peak der beiden Glasübergangstemperaturen von **50** (137 °C) und **41** (167 °C), da die vernetzten Bestandteile zunahmen [55]. Zusätzlich konnte eine Abnahme der Glasübergangstemperaturen mit der Reaktionszeit von **50** und **41** um ca. 15 °C beobachtet werden. Durch zunehmende Verzweigungen verschiebt sich der Glasübergang zu niedrigeren Temperaturen [55], so dass sich nach einer Reaktionszeit von 120 min mehr Verzweigungen im Polymer befanden als noch zu Beginn.

3.2.8 Radikalische Vernetzung der mit Allyl-Gruppen modifizierten

Polyacrylsäure (48) mit Diacrylaten

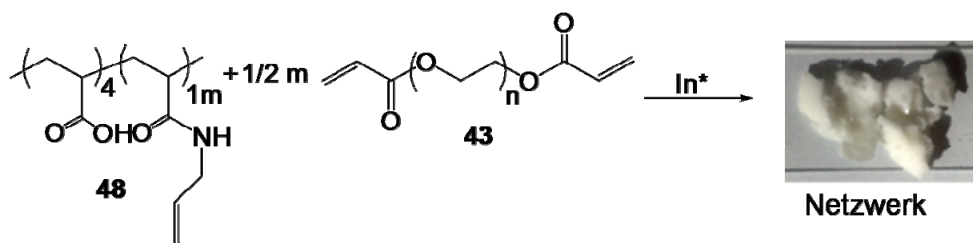


Abb. 65: Vernetzung von 48 mit 43 zu einem spröden, harten, unlöslichen, weißen Material

Die mit Allyl-Gruppen modifizierte PAA **48** wurde mittels Poly(ethylenglycol)diacrylat (**43**) (vgl. Abschnitt 3.2.2) radikalisch vollständig vernetzt. Obwohl Allyl-Gruppen bei einer radikalischen Initiierung durch das sehr stabile Allyl-Radikal schlecht homopolymerisieren [55], können sie jedoch mit Acrylaten copolymerisiert werden. Es wurde ein festes undurchsichtiges Material erhalten (s. Abb. 65). Bei der DSC-Messung des vernetzten Materials konnte kein Glasübergang mehr detektiert werden. Extraktionsversuche mit Ethanol haben ergeben, dass das Polymer nach der radikalischen Polymerisation nicht mehr löslich war. Es konnten nur Reste des Vernetzers **43** im ^1H -NMR Spektrum gefunden werden. Die Signale des Polymer-Rückgrates der PAA bei 1-2 ppm waren im Spektrum nicht mehr vorhanden. Dies deutete auf eine dreidimensionale Netzwerkstruktur hin.

3.2.9 Praktische Untersuchungen anhand von GIZ-Formulierungen

Für das Anmischen eines GIZ werden anorganische Glaspartikel mit unvernetzter PAA üblicherweise zu einem Füllmaterial mit mechanischen Schwächen verarbeitet (vgl. Kapitel

1.1.4). Daher wurden für die Testformulierungen die modifizierten Polyacrylsäuren eingesetzt. Daraus wurden entsprechende Formkörper jeweils für Tests der Biege- und Druckfestigkeit nach einem DIN Verfahren gefertigt und vermessen. Zunächst wurden die niedermolekularen modifizierten Polyacrylsäurecopolymere **39 a-c** mit Vergleich zur unmodifizierten niedermolekularen PAA **38** in Probekörpern vermessen. Es fand keine Verbesserung der Biege- und Druckfestigkeit der Probekörper durch Disulfid-Kupplungen statt. Die niedermolekularen PAA **39 a-c** konnten auch nicht eingesetzt werden, da sie die mechanischen Eigenschaften durch ihr kleines Molekulargewicht stark verschlechterten. Daher wurden in weiteren Versuchen ausschließlich langkettige PAA **40 c+48** für Testmessungen verwendet und der Focus wurde nun auf die Verstärkung der GIZ mittels Thiol-En Reaktion gesetzt. Eine Steigerung der Biegefestigkeit von bis zu 7 MPa konnte durch den Einsatz von Campherchinonsulfonsäure mit Dimethylaminethylamin nach Härtung durch eine Blaulichtlampe festgestellt werden. Entscheidend war besonders das Verhältnis von Thiol zu En-Komponente für die Steigerung, wobei ein höherer Anteil an Thiol zu besseren Werten führte. Als geeignetstes Redoxinitiatorsystem stellte sich eine Kombination aus tert-Butylhydroperoxid (TBHP), Eisensulfat und Ascorbinsäure heraus, die eine Steigerung der Biegefestigkeit von bis zu 6 MPa bewirkten. Auch der Zusatz eines niedermolekularen Vernetzers (Poly(ethyleneglycol)divinylether) konnte eine Steigerung um 3,5 MPa herbei führen. In weiteren Untersuchungen muss geklärt werden welchen Einfluss die Verwendung des Glases auf den reibungslosen Ablauf der Thiol-En Reaktion hat. Da sich bei den Untersuchungen eine zu geringe Löslichkeit der modifizierten PAA-Polymere als Problem erwiesen hat, sollen in Zukunft entsprechend wasserlöslichere Amine wie Cystein und Allylglycin zur Modifikation eingesetzt werden.

3.2.10 Versuche zum Einbau von freien Methacrylgruppen in

Polyacrylsäure-co-Itaconsäureanhydrid

In der vorliegenden Arbeit wurde Itaconsäureanhydrid (**56**) zur radikalischen Copolymerisation mit Acrylsäure (**57**) zu **58** eingesetzt (s. Abb. 66). In dieses Copolymer soll Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat **59** durch Ringöffnung des Anhydrids eingeführt werden. Dieses Polymer stellt durch seine höhere Hydrophilie eine Verbesserung zu einem Patent dar, [71]. In dem Patent wurde die PAA polymeranalog mit einem polymerisierbaren Monomer

umgesetzt. In unserem Fall entsteht durch die Ringöffnung eine zusätzliche Carboxyl-Gruppe, so dass die Säurefunktion erhalten bleibt.

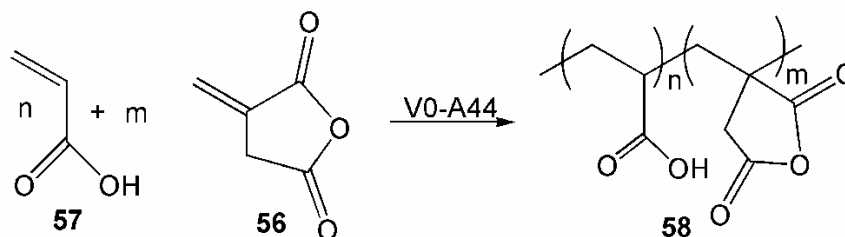


Abb. 66: Copolymerisation von Acrylsäure (57) mit Itaconsäureanhydrid (56) zum Copolymer 58

Die Anhydrid-Schwingung im IR-Spektrum wurde durch die sehr breite Carbonylschwingung überdeckt, so dass der Einbau von **56** auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden konnte. Hingegen zeigte das ^{13}C -NMR Spektrum die Signale der Carbonyl-C-Atome von **56** (s. Abb. 67 b). Der Anhydrid-Anteil im Copolymer **58** konnte spektroskopisch nicht quantitativ bestimmt werden, da auch im ^1H -NMR Spektrum eine Überlagerung der Signale vorlag. Laut Berechnungen der theoretischen Copolymerisationsparameter copolymerisieren Itaconsäureanhydrid und Acrylsäure miteinander als Gradientencopolymer, in dem bei Reaktionsbeginn zunächst mehr Itaconsäureanhydrid eingebaut wird [72].

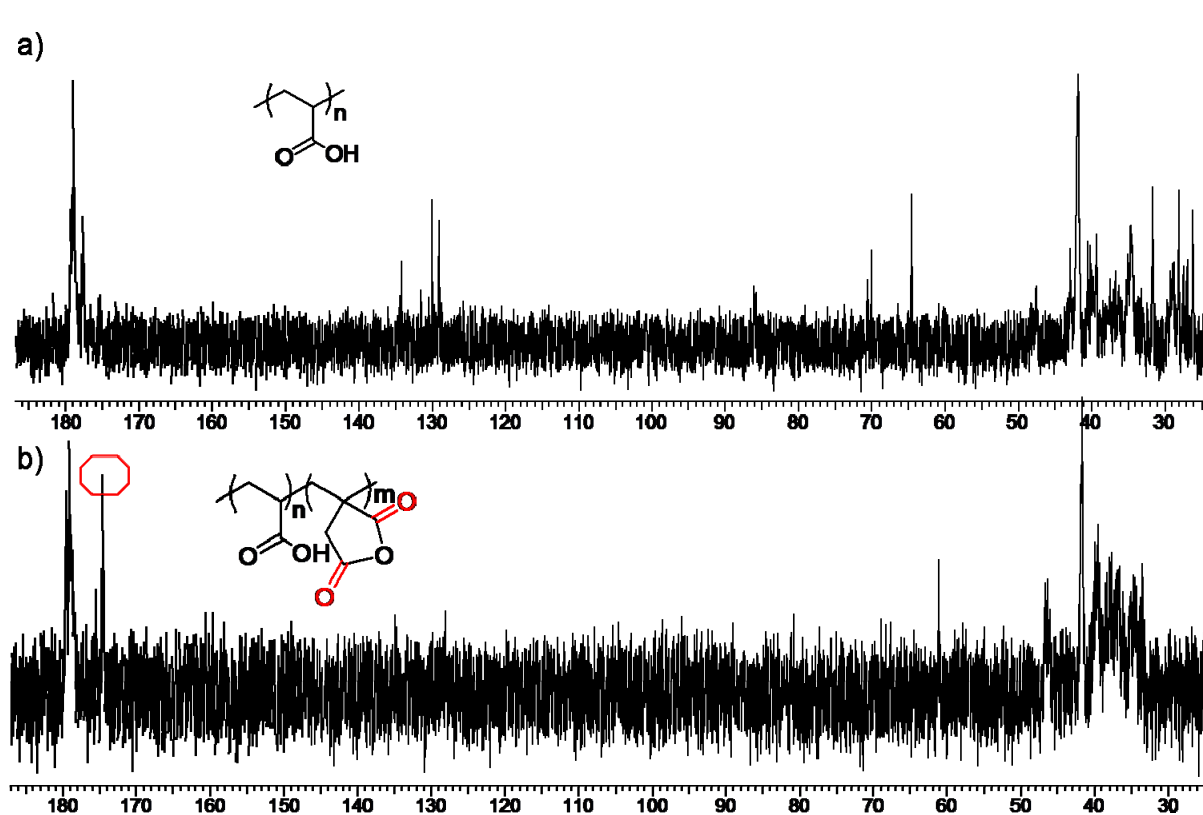


Abb. 67: Vergleich des ^{13}C -NMR Spektrum eines Acrylsäure-Homopolymers (a) mit dem ^{13}C -NMR Spektrum des Acrylsäure-Itaconsäureanhydrid Copolymers 58 (b)

Im nächsten Reaktionsschritt sollte die Ringöffnung des Itaconsäureanhydrids (**56**) durch Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat **59** durchgeführt werden. Durch die Ringspannung ist der Anhydridring für eine Ringöffnung zugänglich. Daher wurden Versuche in der Mikrowelle ohne Lösemittel mit 4-Dimethylaminpyridin (4-DMAP), N-Ethyl-Diisopropylamin (N-EDPA) und dem Monomer **59** nach [73] durchgeführt. Hierbei wurden nur die beiden Amine als Reagenzien übernommen. Alle Komponenten wurden zunächst in Dichlormethan gelöst, zum Itaconsäureanhydrid (**56**) gegeben und Dichlormethan anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Dadurch konnte eine homogene Durchmischung aller Reagenzien erreicht werden. Zunächst wurde Itaconsäureanhydrid **56** als niedermolekulare Substanz eingesetzt und mit der Zugabe von 4-DMAP und N-EDPA mikrowellenunterstützt bei 10 W und 10 min Bestrahlung mit Monomer **59** geöffnet bzw. verestert (s. Abb. 68). Um eine vorzeitige Polymerisation zu vermeiden, wurde Butylhydroxytoluol (BHT) als Inhibitor zugesetzt. Nach der Reaktion ließ sich im GC-MS Spektrum der geöffnete veresterte Itaconsäureanhydridring **60 a,b** mit dem bereits hydrolysierten Monomer **59** nachweisen. In Abb. 68 sind beide möglichen Produkte **60 a,b** dargestellt.

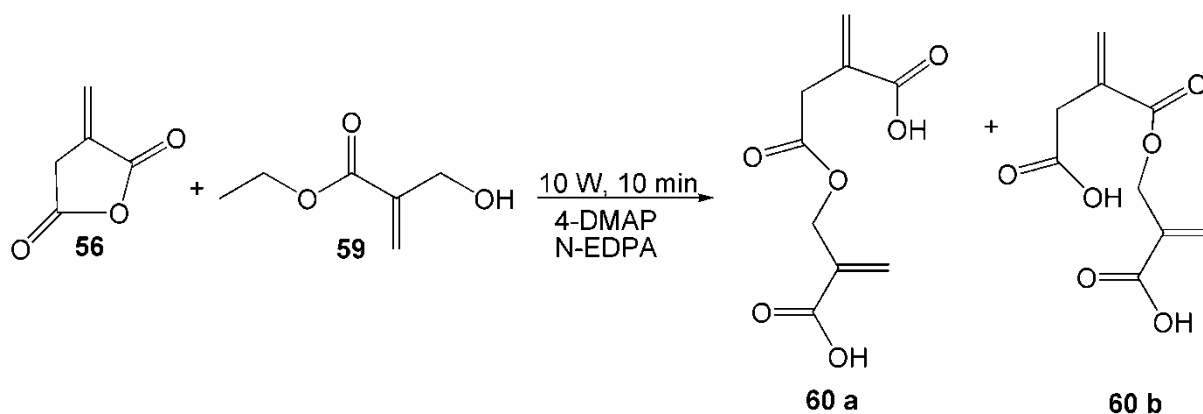


Abb. 68: Umsetzung von **54** mit **56** in der Mikrowelle und deren mögliche Produkte **57**

Im IR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Bestrahlung konnte ein deutlicher Rückgang der Anhydrid-Schwingungen bei 1840 cm^{-1} und 1760 cm^{-1} festgestellt werden (s. Abb. 69 a/b). Die Carbonyl-Schwingung bei 1680 cm^{-1} überdeckt hierbei entweder das restliche Signal der Anhydrid I Schwingung oder das Signal der nach der Reaktion detektierbaren Ester-Schwingung (s. Abb. 69 b).

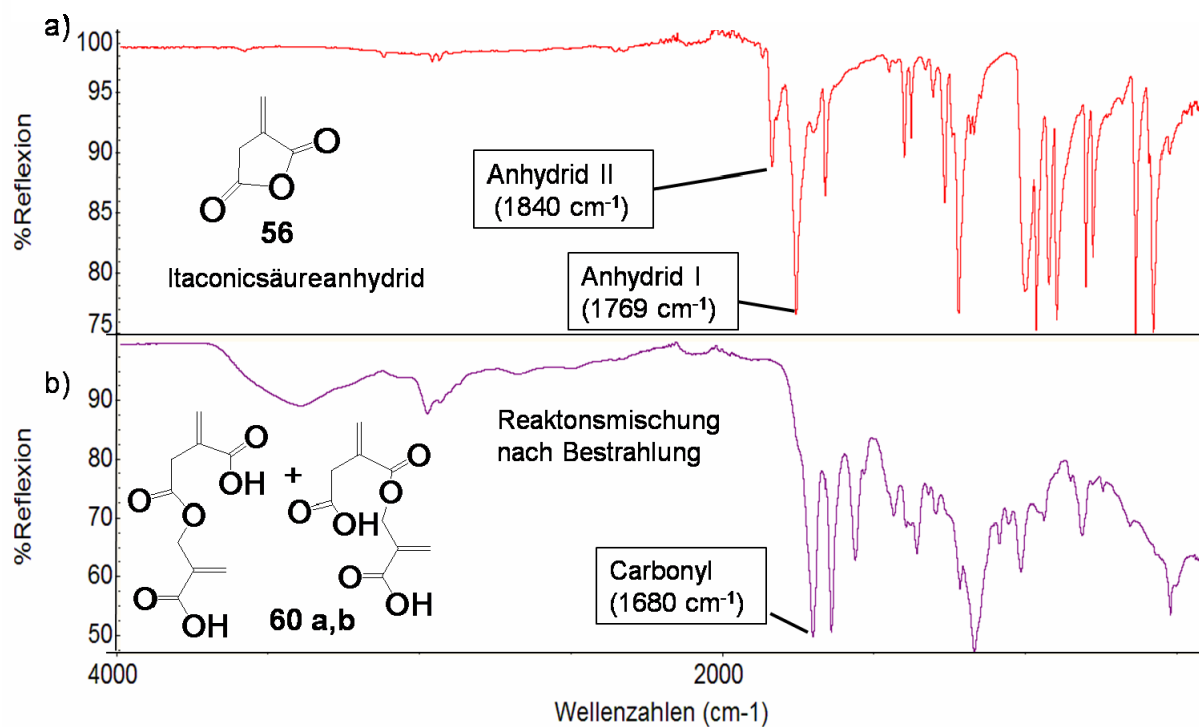


Abb. 69: IR-Spektrum von Itaconsäureanhydrid (56) und der Reaktionsmischung nach der Mikrowellenreaktion mit 59 zu 60 a,b

Ein Modellpolymer aus Styrol (61) und Itaconsäureanhydrid (56) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen in der Mikrowelle umgesetzt (s. Abb. 70). Bei dieser Reaktion konnte erwartungsgemäß ebenfalls IR-spektroskopisch gezeigt werden, dass sich der Anhydridring von 56 auch in einem Copolymer unter den gleichen Reaktionsbedingungen öffnen lässt.

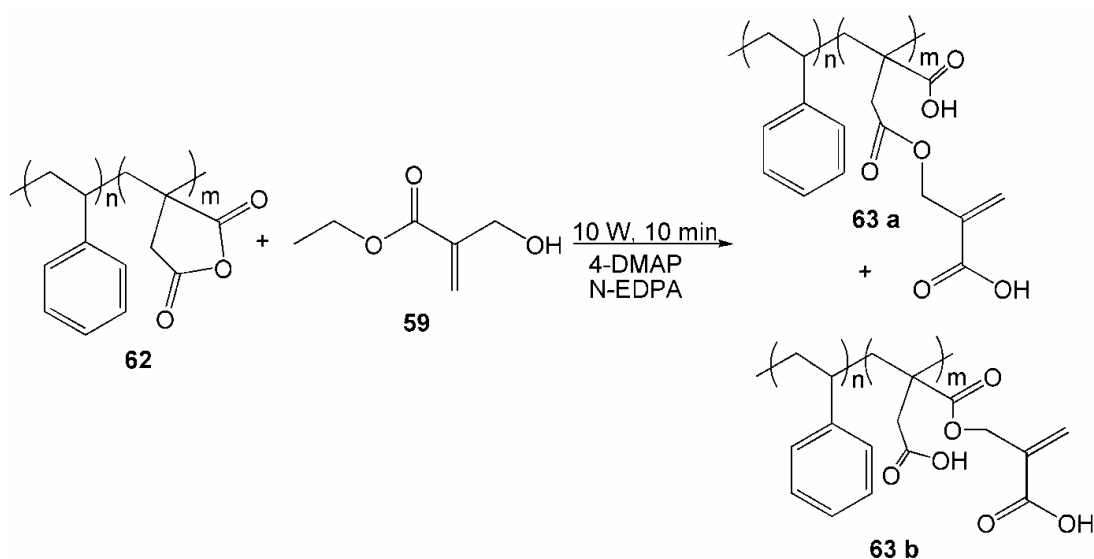


Abb. 70: Mikrowellenunterstützte Itaconsäureanhydridringöffnung in einem Poly(Styrol-co-itaconsäureanhydrid) (62) mit 59 zu 63 a,b

Nach der 10 minütigen Bestrahlung in der Mikrowelle bei 10 W war die Anhydrid II-Schwingung bei 1850 cm^{-1} nicht mehr sichtbar und die Anhydrid I-Schwingung bei 1770 cm^{-1} vermindert. Somit verlief die Ringöffnung des Anhydrids nicht quantitativ (s. Abb. 71).

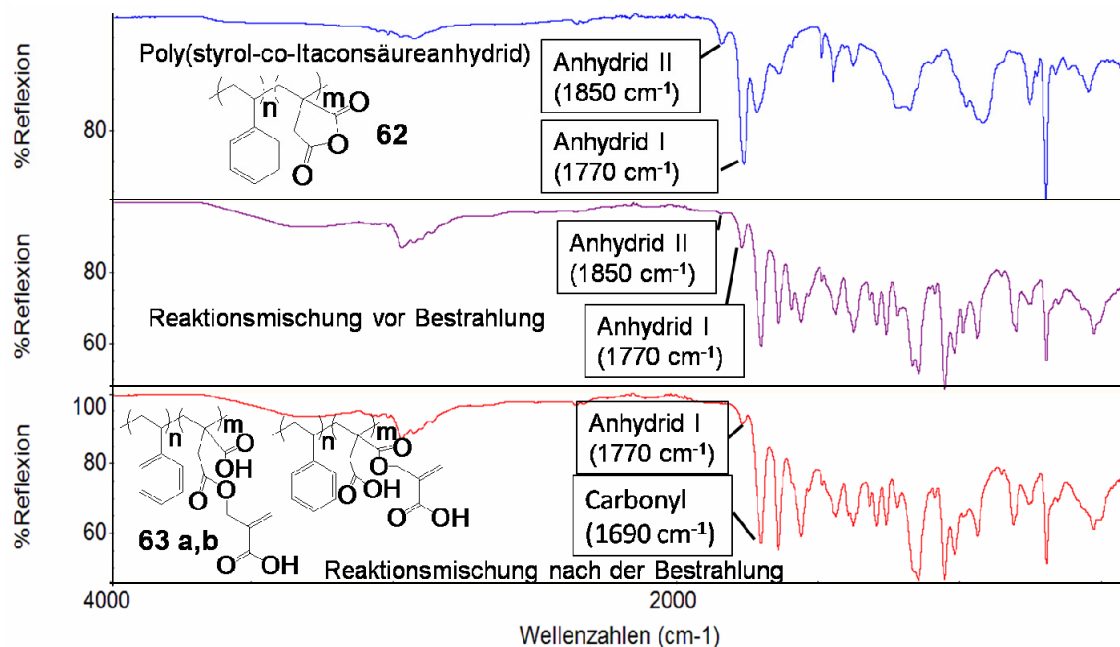


Abb. 71: IR-Spektren des Copolymers 62, der Reaktionsmischung und der Reaktionsmischung nach der Bestrahlung mit 63 a,b

Die mikrowellenunterstützte Ringöffnung des Itaconsäureanhydrid-Acrylsäure Copolymers (58) wurde bei 5 W und 10 minütiger Bestrahlung in der gleichen Weise wie bei 62 durchgeführt (s. Abb. 70).

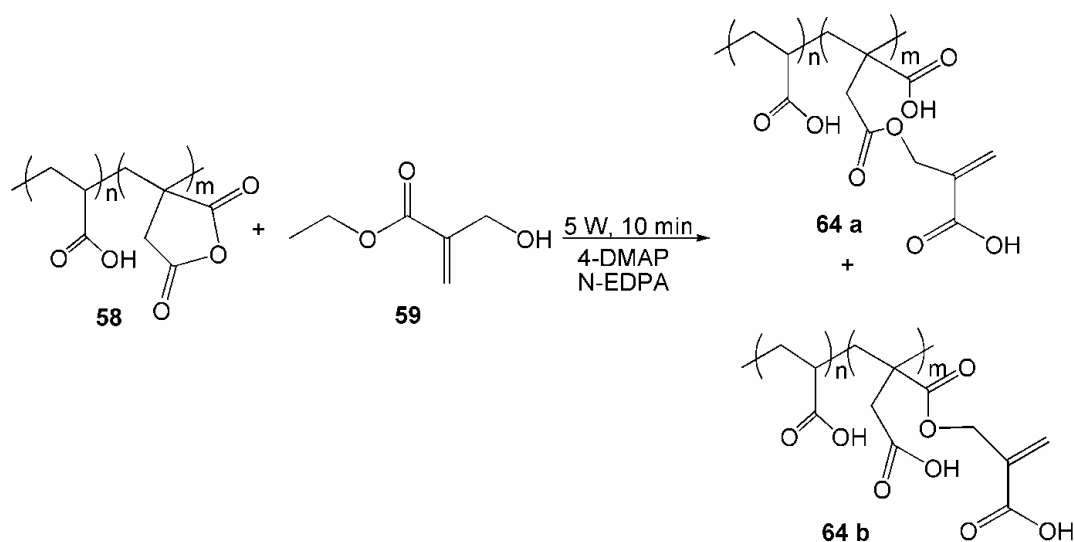


Abb. 72: Mikrowellenunterstützte Anhydridringöffnung im Copolymer 58 mit 59 zu 64 a,b

Der Reaktionsverlauf konnte IR-spektroskopisch aufgrund der sehr breiten Carbonyl-Schwingung nicht verfolgt werden, allerdings konnten die Signale der Vinyl-Protonen bei 6,08 und 6,31 ppm im ^1H -NMR Spektrum von **64** detektiert werden (s. Abb. 73). Das in der Mikrowellenreaktion verwendete 4-DMAP bildete mit den Carboxylat-Gruppen des Polymers ein Salz, welches durch zweitägige Dialyse und mehrfaches Umfällen nicht zu entfernen war. Hierbei konnte nach der Dialyse im ^1H -NMR Spektrum durch Verminderung der Integrale der Signale der Vinyl-Protonen eine Hydrolyse des Esters festgestellt werden.

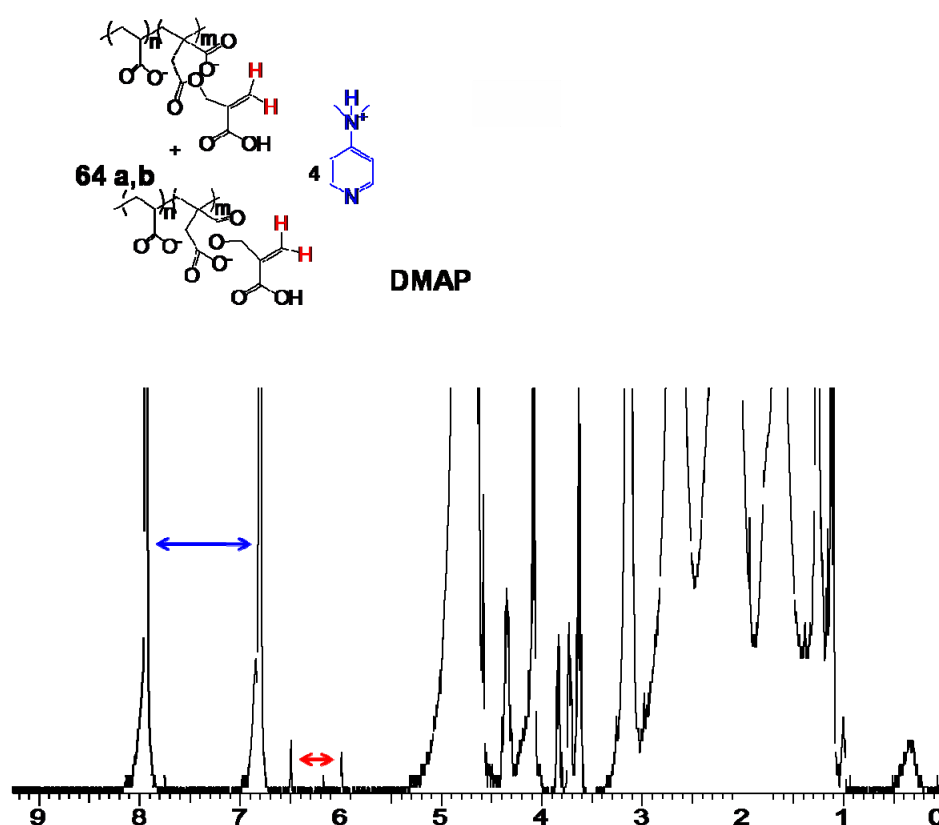


Abb. 73: ^1H -NMR Spektrum der Reaktionsprodukte **64 a,b**

Das Itaconsäureanhydrid-Acrylsäure Copolymer **58** wurde in der Mikrowelle bei 10 W mit einem weiteren Monomer, dem 2-Vinyl-oxyethanol (**65**), unter den gleichen Bedingungen wie bei der vorigen Reaktion umgesetzt (s. Abb. 74). Auch bei dieser Reaktion konnte der Einbau von **65** in **58** durch die Signale der Vinyl-Protonen im ^1H -NMR Spektrum bestätigt werden.

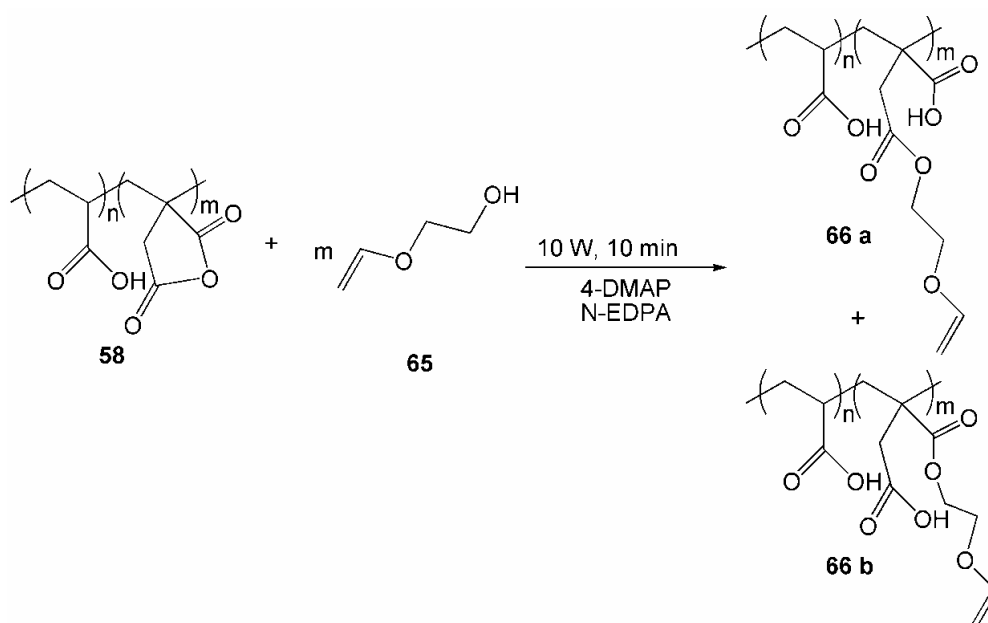


Abb. 74: Mikrowellenunterstützte Anhydridringöffnung im Copolymer **58** mit **65** zu **66 a,b**

Zuletzt wurde die mikrowellenunterstützte Reaktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen von Polyacrylsäure (**67**) mit Monomer **59** durchgeführt, in der eine Veresterung der Carboxylgruppen stattfand. Im ^1H -NMR Spektrum ließ sich aufgrund der fixen Integrale des Polymer-Rückgrates der Gehalt an kovalent gebundenem **59** von 0,33 % berechnen. Auch hier bildeten die Carboxylgruppen der Polyacrylsäure ein Salz mit dem eingesetzten 4-DMAP. Bei Zugabe eines Initiators zu einer wässrigen Lösung von **64** konnte keine Gelierung durch Vernetzung der Vinyl-Gruppen beobachtet werden, was ebenfalls auf einen zu geringen Einbau von **59** in **58** zurückzuführen war. Daher muss der vorgestellte Reaktionsweg in dieser Hinsicht optimiert werden, damit ein kontrollierter Einbau von **59** ohne 4-DMAP durchgeführt werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung von physikalischen Netzwerken auf Basis von Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen. Es wurden 5 Amidin-Gruppen haltige Monomere (**3,6,10,11,14**) synthetisiert, die radikalisch mit den hydrophilen Monomeren N-Isopropylacrylamid (**26**) und N,N-Dimethylacrylamid (**15**) in verschiedenen Anteilen copolymerisiert wurden (s. Abb. 75).

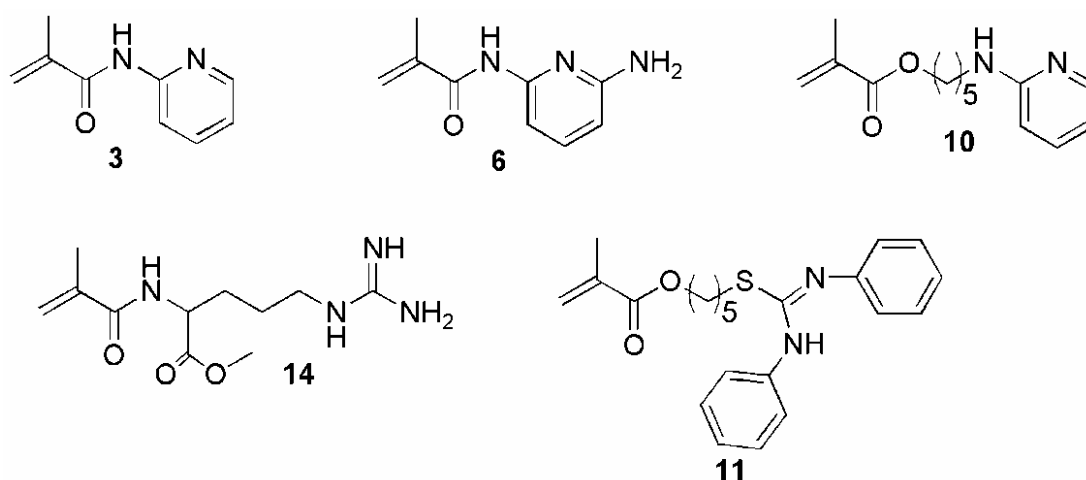


Abb. 75: Synthetisierte Amidin-Monomere 3, 6, 10, 14, 11

Ein Copolymer aus Methacrylsäure (**16**) und N-Isopropylacrylamid (**26**) bzw. N,N-Dimethylacrylamid (**15**) stellte den Gegenpart für die zu untersuchende Amidinium-Carboxylat Wechselwirkung dar. Terpolymere aus Amidin-Monomeren (**3,6,11,14**) und Methacrylsäure (**16**) sowie N,N-Dimethylacrylamid (**15**) wurden ebenfalls für DLS-Messungen und rheologischen Messungen synthetisiert. Durch die Erstellung eines Job-Plots von Monomer **11** mit Methacrylsäure (**16**) wurde die Bildung eines 2:1 Komplexes aus 2 Amidin-Monomeren (**11**) mit einem Molekül Methacrylsäure (**16**) festgestellt. Bei DLS-Messungen konnte bei der Mischung der Amidin- und Carboxyl-Gruppen haltigen Copolymere eine Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers und somit eine Aggregatbildung gemessen werden. Die rheologischen Messungen erfassten die unterschiedlich starken physikalischen Wechselwirkungen der verschiedenen Amidin-Monomere bezogen auf ihr Einbauverhältnis. Je mehr Amidin-Monomer ins Copolymer

eingebaut wurde, desto höher war der gemessene Viskositätsanstieg. Hierbei zeigte das Amidin-Monomer **14** in Copolymer **23** und Terpolymer **31** aus der Aminosäure Arginin die höchsten Viskositätssteigerungen. Die Aminosäure weist auch in der Natur hohe Affinitäten zu Carboxyl-Gruppen auf (s. Abb. 76). Copolymer **20** basierend auf Amidin-Monomer **10** zeigte die zweit größere Steigerung der Viskosität, da durch den Spacer des Monomers eine stärkere Wechselwirkung zur Carboxyl-Gruppe möglich war (s. Abb. 76). Daher lieferten die beiden Monomere **10** und **14** die stärksten Wechselwirkungen. Es hat sich gezeigt, dass Wasser als starker H-Brücken Bildner ein starker Konkurrent zu den Amidinium-Carboxylat Wechselwirkungen darstellt und die Viskositäten der Gele nicht die gewünschte hohe Viskosität erreicht haben. In weiteren Arbeiten soll die Stärke der Wechselwirkungen in aprotischen Lösemitteln im Vergleich zum Lösemittel Wasser untersucht werden. Daher war das Polymersystem mit entsprechendem Copolymer Acrylsäure zur Verwendung im wässrigen Medium, wie z.B. in GIZ nicht geeignet.

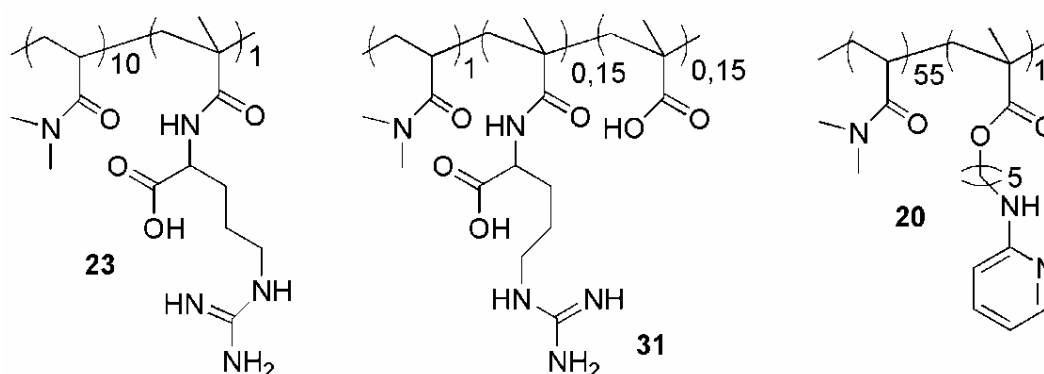


Abb. 76: Amidin-Gruppen haltige Copolymere 23, 20 und Terpolymer 31 mit den stärksten Wechselwirkungen

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Poly(meth)acrylsäuren mit Cysteamin (**35**) in der Mikrowelle polymeranalog, nahezu quantitativ und ohne Lösemittel modifiziert (s. Abb. 77).

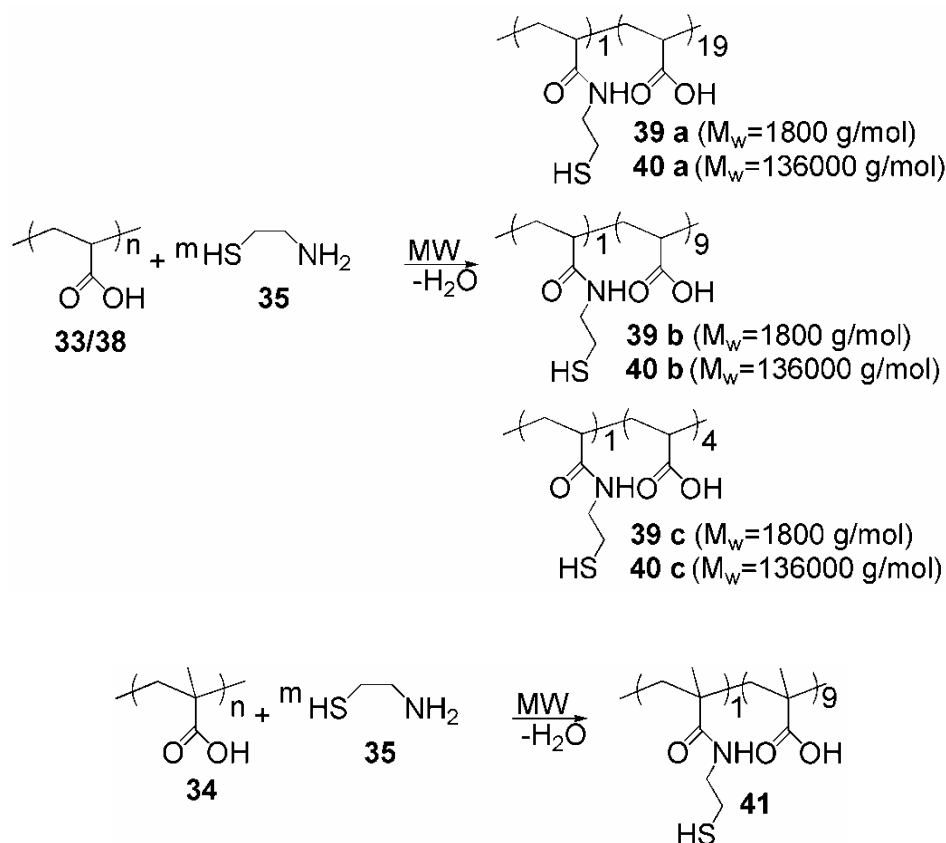


Abb. 77: Mikrowellenunterstützte polymeranaloge Amidierung von Polyacrylsäuren 33 zu 40 a-c und 38 zu 39 a-c sowie Polymethacrylsäuren 34 zu 41

Mit dem Natrium-Salz der langkettigen Thiol-modifizierten Polyacrylsäuren **37 a-c** konnten erhebliche Vernetzungen durch Disulfid-Kupplung bei pH=8 beobachtet werden. Anhand von rheologischen Messungen der Polyacrylsäuren **40 a-c** wurde ein geringerer Anteil an Disulfid-Kupplungen auch bei pH=3 nachgewiesen. Durch niedermolekulare Vernetzter **43** und **44** im Alkalischen konnten chemische Gele innerhalb von 24 Stunden durch Michael-Addition und nucleophiler Addition erzeugt werden, die einen quantitativen Umsatz der Polyacrylsäure **40 a** zeigten (s. Abb. 78).

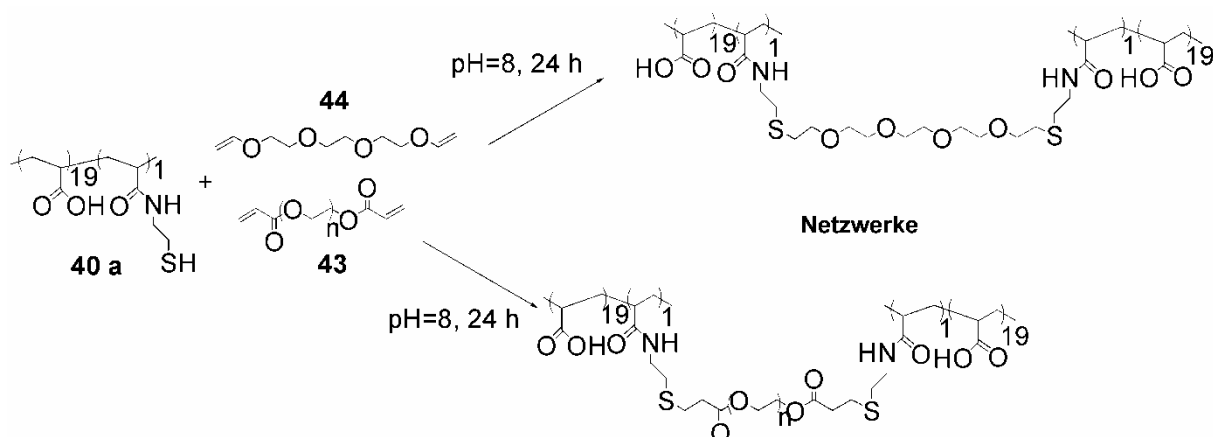


Abb. 78: Vernetzung von **40 a** durch niedermolekulare Vernetzer: Mit Triethylenglycoldivinylether (**44**) durch nucleophile Addition und mit Poly(ethyleneglycol)diacrylat (**43**) via Michael-Addition

Um eine polymere En-Komponente für die Thiol-En Reaktion herzustellen, wurden Polyacrylsäuren (**33**) bzw. Polymethacrylsäuren (**34**) mit 20 mol-% Allylamin (**47**) polymeranalog mittels DCC-Kupplung in DMF modifiziert (s. Abb. 79).

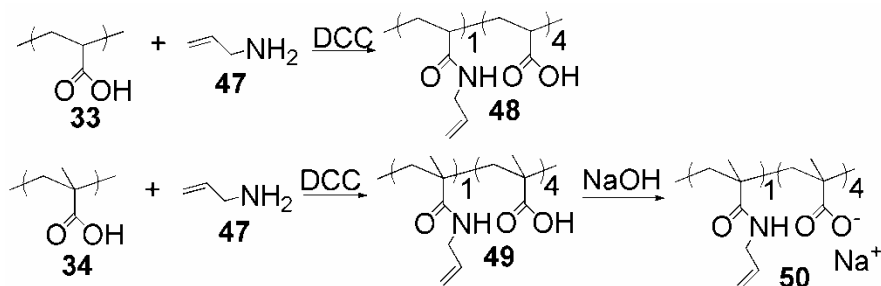


Abb. 79: polymeranaloge DCC-Kupplung der Polyacrylsäure **33** und Polymethacrylsäure **34** mit Allylamin **47** zur modifizierten Polyacrylsäure **48** und Polymethacrylsäure-Natriumsalz **50**

Durch die Mischung der Allyl-bzw. Cysteamin-modifizierten Polysäuren **40 a-c+48** und **41+50** konnte die chemische Vernetzung via Thiol-En Reaktion realisiert werden (s. Abb. 80 für **40 a-c+48**).

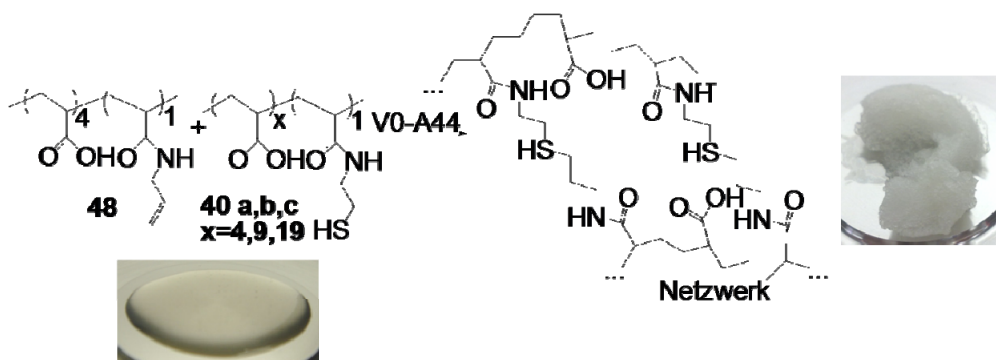


Abb. 80: Thiol-En Reaktion von Allyl-Gruppen modifizierter PAA (**48**) mit Thiol-Gruppen modifizierter PAA **40 a-c** zu einem Netzwerk

Der Umsatz der Thiol-En Reaktion wurde mittels ^1H -NMR Spektroskopie bestimmt. Je höher der Cysteamin-Anteil in der Polyacrylsäure war, desto eher wurden unlösliche Polyacrylsäurenetzwerke erhalten. Im Falle der Thiol-En Reaktion von **40 c** und **48** wurde nach 20 min ein unlösliches, elastisches Gel mit einer dynamischen Viskosität von ca. 10000 Pa's erhalten. Bei der analogen Thiol-En Reaktion der Polymethacrylsäuren **41+50** wurde ein deutlich geringerer Umsatz festgestellt, da die Methyl-Gruppen im Polymer-Rückgrat die Thiol-En Reaktion durch Verringerung der Kettenbeweglichkeit behinderten. Die wässrigen Lösungen von **41** und **50** wiesen zu Beginn der Thiol-En Reaktion bereits eine höhere Viskosität auf und waren daher nicht für die Verwendung in GIZ geeignet. Die Thiol-En Reaktion mit **40 b** und **48** wurde in einer praktischen Testformulierung eines GIZ mit einem Photoinitiator radikalisch vernetzt, wobei eine Erhöhung der Biegefestigkeit des GIZ-Materials gefunden wurde. In weiteren Versuchen soll der Einfluss des Glases auf die Thiol-En Reaktion untersucht werden und die Hydrophilie der modifizierten Polyacrylsäuren durch den Einbau von polaren Komponenten für die Thiol-En Reaktion erhöht werden. Die chemische Vernetzung der Allyl-Gruppen modifizierten Polyacrylsäure **48** wurde mit dem Vernetzer Poly(ethylenglycol)diacrylat (**43**) radikalisch realisiert. In diesem Fall wurde eine harte, undurchsichtige Substanz erhalten, die keinen Glasübergang im DSC aufwies, so dass eine effektive Vernetzung stattfand (s. Abb. 81).

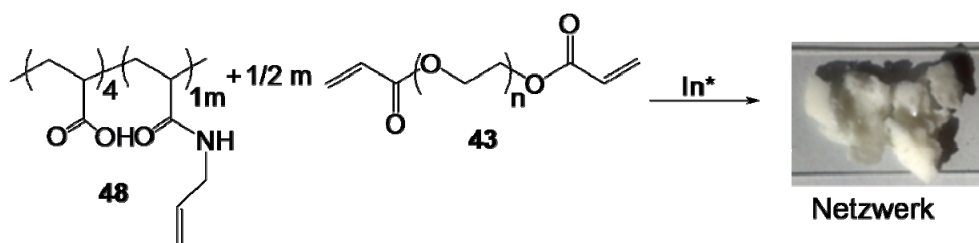


Abb. 81: Vernetzung durch radikalische Initiierung von Allyl-Gruppen modifizierter PAA (**48**) mit Poly(ethylenglycol)diacrylat (**43**) zu einer harten weißen Substanz

In einer GIZ-Testformulierung wurde die Allyl-Gruppen modifizierte Polyacrylsäure (**48**) mit Zusatz von Poly(ethylenglycol)divinylether radikalisch copolymerisiert und eine Erhöhung der Biegefestigkeit des GIZ-Materials gemessen. Ein Itaconsäureanhydrid-Acrylsäure Copolymer (**58**) wurde hergestellt, an dem der Itaconsäureanhydridring mikrowellenunterstützt mit Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (**59**) geöffnet wurde (s. Abb. 82). Eine Vernetzung konnte danach nicht realisiert werden, da offensichtlich der Anteil an eingebautem **59** zu gering war.

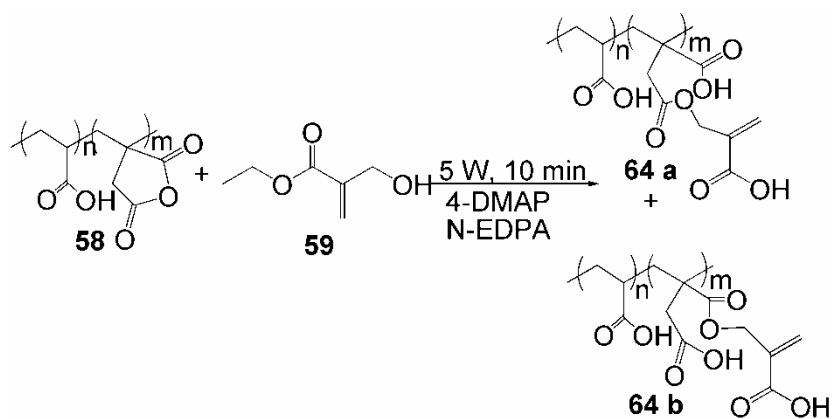


Abb. 82: Mikrowellenunterstützte Ringöffnung des Itaconsäureanhydrids in 58 mit Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (59) zu 64 a,b

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Die verwendeten Chemikalien wurden von einschlägigen Herstellern bezogen (z.B. Aldrich, Fluka oder Merck) und direkt eingesetzt. Polyacrylsäure-Itaconsäure Copolymerlösungen mit $M_w=136$ kDa wurden von DENTSPLY zur Verfügung gestellt und gefriergetrocknet eingesetzt.

Lösungsmittel wurden in p.a. Qualität erworben und direkt eingesetzt oder in technischer Reinheit bezogen und vor der Verwendung destillativ gereinigt. Bei der Verwendung absoluter Lösemittel wurden Standardverfahren zur Trocknung angewendet und die Lösemittel über Molekularsieb aufbewahrt. Für chemische Reaktionen in wässriger Phase wurde dest. Wasser benutzt.

5.2 Arbeitsgeräte und Methoden

500 MHz ^1H -NMR-Spektren sowie **125 MHz ^{13}C -NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 aufgenommen. Bei Verwendung von $\text{DMSO-}d_6$ und D_2O wurden die chemischen Verschiebungen auf die Lösungsmittelsignale referenziert. Bei der Aufnahme von Spektren in CDCl_3 wurde TMS als interner Standard zugesetzt.

Die **rheologischen Messungen** wurden mit einem Rheometer des Typs Mars II der Firma Thermo-Fisher-Scientific vorgenommen. Dazu wurde entweder der Platte-Platte-Aufbau mit PP35Ti ($D=35\text{mm}$) oder ein Doppelkegel-Aufbau mit MP60/DC 2° ($D=60\text{mm}$) und Deckel verwendet. Die Temperatur wurde mittels eines Thermostaten DC30/ K10 der Firma Thermo-Fisher-Scientific geregelt. Die Experimente wurden sowohl im Rotations- als auch im Oszillationsmodus bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Ultraflex TOF Massenspektrometer aufgenommen.

Die Aufnahme der **EI-Massenspektren** erfolgte mit einem Varian MAT 311A Massenspektrometer.

Die **IR-Spektren** wurden mit einem Fourier-Transformations-IR-Spektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet aufgezeichnet.

GPC-Messungen in DMF wurden mit einem GPC MAX VE2001 der Firma Viscotek mit einem Säulenset aus einer Viscotek H_{HR}-H Vorsäule (6 mm x 4 cm) sowie zwei Viscotek TSK GMH_{HR}-M Trennsäulen (7,8 mm x 30 cm) durchgeführt. Bei den verwendeten Detektoren handelte es sich um einen Viscotek VE 3500 RI Detektor und ein Viscotek Viscometer Model 250. Eluiert wurde bei 60 °C und einem Fluss von 1 mL·min⁻¹. Zur universellen Kalibrierung wurden Polystyrolstandards verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software OmniSEC 4.0.

DLS Messungen wurden mit einem Malvern Zetasizer Nano: Nano ZS ZEN 3600 bei einer Temperatur von 20°C in PS-Einwegküvetten ausgeführt. Die Partikelgrößenverteilung wurde von einer Dekonvolution der gemessenen Intensitäts-Autokorrelationsfunktion der Probe mittels des *General-Purpose-Mode*-Algorithmus (nicht-negative Methode der kleinsten Quadrate) als Teil der DTS Software berechnet. Jedes Experiment wurde mindestens fünfmal nacheinander durchgeführt. Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel wurde anhand eines sigmoidalen Fit der gemessenen Durchmesser errechnet.

C,H,N-Elementaranalysen wurden im Pharmazeutischen Institut der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden Folien der Firma Merck verwendet (Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie).

Die **Gefriertrocknungen** erfolgten an einer Anlage der Firma Christ vom Typ Alpha 1-4 LDplus unter Verwendung einer Drehschieber-Vakuumpumpe Modell 6 der Firma Vacuubrand.

Dialysen wurden mit Schläuchen aus regenerierter Cellulose der Firma Roth aus der Serie Spectra Por 6 mit einem MWCO von 1000 oder 3500 für mindestens fünf Tage bei täglichem Wasserwechsel durchgeführt.

5.3 Synthesen

5.3.1 Synthese der Monomere und Copolymere für die physikalischen

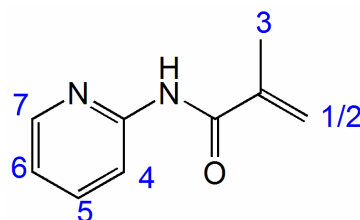
Netzwerke

N-(Pyridin-2-yl)methacrylamid (3)

3,93 g (37,5 mmol) Methacrylsäurechlorid werden in 7,5 mL THF gelöst und tropfenweise zu einer eisgekühlten Lösung aus 3,54 g (37,5 mmol) 2-Aminopyridin und 3,78 g (37,5 mmol) Triethylamin in 15 mL THF gegeben. Nach 24 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Das Produkt wird mit Säulenchromatographie gereinigt (Ethylacetat als Eluent).

Ausbeute: 2,2 g (36 % d. Th.)

GC MS: 164 $[M]^+$ für $C_9H_9N_2O$



1H -NMR δ /ppm (500 MHz, $CDCl_3$) = 2.08 (s, 3H, H-3); 5.53 (d, 1H, H-1); 5.88 (s, 1H, H-2); 7.05 (m, 1H, H-4); 7.72 (m, 1H, H-5); 8.29 (m, 2H, H-6,7)

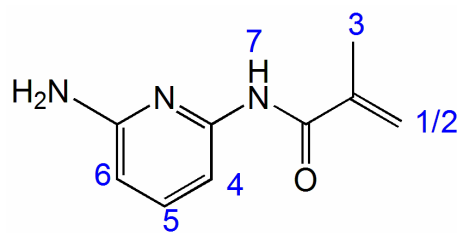
IR (cm^{-1}): 1674 (Amid I $C=O$ val), 1630 ($C=C$ val), 1575 (Amid II $C=O$ val), 1514 (Aromat $C=C$ val), 1455, 1430, 1315, 1290, 1145, 932, 770 ($C-H$ def), 735 (4 benachbarte H), 515

N-(6-Aminopyridin-2-yl)methacrylamid (6)

5,78 g (37,5 mmol) Methacrylsäureanhydrid werden in 23 mL THF gelöst und zu einer Lösung aus 2,73 g (25 mmol) 2,6-Diaminopyridin, 12,5 mL Triethylamin, 40 mg Hydrochinonmonopropylether und 25 mL THF bei $0^\circ C$ zugetropft. Die Reaktion wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe der Säulenchromatographie isoliert (Eluent Ethylacetat).

Ausbeute: 0.61 g (14 % d. Th.)

GC MS: 177 [M]⁺ für C₉H₁₁N₃O

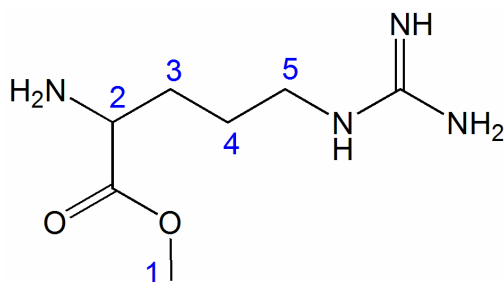


¹H-NMR δ/ppm (500 MHz, CDCl₃) = 2.05 (s, 3H, H-3); 5.48 (d, 1H, H-1); 5.85 (d, 1H, H-2); 6.26 (d, 1H, H-4); 7.74 (t, 3JH = 7.87 Hz, 1H, H-5); 7.6 (d, 1H, H-6); 8.1 (s, 1H, H-7)

IR (cm⁻¹): 3457 (N-H val), 3286 (N-H val), 3180, 1695 (Amid I C=O val), 1660 (C=C val), 1632 (Amid II N-H def), 1620 (C=C Val), 1566 (arom. C=C val), 1525 (arom. C=C val), 1453 (C-H Def), 1300, 1290, 1250, 1155, 927 (C=C Def), 790 (3 benachbarte H)

Methyl 2-amino-5-guanidinopentanoat (13)

3,28 g (18,8 mmol) Thionylchlorid werden bei -10 °C zu 10 mL Methanol getropft und 2 g (11,5 mmol) L-Arginin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten bei 45 °C gerührt und anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur. Methanol wird mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand mit 20 mL Diethylether gemischt. Nach dem Auskristallisieren bei -20 °C werden die Kristalle mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.



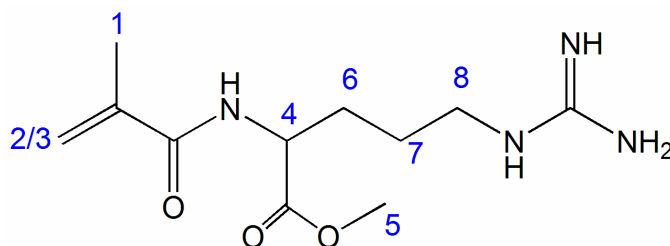
Ausbeute: 2,16 g (100 % d. Th.)

¹H-NMR: δ/ppm (500 MHz, D₂O) = 1.64 (m, 2H, H-3); 1.91 (m, 2H, H-4); 3.15 (t, 3JH = 6,97 Hz, 2H, H-5); 3.68 (s, 3H, H-1); 4.10 (m, 1H, H-2)

IR (cm⁻¹): 3394 (N-Hval), 3310 (N-H val), 3270, 3130, 2910 (C-H val) 2860 (C-H val), 1750 (C=O val ester), 1665, 1630 (NH₂ def), 1605, 1520, 1240 (C=O val ester)

Methyl 5-guanidino-2-methacrylamidopentanoate (14)

0,77 g (5 mmol) Methacrylsäureanhydrid und 0,98 g (5 mmol) Methyl 2-amino-5-guanidinopentanoat werden in 2 mL DMF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten bei 210 °C Ölbadtemperatur gerührt. DMF wird im Ölpumpenvakuum entfernt und das Produkt mit Hilfe der Flash Chromatographie isoliert (Eluent 1:10 Methanol/ Chloroform). Nachdem keine Substanz mehr in der Fraktion erscheint, wird der Eluent auf 100 % Methanol umgestellt. Daraus wird das Produkt erhalten.



Ausbeute: 0,49 g (40 % d. Th.)

GC MS: 257 [M]⁺ for C₁₁H₂₀N₄O₃

¹H-NMR δ/ppm (500 MHz, D₂O) = 1.60 (m, 2H, H-6); 1.75 (m, 2H, H-7);
1.85 (s, 3H, H-1); 3.14 (t, 3JH = 6,84 Hz, 2H, H-8); 3.68 (s, 3H, H-5);
4.40 (m, 1H, H-4); 5.43 (s, 1H, H-2); 5.64 (s, 1H, H-3)

IR (cm⁻¹): 3355 (N-H val), 1728 (C=O val Ester), 1650 (C=O val Amid I),
1620 (C=C val), 1535 (C=O val Amid II), 1440, 1216 (C=O val Ester)

Kalium-Methacrylat (7)

Zu einer Mischung aus 130,4 g (1,51 mol) Methacrylsäure werden 200 mg Hydrochinonmonopropylether und 100 g (1,51 mol) Kaliumhydroxid in 500 mL dest. Wasser unter Eiskühlung und starkem Rühren getropft. Die Lösung wird eine Stunde unter Eiskühlung gerührt und anschließend gefriergetrocknet.

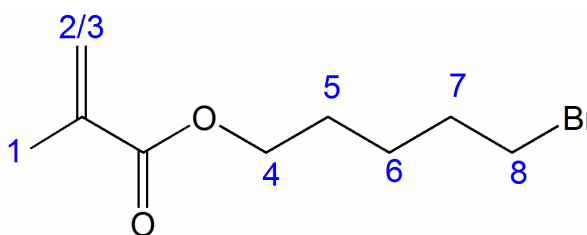
Ausbeute: 188 g (100% d. Th.)

Pentylmethacrylat (9)

19,33 g (156 mmol) Kalium-Methacrylat, 175 g (779 mmol) 1,5-Dibrompentane, 0,77 g Tetrabutylammoniumiodid als Phasentransferkatalysator und 0,32 g Hydrochinonmonopropylether werden in 90 mL Ethylacetat gelöst und 20 Stunden bei 80 °C unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird über fraktionierte Destillation bei $6,3 \cdot 10^{-1}$ mbar bei einem Siedpunkt von 66-71 °C erhalten.

Ausbeute: 22 g (60 % d. Th.)

GC MS: 154 [M]⁺ for C₉H₁₅O₂



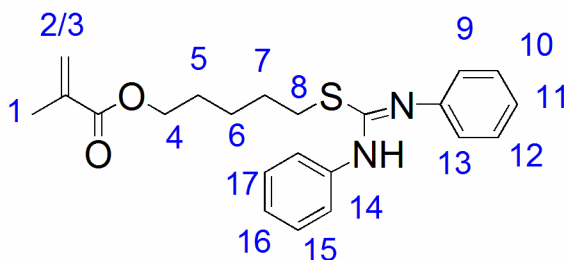
¹H-NMR δ/ppm (500 MHz, CDCl₃) = 1.55 (m, 2H, H-6); 1.72 (m, 2H, H-7);
1.91 (m, 2H, H-5); 1.95 (s, 3H, H-1); 3.42 (m, 2H, H-8); 4.16 (m, 2H, H-4);
5.56 (s, 1H, H-2); 6.10 (s, 1H, H-3)

IR (cm⁻¹): 2945, 1715 (C=O val Ester), 1640 (C=C val), 1455, 1320, 1295, 1160, 940,
815, 645 (C-Br)

S-5-(Isopropenylcarbonyloxy)pentyl-N,N-diphenylthioharnstoff (11)

2,35 g (10 mmol) Pentylmethacrylat, 2,51 g (11 mmol) N,N-Diphenylthioharnstoff und 0,1 g Hydrochinonmonopropylether werden in 11 mL Ethanol p.a. 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung in eine Mischung aus 4,4 mL konzentrierter Ammoniumhydroxidlösung und 44 mL dest. Wasser geschüttet. Das gelbe Öl wird isoliert und die Wasserphase mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformphase wird mit dem gelben Öl vereinigt und das Lösemittel mit Hilfe des Rotationsverdampfers entfernt. Das Produkt wird mit Säulenchromatographie (Eluent 4:1 Petrolether/ Ethylacetat) isoliert.

Ausbeute: 2 g (54 % d. Th.)



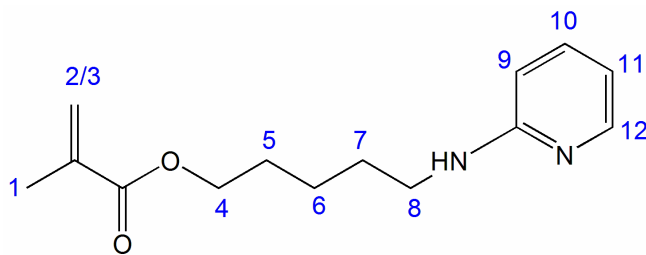
$^1\text{H-NMR}$ δ/ppm (500 MHz, CDCl_3) = 1.26 (m, 2H, H-6); 1.39 (m, 2H, H-7);
1.63 (m, 4H, H-5/8); 1.93 (s, 3H, H-1); 4.13 (m, 2H, H-4); 5.54 (s, 1H, H-2);
6.08 (s, 1H, H-3); 7.21 (m, 10H, H-9-17)

IR (cm^{-1}): 3345 (N-H val), 2955 (C-H val), 2860 (C-H val), 1710 (C=O val Ester), 1620 (C=C/C=N val), 1590 (arom. ring), 1510 (arom. ring), 1495, 1435, 1295, 1165, 1130, 755 (5 benachbarte H), 690 (5 benachbarte H)

5-(Pyridine-2-ylamino)pentyl methacrylat (10)

0,79 g (8,5 mmol) 2-Aminopyridin, 2 g (8,5 mmol) Pentylmethacrylat, 0,43 g Kaliumcarbonat und etwas Phenothiazin werden mit 0,2 mL DMSO gemischt. Die Mischung wird 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie erhalten (Eluent 1:10 Methanol/Chloroform).

Ausbeute: 0.18 g (8.5 % d. Th.)



GC MS: 148 $[\text{M}]^+$ for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$

$^1\text{H-NMR}$ δ/ppm (500 MHz, CDCl_3) = 1.53 (m, 2H, H-5); 1.73 (m, 4H, H-6/7);
1.97 (s, 3H, H-1); 3.30 (m, 2H, H-8); 4.19 (m, 2H, H-4); 5.58 (s, 1H, H-2);
6.12 (s, 1H, H-3); 6.40 (m, 1H, H-11); 6.59 (m, 1H, H-10);
7.45 (m, 1H, H-9); 8.11 (m, 1H, H-12)

Job-Plot von Monomer **11** und Methacrylsäure

0,6 mmol Monomer **11** und 0,6 mmol Methacrylsäure werden jeweils in 6 mL DMSO-D₆ gelöst. Es wurden folgende ¹H-NMR-Proben angesetzt (s. Tab. 7). Anschließend wurde das Produkt aus dem Molenbruch von Monomer **11** und der Verschiebung der NH-Protonen gegen den Molenbruch von Methacrylsäure aufgetragen. Das Maximum bestimmt das Verhältnis des Komplexes.

Tab. 7: Ansätze der ¹H-NMR Proben für den Job-Plot

Monomerlösung von (mL)	Methacrylsäurelösung (mL)
1	
0,1	0,9
0,2	0,8
0,3	0,7
0,4	0,6
0,5	0,5
0,6	0,4
0,7	0,3
0,8	0,2
0,9	0,1
	1

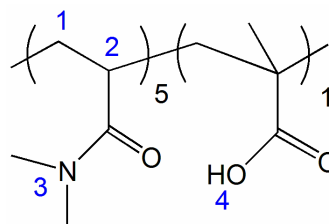
Poly-N,N-dimethylacrylamid und Poly-N-isopropylacrylamide Copolymere

N,N-dimethylacrylamid (DMAA)/ N-isopropylacrylamid (NIPAAM) und die Comonomere werden in den angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen in DMF gelöst und 30 min mit Stickstoff durchspült. 0,5 mol-% N,N-Azobisisobutyronitril werden hinzugefügt und die Lösung bei 65 °C 24 Stunden gerührt. Das DMF wird im Vakuum entfernt bis ein öliger Rückstand zurückbleibt. Es wird 2 mal in Diethylether umgefällt. Das Polymer wird in 20 mL dest. Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Bei den Copolymerisationen in Wasser wird Redoxinitiator (Natriumdisulfid und Kaliumperoxodisulfat) verwendet und das Polymer in Isopropanol 2 mal umgefällt.

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-methacrylsäure) (17)

Reagenz	Menge
DMAA	4 g (40,4 mmol)
Methacrylsäure (16)	58,54 mg (0,68 mmol)
DMF	18 ml

Ausbeute: 3,5 g
Mn= 9915 g/mol
Mw= 28729 g/mol



¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1);
 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3);
 Comonomer : 7.99 (s, 1H, H-4)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-N-(pyridin-2-yl)methacrylamid) (18/19)

x=40: (18)

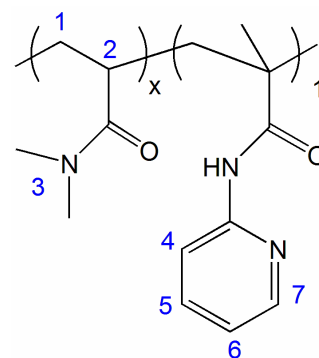
Reagenz	Menge
DMAA	2 g (20,2 mmol)
Monomer 3	120 mg (0,72 mmol)
DMF	9 ml

Ausbeute: 2 g
Mn= 36041
Mw= 126232

x=57: (19)

Reagenz	Menge
DMAA	2 g (20,2 mmol)
Monomer 3	57 mg (0,34 mmol)
DMF	9 ml

Ausbeute: 1,22 g
Mn= 35655
Mw= 107665



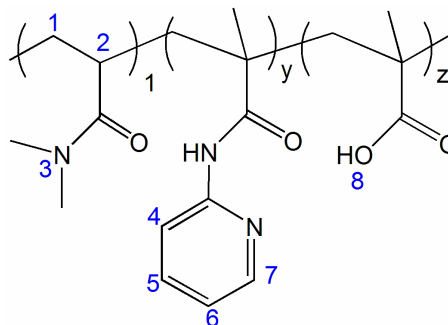
¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1); 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3); Comonomer: 7.11 (m; 1H, H-4); 7.77 (m; 1H, H-5); 7.94 (m; 1H, H-6); 8.33 (m; 1H, H-7)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-N-(pyridin-2-yl)methacrylamid-co-methacrylsäure)
(29)

y= 0,025, z= 0,17:

Reagenz	Menge
DMAA	2 g (20,2 mmol)
Monomer 3	120 mg (0,72 mmol)
Methacrylsäure (16)	60 mg (0,72 mmol)
DMF	9 ml

Ausbeute: 2 g
Mn= 7335
Mw= 19053

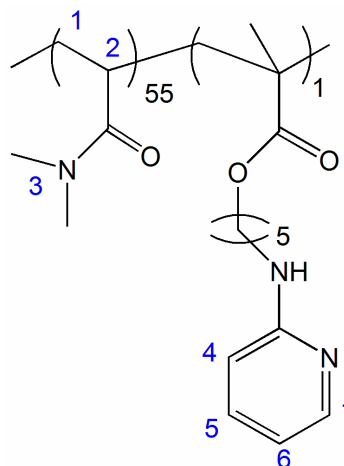


¹H-NMR δ/ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1); 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3); Comonomer: 7.11 (m; 1H, H-4); 7.77 (m; 1H, H-5); 7.94 (m; 1H, H-6); 8.33 (m; 1H, H-7); Comonomer: 7.99 (s, 1H, H-8)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-5-(pyridin-2-ylamino)pentylmethacrylat) (20)

Reagenz	Menge
DMAA	1,51 g (15,25 mmol)
Monomer 10	63,7 mg (0,26 mmol)
DMF	7 ml

Ausbeute: 1,25 g
Mn= 50926
Mw= 195510



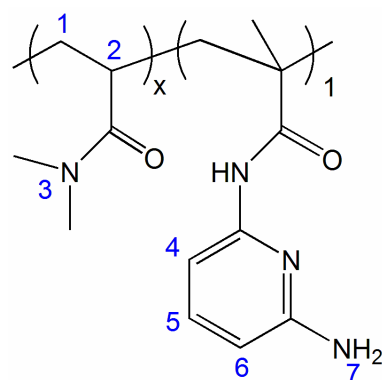
¹H-NMR δ/ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1); 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3); Comonomer: 6.44 (m, 2H, H-4/5); 7.33 (m, 1H, H-6); 7.93 (m, 1H, H-7)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co N-(6-aminopyridin-2-yl)methacrylamid) (21/22)**x= 38: (21)**

Reagenz	Menge
DMAA	1,5 g (15,2 mmol)
Monomer 6	70 mg (0,34 mmol)
DMF	7 ml

Ausbeute: 1,19 g**Mn=** 28896**Mw=** 138607**x= 63: (22)**

Reagenz	Menge
DMAA	2 g (20,2 mmol)
Monomer 6	60,2 mg (0,34 mmol)
DMF	9 ml

Ausbeute: 1,11 g**Mn=** 49299**Mw=** 168278

¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-**1**); 2.00-2.52 (m, 1H, H-**2**); 2.70-3.00 (m, 6H, H-**3**); Comonomer: 5.77 (m, 2H, H-**4/5**); 6.22 (m, 1H, H-**6**); 7.16 (m, 1H, H-**7**); 7.38 (m, 1H, H-**7**)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-N-(6-aminopyridin-2-yl)methacrylamid-co-methacrylsäure) (30)

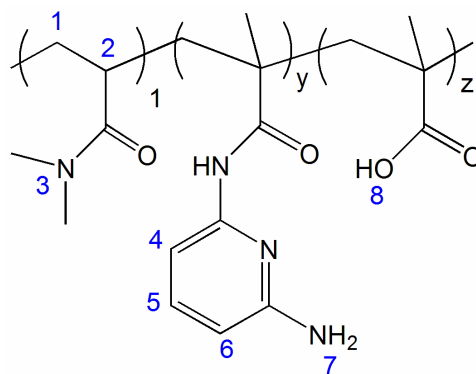
y= 0,02, z= 0,18:

Reagenz	Menge
DMAA	1,5 g (15,2 mmol)
Monomer 6	70 mg (0,40 mmol)
Methacrylsäure (16)	34 mg (0,40 mmol)
DMF	7 ml

Ausbeute: 1,5 g

Mn= 5022

Mw= 9423



¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1); 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3); Comonomer: 5.77 (m, 2H, H-4/5); 6.22 (m, 1H, H-6); 7.16 (m, 1H, H-7); 7.38 (m, 1H, H-7); Comonomer: 7.99 (s, 1H, H-8)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co- S-5-(isopropenylcarbonyloxy)pentyl-N,N-diphenylthioharnstoff) (24/25)

x= 59: (24)

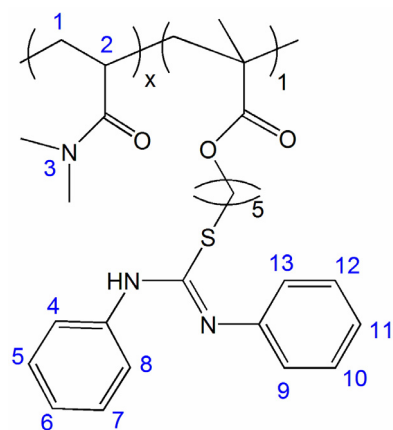
Reagenz	Menge
DMAA	1,76 g (17,84 mmol)
Monomer 11	120 mg (0,313 mmol)
DMF	8 ml

Ausbeute: 1,5 g
Mn= 20669
Mw= 74006

x=36: (25)

Reagenz	Menge
DMAA	3,52 g (35,68 mmol)
Monomer 11	240 mg (0,626 mmol)
DMF	14 ml

Ausbeute: 3 g
Mn= 64800
Mw= 244806



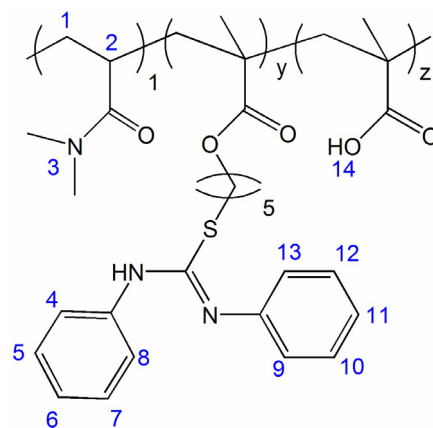
¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-**1**);
 2.00-2.52 (m, 1H, H-**2**); 2.70-3.00 (m, 6H, H-**3**);
 Comonomer: 6.82-8.05 (m, 10H, H-**4-13**)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-S-5-(isopropenylcarbonyloxy)pentyl-N,N-diphenylthioharnstoff-co-methacrylsäure) (32)

y= 0,125, z= 0,008:

Reagenz	Menge
DMAA	2,61 g (26,4 mmol)
Monomer 11	270 mg (0,7 mmol)
Methacrylsäure (16)	60 mg (0,7 mmol)
DMF	12 ml

Ausbeute: 2,55 g
Mn= 7192
Mw= 20996

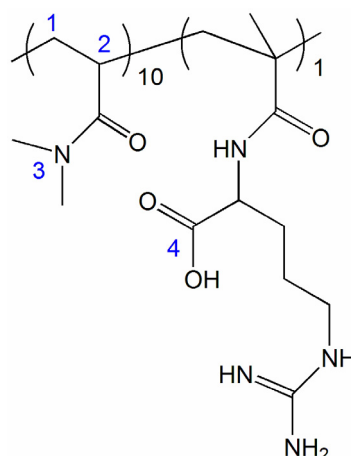


¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer-Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1);
 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3);
 Comonomer: 6.82-8.05 (m, 11H, H-4-14)

**Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-Methyl 5-guanidino-2-methacrylamidopentansäure)
 (23)**

Reagenz	Menge
DMAA	3,44 g (34,7 mmol)
Monomer 14	470 mg (1,8 mmol)
H ₂ O	29 ml
Redoxinitiator (K ₂ S ₂ O ₈ /NaS ₂ O ₅)	0,18 mmol

Ausbeute: 3,13 g
Mn= 8182
Mw= 22160



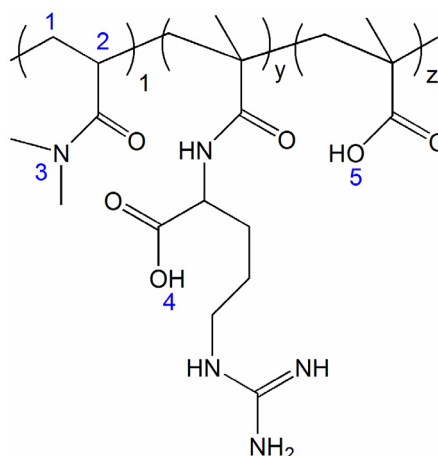
¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1);
 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3);
 Comonomer: 6.72-8.08 (m, 1H, H-4)

Poly-(N,N-dimethylacrylamid-co-Methyl 5-guanidino-2-methacrylamidopentansäure-co-methacrylsäure) (31)

y= 0,15, z= 0,15:

Reagenz	Menge
DMAA	3,26 g (33 mmol)
Monomer 14	450 mg (1,73 mmol)
Methacrylsäure (16)	140 mg (1,73 mmol)
H ₂ O	30 ml
Redoxinitiator (K ₂ S ₂ O ₈ /NaS ₂ O ₅)	0,18 mmol

Ausbeute: 3,2 g
Mn= 5939
Mw= 16748

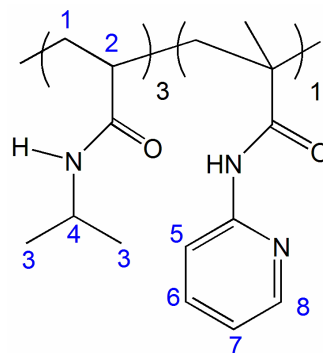


¹H-NMR δ/ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 1.03-1.73 (m, 2H, H-1);
 2.00-2.52 (m, 1H, H-2); 2.70-3.00 (m, 6H, H-3);
 Comonomer: 6.76-8.81 (m, 2H, H-4/5)

Poly-(N-isopropylacrylamid-co-N-(pyridine-2-yl)methacrylamid) (27)

Reagenz	Menge
NIPAAM	4,73 g (41,8 mmol)
Monomer 3	350 mg (2,2 mmol)
DMF	35 ml

Ausbeute: 2,5 g
Mn= 26097
Mw= 95562

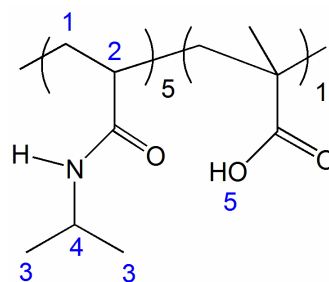


¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 0.78-1.23 (m, 6H, H-3);
 1.23-2.24 (m, 3H, H-1/2); 3.72-4.04 (m, 1H, H-4);
 Comonomer 3: 6.92-7.70 (m, 4H, H-5-8)

Poly-(N-isopropylacrylamid-co-methacrylsäure) (28)

Reagenz	Menge
NIPAAAM	1,94 g (17,1 mmol)
Methacrylsäure 16	80 mg (0,9 mmol)
H ₂ O	14,5 ml
Redoxinitiator (K ₂ S ₂ O ₈ /NaS ₂ O ₅)	0,09 mmol

Ausbeute: 1,91 g
Mn= 8950
Mw= 27550



¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = Polymer Rückgrat: 0.78-1.23 (m, 6H, H-3);
 1.23-2.24 (m, 3H, H-1/2); 3.72-4.04 (m, 1H, H-4);
 Comonomer: 7.99 (s, 1H, H-5)

Synthese der wässrigen Amidin-Carboxylat Lösungen für rheologische Messungen

0,1 g Amidin Copolymer werden mit 0,1 g Copolymer **17** in 1 mL destilliertem Wasser unter Rühren gelöst und anschließend 60 min in Ruhe stehen gelassen bis die Lösung rheologisch vermessen wird. Die Lösung der Terpolymere werden in der gleichen Weise mit einer Einwaage von 0,2 g auf 1 mL destilliertem Wasser hergestellt.

5.3.2 Modifikation der Poly(meth)acrylsäuren und Beschreibung der

Untersuchungsmethoden

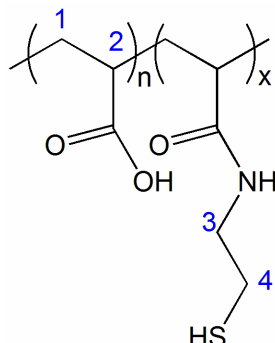
Mikrowellenunterstützte Modifikation von Polyacrylsäure (Mw=136 kDa) mit Cysteamin (**40 a-c**)

0,9 g (12,5 mmol, $n = 1889$) Polyacrylsäure werden gemörsert und mit der entsprechenden Menge (5, 10 oder 20 mol-%) Cysteamin vermischt und ebenfalls nochmals gemörsert. Die Mischung wird in eine Druckviole gefüllt, verschlossen und 10 min bei der entsprechenden Leistung in der Mikrowelle bestrahlt. Die Temperatur wird mittels Fiberglasoptik ermittelt, wobei sie nicht über 110 °C steigen sollte. Nach der Reaktion wird der Feststoff in Wasser über mehrere Stunden gelöst. Die Lösung wird gefriergetrocknet oder gegeben falls durch einwöchige Dialyse gegen destilliertes Wasser bei täglichem Wasserwechsel mit einer Ausschlussgrenze von MWCO 1000 g/mol von niedermolekularen Resten gereinigt.

Tab. 8: Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Glasübergangstemperaturen gemäß DSC der mikrowellenunterstützten polymeranalogen Reaktion von Cysteamin mit Polyacrylsäure

Mol-% Cysteamin	Masse Cysteamin (mg)	Leistung (Watt)	Ausbeute (g)	Glasübergangstemperatur (°C)
5 (40 a)	48,21	10	0,82	139
10 (40 b)	96,48	10	0,83	148
20 (40 c)	192,9	8	0,85	160

$^1\text{H-NMR}$ δ/ppm (500 MHz, DMSO-D_6) = 1.43-2 (m, 2H, H-1); 2.25-2.61 (m, 1H, H-2); 3.02 (t, 2H, $J = 6.5 \text{ Hz}$, H-4); 3.4 (t, 2H, $J = 6.58 \text{ Hz}$, H-3)



Tab. 9: Ergebnisse der Elementaranalyse, berechnete Umsätze aus Elementaranalyse

Eingesetzte Mol-% Cysteamin	Mittelwert %C	Mittelwert %H	Mittelwert %N	x (%) Cysteamin aus der Elementar- analyse
5	43,57	5,35	1,1	10,3
10	42,51	5,42	1,23	11,5
20	45,28	5,71	2,06	19,2

Synthese des Natrium Salzes von 37 a-c und dessen Vernetzung

Die Mikrowellensynthese wird wie bei **40 a-c** durchgeführt, wobei die Bestrahlung bei 75 W 12 min stattfindet. Die erhaltenen Anhydride werden mit 10 mL 32%iger Natronlauge bei 80 °C gelöst und das Polymer 2 mal in kaltem Methanol umgefällt. Das Polymer wird eine Woche gegen destilliertes Wasser mit einem Dialyseschlauch mit Ausschlussgrenze 1000 g/mol dialysiert. Nach der Gefriertrocknung der wässrigen Lösung wird durch wiederholtes Lösen des Polymers in Wasser vernetztes Polymer erhalten.

Mikrowellenunterstützte Modifikation von Polyacrylsäure (Mw=1,8 kDa) mit Cysteamin (39 a-c)

Die Synthese erfolgt wie bei **40 a-c** mit einer Bestrahlungszeit von 10 min und einer Leistung von 60 W. Die Dialyse erfolgt mit Hilfe eines Schlauches mit einer Ausschlussgrenze von 500 g/mol.

Tab. 10: Ergebnisse der Elementaranalyse und Ausbeuten von 40 a-c

Eingesetzte Mol-% Cysteamin	Mittelwert %C	Mittelwert %H	Mittelwert %N	x (%) Cysteamin aus der Elementaranalyse ($\pm 2,8\%$)	Ausbeute (g)
5	47,87	6,49	0,84	7,9	0,5
10	48,19	6,47	1,45	13,5	0,64
20	47,65	6,51	2,14	20	0,67

Untersuchungen an der Disulfid-Kupplung

a) Oszillationsmessung des vernetzten Natrium Salzes von **37 a** und der reduzierten Form

226 mg Polymer werden in 10 mL destilliertem Wasser gelöst und 4 Stunden bei einer Schubspannung von 4 Pa und einer Schergeschwindigkeit von 1 Hz gemessen. 0,08 mL Mercaptoethanol werden hinzugegeben und das Gel weitere 4 Stunden rheologisch vermessen.

b) Vernetzungsversuche

0,4 g **37 a** werden in 0,8 mL destilliertem Wasser gelöst und als Referenzprobe rheologisch über eine Viskositätskurve, einen Amplitudensweep und Frequenzsweep vermessen. Bei der alkalischen Referenzprobe werden 0,3 mL Wasser durch 0,3 mL 32%-ige Natronlauge ersetzt.

0,4 g **37 a** werden in 0,5 mL destilliertem Wasser gelöst und die jeweiligen Reagentien (s. Tab. 11) in 0,3 mL Wasser hinzugefügt, die dem Anteil von 0,62 mmol Mercaptogruppen im eingesetzten Polymer entsprechen (außer Iod). Jedes Reagenz wird auch alkalisch vermessen, wobei 0,3 mL Wasser durch 32%-ige Natronlauge ersetzt wird. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird die Probe wie die Referenz rheologisch vermessen. Im Falle der mit UV-Licht bestrahlten Lösung wird 2 Stunden bestrahlt.

Tab. 11: eingesetzte Reagentien/Methoden bei den Vernetzungsversuchen

Reagenz/Methode	Menge (mg)
Silbernitrat	106
Kupfersulfat	99
Kaliumpermanganat	98
Iod	1
UV-Bestrahlung	
Redoxinitiator:	
Natriumdisulfid	23
Kaliumperoxodisulfat	26
V0-A44	40

c) Langzeitmessungen

1,5 g Polymer werden in 3 mL destilliertem Wasser gelöst in einem braunen Schraubdeckelglas gelöst. Nachdem das Polymer vollständig gelöst ist, wird 1 mL mit Hilfe einer variablen 1 mL Eppendorfpipette für die Startmessung entnommen und rheologisch über einen Amplitudensweep, Frequenzsweep und eine Viskositätskurve vermessen. Das gleiche wird nach einer Woche sowie nach acht Wochen wiederholt.

Verwendete Polymere: PAA (136 kDa), **40 a-c**

d) Vernetzung mittels niedermolekularem Vernetzer Poly(ethylenglycol)diacrylat (43) und Tri(ethylenglycol)divinylether (44)

0, 1 g Tri(ethylenglycol)divinylether oder 0,25 g Poly(ethylenglycol)diacrylat werden mit 0,3 g modifizierter Polyacrylsäure **40 a** in 0,225 mL 32%ige Natronlauge und 0,375 mL destilliertem Wasser gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die NMR-Spektren wurden in DMSO-D₆ aufgenommen.

Synthese von Polymethacrylsäure (34)

5 g (58,1 mmol) Methacrylsäure werden in 25 mL destilliertem Wasser gelöst und 20 min mit Stickstoff gespült. Danach werden 94 mg (0,29 mmol) V0-A44 hinzugefügt und bei 60 °C eine Stunde polymerisiert. Danach wird das Polymer in Wasser über Nacht gelöst und gefriergetrocknet.

Ausbeute: 4,6 g

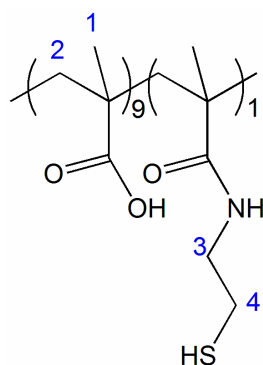
Glasübergangstemperatur: 163 °C

Cysteamin modifizierte Polymethacrylsäure mit Mikrowelle (41)

1 g (11,6 mmol) Polymethacrylsäure werden gemörsert und mit 89,32 mg (1,16 mmol) Cysteamin vermischt und ebenfalls nochmals gemörsert. Die Mischung wird in eine Druckviole gefüllt, verschlossen und 10 min bei 80 W in der Mikrowelle bestrahlt. Die Temperatur wird mittels Fiberglasoptik ermittelt, wobei sie nicht über 110 °C steigen sollte. Nach der Reaktion wird der Feststoff in Wasser über mehrere Stunden gelöst und unlösliche Bestandteile abzentrifugiert. Die Lösung wird gefriergetrocknet.

Ausbeute: 0,98 g

Glasübergangstemperatur: 165°C



$^1\text{H-NMR}$ δ/ppm (500 MHz, D_2O) = 0-1.7 (m, 3H, H-1); 1.7-2.45 (m, 2 H, H-2); 2.55 (s) 2.85-3.2 (m, 2H, H-4); 3.2-3.85 (m, 2H, H-3)

Elementaranalyse: C = 50,1 %; H= 7,1 %; N= 0.92 %; $\rightarrow$ x= 10 mol-%

Cysteamin modifizierte Polyacrylsäure mit EDAC (40 d)

0,5 g (6,9 mmol) Polyacrylsäure wird in 80 mL dest. Wasser gelöst und der pH-Wert auf 6 eingestellt. 1,53 g (8 mmol) 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) Carbodiimid Hydrochlorid werden hinzugefügt und 20 min bei RT gerührt. Anschließend werden 0,91 g (8 mmol) Cysteamin Hydrochlorid hinzu gegeben und der pH-Wert auf 6 eingestellt. Nach 24 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung eingengt und vier Tage wie folgt mit MWCO 1000 Dialyseschlauch gegen dest. Wasser dialysiert. 1.Tag 5l dest. Wasser + 0,18 g konz. Salzsäure+ 3,7 mg EDTA; 2.Tag 5l dest. Wasser + 0,18 g konz. Salzsäure+ 3,7 mg EDTA; 3.Tag 5l dest. Wasser+ 0,18 g konz. Salzsäure; 4.Tag 5l dest. Wasser+ 0,09 g konz. Salzsäure. Sollte das Produkt im Dialyseschlauch als Anhydrid ausfallen, kann es mit konz. Natronlauge wieder in Lösung gebracht werden und weiterhin gegen dest. Wasser dialysiert werden.

Ausbeute: 0,4 g

Elementaranalyse: C= 37,43 %; H= 7,4 %; N= 5,9 %; $\rightarrow$ Umsatz Cysteamin: 44-55 mol-%

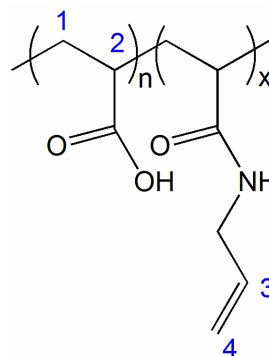
Allyl-gruppen modifizierte Polyacrylsäure/Polymethacrylsäure mittels Dicyclohexylcarbodiimid (48 /49)

3 g (41,7 mmol) Polyacrylsäure oder 3 g Polymethacrylsäure (34,9 mmol) werden in 85 mL DMF bei 60 °C gelöst und anschließend die Lösung aus 2,04 g (9,9 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 5 mL DMF zugegeben. 0,54 g (9,11 mmol) Allylamin werden langsam hinzuge tropft und die Mischung bei 60 °C 24 Stunden gerührt. Die Dicyclohexylurea Kristalle werden abfiltriert und das DMF mittels Rotationsverdampfer auf wenige mL eingeeengt. Es wird in Chloroform umgefällt, das Filtrat in dest. Wasser gelöst und gefriergetrocknet.

Polyacrylsäure (47):

Ausbeute: 3 g (x= 20%)

Glasübergangstemperatur: 137 °C

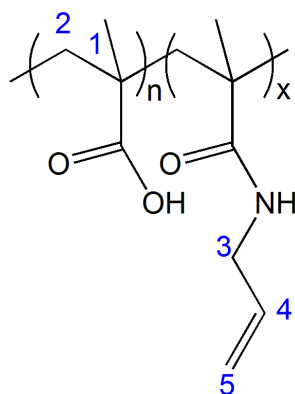


¹H-NMR δ /ppm (500 MHz, DMSO-D₆) = 1.13-1.9 (m, 2H, H-1);
1.95-2.37 (m, 1H, H-2); 5-5.26 (m, 2H, H-4);
5.73-5.9 (t, 1H, H-3)

Polymethacrylsäure (50):

Ausbeute: 3 g (x= 20 %)

Glasübergangstemperatur: 137 °C



$^1\text{H-NMR}$ δ/ppm (500 MHz, D_2O) = 0.63-1.5 (m, 3H, H-1);
 1.5-2.3 (m, 2H, H-2); 3.65-3.9 (m, 2H, H-3); 5.1-5.4 (m, 2H, H-5);
 5.7-5.95 (m, 1H, H-4)

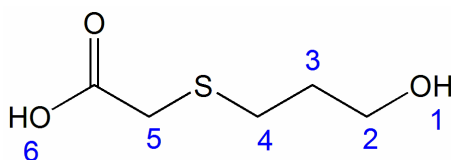
Synthese von oligomeren 3-(Carboxythio)propylacrylat (53 b)

Der Stabilisator des Allylacrylats wird mit Hilfe einer Säule entfernt. 0,35 g (4,5 mmol) Mercaptoessigsäure wird zu 0,5 g (4,5 mmol) Allylacrylat zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

MALDI-TOF: s. S.71

Synthese von 2-(3-Hydroxypropylthio)essigsäure (55)

0,35 g (4,5 mmol) Mercaptoessigsäure werden zu 0,26 g (4,5 mmol) Allylalkohol zugetropft. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde nicht gereinigt, die genannten Signale im Spektrum beziehen sich auf die Produktsignale.



$^1\text{H-NMR}$ δ/ppm (500 MHz, DMSO-D_6) = 1.69 (p, 2H, $J = 6.9$ Hz, H-3);
 2.64 (t, 2H, $J = 7.4$ Hz, H-4); 3,24 (s, 2H, H-5); 3.48 (t, 2H, $J = 6.1$ Hz, H-2),
 4.52 (s, 1H, H-1); 12.54 (s, 1H, H-6)

^{13}C -NMR δ/ppm (125 MHz, DMSO- D_6) = 28.88 (C-3), 32.25 (C-4); 33.63 (C-5); 59.68 (C-2); 172 (C=O)

Synthese der durch Thiol-En Reaktion vernetzten Polymernetzwerke mit den modifizierten Polyacrylsäure 48+40 a-c: Kinetik

0,2 g der Allylgruppen-modifizierten Polyacrylsäure werden mit 0,2 g Cysteamin modifizierter Polyacrylsäure in 1 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Initiatormenge V0-A44 wird bezogen auf die Mercapto-Gruppen in doppelter Menge eingesetzt. Eine Messung der mit 20 mol-% Cysteamin modifizierten Polyacrylsäure wird mit 12,5 mol-% des V0-A44 durchgeführt (s. Tab. 12). Es wurden jeweils 5 Ansätze eingewogen, die 0, 5, 10, 22 und 50 min bei 60 °C Ölbadtemperatur gerührt werden. Bevor der Initiator zugegeben wird, wird die Lösung 30 min mit Stickstoff gespült.

Tab. 12: Ansätze der Kinetik mit Initiatormengen bezogen auf die Stoffmenge der Mercapto-Gruppen in der mit Cysteamin modifizierten Polyacrylsäure

Ansatz	Stoffmenge Mercapto-Gruppen in 0,2 g Polymer (mmol)	Initiatormenge V0- A44 (mmol)	Initiatormenge V0- A44 (mg)
336	0,14	0,28	90,53
342	0,28	0,56	181,06
343	0,56	1,12	362,12
343	0,56	0,14	45,26

Synthese der durch Thiol-En Reaktion vernetzten Polymernetzwerke mit den modifizierten Polymethacrylsäure 50+41: Kinetik

0,15 g der Allylgruppen-modifizierten Polymethacrylsäure werden mit 0,15 g Cysteamin modifizierter Polymethacrylsäure in 2 mL destilliertem Wasser gelöst. Es wurden jeweils 5 Ansätze eingewogen, die 0, 10, 20, 80 und 120 min bei 60 °C Ölbadtemperatur gerührt werden. Bevor 22 mg Natriumdisulfid und 31 mg Kaliumperoxodisulfat zugegeben wird, wird die Lösung 30 min mit Stickstoff gespült.

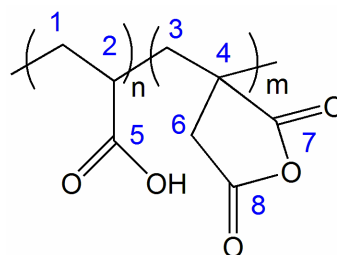
Vernetzung von 48 mit Poly(ethylenglycol)diacrylat (43)

0.4 g (entspricht 1.21 mmol Allylgruppen) von **47 b** wurden in 1 mL destilliertes Wasser gelöst. 0.32 g (0.61 mmol) **51** wurden zugegeben und 30 min mit Stickstoff durchspült. 24.5 mg (0.076 mmol) V0-A44 wurden hinzugegeben und bei 60 ° 33 min gerührt.

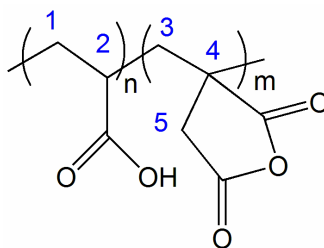
5.3.3 Einführung von polymerisierbaren Gruppen in**Itaconsäureanhydrid-Acrylsäure Copolymere****Copolymerisation von Acrylsäure mit Itaconsäureanhydrid (58)**

1 g (13,9 mmol) Acrylsäure und 1,56 g (13,9 mmol) Itaconsäureanhydrid werden in 5 mL destilliertem Wasser gelöst und 30 min mit Stickstoff durchspült. 45 mg (0,5 mol-%) wasserlöslicher Initiator V0-A44 werden hinzugefügt und 24 Stunden bei 60 °C Ölbadtemperatur im Stickstoffstrom gerührt. Das Polymer wird in Aceton ausgefällt, in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Als letztes wird das Pulver in Chloroform gerührt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 2 g



^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O): δ/ppm = 33-44.8 (C-1/2/4), 45.35-48 (C-3/6), 173.5-176 (C-7/8), 177.5-181 (C-5)



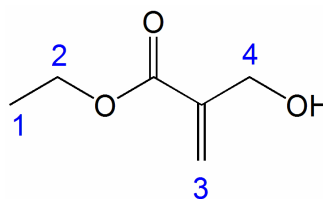
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta(\text{ppm}) = 1.2\text{--}3.1$ (m, 6H, H-1/2/3/4),
 3.9-4.3 (m, 2H, H-5)

Synthese von Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (59)

10 g (100 mmol) Acrylsäureethylester, 2,2 g (72 mmol) Paraformaldehyd und 0,8 g (7,2 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan werden miteinander gemischt und bei Raumtemperatur solange gerührt bis die Lösung klar wird. Das Rohprodukt wird mittels Flash Chromatography gereinigt (Laufmittel Ethylacetat/n-Hexan, 1:1).

Ausbeute: 5 g (38 %)

R_f -Wert: 0,57 g



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta(\text{ppm}) = 1.3$ (d, 2H, H-1), 4.25 (d, 2H, H-2),
 4.35 (s, 2H, H-4), 5.85 (s, 1H, H-3), 6.3 (s, 1H, H-3)

Modifizierung von Itaconsäureanhydrid mit Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (60 a,b)

0,35 g (3,12 mmol) Itaconsäureanhydrid, 0,81 g (6,24 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin, 0,11 g (0,94 mmol) 4-Dimethylaminopyridin, 40 mg Butylhydroxytoluol und 0,41 g (3,12 mmol) Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat werden in 2,2 g Dichlormethan gelöst. Das Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in eine Druckviole umgefüllt und 10 min mit 10 W bei bis zu 80 °C bestrahlt. Die Temperatur wird über die Fiberoptik bestimmt.

GC MS: 214 [M]⁺ for C₉H₁₀O₆

IR (cm⁻¹): 2970 (CH/CH₂/CH₃-Val), 2930 (CH/CH₂/CH₃-Val), 1850 (Anhydrid II), 1770 (Anhydrid I), 1680 (C=O Val)

Synthese eines Itaconsäureanhydrid-Styrol Copolymers (62)

2 g (17,84 mmol) Itaconsäureanhydrid wird mit 1,86 g (17,84 mmol) destilliertem Styrol in 20 mL DMF gelöst und 30 min mit Stickstoff durchspült. Es werden 29,3 mg (0,178 mmol) AIBN zugegeben und 24 Stunden bei 65 °C gerührt.

Ausbeute: 0,2 g

Modifizierung von Poly(Styrol-co-Itaconsäureanhydrid) mit Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (63 a,b)

0,21 g (1,62 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin, 0,03 g (0,243 mmol) 4-Dimethylaminopyridin, 10 mg Butylhydroxytoluol und 0,11 g (0,8 mmol) Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat werden in 0,56 g Dichlormethan gelöst. 0,2 g Poly(Styrol-co-Itaconsäureanhydrid) werden hinzugefügt und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in eine Druckviole umgefüllt und 10 min mit 10 W bei bis zu 80 °C bestrahlt. Die Temperatur wird über die Fiberglasoptik bestimmt.

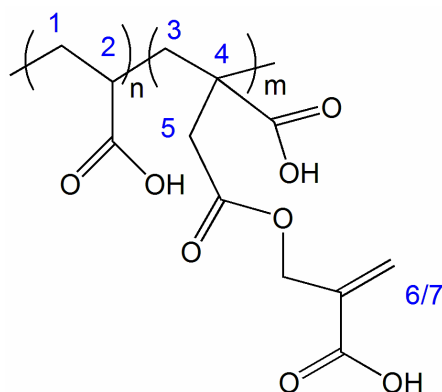
IR (cm⁻¹): 2970 (CH/CH₂/CH₃-Val), 2930 (CH/CH₂/CH₃-Val), 1770 (Anhydrid I), 1680 (C=O Val), 1650 (), 1570 (C=C), 1440, 1390, 1300, 1260, 1160, 1060, 1020, 940 (CH=CH Def), 810 (CH=CH Def), 770 (CH=CH Def)

Modifizierung von Poly(Acrylsäure-co-Itaconsäureanhydrid) mit Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (64 a,b)

1,4 g (10,86 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin, 0,2 g (1,62 mmol) 4-Dimethylaminopyridin, 40 mg Butylhydroxytoluol und 0,72 g (5,4 mmol) Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat werden in 1,6 g Dichlormethan gelöst. 1 g Poly(Acrylsäure-co-Itaconsäureanhydrid) werden hinzugefügt und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in eine Druckviole umgefüllt und 10 min mit 5 W bei bis zu 80 °C bestrahlt. Die Temperatur wird über die Fiberglasoptik bestimmt. Das Polymer wird in 4 mL dest. Wasser gelöst, in Isopropanol umgefällt und wieder in dest. Wasser gelöst. Diese Prozedur wird wiederholt und das Polymer gefriergetrocknet. Gegebenenfalls wird das Polymer gegen destilliertes Wasser mit einem Dialyseschlauch mit der Ausschulssgrenze MWCO= 1000 g/mol 2 Tage dialysiert.

Ausbeute:

0,74 g



¹H-NMR

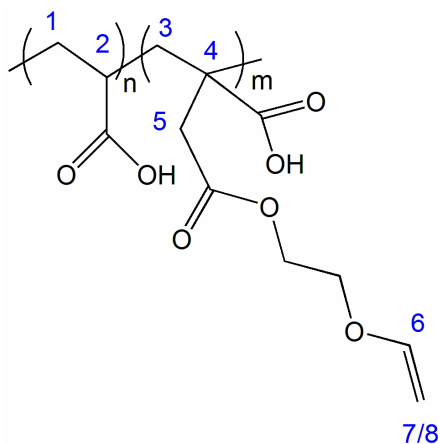
(500 MHz, D₂O): δ(ppm) = 1.2-3.1 (m, 6H, H-1/2/3/4),
 3.9-4.3 (m, 2H, H-5), 5.65 (1H, H-7), 6.08 (m, 1H, H-8),
 6.58 (m, 1H, H-6), 6.8 (Aminopyridin), 7,9 (Aminopyridin)

Modifizierung von Poly(Acrylsäure-co-Itaconsäureanhydrid) mit 2-Vinyloxyethanol (66 a,b)

0.42 g (3,26 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin, 0,06 g (0,489 mmol) 4-Dimethylaminopyridin, 10 mg Phenothiazin und 0,14 g (1,63 mmol) 2-Vinyloxyethanol werden in 0,8 g Dichlormethan gelöst. 0,3 g (1,63 mmol) Poly(Acrylsäure-co-Itaconsäureanhydrid) werden hinzugefügt und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch

wird in eine Druckviole umgefüllt und 10 min mit 10 W bei bis zu 80 °C bestrahlt. Die Temperatur wird über die Fiberglasoptik bestimmt. Das Polymer wird in 1 mL dest. Wasser gelöst, in Aceton umgefällt und wieder in dest. Wasser gelöst. Diese Prozedur wird wiederholt und das Polymer gefriergetrocknet.

Ausbeute: 0,2 g



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta(\text{ppm}) = 1.2\text{-}3.1$ (m, 6H, H-1/2/3/4), 3.9-4.3 (m, 2H, H-5), 5.65 (1H, H-7), 6.1 (m, 1H, H-8), 6.2 (m, 1H, H-6), 6.8 (Aminopyridin), 7,9 (Aminopyridin)

Homopolymerisation von Acrylsäure (67)

4,19 g (58,1 mmol) Acrylsäure werden in 25 mL destilliertem Wasser gelöst und 30 min mit Stickstoff durchspült. 94 mg (0,29 mmol) V0-A44 werden hinzugefügt und die 2 Stunden bei 60 °C polymerisiert. Das erhaltene Gel wird in Wasser gelöst und gefriergetrocknet.

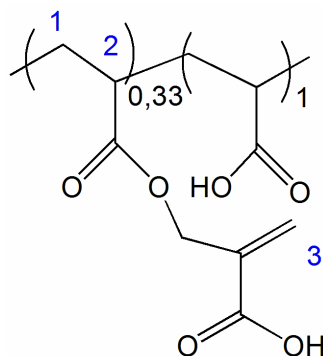
Ausbeute: 3,86 g

Umsetzung der Polyacrylsäure (67) mit mit Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat (68)

1,4 g (10,86 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin, 0,2 g (1,62 mmol) 4-Dimethylaminopyridin, 40 mg Butylhydroxytoluol und 0,72 g (5,4 mmol) Ethyl 2-(hydroxymethyl)acrylat werden in 1,6 g Dichlormethan gelöst. 1 g Polyacrylsäure werden hinzugefügt und das Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in eine Druckviole umgefüllt

und 10 min mit 5 W bei bis zu 80 °C bestrahlt. Die Temperatur wird über die Fiberglasoptik bestimmt. Das Polymer wird in 4 mL dest. Wasser gelöst, in Isopropanol umgefällt und wieder in dest. Wasser gelöst. Diese Prozedur wird wiederholt und das Polymer gefriergetrocknet. Das Polymer wird gegen destilliertes Wasser mit einem Dialyseschlauch mit der Ausschulssgrenze MWCO= 1000 g/mol 5 Tage dialysiert.

Ausbeute: 0,22 g



¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ(ppm) = 1.1-2.5 (m, 3H, H-1/2/3/4),
5.65 (1H, H-7), 6.07 (m, 1H, H-8), 6.57 (m, 1H, H-6),
6.8 (4-DMAP), 7.9 (4-DMAP)

6 Literaturverzeichnis

- [1] Nolden, R., *Zahnerhaltungskunde*, Georg Thieme Verlag, **1994**, 6. Vollständig neu-bearbeitete Auflage.
- [2] Gängler, P., Hoffmann, T., Willershausen, B., Schwenzer, M., Ehrenfeld, M., *Konservierende Zahnheilkunde und Parodontologie*, Georg Thieme Verlag, **2005**, 2. völlig überarbeitete und erweiterte Auflage.
- [3] Oberholzer, T. G., Pameijer C. H., Grobler S. R., Rossouw R. J., *Journal of the South African Dental Association*, **2004**, 59(1), 8-12.
- [4] Hellwig, E., Klimek, J., Attin, T., *Einführung in die Zahnerhaltung*, Elsevier Urban & Fischer, **2007**, 4. neubearbeitete Auflage.
- [5] Heidemann, D., *Kariologie und Füllungstherapie*, Urban & Schwarzenberg, **1999**, 4. Auflage.
- [6] Wilson, A. D., Kent, B.E., *Br Dent J*, **1972**, 132, 133.
- [7] Wilson, A. D., *Int J Prosthodont* **2**, **1989**, 438.
- [8] Wilson, A. D., Hill, R. G., Warrens, C. P., Lewis, B. G., *J Dent Res*, **1989**, 68, 89.
- [9] Culbertson, B. M., *J Dent*, **2006**, 34, 556-565.
- [10] Xie, D., Yang, Y., Zhao, J., Park, J-G., Zhang, J-T., *Dent Mater*, **2007**, 23, 994-1003.
- [11] Annaka, M., Tanaka, T., *Nature*, **1992**, 355, 430.
- [12] Osada, Y., Gong, J.P., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 827.
- [13] Nowak, A.P., Breedveld, V., Pakstis, L., Ozbas, B., Pine, D.J., Pochan, D., Deming, T.J., *Nature*, **2002**, 417, 424.
- [14] Alvarez-Lorenzo, C., Guney, O., Oya, T., Sakai, Y., Kobayashi, M., Enoki, T., Takeoka, Y., Ishibashi, T., Kuroda, K., Tanaka, K., Wang, G.Q., Grosberg, A.J., Masamune, S., Tanaka, T. *Macromolecules*, **2000**, 33, 8693.
- [15] Varghese, S., Lele, A.K., Srinivas, D., Sastry, M., Mashelkar, R.A., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1544.
- [16] Sangeetha, N.M., Maitra, U., *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 821.
- [17] Yoshida, R., *Curr. Org. Chem.*, **2005**, 9, 1617.
- [18] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A21, 5th Edition, VCH-Verlag Weinheim, **1992**.

- [19] Fouassier, J.P., *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Chapter 7 von Anthony F. Jacobine, **1993**, 1. Auflage.
- [20] Dondoni, A., *JACS*, **2008**, 47, 8995-8997.
- [21] Beyer, H., *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, **1991**, 22. überarbeitete und aktualisierte Auflage
- [22] Römpp Lexikon- Chemie, Stand **1993**, Suchwort „Dauerwelle“
- [23] Aliyar, H.A., Hamilton, P. D., Remsen, E. E., Ravi, N., *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **2005**, 20, 169-182.
- [24] Koval, I. V., *Russ J Org Chem*, **2007**, 43(3), 319-346.
- [25] a: Bernkop-Schnürch, A., Steininger, S., *Intern J Pharm*, **2000**, 194, 239-247; b: *Pharm Res*, **1999**, 16 (6), 876-881; c: *Europ J Pharm Sc*, **2002**, 15, 387-394.
- [26] Carioscia, J. A., Lu, H., Stanbury, J. W., Bowman, C. N., *Dent Mat*, **2005**, 21, 1137-1143.
- [27] Kim, Y. B., Kim, H. K., Choi, H. C., Hong, J. W., *J Appl Pol Sc*, **2005**, 95, 342-350.
- [28] Gress, A., Völkel, A., Schlaad, H., *Macromolecules*, **2007**, 40, 7928-7933.
- [29] Killops, K. L., Campos, L. M., Hawker, C. J., *J Am Chem Soc*, **2008**, 130, 5062-5064.
- [30] Pauling, L., *Proc Natl Acad Sci USA*, **1928**, 14, 359-362.
- [31] Pauling, L., *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1968**.
- [32] Steed, J. W., Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, **2000**.
- [33] Steiner, T., *Angew Chem*, **2002**, 114, 50-80.
- [34] Schmuck, C., Wienand, W., *Angew Chem*, **2001**, 113, 4493-4499.
- [35] Liu, R., Yu, H., Huang, Y., *Cellulose*, **2005**, 12(1), 25-34.
- [36] Römpp Lexikon- Chemie, Stand **2002**, Suchwort „Amidin“
- [37] Prins, L. J., Reinhoudt, D. N., Timmerman, P., *Angew Chem Int Ed*, **2001**, 40(13), 2382-2426.
- [38] Vicent, C., Fan, E., Hamilton, A. D., *Tetrahedron Let*, **1992**, 33(30), 4269-4272.
- [39] Spivak, D., Shea, K. J., *J Org Chem*, **1999**, 64, 4627-4634.
- [40] Nopper, D., Lammershop, O., Wulff, G., Gauglitz, G., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2003**, 377, 608-613.
- [41] Maeda, T., Furushu, Y., Sakurai, S-I., Kumaki, J., Okoshi, K., Yashima E., *J Am Chem*

Soc, **2008**, 130, 7938-7945.

- [42] Camiolo, S., Gale, A. P., Ogden, M. I., Skelton, B. W., White, A. H., *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, **2001**, 1294-1298.
- [43] Coskun, M., Temüz, M. M., Demirelli, K., *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 77, 371-376.
- [44] Sivanand, S., Pennadam, M. D., Lavigne, C. F., Dutta, K. F., Darren, M., Dariusz, C. G., and Cameron, A., *J Am Chem Soc*, **2004**, 126, 13208-13209.
- [45] Theis A., PhD thesis, **2003**, Johannes Gutenberg Universität.
- [46] Newmark, R. A., Cantor, C. R., *J Am Chem Soc*, **1968**, 5010-1017.
- [47] Deans, R., Cuello, A. O., Galow, T. H., Ober, M., Rotello, V. M., *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, **2000**, 1309-1313.
- [48] Taylor, P., Lahti, P. M., Carroll, J. B., Rotello, V. M., *Chem Commun*, **2005**, 895-897.
- [49] Job, P., *Compt Rend*, **1925**, 180, 928-930.
- [50] Schramm, G., *Einführung in die Rheologie und Rheometrie*, Thermo Electron GmbH, **2004**, 2. Auflage.
- [51] Patat, F., Burgdorf, E. *Makro Ch*, **1962**, 52, 125.
- [52] Ballard, M.J., Buscall, R., Waite, F. A., *Polymer*, **1988**, 29(7), 1287.
- [53] Kulicke, W.M., *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, **1986**, S. 426.
- [54] Koopmans, C., *Macromolecules*, **2008**, 41 (20), 7418-7422.
- [55] Tieke, B., *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, **2005**, 2. überarbeitete Auflage, S. 249-251.
- [56] Atkins, P.W., „Physikalische Chemie“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1996**, 2. Auflage.
- [57] Goretzki, C.; Krlej, A.; Steffens, C.; Ritter, H., *Macrom Rap Commun*, **2004**, 25, 513.
- [58] Kretschmann, O., Schmitz, S., Ritter, H., *Macrom Rap Commun*, **2006**, 28(11), 1265-1269.
- [59] Hajek, M., *Microwaves in Organic Synthesis*, A. Luopy Ed., Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [60] Baghurst, D.R., Mingos, D.M.P., *J Chem Soc Chem Commun*, **1992**, 9, 674.
- [61] Bardts, M., Gonsior, N., Ritter, H., *Macromol Chem Phys*, **2008**, 209, 25-31.
- [62] Loupy, A., *Microwaves in Organic Synthesis Volume 1*, 2. Überarbeitete Auflage,

- Wiley-VCH, Weinheim **2006**, S. 254.
- [63] Maurer, J. J., Eustace, D. J., Ratcliffe, C. T., *Macromolecules*, **1987**, 20, 196-202.
- [64] Blanco-Fuente, H., Anguiano-Igea, S., otero-Espinar, F. J., Blanco-Méndez, *Biomaterials*, **1996**, 17, 1667-1675.
- [65] Vögtle, C., *Organische Chemie Band I*, Salle+Sauerländer, **1992**, 2. Auflage', S. 618.
- [66] Tomatsu, I., Hashidzume, A., Harada, A., *Macromolecules* **2005**, 38, 5223.
- [67] Tomatsu, I., Hashidzume, A., Harada, A. *Macromol Rapid Commun*, **2006**, 27, 238.
- [68] Marschütz, M.K., Bernkop-Schnürch, A., *Eur J Pharm Sc*, **2002**, 15, 387-394.
- [69] Römpp Lexikon- Chemie, Stand **2009**, Suchwort „Wasserstoffperoxid“.
- [70] Griesbaum, K., *Angew Chem*, **1970**, 82(7), 276.
- [71] Mitra, S.B., Sklonick, S.E., 3M-Patent (WO 03011232 A1) **2003**.
- [72] Sharabash, M.M., Guile, R. L., *J Macrom Sc Chem*, **1976**, A 10(6), 1033-48.
- [73] Frauenhoffer, K.J., Prabakaran, N., Sirois, L.E., White, M.C., *J Am Chem Soc* **2006**, 128,9032-9033.