

Neue Funktionspolymere für die wässrige Phase

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Yanjie Pang

geboren in Hebei

Düsseldorf 2005



Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter, für die interessante Themenstellung, die Betreuung dieser Arbeit sowie die zahlreichen, wertvollen Diskussionen während der Forschungsarbeit.

Für die freundlichen Unterstützungen sowie die Betreuung dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dr. Stefan Friedrich und Herrn Dr. Michael Schinabeck der Degussa Construction Chemicals GmbH.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Dr. M. Tabatabai, Frau Dr. A. Schmidt, Herrn Dr. A. Bens, Herrn Dr. Ch. Goretzki sowie allen Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für die freundlichen Unterstützungen. Für die sprachliche Verbesserung bedanke ich mich herzlich bei Herrn Dipl. Chem. Oliver Kretschmann.

Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Helmut Ritter
Univ.-Prof. Dr. Claudia Staudt

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.06

Math.-Nat. Fakultät

Abkürzungsverzeichnis

AaH	6-Acrylamidohexanoat
AAPH	2,2'-Azo-bis-(2-methylpropionamidin) dihydrochlorid
AMPS	Natrium-2-acrylamido-2-methyl-propansulfonat
Poly(AMPS-co-AaH)	Block Copolymere von AMPS mit 6-Acrylamidohexanoat.
ANS	8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure ammoniumsalz
ATR	Attenuated Total Reflection
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
iBBS	2-Brom-isobuttersäure
BP	4-Bromphenol
bpy	2,2'-Bipyridin
BQ	Benzophenon
C_{kB}	kritischer Konzentrationsbereich der Assoziatbildung
C_{onset}	Onset-Konzentration der Assoziatbildung
CMC	Critical Micell Concentration
D_{self}	Diffusionskonstante
DC	Dünnschichtchromatographie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DNT	2,4-Dinitrotoluol
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EO _x	Oligoethylenglykol
ESI-TOF	Electron Spray Ionization- Time of Flight
FAB	Fast Atom Bombardment
FM	assoziierendes Funktionsmonomer
FT-IR	Fourier Transformation-Infrarot
G_i	elastischer Teil eines Maxwell Elements
$G(t)$	Schermodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	komplexer Modul
GPC	Gelpermeationschromatographie
$\left(\overline{h_0^2}\right)^{\frac{1}{2}}$	mittlerer Fadenendenabstand
HABA	2-(4-Hydroxyphenylazo)-bezoessäure (Matrix für MALDI-TOF-MS)
HASE	hydrophob alkaliquellbare Emulsionen

HEUR	hydrophob ethoxylierte Urethane
HMHEC	hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose
HMP	hydrophob modifizierte Polymere
HMPAA	hydrophob modifizierte Polyacrylsäure
HMPAM	hydrophob modifizierte Polyacrylamide
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I_E	Intensität der Excimeremission
I_M	Intensität der Monomerfluoreszenz
IR	Infrarot
J'	Speichernachgiebigkeit
J''	Verlustnachgiebigkeit
J^*	komplexe Nachgiebigkeit
LCST	Lower Critical Solubilization Temperature
M_0	Monomer im Grundzustand
M^*	Monomer im angeregten Zustand
MACA	2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl-2-methylacrylat
5-MAF	5-(Methacryloylamino)-fluorescein
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization-Time of Flight
$Me_2\text{-}\beta\text{-CD}$	randomly Di-O-methyl- β -cyclodextrin
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
N_{Agg}	Aggregate Number
NIBS	Non-Invasive Back-Scatter
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PEG	Polyethylenglykol
<i>bi</i> -PEOs	bifunktionelle Polyethylenglykole
PS	Poly(styrol)
PSS	Poly(styrolsulfonat)
Q_0	„Quencher“ im Grundzustand
Q^*	„Quencher“ im Anregungszustand
R_f	ratio to front
R_h	hydrodynamischer Radius der Assoziate
RT	Raumtemperatur
Smp:	Schmelzpunkt
SLS	Statische Lichtstreuung
m-TMI	3-Isopropyl- α,α -dimethylbenzyl Isocyanat

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TS160	ethoxyliertes Tristyrylphenol mit 16 EO-Einheiten
TS10	ethoxyliertes Tristyrylphenol mit 10 EO-Einheiten
UV-VIS	Ultraviolett-Visibel
VCA	9-Vinylcarbazol
VcPP	Ethyl-1-[(4-hydroxyphenyl)amino]-2-vinylcyclopropanocarboxylat
2-VP	2-Vinylpyridin
$\beta_{(r)}$	Abbruchfunktion der Polymerketten
$\zeta_{(t,r)}$	Überlebensfunktion der elastischen aktiven Polymerketten
$\gamma_{(t)}$	Deformation
γ'	Scherrate
η_i	viskoser Teil eines Maxwell Elements
$\eta_{(f)}$	Scherviskosität
η_0	Nullscherrateviskosität
η^*	komplexe Viskosität
$\sigma_{(t)}$	Schubspannung
τ_a	Relaxationszeit der Spannung
τ_x	Lebensdauer des physikalischen Assoziationspunkts

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Fluoreszenzaktive Polymere als Sensoren.....	2
1.2 Rheologische Eigenschaften wasserlöslicher Polymere.....	3
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1 Photophysikalische Vorgänge bei der Lichtanregung der fluoreszenzaktiven Moleküle.....	7
2.2 Chromophorgruppen der Luminophorverbindungen und Synthese von fluoreszenzaktiven Polymeren.....	9
2.3 Modell der assoziierenden Polymere in Wasser	15
2.4 Transitorische Netzwerk-Theorie	17
2.5 Charakterisierung der hydrophob assoziierenden Polymere	25
3. Zielsetzung	28
4. Allgemeiner Teil	30
4.1 Versuche zum Einbau von 9-Vinylcarbazol in Polymeren	29
4.1.1 Komplexbildung von 9-Vinylcarbazol mit Me ₂ -β-CD	29
4.1.2 Synthese und Charakterisierung von Carbazolderivaten	30
4.2 Synthese von 5-(Methacryloylamino)-fluorescein mittels neuer Methode und Eigenschaften.....	34
4.2.1 Synthese von 5-MAF.....	34
4.2.2 Charakterisierung von 5-MAF	35
4.3 Synthese und Charakterisierung von fluoreszenzaktiven Polymeren mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker	40
4.3.1 Synthesen und Untersuchung der wasserlöslichen, fluoreszierenden Terpolymeren mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker	40
4.3.2 Synthese und Untersuchung der wasserlöslichen fluoreszierenden Copolymere mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker.....	46
4.3.3 Synthese der wasserunlöslichen, fluoreszierenden Copolymeren mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker mittels radikalischer Polymerisation	49
4.3.4 Enzymatische Polymerisationen von 5-MAF mittels Horseradish Peroxidase (HRP)	52
4.3.5 Anwendungsorientierte Untersuchung der wasserlöslichen, fluoreszierenden Polymere.....	54
4.4 Charakterisierung der Ausgangssubstanz des assoziierenden Monomers.....	56

4.5	Synthese des hydrophob assoziierenden Makromonomers.....	59
4.6	Untersuchung der Komplexbildung des assoziierenden Makromonomers mit Me ₂ -β-CD	62
4.7	Synthese der Funktionspolymere	67
4.7.1	Synthese der Funktionspolymere mittels ATRP	67
4.7.2	Synthese der Homopolymere aus CD-Komplexen des assoziierenden Makromonomers via freier radikalischer Polymerisation.....	69
4.7.3	Synthese der Copolymere aus DMAA und den CD-Komplexen des Makromonomers via freier radikalischer Polymerisation.....	70
4.7.4	Synthese der wasserlöslichen, hydrophob assoziierenden Polymere mittels freier radikalischer Polymerisation	70
4.8	Charakterisierung der hydrophob assoziierenden Polymere	71
4.8.1	Methode zur Charakterisierung der Assoziatbildung der hydrophob assoziierenden Polymere	71
4.8.2	Charakterisierung von TS160 mittels Fluoreszenzprobe-Technik und DLS-Messung	76
4.8.3	Charakterisierung der hydrophoben Assoziatbildung der hydrophob assoziierenden Polymere mittels Fluoreszenzprobe-Technik und dynamischer Lichtstreuung	80
4.8.4	Bestimmung des Molekulargewichtes der hydrophob assoziierenden Polymere mittels dynamischer Lichtstreuung	86
4.8.5	Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der hydrophob assoziierenden Polymere	88
4.8.5.1	Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere mittels Scherviskositätsmessung	90
4.8.5.2	Rheologische Oszillationsmessung der Polymeren	94
5.	Zusammenfassung	98
6.	Experimenteller Teil	103
7.	Literaturverzeichnis	112
8.	Anhänge	117

1. Einleitung

Wasserlösliche Polymere sind heutzutage unentbehrlicher Bestandteil vieler Alltagsprodukte¹:

- viele Kosmetika, Haarsprays, Cremes und Lotionen enthalten wasserlösliche Polymere,
- im medizinischen Bereich dienen sie sowohl als Filmmaterial für Retardkapseln² als auch als Bindemittel für medizinische Werkstoffe³ sowie als Wirkstoff-Komponenten⁴,
- bei der Papierherstellung werden Polymere als Hilfsmittel zugesetzt. Dadurch werden die Weißpigmente fein und gleichmäßig auf den Cellulosefasern verteilt, wodurch die Papieroberfläche geglättet wird⁵,
- zur Verbesserung der Webbarkeit werden Textilfasern beim Schlichtprozess mit wasserlöslichen Polymeren behandelt⁵; in Waschmitteln werden Polymere zugesetzt, um die Kalkanlagerung an Textilien und Heizstäben der Waschmaschinen zu verhindern⁶,
- in der Farb- und Lackindustrie stehen wasserlösliche Polymere als Pigmentdispersions- und Rheologiemodifizierungsmittel zur Verfügung⁷,
- ebenfalls tragen wasserlösliche Polymere zur Lösung umwelttechnischer Probleme bei. Bei Wasseraufarbeitung und Abwasserbehandlung sind sie unentbehrlich⁸. In der Landwirtschaft helfen sie bei der Leistungserhöhung von Pestiziden und Düngemitteln, wobei der Ressourcenverbrauch reduziert wird⁹.

Eine der interessantesten Anwendung der wasserlöslichen Polymere ist in der Bauindustrie, z. B. als Hilfsmittel für Beton. Um einen möglichst hohen Grad an Verdichtung zu erzielen, ist es erforderlich, den in Formen befindlichen Frischbeton zu rütteln. Die mit diesem Vorgang verbundene Lärmbelastung und der Energieverbrauch sind sehr groß. Auch die sich an das Verdichten anschließende Dampfhärtung dauert in der Regel 14 bis 16 Stunden, bis ein Betonfertigteile schließlich ausgeschalt werden kann. Darüber hinaus ist die Dampferhitzung mit technischen Problemen (z. B. Mikrorisse im Beton) behaftet. Die neu entwickelten wasserlöslichen Polymere erlauben es erstmals in der Geschichte der Betonherstellung, einem Zielkonflikt der Branche („Zero Energie System“) wirksam zu begegnen. Nur ein bis zwei Prozent Zusatz an Polymeren zum Beton sind ausreichend, um die gewünschten Anwendungseigenschaften zu gewährleisten. Der daraus resultierende Baustoff, der auf Grund seiner selbstnivellierenden und selbstverdichtenden Eigenschaften weder Rütteln noch Dampfhärtung benötigt, zeichnet sich durch große Homogenität und Dichte aus. Darüber hinaus wird die Lebensdauer der Formelemente und der Maschinen deutlich erhöht, da deren mechanische Beanspruchung minimiert wird.¹⁰ Dabei wirken die Polymere zum einen als Rheologiemodifizierungsmittel, zum anderen als Verdicker für Beton.

Das Ziel dieses Projektes wurde in zwei Arbeitspakete aufgeteilt. Zum einen sollten fluoreszenzaktive Copolymere synthetisiert werden, die den üblichen Betonadditiven ähnlich sind und auf anorganischen Oberflächen bei Anwesenheit von Salz und unter basischer Bedingung (pH = 12) visualisiert werden können. Zum anderen sollten neue hydrophob assoziative Funktionsverdicker für Beton synthetisiert werden. Dabei sollten wasserunlösliche Funktionsmonomere in die herkömmlichen Verdicker einpolymerisiert werden, um die Verdickungseigenschaften zu verbessern.

1.1 Fluoreszenzaktive Polymere als Sensoren

Fluoreszenzaktive Polymere werden seit langem in vielen technischen Gebieten verwendet, z.B. in der Kerntechnik als *Plastic Scintillator* für Detektoren von α -, β - und γ -Strahlung¹¹, als *Luminescent Solar Concentrator* für Solarzelle^{12,13} als *Solid-Matrix* für Lasertechnik¹⁴⁻¹⁶ sowie in der Farbindustrie und für Dekorationszwecke.

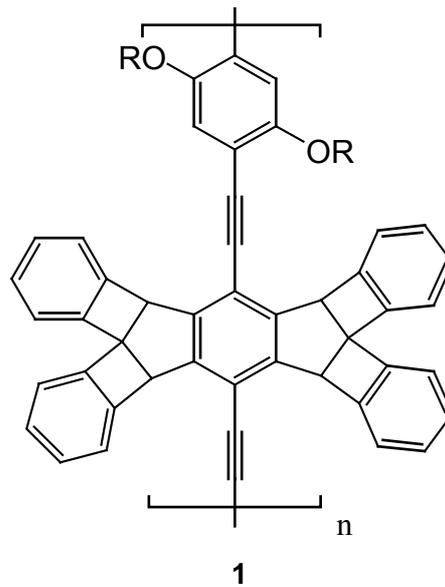
Seit kurzem werden fluoreszenzaktive Polymere als Fluoreszenz-Sensoren in den technischen Bereichen und medizinisch-biologischen Forschungen angewendet. In jüngster Zeit erschienen zahlreiche Patente und Veröffentlichungen über Fluoreszenz-Sensoren. Einige typische Anwendungsbeispiele werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben.

Moriarty *et al*¹⁷ entwickelten eine Methode für die automatische Kontrolle des Gehaltes an Wasserbehandlungsmittel im Kühlwassersystem. Dabei wird das Wasserbehandlungsmittel, welches das fluoreszenzaktive Polymer enthält, in das Kühlwassersystem gegeben. Man kontrolliert die Konzentration des Behandlungsmittels durch die Messung der Fluoreszenz des behandelten Kühlwassers. Die Veränderung der Konzentration des Behandlungsmittels, die sich als Änderung der Fluoreszenz zeigt, wird dann mittels eines Kontrollsystems automatisch geregelt.

Die hoch sensiblen fluoreszenzaktiven Polymere können auch als Chemosensoren zur Detektion von Schwermetallen eingesetzt werden¹⁸. Hierbei nimmt die Fluoreszenz des Polymers bei Anwesenheit von Schwermetallspuren stark ab. Die detektierbare Grenze der Schwermetalle liegt bei einer Konzentration von $4.1 \cdot 10^{-9}$ M.

Ein ähnliches Arbeitsprinzip wird ebenfalls bei der Verwendung von fluoreszenzaktiven Polymeren als Sensor-Materialien für das Detektorsystem von Landminen genutzt. Polymere (1) mit Pentiptycen als Chromophorgruppe sind ultra-sensibel auf nitroaromatische Verbindungen, wie 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 2,4-Dinitrotoluol (DNT) und Benzophenon (BQ)

19-21



Ein einzelnes Molekül einer nitroaromatischen Verbindung führt zur Abnahme der Fluoreszenz des Sensors. Ein Vorteil für die Anwendung dieser Polymerklasse liegt darin, dass die Bindung an nitroaromatische Verbindungen reversibel ist, d. h. die Polymere können wiederholt verwendet werden.

Weiterhin werden fluoreszenzaktive Polymere als Biosensoren²² und für die Messung der Ordnungszahl flüssigkristalliner Verbindungen²³ verwendet.

1.2 Rheologische Eigenschaften wasserlöslicher Polymere

Synthetische wasserlösliche Polymere lassen sich in vier Gruppen klassifizieren:

- Polyelektrolyte,
- Amphotere,
- nicht ionische Homopolymere und
- hydrophob assoziierende Polymere.

Polyelektrolyte umfassen Polyanionen (Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren und Polysulfonsäuren), Polykationen (Polyamine, Polyimine) sowie Polybetaine, in denen die Ladungen gepaart vorliegen. Amphotere enthalten sowohl kationische als auch anionische Ladungen entlang der Polymerketten. Zu der Gruppe von wasserlöslichen nichtionischen Homopolymeren gehören z.B. Polyethylenoxide, Poly-N-vinylpyrrolidone, Polyvinylalkohole und Polyacrylamide.

Die Gruppe der hydrophob assoziierenden Polymere ist eine besondere Gruppe von wasserlöslichen Copolymeren, die sowohl ionisch als auch nichtionisch aufgebaut sein können. Die Polymere enthalten hydrophile und hydrophobe Einheiten. Aufgrund dieser amphiphilen Eigenschaft bilden die hydrophoben Gruppen der Polymermoleküle im Wasser intra- oder intermolekulare Assoziate²⁴.

Die Polymerlösungen lassen sich rheologisch in Newtonsche, scherverdünnende und scherverdickende Lösungen einteilen (Abb. 1)²⁵.

Newtonsche Lösungen wie Wasser und organische Lösungsmittel besitzen eine von der Scherrate völlig unabhängige, konstante Viskosität. Das unerwünschte scherverdickende Verhalten kommt in schlechten dispergierten Systemen sowie in ausflockenden Dispersionen vor.

Die Polymerlösungen zeigen scherverdünnendes Verhalten, d.h. die Viskosität der Lösung nimmt mit zunehmender Scherrate ab. Dieses scherverdünnende Verhalten der Polymerlösungen findet wichtige Anwendungen, z. B. in Bohrflüssigkeiten. Beim Bohren gewährleistet die niedrigviskose Flüssigkeit den Austrag des Bohrschaums während bei Bohrstillstand die hochviskose Bohrflüssigkeit das Bohrloch abdichtet.

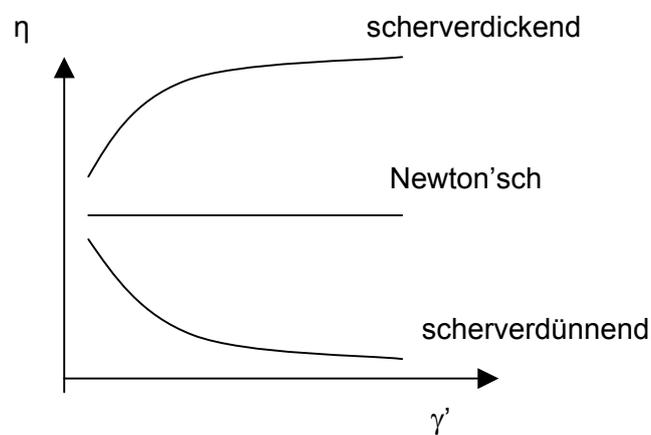


Abb. 1: Rheologie der Polymerlösungen. η : Viskosität der Lösung; $\dot{\gamma}$: Scherrate

Die für solche Anwendungen unentbehrlichen, kontrollierbaren Viskositäten bei unterschiedlichen Scherraten werden durch den Einsatz von wasserlöslichen hydrophob assoziierenden Polymeren erzielt. Die Vielfalt im Polymeraufbau (Polymerzusammensetzung, Architektur des Polymers, Art und Gehalt an hydrophoben Substituenten) ermöglicht ein breites Spektrum in den Anwendungen. Abb. 2 zeigt Beispiele der hydrophob assoziierenden Polymere, die in Wasser intermolekulare hydrophobe

Assoziat bilden²⁶.

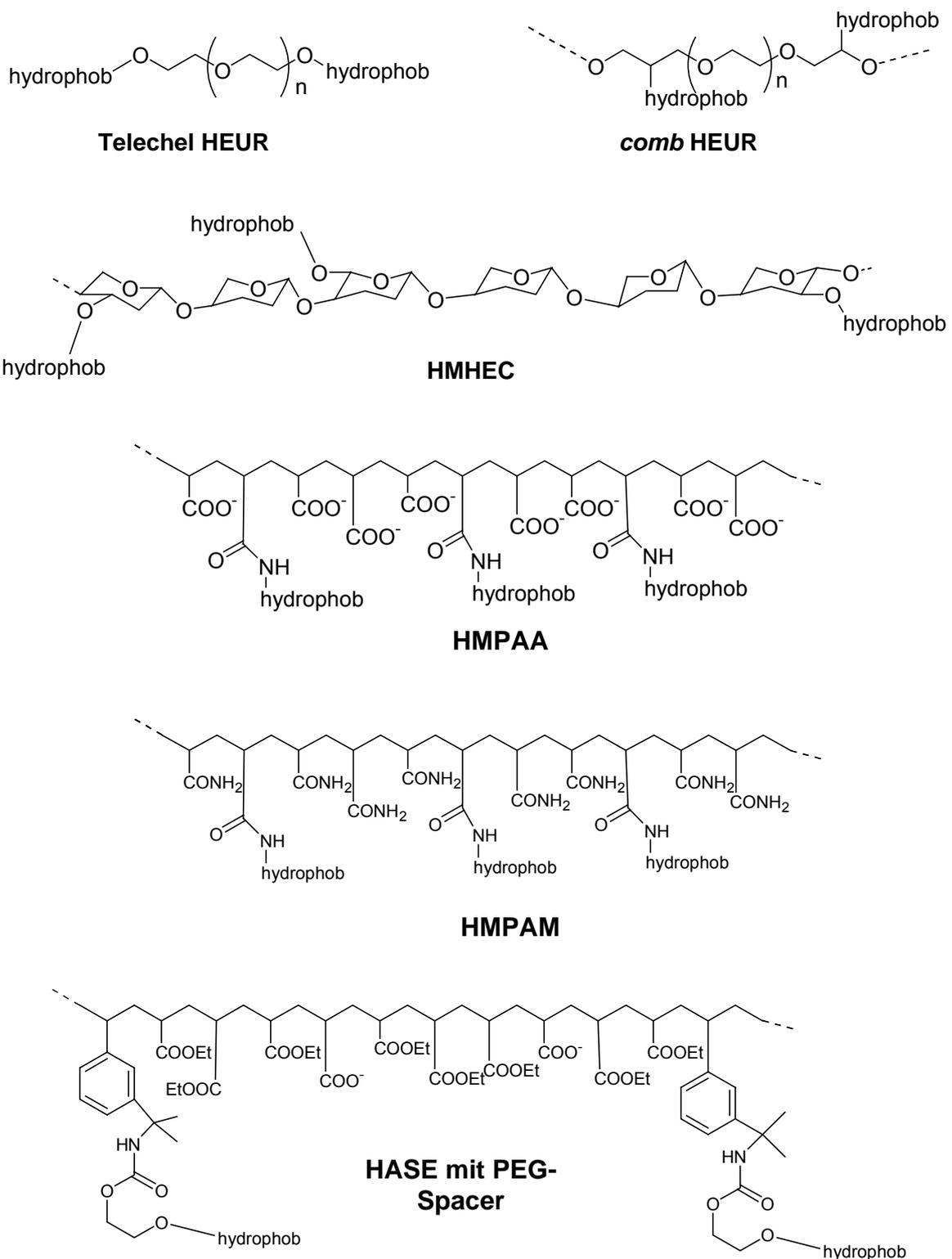


Abb. 2 : Hydrophob assoziierende Polymere, die in Wasser intermolekulare hydrophobe Assoziat bilden. **HEUR**: hydrophob ethoxylierte Urethane; **HMHEC**: hydrophob modifizierte Hydroxyethylcellulose; **HMPAA**: hydrophob modifizierte Polyacrylsäure; **HMPAM**: hydrophob modifiziertes Polyacrylamid; **HASE**: hydrophob alkaliuellbare Emulsionen; **PEG**: Polyethylenglykole.

Die Assoziatbildung der Polymerlösungen unterscheidet sich je nach den Polymerarten, dem Gehalt an hydrophoben Gruppen, dem „Spacer“ zwischen hydrophober Gruppe und Polymerkette und der Konzentration der Polymerlösungen. Auf Grund der intermolekularen Assoziatbildung steigt die Viskosität der Polymerlösung von nichtionischen Polymeren mit zunehmendem Anteil an hydrophoben Substituenten. Allerdings sinkt die Viskosität der Lösung bei hohem Anteil an hydrophoben Substituenten ab, da hier die intramolekulare Assoziatbildung dominiert²⁶. Das Gleichgewicht der Assoziatbildung liegt auf der intramolekularen Seite bei niedriger Polymerkonzentration, und auf der intermolekularer Seite bei höheren Konzentration.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Photophysikalische Vorgänge bei der Lichtanregung der fluoreszenzaktiven Moleküle

Viele organische Verbindungen sind lumineszenzaktiv, wenn sie mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt werden. Diese Verbindungsklasse wird als Luminophorverbindungen bezeichnet. Die Polymere, die definierte Molekülstrukturen besitzen oder Luminophorgruppen enthalten, lumineszieren unter Bestrahlung mit Photonen.

Durch die Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen werden die elementaren Einheiten der Polymere ähnlich wie die niedermolekularen organischen Verbindungen in die angeregten Energiezustände gebracht. Dabei werden Elektronenkonfigurationen und Reaktivität erheblich verändert. Die angeregten Zustände werden durch photophysikalische Vorgänge (strahlend und nicht-strahlend) und/oder photochemische Vorgänge deaktiviert.

Die photophysikalischen Vorgänge sind in folgender Abbildung dargestellt:²⁷

- | | |
|--|---|
| (1) $M_0 + h\nu_0 \xrightarrow{k_0} M^*$ | Anregung der Monomereinheit |
| (2) $M^* \xrightarrow{k_d} M_0$ | nicht strahlende Vorgang der Monomereinheit |
| (3) $M^* \xrightarrow{k_1} M_0 + h\nu$ | Lumineszieren der Monomereinheit |
| (4) $M_0 + M^* \xrightarrow{k_e} (M_0M^*)$ | Bildung des Excimeren |
| (5) $M^* + Q_0 \xrightarrow{k_{q1}} Q^* + M_0$ | Energietransfer von Monomer zu Verunreinigung |
| (6) $Q^* \rightarrow Q_0$ | nicht strahlende Deaktivierung der Verunreinigung |
| (7) $M^* + A_0 \rightarrow A^* + M_0$ | Energietransfer von Monomer zu Lumineszenzverbindung |
| (8) $(M_0M^*) + A_0 \rightarrow A^* + 2M_0$ | Energietransfer von Excimer zu Lumineszenzverbindung |
| (9) $Q^* + A_0 \rightarrow A^* + Q_0$ | Energietransfer von Verunreinigung zu Lumineszenzverbindung |
| (10) $A^* \rightarrow A_0 + h\nu_1$ | Fluoreszieren der Lumineszenzverbindung |

(11). $A^* \rightarrow A_0$ nicht strahlende Deaktivierung

Abb. 3: Kinetik der photophysikalischen Vorgänge

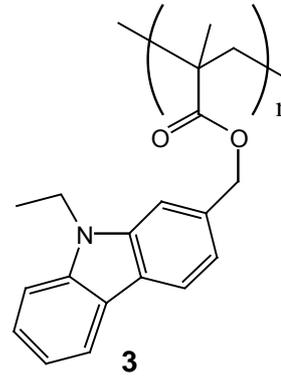
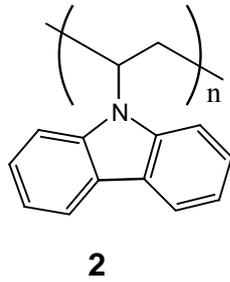
Nach der Anregung durch Licht unterliegt die Monomereinheit des Polymers intramolekularen (Gleichungen 1-3) und intermolekularen Deaktivierungsvorgängen (Gleichung 5-7). Die Struktur der Polymere ist entscheidend für die Beiträge der obigen Vorgänge.

Wie bei den niedermolekularen organischen Verbindungen wird die absorbierte Energie bei Polymeren ebenfalls von Donor zu Akzeptor (Verunreinigung oder Quencher) übertragen. Dabei ist die Übertragungsquantenausbeute abhängig von der „Migration der Energie“, dem Energietransfer zwischen den identischen Chromophoren der Polymere. Die Migration der Energie einer Polymerlösung sollte wegen der Anwesenheit von Polymerketten intramolekular und eindimensional sein. Im Polymerblock verschwindet die Anisotropie aufgrund der Annäherung der Chromophore von verschiedenen Polymerketten und die Migration der Energie ändert sich von intramolekular eindimensional zu intermolekular dreidimensional. Die Änderung von intramolekularer zu intermolekularer Migration ist auch mit steigender Konzentration der Polymerlösung möglich.²⁸

Excimer-Emission ist typisch für Polymere. In verdünnter Polymerlösung kann sowohl Monomer- (I_M) als auch Excimerfluoreszenz (I_E) beobachtet werden. Das Excimer zeigt sich im Fluoreszenzspektrum als eine strukturlose und maximal rot verschobene Bande. Die Bildung des Excimers ist abhängig von der Konformation der Polymerketten, z.B. entstehen Excimere im Falle der parallelen *Sandwich*-Anordnung der Chromophorgruppen.

Excimere werden aufgrund zweierlei Arten an Wechselwirkungen gebildet²⁹: entweder durch Dipol-Dipol- oder Multipol-Multipol-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen im angeregten und Grundzustand, oder durch Coulomb'sche Wechselwirkung zwischen den partiellen positiven und negativen Zuständen der Moleküle. Untersuchung über das Verhältnis I_E/I_M liefern wichtige Informationen über die Konformation der Polymere.³⁰⁻³³

Die Excimeremission der Polymere, die Carbazolderivate als Chromophore enthalten, wurden von Keyanpour *et al.* studiert³⁴. Es wurde dabei die Excimeremission bei Poly (*N*-vinylcarbazol) (**2**) und Poly [2-(9-ethyl)carbazolylmethyl methacrylat] (**3**) beobachtet.



Die Excimeremission von **2** deutet auf die Helixkonformation der Polymerkette hin. Die Excimeremission von **3** in polaren Lösungsmitteln ist schwach, in starrer Matrix jedoch stark. Da Excimerbildung ein schrittweiser Vorgang ist, in dem ein „monomeres“ Chromophor durch Absorption des Photons in einen angeregten Energiezustand gebracht wird und anschließend mit einem Chromophor im Grundzustand ein Excimer bildet, weisen die 2-substituierten Vinylcarbazolderivate eine starke sterische Hinderung in den Polymeren auf.

Die Fluoreszenz-Quencher-Technik wird häufig für die Strukturaufklärung und die Relaxationseigenschaften der Polymere angewandt³⁵. Kinetik der Fluoreszenzverminderung durch Quencher wird durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\varphi_0}{\varphi_q} = \frac{1 + \tau k_q [Q]}{1 + \alpha u} \quad (1.5)$$

$\tau = 1 / (k_1 + k_d)$ k_1 und k_d sind Deaktivierungskonstanten, siehe Gleichung (2) und (3)

φ_0 : Fluoreszenz Quantenausbeute ohne Quencher

φ_q : Fluoreszenz Quantenausbeute mit Quencher

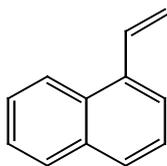
τ : Lebensdauer der Fluoreszenz

$\alpha = 1$ bei einem diffusionskontrollierten Triplet-Transfer-Vorgang

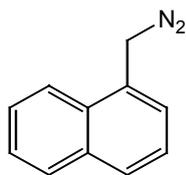
u ist eine Bruchzahl, die von der Zahl der Donormoleküle, die mindestens ein Quenchemolekül in der Nähe besitzen, abgeleitet wird. Diese Donormoleküle werden durch die gesamte Anzahl an Donormolekülen geleitet.

2.2 Chromophorgruppen der Luminophore und Synthese von fluoreszenzaktiven Polymeren

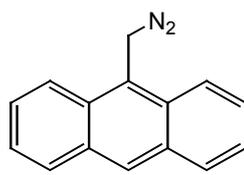
Der wesentliche Bestandteil der Fluoreszenzmonomere bzw. Luminophore ist die Chromophorgruppe. In Abb. 4 sind gängige Chromophorgruppen wiedergegeben.²⁷



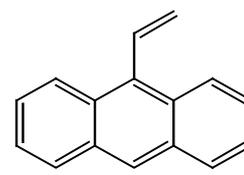
4



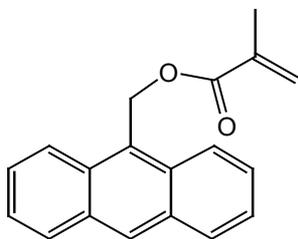
5



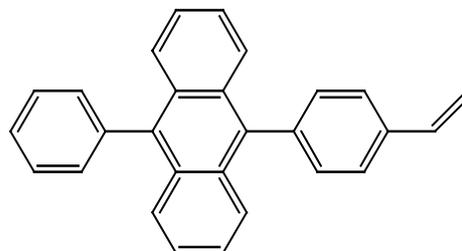
6



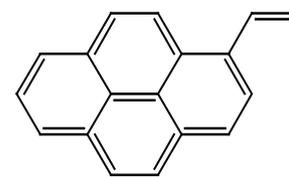
7



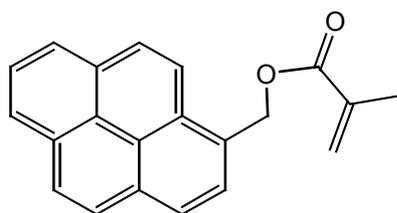
8



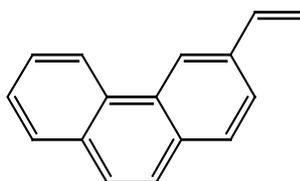
9



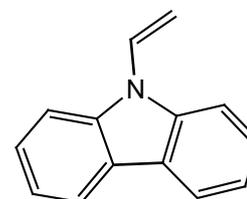
10



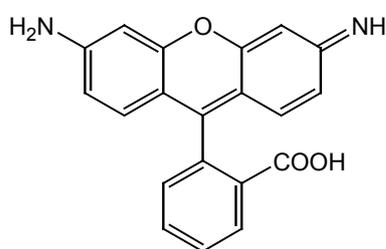
11



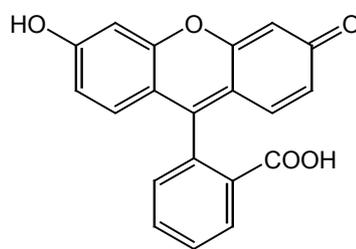
12



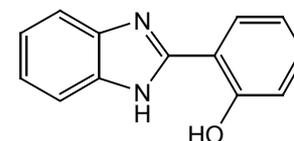
13



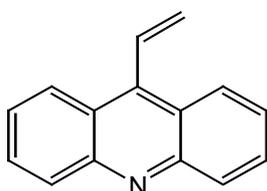
14



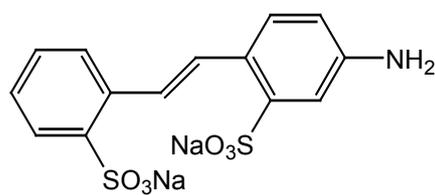
15



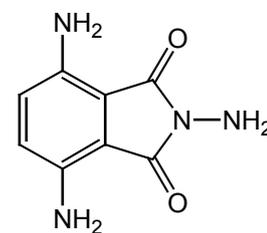
16



17



18



19

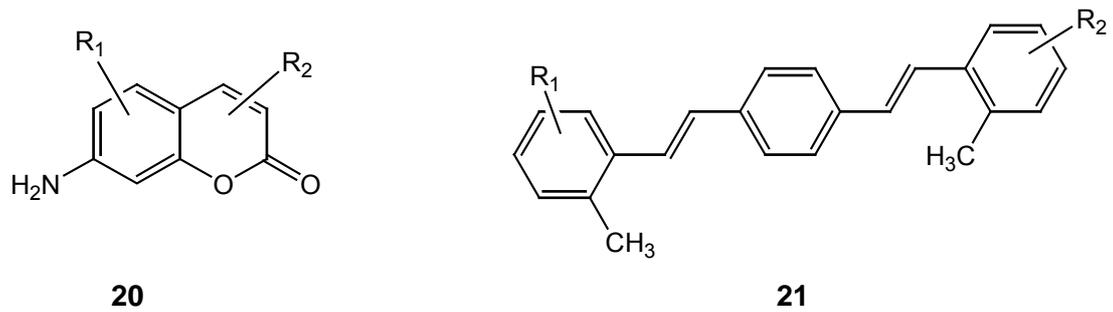


Abb. 4: Gängige Chromophorgruppen und Monomere zur Synthese fluoreszenzaktiver Polymere

Die Einführung von Doppelbindungen an die Chromophorguppen führt zu fluoreszenzaktiven Monomeren, z. B. kann ein pyrenhaltiges Fluoreszenzmonomer aus 1-Pyren-butanol und Methacrylsäurechlorid synthetisiert werden. Die anschließende Polymerisation führt zu fluoreszenzaktiven Polymeren (Abb. 5)³⁶.

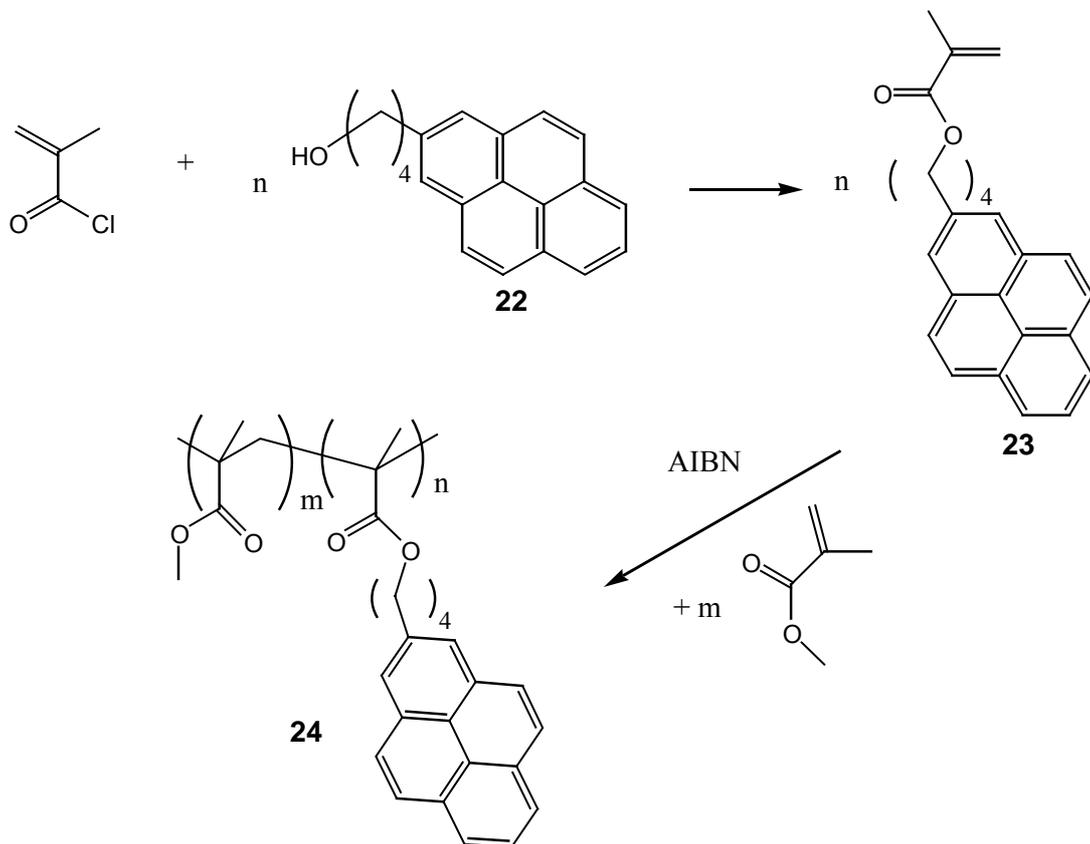


Abb. 5: Synthese von pyrenhaltigen fluoreszenzaktiven Monomeren und Copolymeren

Eine weitere Methode zur Synthese von fluoreszenzaktiven Polymeren sind polymeranaloge Reaktionen. Ein Beispiel wird in Abb. 6 wiedergegeben.

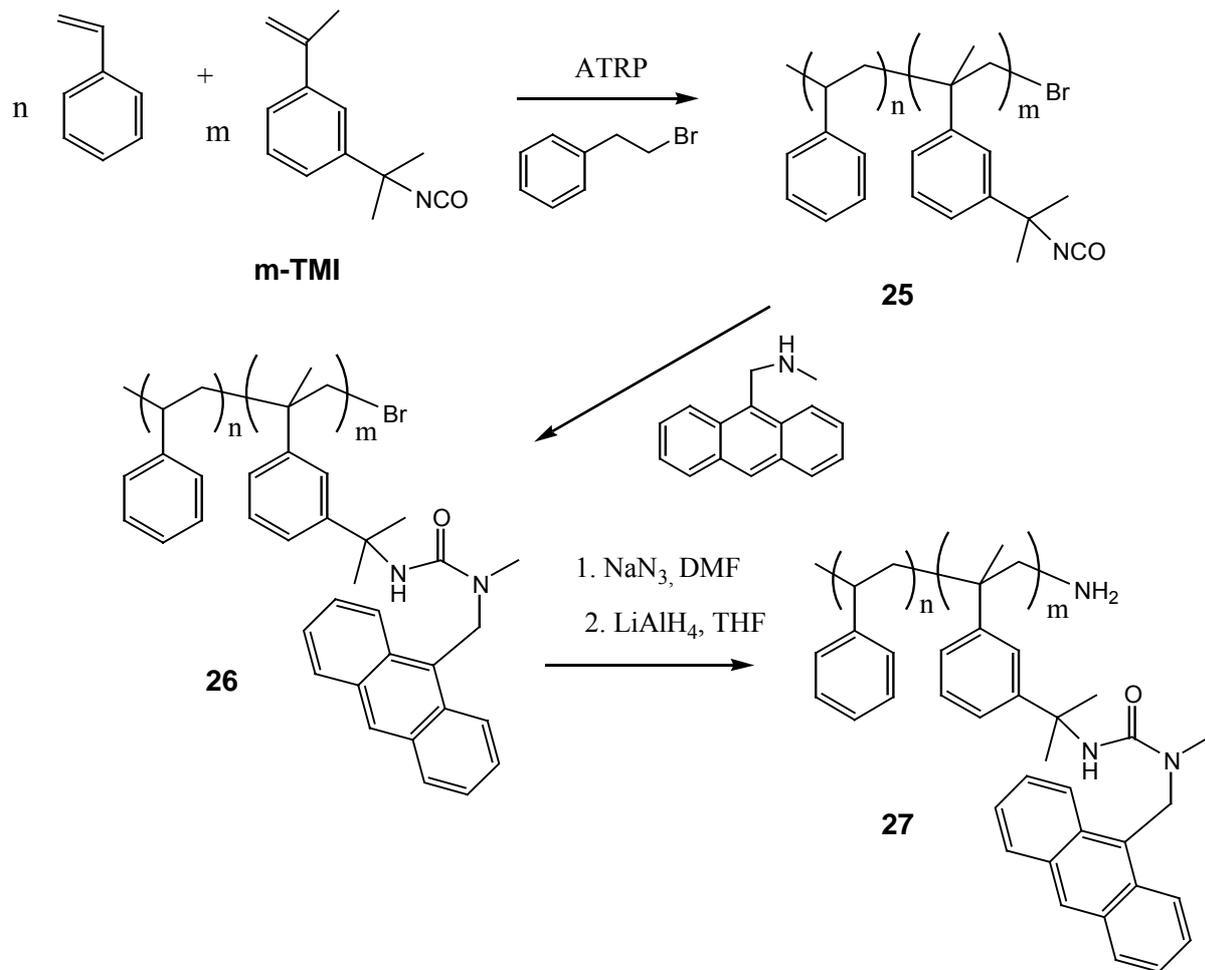
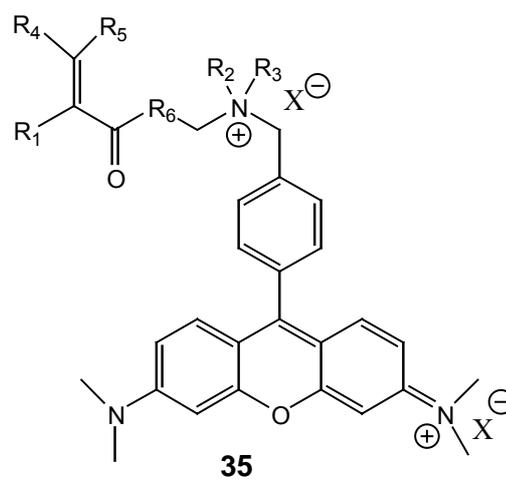
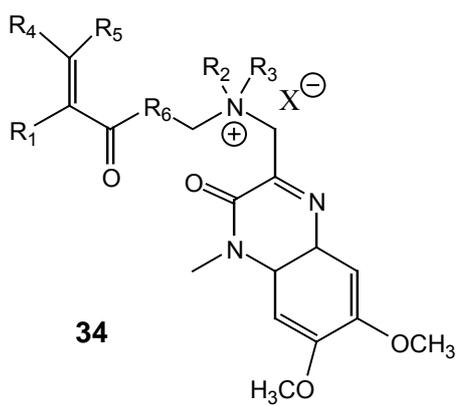
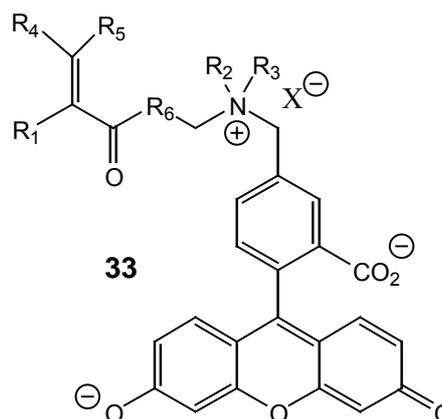
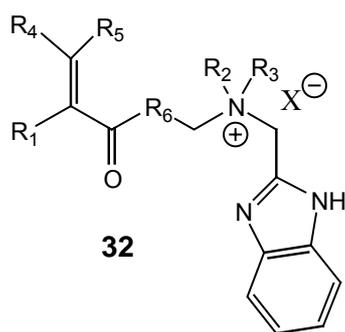
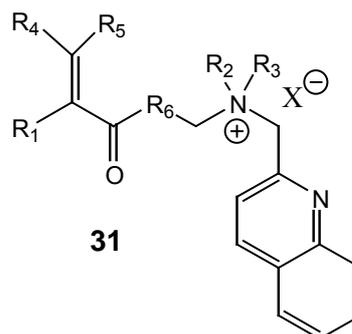
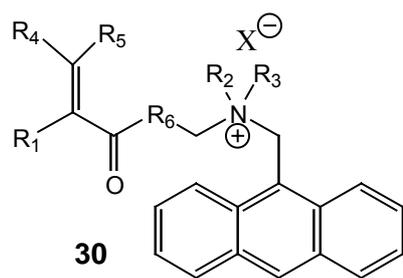
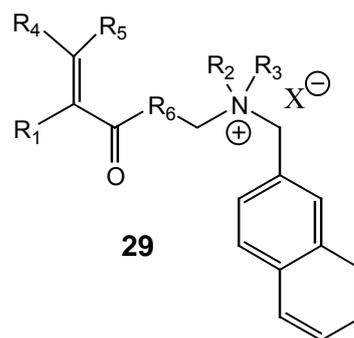
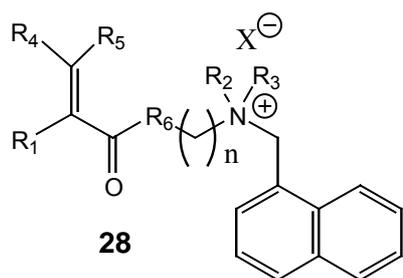


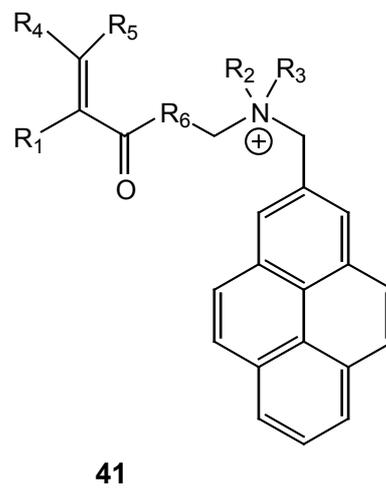
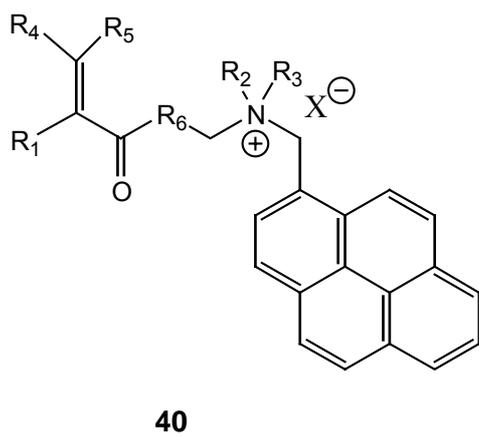
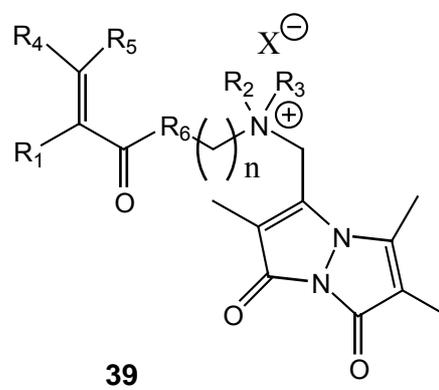
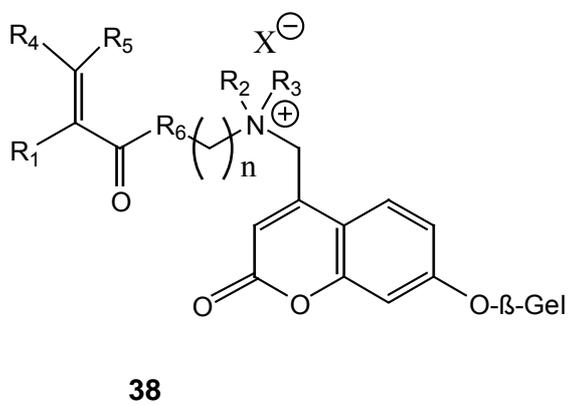
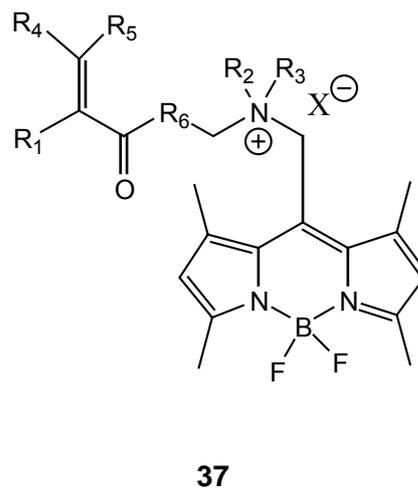
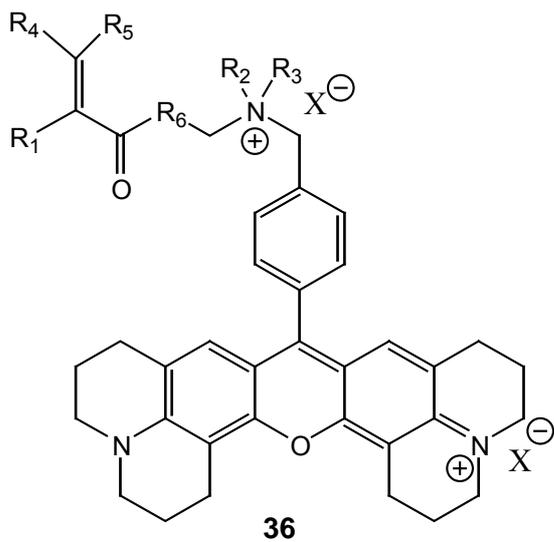
Abb. 6: Synthese von fluoreszenzaktivem ω -Amino-Polystyrol mittels polymeranaloger Reaktion.³⁷

Styrol und 3-Isopropyl- α,α -dimethylbenzyl isocyanat (**m-TMI**) wurden mittels ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)³⁸ copolymerisiert. Die Funktionsgruppe (Isocyanat-Gruppe) dient als Verknüpfungsstelle der Fluoreszenzprobe. Dabei wird der Gehalt an Fluoreszenzgruppe ebenfalls kontrolliert, da das Molekulargewicht und die Anzahl der Isocyanat-Gruppen der Polymere durch den kontrollierten Ablauf der Reaktion gesteuert werden kann.

Häufig verwendete Monomere für die Synthese von wasserlöslichen fluoreszenzaktiven Polymeren werden in Abb. 7 wiedergegeben.



Fortsetzung



Fortsetzung

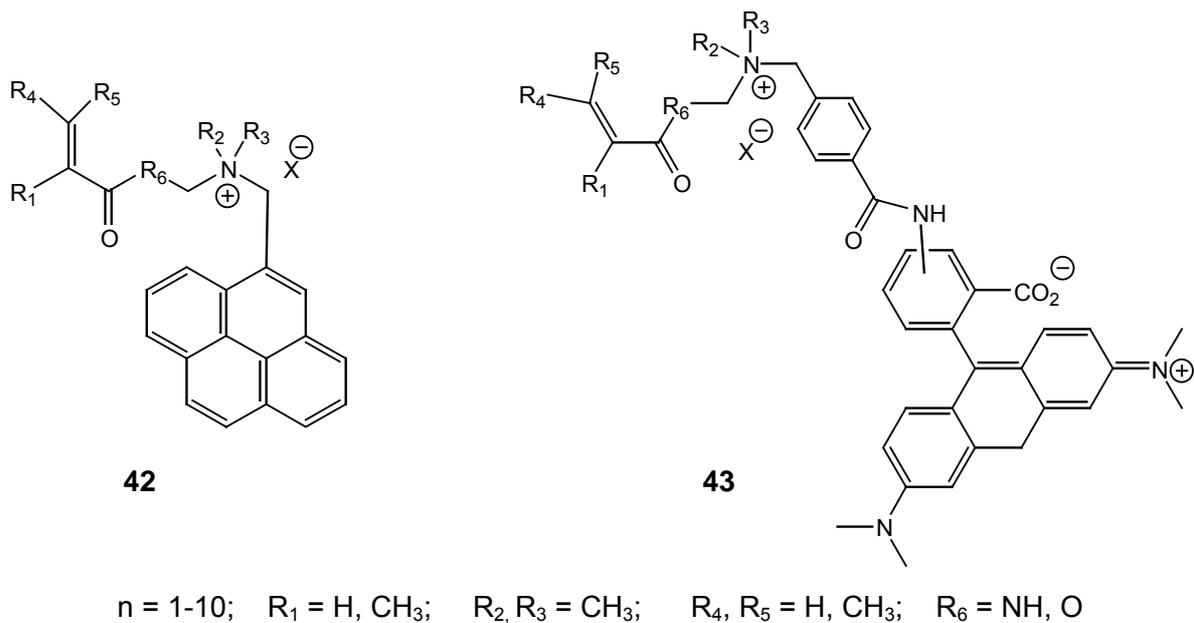


Abb. 7: Häufig verwendete Monomere für die Synthese von fluoreszenzaktiven Polymeren in wässriger Phase.³⁹

Abb. 7 zeigt die typischen wasserlöslichen fluoreszenzaktiven Monomere, die in geringer Menge als Fluoreszenzbaustein für die Synthese von fluoreszierenden Polymeren in wässrigen Phasen verwendet werden können³⁹. Die Polymersynthese kann durch Emulsions-, Lösungs- oder Substanzpolymerisation erfolgen.

2.3 Modell der assoziierenden Polymere in Wasser

Beim Verdickungsmechanismus unterscheidet man im wesentlichen zwischen

- dem hydrodynamischen Verdickungsmechanismus und dem
- assoziativen Verdickungsmechanismus.

Zu den hydrodynamisch verdickenden Polymeren gehören konventionelle Polyelektrolyte, Cellulosederivate sowie alkaliquellbare Emulsionen. Dabei wird die Viskosität der Polymerlösung von dem hydrodynamischen Volumen bzw. dem Molekulargewicht bestimmt. Abb. 8 zeigt die Verwendungsmöglichkeiten der wasserlöslichen Polymere in Abhängigkeit vom Molekulargewicht⁴⁰. Allerdings weisen die hydrodynamisch verdickenden Polymere erhebliche Nachteile auf. Zum einen braucht man eine höhere Konzentration der Polymere, um den gewünschten Verdickungseffekt zu erreichen, zum anderen sind diese Polymere stark salz- und pH-empfindlich.

10^3	10^4	10^5	10^6	10^7
Wasserenthärter		Reißverfestiger für Papier Bohrflüssigkeiten		Flockungsmittel Verdickungsmittel
Dispergiermittel Rheologiemodifizierer				

Abb. 8: Molekulargewicht und Anwendungsmöglichkeiten von wasserlöslichen Polymeren

Assoziierende Polymere sind hydrophob modifizierte wasserlösliche Polymere, in denen hydrophobe Segmente eingebaut sind. Die hydrophoben Segmente können sowohl entlang der Polymerketten als auch am Ende der Polymerketten mit den Polymeren verbunden sein (Abb. 9).

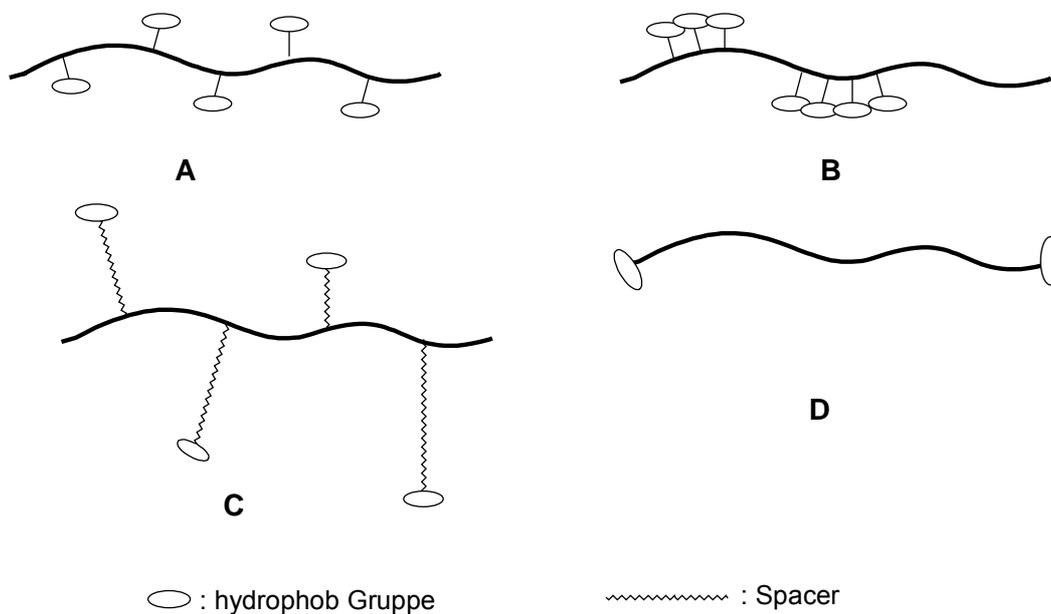


Abb. 9: Schematische Darstellung der hydrophob modifizierten Polymere. Dabei sind die hydrophoben Gruppen entlang den Polymerketten **A**: statistisch, **B**: in Block oder **C**: mit „Spacer“ in den Polymeren einpolymerisiert. **D**: die hydrophoben Gruppen sind am Ende der Polymerketten mit den Polymeren verbunden (telechele assoziierende Polymere).

Auf Grund des Hydrophobeffektes⁴¹ neigen die hydrophoben Gruppen der wasserlöslichen Polymere dazu, in Wasser zu assoziieren. Beim Überschreiten einer bestimmten Konzentration an Polymeren bilden sich die Assoziate. Dabei bilden hydrophobe Gruppen, die in Blöcken angeordnet sind, stärkere Assoziate als die statistisch verteilten. Die assoziierenden Polymere mit „Spacer“, z.B. Oligoethylenglykol EO_x, bilden eher intermolekulare Assoziate.

Die telechelen assoziierenden Polymere bilden beim Überschreiten der CMC (Critical Micell Concentration) in Wasser rosettenförmige Assoziate, bei weiterer Erhöhung der Polymerkonzentration bilden sich Aggregate und weitere Netzwerke (Abb. 10).

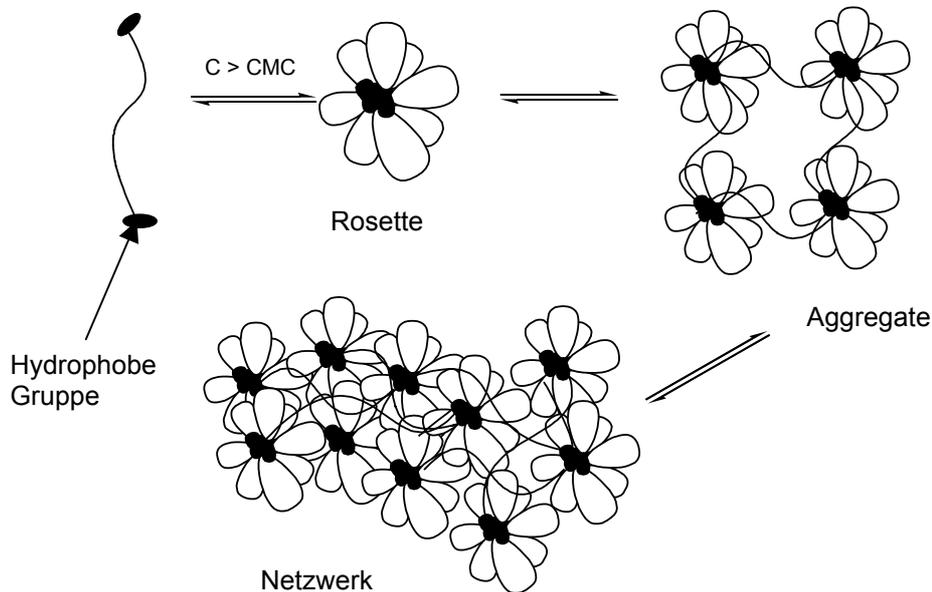


Abb. 10: Das Modell der Assoziatbildung von telechelen assoziierenden Polymeren ²⁶

Zur Erklärung der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere wurden viele Modelle und Theorien entwickelt. Die am meisten akzeptierte Theorie ist die transitorische Netzwerk-Theorie, wobei die Dissoziation und Assoziation der Assoziate ein aktiver Vorgang ist. Unter Scherung wird die Dissoziation der Assoziate beschleunigt (Sol- Gel- Umwandlung durch Scherkraft).

2.4 Transitorische Netzwerk-Theorie

Im Gegensatz zu elastischen Körpern, deren mechanischen Eigenschaften dem Hooke'schen Gesetz gehorchen, verhalten sich Polymerlösungen bzw. Polymerschmelzen bei Deformation ($\gamma(t)$) komplizierter. Die resultierende Schubspannung ($\sigma(t)$) hängt sowohl vom Ausmaß als auch von der Geschwindigkeit der Deformation ab. Die viskoelastischen Eigenschaften der Polymere werden durch unterschiedliche Modelle erklärt.

Das am häufigsten verwendete Modell ist das „Generalized Maxwell Model“ (Abb. 11) ^{42,43}.

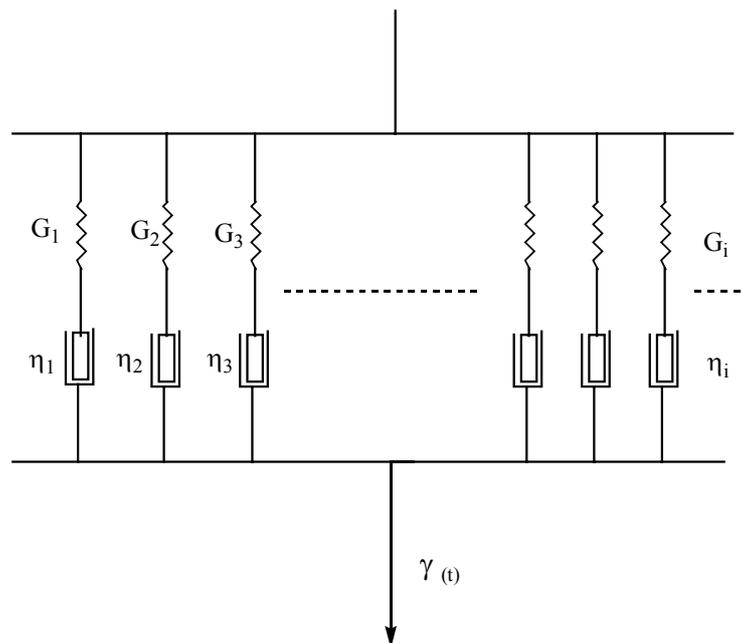


Abb. 11: „Generalized Maxwell Model“ zur Analyse der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere

In diesem Modell wird das Polymer-System als ein Äquivalent, das aus n parallel miteinander verbundenen „Maxwell Elementen“ besteht, betrachtet. Das Maxwell-Element besteht wiederum aus einem elastischen Teil (G_i) und einem viskosen Teil (η_i), die miteinander in Serie verbunden sind. Bei genügender Anzahl von Maxwell-Elementen können der Schermodul ($G(t)$) sowie die Schubspannung des Polymersystems mathematisch berechnet werden (Gleichung 12-14).

$$G_i(t) = G_i e^{-tG_i/\eta_i} = G_i e^{-t/\tau_i} \quad (11)$$

$$\text{Die Relaxationszeit } \tau_i = \frac{\eta_i}{G_i} \quad (12)$$

$$\sigma(t) = - \int_{-\infty}^t \left\{ \sum_i \left(\frac{G_i}{\tau_i} \right) e^{-(t-t')/\tau_i} \right\} \gamma(t, t') dt' \quad (13)$$

Neben „Generalized Maxwell Model“ werden in manchen Literaturstellen das „Generalized Voigt Model“⁴² sowie das „Friedrich-Braun Model“^{43,44} erwähnt.

Assoziierende Polymere enthalten funktionelle Gruppen, die in der Lage sind, physikalisch reversible Netzwerke zu bilden. Diese Vernetzung kann durch Wasserstoffbrückenbindungen, Ionenkomplexe, Kristallisationen oder hydrophobe Effekte induziert werden. Die viskoelastischen Eigenschaften der assoziierenden Polymere unterscheiden sich stark von denen der nicht assoziierenden Polymere. Hierbei sind die Relaxationszeit der Spannung (τ_R) und die Lebensdauer des physikalischen Assoziationspunkts (τ_x) zwei entscheidende Merkmale.

Assoziierenden Polymere zeigen eine viel längere Relaxationszeit und ein erhöhtes Modulniveau des „*Rubbery-Plateaus*“ als nicht assoziierende Polymere. Zur Erklärung der vielfältigen viskoelastischen Eigenschaften der assoziierenden Polymere werden unterschiedliche Modelle und Theorien vorgeschlagen. Am häufigsten erwähnt sind aber das Modell der Dynamik der assoziierenden Polymere⁴⁵ und die transitorische Netzwerktheorie⁴⁶⁻⁴⁸. Wenn die Wirkungszeit der Spannung kürzer als die Lebensdauer der Assoziate ist, verhalten sich diese Polymere wie chemisch vernetzte Polymere, z. B. wie vulkanisiertes Gummi. Bei ausreichender Wirkungszeit brechen einige Assoziationspunkte auf. Die freigeordneten assoziierenden Gruppen der Polymerketten sind wieder aktiv und können mit aktiven Gruppen assoziieren. Als Folge des Aufbrechens und der Rekombination der Assoziationspunkte diffundiert eine Polymerkette entlang seinem Konturröhrchen, welche von der Lebensdauer sowie der Verteilung der Assoziate der Polymerkette abhängt. Darüber hinaus wird die Spannung durch die Diffusion der Polymerketten relaxiert. Abb. 12 zeigt schematisch die Diffusion einer Polymerkette.

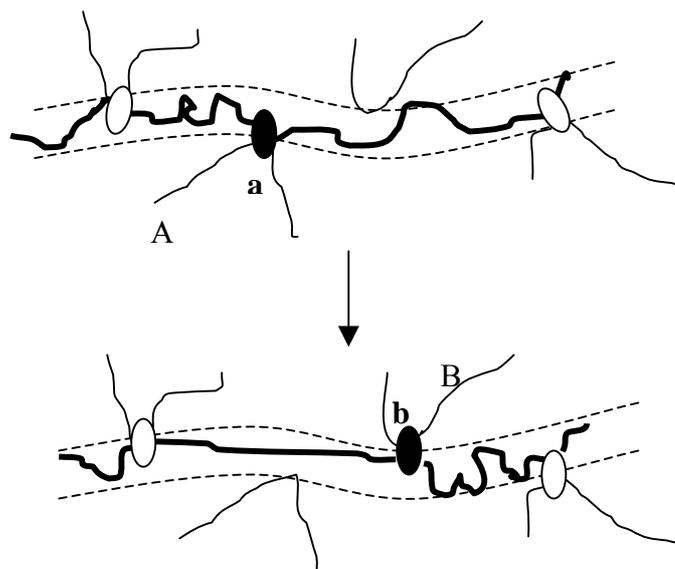


Abb. 12: Schematisch Darstellung eines elementaren Schrittes der Diffusion einer Polymerkette. Die gestrichelten Linien weisen auf das Polymerkonturröhrchen.

Der Assoziationspunkt **a** dissoziiert unter Spannung. Die aktiven assoziierenden Gruppen assoziieren mit der Polymerkette B am Assoziationspunkt **b**. Somit verändert sich der Schwerpunkt der Polymerkette. Im Endeffekt diffundiert die Polymerkette entlang des Konturröhrchens.

Unter der Voraussetzung, dass die Assoziation aus nur zwei assoziierenden Gruppen besteht, z. B. Wasserstoffbrückenbindung als Assoziationskraft, können die Diffusionskonstante (D_{self}) und die Relaxationszeit (τ_R) mathematisch berechnet werden⁴⁵.

$$D_{\text{self}} = \frac{a^2}{2\tau_x S^2} \left(1 - \frac{9}{p} + \frac{12}{p^2} \right) \quad (15)$$

$$\tau_R = \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1,5} \frac{2 S^2 \tau_x}{1 - 9/p + 12/p^2} \quad (16)$$

p: Rekombinationsmöglichkeit der Assoziante

N: Anzahl der Monomere der Polymerkette

N_e : Anzahl der Monomere im *Entangelment* der Polymerkette

S: Anzahl der assoziierenden Gruppen pro Polymerkette

Die Relaxationszeit der nicht assoziierenden Polymere (τ_R^0) wird durch die „Rouse-Theorie“ beschrieben^{42,45}.

$$\tau_R^0 = \tau_x^N \left(\frac{N}{N_e} \right)^{1,5} \quad (17)$$

τ_R^N : Rouse-Zeit einer Polymerkette mit N Monomeren

Praktisch werden die Relaxationszeit sowie die Lebensdauer der Assoziante durch Oszillationsmessung bestimmt. In den Arbeiten von Lucca Freitas⁴⁹⁻⁵³ wurden die mit Urazol modifizierten Polybutadiene, deren Assoziante durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindung induziert werden, untersucht. Mittels Oszillationsmessungen wurden der Verlustmodul (G'') der Polymere bei unterschiedlichen Frequenzen gemessen. Das Diagramm von G'' gegen die Frequenz zeigt zwei Maxima. Die Reziproke des Maximums der niedrigen Frequenz bestimmt die längste Relaxationszeit und die Reziproke des Maximums bei höherer Frequenz die durchschnittliche Lebensdauer der Assoziante.

Im Falle, dass die physikalischen Assoziat durch einem hydrophoben Effekt oder ionische Wechselwirkung entstehen, ist die Berechnung der Relaxationszeit viel komplizierter, da die Assoziat aus mehreren assoziierenden Gruppen bestehen.

In den Arbeiten von F. Tanaka und Edwards werden die viskoelastischen Eigenschaften der assoziierenden telechelen Polymere anhand eines Modell-Netzwerks, das aus Polymeren mit einheitlichem Molekulargewicht und assoziierenden Endgruppen besteht, auf molekularer Ebene physikalisch und mathematisch interpretiert⁴⁶⁻⁴⁸. Hierbei wurden neue Begriffe eingeführt: Die Abbruchfunktion der Polymerketten $\beta(r)$ und die Überlebensfunktion der elastischen aktiven Polymerketten $\zeta(t, \tau)$ sowie die zeitabhängige Funktion der elastischen aktiven Polymerketten $\nu(\infty)$. Eine Polymerkette ist elastisch aktiv, wenn die beiden assoziierenden Endgruppen mit unterschiedlichen Assoziaten verbunden sind. $\zeta(t, \tau)$ und $\nu(\infty)$ sind Funktionen von $\beta(r)$ sowie Derivativen von $\beta(r)$.

$\beta(r)$ beschreibt die zeitliche Dissoziationsmöglichkeit einer assoziierenden Gruppe aus einem Assoziat. Im Modell des transitorischen Netzwerks von Tanaka und Edwards gibt es eine potentielle Energiebarriere (W), die überwunden werden muss, damit eine assoziierende Gruppe aus einem Assoziat dissoziiert (Abb. 13).

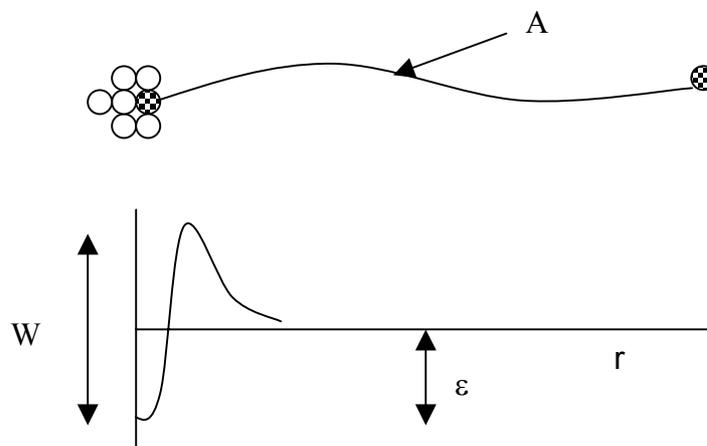


Abb. 13: Potentielle Energiebarriere für die Dissoziation einer assoziierenden Endgruppe der Polymerkette aus dem Assoziat. ε ist die Bindungsenergie des Assoziates.

Das Polymer A mit N Monomeren besitzt eigene Energie, die aus thermischer Vibration der Endgruppe mit einer Frequenz ω_0 und der ziehenden Kraft entlang der Polymerkette (f_r) stammt. Somit kann man $\beta(r)$ mathematisch berechnen (Gleichungen 18-20).

$$\beta_{(r)} = \omega_0 * \exp \frac{-(W - f_r * a)}{kT} = \beta_0 \exp(\kappa r^m) \quad (18)$$

$$\beta_0 = \omega_0 * \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (19)$$

$$\kappa = 3 / N \cdot a$$

a: Abmessung des Monomers

r: Fadenendenabstand der Polymerkette

m: numerischer Faktor

In der Realität zeigen die Ausdrücke für $\beta_{(r)}$ verschiedene Formeln für unterschiedliche Netzwerke. Typische Formeln sind die exponentielle Form (18) und die Reiheform (20).

$$\beta_{(r)} = \beta_0 + \beta_1 \cdot r^m \quad (20)$$

Die Beschreibung der Rekombination der assoziierenden Gruppe (ρ) ist eine sehr komplizierte Funktion von $\beta_{(r)}$. Mit spezieller exponentieller Form von $\beta_{(r)}$ kann ρ und τ_x berechnet werden.

$$\rho = \beta_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) W_{(N)} \quad (21)$$

$$\tau_x = \beta_0^{-1} = \omega_0 * \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (22)$$

$W_{(N)}$: Vorfaktor

ε : Bindungsenergie der Assoziate

Die komplette transitorische Netzwerk-Theorie von Tanaka und Edwards basiert auf der Voraussetzung, dass die Lebensdauer der Assoziate weit größer als die Relaxationszeit einzelner Polymerketten ist ($\tau_x \gg \tau_R$). Anderenfalls zeigt das transitorische Netzwerk die viskoelastischen Eigenschaften von nicht assoziierenden Polymeren.

Unter Scherfluss besitzt das Netzwerk eine Scherviskosität $\eta_{(\dot{\gamma})}$, die wie in Gleichung (23) beschrieben wird.

$$\eta_{(\dot{\gamma})} = \eta_0 + \eta_2 * \dot{\gamma}^2 + \dots \quad (23)$$

$$\eta_0 = \frac{\nu_0 kT}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle \frac{r^2}{\beta(r)^2} \left(1 - \frac{r \beta'(r)}{5 \beta(r)} \right) \right\rangle_0 \quad (24)$$

$\langle \dots \rangle_0$ weist den durchschnittlichen Wert der Gaus'schen Verteilung auf

$\beta'(r)$: die erste Ableitung von $\beta(r)$

$$\zeta_0 = \langle \beta(r)^{-1} \rangle_0$$

ν_0 : die Anzahl der aktiven Polymerketten im spannungsfreien Zustand des Netzwerks

Bei der Computersimulation des Scherflussvorgangs benutzten Tanaka und Edwards die spezielle Form von $\beta(r) = \beta_0 + 3/2 \beta_1 \cdot r^2$. Dabei wurden die Scherviskosität ($\eta(\dot{\gamma})$), Koeffizient der ersten und zweiten *Normal Stress Difference* ($\psi_1(\dot{\gamma})$, $\psi_2(\dot{\gamma})$) bei unterschiedlichen Scherraten berechnet. Daraus konnten sie zeigen, dass die Viskosität, der Koeffizient der ersten und zweiten *Normal Stress Difference* bei höheren Scherraten, eine Funktion der Scherrate ist.

$$\eta \approx \dot{\gamma}^{-4/3}, \quad \psi_1 \approx \dot{\gamma}^{-2}, \quad \psi_2 \approx \dot{\gamma}^{-8/3} \quad (25)$$

Mit der allgemeiner Reiheform der von $\beta(r) \approx r^m$ werden η , ψ_1 , ψ_2 neu berechnet.

$$\eta \approx \dot{\gamma}^{-2m/(m+1)}, \quad \psi_1 \approx \dot{\gamma}^{-3m/(m+1)}, \quad \psi_2 \approx \dot{\gamma}^{-4m/(m+1)} \quad (26)$$

Diese Berechnungsergebnisse sind vergleichbar mit den experimentellen Ergebnissen der Ionomer Gele, deren assoziierende Gruppen sowohl am Ende der Polymerkette als auch entlang der Polymerkette verteilt sind⁵⁴. Die Größe von m bestimmt die mechanische Stabilität des Netzwerks unter Scherfluss.

Die linearen Antworten zu Oszillationsdeformationen ermitteln die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Polymere, z. B. der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' , Nullscherrateviskosität η_0 und Komplexviskosität η^* . Beim Anlegen einer Deformation am Polymernetzwerk wird eine Schubspannung induziert. Diese Spannung stammt nach transitorischer Netzwerk-Theorie zum einen von den initial elastisch aktiven Polymerketten, die bis zur Zeit t aktiv bleiben, zum anderen von den bei Zeit t' aktiv werdenden Polymerketten, die ebenfalls bis zur Zeit t aktiv bleiben. Da das Polymernetzwerk unter Oszillationsdeformation bei längerer Zeit ($\omega \rightarrow 0$) seinen initialen Zustand verliert, wird der

Spannungsanteil von den initialen aktiven Polymerketten immer kleiner. Der Oszillationsmodul des Netzwerks $G_{(\omega)}$ kann daher mathematisch wie in Gleichung (27) berechnet werden.

$$G_{(\omega)} = G'_{(\omega)} \sin \omega t + G''_{(\omega)} \cos \omega t \quad (27)$$

$G'_{(\omega)}$, $G''_{(\omega)}$ sind komplizierte Funktionen von $\beta_{(r)}$, $\beta'_{(r)}$ sowie dem Fadenendenabstand der Polymerkette (28, 29)

$$G'_{(\omega)} = \frac{\nu_0 kT}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle \frac{\omega^2 r^2}{\omega^2 + \beta_{(r)}^2} \left(1 - \frac{2 r \beta'_{(r)} \beta_{(r)}}{5 [\omega^2 + \beta_{(r)}^2]} \right) \right\rangle_0 \quad (28)$$

$$G''_{(\omega)} = \frac{\nu_0 kT}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle \frac{\omega r^2}{\omega^2 + \beta_{(r)}^2} \left(1 + \frac{r \beta'_{(r)} [\omega^2 - \beta_{(r)}^2]}{5 \beta_{(r)}^2 [\omega^2 + \beta_{(r)}^2]} \right) \right\rangle_0 ; \quad \eta_{(\omega)} = \frac{G''}{\omega} \quad (29)$$

$$\eta_{(\omega \rightarrow 0)} = \frac{\nu_0 kT}{\zeta_0 \langle r^2 \rangle_0} \left\langle \frac{r^2}{\beta_{(r)}^2} \left(1 - \frac{r \beta'_{(r)}}{5 \beta_{(r)}} \right) \right\rangle_0 \quad (30)$$

Ein Vergleich von Gleichung (30) mit (24) ergibt:

$$\eta_{(\omega \rightarrow 0)} = \eta_{(\gamma' \rightarrow 0)} = \text{statische Viskosität}$$

Das Auftragen von $G''_{(\omega)}$ und $G'_{(\omega)}$ gegen $\lg \omega$ ergibt die mechanischen Spektren der Polymere (Abb. 14)⁵⁵. Obwohl die viskoelastischen Mechanismen von Polymer zu Polymer auf molekularer Ebene sehr unterschiedlich sein können, ähneln die mechanischen Spektren der assoziierenden Polymere makroskopisch denen der Schmelze von verwickelten Polymeren. Im Falle des Netzwerks von Tanaka und Edwards wurden die Polymere, deren Molekulargewichte kleiner als das benötigte Molekulargewicht für Verwicklung sind, auf molekularer Ebene über die viskoelastischen Eigenschaft mittels Computer gerechnet. Die Berechnungen zeigen, dass beide Modelle mit steigendem Molekulargewicht des Polymers nach niedrigen Frequenzen verschoben werden. Desweiteren verändert sich die Steigung von G' der „Terminal zone“ im mechanischen Spektrum, wenn die Form von $\beta_{(r)}$ verändert wird, welche mit der Bindungsenergie der Assoziante sowie dem Fadenendenabstand der Polymerketten korreliert.

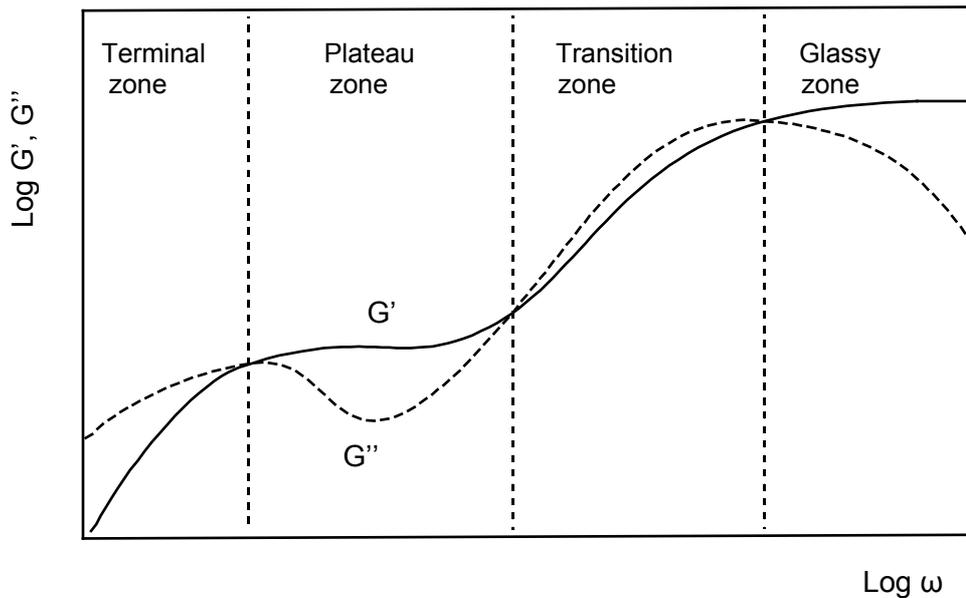


Abb. 14: Schematische Darstellung des mechanischen Spektrums der Polymere

2.5 Charakterisierung der hydrophob assoziierenden Polymere

Neben der Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften mittels rheologischen Messungen werden häufig weitere Methoden zur Charakterisierung der assoziierenden Polymeren verwendet: z. B:

- Fluoreszenzprobe-Technik⁵⁶ zur Ermittlung von CMC.
- Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichtes der Polymere.
- Dynamische Lichtstreuung zur Ermittlung des Umfangs der Mizellen bzw. Aggregate in der Polymerlösungen.
- Quasielastische Lichtstreuungstechnik^{57,58-60} zur Bestimmung des hydrodynamischen Volumens der Polymerknäuel.
- Zeit-aufgelöste Fluoreszenzspektroskopie^{57,61-63} zur Bestimmung der Aggregationsnummer N_{agg} .
- Elektronen Paramagnetische Resonanz (EPR) Technik zur Bestimmung der Anzahl der hydrophoben Gruppen in einem Assoziat, z.B. für ein hydrophob modifiziertes Poly(ethylenglykol)⁶⁴.

In der jüngsten Zeit wurden auch andere Methoden zur Charakterisierung von hydrophob assoziierenden wasserlöslichen Polymeren herangezogen.

- Durch die Kombination von Röntgenbeugung Technik und Raster-Kraft-Mikroskopie können reziproke und reale Korrelationslänge einer salzfreien hoch beladenen Polyelektrolytlösung (abhängig von der Konzentration) gemessen werden⁶⁵.
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Visualisierung der Morphologie der Aggregate in Lösungen von hydrophob modifizierten Poly(ethylenoxid)⁶⁶.

Die Fluoreszenzprobe-Technik ist eine übliche Methode zur Untersuchung der Assoziatbildung. Eine wichtige Fluoreszenz-Probe ist Pyren^{57,67-70}, dessen feinstrukturen der Emissionsbanden in den Fluoreszenzspektren gezeigt wird. Davon sind fünf dominierende Banden bei Raumtemperatur deutlich erkennbar, die als Bande I, II, III, IV und V benannt werden. Die relative Bandenintensität ist stark lösungsmittelabhängig. Kalyanasundaran *et al.* haben die Fluoreszenzspektren von Pyren in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht (Abb. 15).⁶⁷

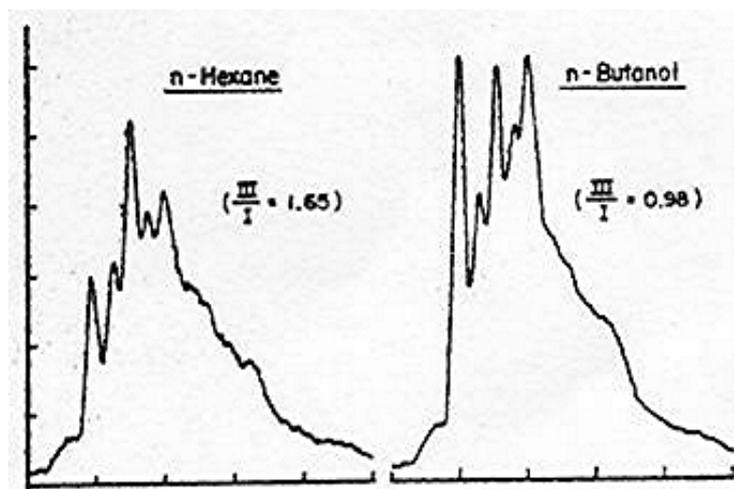


Abb. 15: Die Fluoreszenzspektren von Pyren in Butanol und in Hexan

Es wurde gefunden, dass der Intensitätsquotient der Bande III zur Bande I (III/I) von den Dipoleigenschaften des Lösungsmittels, nicht aber von der Anregungswellenlänge und der Konzentration der Lösung abhängig ist. Diese Eigenschaft wird bei der Charakterisierung des Assoziatsystems ausgenutzt. Da Pyren in Wasser schwer löslich ist, drängen sich die Pyrenmoleküle beim Überschreiten der CMC sofort in die Assoziate. Demzufolge verändert sich auch der Quotient III/I . Somit kann die CMC durch Verfolgung der Änderung von III/I ermittelt werden (Abb. 16)⁶⁷.

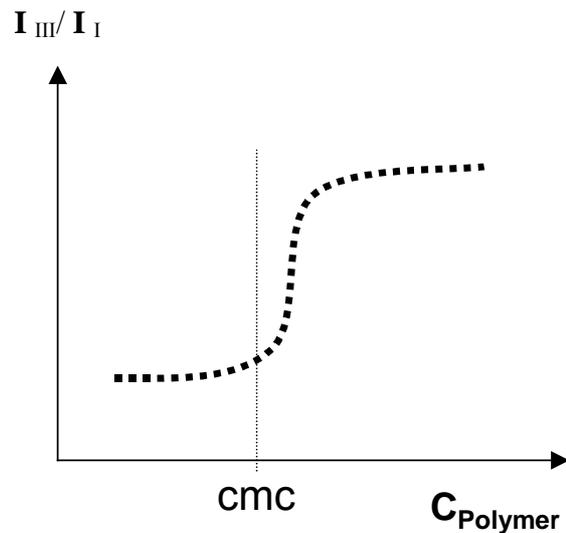
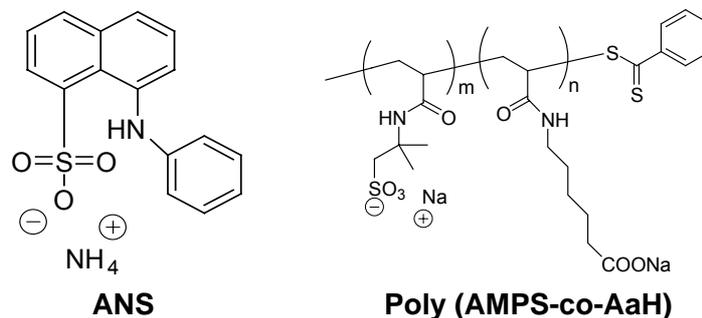


Abb. 16: Der Quotient I_{III}/I_I von Pyren ändert sich mit der Konzentration des Polymers

Neben Pyren und dessen Derivaten wurde auch 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure Ammoniumsalz (**ANS**) als Fluoreszenzprobe verwendet⁷¹. **ANS** löst sich leicht in Wasser (28 g/l). Die Fluoreszenz von ANS ist stark von der Polarität des Mediums abhängig. Je unpolarer das Medium ist, desto stärker ist die Fluoreszenzintensität. Gleichzeitig treten größeren hypsochrome Verschiebungen der Fluoreszenzbanden auf. Eine Besonderheit ist die Unabhängigkeit der Fluoreszenzintensität und λ_{max} von den pH-Werten der Medien bei $\text{pH} > 6$ ⁷². Somit ist ANS geeignet zur Untersuchung von Polymeren, die pH-empfindlich sind, z.B. von Block Copolymeren aus **AMPS** und 6-Acrylamidohexanoat [**Poly (AMPS-co-AaH)**].



Das Auftragen von I/I_0 gegen die Polymerkonzentration liefert wichtige Hinweise für die Charakterisierung der Polymere. Hierbei ist I die Fluoreszenzintensität bei Anwesenheit von Polymeren, I_0 ist die Fluoreszenzintensität bei Abwesenheit von Polymeren.⁷¹

3. Zielsetzung

Ein Ziel dieser Arbeit war der Nachweis der Verteilung der Funktionspolymere im Beton. Dabei sollten fluoreszenzaktive Monomere, die in basischen Medien und bei Anwesenheit von Salz effektiv fluoreszieren, synthetisiert werden. Darüber hinaus sollten fluoreszenzaktive Polymere synthetisiert werden, die den üblichen Betonadditiven ähnlich sind, aber deren Fluoreszenz in ausgehärteten Bauteilen unter einem Fluoreszenzmikroskop sichtbar ist.

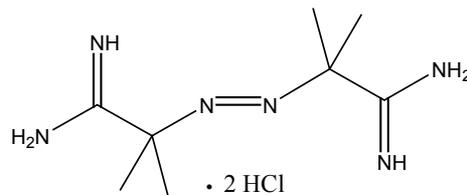
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von neuen wasserlöslichen hydrophob assoziierenden Polymeren. In Wasser neigen die hydrophoben funktionellen Gruppen einer Polymerkette unter Wirkung der hydrophoben Kraft dazu, Assoziate zu bilden. In genügend konzentrierter Polymerlösung sollten sich dreidimensionale physikalisch reversible Netzwerke bilden. Somit wird die rheologische Eigenschaft der Polymerlösung durch die hydrophobe Modifizierung verbessert. In dieser Arbeit sollten neue hydrophob assoziierende Funktionsmonomere synthetisiert und charakterisiert werden. Weiterhin sollten hydrophob assoziierende Polymere bei An- und Abwesenheit von Cyclodextrin synthetisiert werden. Die Komplexbildung der Funktionsmonomere mit Cyclodextrin sollte charakterisiert werden. Darüber hinaus sollten die synthetisierten hydrophob assoziierenden Polymere charakterisiert werden. Weitere Ziele dieser Arbeit waren die Messung der Molekulargewichte der Polyelektrolyte, der Nachweis der Bildung der hydrophoben Associate sowie die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der Polymerlösung. Darüber hinaus sollte die Wirkung von Cyclodextrin auf die Eigenschaft der Polymere untersucht werden.

4. Allgemeiner Teil

4.1 Versuche zum Einbau von 9-Vinylcarbazol in Polymere

Als fluoreszierendes Substrat zur Synthese von wasserlöslichen fluoreszenzaktiven Polymeren wurde 9-Vinylcarbazol (**44**) verwendet. Ein Grund für die Verwendung von 9-Vinylcarbazol und Carbazolderivaten als fluoreszierende Monomere für die Synthese von wasserlöslichen Polymeren eingesetzt wurden, liegt daran, dass das wasserunlösliche 9-Vinylcarbazol mit Cyclodextrin wasserlösliche Komplexe bilden kann. In folgenden Abschnitten wurde über die Komplexbildung von Vinylcarbazol mit Cyclodextrin die Synthese von Carbazolderivaten berichtet.

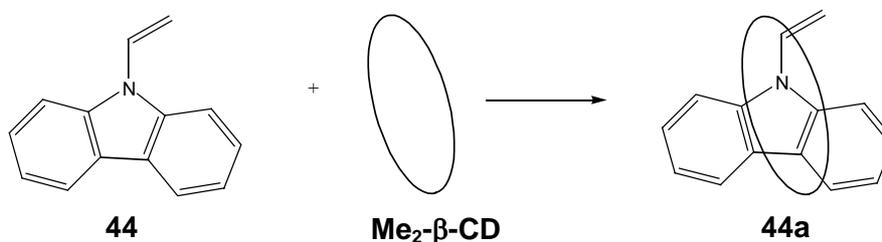
Polymere aus 9-Vinylcarbazol und Acrylsäure wurden bei An- und Abwesenheit von Cyclodextrin im Wasser synthetisiert. Dabei diente das wasserlösliche 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)-dihydrochlorid (**AAPH**) als Initiator.



2,2'-Azobis-(2-methyl-propionamidin)-dihydrochlorid (**AAPH**)

Polymere, die bei Anwesenheit von CD synthetisiert wurden, lösen sich in DMF, DMSO und in basischem wässrigem Medium. Sie zeigen fluoreszenzaktivität. Polymere, die bei Abwesenheit von CD synthetisiert wurden, zeigen keine Fluoreszenzaktivität. Offensichtlich wurde kein Vinylcarbazol bei Abwesenheit von CD in den Polymeren eingebaut.

4.1.1 Komplexbildung von 9-Vinylcarbazol mit Me₂-β-CD



Die Komplexbildung von Vinylcarbazol (**44**) mit Cyclodextrin wurde bis jetzt noch nicht untersucht. **44** löst sich unter Erwärmen (> 70°C) bei Anwesenheit der mindestens 1,5-fachen Stoffmenge an CD in Wasser. Bei Abkühlung der klaren Lösung fällt ein weißer Niederschlag aus, der sich nach ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen als freies Monomer

erwies. Der Komplex bildet sich demnach nur bei höherer Temperatur (>70 °C) und zerfällt beim Abkühlen. Der Grund liegt vermutlich an der Geometrie der Wirt-Gast-Verbindung (**44a**).

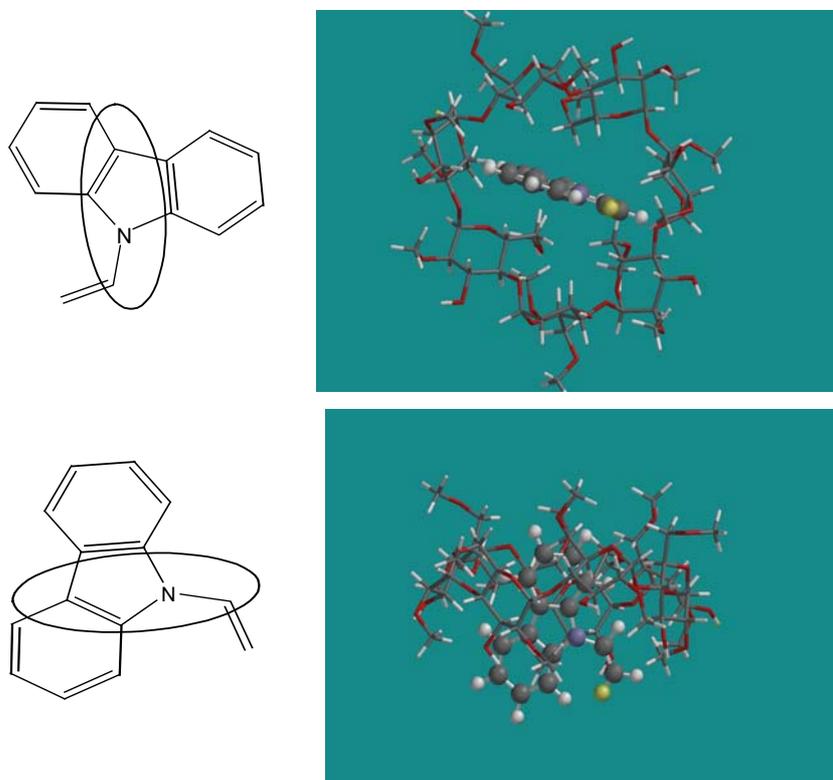


Abb. 17: Computer-Simulation (Spartan, AM1) des VCA-Me₂-β-CD-Komplexes (**44a**)

Abb. 17 zeigt die Computer-Simulation des Komplexes (AM1). Man erkennt, dass das Vinylcarbazol offensichtlich nicht ideal in den Hohlraum von β-CD passt. Die oben beschriebenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass nur durch Energiezufuhr (Erhitzen) der Hohlraum von CD so deformiert wird, dass sich ein relativ stabiler Komplex bildet.

4.1.2 Synthese und Charakterisierung von Carbazol-Derivaten

Der Einbau von Vinylcarbazol in Polymere bedingt, dass die fluoreszenzaktive Komponente an der Polymerkette fixiert und an die Dynamik der Kette gekoppelt ist. Es war interessant, einen Spacer einzubauen. Der einfachste Weg ergab sich durch die Synthese von 2-(9*H*-Carbazol-9-yl)ethyl-2-methylmethacrylat (**46**), das aus Vinylcarbazol (**44**) mittels einer Zwei-Stufen-Reaktion synthetisiert wurde (Abb. 18). Zuerst wurde **44** durch Hydroborierung mittels eines Boran-Tetrahydrofuran-Komplexes mit einer Ausbeute von 65% zur Zwischenstufe (**45**) umgesetzt, die anschließend durch eine Veresterungsreaktion mit Methacrylsäurechlorid zum Endprodukt (**46**) umgesetzt wurde. Die synthetisierte Zwischenstufe 2-(9*H*-carbazol-9-yl)ethanol (**45**) und das Endprodukt 2-(9*H*-Carbazol-9-yl)ethyl-2-methylmethacrylat (**46**)

wurden NMR-, IR-, Massen-, UV- sowie fluoreszenzspektroskopisch charakterisiert. Alle Spektren zeigen die erfolgreiche Synthese.

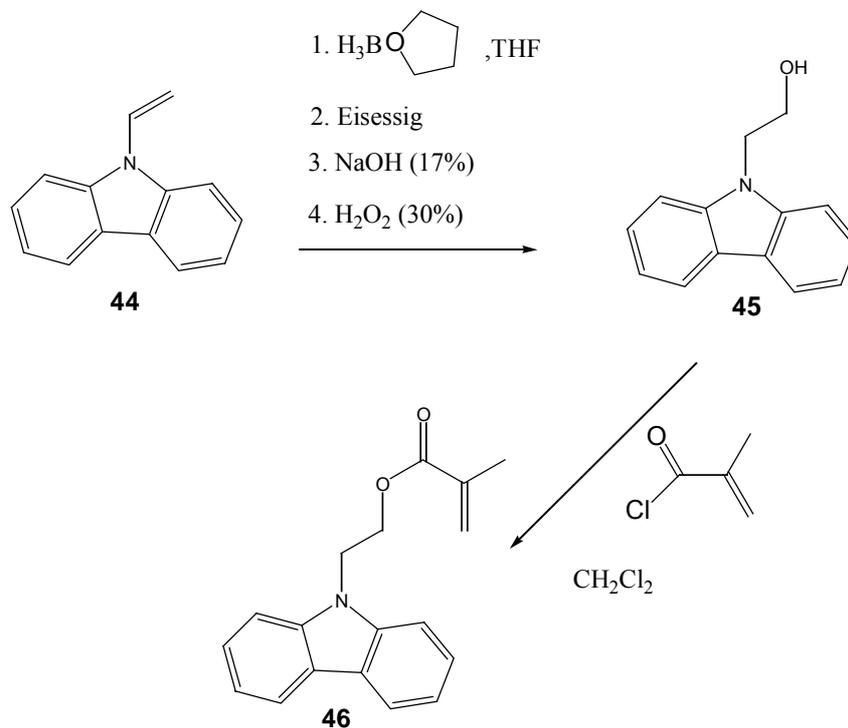


Abb. 18: Synthese von 2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl-2-methylmethacrylat (**46**)

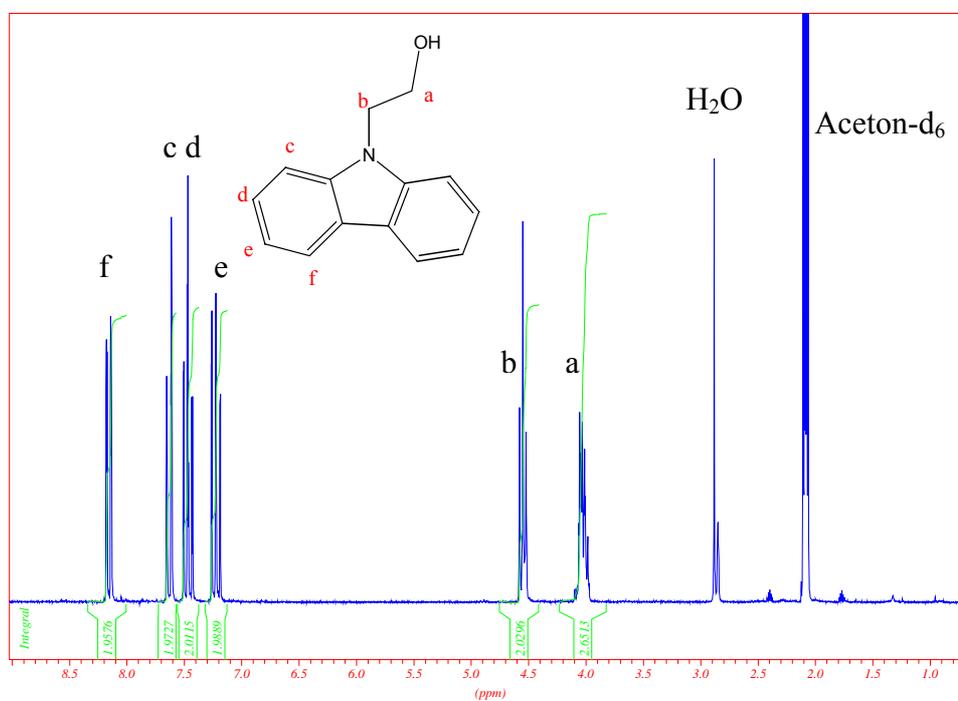


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz, Aceton-d₆) von **45**

In Abb. 19 sind die Signale der Vinylgruppe des Eduktes im Bereich von 5,0 ppm bis 6,5 ppm nicht mehr zu erkennen. Somit bestätigt das $^1\text{H-NMR}$ die erfolgreiche Synthese.

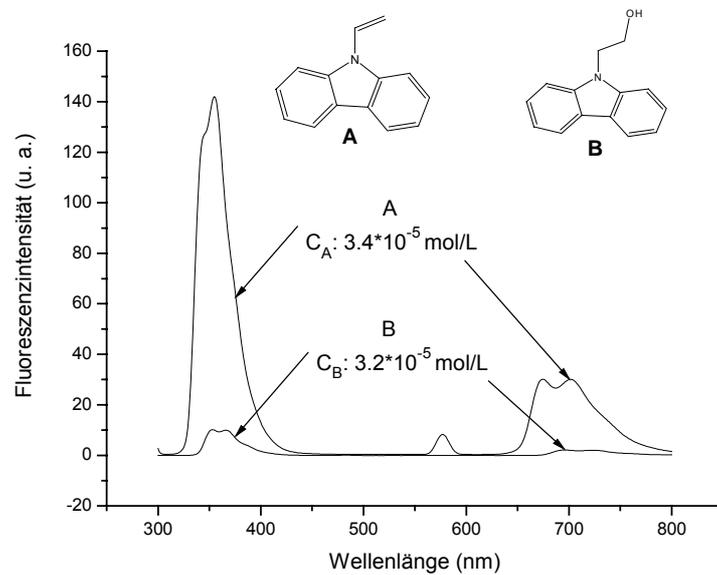


Abb. 20: Fluoreszenzspektren von **A**. VCA und **B**. 2-(9H-Carbazol-9-yl)ethanol (in Chloroform)

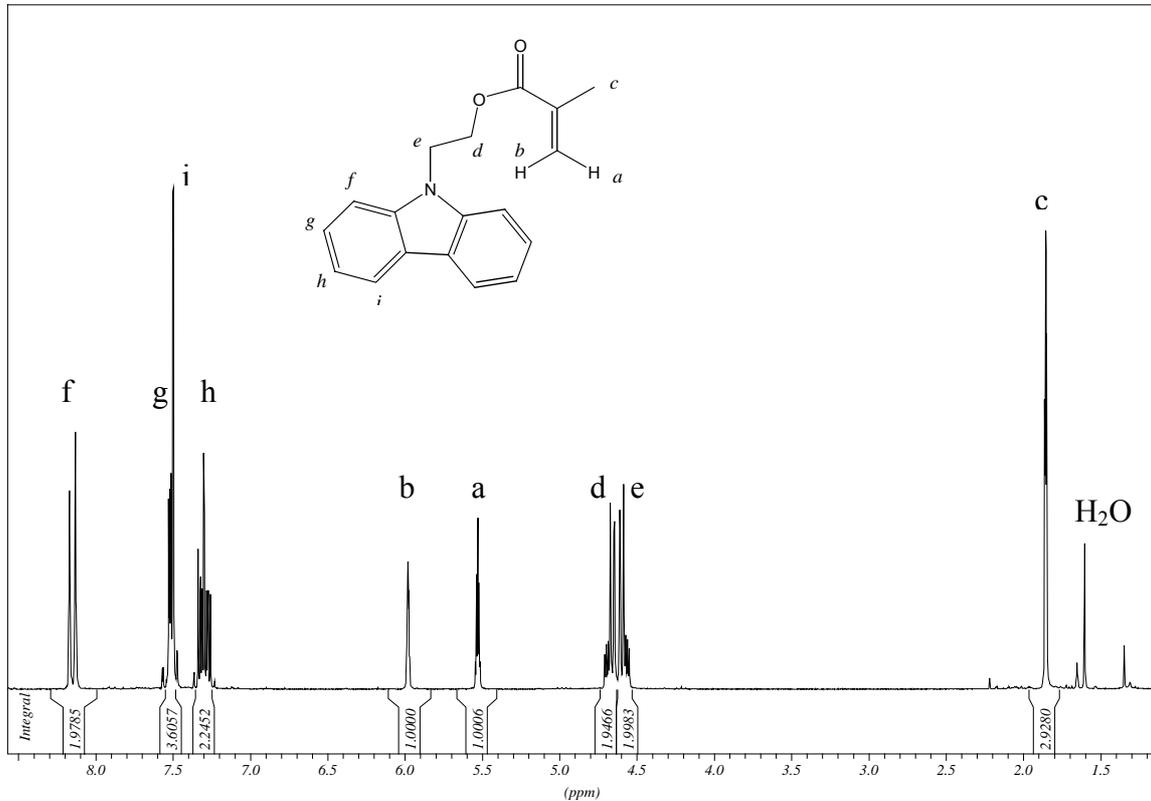


Abb. 21: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **46** (200 MHz, CDCl_3)

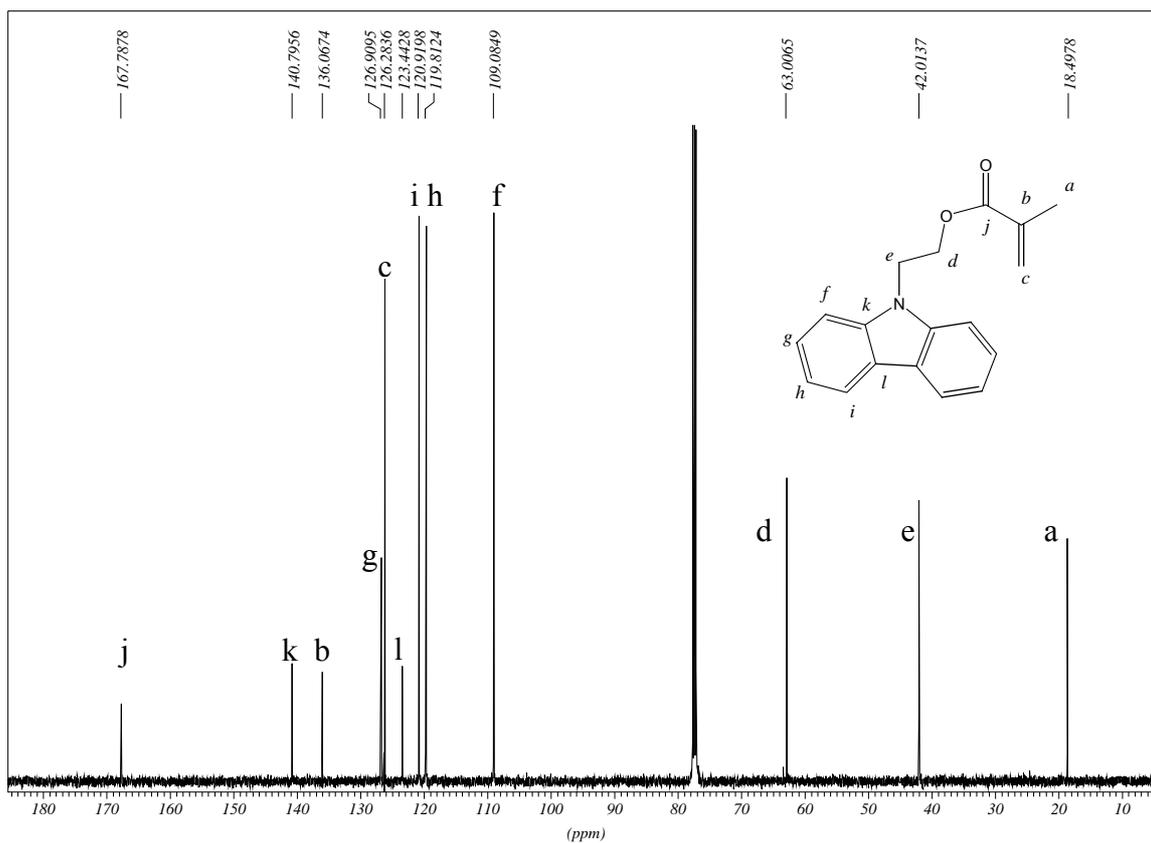


Abb. 22: ^{13}C -NMR-Spektrum von **46** (500 MHz, CDCl_3)

Abb. 20 zeigt die Fluoreszenzspektren von Vinylcarbazol (**44**) und seinem Derivat (**45**). In Abb. 20 erkennt man, dass nach Hydroborierung der Vinyl-Bindung die Fluoreszenzintensität stark vermindert wird. Die Frequenzen scheinen davon wenig beeinflusst zu sein.

4.2 Synthese von 5-(Methacryloylamino)-fluorescein mittels einer neuen Methode und Eigenschaften

Im Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass Vinylcarbazol als Fluoreszenzmarker aufgrund der schlechten Wasserlöslichkeiten und der geringeren Fluoreszenzausbeute wenig geeignet war. Es war daher notwendig, einen wasserlöslichen Fluoreszenzmarker mit hoher Fluoreszenzausbeute zu synthetisieren. Hierzu wurde Fluorescein mit Methacrylsäure verknüpft. Fluorescein gehört zu den Phenylxanthenfarbstoffen⁷³. Wegen der brillanten Fluoreszenz werden Fluorescein und Fluoresceinderivate häufig als fluoreszierende Marker in biologischen und medizinischen Forschungen eingesetzt^{74,75}. In den folgenden Abschnitten werden die Synthese und Charakterisierung von wasserlöslichem 5-(Methacryloylamino)-fluorescein (5-MAF) beschrieben.

4.2.1 Synthese von 5-MAF

Die Synthese von **5-MAF** erfolgte durch eine Zwei-Stufen-Eintopfreaktion (Abb. 23).

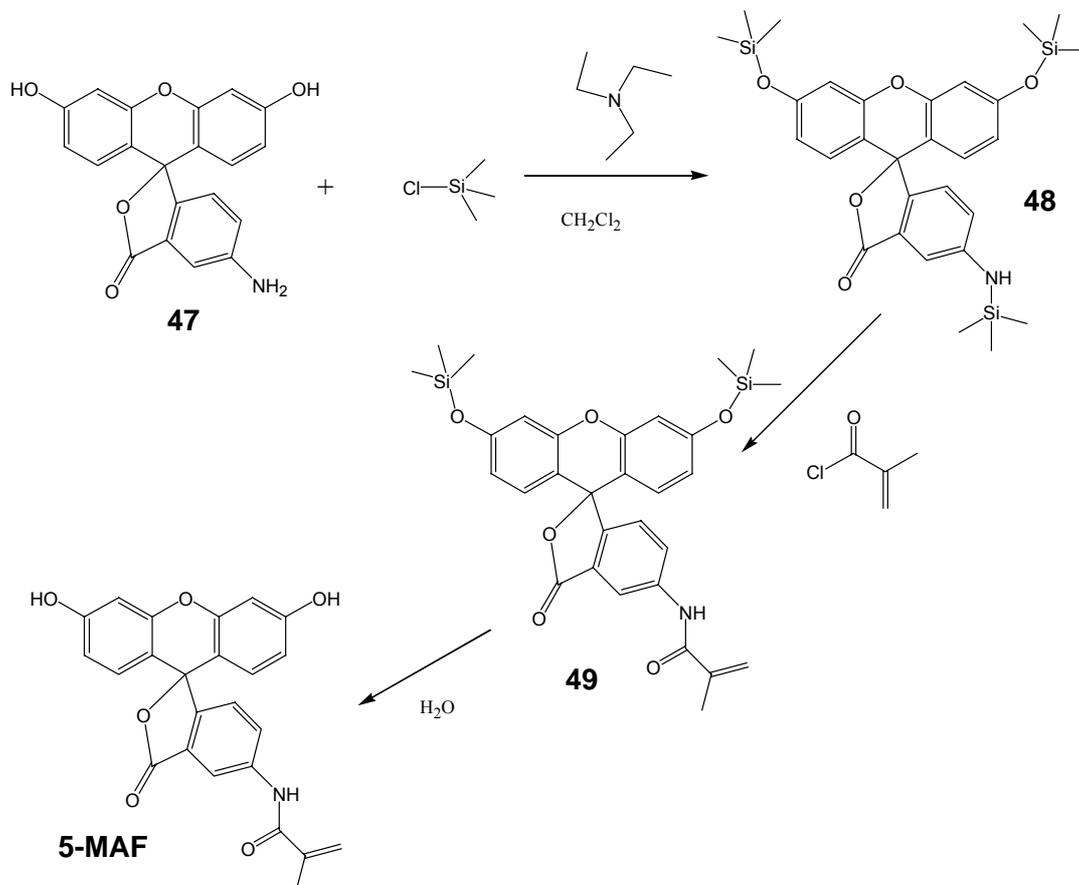


Abb. 23: Synthese von 5-(Methacryloylamino)-fluorescein(**5-MAF**)

Ausgangsverbindung der Synthese von **5-MAF** ist 5-Aminofluorescein (**47**). Diese wurde zuerst mit Trimethylsilylchlorid zu einem silylierten Intermediat (**48**) umgesetzt. Aufgrund der großen Affinität von O-Si-Bindung wurden die OH-Gruppen geschützt und gleichzeitig die Aminogruppe aktiviert. Die Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid und anschließende Hydrolyse führt zum Endprodukt (**5-MAF**). Grundsätzlich stellen Silylierungsreaktion eine effektive Methode zur Aktivierung von aromatischen Aminogruppen dar. Ein gutes Beispiel ist die Synthese von *para*-Polyaramiden durch Polykondensation von Trimethylsilyl-substituiertem 2-Chloro-1,4-phenylendiamin mit Terephthaloyldichlorid⁷⁶. Besonders bei Verbindungen, die sowohl NH₂- als auch OH-Funktionsgruppen enthalten, kann eine Silylierung der selektiven Einführung von funktionellen Gruppen an die Aminogruppe dienen^{77,78}. Die Synthese von 5-MAF wurde bereits in einigen Arbeiten beschrieben⁷⁹⁻⁸¹. In einem japanischen Patent⁷⁹ wurde über die Synthese vom 4'-(Methacryloylamino)-fluorescein berichtet. Die Synthese wurde ohne Silylierung der Ausgangsverbindung durchgeführt. Die Rohausbeute betrug hier nur weniger als 10 %. In einem amerikanischen Patent⁸⁰ wird die Synthese von 5-(Methacryloylamino)-fluorescein ebenfalls ohne Silylierung der Ausgangssubstanz erwähnt. Es wurde keine Aussage über die Ausbeute gemacht. Das synthetisierte 5-MAF ist eine orange, amorphe Festsubstanz, die sich in Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, THF, DMF, DMSO, Acetonitril und teilweise in Chloroform löst.

4.2.2 Charakterisierung von 5-MAF

5-MAF wurde NMR-, IR-, Massen-, UV- sowie fluoreszenzspektroskopisch charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum (500MHz, DMSO-d₆) (Abb. 23) erkennt man die erfolgreiche Synthese, die ebenfalls durch das IR-Spektrum (Abb. 24) bestätigt wird. Die Signale bei 2,1 ppm, 5,7 ppm und 6,0 ppm (Abb. 24) stammen jeweils von dem Methyl-H-, *trans*-Vinyl-H- und *cis*-Vinyl-H-Atom des Methacrylgruppe.

Im IR-Spektrum (Abb. 25) erkennt man deutlich die Amid-Banden bei 1634 cm⁻¹ und bei 1520 cm⁻¹. Die Bande bei 1691 cm⁻¹ stammt von der Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung des Methacrylats. Die C=O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe des fünfrings zeigt sich als Bande bei 1703 cm⁻¹.

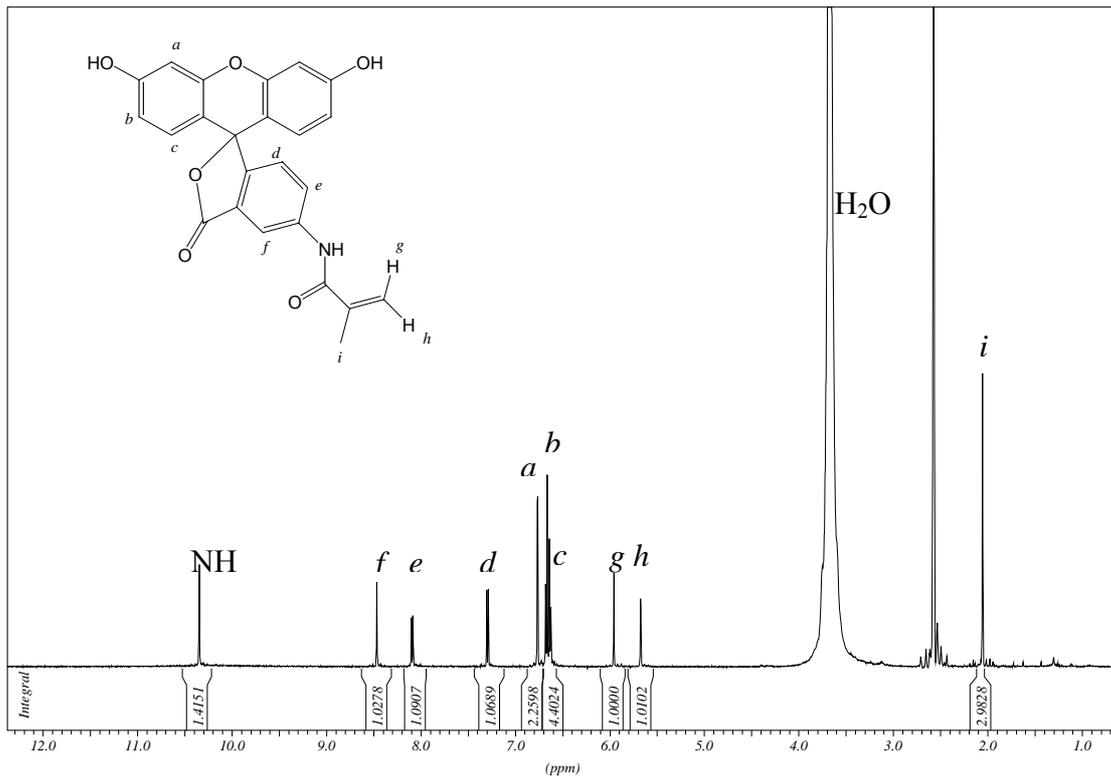
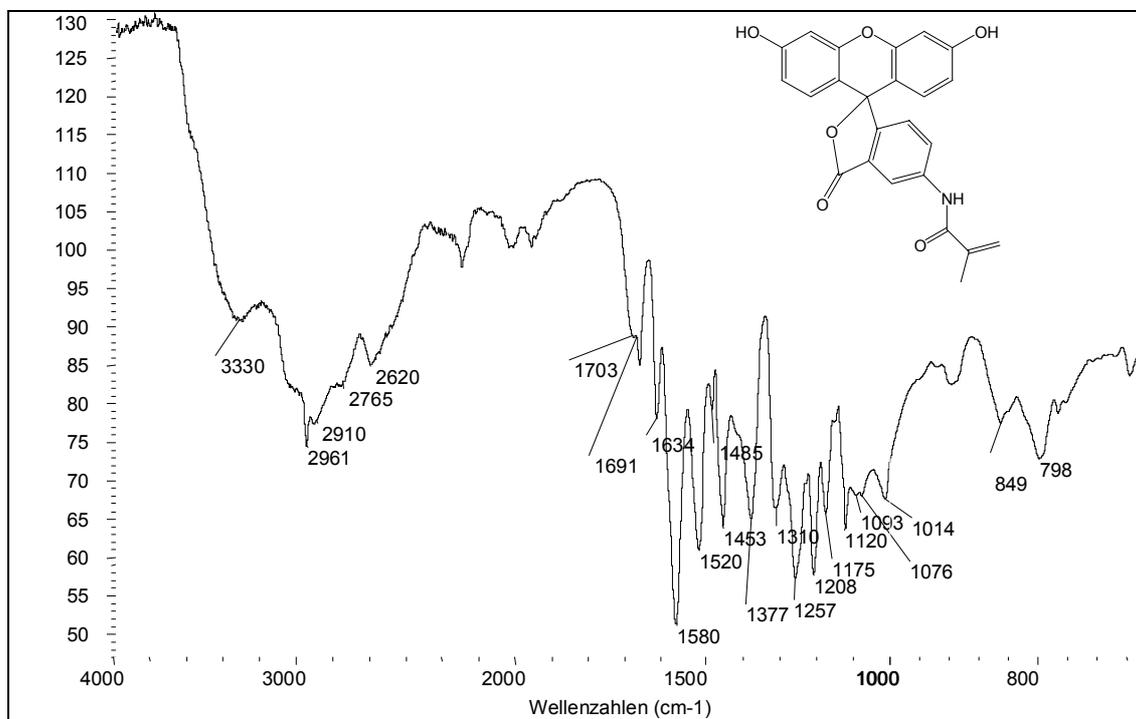
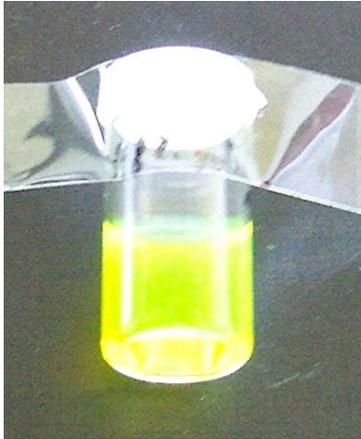
Abb. 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-MAF (500 MHz, DMSO-d_6)

Abb. 25: FT-IR-Spektrum von 5-MAF

Das 5-MAF löst sich gut in Wasser ($\text{pH} > 7$). Bei Tageslicht erkennt man eine grüne Fluoreszenz der wässrigen Lösung, die sich unter UV-Bestrahlung in großem Maße verstärkt (Abb. 26).



Lösung von 5-MAF ($4,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)
bei Tageslicht



Lösung von 5-MAF ($4,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)
unter UV-Bestrahlung

Abb. 26: Demonstration der Fluoreszenz einer wässrigen Lösung von 5-MAF ($\text{pH} 7$)

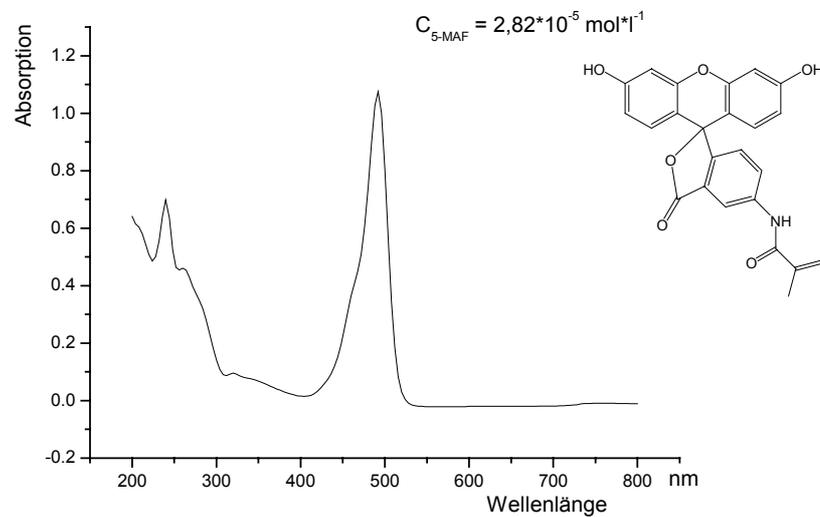


Abb. 27: UV-VIS-Spektrum von 5-MAF in Wasser ($2,82 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Abb. 27 zeigt UV-VIS-Spektrum von 5-MAF. Darin erkennt man neben den Banden im UV-Bereich ($< 300 \text{ nm}$) eine Absorptionsbande im VIS-Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 492 \text{ nm}$.

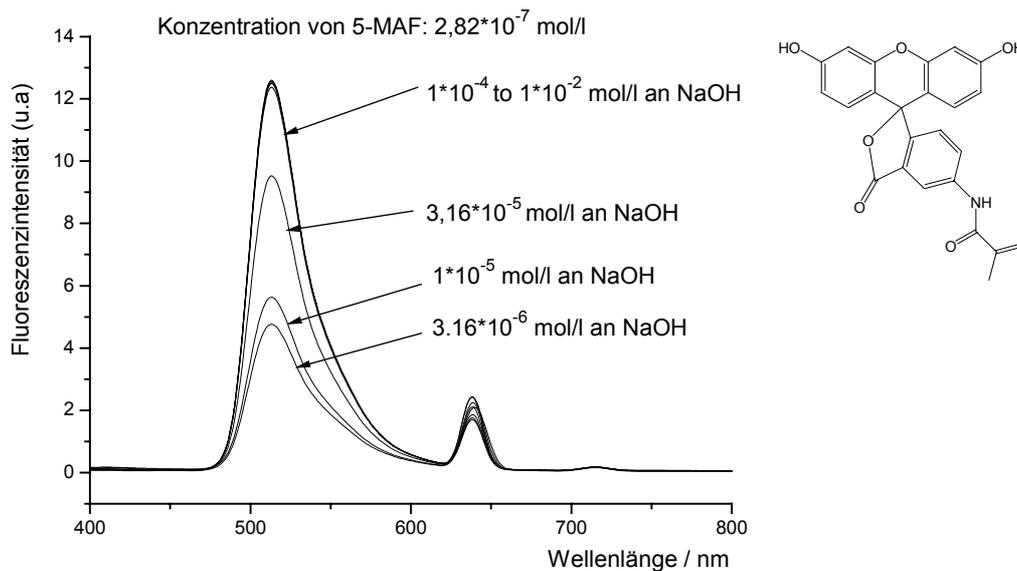


Abb. 28: Fluoreszenzspektren von 5-MAF in Wasser ($2,82 \cdot 10^{-7}$ mol/l) mit unterschiedlichem Zusatz an NaOH (10^{-6} bis 10^{-2} mol/l).

5-MAF ist ein wasserlösliches, effektiv fluoreszierendes Monomer. Die Fluoreszenz verändert sich empfindlich mit der Basizität der Lösung im Bereich von pH 7 zu pH 12. Abb. 28 zeigt die Fluoreszenzspektren von 5-MAF bei unterschiedlicher Basizität, die durch Zusatz von NaOH kontrolliert wird. In den Fluoreszenzspektren sieht man, dass die Fluoreszenz von 5-MAF mit zunehmender Basizität der wässrigen Lösung steigt, während λ_{\max} unverändert bei 513 nm bleibt. Die Löslichkeit von 5-MAF steigt ebenfalls mit steigender Basizität.

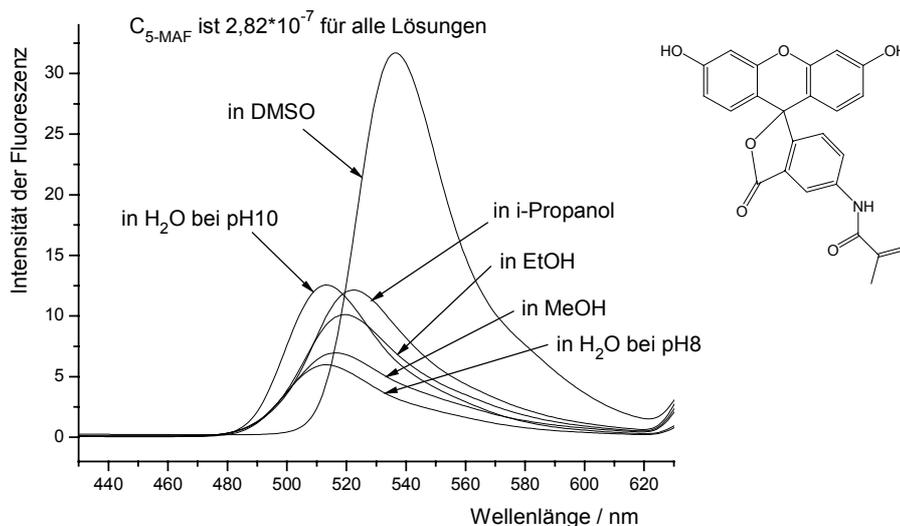


Abb. 29: Fluoreszenzspektren von 5-MAF in unterschiedlichen Lösungsmitteln. $C = 2,82 \cdot 10^{-7}$ mol/l für alle Lösungen.

Neben der wässrigen Lösung fluoreszieren ebenfalls die organischen Lösungen von 5-MAF mit unterschiedlichem Fluoreszenzverhalten. In Abb. 29 sind die Fluoreszenzspektren von 5-MAF in unterschiedlichen Lösungsmitteln dargestellt. 5-MAF zeigt in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und DMSO eine stärkere Fluoreszenz, wobei die Intensität der Fluoreszenz in DMSO am größten ist. In Vergleich zu der wässrigen Lösung sind die Fluoreszenzbanden der organischen Lösungen von 5-MAF bathochrom verschoben. In apolareren organischen Lösungsmitteln fluoresziert 5-MAF sehr schwach. Abb. 30 zeigt die Fluoreszenzspektren von 5-MAF in THF, Acetonitril sowie Chloroform. Zum Vergleich wurde das Fluoreszenzspektrum von 5-MAF in DMF ebenfalls aufgetragen. 5-MAF ist nur teilweise in Chloroform löslich, die Fluoreszenz der Chloroform-Lösung ist kaum zu erkennen. 5-MAF zeigt in THF eine schwache Fluoreszenzbande bei λ_{\max} 361 nm, in Acetonitril eine noch schwächere Bande bei λ_{\max} 535 nm. Das Fluoreszenzverhalten von 5-MAF in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurde in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Fluoreszenzdaten von 5-MAF in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Lösemittel	DMSO	H ₂ O (pH10)	i-Propanol	Ethanol	Methanol
C ₅ -MAF (M)	2,82*10 ⁻⁷	2,82*10 ⁻⁷	2,82*10 ⁻⁷	2,82*10 ⁻⁷	2,82*10 ⁻⁷
Intensität	31,7	12,6	12,1	10,1	7,0
λ_{\max} (nm)	536	513	522	519	516
Lösemittel	H ₂ O (pH8)	DMF	THF	CH ₃ CN	CHCl ₃ **
C ₅ -MAF (M)	2,82*10 ⁻⁷	6,8*10 ⁻⁵	7,0*10 ⁻⁵	5,8*10 ⁻⁵	< 7,7*10 ⁻⁵
Intensität	6,0	231,7	24,7	8,7	0,5
λ_{\max} (nm)	513	542	391	535	359

** : nur teilweise gelöst.

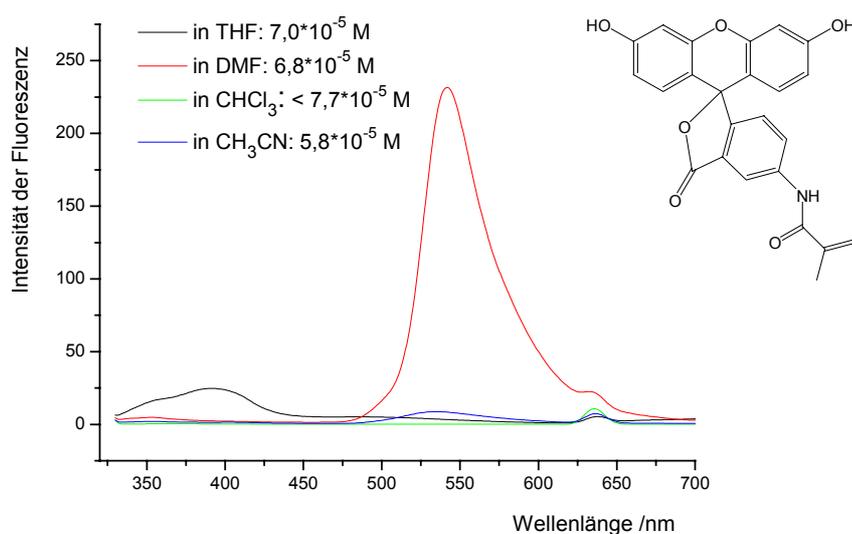
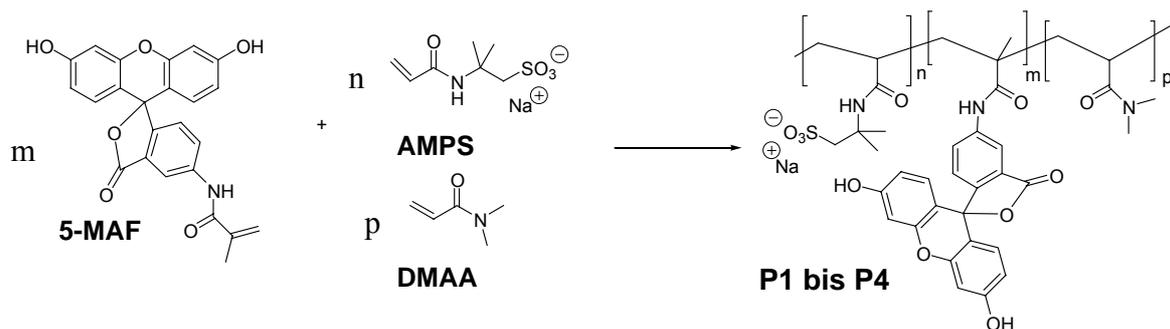


Abb. 30: Fluoreszenzspektren von 5-MAF in unpolaren Lösungsmitteln. Die Konzentration von 5-MAF liegt in der Größenordnung von 10⁻⁵ mol/l. Zum Vergleich wurde das Spektrum der DMF-Lösung ebenfalls dargestellt.

4.3 Synthese und Charakterisierung von fluoreszenzaktiven Polymeren mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker.

5-MAF ist ein gut polymerisierendes, effektiv fluoreszierendes Monomer. Die radikalische Copolymerisation von 5-MAF mit wasserlöslichen Comonomeren führt zu wasserlöslichen effektiv fluoreszierenden Polymeren. Zusätzlich wurden wasserunlösliche Polymere mittels radikalischer Copolymerisation von 5-MAF mit hydrophoben Monomeren synthetisiert. Da 5-MAF eine Phenolgruppe in der Struktur enthält, lässt es sich enzymatisch mittels Horseradish Peroxidase polymerisieren. Sowohl die Homopolymerisation von 5-MAF als auch Copolymerisationen von 5-MAF mit anderen Phenolen konnten erfolgreich enzymatisch durchgeführt werden. In den folgenden Abschnitten werden die Synthesen und Charakterisierung der erhaltenen Polymere beschrieben.

4.3.1 Synthesen und Untersuchung der wasserlöslichen, fluoreszierenden Terpolymeren mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker



Die Polymerisationen von 5-MAF mit AMPS/DMAA wurden mit unterschiedlichen Anteilen an 5-MAF (jeweils 0,24, 0,25, 0,5 und 13,6 gew.%) in Wasser durchgeführt. Dabei diente wasserlösliches AAPH als Initiator. Tabelle 2 zeigt die Synthesebedingungen und Ergebnisse der Polymerisation.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der wasserlöslichen, fluoreszierenden Terpolymere

Polymer Nr.	AMPS/DMAA mol/mol	Gehalt an 5-MAF gew.-%	Gehalt an Feststoff gew.-%	T/ °C	Initiator Mol.-%	M _w ^a / Da	PDI ^a	T _g / °C
P 1	10:1	0,24	15,6	65	1,7	547.000	0,28	109
P 2	20:1	0,25	9,3	65	3,4	408.000	0,29	99
P 3	16:1	0,5	20,3	65	1,8	415.000	0,25	100
P 4	17:1	13,6	11,7	65	1,4	114.000	0,21	107

a: M_w und D wurden mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt
Die Ausbeute ist jeweils > 90%

Nach der Polymerisation wurden die erhaltenen Polymere dreimal umgefällt, um die nicht umgesetzten Monomere und die niedermolekularen Oligomere zu entfernen. Das erfolgreiche Einpolymerisieren von 5-MAF in das Polymer ist NMR-spektroskopisch nachweisbar (Abb. 31).

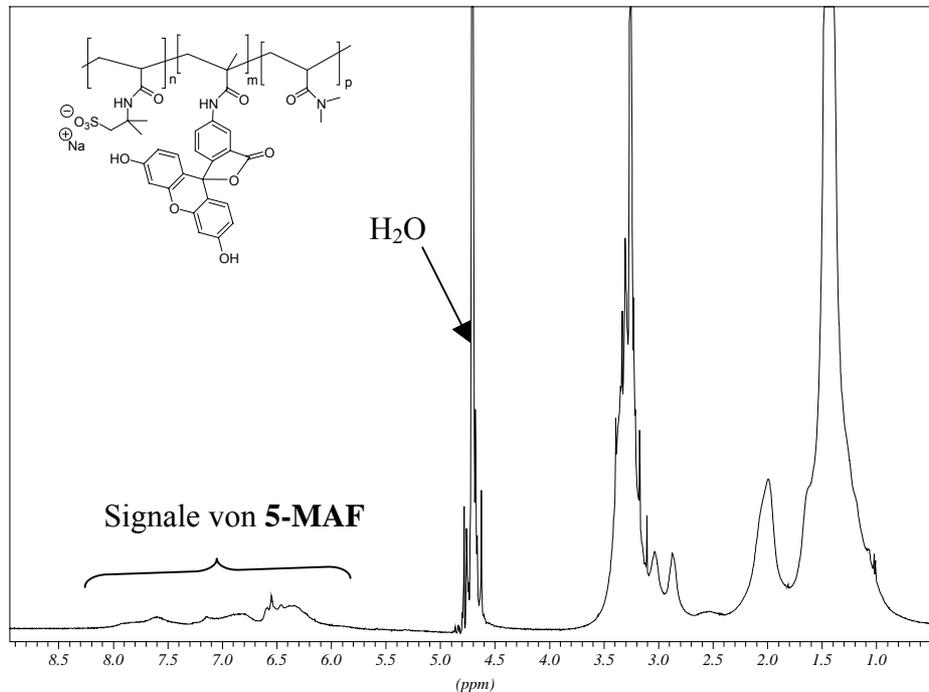


Abb. 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz, D_2O) von P4 (13,6 Gew.% an 5-MAF)

Im NMR-Spektrum des Copolymers mit 13,6 Gew.% 5-MAF (Abb. 31) erkennt man die verbreiteten Signale der Fluoreszenzprobe zwischen 5,5 und 8,5 ppm, die das Einpolymerisieren von 5-MAF nachweisen.

Da die UV-VIS-Absorption proportional zu dem Gehalt an UV-aktiven Gruppen ist, liefern die UV-VIS-Spektren (Abb. 32) ebenfalls den Nachweis für die erfolgreiche Einpolymerisation von 5-MAF in das Polymer, und zwar mit unterschiedlichen Anteilen. Das Modellcopolymer zeigt keine Absorption. Die Absorption der Copolymere korreliert mit dem Gehalt an 5-MAF der Polymere. Eine Ausnahme zeigt P4 im UV-VIS-Spektrum. In Abb. 32 erkennt man eine starke Absorptionsbande von P4, die offenbar aus zwei Absorptionsbanden besteht. Es weist somit eine mögliche Konformationsveränderung von 5-MAF in P4 wegen der hohen Dichte von voluminösem 5-MAF in der Polymerkette auf.

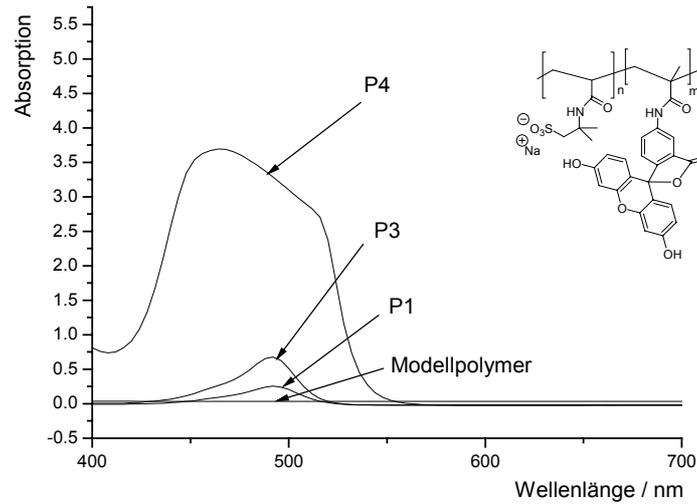


Abb. 32: UV-VIS-Spektren der wässrigen Polymerlösung bei Anwesenheit von 0,01 N NaOH und 2 Gew.% NaCl. Die Konzentration des Copolymers beträgt 0,1 Gew.%. Bei dem Modellcopolymer handelt es sich um Poly(AMPS-co-DMAA) ohne 5-MAF, welches unter gleichen Bedingungen wie **P2** synthetisiert wurde.

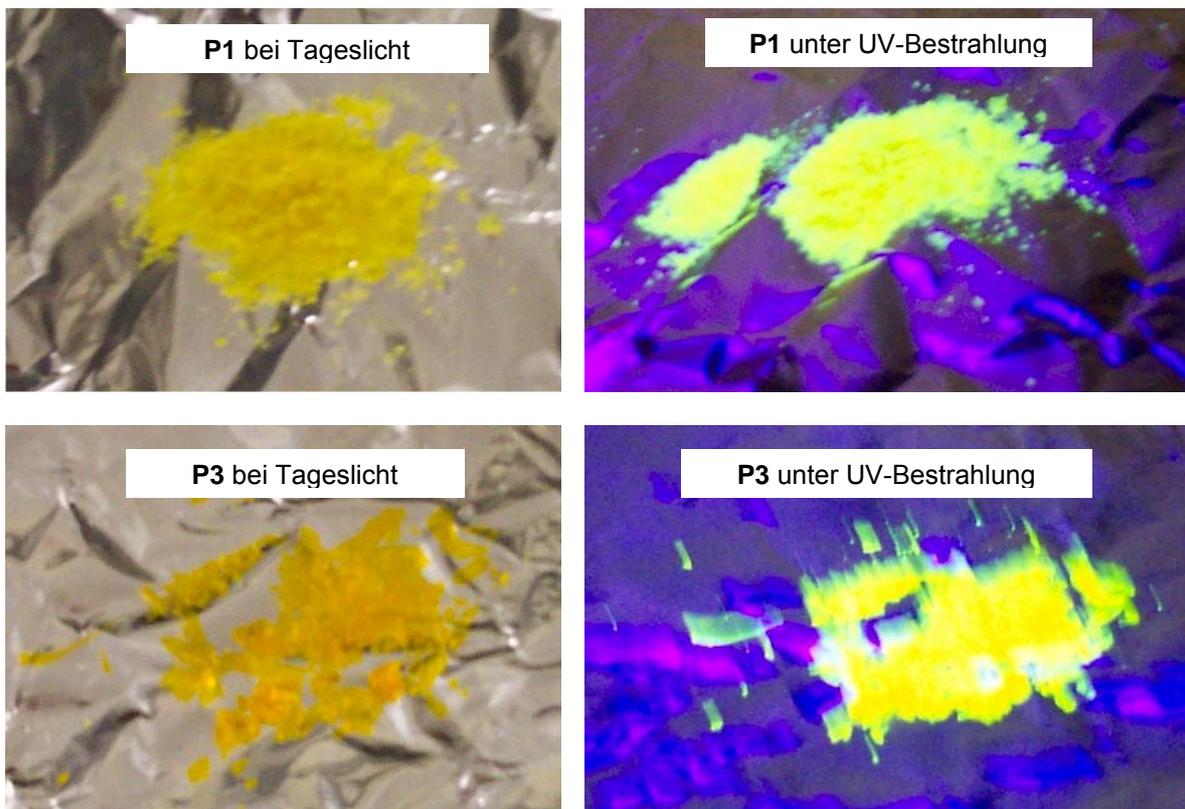


Abb. 33: Demonstration der wasserlöslichen, fluoreszierenden Terpolymere im Festzustand bei Tageslicht und unter UV-Bestrahlung.

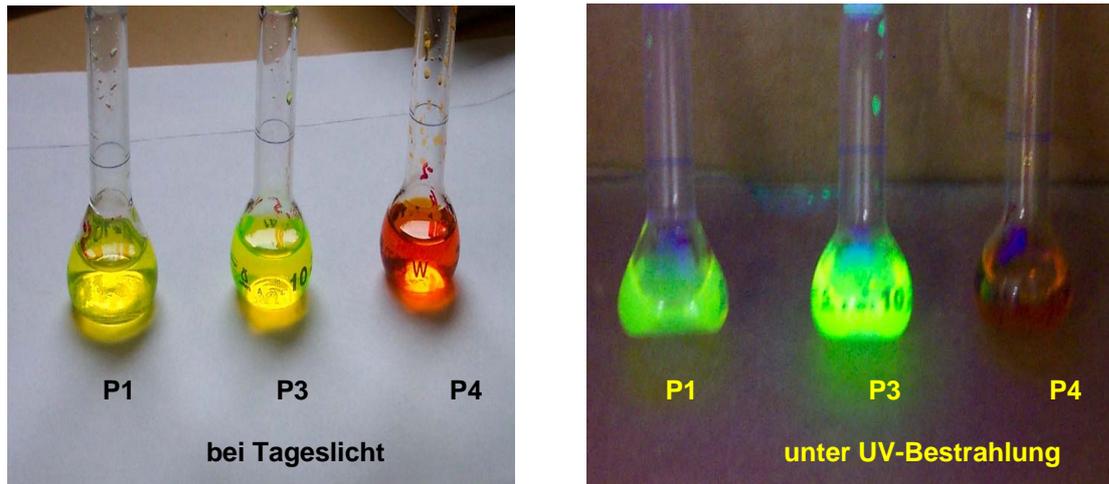


Abb. 34: Demonstration der wässrigen Polymerlösungen (1 Gew.-%) bei pH = 7 ohne Zusatz von Salz

Die wasserlöslichen Terpolymere zeigen sowohl im festen Zustand als auch in wässriger Lösung eine ausgeprägte Fluoreszenz (Abb. 33, 34). Eine Ausnahme bildet wieder das P4 mit 13,6 Gew.% an 5-MAF. Wegen des hohen Gehaltes an 5-MAF in der Polymerkette sind zwei Moleküle so nah beieinander, dass es zum einen zu einer „selbst-Löschung“ der Fluoreszenz kommt, zum anderen zu einer Konformationsveränderung von 5-MAF führt. Daher zeigt P4 nur eine sehr schwache Fluoreszenz.

Die Fluoreszenz der Terpolymere von 5-MAF und AMPS/DMAA verändert sich ebenfalls bei Anwesenheit von Salz sowie von Base. Abb. 35 zeigt die Fluoreszenzspektren der Polymere bei pH 7 und bei pH 12. Darin erkennt man, dass die Polymerlösung bei pH 12 viel stärker als bei pH 7 fluoresziert. Dabei bleibt λ_{\max} unverändert. Eine Ausnahme ist wiederum das Terpolymer mit 13,6 Gew.% **5-MAF**. Darin erkennt man neben einer schwächeren Fluoreszenz keine deutliche Veränderung der Fluoreszenzintensität bei pH 7 und bei pH 12. Eine Konformationsveränderung von 5-MAF in P4 wird somit ebenfalls mittels Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen.

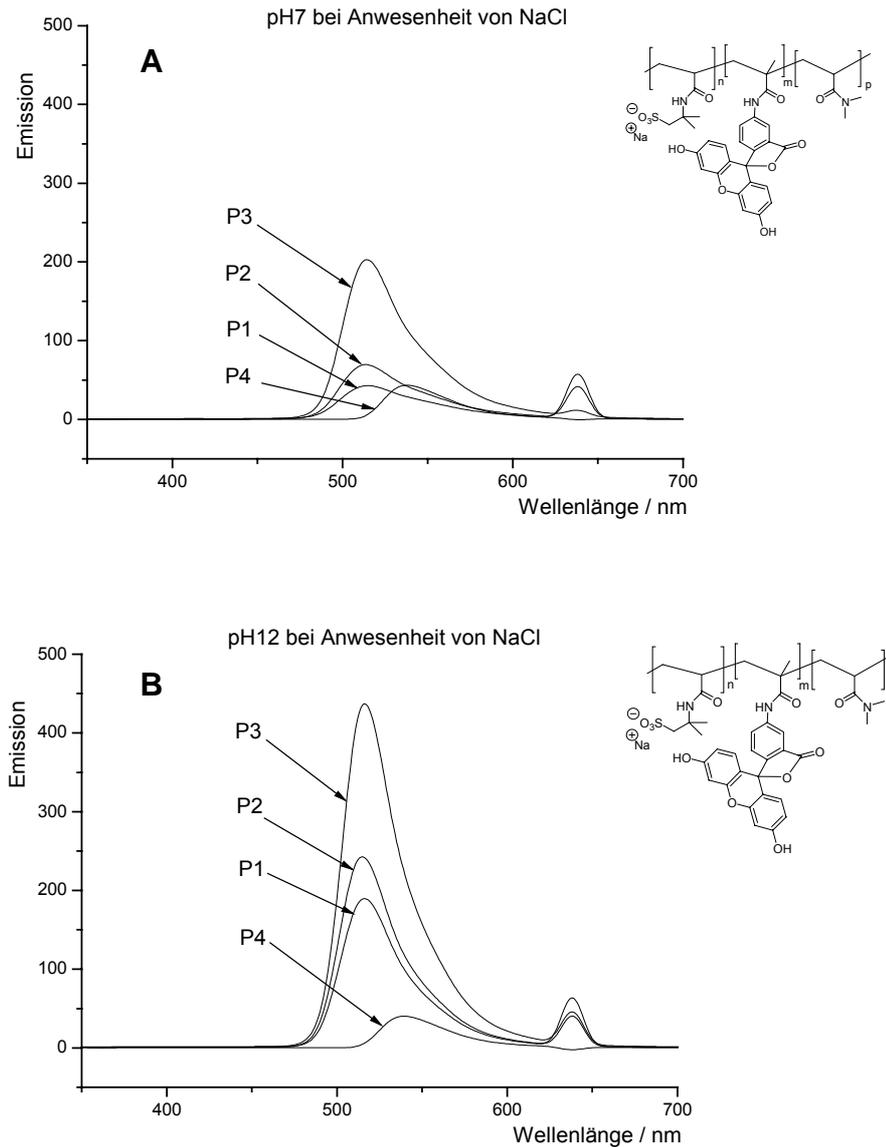


Abb. 35: Fluoreszenzspektren der Terpolymere von 5-MAF und AMPS/DMAA mit unterschiedlichem Gehalt an 5-MAF (0,24 Gew.%; 0,25 Gew.%; 0,5 Gew.% und 13,6 Gew.%). Die Polymerkonzentration beträgt 0,1 Gew.%. Die Aufnahmen der Spektren wurden bei Anwesenheit von NaCl (2 Gew.%) durchgeführt. A). Fluoreszenzspektren der Polymerlösungen bei pH 7; B). Fluoreszenzspektren der Polymerlösungen bei pH 12.

Zugabe von Salz hat unterschiedliche Wirkung auf die Fluoreszenz der wässrigen Lösungen der Terpolymere von 5-MAF mit AMPS/DMAA (Abb. 36).

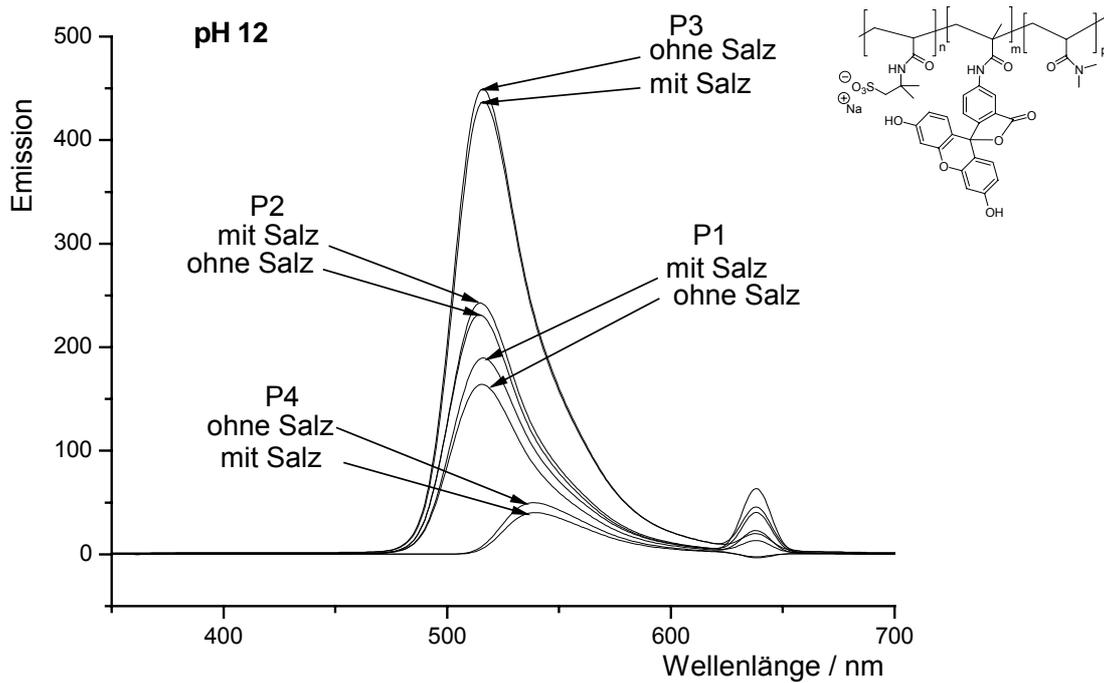


Abb. 36: Salzeffekt auf die Fluoreszenz der Terpolymere mit unterschiedlichem Gehalt an 5-MAF (0,24%; 0,25%; 0,5% und 13,6%). Die Polymerkonzentration beträgt hier 0,1 Gew.%.

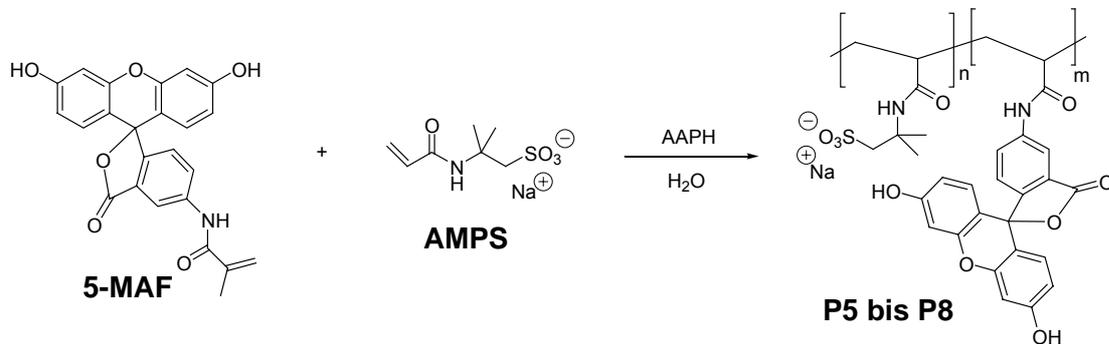
Die Fluoreszenzeigenschaften der synthetisierten wasserlöslichen Terpolymere unter verschiedenen Bedingungen wurden in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Fluoreszenzeigenschaften der synthetisierten wasserlöslichen, fluoreszierenden Terpolymere

Polymer Nr.	λ_{\max} der Fluoreszenzbande (nm)				Intensität der Fluoreszenz (u.a)			
	pH 7		pH 12		pH 7		pH 12	
	salzfrei	Salz*	salzfrei	Salz*	salzfrei	Salz*	salzfrei	Salz*
P1	515 nm	515 nm	515 nm	516 nm	26,4	43,8	167,2	193,3
P2	513 nm	514 nm	514 nm	515 nm	30,9	69,5	231,2	242,5
P3	514 nm	515 nm	516 nm	516 nm	203,2	214,9	450,0	437,5
P4	536 nm	538 nm	539 nm	539 nm	57,8	44,0	50,6	40,8

*: 2 gew.% an NaCl

4.3.2 Synthese und Untersuchung der wasserlöslichen, fluoreszierenden Copolymere mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker



Die Synthese der wasserlöslichen, fluoreszierenden Copolymere erfolgte in Wasser mit AAPH als Initiator. Copolymere mit unterschiedlichem Anteil an 5-MAF wurden synthetisiert. Bedingungen und Ergebnisse wurden in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Synthese von wasserlöslichen, fluoreszierenden Copolymeren

Polymer Nr.	Gehalt an 5-MAF gew.-%	Gehalt an Feststoff gew.-%	T/ °C	Initiator mol.-%	Ausbeute	M _w ^a / Da	PDI ^a /	T _g / °C
P 5	0,24	15,4	65	3,7	92%	378000	0,28	160,2
P 6	0,25	15,4	65	3,7	89%	491000	0,29	159,3
P 7	0,50	15,4	65	3,7	92%	366000	0,27	121,5
P 8	10,0	13,5	65	3,9	78%	198000	0,48	156,0

a: M_w und D wurden mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt

Die Farben der synthetisierten Copolymere ändert sich von gelb bis tieforange mit steigendem Gehalt an 5-MAF. Außer in Wasser lösen sich die Copolymere ebenfalls in Methanol. Nach der Polymerisation wurden die Copolymere durch zweimaliges Umfällen von Monomerresten und niedermolekularen Produkten befreit.

Die Copolymere wurden mittels UV-VIS-, Fluoreszenz- und NMR-Spektroskopie sowie dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Abb. 37 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von P8, in dem man die stark verbreiteten Signale zwischen 6,0 und 9,0 ppm erkennt. Somit wird die Einpolymerisation von 5-MAF in P8 NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Aufgrund der geringen Menge an 5-MAF in P5, P6 und P7 ist die Bestimmung des Gehaltes in den Copolymeren mittels NMR-Spektroskopie nicht eindeutig. Der Gehalt an 5-MAF in den Copolymeren P5-P8 lässt jedoch mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmen. Abb. 38 zeigt die UV-VIS-Spektren von P5, P6, P7 und P8.

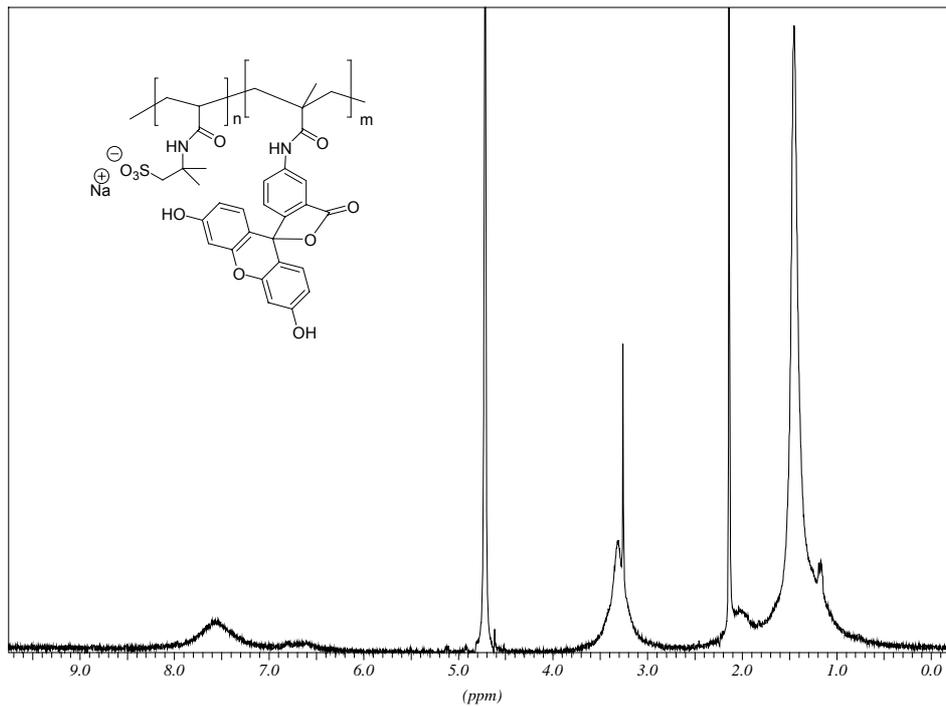


Abb. 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz, D_2O) von P8 (10 gew.-% an 5-MAF)

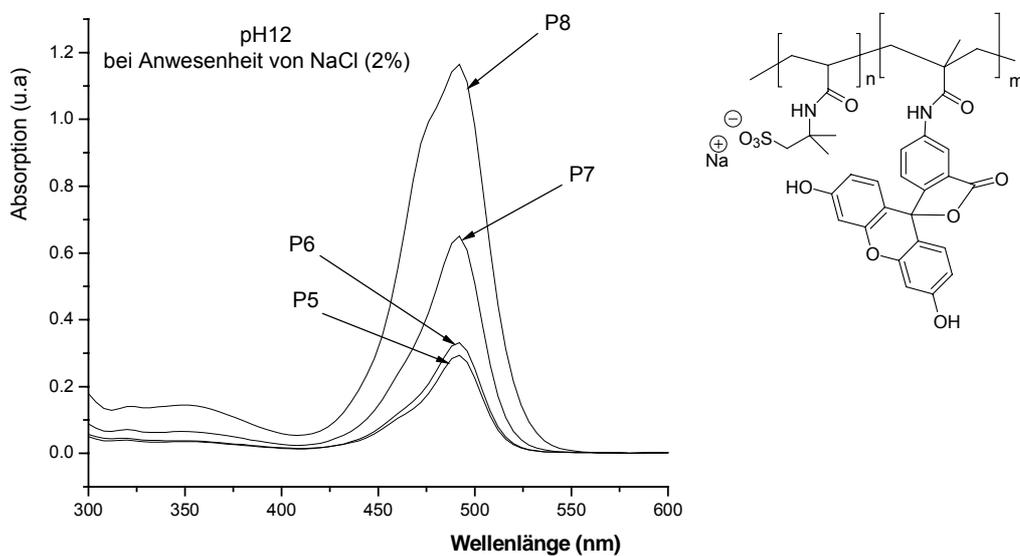


Abb. 38: UV-VIS-Spektren der wasserlöslichen, fluoreszierenden Copolymere. Die Konzentration von P5, P6 und P7 beträgt 0,1 gew.-%, von P8 0,01 gew.-%. Die Spektren wurden bei Anwesenheit von NaCl und bei pH12 aufgenommen.

Die Copolymere mit geringem Anteil an 5-MAF (P5, P6, P7) zeigen im UV-VIS-Spektrum eine Absorptionsbande bei 492 nm, die der Absorptionsbande des monomeren 5-MAF (Abb. 27) ähnelt. Die Intensität der Absorptionsbande des Copolymers korreliert zu dem Gehalt an

5-MAF. Eine Ausnahme zeigt P8 (10 gew.-% an 5-MAF), in dessen UV-VIS-Spektrum man eine intensitätsstarke Absorptionsbande sieht, die aus zwei Banden besteht. Diese Veränderung der Lichtabsorption weist darauf hin, dass sich die Konformation von 5-MAF wegen der hohen Dichte der voluminösen Funktionsgruppen in den Polymerketten von P8 verändert. Diese Konformationsveränderung ist ebenfalls fluoreszenzspektroskopisch nachweisbar. Abb. 39 zeigt die Fluoreszenzspektren der Copolymere.

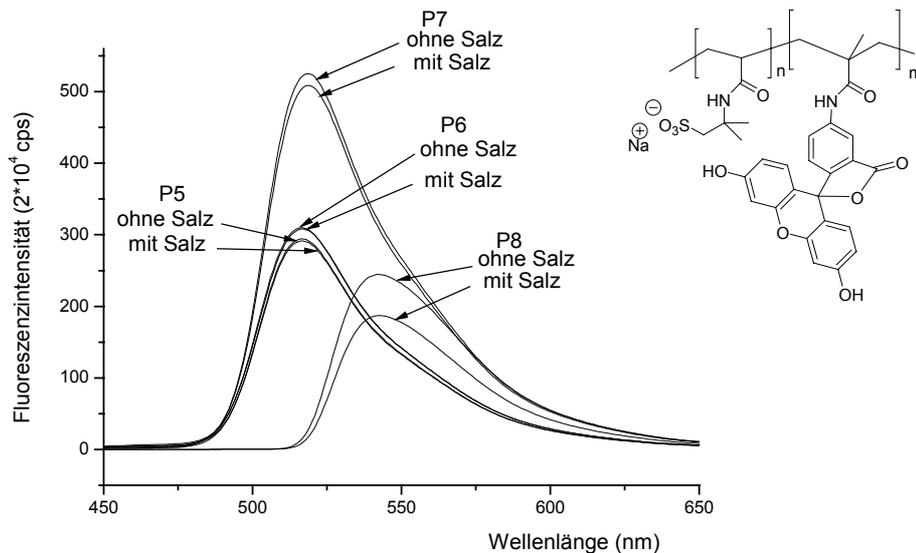


Abb. 39^a: Fluoreszenzspektren von 0,1 gew.-%igen wässrigen Lösungen der Polymere P5-P8. Die Spektren wurden bei pH 12 aufgenommen.

^a: die Fluoreszenzspektren wurden mit einem FluoroMax-3 vom Jobin Yvon gemessen

In Abb. 39 sieht man, dass mit steigendem Gehalt an 5-MAF sich die Fluoreszenz der Copolymere verstärkt. Die λ_{\max} der Fluoreszenzbande bleibt dabei konstant bei 517 nm. P8 zeigt eine bathochrom verschobene schwächere Fluoreszenzbande bei λ_{\max} 543 nm. Diese Verschiebung deutet wiederum auf die Konformationsveränderung von 5-MAF wegen der hohen Dichte der voluminösen Gruppen in den Polymerketten. Desweiteren, kann eine Verminderung der Fluoreszenz durch Auslöschung, wegen des kurzen Abstandes zwischen zwei 5-MAF-Molekülen in der Polymerkette von P8, beobachtet werden.

Die Fluoreszenz der Copolymere verstärkt sich mit zunehmender Basizität der wässrigen Polymerlösung. Die Anwesenheit von Salz (NaCl, 2%) hat unterschiedliche Wirkungen auf die Fluoreszenz. Die Fluoreszenzeigenschaften der wasserlöslichen, fluoreszierenden Copolymere wurden bei pH7 und pH12 bei An- und Abwesenheit von NaCl untersucht. Tabelle 5 zeigt die Zusammenfassung der Fluoreszenzdaten der synthetisierten Polymere.

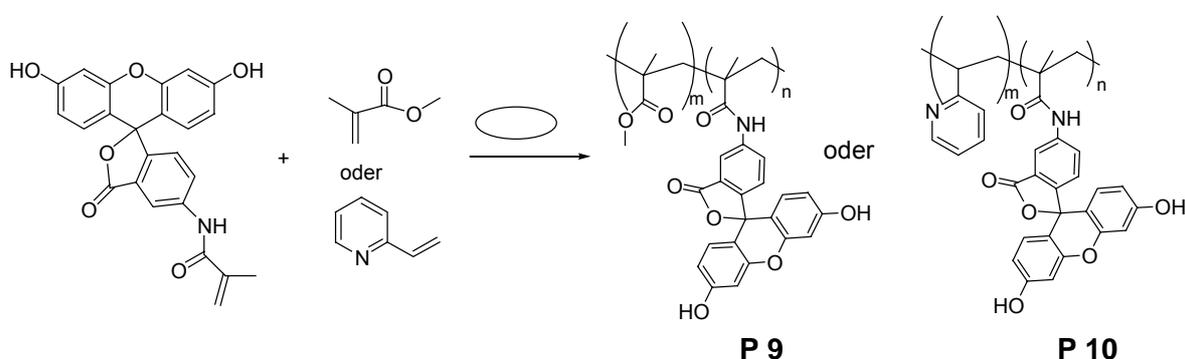
Tabelle 5^b: Fluoreszenzeigenschaften der wasserlöslichen, fluoreszierenden Copolymeren

Polymer No.	λ_{\max} der Fluoreszenzbande (nm)				Intensität der Fluoreszenz ($2 \cdot 10^4$ cps)			
	pH 7		pH 12		pH 7		pH 12	
	salzfrei	Salz*	salzfrei	Salz*	salzfrei	Salz*	salzfrei	Salz*
P5	518	516	517	517	35.2	182.6	294.1	291.4
P6	517	516	517	517	39.1	171.6	309.8	308.0
P7	518	516	518	519	56.4	206.8	525.0	508.5
P8	542	538	542	543	143.6	121.0	244.7	187.0

^b: die Fluoreszenzspektren wurden mit einem FluoroMax-3 vom Jobin Yvon gemessen

*: 2 gew.% an NaCl

4.3.3 Synthese der wasserunlöslichen, fluoreszierenden Copolymeren von 5-MAF mit hydrophoben Monomeren mittels freier radikalischer Polymerisation



Die Synthese der Polymere erfolgt in Wasser bei Anwesenheit von $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$. Es ist bekannt, dass $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ mit geeigneten hydrophoben Monomeren wasserlösliche Komplexe bildet⁸². Daher wurden die Synthesen von P9 und P10 bei Anwesenheit von CD durchgeführt. Während der Polymerisationen fallen die Copolymere aus. P9 ist ein schwach gelber Feststoff, P10 ein grünelber Feststoff. Beide Polymere lösen sich in Aceton, Chloroform und DMF. Die synthetisierten Polymere wurden mittels NMR-, Fluoreszenz-, MALDI-TOF-Massenspektroskopie sowie GPC und DSC charakterisiert. Tabelle 6 zeigt die Synthesebedingungen und die erhaltenen Daten der Polymere.

Tabelle 6: Synthesebedingungen und charakteristische Daten der hydrophoben, fluoreszierenden Polymere

Polymer Nr.	Gehalt an 5-MAF (gew.-%)	Gehalt an CD (mol.-%)	T (°C)	Initiator (mol.-%)	Ausbeute (%)	M_w (Da)	D	T_g (°C)
P 9	0.5	5	65	2,7	90	9500	1.3	116
P10	0.5	5	65	4,3	90	4500 ^a	1.4 ^a	91

a: M_w und D wurde mittels MALDI-TOF-MS berechnet.

Der Einbau von 5-MAF in P9 und P10 ist NMR-spektroskopisch nachweisbar. In dem ^1H -

NMR-Spektrum (Abb. 40) von **P9** erkennt man die stark verbreiterten Signale von 5-MAF zwischen 5,5 und 9,0 ppm. Die ebenfalls stark verbreiterten Signale zwischen 0,5 und 4,0 ppm können einpolymerisiertem Methylmethacrylat zugeordnet werden.

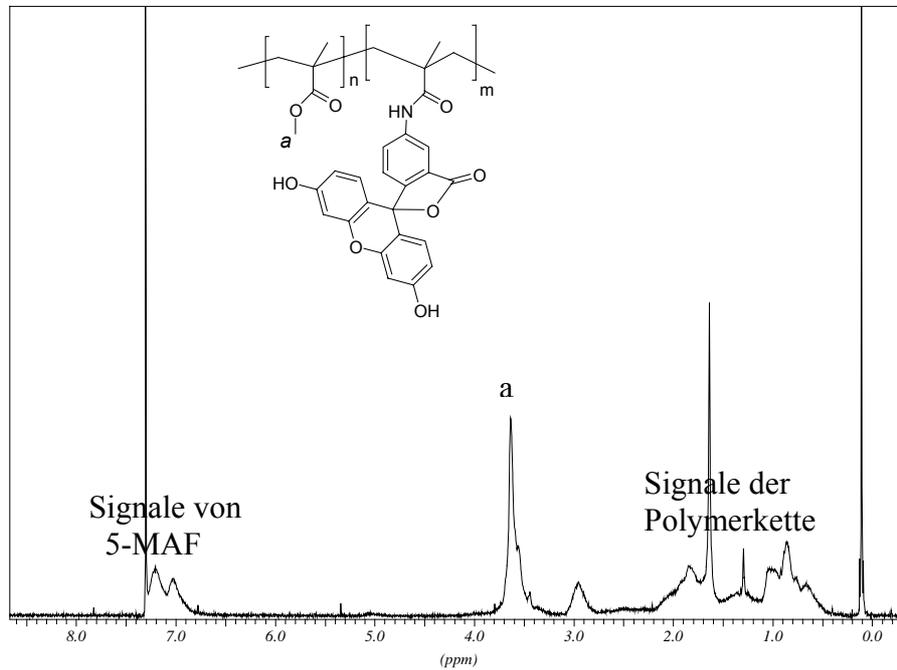


Abb. 40: ¹H-NMR-Spektrum von **P9** (200 MHz, CDCl₃)

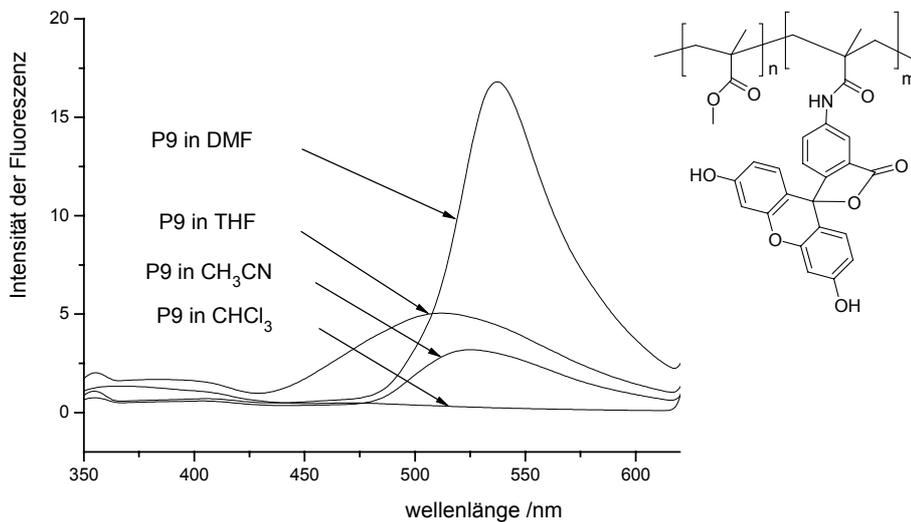


Abb. 41: Fluoreszenzspektren von **P9** in organischen Lösungsmitteln. Die Konzentration an Polymer beträgt in allen Lösungen 1 g/l.

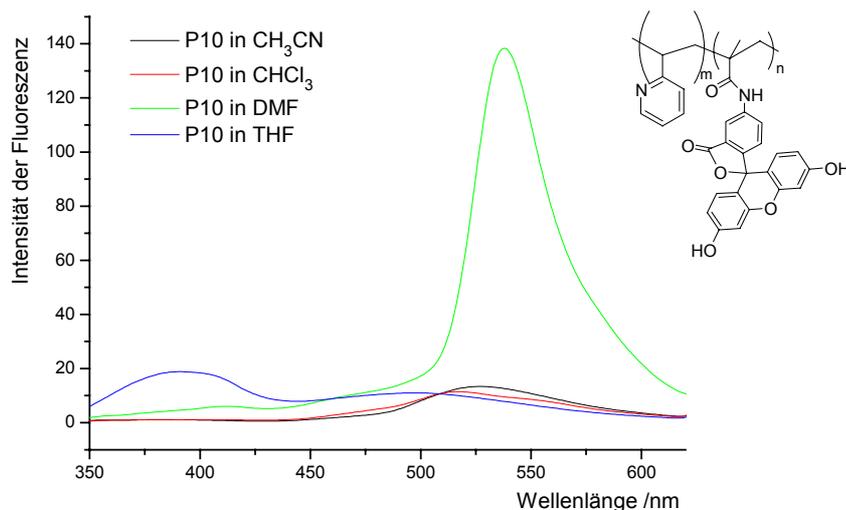


Abb. 42: Fluoreszenzspektren von P10 in organischen Lösungsmitteln. Die Konzentration an Polymer beträgt in allen Lösungen 1 g/l.

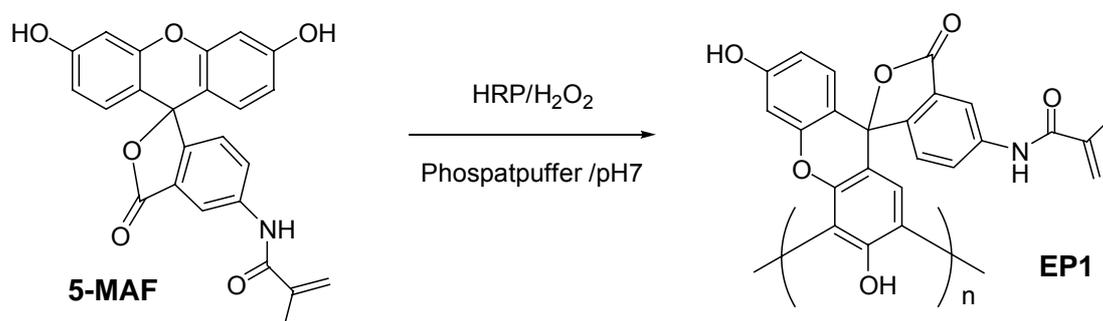
Die synthetisierten hydrophoben Polymere fluoreszieren sowohl im Festzustand als auch in Lösung. Ähnlich wie das monomere 5-MAF fluoresziert das polarere und basischere Polymer P10 stärker als das unpolare und nicht basische Polymer P9. Unter UV-Bestrahlung erkennt man eine schimmernde grüne Fluoreszenz des pulverigen P9, aber eine brillante grüne Fluoreszenz von P10. In organischen Lösungen zeigen beide Polymere unterschiedliche Fluoreszenzeigenschaften, wie den Abb. 41 und 42 für eine Auswahl an Lösungsmitteln zu entnehmen ist

In allgemeinen fluoreszieren die polareren Polymere stärker als die unpolaren Polymere. Ein anderes Beispiel ist das hydrophobe fluoreszierende Poly(isobutylacrylamid), das mit einem Gehalt von 0,5 gew.-% an 5-MAF in Wasser mittels radikalischer Polymerisation bei tiefer Temperatur synthetisiert wurde⁸³. Dieses Poly(isobutylacrylamid) fluoresziert gut in Festzustand und in polaren Lösungsmitteln. Eine Zusammenfassung der Fluoreszenzdaten von P9 und P10 wird in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7: Fluoreszenzdaten der hydrophoben, fluoreszierenden Polymere

Polymer Nr.	in DMF		in CH ₃ CN		in CHCl ₃		in THF	
	λ_{\max}	I	λ_{\max}	I	λ_{\max}	I	λ_{\max}	I
P9	537 nm	16,80	525 nm	3,19	363 nm	1,33	511 nm	5,06
P10	538 nm	138,39	527 nm	13,37	517 nm	11,43	391 nm	18,84

4.3.4 Enzymatische Polymerisationen von 5-MAF mittels Horseradish Peroxidase (HRP)



HRP gehört zu den Oxidoreduktasen, die verschiedene organische oder anorganische Verbindungen mit Hilfe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oxidieren können. Sie ist weitgehend substratspezifisch und kann daher als Katalysator für die Oxidation von verschiedenen elektronenreichen aromatischen Verbindungen verwendet werden^{77,81}. In diesem Abschnitt werden die Homopolymerisation von 5-MAF und die Copolymerisationen von 5-MAF mit 4-Bromphenol (**50**) und Ethyl-1-[(4-hydroxyphenyl)amino]-2-vinylcyclopropanocarboxylat (**51**) mittels HRP/ H_2O_2 diskutiert. Die Polymerisationen wurden entweder in Phosphatpuffer (pH 7) oder in einem Puffer/Aceton-Gemisch (2:8, v/v) durchgeführt. In Tabelle 8 wurden die Polymerisationsbedingungen und Ergebnisse zusammengefasst.

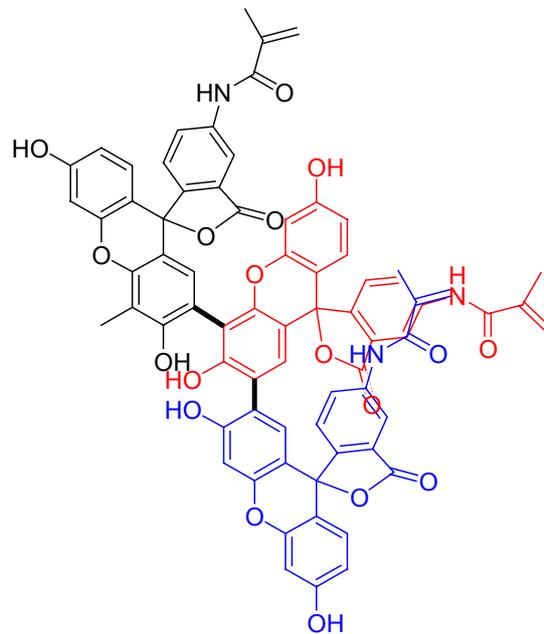
Tabelle 8: Homo- und Copolymerisation von 5-MAF mittels HRP/ H_2O_2

Polymer Nr.	Gehalt an 5-MAF mol.-%	Comonomer	Konz. des Monomers mmol/l	HRP/ Monomers gew.-%	Lösemittel	Ausb. %	M Da
EP1	100	-----	34	0,9	Puffer/ Aceton 4:8 v/v	< 10	1206- 1330
EP2	9,2		84	0,6	Puffer/ Aceton 5:8 v/v	50%	2000- 5500
EP3	16,3		156	0,4	Puffer/ Aceton 1:8 v/v	33%	1035- 1718

Nach der Polymerisation wurde das von Lösungsmitteln befreite Rohprodukt mittels Dünnschichtchromatographie (DC) sowie MALDI-TOF-Massenspektrometrie (*Matrix Assisted Laser Desorption and Ionization-Time of Flight*) charakterisiert. Auf der DC-Platte von EP1 erkennt man eine starke Fraktion des unumgesetzten Monomers sowie eine sehr schwache Spur des Oligomers, welches auf das Basislinie bleibt. Ein Nachweis der Oligomere konnte mittels MALDI-TOF-MS erbracht werden. MALDI-TOF-MS ist eine leistungsfähige Methode für die Massenbestimmung von Oligomeren bis zu ca. 10000 Da. Da die Ionisation des

Moleküls indirekt durch Laser erfolgt, werden die meisten Probenmoleküle unzersetzt ionisiert. Im MALDI-TOF-Spektrum der EP1-Mischung nach der enzymatischen Polymerisation wurde ein Signal bei $m/z=1243$ detektiert, welches dem Trimer entspricht. Außerdem wurden Signale größer als $m/z=1243$ detektiert, die vermutlich aus den zersetzten höheren Oligomeren stammen.

Mittels HRP/H₂O₂ können viele Phenolderivative mittels HRP/H₂O₂ polymerisiert werden. Die Polymerisationsgrade der Phenolderivative, die keine sperrigen Gruppen haben, erreichen in der Regel die Werte von $n=10$ bis 20 . Wenn man die Struktur des Oligomers von 5-MAF betrachtet (Abb. 37), versteht man leicht, warum aus sterischen Gründen keine höheren Oligomere erhalten werden können.



Man nimmt allgemein an, dass die Oligomere der Phenolderivative eine Spiralstruktur besitzen⁸⁴. Im Falle von 5-MAF, das die sehr sperrige Fluoresceinyl-Gruppe besitzt, muss die Molekularspannung der Oligomerkette sehr hoch sein. Die enzymatische Copolymerisation von 5-MAF mit kleineren Phenolen, wie z.B. **51**, führt jedoch zu Polymerisationsgraden von $n=20$. Abb. 43 zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum von EP2, das mit einem Gehalt von 9,2 mol.-% an 5-MAF mittels HRP/H₂O₂ synthetisiert wurde.

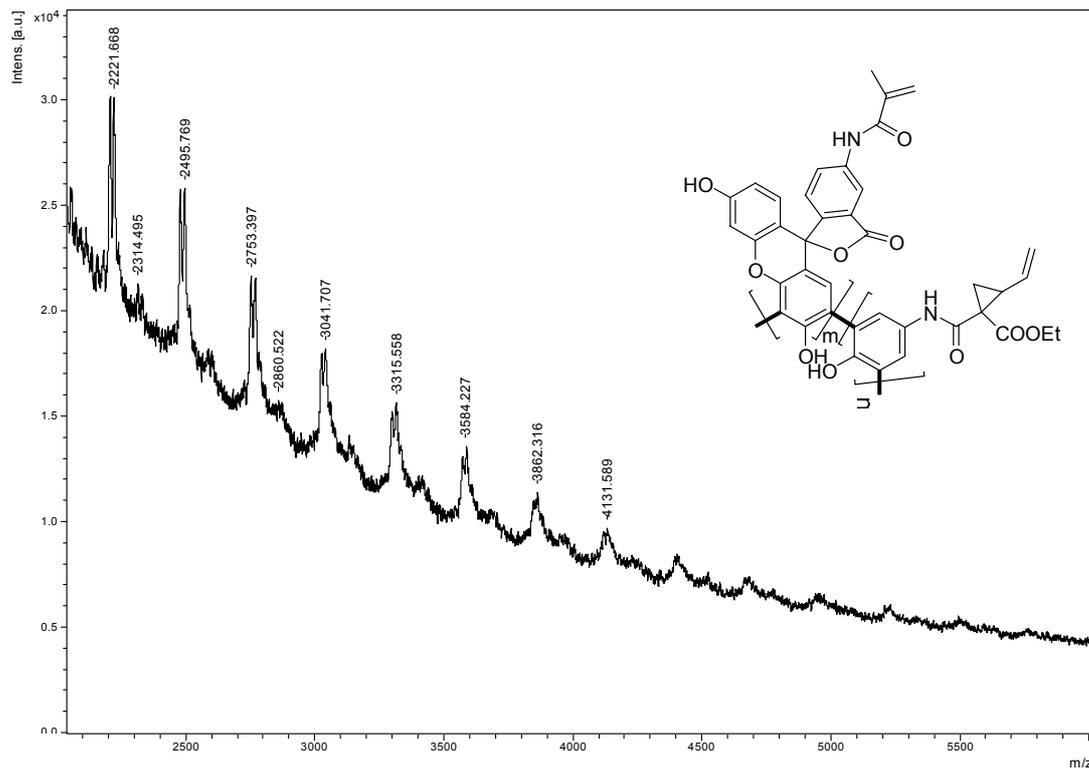


Abb. 43: MALDI-TOF-Massenspektrum von EP2. Dabei dient DMF als Lösungsmittel und HABA als Matrix. Die Konzentration des Oligomers beträgt 1,4 mg/ml und der Matrix 25 mg/ml.

In Abb. 43 erkennt man verbreiterten Banden der Signale, die auf die Copolymerisation von 5-MAF in den Oligomeren deutet. m/z -Signale der Copolymere von 5-MAF mit **50** werden bis auf $m/z=2000$ mittels MALDI-TOF-MS mit Dithranol als Matrix detektiert.

4.3.5 Anwendungsorientierte Untersuchung der wasserlöslichen, fluoreszierenden Polymere

Betonadditive spielen eine wichtige Rolle in der Anwendung. Zum ersten verhindern sie die Wasserabscheidung (siehe Abb. 44). Dementsprechend verhindern sie die Segregation der größeren Zuschläge (Kies), ohne dabei die Viskosität des Betons drastisch herabzusetzen. Abb. 44 zeigt die Vorgänge während der Starre von Beton ohne Zusatz von Betonadditiven⁸⁵.

Eine typische Anwendung von Betonadditiven findet man bei der Herstellung von Betonfertigteilen, Brückenelementen sowie Architekturelementen. Bereits bei sehr niedriger Dosierung erhält man qualitativ hochwertige Betonbauteile, die mit höherer Festigkeit, glatten Oberflächen (Sichtbeton) und sehr homogen gebunden werden. Darüber hinaus ist der Beton mit Additiven sehr gut pumpbar, selbstnivellierend sowie selbstverdichtend. Abb. 45⁸⁵

zeigt einen Vergleich zwischen den Betonteilen mit und ohne Zusatz von Betonadditiven. Es fällt der Unterschied in der Homogenität der Betonteile auf.

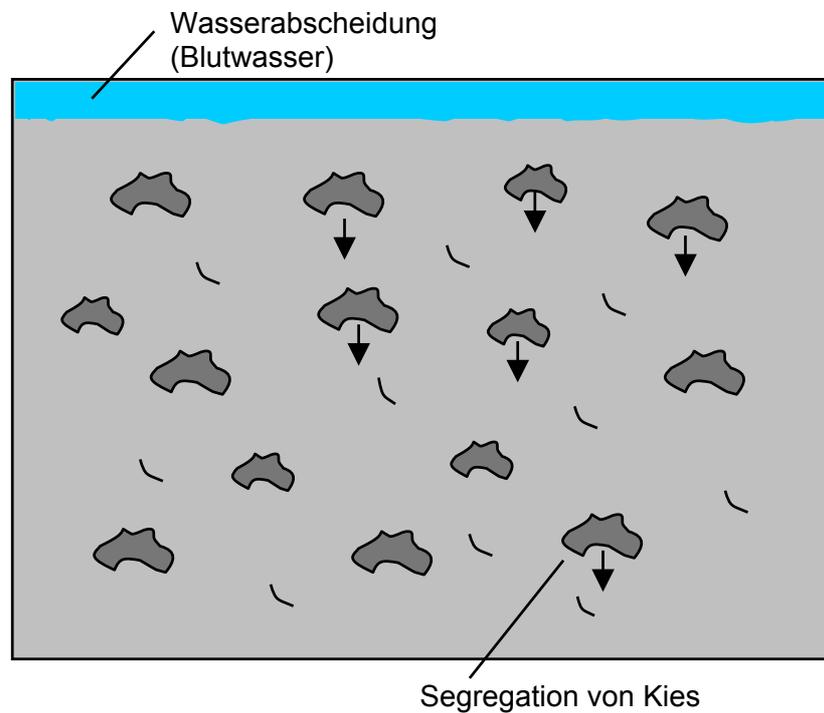


Abb. 44: Vorgänge während der Starre von Beton ohne Additive

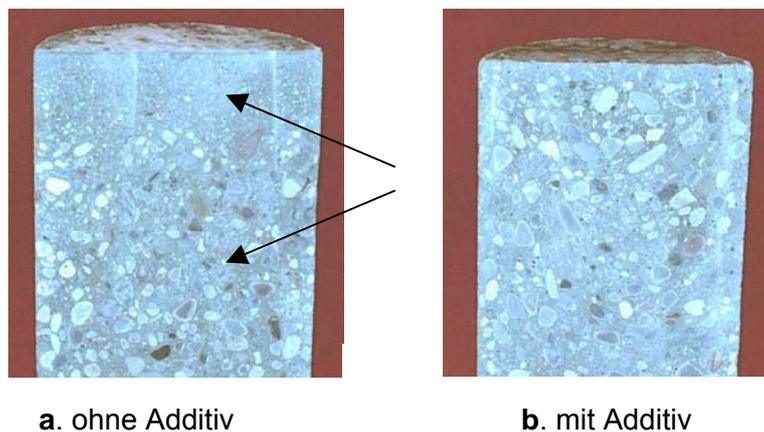


Abb. 45: Vergleich des Festbetons **a.** ohne Zusatz und **b.** mit Zusatz von Betonadditiven

Eine wichtige Aufgabe dieses Projektes ist der Nachweis der Verteilung des Betonadditivs in ausgehärteten Baustoffen. Daher wurden die mit 5-MAF markierten Betonadditive synthetisiert, die dann in den Baustoff gemischt werden. Die Untersuchung des ausgehärteten Baustoffs (Fliesenkleber) mittels Fluoreszenzmikroskopie liefert Hinweise auf die Verteilung des Additivs in der Probe (Abb. 46).

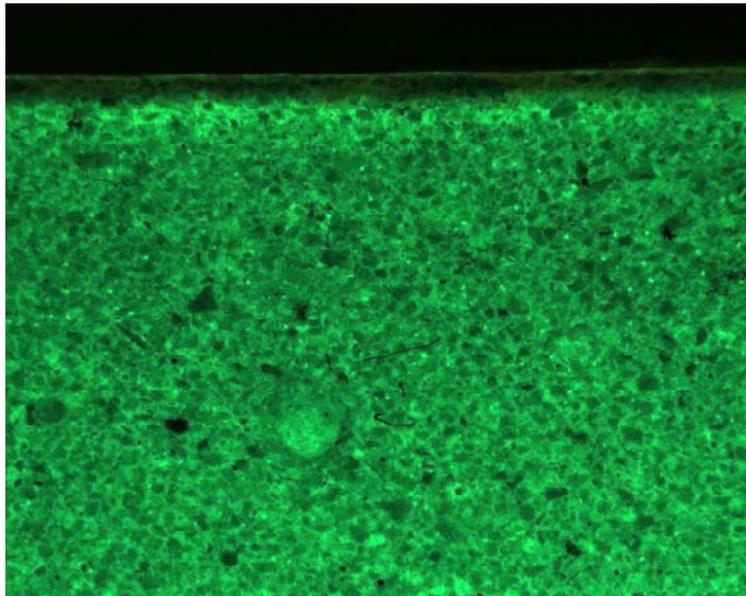
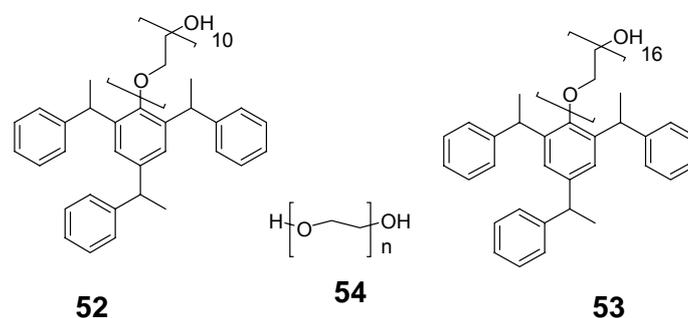


Abb. 46: Fluoreszenz-Mikrographie von ausgehärtetem Baustoff (Fliesenkleber) mit fluoreszierenden Betonadditiven.

Abb. 46 zeigt die Fluoreszenz-Mikrographie eines technischen Fliesenklebers unter Zusatz des synthetisierten Copolymers (**P2**). Die grüne Fluoreszenz stammt von **P2**. Somit wurde die Verteilung des Betonadditives in den Baustoffen durch den Einbau von 5-MAF in das verwendete Copolymer **P2** nachgewiesen. Die übrigen Bestandteile des verwendeten Mörters der Firma Degussa Construction Chemicals GmbH sind Portlandzement, Sand, Kalksteinmehl und Wasser.

4.4 Charakterisierungen der Ausgangssubstanz des assoziierenden Monomers



Die Tenside **52** und **53** sind Ausgangssubstanzen für die Synthese von hydrophob assoziierenden Monomeren. Durch Umsetzung von Tristyrylphenol und Oxiran können **52** und **53** hergestellt werden. Es ist möglich, dass Verunreinigung bifunktionaler Polyethylenglykole (**54**) enthalten. Um Vernetzungen bei Polymerisationen der

methacrylierten Produkte zu vermeiden, sollen die Ausgangssubstanzen monofunktionell sein. Daher wurden **52** und **53** mittels MALDI-TOF-MS und HPLC analysiert.

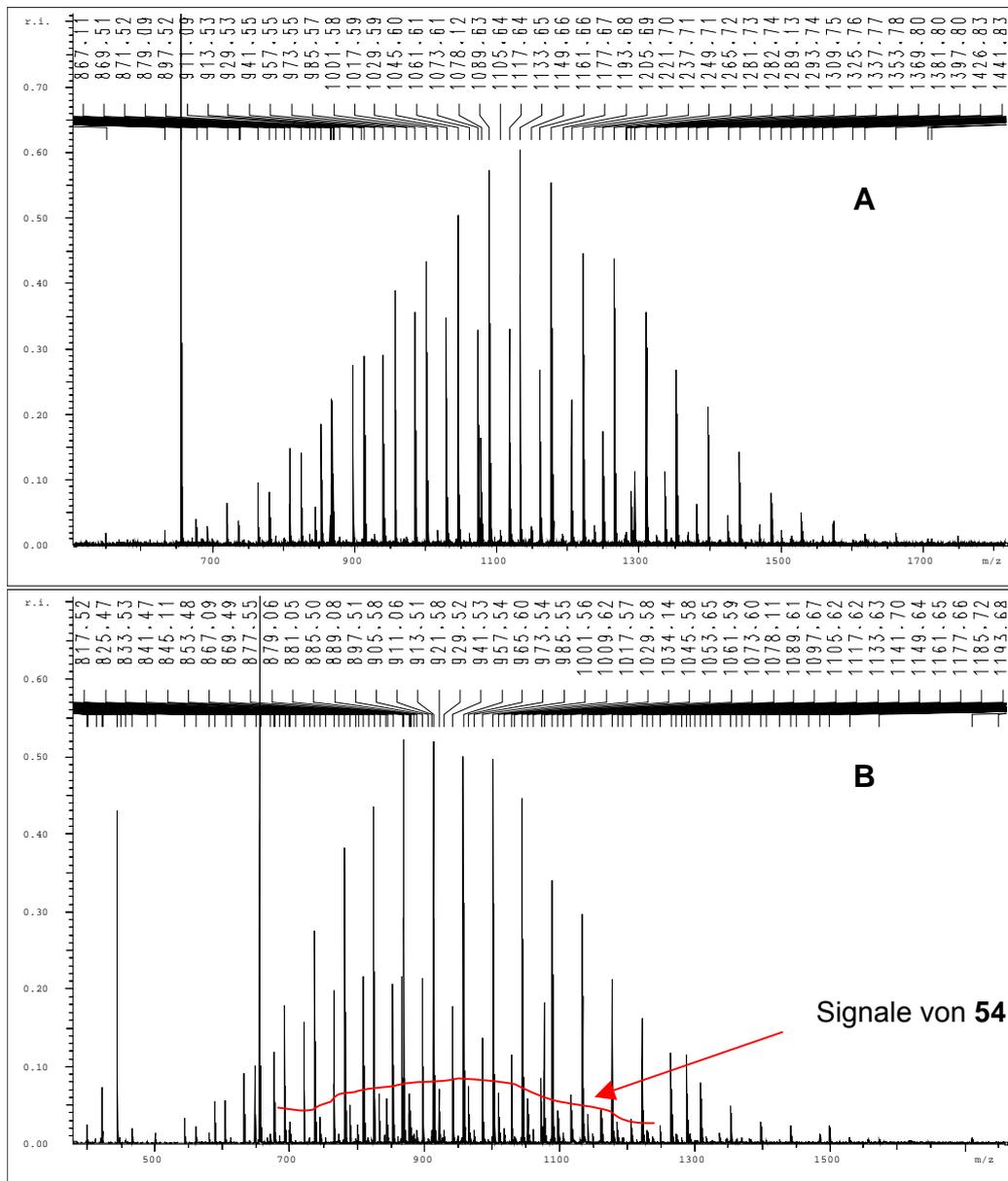


Abb. 47: MALDI-TOF-Massenspektren von (A). **53** und (B). **52**

Abb. 47 zeigt die MALDI-TOF-Massenspektren von **52** und **53**. Die Messbedingungen wurden für beide Messungen gleich gewählt. Um das Ionisieren der Moleküle zu erleichtern, wurde NaCl (0,5 g/l) vor der Messungen zugesetzt. Im Falle der Anwesenheit von unerwünschten Polyethylenglykolen (PEO) sollte eine m/z-Signalreihe ($18,02 + 22,99 + n \cdot 44,05$) in den MALDI-TOF-Massenspektren erkennbar sein. Hierbei steht m/z=18,02 für die Masse der Endgruppe, m/z= 22,99 für die Masse von Na-Ion und m/z=44,05 für die Masse einer Ethylenglykoleinheit. In MALDI-TOF des Tensides **52** (Abb. 47B) wird eine Signalreihe (unter der roten Kurve) von $m/z=789 + n \cdot 44,05$ gefunden, welche Polyethylenglykolen

zugeordnet werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum von **53** (Abb. 47A) keine solchen Signale, somit lässt sich die PEO-Verunreinigung (**54**) in TS10 mittels MALDI-TOF-MS gut detektieren.

Die Analyse des Spektrums zeigt, dass Tenside **53** aus zwei Hauptkomponenten mit bekannten Strukturen (Abb. 48) und einer unbekannt Substanz mit einer Ethylenglykol-Wiederholungseinheit besteht.

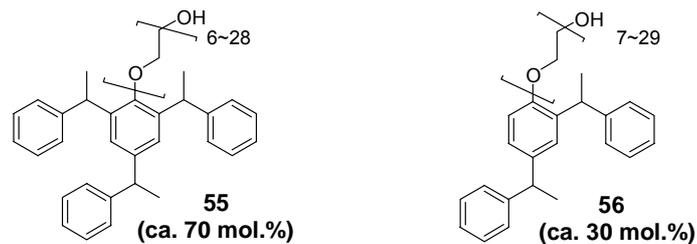


Abb. 48: Die Hauptkomponenten des Tensides (**53**)

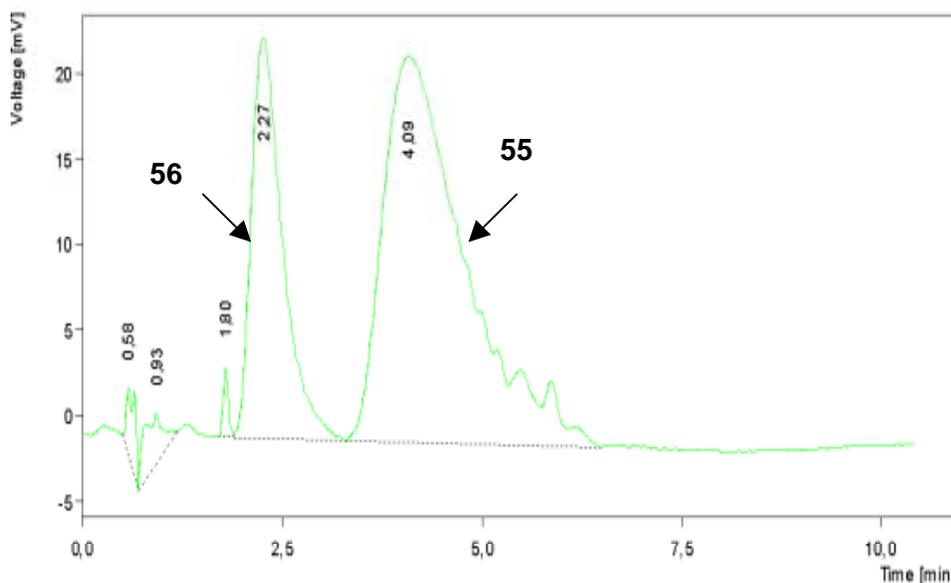


Abb. 49: HPLC-Diagramm des Tensides (**53**) (Reversed Phase LichroCART 125-4 Säule, RP 18 (5 μm), Laufmittel: Acetonitril/Wasser (7:3, v/v), 1,5 ml/min)

Das HPLC-Diagramm zeigt die Verteilung der zwei Hauptkomponenten von **53** (Abb. 49). Die Signale bei Retentionszeit von 4,09 min und 2,27 min können **55** und **56** zugeordnet werden, da **55** unpolarer als **56** ist.

Im Gegensatz zu **53** enthält **52** PEO (**54**), dessen Signale im MALDI-TOF Spektrum deutlich erkennbar sind.

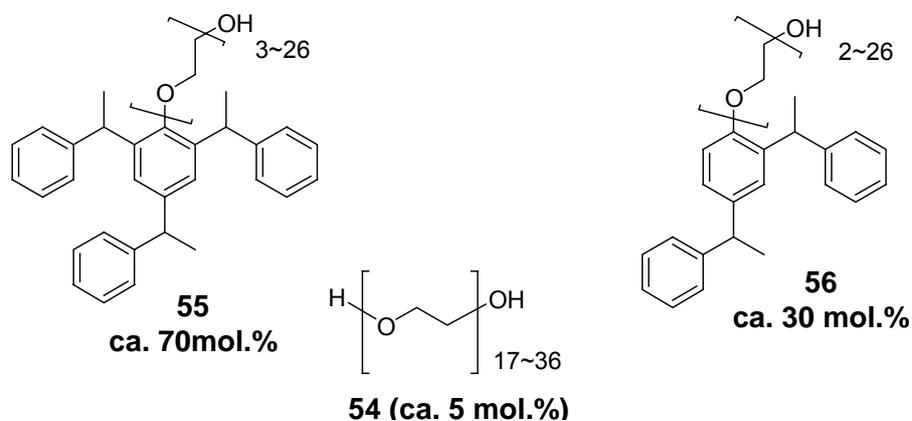
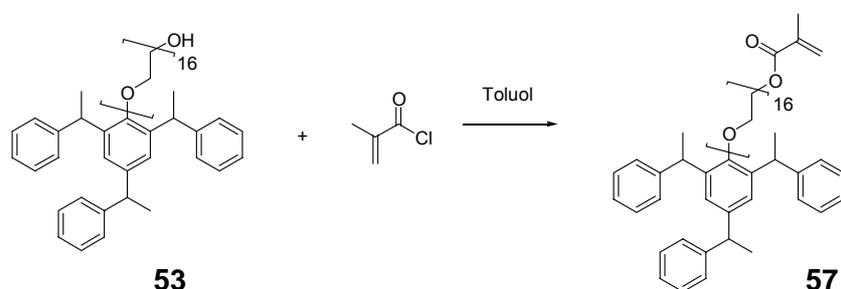


Abb. 50: Die Hauptkomponenten von **52**

Ein Vergleich der MALDI-TOF Spektren von **52** und **53** zeigt, dass es keinen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Substanzen gibt, außer der Verunreinigung und den bifunktionellen Polyethylenglykolen (**54**) in **52**.

4.5 Synthese des hydrophob assoziierenden Makromonomers (**57**)



Die Synthese wurde mehrmals sowohl nach traditioneller als auch nach moderner Methode mittels Mikrowelle durchgeführt. Bei der traditionellen Methode wurde das Tensid (**53**) mit Methacrylsäurechlorid in Toluol und in Methylenchlorid zum Produkt umgesetzt. Die Ausbeute aus Toluol (> 90%) war höher als die aus Methylenchlorid (80%). Das Ergebnis der Synthese ist reproduzierbar. Abb. 51 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dem auf klassische Wege synthetisierten Makromonomer **57**. Die Signale der Methacryl-Gruppe (a, a' und a'') sind deutlich erkennbar.

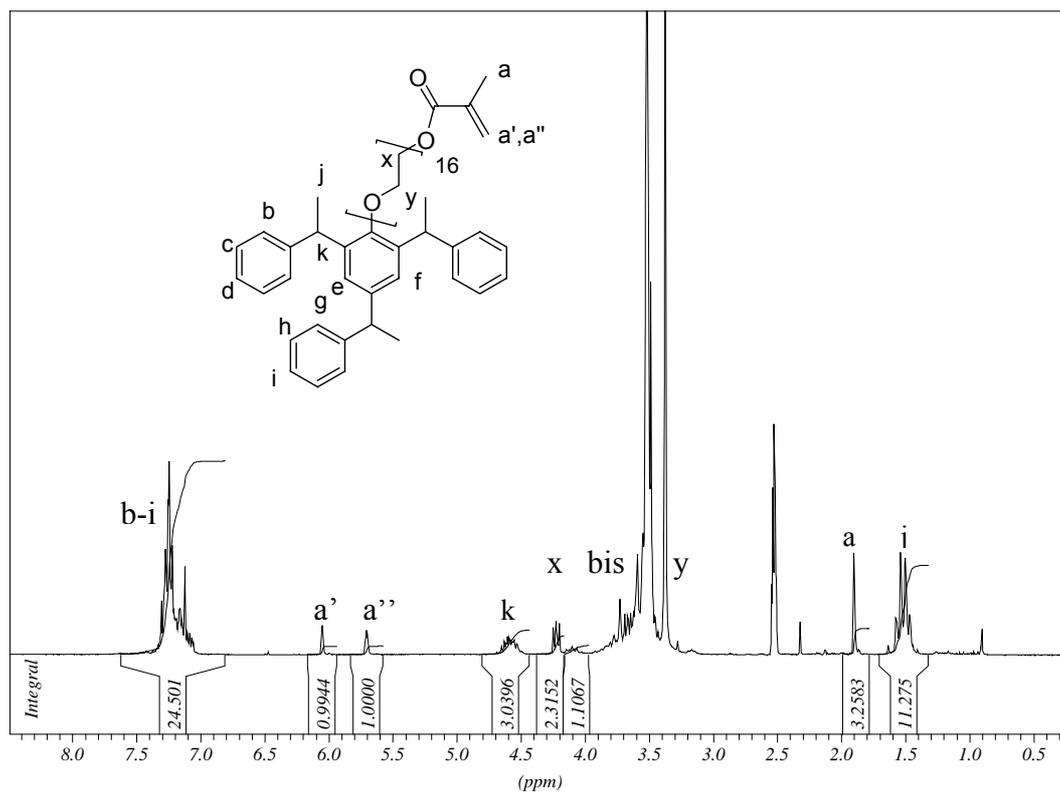
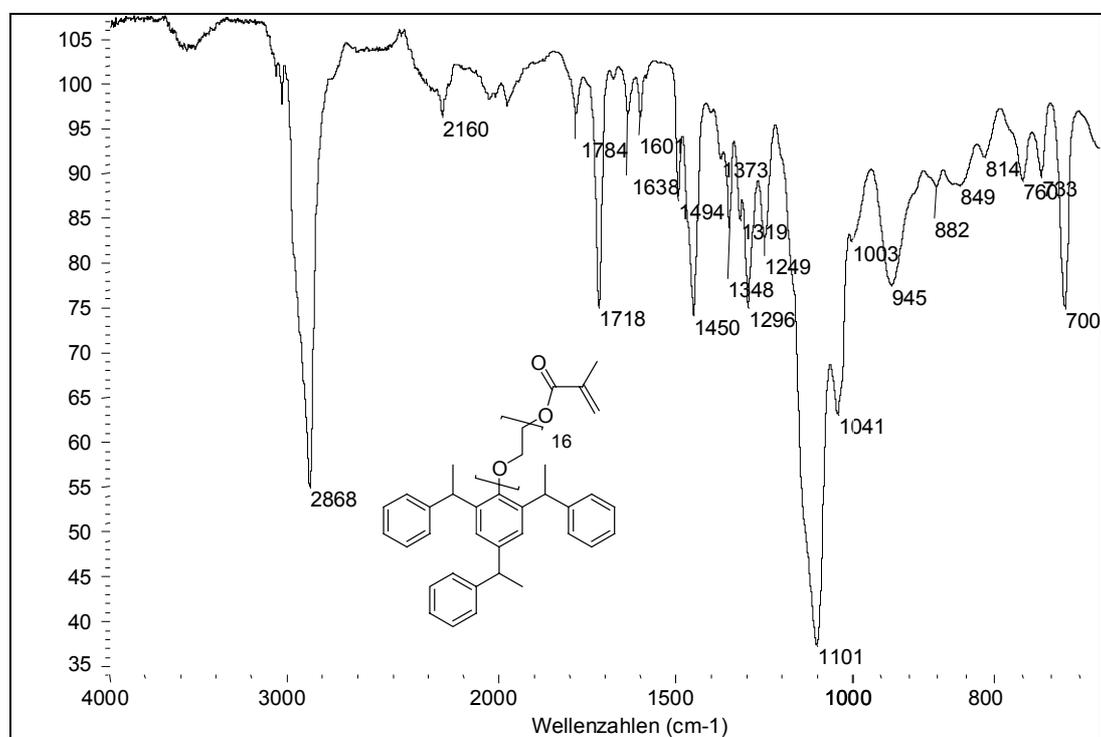
Abb. 51: ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, DMSO-d₆) von **57**Abb. 52: IR-Spektrum von **57**

Abb. 52 zeigt das IR-Spektrum von **57**, in dem man deutlich die gebildete Ester-Bande (C=O Valenzschwingung) bei 1718 cm^{-1} erkennt. Neben der Esterbande ist die Schwingung der Doppelbindung bei 1638 cm^{-1} (C=C Valenzschwingung) ebenfalls erkennbar.

Die Molekulargewichte der synthetisierten Makromonomere (**57**) sind MALDI-TOF-spektroskopisch bestätigt. In den Massenspektren werden zwei starke Signalreihen mit $m/z = 807,00 + n \cdot 44,05$ und $m/z = 833,65 + n \cdot 44,05$ identifiziert. Die Signale von $m/z = 807,00 + n \cdot 44,05$ stammen von **58** und $m/z = 833,65 + n \cdot 44,05$ von **59** (Abb. 53).

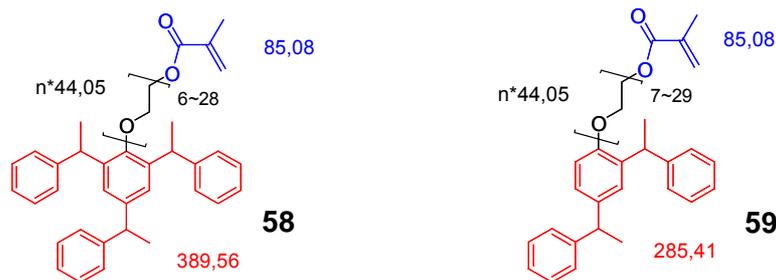


Abb. 53: Schematische Darstellung der mittels MALDI-TOF-MS identifizierten Verbindungen, die Hauptbestandteile des synthetisierten **57** sind.

Bei den Aufnahmen der MALDI-TOF-Spektren wurde NaCl zugesetzt. Ein Beispiel für die Berechnung des Signals mit $m/z = 1201,77$ steht wie folgt aus:

$$M/z = 1201,77: \text{ wird auf } 1202 \text{ gerundet} = 389,56 + 85,08 + 16 \cdot 44,05 + 22,99 = 1202$$

Die Synthese gelang ebenfalls mittels Mikrowelle. Dabei wurde **53** direkt mit Methacrylsäure für kurze Zeit (ca. 5 min) umgesetzt. Die gelungene Synthese wurde durch IR-, und NMR-spektroskopie nachgewiesen. Allerdings erkennt man erhebliche Mengen an Methacrylsäure in dem Rohprodukt, welche die anschließende Reinigung des Produktes erschwert.

Abb. 54 zeigt das IR-Spektrum des mittels Mikrowelle synthetisierten Monomer **57**, welches nach der Synthese mit Wasser/Aceton (90:10) gewaschen wurde. Darin erkennt man neben der Bande des Produktes bei 1716 cm^{-1} immer noch die Bande bei 1690 cm^{-1} , die von der C=O-Valenzschwingung der Verunreinigung der Methacrylsäure stammt.

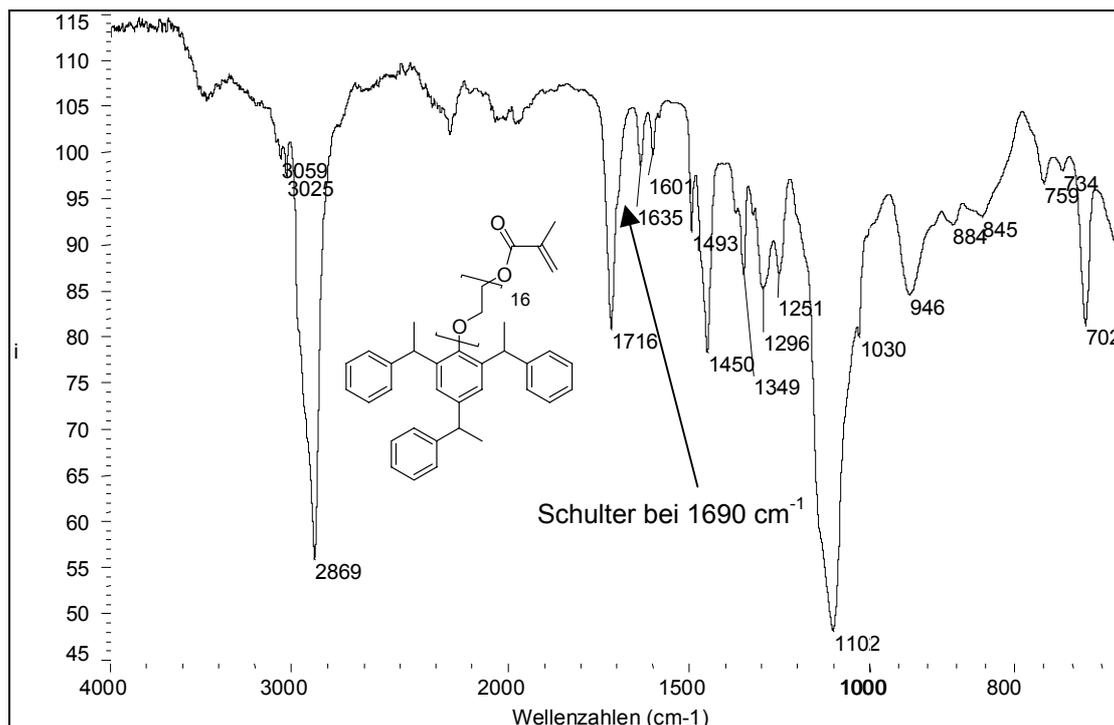


Abb. 54: IR-Spektrum vom mittels Mikrowelle synthetisiertem Monomer **57**.

4.6 Untersuchung der Komplexbildung des assoziierenden Makromonomers mit Me₂-β-CD

Me₂-β-CD bildet mit vielen wasserunlöslichen Monomeren wasserlösliche Komplexe. Diese Eigenschaft wird häufig für die Durchführung der Polymerisationen wasserunlöslicher Monomere im Wasser verwendet. Daher stellt die Untersuchung der Komplexbildung (Abb. 55) des assoziierenden Makromonomers (**57**) mit Me₂-β-CD eine wichtige Aufgabe dar.

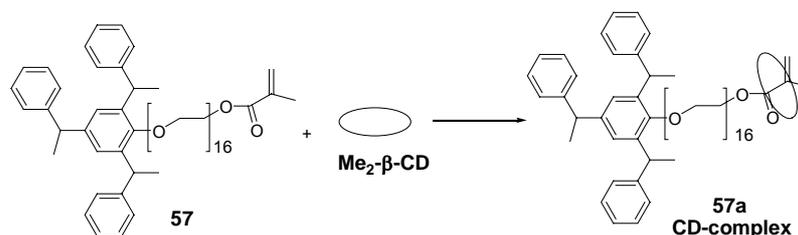


Abb. 55: Komplexbildung von **57** mit Me₂-β-CD

Zur Untersuchung der Komplexbildung wurde **57** zunächst mit unterschiedlichen Mengen an Me₂-β-CD in Wasser versetzt. Die Veränderung nach der Komplexbildung ist physikalisch erkennbar (Abb. 56). Nach Zugabe von Me₂-β-CD bildet das wasserunlösliche **57** eine Suspension im Wasser. Es ist zu erkennen, dass die Stabilität der Suspension mit steigendem Anteil an Me₂-β-CD zunimmt. Ab einem Verhältnis von 1:3 (**57** zu CD, w/w) bildet sich im Wasser eine halb durchsichtige, stabile Suspension, die eine LCST (Lower Critical

Solubilization Temperature) von 11°C zeigt. Um zu überprüfen, ob man bei RT eine komplett transparente wässrige Lösung des CD-Komplexes erhalten kann, wurden Versuche mit höherem Überschuss an CD durchgeführt. Dabei wurde **57** mit der zehnfachen Mengen an CD in Wasser für ca. 50 h bei RT gerührt. Man erhielt eine milchige Suspension. Nach weiterer Zugabe von CD wurde die Suspension klarer (Abb. 56). Jedoch erhält man auch bei sehr hohem Überschuss an CD (16,5 fach) immer noch keine komplett transparente Lösung bei RT.

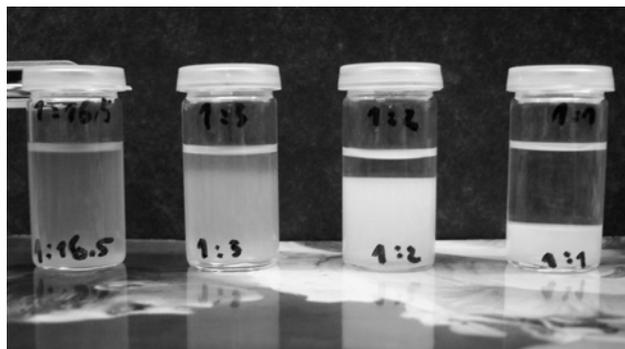


Abb. 56: Wässrige Suspensionen des Komplexes mit unterschiedlichem Verhältnis von **57** zu CD (w/w). Nach der Mischung wurden die Lösungen für 20 h bei RT stabilisiert.

Die Komplexbildung der Bromobutyl-Derivate von **53** wurden ebenfalls untersucht (Tabelle 9). Es zeigt eine Tendenz, dass die Stabilität der Komplexe mit wachsender Größe der Endgruppe zunimmt. Dies liegt vermutlich daran, dass in wässriger Mischung des Komplexes eine sogenannte „hydrophobe Wechselwirkung“ existiert, die von der Anzahl und dem Atomgewicht der in Wechselwirkung stehenden Gruppen abhängig ist. Ein typisches Beispiel ist der CD-Komplex der Adamantanderivate. In einer frühen Arbeit⁷⁷ haben wir über die Untersuchung eines CD-Komplexes von N-(4-Hydroxyphenyl)adamantan-1-carboxamid berichtet. Dieser Komplex ist so stabil, dass er sogar im Ionisationsvorgang der ESI-MS-Messung noch intakt bleibt. Im Falle des Adamantan-CD-Komplexes werden 10 Methylgruppen in der hydrophoben Kavität des CDs eingeschlossen, d.h. 10 Methylgruppen stehen in Wechselwirkung mit CD.

Tabelle 9: Zusammenfassung der LCST der Derivate von **53**

R			
Verbindung	57a	60a	61a
LCST	11 °C	18 °C	34 °C

Da **61a** eine LCST über RT zeigt, lässt es sich bequem mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersuchen. DLS misst die Größe des Partikels in Lösungen (Erklärung der theoretischen Grundlagen siehe Abschnitt 4.8.1). Um den Einfluss der CD-Anlagerung auf eine Mizellenbildung zu erforschen, wurden die Mizellengröße von **61a** mit unterschiedlichen Verhältnissen von CD zu Monomer mittels DLS gemessen (Abb. 57).

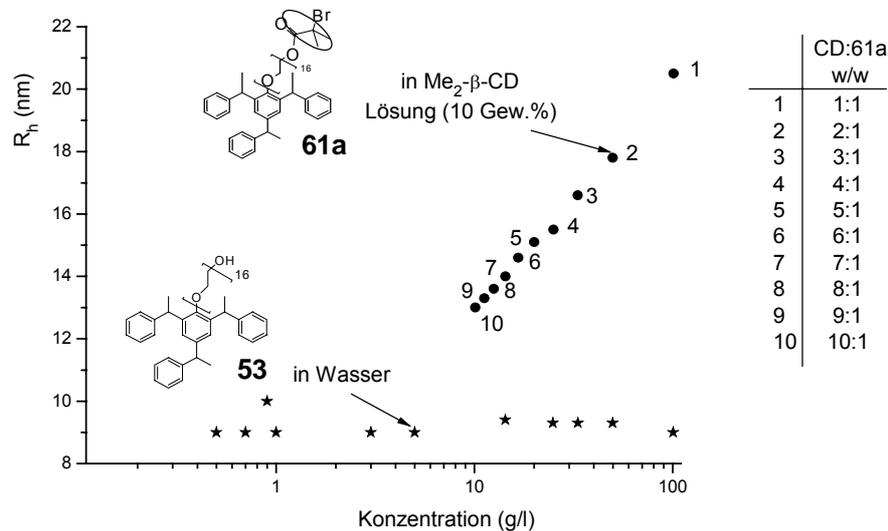


Abb. 57: Hydrodynamische Durchmesser von Tensid (**53**) und dem CD-Komplex (**61a**) bei unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser.

Alle Messungen wurden in einer 10 gew.%igen wässrigen Cyclodextrinlösung durchgeführt. Durch Variation der Monomerkonzentration wurden unterschiedliche Verhältnisse von CD zu Monomer erhalten. Der Vorteil dieser Messmethode liegt in der Tatsache, dass alle Messungen in einem einheitlichen Lösungsmittel durchgeführt wurde und somit das durch das Lösungsmittel verursachte Messfehler vermeiden werden kann. In Abb. 57 erkennt man wie erwartet, dass bei einem Verhältnis von 1:1 (CD:Monomer, w/w) von **61a** eine Mizellengröße von 20,5 nm gemessen wird, welche viel größer als die des Tensids **53** bei Abwesenheit von CD (ca. 9 nm) ist. Mit steigendem Verhältnis von CD zu Monomer **61a** sinkt die Mizellengröße wieder. Dies ist ein Beweis für die Komplexbildung von CD mit der 2-Brom-isobutylsäureester-Gruppe von **61a**. Zum einen ist das wasserunlösliche **61** nach der Komplexbildung wasserlöslich. Zum anderen werden die Mizellengrößen nach der Anlagerung von CD viel größer (Abb. 58). Bei weiteren Anlagerungen von CD sinkt wegen eines sogenannten Volumeneffektes des CDs die Stabilität der Mizellen und dem folgend auch die Größe der Mizellen. Die Anwesenheit von CD in den Tensidlösungen setzt die Polarität der Lösung herab. Unter der Voraussetzung, dass CD keinen Komplex mit **53** bildet, führt dies zu noch kleineren Mizellen.

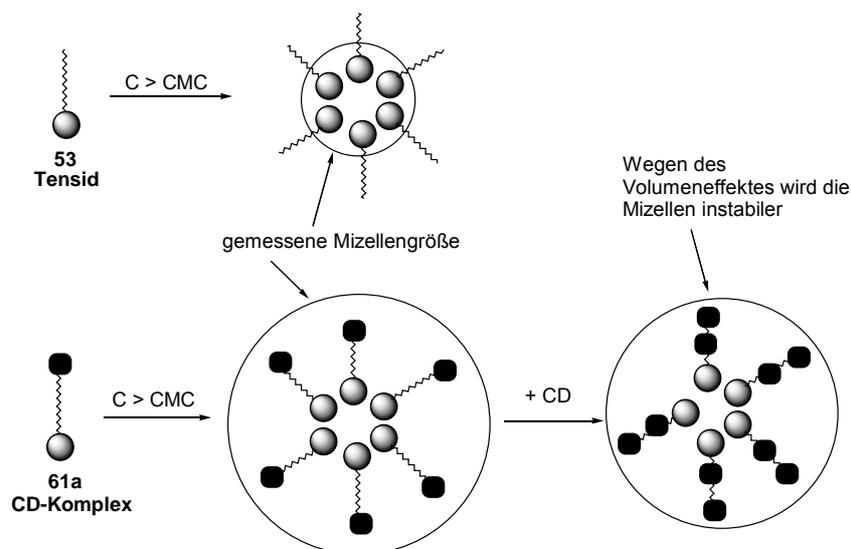


Abb. 58: Schematische Darstellung des Effektes der CD-Komplexbildung auf die Mizellengröße

Die Komplexbildung des Makromonomers (**57**) mit $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ wird durch die erfolgreiche Synthese eines Polyrotaxanes aus dem CD-Komplex **57a** definitiv unter Beweis gestellt. Dabei wurde das Polyrotaxan aus **57a** und Methmethacrylat (im molaren Verhältnis von 1:1) mittels ATRP synthetisiert. Nach der Polymerisation wurde die lösliche Fraktion des Rohproduktes mittels GPC analysiert.

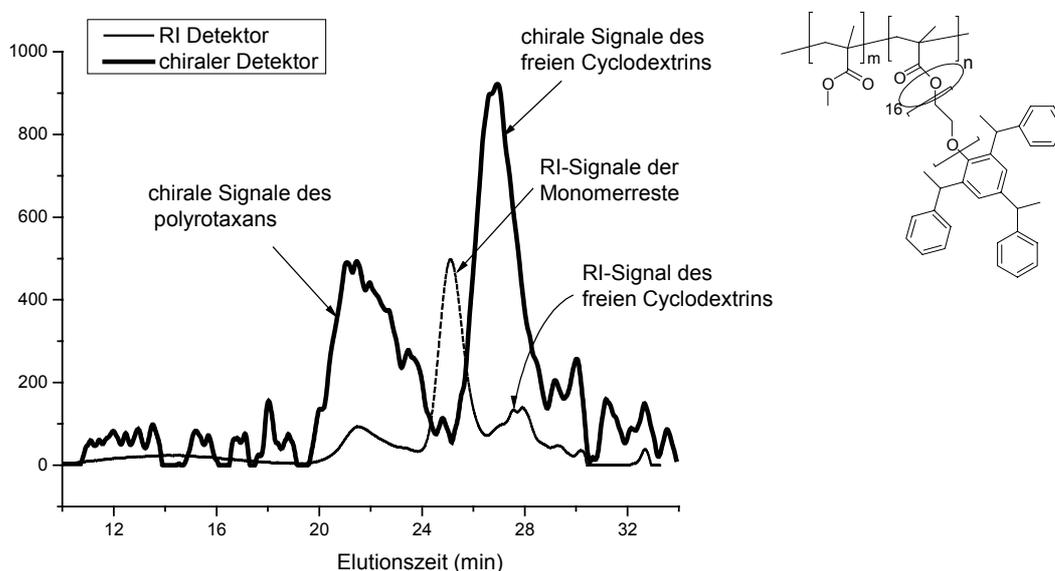


Abb. 59: Eluogramm des synthetisierten Polyrotaxanes mittels ATRP

Im Eluogramm (Abb. 59) erkennt man neben den Signalen des Monomerrestes die Polymersignale zwischen 20 und 25 min. Bei dieser Elutionszeit erkennt man deutlich die chiralen Signale der Polymere. Da nur Cyclodextrin Chiralaktivität zeigt, stammen die chiralen Signale der Polymere von dem Cyclodextrin-Teil des Polyrotaxanes. Somit wird die

erfolgreiche Synthese des Polyrotaxanes und ebenfalls die Komplexbildung von CD mit dem Makromonomer (**57**) definitiv bewiesen. Das ist das erste mal, dass ein Seitenketten-Polyrotaxan mittels radikalischer Polymerisation synthetisiert wurde. In früheren Arbeiten⁸⁶ wurde die Synthese der Polyrotaxane mittels polymeranaloger Reaktion von CD-Komplexen und Polymeren berichtet.

Die Homopolymerisation von **57a** mittels ATRP wurde ebenfalls durchgeführt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des Homopolymers erkennt man nur schwächere chirale Signale des Homopolymers. Details der ATRP- Polymerisation werden im Abschnitt 4.7.1 beschrieben.

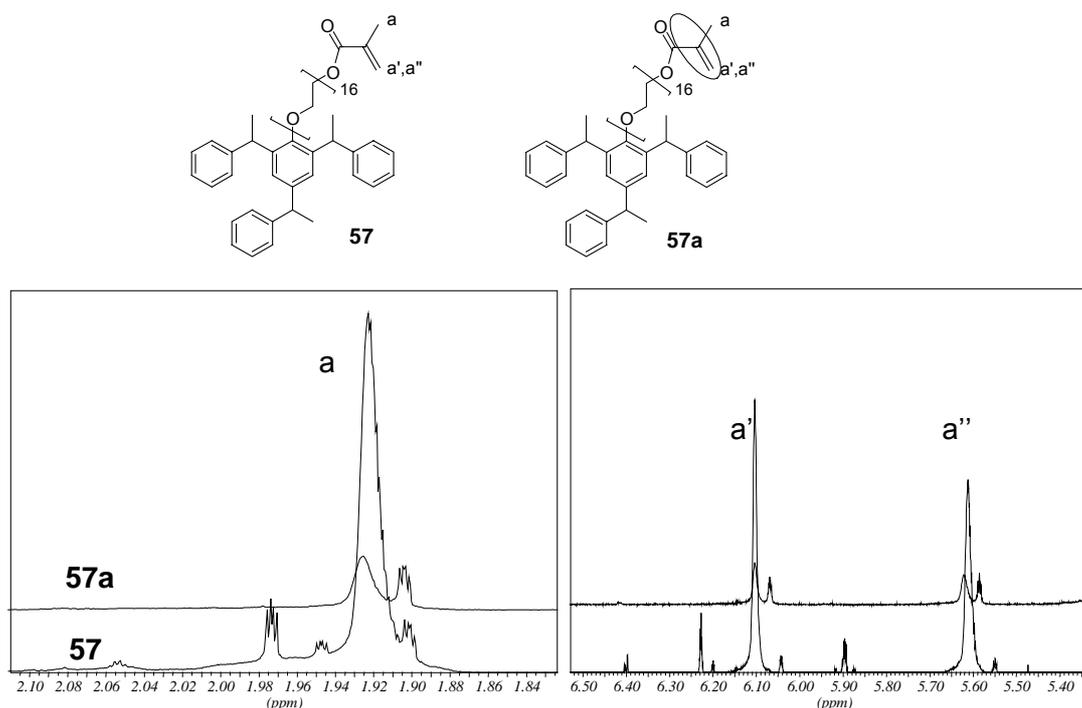


Abb. 60: ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, MeOH-d₄) von dem Komplex **57a** (1:3) und dem freien Makromonomer **57**.

Einen weiteren Beweis für die Komplexbildung liefert die NMR-Spektroskopie. Nach der Komplexbildung ändert sich die chemische Umgebung der Protonen. Folglich ändern sich Form und chemische Verschiebung der Signale in den ¹H-NMR-Spektren (Abb. 60). In den Vergrößerungen der Spektren erkennt man, dass die Signale der Methacryloyl-Gruppe und der PEO-Gruppe von **57** nach der Komplexbildung deutlich verschoben sind. Ebenfalls hat sich die Form der Signale a, a' und a'' (Methacryloyl-Gruppe) verändert. Somit weist die NMR-Spektren ebenfalls die Komplexbildung von **57** mit Me₂-β-CD hin.

DSC-Messungen liefern ebenfalls Beweise für die Bildung eines CD-Komplexes⁸⁷. Das Makromonomer **57** zeigt bei -12,4 °C einen exothermen und bei 1,8 °C einen endothermen

Peak (Abb. 61 a). Nach Zusatz von Me₂-β-CD sind keine Phasenumwandlungen mehr in dem beschriebenen Temperaturbereich mehr zu erkennen (**57a**). Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexierung von **57** mit Me₂-β-CD.

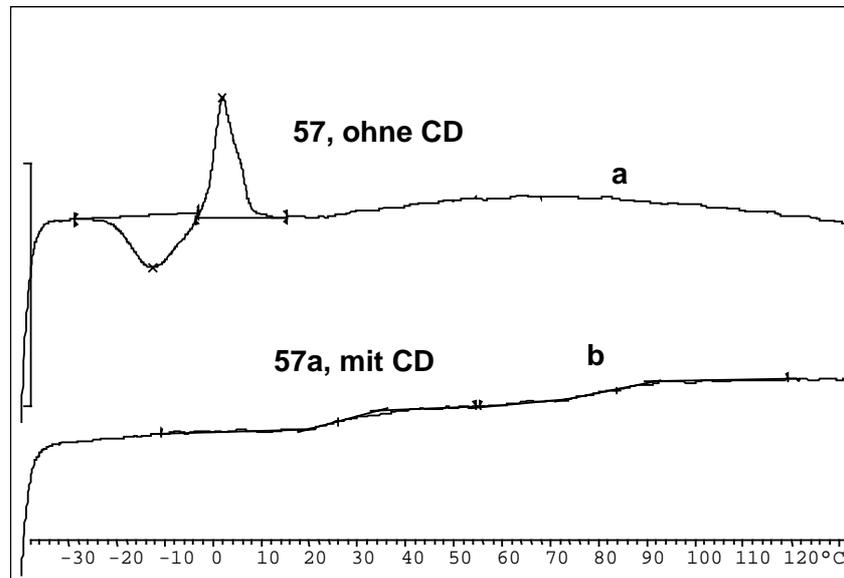


Abb. 61: DSC-Kurven von **a**). Makromonomer (**57**) und **b**). dem Komplex (1:3) (**57a**)

4.7 Synthese der Funktionspolymere

4.7.1 Synthese der Funktionspolymere mittels ATRP

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation) ist eine sogenannte lebende Polymerisation. Man erhält mittels ATRP Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung und theoretisch berechenbarem Molekulargewicht. Daher wird ATRP weltweit intensiv untersucht⁸⁸⁻⁹⁰. Theoretische Grundlagen von ATRP wurden u.a. von K. Matyjaszewski et al in Details erklärt⁹¹. Es wurde empfohlen, dass die Struktur des Initiators möglich ähnlich der des Monomers sein soll. In dieser Arbeit haben wir unter anderem neue Initiatoren synthetisiert und die ATRP- Polymerisationen der CD-Komplexe des assoziierenden Makromonomers (**57a**) untersucht.

Zuerst wurde die ATRP- Polymerisation von N,N-Dimethylacrylamid (DMAA) untersucht (Abb. 62).

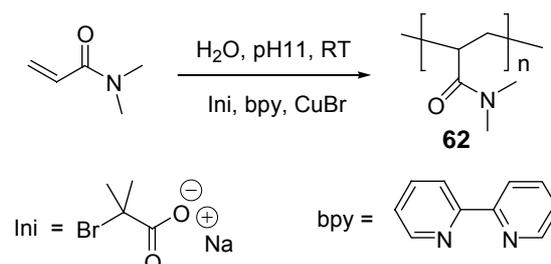


Abb. 62: Synthese von Poly(dimethylacrylamid) mittels ATRP-Polymerisation

Das mittels ATRP synthetisierte Poly(dimethylacrylamid) (**62**) ist löslich in Wasser und DMF, aber nicht in THF. Das Molekulargewicht wurde mittels DLS (theoretische Grundlage siehe Abschnitt 4.8.4) gemessen. Das Polymer hat einen durchschnittlichen hydrodynamischen Durchmesser von 24,3 nm und eine PDI von 0,43. Dies entspricht einem Molekulargewicht von 178000 (gegen PSS- Standard).

Zur Synthese der Polyrotaxane mittels ATRP von CD-Komplexen des assoziierenden Makromonomers (**57a**) wurde ein neuer Initiator (**61**) synthetisiert. **61** bildet mit $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$ einen wasserlöslichen Komplex, welcher eine LCST zeigt (siehe Abschnitt 4.6). Die Polymerisationen wurden mit Wasser als Lösungsmittel bei RT durchgeführt. Dabei wurden sowohl Homopolymere (**63**) als auch Copolymere (**64**) synthetisiert (Abb. 63).

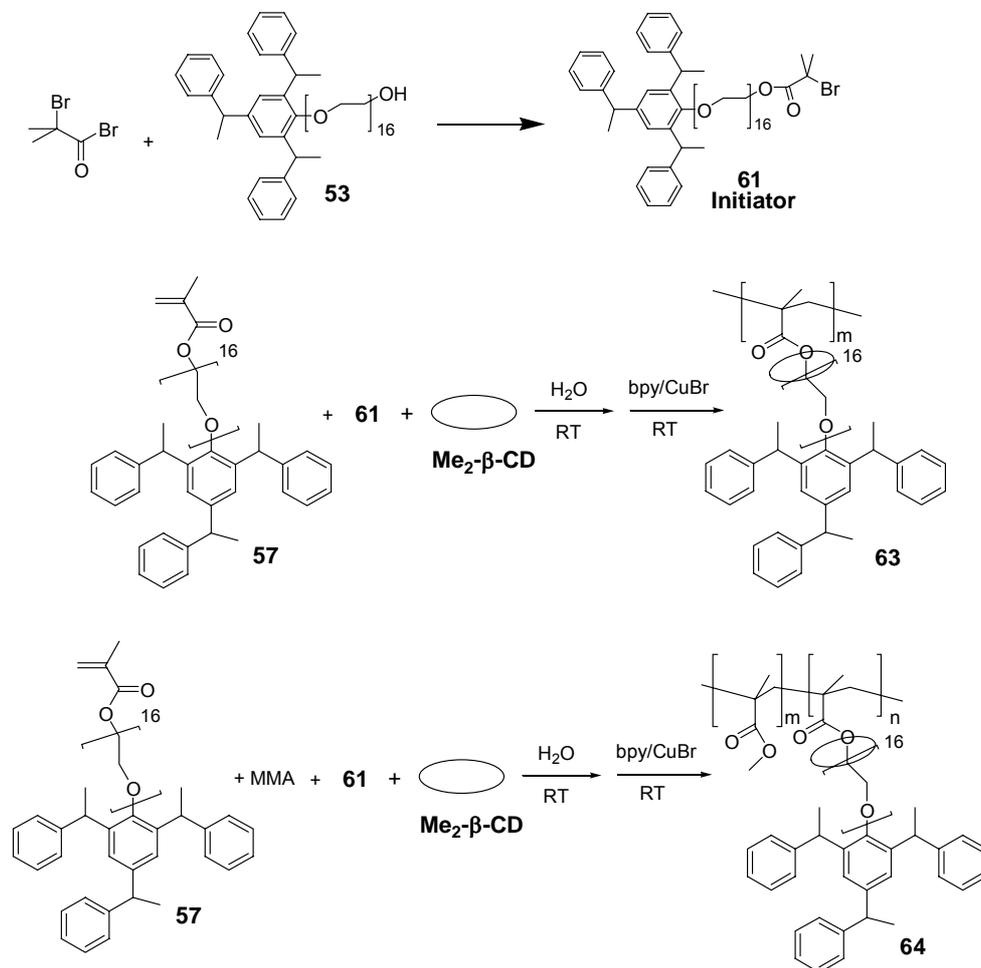


Abb. 63: Schematische Darstellung der Synthese der Polymere mittels ATRP

Die Polymere sind nicht gut löslich in gängigen Lösungsmitteln, trotzdem lassen sich die in THF löslichen Fraktionen mittels GPC analysieren. Da die Polymerisationsansätze wegen der höheren Konzentration an Monomer und CD sehr viskos sind, sind die synthetisierten Polymere wegen der Inhomogenität nicht wie bei üblicher ATRP-Polymerisation sehr eng

verteilt. Neben den wenigen niedermolekularen löslichen Fraktionen sind die synthetisierten Polymere nicht löslich in gängigen Lösungsmitteln. Die Ergebnisse und Bedingungen der ATRP-Polymerisationen sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Synthese der Polymere mittels ATRP-Polymerisation

Polymer Nr.	Monomer:CD (mol/mol)	C _{Monomer} (mol/l) ¹	Monomer:Ini (mol/mol)	Mw Da	PDI ² /D ³	Ausbeute (%)
62	-----	4,6	42,6:1	178000 ²	0,43 ²	22
63	5,0:1	0,2	44,8:1	6800 ³	1,07 ³	14
64	3,2:1	0,3	55,9:1	7100 ³	1,12 ³	17

¹: Die Konzentration bezieht sich auf das Volumen des Wassers. Volumenveränderung durch Anwesenheit von CD oder Monomer wird nicht berücksichtigt. ²: Molekulargewicht wurde mittels DLS gegen PSS-Standard gemessen. ³: Molekulargewicht des THF-löslichen Anteils wurde mittels GPC gegen PS-Standard gemessen.

4.7.2 Synthese der Homopolymere aus CD-Komplexen des assoziierenden Makromonomers (57a) mittels freier radikalischer Polymerisation

Es wurden Homopolymerisationen mit Komplexen bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von **57** zu CD (1:2, 1:3, 1.3,7, 1:4, w/w) in Wasser durchgeführt. **57** wurde mit entsprechender Menge an CD in Wasser komplexiert. Das Wasser wurde im Vakuum entfernt, wobei eine kristalline Substanz erhalten wurde. Diese wurde in Wasser suspendiert und mit AAPH als Initiator bei 65 °C radikalisch polymerisiert. Man beobachtete ein Ausfällen der Polymere während der Polymerisation.

Das isolierte Polymer ist eine klebrige Masse, die sich sehr schwer trocknen lässt. In gängigen Lösungsmitteln beobachtet man keine vollständige Auflösung des Polymers, der lösliche Anteil lässt sich jedoch mittels GPC mit DMF als Lösungsmittel analysieren. Dieser Anteil der Homopolymere enthält Cyclodextrin, freie Monomere sowie Oligomere. In den GPC-Diagrammen wurde kein chirales Signal der Polymerpeaks beobachtet. Somit konnte der mögliche Einbau von CD in die Polymere hier nicht nachgewiesen werden. Dies ist möglicherweise auf das Abfädeln von CD bei höherer Temperatur (65 °C) zurückzuführen. Während der Polymerisation wurde dieses Phänomen bereits beobachtet. Je höher die Temperatur, desto trüber wurde die Suspension des Komplexes in Wasser. Dagegen wurde die wässrige Suspension bei T < 12°C klar.

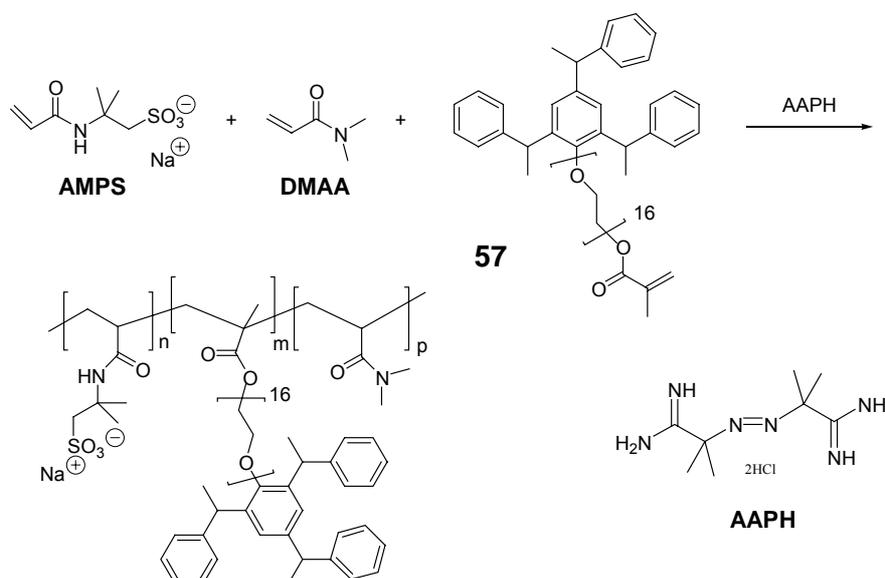
4.7.3 Synthese der Copolymere aus DMAA und den CD-Komplexen des Makromonomers (57a) mittels freier radikalischer Polymerisation

Die Polymerisationen wurden radikalisch bei 65 °C durchgeführt. Hierzu wurde 5 mol.-% des Makromonomers (57) eingesetzt. Das entstehende Polymer fiel während der Polymerisation aus. Das Einpolymerisieren des Funktionsmonomers konnte mittels GPC nachgewiesen werden.

Im Elutionsdiagramm der Copolymere erkennt man die Signale der Copolymere unterschiedlichen Molekulargewichtes. Die unterschiedliche Stärke der UV-Signale der Peaks zeigt die Einpolymerisation des Funktionsmonomers, da das Homopolymer von DMAA UV-inaktiv ist. Durch das Einpolymerisieren des Funktionsmonomers, das die UV-aktive Tristyrylphenol-Gruppe besitzt, werden die Copolymere entsprechend UV-aktiver. Weiterhin zeigt die GPC-Messung, dass das Molekulargewicht der Polymere nicht direkt mit dem Anteil an 57 in den Copolymeren korreliert. Das Funktionsmonomer wird somit statistisch in das Copolymer eingebaut. Im Falle eines alternierenden Einbaus würde die relative Intensität der UV-Signale mit steigendem Molekulargewicht der Copolymere ebenfalls steigen.

Es wurde kein „chirales“-Signal des Copolymerpeaks im GPC-Elutionsdiagramm detektiert. Vermutlich sind die meisten CD-Moleküle nach der Polymerisation bei 65 °C abgefädelt. Die in dem Polymeren verbleibende geringe Menge an CD liegt außerhalb des Messungsbereiches des Chiralysers.

4.7.4 Synthese der wasserlöslichen, hydrophob assoziierenden Polymere mittels freier radikalischer Polymerisation



Die Synthesen der Polymere wurden in Wasser mit unterschiedlichen Mengen an **57** durchgeführt. Dabei dient das wasserlösliche AAPH als Initiator, die Temperatur für alle Polymerisationen betrug 65 °C. Tabelle 11 zeigt die Bedingungen und Ergebnisse der Synthesen der Polymere. Um den Effekt von CD auf die Eigenschaften der Polymere zu untersuchen, wurden Polymere ohne Verwendung von Me₂-β-CD mittels Emulsionspolymerisation synthetisiert. Nach der Polymerisation wurden die Polymere durch Umfällung gereinigt. In den Filtraten wurde nur ein Polymerrest mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen, welche eine annähernd quantitative Umsetzung der Monomere beweist. Die Molekulargewichte der synthetisierten hydrophob assoziierenden Polymere werden in Abschnitt 4.8.3 diskutiert.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse der Synthese der hydrophob assoziierenden Polymere

Polymer Nr.	Makromonomer (57) (gew.-%)	Me ₂ -β-CD (gew.-%)	Initiator (mol.-%)	AMPS:DMAA (mol:mol)	Feststoffgehalt (gew.-%)	Ausbeute (%)	T _g °C
HMP1	0,8	3,2	3,5	4,1:1	15,3	> 90%	171,2
HMP2	1,0	3,0	3,1	4,1:1	15,0	> 90%	156,7
HMP3	2,3	9,2	3,3	3,6:1	15,7	> 90%	169,3
HMP4	3,0	9,0	3,1	4,1:1	16,0	> 90%	167,9
HMP5	4,7	18,8	3,5	4,1:1	15,8	> 90%	159,3
HMP6	4,9	14,7	2,9	3,8:1	17,0	> 90%	166,3
HMP7	1,1	-----	3,6	4,0:1	16,9	> 90%	166,3
HMP8	2,8	-----	3,3	3,5:1	17,6	> 90%	156,6
HMP9	2,9	-----	3,3	4,2:1	15,3	> 90%	169,9
HMP10	4,7	-----	3,5	3,8:1	17,6	> 90%	137,7
HMP11	4,9	-----	3,1	4,2:1	19,0	> 90%	171,3
HMP12**	4,5	13,5		4,9:1	10,8	70%	119,8

** : HMP12 wurde mittels Redoxinitiator bei tieferen Temperatur (0-5 °C) synthetisiert.

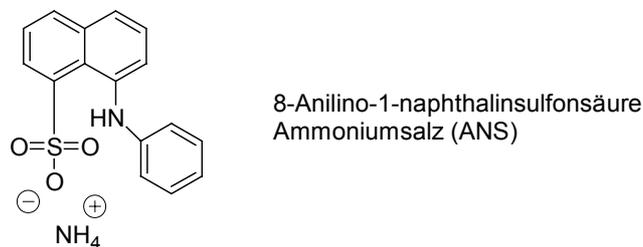
4.8 Charakterisierung der hydrophob assoziierenden Polymere

4.8.1 Methode zur Charakterisierung der Assoziatbildung der hydrophob assoziierenden Polymere

Eine wichtige Eigenschaft der assoziierenden Polymere ist die Bildung von Assoziaten, welche entscheidend für die viskoelastischen Eigenschaften der Polymere sind. Daher stellen die Untersuchungen der Eigenschaften der Assoziat die wichtigsten Aufgaben zur Charakterisierung von assoziierenden Polymeren dar.

Fluoreszenzprobe-Technik und dynamische Lichtstreuung (DLS) sind neben Rheomessung zwei leistungsfähige Methoden zur Charakterisierung von Assoziaten.

Bei der Fluoreszenzprobe-Technik handelt es sich um die Verwendung der Abhängigkeit der Fluoreszenz einer Probe von ihrer physikalischen Umgebung. Hierbei sind Parameter wie z.B. Polarität, Basizität oder Ionenstärke von Bedeutung. In den wässrigen Lösungen der assoziierenden Polymere bilden sich Assoziate, in deren Inneren andere physikalische Bedingungen als im Wasser herrschen. Die sich ins Innere der Assoziaten ausrichtende Fluoreszenzprobe zeigt wegen der Änderung der physikalischen Umgebung eine Veränderung der Intensität und maximalen Wellenlänge seiner Fluoreszenzbande. Die Fluoreszenzmessung erfolgt für Polymerlösungen unterschiedlicher Polymerkonzentration. Beim Überschreiten einer bestimmten Konzentration der Polymere bilden sich Assoziate. Als dessen Folge beobachtet man die Veränderung der Fluoreszenz der Fluoreszenzprobe. Hierdurch ist es möglich, die CMC zu bestimmen.



In dieser Arbeit wird 8-Anilino-1-naphthalinsulfonsäure Ammoniumsalz (**ANS**) als Fluoreszenzprobe zur Charakterisierung der hydrophoben Assoziatbildung der synthetisierten assoziierenden Polymere verwendet. Die Fluoreszenz von **ANS** ist stark von der Polarität seines Umfeldes abhängig. Je unpolarer das Umfeld ist, desto stärker ist die Fluoreszenzintensität mit gleichzeitig größeren hypsochromen Verschiebungen der Fluoreszenzbanden. Eine andere Eigenschaft von **ANS** ist die Unabhängigkeit der Fluoreszenz von pH-Werten seiner Umgebung bei $\text{pH} > 6^{71}$. Somit stellt **ANS** den idealen Kandidaten zur Untersuchung der Assoziatbildung der hydrophob assoziierenden Polymere dar. Abb. 64 zeigt die Fluoreszenzspektren von **ANS** in wässriger Umgebung bei An- und Abwesenheit von α -CD dar.

Die Polarität der Lösung wird durch Zusatz von α -CD (0,19%) leicht erniedrigt. Man erkennt in Abb. 64 bei leichtester Veränderung der Polarität schon eine Verstärkung der Fluoreszenzintensität von 1,05 auf 1,20 u.a. und eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande von λ_{max} 527 nm auf λ_{max} 525 nm.

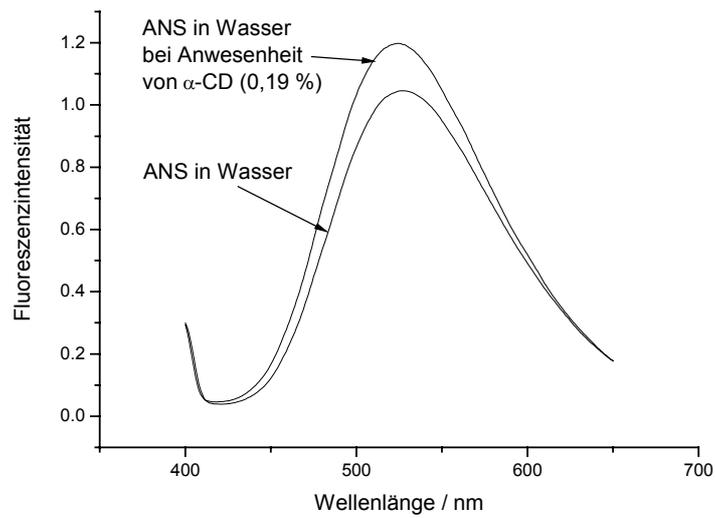
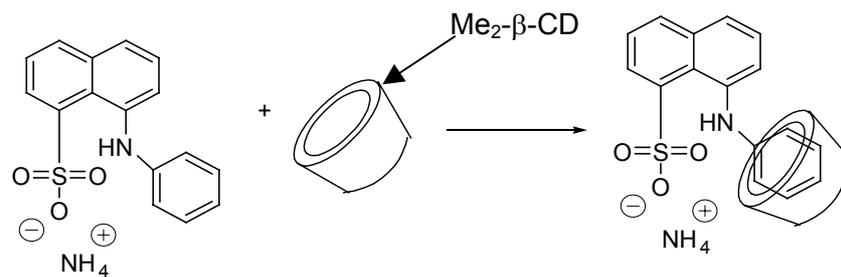


Abb. 64: Fluoreszenzspektren von **ANS** ($1,9 \cdot 10^{-5}$ M) bei unterschiedlicher Polarität der Lösung.



Ein extremer Fall der Fluoreszenzveränderung zeigt ANS bei Anwesenheit von Me₂-β-CD. Es ist bekannt, dass Me₂-β-CD eine hydrophobe Höhle besitzt und deswegen mit vielen wasserunlöslichen Verbindungen wasserlösliche Komplexe bildet^{82,92}. Hierbei bilden Me₂-β-CD und ANS einen Wirt-Gast-Komplex, der ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

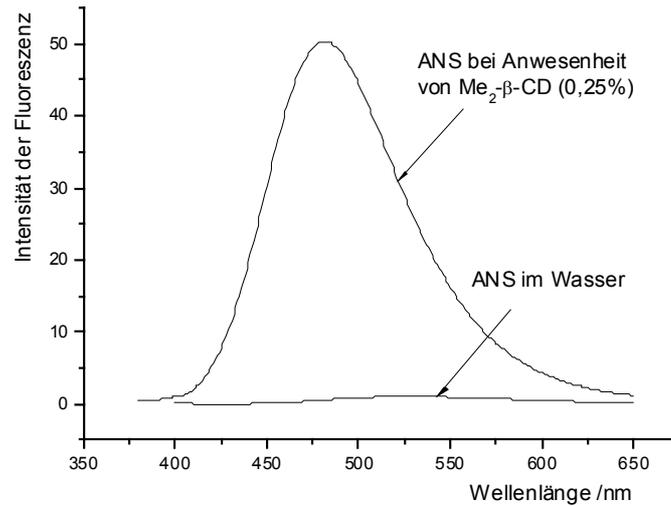


Abb. 65: Fluoreszenzspektrn von ANS im Wasser bei An- und Abwesenheit von $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$.

Abb. 65 zeigt die Fluoreszenzspektrn von ANS im Wasser bei An- und Abwesenheit von $\text{Me}_2\text{-}\beta\text{-CD}$. Nach der Einlagerung der Phenylgruppe von ANS in die hydrophobe Kavität von CD wird die Intensität seiner Fluoreszenz in großem Ausmaß verstärkt (von 1,05 auf 50,32 u.a. gestiegen) unter gleichzeitiger Verschiebung der λ_{max} von 527 nm auf 481 nm.

DLS ist eine leistungsfähige Methode zur Bestimmung der hydrodynamischen Durchmesser der Mikropartikel in Lösungen. Dabei handelt es sich um die Messung der Brown'schen Bewegung der Partikel. Prinzipiell bewegt sich ein größerer Partikel in Lösung langsamer als ein kleinerer Partikel. Die Stokes-Einstein-Gleichung (31) beschreibt die Beziehung zwischen der Bewegungsgeschwindigkeit und der Größe des Partikels.

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_m} \quad (31)$$

k_B : Boltzmann Konstante; T: Temperatur; η : Viskosität des Lösungsmittels;

D_m : Diffusionskonstante der Partikel

R_h : hydrodynamischer Radius der Partikel

Wenn ein Laserstrahl einen Partikel trifft, wird das Laserlicht in alle Richtungen gestreut. Wegen der Brown'schen Bewegung fluktuiert die Intensität des Streulichtes. Praktisch wird die Korrelation der Intensität des Streulichtes bei Zeit t und t + n* δt gemessen. Dabei ist t in der Größenordnung von 1 bis 10 Millisekunden und δt in der Größenordnung von Nanosekunden. Die Korrelation des Streulichtes ist eine Funktion der Zeit, die sich mit der Zeit

auf Null vermindert. Die Diffusionskonstante lässt sich dann aus der Verminderungsgeschwindigkeit der Korrelation des Streulichtes (Γ) und dem Streuvектор (q) mittels Gleichung (32) berechnen.

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (32)$$

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

n : Brechungsindex der Lösung

θ : Streuwinkel

λ : Wellenlänge des Streulichtes

Weiterhin wird der hydrodynamische Durchmesser der Partikel mittels der Stokes-Einstein-Gleichung berechnet. Praktisch wird das Streulicht mit einem Winkel von 173° zu Einstrahlrichtung gemessen. Dies ist die sogenannte „*Non-Invasive Back-Scatter*“ (NIBS) Technik (Abb. 66).

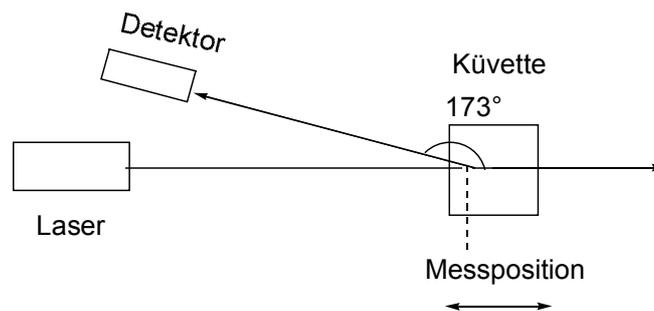


Abb. 66: NIBS-Technik bei der Messung der Größe von Partikeln mittels DLS. Die Messposition ist einstellbar

Die Verwendung der NIBS-Technik ist mit vielen Vorteilen verbunden. Zum einen ist es möglich, die Partikel in konzentrierten Lösungen zu messen. Zum anderen werden die Störungen von großen Partikeln wie Luftblasen oder Staubkörnchen auf Messergebnisse stark vermindert, da große Partikeln meistens in der vorwärts Richtung des Lasers streuen. In Abb. 67 ist das Resultat einer DLS-Messung einer 1,91 mM wässriger CD-Lösung dargestellt. Dabei wurde zuerst die Messposition je nach der Konzentration der Probenlösung automatisch vom Gerät eingestellt. Bei verdünnter Lösung ist die Messposition näher am Zentrum der Küvette, wo sich die Probenlösung befindet. Bei konzentrierter Lösung ist die Messposition näher an der Wand der Küvette. Durch die Berechnung der Korrelationsfunktion bekommt man die Messergebnisse: Me₂-β-CD hat einen durchschnittlichen Durchmesser von 1,5 nm nach der DLS-Messung, der dem theoretischen Wert entspricht.

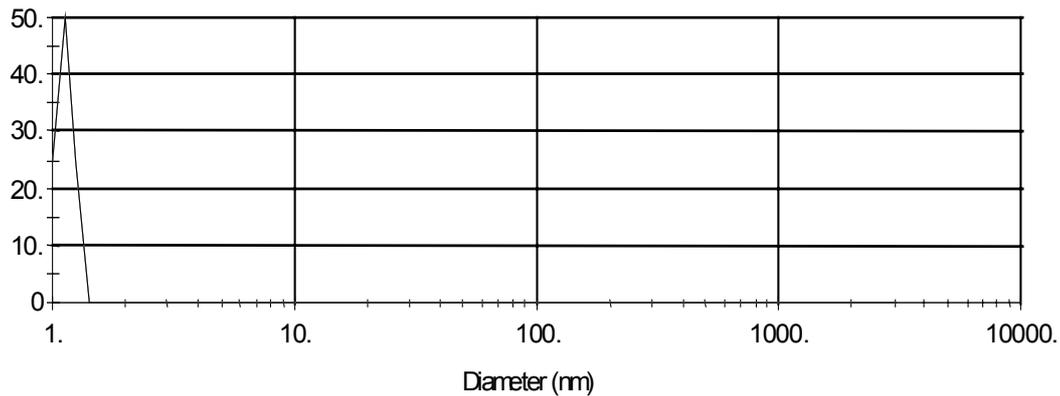


Abb. 67: Volumenverteilung der Größe von Me₂-β-CD in Wasser gemäß DLS-Messung

4.8.2 Charakterisierung von TS160 mittels Fluoreszenzprobe-Technik und DLS-Messung

TS160 ist die wesentliche Funktionsgruppe der hydrophob assoziierenden Polymere, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Daher ist die Charakterisierung der Assoziatenbildung von TS160 in Wasser unentbehrlich für die Untersuchungen der assoziierenden Polymere. Die Eigenschaft der Assoziatenbildung von TS160 in Wasser wurde bei unterschiedlichen Bedingungen (Salzeffekt, Baseneffekt) untersucht. Dabei ermittelt die Fluoreszenzprobe-Technik die CMC im Bereich von niedrigen Konzentrationen, DLS die Abmessung der Assoziat im Bereich von mittleren bis hohen Konzentrationen der wässrigen Lösung von TS160.

Im Wasser bildet der hydrophobe Teil von TS160 bei ausreichender Konzentration hydrophobe Assoziat, in denen sich das in Wasser leicht lösliche ANS einlagert. In Abb. 68 werden die maximalen Intensitäten der Fluoreszenz von ANS gegen die Konzentrationen von TS160 in wässrigen Lösungen ohne Zusatz von Salz und Base aufgetragen. Die Konzentration der Fluoreszenzprobe (ANS) bleibt für alle Lösungen konstant bei $1.9 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Bei niedrigen Konzentrationen von TS160 (kleiner als 0,006 g/l) erkennt man fast keine Veränderung der Fluoreszenzintensität von ANS. Bei Überschreiten einer Konzentration von 0,10 g/l (CMC) steigt die Fluoreszenzintensität jedoch drastisch an. Diese Veränderungen der Fluoreszenz weisen darauf hin, dass sich beim Überschreiten einer Konzentration von 0,10 g/l der wässrigen Lösung von TS160 hydrophobe Assoziat in großer Maße bilden. Neben Veränderung der Intensität der Fluoreszenz werden die λ_{\max} der Fluoreszenzbanden ebenfalls hypsochrom verschoben (Abb. 69).

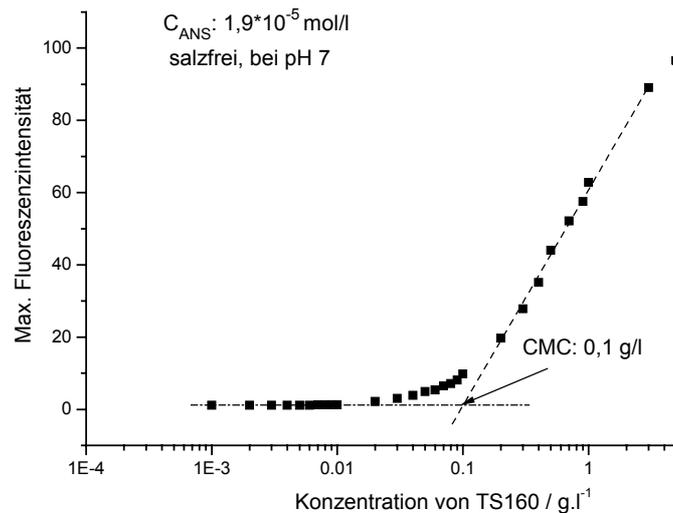


Abb. 68: Abhängigkeit der maximalen Fluoreszenzintensität der Fluoreszenzprobe (ANS) von den Konzentrationen des Tensides (TS160) in wässrigen Lösungen ohne Zusatz von Salz und Base.

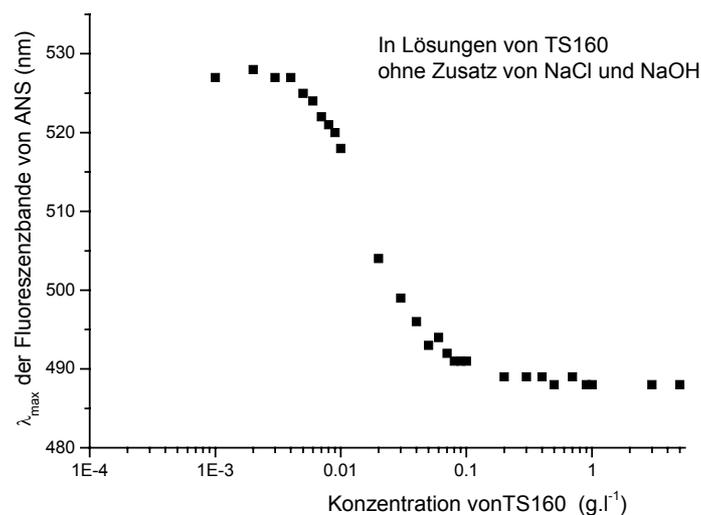


Abb. 69: Auftragen der λ_{max} der Fluoreszenzbande von ANS gegen die Konzentration des Tensides (TS160) im Wasser

Zwei Größen der gebildeten hydrophoben Assoziante bestimmen die Eigenschaften der Fluoreszenzbande von ANS: Die Anzahl und der Umfang der Assoziante. Die Polarität der Assoziante hängt von der Größe ab. Unter diesem Aspekt wurden die Durchmesser der hydrophoben Assoziante in den wässrigen Lösungen von TS160 mittels DLS gemessen. Abb. 70 zeigt die gemessenen Durchmesser der hydrophoben Assoziante der TS160-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen.

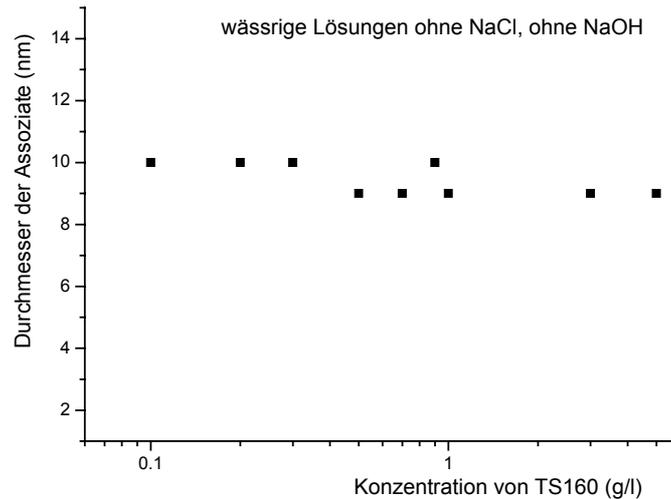


Abb. 70: Durchmesser der gebildeten hydrophoben Assoziat in wässrigen Lösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen an TS160

Die Intensität des Streulichtes bei der DLS-Messung hängt stark von der Abmessung der Assoziat ab. Um eine fehlerfreie Messung von DLS durchführen zu können, muss die Konzentration der kleineren Assoziat höher als die der größeren Assoziat sein. In den wässrigen Makromonomerlösungen von TS160 sind die gebildeten Assoziat kleiner. Daher wurde nur die Abmessung der Assoziat in den konzentrierten Lösungen gemessen. In konzentrierten TS160-Lösungen bilden sich hydrophobe Assoziat mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 9,3 nm, was einem Umfang von 30 nm entspricht. Nach der Computersimulation (Spartan-AM1, Abb. 71) besitzt der hydrophobe Kopf von TS160 eine Abmessung von 1,3 nm. Somit wird eine Aggregationsnummer (N_{agg}) von 23 von den TS160-Assoziaten berechnet. Die Abmessung der Assoziat ist unabhängig von der Konzentration von TS160.

Um den Salz- und Baseneffekt auf die Bildung der Assoziat zu untersuchen, wurde die Fluoreszenzabhängigkeit von der Konzentration des Tensides jeweils bei Anwesenheit von 2%iger NaCl oder NaOH (10^{-2} mol/l) gemessen (Abb. 72). Man beobachtet eine verstärkte Fluoreszenz von ANS in den Lösungen mit Salz. Dies weist darauf hin, dass die Anwesenheit von Salz die Bildung der hydrophoben Assoziat begünstigt. Die Anwesenheit von Base hat nur unbedeutende Wirkung auf die Fluoreszenzintensität der Fluoreszenzprobe. Der geringe Unterschied der Fluoreszenz ist auf die Polaritätsveränderung durch die Anwesenheit von NaOH (10^{-2} mol/l) zurückzuführen.

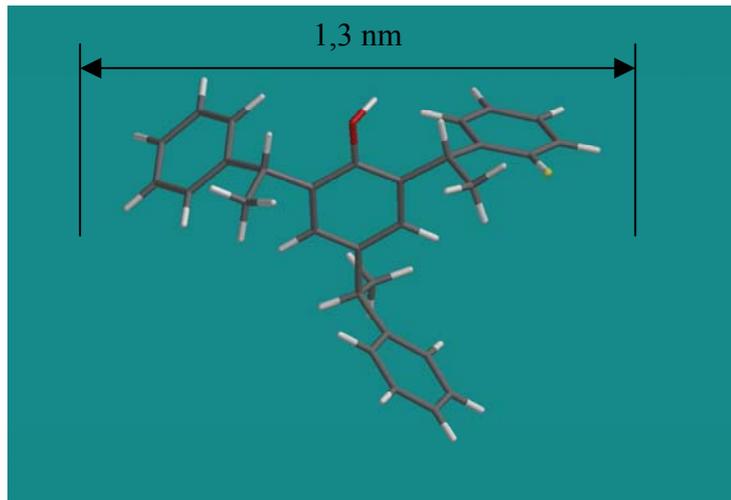


Abb. 71: Computersimulation (Spartan, AM1) von Tristyrylphenol

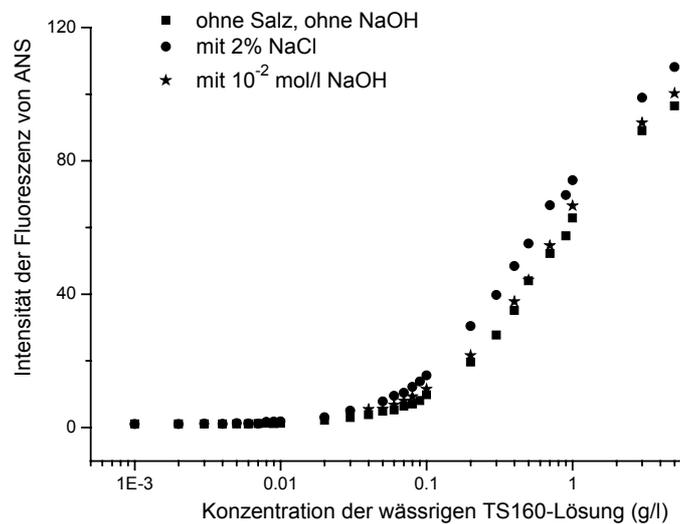


Abb. 72: Maximale Fluoreszenzintensität von ANS ($1,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in wässrigen Lösungen von TS160 unterschiedlicher Konzentration bei An- und Abwesenheit von NaCl oder NaOH.

Bei Anwesenheit von NaCl bilden sich in den TS160-Lösungen größere Assoziate als in den Lösungen ohne Salz (Abb. 73).

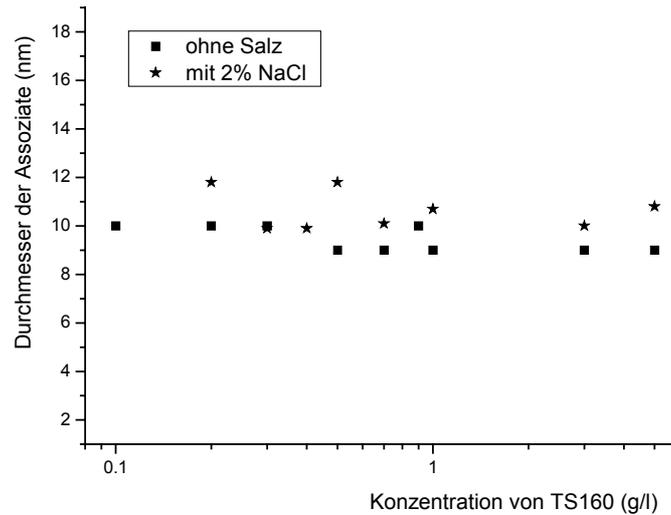


Abb. 73: Hydrodynamischer Durchmesser der gebildeten hydrophoben Assoziat in den TS160-Lösungen bei An- und Abwesenheit von NaCl

4.8.3 Charakterisierung der Assoziatbildung der hydrophob assoziierenden Polymere mittels Fluoreszenzprobe-Technik und dynamischer Lichtstreuung

Die synthetisierten Polymere sind wasserlösliche Polymere, die hydrophob assoziierende Funktionsgruppen enthalten. In Wasser bilden die Funktionsgruppen bei genügender höher Konzentration der Polymere hydrophobe Assoziat. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration bilden sich physikalische Netzwerke in den wässrigen Polymerlösungen. Somit wird die rheologische Eigenschaft der Polymerlösungen durch die Bildung der physikalischen Netzwerke beeinflusst. Die Bildung der hydrophoben Assoziat ist abhängig von vielen Faktoren. Eins davon ist der Gehalt an hydrophober Funktionsgruppe in den Polymerketten. Andererseits hängt die rheologische Eigenschaft von dem Molekulargewicht der Polymere ab. Daher stellen der Nachweis der Assoziatbildung, Bestimmung des Molekulargewichtes sowie Charakterisierung der hydrophoben Assoziat die wichtigsten Aufgaben dar.

Polymere mit unterschiedlichem Gehalt an hydrophob assoziierender Gruppe wurden bei An- und Abwesenheit von CD synthetisiert. Die Assoziatbildung der assoziierenden Polymere im Wasser wurde mittels Fluoreszenzprobe-Technik qualitativ bewiesen, und die Abmessungen der Assoziat bzw. Netzwerke mittels DLS qualitativ bestimmt. Desweiteren wurde die Bestimmung des Molekulargewichtes der Polymere ebenfalls mittels DLS durchgeführt.

In dieser Arbeit dient ANS wie zuvor der Charakterisierung der Assoziatbildung. Abb. 74 zeigt die Fluoreszenzspektren von ANS in wässrigen Lösungen von HMP6 unterschiedlicher Konzentration. Darin erkennt man deutlich die Fluoreszenzveränderung des

Fluoreszenzmarkers. Im Wasser zeigt ANS bei Abwesenheit von Polymer nur eine schwache Fluoreszenz bei λ_{\max} 525 nm. Mit steigender Polymerkonzentration verstärkt sich die Fluoreszenz von ANS. Bei einer Konzentration an Polymer von 9,15 g/l steigt die Fluoreszenz ca. von 1 auf 11, bei gleichzeitiger hypsochromer Verschiebung der λ_{\max} von 525 nm auf 485 nm.

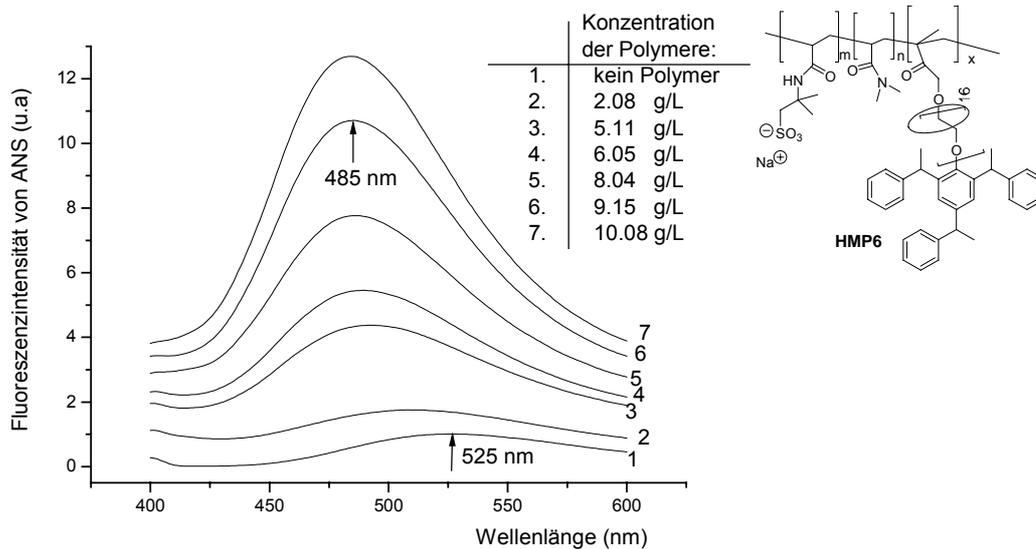


Abb. 74: Fluoreszenzspektren von ANS in wässrigen Lösungen von HMP6 unterschiedlicher Konzentration.

Um die CMC zu ermitteln, wurde die Veränderung der maximalen Fluoreszenzintensität von **ANS** in Abhängigkeit von der Konzentration der Polymerlösungen von HMP2, HMP4 und HMP6 aufgetragen (Abb. 75). In Abb. 75 erkennt man deutlich, dass sich die max. Fluoreszenzintensität von ANS mit der Konzentration der Polymerlösungen verändert. Bei $C_{\text{Polym}} < 0,1$ g/l ist noch keine signifikante Veränderung der Fluoreszenz von **ANS** in den Polymerlösungen zu erkennen. Bei $0,1 < C_{\text{Polym}} < 1$ g/l beobachtet man bereits einen geringen Anstieg der Fluoreszenzintensität in Verbindung mit einer leichten hypsochromen Verschiebung der Fluoreszenzbande. Beim Überschreiten einer Konzentration von 1 g/l erfolgt eine drastische Verstärkung der Fluoreszenzintensität von **ANS** mit steigender Konzentration der Polymerlösungen für alle Polymere (HMP2, HMP4 und HMP6), welches auf eine massive Assoziat- bzw. Aggregatbildung in den konzentrierten Polymerlösungen hindeutet. Je höher der Anteil des assoziierenden Monomers in den vermessenen Polymeren, desto stärker steigt die Fluoreszenzintensität von ANS mit der Konzentration der Polymerlösung. Bei z.B. einer Konzentration von 9 g/l zeigt ANS in einer Lösung von HMP2 (1 gew.-% an assoziierendem Monomer) eine Fluoreszenzintensität von 3,70 u.a, in Lösung von HMP4 (3 gew.-% an assoziierendem Monomer) 5,63 u.a. und HMP6 einen Wert von 10,71 u.a. Der höhere Anteil an assoziierendem Monomer in den Polymeren begünstigt die

Assoziatbildung. Das Polymer mit höherem Gehalt des assoziierenden Monomers bildet in Wasser demnach entweder mehr hydrophobe Assoziate oder größere Aggregate als das Polymer gleicher Konzentration, welches aber weniger Funktionsmonomere enthält.

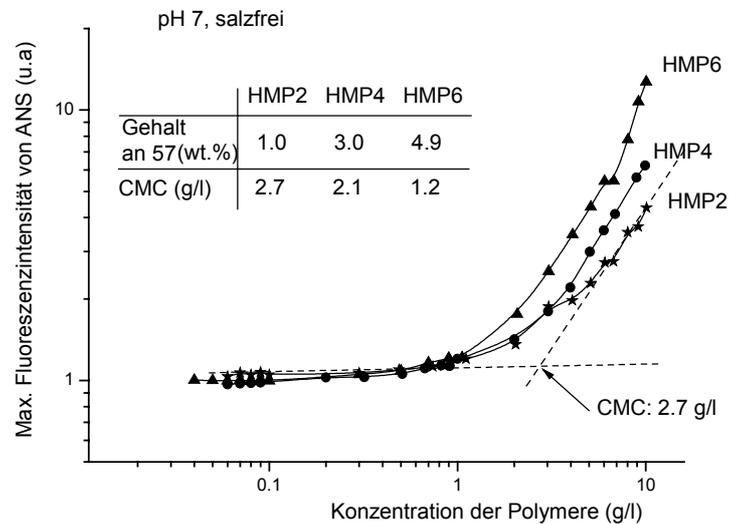


Abb. 75: Max. Fluoreszenzintensität von **ANS** in wässrigen Polymerlösungen (pH 7) in Abhängigkeit von der Konzentration der Polymere. Die Konzentration von **ANS** ($1,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l) bleibt bei allen Messungen konstant.

In Abb. 75 erkennt man einen starken Anstieg der Fluoreszenzintensität der Fluoreszenzprobe in höheren Konzentrationsbereichen der Polymerlösungen. Die kritische Assoziat- bzw. Aggregatbildungskonzentration des Polymersystems ist nicht so leicht erkennbar wie die des monomeren Tensides. Dennoch lässt sich die CMC der Polymere nach einer bekannten Methode⁹³ abschätzen. Die Anwesenheit von CD hat Einfluss auf die Assoziatbildung. Abb. 76 zeigt die Tendenz der Assoziatbildung in wässrigen Lösungen der Polymere mit und ohne CD. Polymere mit CD (HMP6) zeigen eine CMC von 1,2 g/l. Polymere ohne CD (HMP11) zeigen eine niedrigere CMC (0,6 g/l). Im höheren Konzentrationsbereich zeigt die Fluoreszenzprobe in Lösungen der Polymere ohne CD stärkere Fluoreszenz als in Lösungen der Polymere mit CD. Diese Befunde weisen darauf hin, dass die Anwesenheit von CD die Assoziatbildung in Wasser erschwert. Dies ist vermutlich auf den sog. Volumeneffekt des Cyclodextrins zurückzuführen (Abb. 77). Zum einen erhöht die Anwesenheit von CD die Energiebarriere zur Bildung der Assoziate durch den Einschluss der PEO-Spacer. Zum anderen setzt die Anwesenheit von CD in unmittelbarer Nähe der hydrophoben Funktionsgruppe die Ionenstärke herab. Da die Synthese der assoziierenden Polymere bei 65 °C durchgeführt wurde, sind nur wenige CD in den Polymeren eingebaut. Diese lassen sich daher nicht mittels eines polarimetrischen Detektors der GPC-Anlage detektieren. Jedoch lässt sich die Anwesenheit der wenigen CD-

Moleküle fluoreszenzspektroskopisch nachweisen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem der DLS-Messungen überein, die in folgenden Abschnitten diskutiert werden.

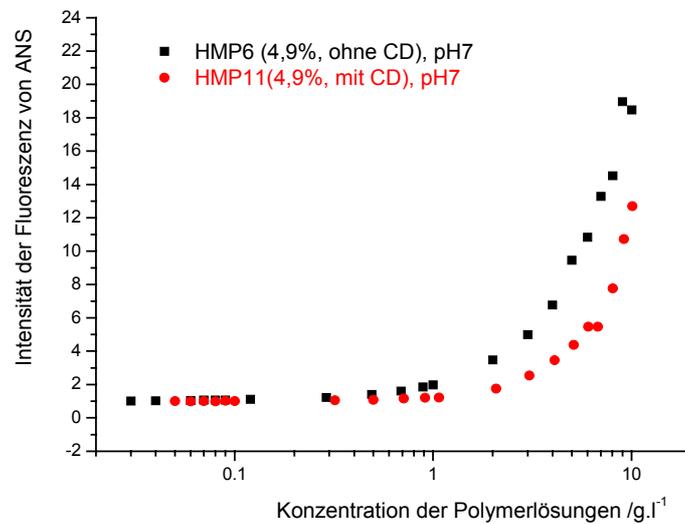


Abb. 76: Veränderung der max. Fluoreszenz der Fluoreszenzprobe mit der Konzentration der Polymere mit und ohne CD. Der Gehalt an assoziierendem Monomer beträgt bei beiden Polymeren 4,9 gew.-%. Die Aufnahmebedingungen der Fluoreszenzspektren sind konstant.

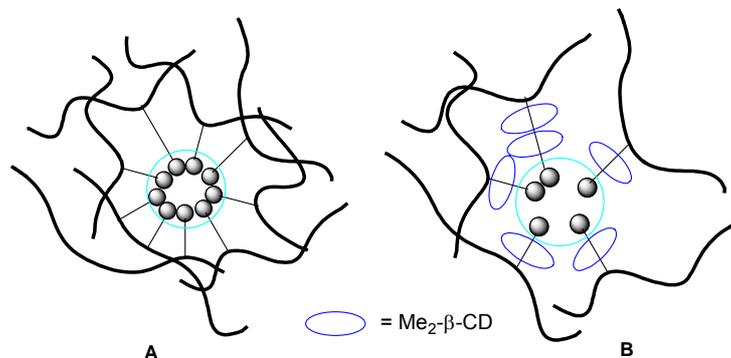


Abb. 77: Schematische Darstellung der Assoziatbildung der synthetisierten assoziierenden Polymere in Wasser **A.** ohne CD und **B.** mit CD

Die Bildung der hydrophoben Assoziatbildung kann ebenfalls mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert werden. Die DLS Messungen der wässrigen Lösungen der assoziierenden Polymere wurden bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt.

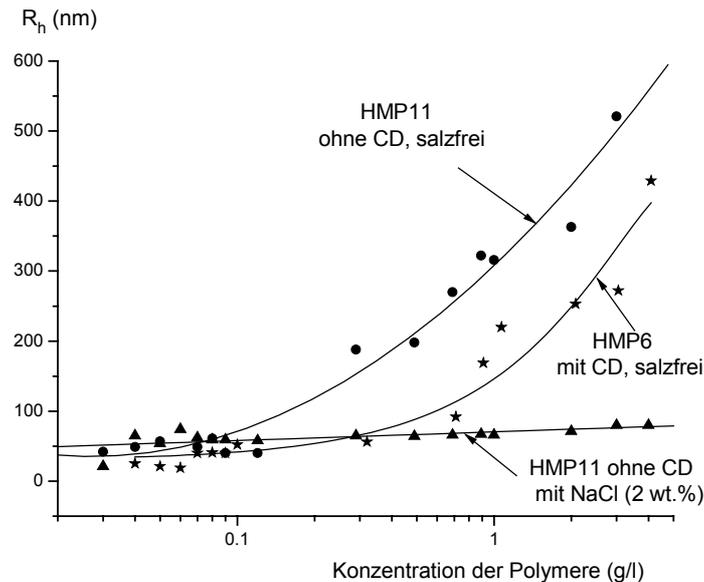


Abb. 78: Hydrodynamischer Durchmesser der Assoziate im Verhältnis zu Konzentration der hydrophob assoziierenden Polymere in Wasser. Der Gehalt des assoziierenden Monomers beider Polymere liegt bei 4,9 gew.-%.

Abb. 78 zeigt die Auftragung der Abmessung der gebildeten Assoziate gegen die Konzentration der wässrigen Polymerlösungen von HMP6 und HMP11. Im niedrigen Konzentrationsbereich ($\leq 0,1$ g/l) wurden Assoziate mit Durchmessern von ca. 50 nm in den wässrigen Lösung von HMP6 und HMP11 detektiert. Bei Konzentrationen größer als 0,1 g/l bilden sich intermolekulare Assoziate, deren Durchmesser sich mit steigender Konzentration der Polymerlösung vergrößert. Schließlich bilden sich in den konzentrierten Lösungen von HMP6 Assoziate bis zu einer Größe von 450 nm, in den konzentrierten Lösungen von HMP11 bis zu einer Größe von 550 nm. Assoziate mit Durchmessern in Größenordnung von mehreren Hunderten nm gehören zu Netzwerken bzw. großen Aggregaten. Somit wird die hydrophobe Netzwerkbildung in den assoziierenden Polymerlösungen mittels DLS qualitativ nachgewiesen. Bei Anwesenheit von Salz bilden sich wegen der Abschirmung der elektrostatischen Abstoßung der Polymerketten (Polyelektrolyte) ausschließlich intramolekulare Assoziate. HMP6 wurde aus dem CD-Komplex des Assoziierenden Funktionsmonomers synthetisiert. Es ist daher sehr möglich, dass HMP6 einen kleinen Anteil von Rotaxanen enthält (Abb. 77B). Die Anwesenheit von CD um den PEO-Spacer zwischen den hydrophob assoziierenden Funktionsgruppen und den Polymerketten erschwert die Bildung der Assoziate. Zum einen erschweren die voluminösen CDs die Annäherung der hydrophob assoziierenden Funktionsgruppen zueinander, zum anderen setzt vermutlich CD die Polarität in der unmittelbaren Nähe der Funktionsgruppen herab. Daher beobachtet man in Abb. 79, dass sich generell größere Assoziate in wässrigen

Lösungen von HMP11 (ohne CD) als in Lösungen von HMP6 (mit CD) bilden. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem der Fluoreszenzprobe-Technik überein.

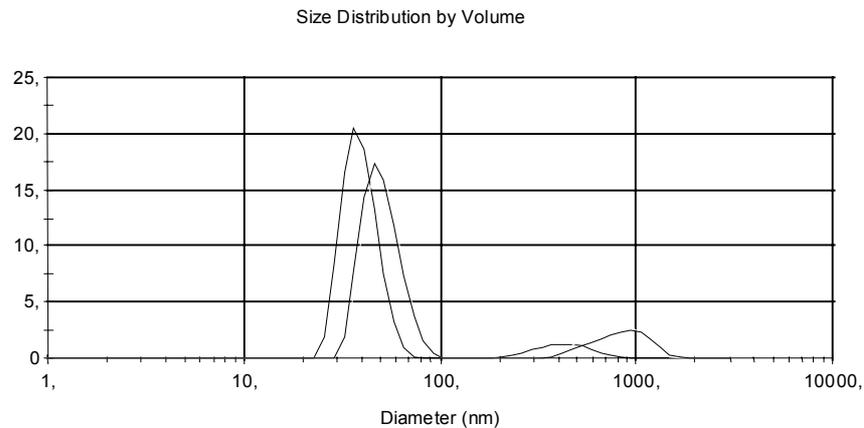


Abb. 79: Ergebnis der DLS-Messung: Die Volumenverteilung der gebildeten hydrophoben Assoziante in wässriger Polymerlösung von HMP11 bei einer Konzentration von 0,12 g/l.

Weiterhin zeigen die DLS-Messungen, dass sich die intermolekularen Assoziante bereits in verdünnten wässrigen Lösungen der synthetisierten assoziierenden Polymere bilden. Bei einer Konzentration von 0,12 g/l wurden in der wässrigen Lösung von HMP11 Assoziante mit einer Größe von ca. 1000 nm detektiert (Abb. 79). Mit steigender Konzentration der Polymere konnte eine steigende Größe der gebildeten Assoziante nachgewiesen werden. Neben den größeren Aggregaten liegen zusätzlich kleine Assoziante in konzentrierten Lösungen vor. Bei einer Konzentration von 1,0 g/l der Polymerlösung von HMP11 wurden neben größeren Aggregaten immer noch kleinere Assoziante mit einem Durchmesser von ca. 30 nm detektiert (Abb. 80).

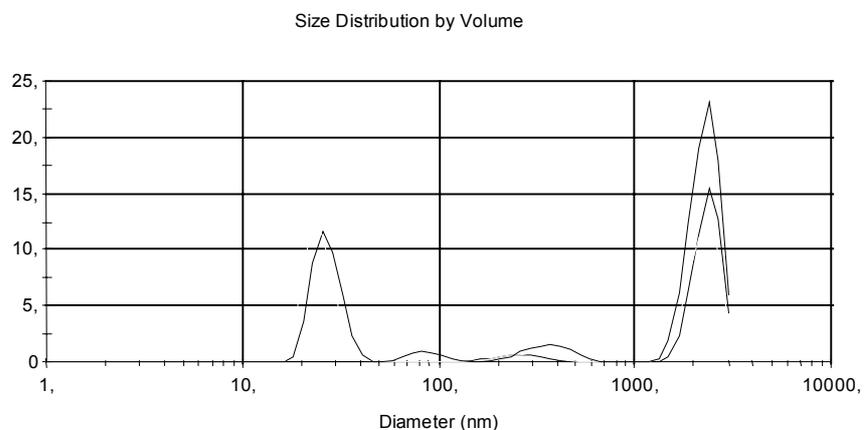


Abb. 80: Ergebnis der DLS-Messung: Die Volumenverteilung der gebildeten hydrophoben Assoziante in wässriger Polymerlösung von HMP11 bei einer Konzentration von 1,0 g/l.

4.8.4 Bestimmung des Molekulargewichtes der hydrophob assoziierenden Polymere mittels dynamischer Lichtstreuung

Das Molekulargewicht des statistischen Knäuels mit Idealkonstruktion kann mit Hilfe der Irrfluggleichung (33) beschrieben werden⁹⁴.

$$\left(\overline{h_0^2} \right)^{1/2} = k_1 * M^{0,5} \quad (33)$$

$\left(\overline{h_0^2} \right)^{1/2}$: mittels Lichtstreuung gemessener mittlerer Fadenendenabstand

In der Realität weichen die Polymerknäuel je nach Lösungsmittel, Konstitution der Polymerketten sowie Temperatur mehr oder weniger von der Idealkonstruktion ab. Die Beziehung zwischen dem mittleren Fadenendenabstand und dem Molekulargewicht ist eher mit Gleichung (34) zu beschreiben.

$$\left(\overline{h_0^2} \right)^{1/2} = k_2 * M^a \quad (34)$$

Bei den meisten Lösungen liegt a zwischen 0,6 und 0,8, nur in besonderen Fällen >1 und $<0,5$. In der jüngeren Zeit gab es zahlreiche Veröffentlichungen über die Charakterisierung der Polymere mittels der Kombination von statischer und dynamischer Lichtstreuung.⁹⁵⁻¹⁰⁰ Dabei wurde gefunden, dass Polymere mit derselben oder ähnlicher Struktur einer Beziehung zwischen Molekulargewicht und hydrodynamischem Durchmesser (35) gehorchen.

$$R_h = k_3 * M^a \quad (35)$$

R_h : durchschnittlicher hydrodynamischer Durchmesser des Polymerknäuels, das durch DLS ermittelt

In verdünnten Lösungen der Polyelektrolyte existieren die Polymerknäuel wegen der gegenseitigen Abstoßung der Ionen der Polymerkette in ziemlich aufgeweiteter Form. Die Bestimmung der Abmessung mittels statischer Lichtstreuung kann zu gravierend falschen Ergebnissen führen. Um dieses Problem zu vermeiden, werden häufig freibewegliche Ionen zu der Polymerlösung zugesetzt. Somit werden die sich gegenseitig abstoßenden Ionen der Polymerkette abgeschirmt. Die Polymerknäuel bleiben in unverzerrter Form. Prinzipiell ist die Bestimmung des Molekulargewichtes mittels DLS der Bestimmung durch GPC sehr ähnlich. Da der hydrodynamische Durchmesser bzw. Radius mit dem Molekulargewicht in einer Exponentialfunktion (35) steht, zumal „ a “ für Polymere derselben oder ähnlicher Struktur gleich ist, wird die Bestimmung des Molekulargewichtes mittels DLS nach

Erstellung einer Kalibrierungskurve des strukturähnlichen Polymerstandards bekannter Molekulargewichte durchgeführt.

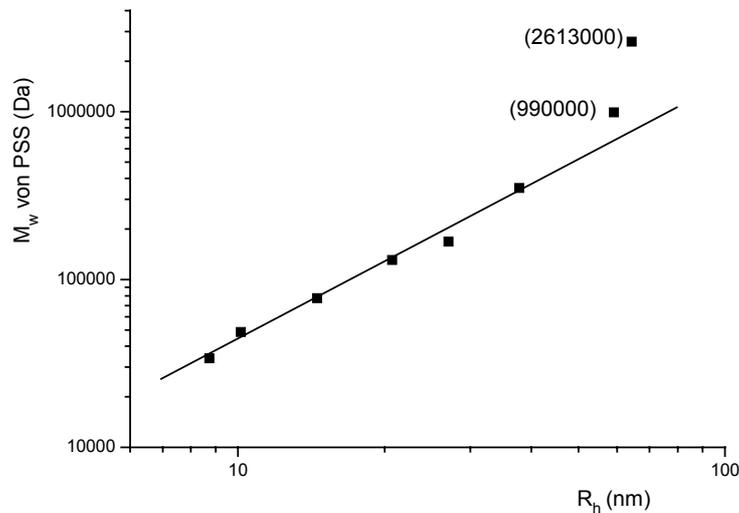


Abb. 81: Kalibrierungskurve von Poly(styrolsulfonat) (PSS) für die Bestimmung des Molekulargewichtes der synthetisierten hydrophob assoziierenden Polymere in wasser

Die Bestimmung des Molekulargewichtes der synthetisierten hydrophob assoziierenden Polymere (HMP1 – HMP13) wurde in wässriger NaCl-Lösung (2%) durchgeführt. Dabei dienten Natrium Poly(styrol sulfonate) von „Polymer Standards Service“ mit einem Sulfonierungsgrad von > 90% als Standardpolymer. Die Auftragung von $\lg M_w$ gegen $\lg R_h$ der Standardpolymere ergibt eine Kalibriergrade (Abb. 81), welche für die Auswertung der Molekulargewichte der synthetisierten hydrophob assoziierenden Polymere verwendet wird. Die Polymerketten der beiden PSS-Standards mit Molekulargewicht von 990000 und 2613000 wurden vermutlich durch die Filtration auseinander gebrochen, es wurden jeweils zwei Peaks detektiert. Man beobachtet deswegen eine Abweichung der beiden Messpunkte in Abb. 81. Daher wurden die beiden Punkte bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Da die Streulichtstärke von der Größe des Partikels stark abhängig ist, verwendet man gewöhnlich eine höhere Konzentration der Probelösung des Polymers mit niedrigerem Molekulargewicht und eine niedrigere Konzentration der Probelösung des Polymers mit höherem Molekulargewicht, um den möglichen Systemfehler zu vermeiden. Die Messung der hydrodynamischen Durchmesser der hydrophob assoziierenden Polymere wurde mit einer Konzentration von 0,2 g/l durchgeführt. Bei dieser Konzentration bildet sich in der wässrigen Lösung der Polymere noch keine große Anzahl der Netzwerke (Abb. 75). Daher besteht das Polymerknäuel in NaCl-Lösung nur aus einzelnen Polymerketten. Die gemessenen hydrodynamischen Durchmesser und Polydispersionsindizes der

assoziiierenden Polymere sowie die resultierten Gewichtsmittel der Molekulargewichte werden in Tabelle 12 aufgelistet.

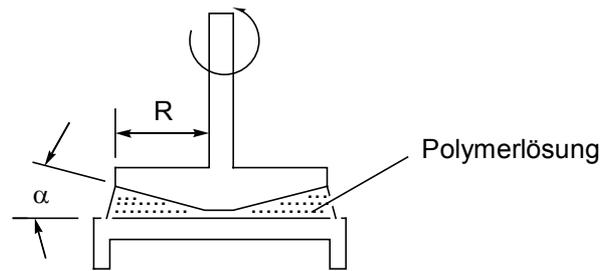
Tabelle 12: Ergebnisse der Bestimmung des Molekulargewichtes mittels DLS

Polymer Nr.	HMP1	HMP2	HMP3	HMP4	HMP5	HMP6
R_h (nm)	58,0	57,5	65,3	64,6	63,1	64,5
M_w (Da)	658.000	648.000	792.000	780.000	744.000	768.000
PDI	0,31	0,42	0,43	0,31	0,50	0,47
Polymer Nr.	HMP7	HMP8	HMP9	HMP10	HMP11	HMP12
R_h (nm)	58,0	56,4	54,8	61,3	66,7	48,5
M_w (Da)	658.000	639.000	609.000	711.000	803.000	491.000
PDI	0,35	0,41	0,45	0,34	0,49	0,60

Man erhält durch die Polymerisation von AMPS und DMAA bei 65 °C mittels AAPH als Initiator Polymere mit einem M_w von ca. 700000. Die Anwesenheit von assoziierenden Funktionsmonomeren und Cyclodextrin hat keine gravierend erkennbare Wirkung auf das Molekulargewicht der synthetisierten Polymere.

4.8.5 Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der hydrophob assoziierenden Polymere

Zur Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere werden zwei Messmethoden häufig verwendet. Bei einer Methode bestimmt man die Scherviskosität ($\eta(\dot{\gamma})$) der Polymerlösung bei unterschiedlichen Scherraten. Dabei wird die Polymerlösung in den Zwischenraum zwischen einem Kegel und einer planparallelen Platte gefüllt. Der Kegel dreht sich dann mit einer Drehzahl (n). Somit resultiert daraus eine Scherrate ($\dot{\gamma}$) und eine Schubspannung (σ). $\eta(\dot{\gamma})$ wird dann aus σ und $\dot{\gamma}$ abgeleitet. Abb. 82 zeigt schematisch eine Messvorrichtung sowie die mathematische Beziehung zwischen n , $\dot{\gamma}$, σ und $\eta(\dot{\gamma})$. Die Messvorrichtung kann je nach Bedarf Kegel-Platte, Platte-Platte- sowie Zylinder-System sein.



$$\gamma' = M \cdot n; \quad \eta = \sigma / \gamma'; \quad M_d = f \cdot \sigma$$

M, f: Faktor, der abhängig von R, α , sowie von der Messeinrichtung ist

M_d : Drehmoment

Abb. 82: Messeinrichtung und mathematische Umrechnungen zur Bestimmung der Scherviskosität von Polymerlösungen

Die zweite Methode zur Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaft der Polymere ist die Oszillationsrheologie-Messung. Dabei wird die Polymerlösung einer oszillierenden Deformation unterworfen. Man misst die lineare „Antwort“ der Polymere zu dieser Oszillationsdeformation. Somit kann man die Relaxationszeiten der Polymere und weiterhin die Information der Polymerstruktur erhalten. Abb. 83 zeigt die schematischen Erklärungen der Oszillationsmessung der Polymere und die zusammenhängenden Parameter.

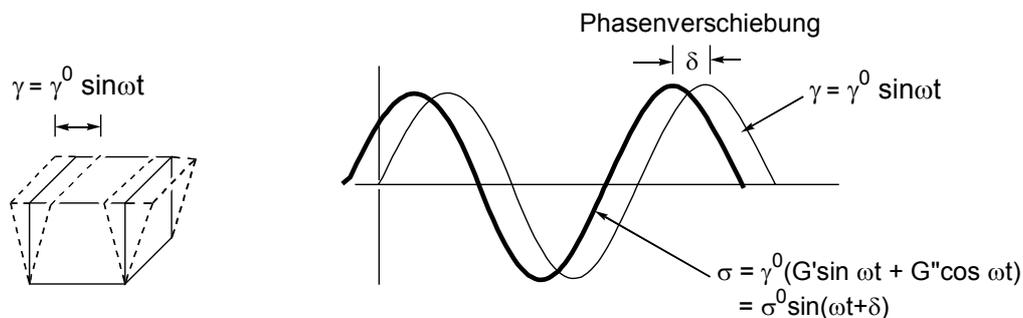


Abb. 83: Schematische Darstellung der Oszillationsdeformation an eine Polymerlösung und die resultierende Spannung

Die Phasenverschiebung zwischen der Deformation und der Spannung (δ) ist gleich 0° für reinen elastischen Körper und 90° für einen rein viskosen Körper. G' ist der Speichermodul, der die reversibel gespeicherte Deformationsenergie darstellt. G'' (Verlustmodul) gilt als Maß für die durch den viskosen Anteil irreversibel in Wärme umgewandelte Energie. Weitere Parameter werden in Abb. 84 schematisch sowie mathematisch dargestellt.

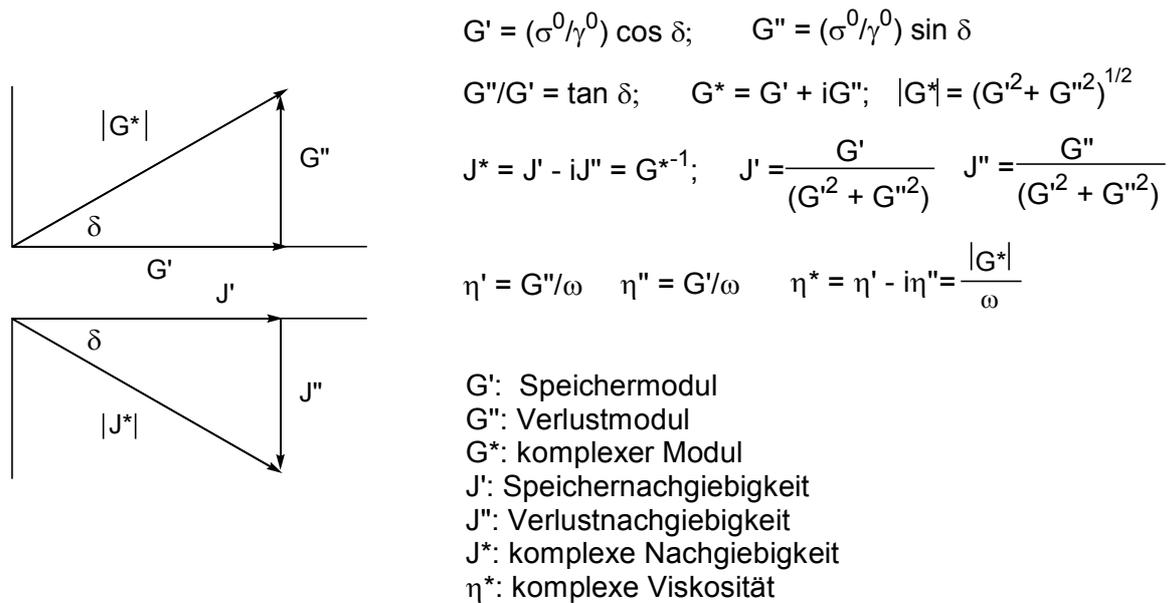


Abb. 84: Schematische und mathematische Darstellung der betreffenden Parameter bei der Oszillationsmessung von Polymerlösungen

4.8.5.1 Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften der Polymere mittels Scherviskositätsmessung

Die Messung der Scherviskosität der wässrigen Lösungen der hydrophob assoziierenden Polymere wurden mittels eines Viskotester (Haake VT550) mit einem Kegel-Platte-System (PK 5° 2) als Messsensor durchgeführt. Abb. 85 zeigt das Profil der Scherviskosität von HMP 9 (2,9 Gew.-% an assoziierenden Monomeren, ohne CD) bei 20 °C. Im niedrigen Scherbereich wird die Scherviskosität immer weniger abhängig von der Scherrate. Bei niedrigen Scherraten ist die Schubspannung klein, die in Polymerlösung gebildeten physikalischen, elastischen Netzwerke bleiben deswegen intakt. Daher beobachtet man ein Newton'sches Verhalten in kleinen Scherbereichen. Mit steigenden Scherraten steigt die Schubspannung, die physikalischen Netzwerke lösen sich allmählich auf (die sogenannte Sol-Gel-Transition). Diese Auflösung der Netzwerke durch Scherkraft ähnelt sehr dem Auflösungsprozess der Netzwerke durch Verdünnung der Polymerlösungen (Abb. 86). Ähnliche Phänomene werden bei unterschiedlichen assoziierenden Polymersystemen beobachtet^{101~104}.

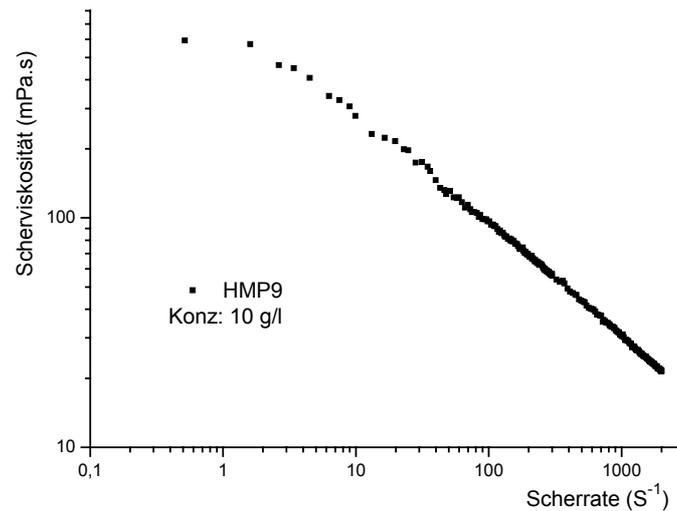


Abb. 85: Scherviskositäten des synthetisierten Polymers (HMP9) bei unterschiedlichen Scherraten

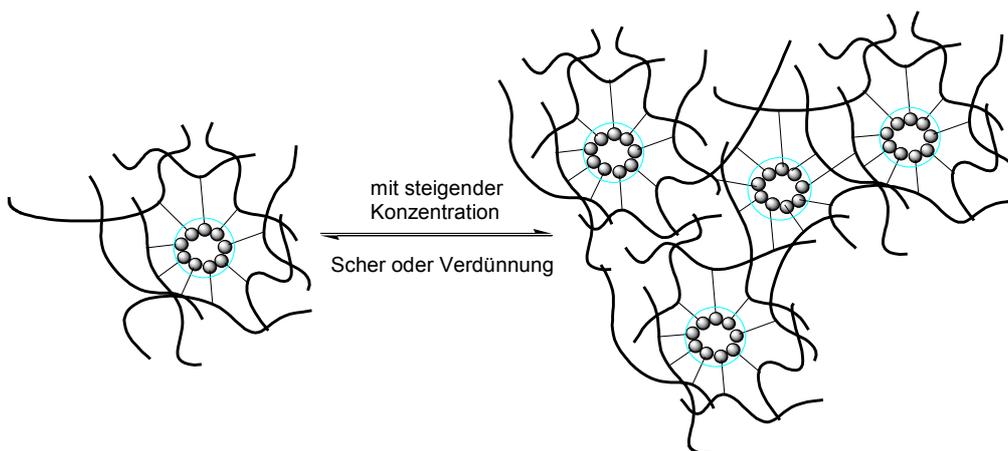


Abb. 86: Sol-Gel-Umwandlung in den synthetisierten hydrophob assoziierenden Polymerlösungen

Die Nullscherrate-Viskosität (η_0) ist nach Definition die Scherviskosität bei unendlich kleiner Scherrate. η_0 ist gleich der statischen Viskosität der Polymerlösung (η_{st}). Experimentell kann η_0 durch die Scherviskositätsmessung über den Carreau-Yasuda-Ansatz aus der Scherviskositätskurve extrapoliert werden¹⁰⁵. In Tabelle 13 wird die Zusammenfassung von η_0 der synthetisierten Polymere wiedergegeben. HMP12 wurde mittels Redoxpolymerisation bei 0 °C bei Anwesenheit von CD synthetisiert. Er zeigt keine erkennbare Viskosität. Die niedrige Viskosität von HMP12 liegt außerhalb des Messbereiches von VT550.

Tabelle 13: Zusammenfassung von η_0 der synthetisierten Polymere

Polymer Nr.	57 (gew.-%)	Me ₂ -β-CD (gew.-%)	M _w (Da)	η ₀ (mPa.s)
HMP1	0,8	3,2	658000	708
HMP2	1,0	3,0	648000	1564
HMP3	2,3	9,2	792000	3274
HMP4	3,0	9,0	780000	1629
HMP5	4,7	18,8	744000	3815
HMP6	4,9	14,7	768000	952
HMP7	1,1	ohne	658000	1562
HMP8	2,8	ohne	639000	1190
HMP9	2,9	ohne	609000	617
HMP10	4,7	ohne	711000	1541
HMP11	4,9	ohne	803000	566
HMP12**	4,5	ohne	491000	-----

** : HMP12 wurde mittels Redoxinitiator bei 0-5 °C synthetisiert.

Die Steigung der Kurve in Abb. 85 liefert Informationen über die Struktur der Polymerlösung. Nach „transitorischer Theorie“ steht die Scherviskosität mit der Scherung in einer exponentiellen Beziehung (Abschnitt 2.4):

$$\eta \approx \gamma'^{-2m/(m+1)}$$

Der Faktor m bestimmt die mechanische Stabilität der Netzwerke unter Scherfluss und stellt ebenfalls ein Maß der Wechselwirkung zwischen den Polymerketten dar.

Abb. 87 zeigt die Profile der Scherviskosität der synthetisierten Polymere mit unterschiedlichem Gehalt an hydrophob assoziierenden Funktionsmonomeren. Im mittleren Scherbereich (30 bis 1000 s⁻¹) erkennt man deutlich den Unterschied der Steigung der Kurve. Je mehr das Polymere das FM enthält, desto kleiner ist der absolute Wert der Steigung, und daher kleiner der Faktor m.. Diese Verminderung von m mit steigendem Gehalt an FM weist in Hinsicht auf die mechanischen Eigenschaften darauf hin, dass ein höheren Gehalt an FM in dem Polymer mechanisch stabilere Netzwerke in wässriger Lösung des Polymers begünstigt. Bei sehr hoher Scherrate (>1000 s⁻¹) werden alle Assoziante durch die Scherung aufgelöst. Die Scherviskosität bei sehr hoher Scherrate stammt allein von der Reibungskraft der Polymerketten. Da es keinen gravierenden Unterschied zwischen den Molekulargewichten der synthetisierten Polymere gibt, ist die Reibungskraft der Polymerketten der synthetisierten Polymere gleich. Daher wird kein Unterschied der Scherviskosität bei höhere Scherung (> 1000 s⁻¹) zwischen den Polymeren mehr beobachtet.

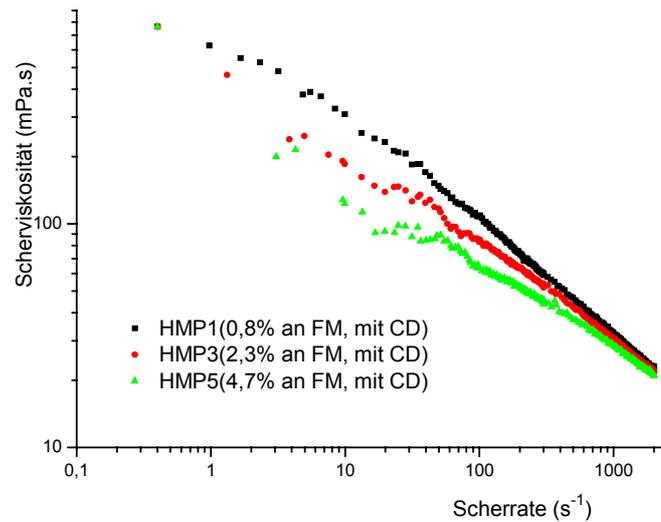


Abb. 87: Profile der Scherviskosität von HMP1, HMP3 und HMP5. FM: assoziierendes Funktionsmonomer

Die Anwesenheit von Cyclodextrin in den Polymeren hat ebenfalls Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Polymerlösung unter Scherung. Abb. 88 zeigt die Scherviskosität unterschiedlicher Scherrate von Polymeren bei An- und Abwesenheit von Cyclodextrin.

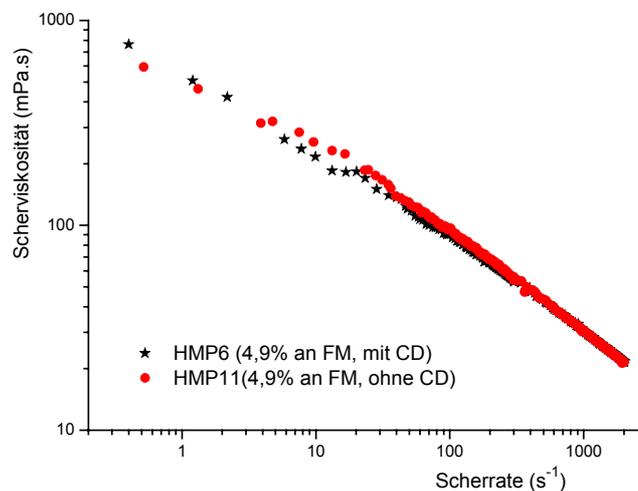


Abb. 88: Profile der Scherviskosität von HMP6 und HMP11

Im mittleren Scherbereich (4 - 300 s⁻¹) zeigt die Polymerlösung ohne CD im allgemeinen eine geringfügig höhere Scherviskosität als die Polymerlösung mit CD. Dies weist darauf hin, dass bei bestimmter Scherrate die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten von HMP11 (ohne CD) größer als die von HMP6 (mit CD) ist. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem der Messungen mittels Fluoreszenzprobe-Technik und DLS überein. Die Messungen

der Polymerlösungen mittels Fluoreszenzprobe-Technik (Abb. 76) und mittels DLS (Abb. 78) zeigten, dass sich in der wässrigen Lösung des Polymers ohne CD größere Assoziate als in der wässrigen Lösung des Polymers mit CD bilden. Bei ähnlichem Molekulargewicht weisen größere Assoziate auf eine höhere Anzahl der Polymerketten hin, die an der intermolekularen Assoziation beteiligt sind. Daher zeigt die Polymerlösung bei bestimmter Scherrate mit größeren Assoziaten größere Scherviskosität. Allerdings zeigt die Polymerlösung mit CD bei $10 < \dot{\gamma}' < 300 \text{ s}^{-1}$ eine höhere mechanische Stabilität der Assoziate.

4.8.5.2 Rheologische Oszillationsmessung der Polymerlösung

Die Oszillationsmessung der synthetisierten Polymere, die linearen Antworten zu Oszillationsdeformation, wurde durchgeführt. Dabei erhält man den frequenzabhängigen Speichermodul ($G'_{(\omega)}$), den Verlustmodul ($G''_{(\omega)}$) sowie die ebenfalls frequenzabhängige Viskosität ($\eta_{(\omega)}$) der Polymerlösungen. Alle anderen Parameter können aus G' und G'' mathematisch abgeleitet werden. Nach Transitorischer Netzwerk-Theorie (Abschnitt 2.4) kann η_0 bzw. η_{st} durch die Oszillationsmessung bei unendlich kleiner Oszillationsfrequenz erhalten werden. Abb. 89 zeigt die $\eta_{(\omega)}$ der Polymere in Abhängigkeit von der Oszillationsfrequenz.

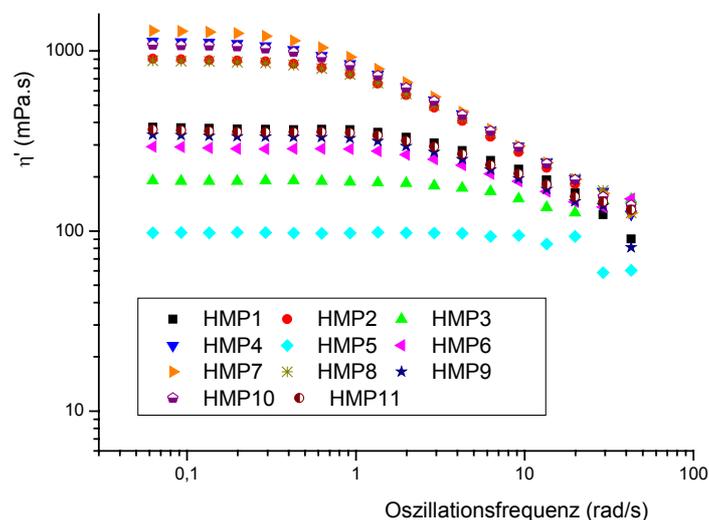


Abb. 89: Frequenzabhängige Viskosität der synthetisierten Polymere bei verschiedener Oszillationsfrequenz (die Konzentration der Polymerlösung beträgt 10 g/l)

In Abb. 89 erkennt man, dass sich die Viskosität der Polymerlösungen mit sinkender Oszillationsfrequenz nicht mehr deutlich verändert. Obwohl η_0 theoretisch der Viskosität bei

$\omega \rightarrow 0$ gleicht, kann man annehmen, dass die Viskosität bei $\omega = 0,06$ rad/s (kleinste Oszillationsfrequenz der Messungen) nahezu η_0 entspricht. In Tabelle 14 werden die η_0 -Werte der synthetisierten Polymere zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung von η_0 der Polymerlösung (10 g/l)

Polymer Nr.	57 (gew.-%)	Me ₂ - β -CD (gew.-%)	M _w (Da)	$\eta_0 (\gamma' \rightarrow 0)$ (mPa.s)	$\eta_0 (\omega \rightarrow 0)$ (mPa.s)
HMP1	0,8	3,2	658000	708	377
HMP2	1,0	3,0	648000	1564	905
HMP3	2,3	9,2	792000	3274	190
HMP4	3,0	9,0	780000	1629	1133
HMP5	4,7	18,8	744000	3815	98
HMP6	4,9	14,7	768000	952	294
HMP7	1,1	ohne	658000	1562	1294
HMP8	2,8	ohne	639000	1190	884
HMP9	2,9	ohne	609000	617	342
HMP10	4,7	ohne	711000	1541	1077
HMP11	4,9	ohne	803000	566	365

Die aus den Oszillationsmessungen erhaltenen η_0 -Werte unterscheiden sich von den durch Scherviskositätsmessungen erhaltenen Werte. Die Ursache hierfür liegt in apparativ bedingten Messgenauigkeiten der Scherviskositäten bei kleinen Scherraten.

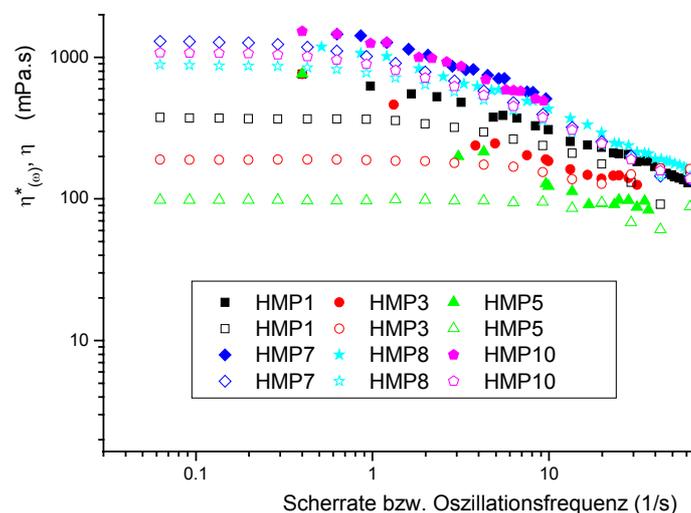


Abb. 90: Scherviskosität ($\eta_{(\gamma')}$, gefülltes Symbol) und Komplexviskosität ($\eta_{*(\omega)}$, nicht gefülltes Symbol) in Abhängigkeit von Scherrate bzw. Oszillationsfrequenz

Abb. 90 zeigt den Vergleich von $\eta_{(\gamma')}$ und $\eta_{*(\omega)}$. Darin erkennt man, dass bei $\gamma' = \omega$ die Scherviskositäten der Polymere größer als die Komplexviskositäten sind. Diese Unstimmigkeit (Abbruch des Cox-Mertz-Gesetzes) der Viskosität kommt allgemein in assoziierenden Polymersystemen vor.

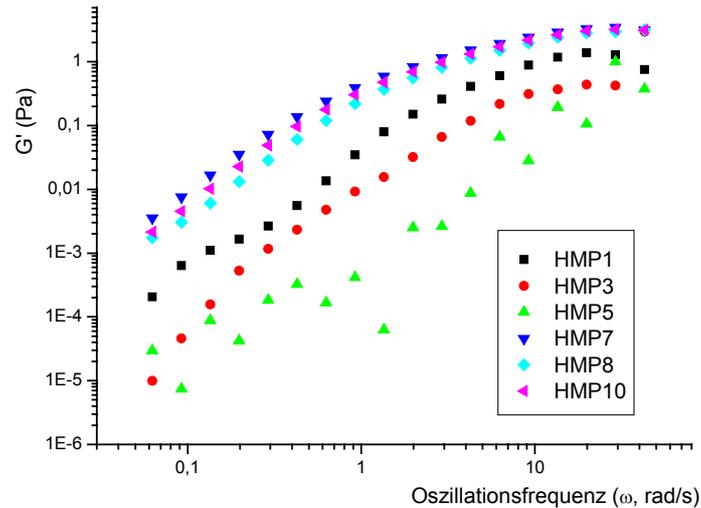


Abb. 91: Speichermodul der synthetisierten Polymere in Abhängigkeit von der Oszillationsfrequenz (ω)

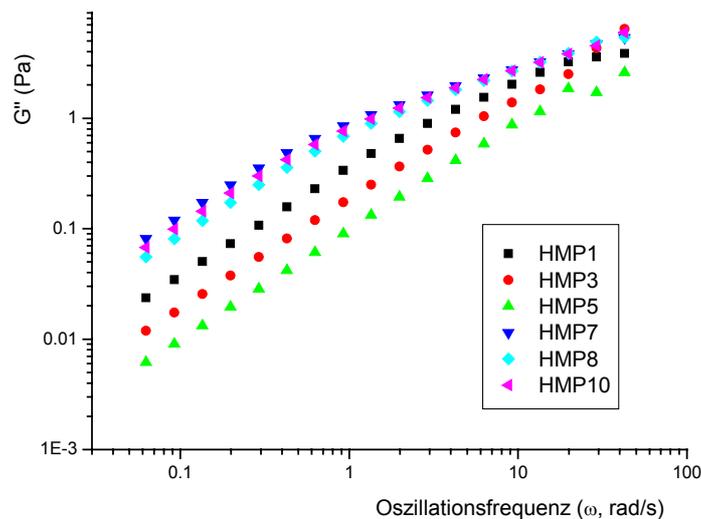


Abb. 92: Verlustmodul der synthetisierten Polymere in Abhängigkeit von der Oszillationsfrequenz (ω)

Abb. 91 und 92 zeigt die frequenzabhängigen Module $G'_{(\omega)}$ und $G''_{(\omega)}$ der synthetisierten Polymere. G' ist ein Maß für die Energie, die während eines Oszillationsvorgangs gespeichert und wiedergewonnen wird. G'' ist dagegen ein Maßstab für die als Wärme verlorene Energie jedes Oszillationsvorgangs. G' und G'' sind abhängig von der Oszillationsfrequenz (ω), der Abbruchfunktion der Polymerketten ($\beta_{(r)}$), der Überlebensfunktion der elastisch aktiven Polymerketten ($\zeta_{(t,t')}$) sowie der Temperatur (siehe Gleichung 28, 29 im Abschnitt 2.4). In vielen Fällen zeigt G' in einem bestimmten Oszillationsbereich nur geringere Veränderung mit der Oszillationsfrequenz, welche mehr

auf ein elastisches Verhalten hindeutet. Daher ist die Verlustenergie in Form von Wärme in diesem Oszillationsbereich minimal. Häufig beobachtet man in diesem Bereich auch ein Minimum von G'' . Der Anfangspunkt des Plateaus der G' -Kurve korreliert mit der längsten Relaxationszeit des Polymersystems.

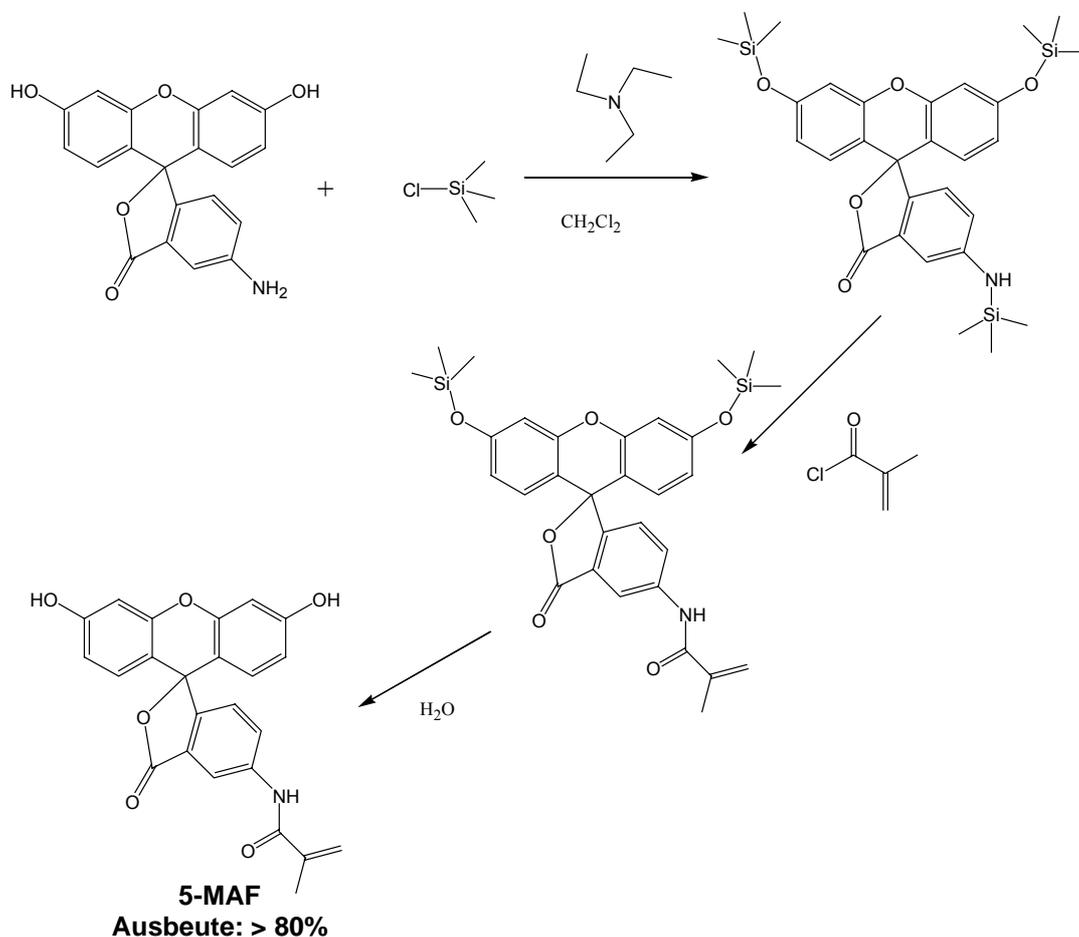
In Abb. 91 erkennt man ein Plateau des Speichermoduls (G') bei einer Oszillationsfrequenz größer als 10 rad/s. Allerdings bleibt das Minimum des Verlustmoduls (G'') in diesem Bereich aus. Dies ist auf die enorm große Reibungskraft zwischen den Polymerketten der synthetisierten Polyelektrolyte zurückzuführen. Wegen der großen Reibungskraft zwischen den Polymerketten wird erhebliche Menge Energie sogar bei *quasi*-elastischem Zustand des Polymer-Netzwerks in Form von Wärme verloren. In allen Oszillationsbereichen ist G'' der synthetisierten Polymere größer als G' . Die Anwesenheit von Cyclodextrin in den Polymeren erniedrigt sowohl G' als G'' . Diese Ergebnisse der Oszillationsmessung stimmen mit den Ergebnissen der Scherviskositätsmessungen, der DLS-Messungen sowie der Fluoreszenz-Messungen überein. Die Anwesenheit der voluminösen Cyclodextrin-Moleküle in den Polymeren erschwert die Assoziatbildung und erniedrigt die Wechselwirkung der Polymerketten. Daher beobachtet man niedrigere Scherviskositäten sowie geringere mechanische Eigenschaften der Polymere mit CD.

5. Zusammenfassung

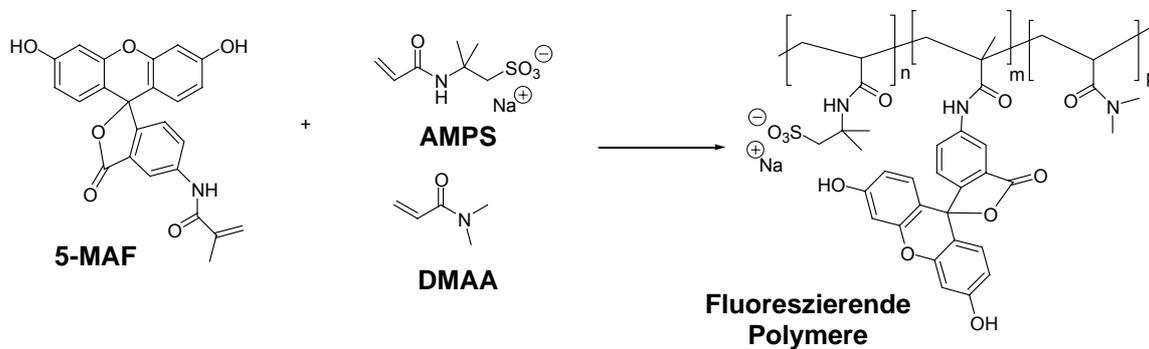
Die Ziele dieser Arbeit waren Synthesen sowie die Charakterisierung von neuen Funktionspolymeren für Baumaterialien. Ein Ziel war dabei die Synthese und Charakterisierung von Funktionspolymeren, die den üblichen Betonadditiven ähnlich sind, aber die Anwesenheit der Polymere auf anorganischen Oberflächen bei Anwesenheit von Salz und in stark basischen Medien sichtbar machen sollen. Dazu wurden fluoreszierende Polymere synthetisiert, die den Nachweis der Verteilung der Polymere in ausgehärteten Baumaterialien mittels Fluoreszenzmikroskop ermöglichen.

Zuerst wurden fluoreszenzaktive Monomere durch Einführung einer Doppelbindung an Carbazolderivate synthetisiert. Die Einführung der Doppelbindung setzt jedoch die Fluoreszenzausbeute der Carbazolderivate herab. Polymere wurden aus Acylsäure und einem entsprechenden Carbazol-Monomer synthetisiert, welche bei $\text{pH} < 5$ Fluoreszenz zeigt.

Desweiteren wurde 5-(Methacryloylamino)-fluorescein (5-MAF) mittels einer neuen Methode mit hoher Ausbeute synthetisiert.

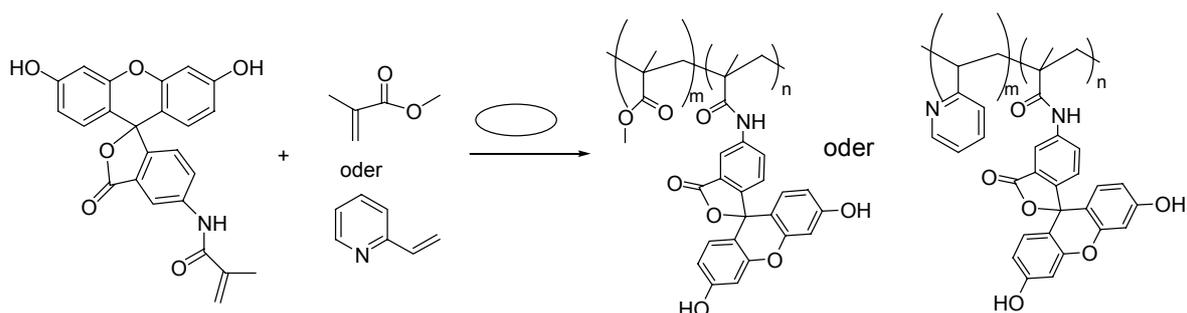


5-MAF ist ein Phenylxanthenfarbstoff, der eine sehr hohe Fluoreszenzausbeute und einen pH-Sensoreffekt im Bereich von pH 7 – pH 12 zeigt. Neben Wasser löst sich 5-MAF in gängigen polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, THF, DMF und DMSO. Die DMSO-Lösung von 5-MAF zeigt die stärkste Fluoreszenz. In Wasser verstärkt sich die Fluoreszenz von 5-MAF mit steigender Basizität der Lösung. Vor allem ist 5-MAF ein gut einpolymerisierbares Monomer. Mit 5-MAF als Fluoreszenzmarker wurden wasserlösliche Copolymere auf Basis von Natrium-2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonat (AMPS), wasserlösliche Terpolymere auf Basis von AMPS und *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) sowie wasserunlösliche Copolymere mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert und charakterisiert.



Die wasserlöslichen Copolymere und Terpolymere lösen sich auch in Methanol und lassen sich mittels einer Umfällungsmethode reinigen. Bei geringem Anteil an 5-MAF (0,24 Gew.-%) zeigen die wasserlöslichen Polymere effektive Fluoreszenz, die sich mit steigender Basizität des Mediums verstärkt. Die Polymere fluoreszieren intensiv sowohl im Festzustand als auch in Lösungen. Unter dem Fluoreszenzmikroskop erkennt man die Fluoreszenz der Polymere in ausgehärteten Baumaterialien, somit kann die Verteilung der Additive in Baumaterialien mittels des Einbaus des Fluoreszenzmarkers (5-MAF) in die Polymere nachgewiesen werden.

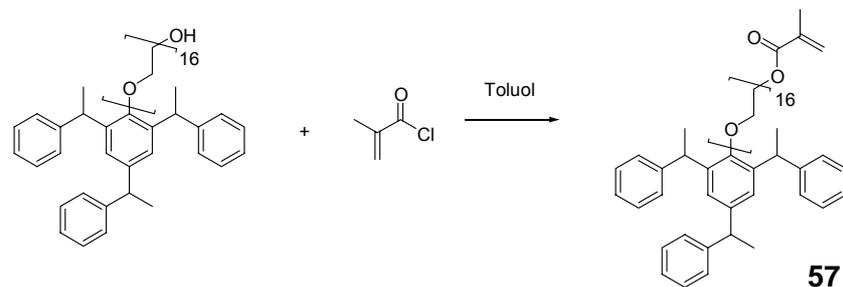
Zwei wasserunlösliche, fluoreszenzaktive Copolymere wurden mit Methylmethacrylat (MMA) und 2-Vinylpyridin (2-VP) als Comonomer bei Anwesenheit von Cyclodextrin in Wasser mittels freier radikalischer Polymerisation synthetisiert.



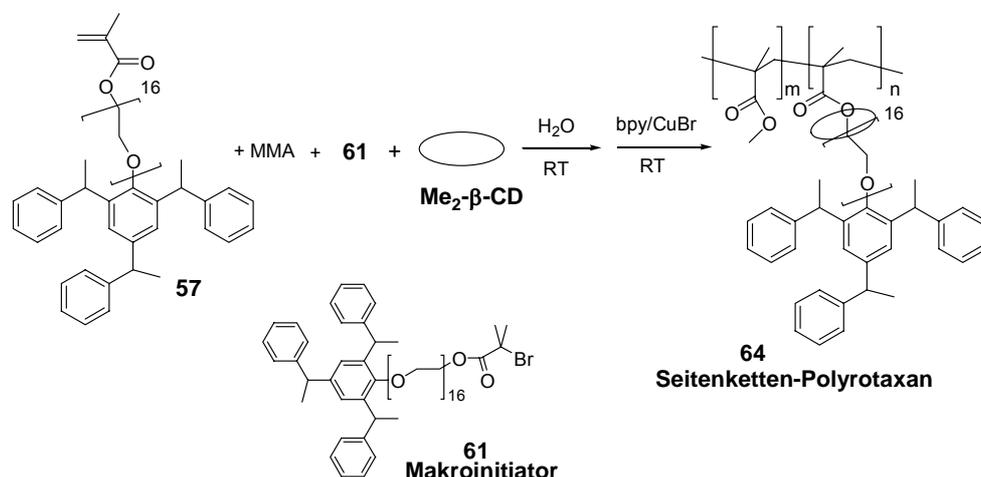
Der Anteil an 5-MAF beträgt 0,5 Gew.-%. Beide hydrophoben Polymere lösen sich in DMF, THF, Chloroform sowie Acetonitril. Unter UV-Bestrahlung erkennt man eine Fluoreszenz der Festpolymere. Wie erwartet zeigt das polarere Poly(5-MAF-co-2-VP) sowohl im Festzustand als auch in Lösung stärkere Fluoreszenz als Poly(5-MAF-co-MMA).

Da das 5-MAF-Molekül Phenolgruppen enthält, lässt es sich enzymatisch mittels HRP/H₂O₂ zu Oligomeren umsetzen. Die Homopolymerisation führt wegen der sterisch anspruchsvollen molekularen Struktur von 5-MAF nur zu Oligomeren mit einem max. Polymerisationsgrad von 3. Die Copolymerisationen mit Ethyl-1-[(4-hydroxyphenyl)amino]-2-vinylcyclopropan-carboxylat (VcPP) bzw. 4-Bromphenol (BP) führen zu Oligomeren mit Polymerisationsgraden größer als 10.

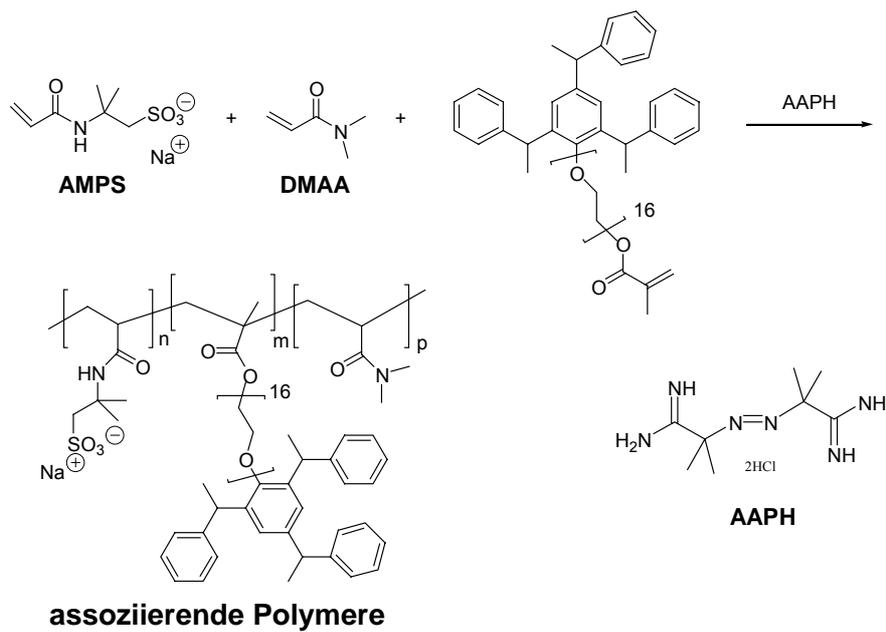
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von neuen hydrophob assoziierenden wasserlöslichen Polymeren. Dazu wurde ein assoziierendes Makromonomer (**57**) sowohl mittels traditioneller Methode als auch mittels Mikrowelle synthetisiert.



Im Wasser bildet das assoziierende Makromonomer (**57**) Mizellen mit einer durchschnittlichen Aggregationszahl (N_{Agg}) von ca. 23. Mit Me₂-β-CD bildet dieses Monomer Komplexe, welche mittels DSC und NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden.



Desweiteren wurde ein Seitenketten-Polyrotaxan (**64**) aus dem CD-Komplex von **57** mittels ATRP synthetisiert, welches die Komplexbildung von **57** mit CD ebenfalls definitiv nachweist. Die Suspension des CD-Komplexes von **57** besitzt eine LCST von 12 °C. Die Stabilität der Suspension des Komplexes hängt ebenfalls von dem Mol-Verhältnis von **57** zu CD ab. Bei Raumtemperatur bildet es erst bei einem Verhältnis (Monomer / CD) größer als 1:2 stabile Suspensionen. Mittels freier radikalischer Polymerisation wurden wasserlösliche assoziierende Polymere aus AMPS, DMAA und unterschiedlichen Anteilen an dem assoziierenden Makromonomer (**57**) bei An- und Abwesenheit von CD synthetisiert.



Diese Polymere bilden in Wasser bei Abwesenheit von Salz intermolekulare Mizellen und in konzentrierten Lösungen dreidimensionale Netzwerke. Bei Anwesenheit von Salz, z. B. 2% NaCl, wird die elektrische Abstoßungskraft der Polymerketten (Polyelektrolyte) abgeschirmt. Als dessen Folge bilden die Polymere hauptsächlich intramolekulare Mizellen in allen Konzentrationsbereichen. Je mehr das assoziierende Makromonomer in das Polymer eingebaut wurde, desto günstiger ist es für die Mizellenbildung. Dies zeigt sich als kleinere CMC des Polymers mit höherem Gehalt an assoziierendem Makromonomer. Desweiteren zeigt die Fluoreszenzprobe bei gleicher Polymerkonzentration eine stärkere Fluoreszenzintensität in Lösung des Polymers mit einem höheren Anteil an assoziierendem Makromonomer. Die Anwesenheit von CD in den Polymeren beeinflusst ebenfalls die Mizellenbildung. Die Anwesenheit von CD erschwert die Mizellenbildung wegen eines sog. Volumeneffektes.

Die Anwesenheit von CD hat wie erwartet Wirkung auf die viskoelastischen Eigenschaften der Polymere. Polymere mit CD zeigen kleinere Nullscherviskositäten sowie geringere Speicher- und Verlustmodule.

Das Molekulargewicht der Polymere wurde mittels DLS ermittelt. Dabei wurde das probepolymerähnliche Poly(Styrolsulfonat) als Standard verwendet. Die Anwesenheit von CD hat keine deutliche Wirkung auf das Molekulargewicht der Polymere.

6. Experimenteller Teil

6.1 Materialien

5-Aminofluorescein wurde bei der Firma Fluka erworben. Das technische TS160, TS10 sowie die wässrige Lösung von AMPS und DMAA wurden von der Firma Degussa Construction Chemicals GmbH zu Verfügung gestellt. Alle Lösungsmittel (p.a.) wurden über Molekularsieb 3 Å oder 4 Å aufbewahrt. Die Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden destilliert. Für die DC-Analyse wurde DC-Folie (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma Merck verwendet. Im Falle der Synthese von Me₂-β-CD-Komplexen handelt es sich um ein technisches Produkt der Firma Wacker mit einem Methylierungsgrad von 1,8 pro Glucose-Einheit. Chloroform-d₁ (99,8 Atom-% Deuterium) wurde bei Merck, DMSO-d₆ (99,9 Atom-% Deuterium) wurde bei Cambridge Isotop Laboratories, Inc., D₂O (99,9 Atom-% Deuterium) wurde bei Deutero GmbH, Methanol-d₄ (99,8 Atom-% Deuterium) bei Deutero GmbH und Aceton-d₆ (99,5 Atom-% Deuterium) bei Aldrich erworben. Alle anderen chemischen Reagenzien wurden entweder von Merck oder von Fluka erworben.

6.2 Messmethoden

Die **200 MHz NMR**-Spektren wurden mit einem Bruker Avance DRX 200 und die 500 MHz NMR-Spektren mit einem Bruker Avance DRX 500 gemessen.

FT-IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 5SXB Spectrometer mit ATR-Diamant-Einheit gemessen. **DSC-Messungen** wurden an einem Mettler DSC 30 durchgeführt.

Schmelzpunkte wurden mittels eines Büchi B-545 gemessen.

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker ultraflex aufgenommen. Bei der Messung von TS160 und TS10 diente Dithranol als Matrix und Acetonitril als Lösungsmittel.

Das **GPC**-Gerät war mit einem Autosampler, UV-Detektor (Waters 486), IR-Detektor (Waters 410), Viskometer (Viscotek 250) sowie einem polarimetrischen Detektor von der Firma Chiralyser ausgerüstet. Bei der Vorsäule handelt es sich um eine MZ-Gel SDplus von 50 X 8 mm (5µm, 100 Å Porosität). Der Säulensatz besteht aus Säulen von MZ-Gel SDplus von 300 X 8 mm (5 µm, 100, 1000 und 10000 Å Porosität). DMF (75 °C, 1ml/min) oder THF (30 °C, 1 ml/min) dienten als Eluent mit Toluol als internem Standard. Das GPC-Gerät wurde gegen einen Polystyrolstandard von der Firma PSS kalibriert.

Die **HPLC**-Messungen wurden entweder mit einem Konton PEAKMAX-System 500 oder einem Gerät von Waters (Pumpe: Waters 600; UV-Detektor: Waters 486) durchgeführt.

Bei der Säule handelt sich um eine inverse LichroCART 125-4 Säule mit RP 18 (5 µm).

Die **UV-VIS-Spektren** wurden mit einem Nicolet UV540 gemessen.

Die Aufnahme der **Fluoreszenz-Mikrophotographie** wurde bei der Firma Degussa Construction Chemicals GmbH durchgeführt.

Die **Computer-Simulationen** der Moleküle wurden mit der Software *Spartan* Pro Version 1,0,8 auf dem semiempirischen AM1-Niveau durchgeführt.

6.2.1 Fluoreszenzprobe-Messung zur Charakterisierung der Assoziatbildung

Eine Maßlösung der Fluoreszenzprobe (ANS) wurde zuerst in Wasser (*for luminescence*) mit einer Konzentration von $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l angesetzt. Die Probenlösungen wurden nach dem Einführen von 1 ml ANS – Maßlösung und der entsprechenden Menge des Polymers in einen 10 ml-Messkolben mit voll entsalztem Wasser auf 10 ml gefüllt. Somit wurde die Konzentration aller Probenlösungen konstant bei $1,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l gehalten. Die Fluoreszenzspektren wurden, wenn nicht extra vermerkt, an einem JASCO FP-6200 aufgenommen.

6.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen der Molekulargewichte sowie die Charakterisierung der Abmessung der Assoziate wurden mittels eines Malvern HPPS-ET durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Korrelator ausgerüstet, dessen kürzeste Probeentnahmenzeit 125 ns mit 288 Kanälen beträgt sowie einer systematischen Daten-Normierung. Der einstrahlende Laser ist ein 3,0 mW He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Die Software zur Auswertung ist DTS Version 3.20 b1 der Firma Malvern. Alle Messungen wurden mit einer 4 ml-Polystyrol-Küvette (DTS0012) der Firma Malvern durchgeführt.

6.2.3 Messungen der Scherviskosität

Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines Viscotesters VT 550 der Gebrüder Haake GmbH mit einer Messeinrichtung PK 200 und einen Drehkörper PK 5/2° an wässrigen Polymerlösungen mit einer einheitlichen Konzentration von 10 g/l. Die Messtemperatur wurde mittels eines Thermostaten (Lauda R 400) bei 20 °C konstant gehalten. Die Elementdefinitionen der Messungen werden wie folgt wiedergegeben:

CR lin, 0.30 1/s - 10.00 1/s, t 100.00 s, #100, T 20.00 °C

CR , prev 1/s, t 10.00 s, #100, T 20.00 °C

CR lin, prev 1/s - 300.00 1/s, t 200.00 s, #100, T 20.00 °C

CR , prev 1/s, t 10.00 s, #100, T 20.00 °C

CR lin, prev 1/s - 2000.00 1/s, t 200.00 s, #100, T 20.00 °C

CR , prev 1/s, t 10.00 s, #100, T 23.00 °C

CR lin, prev 1/s - 20.00 1/s, t 100.00 s, #100, T 20.00 °C

Zur Auswertung wurde die Software Rheowin Version 32 der Gebrüder Haake GmbH verwendet.

6.2.4 Rheologische Oszillationsmessung der hydrophob assoziierenden Polymere

Die Messungen wurden mit einem Haake RS 80 bei Degussa Bauchemie GmbH an wässrigen Polymerlösungen (10 g/l) durchgeführt. Die Elementdefinitionen der Messungen werden wie folgt wiedergegeben:

20.00° C, +/- 0.50° C, t 300.00 s, CR, 6.43 1/s

CS log, 100.0 Hz – 0.01000 Hz, 1000.00 mPa, #6, T prev °C

CR, 0.00 1/s, t 5.00 s, #5, T prev °C

6.3 Allgemeine radikalische Polymerisationsmethode

Die eingewogenen Komplexe bzw. Monomere, Initiator und Lösungsmittel wurden in eine Ampulle überführt. Danach wurde der Ampullenansatz wie folgt gründlich entgast: die im flüssigen Stickstoff gefrorene Ampulle wurde mittels einer Ölpumpe unter Vakuum setzt und anschließend mit Stickstoff begast. Der Vakuum-Begasungsvorgang wurde dreimal wiederholt. Danach wurde der Ansatz unter Vakuum aufgetaut. Dadurch ist die Ansatzlösung fast frei von Sauerstoff. Dieser Vorgang (Einfrieren-Vakuum-Begasung-Auftauen) wurde zweimal wiederholt, anschließend wurde die Ampulle zugeschmolzen. Die Polymerisation erfolgte in ca. 20 h bei 65 °C (Trockenschrank).

6.4 Allgemeine Komplexierungsvorschrift von Monomeren mit Me₂-β-CD

Monomer und CD wurden in Wasser suspendiert. Nach Rühren bei RT für mindestens 50 h (evtl. mit einer zusätzlichen Ultraschallbehandlung für 15 min) wurde das Wasser im Vakuum entfernt. Man erhält den Komplex (kristalline Substanz).

6.5 Synthese von 2-(9H-Carbazol-9-yl)ethanol (44)

Die Synthese wurde nach bekannter Vorschrift¹⁰⁶ durchgeführt. Dabei wurden 5,8 g von 9-Vinylcarbazol und 10,5 ml einer THF-Lösung des Boran-THF-Komplexes (1,0 M) in 20 ml THF (*p.a.*) gelöst. Unter Kühlung bei 0-5 °C wurden 630,5 mg Eisessig zu der Lösung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde danach für 2,5 h gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 1,2 g NaOH in 6 ml Wasser und 4,2 ml einer 30%iger H₂O₂-Lösung

zugetropft. Nach weiterem Rühren bei RT für ca. 20 h fiel ein Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Nach Befreiung von Lösungsmitteln erhielt man 7,0 g Rohprodukt, welches säulenchromatographisch unter Verwendung von Aceton/Chloroform (1/10, v/v) als Laufmittel gereinigt wurde.

Ausbeute: 4,1 g (65%); farblose Substanz; Smp: 81-82 °C; R_f: 0,5 (Aceton/Chloroform 1/10, v/v)

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆): δ (ppm) 4,05 (m, 2H, CH₂); 4,55 (t, 2H, CH₂); 7,23 (t, 2H, ArH); 7,47 (t, 2H, ArH); 7,62 (d, 2H, ArH), 8,16 (d, 2H, ArH).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 45,90; 61,97; 109,17; 119,62; 120,79; 123,39; 126,24; 141,08

6.6 Synthese von 2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl-2-methylacrylat (MACA)

1,7 g 2-(9H-Carbazol-9-yl)ethanol (**44**) und 860,0 mg Triethylamin wurden in ca. 20 ml Methylenchlorid (p.a.) gelöst. Anschließend wurden 1,3 g Methacrylsäurechlorid langsam bei 0-5 °C zu der Mischung zugetropft. Diese Mischung wurde über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde nach dem Trocknen über MgSO₄ von Lösungsmitteln befreit. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch mit Aceton:Chloroform (1:10, v/v) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute: 2,0 g (88%); farblose kristalline Substanz; Smp: 79,5-80,7 °C R_f: 0,96 (Aceton:Chloroform: 1:10, v/v)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,86 (s, 3H); 4,59 (m, 2H); 4,67 (m, 2H); 5,53 (s, 1H); 5,98 (s, 1H), 7,30 (m, 2H); 7,50 (d, 2H), 7,51 (m, 2H); 8,15 (d, 2H)

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 18,62; 24,61; 42,03; 62,88; 63,41; 109,01; 109,08; 119,67; 119,80; 120,80; 123,45; 126,19; 126,29; 126,76; 136,08; 140,80

6.7 Synthese von 5-(Methacryloylamino)-fluorescein (5-MAF)

5,03 g (14,5 mmol) 5-Amino-fluorecein und 6,37 g (63,1 mmol) Triethylamin wurden in 160 ml Methylenchlorid (p.a.) suspendiert. Unter Eis-Bad-Kühlung (0-5 °C) wurden 5,21 g (50,1 mmol) Trimethylsilylchlorid langsam zu der Mischung zugetropft. Nach Rühren bei RT für ca. 20 h wurde 1,97 g (18,8 mmol) Methacrylsäurechlorid unter Kühlung im Eis-Bad (0-5 °C) zu der gelbroten Lösung langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 20 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser zu der Reaktionsmischung fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Dieser Niederschlag wurde durch eine Umfällung mit NaOH (1 M) /HCl-Lösung (konz.) gereinigt.

Ausbeute: >5,0 g (> 80%); rote kristalline Substanz; R_f : 0,71 (Ethanol/Chloroform: 1/4, v/v).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 2,06 (s, 3H); 5,67 (s, 1H), 5,96 (s, 1H); 6,64 (d, 2H), 6,66 (d, 2H); 6,77 (s, 2H); 7,30 (d, 1H), 8,09 (d, 1H); 8,46 (s, 1H) 10,35 (s, -NH-, 1H)

FT-IR cm^{-1} : 3330 (O-H-Valenzschwingung der OH-Gruppe); 2921 (C-H-Valenzschwingung der $-\text{CH}_3$ -Gruppe); 1703 (C=O-Valenzschwingung der Ester-Gruppe); 1680 (C=C-Valenz der Mathacrylgruppe); 1634 (Amide I); 1520 (Amide II); 849 (C-H-Defirmationsschwingung des isolierten H des Benzolrings); 798 (C-H-Deformationsschwingung des benachbarten H des Benzolrings)

ESI-TOF-MS: m/z: 414,2

FAB-MS: m/z: 416 (+H)

6.8 Synthese des Makromonomers (57)

33,0 g (ca. 30 mmol an OH Gruppe) **TS160** und 5,5 g (53, 8 mmol) Triethylamin wurden in 150 ml Toluol (p.a.) gelöst. Bei 0-5 °C wurden 5,5 g (52,6 mmol) Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft. Man ließ die Reaktionsmischung bei RT für ca. 20 h rühren. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert. Die Toluolphase wurde dreimal mit Wasser (3*100 ml) gewaschen. Um eine schnellere Phasentrennung zu erreichen, wurden jeweils ca. 50 ml Aceton zu der Mischung gegeben. Die vereinigten Toluolphasen wurden über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt ist eine leicht gelbliche zähe Flüssigkeit.

Ausbeute: 32,1 g (90%).

6.9 Synthese der Komplexe aus 57 und CD

Die Ansätze und Bedingungen werden in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15: Ansätze zur Komplexierung von **57** mit CD

57:CD (w/w)	57 (ca. 1145 g/mol)	CD (1331,39 g/mol)	H₂O
1 : 1,00	2,02 g	2,02 g	42 ml
1 : 1,26	1,13g	1,42 g	10 ml
1 : 2,00	2,00 g	4,00 g	44 ml
1 : 2,51	1,12 g	2,81 g	15 ml
1 : 3,00	2,31 g	6,97 g	44 ml
1 : 3,65	1,13 g	4,13 g	20 ml
1 : 16,5	1,70 g	28,10 g	54 ml

Dabei wurde die entsprechende Menge an Monomer und CD in Wasser suspendiert. Die Mischung wurde nach einer fünfzehnminütigen Behandlung mit Ultraschall für 20 h weiter bei RT gerührt. Danach wurde das Wasser unter Vakuum entfernt. Die spektroskopischen Analysen der Komplexe bezogen sich auf die Lösungen der so behandelten Festkomplexe.

6.10 Synthese der fluoreszenzaktiven Terpolymere

Die Ansätze für die Polymerisationen werden in Tabelle 16 wiedergegeben

Tabelle 16: Ansätze zur Synthese der wasserlöslichen fluoreszenzaktiven Terpolymere

Polymer Nr.	P 1	P 2	P 3	P 4
AMPS (58%)	1012,8 mg	86,2 g	1000,6 mg	1015,4 mg
DMAA (99%)	29,5 mg	1,3 g	19,3 mg	17,9 mg
5-MAF	1,5 mg	128,5 mg	3,1 mg	96,0 mg
AAPH	15,4 mg	2,5 g	15,5 mg	13,4 mg
H₂O	3 ml	400 ml	2ml	5,0ml
5-MAF-Gehalt	0,24 Gew.%	0,25 Gew.%	0,5 Gew.%	13,6 Gew.%
Feststoffgehalt	15,60 Gew.%	9,3 gew. %	20,3 Gew.%	11,70 Gew.%
Initiatorgehalt	1,7 mol.-%	3,4 mol.-%	1,8 mol.-%	1,4 mol.-%
Ausbeute	> 90%	> 90%	> 90%	> 90%

Die Synthese der Polymere **P1**, **P3** und **P4** wurde wie im Abschnitt **6.3** beschrieben durchgeführt. Nach der Polymerisation wurden die Polymere mittels eines dreimaligen Umfällungsvorgangs (Methanol:Ether 1:1; Methanol:Ether:n-Hexan 1:0,2:1; Methanol:Ether:n-Hexan 1:0,2:1) gereinigt.

Die Synthese von **P2** wurde im Reaktionskolben durchgeführt. Dabei wurden die Monomere in Wasser gelöst und in einen 1000 ml-Dreihals-Kolben mit Rückflusskühler und KPB-Rührer überführt. Die Lösung wurde mit Stickstoff für 30 min gespült. Im Stickstoff-Gegenstrom wurde ein Teil des Initiators (1,5 g) zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 68 °C erwärmt. Nach 2 h bei 68 °C wurde ein weiteres Gramm des Initiators zugefügt. Die Reaktion wurde für weitere 2 h unter Rühren bei 68 °C fortgeführt. Danach wurde der Ansatz mit 800 ml Aceton versetzt. Die ausgefällten Polymere wurden aus Methanol:n-Hexan:Ether (1 l:1 l:0,4 l) umgefällt.

Die Ausbeuten aller Polymerisationsansätze sind > 90%.

6.11 Synthese der wasserlöslichen fluoreszenzaktiven Copolymere

Tabelle 17 zeigt die Ansätze der Polymerisationen. Die Synthese der Copolymere wurde wie im Abschnitt 6.3 beschrieben durchgeführt. Nach der Polymerisation wurden die Polymere dreimal umgefällt (Methanol:Ether 1:1; Methanol:Ether:n-Hexan 1:0,2:1; Methanol:Ether:n-Hexan 1:0,2:1).

Tabelle 17: Ansätze zur Synthese der wasserlöslichen fluoreszenzaktiven Copolymere

Polymer Nr.	P 5	P 6	P 7	P 8
AMPS	2903.1 mg	2900 mg	2900.8 mg	687.9 mg
5-MAF	7.0 mg	7.3 mg	14.5 mg	76.4 mg
AAPH	127.0 mg	127.8 mg	126.9 mg	31.7 mg
H₂O	16 ml	16 ml	16 ml	5 ml
5-MAF-Gehalt	0,24 Gew-%	0,25 Gew-%	0,5 Gew-%	12,0 Gew-%
Feststoffgehalt	15,4 Gew-%	15,4 Gew-%	15,4 Gew-%	13,5 Gew-%
Initiatorgehalt	3,7 mol-%	3,7 mol-%	3,7 mol-%	3,9 mol-%
Ausbeute	92%	89%	92%	78%

6.12 Synthese der wasserunlöslichen fluoreszenzaktiven Polymere

Tabelle 18 zeigt die Ansätze zur Synthese der Polymere

Tabelle 18: Ansätze zur Synthese der wasserunlöslicher fluoreszenzaktiven Polymere

Polymer	MMA	2-VP	5-MAF	Me ₂ -β-CD	AAPH	H ₂ O	Ausbeute
P9	25,67 g	-----	102,7 mg	12,12 g	1,89 g	100ml	90%
P10	-----	2,3 g	10,9 mg	1,46 g	251,3 mg	10 ml	90%

In einem Dreihals-Kolben, welcher mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffhahn ausgerüstet war, wurde das CD in Wasser vorgelegt. Das Monomer befand sich im Tropftrichter. Bei RT wurde die Apparatur und die CD-Lösung sowie Monomer für 1 h mit Stickstoff gespült. Nach der Zugabe des Initiators wurde das Monomer zu der CD-Lösung zugetropft. Die Polymerisation erfolgte nach 2 h bei 65 °C. Nach der Polymerisation wurden die ausgefallenen Polymere abfiltriert.

6.13 Synthese der Oligomere mittels HRP/H₂O₂

Tabelle 19 zeigt die Ansätze zur Synthese der Oligomere. Die Polymerisationen wurden in einem 50 ml-Zweihals-Kolben durchgeführt. Zuerst wurden die Monomere und 5-MAF in

Aceton/Phosphatpuffer (2:8, v/v) gelöst. Die Lösung wurde dann mit N₂ für 30 min gespült. Nach der Zugabe von HRP wurde das Wasserstoffperoxid langsam zugetropft (im Intervall 10 µl pro 6 min). Die Reaktionsmischung wurde bei RT über Nacht weiter gerührt. Am Rotationsverdampfer wurde die Mischung von Lösungsmitteln befreit.

Tabelle 19: Ansätze zur Synthese der Oligomere mittels HRP/H₂O₂

Polymer Nr.	EP1	EP2	EP3
VcPP	-----	273,8 mg	-----
BP	-----	-----	203,6 mg
5-MAF	171,2 mg	42,1 mg	95,6 mg
Aceton	8 ml	8 ml	8 ml
Phosphatpuffer	4 ml	2 ml	1ml
HRP	1,5 mg	1,5 mg	1,5 mg
H ₂ O ₂	100 µl	160 µl	200 µl
Ausbeute	< 10%	50%	33%

6.14 Synthese der Polymere mittels ATRP-Polymerisation

Die Synthese der Polymere wurde in Wasser bei RT durchgeführt (Tabelle 20).

Tabelle 20: Ansätze zur Synthese der Polymere mittels ATRP

Polymer Nr.	62	63	64
DMAA	2300 mg	-----	-----
MMA	-----	-----	207,7 mg
Makromonomer (57)	-----	2981,9 mg	2425,7 mg
Me2-b-CD	-----	17,48 g	17,92 g
iBBS	90,2 mg	-----	-----
Initiator (61)	-----	71,1 mg	91,4 mg
bpy	178,4 mg	17,8 mg	25,6 mg
CuBr	77,9 mg	7,4 mg	11,6 mg
Wasser	5 ml	13 ml	13 ml
Ausbeute	22%	14%	17%

Zur Synthese von **62** wurde das eingewogene iBBS in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde dann mit 1 M NaOH auf pH 11 eingestellt. Nach Zugabe von bpy, CuBr und DMAA wurde die Mischung wie im Abschnitt **6.3** beschrieben, gründlich entgast. Danach wurde die aufgetaute Mischung mit Ultraschall für 15 min behandelt und bei RT für 20 RT weiter gerührt. Danach wurde die braun gewordene Mischung mit Aceton versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Das gereinigte Polymer erhielt man durch zweimalige Umfällung in Aceton:Wasser (95:5, v/v).

Zur Synthese von **63** und **64** wurden zuerst das eingewogene Makromonomer, CD und Initiator mit Wasser versetzt. Diese Mischung wurde dann mit Ultraschall behandelt, damit man eine homogene Mischung erhält. Nach Entgasung wurden bpy und CuBr zu der gefrorenen Mischung zugegeben. Danach wurde die Mischung entgast, mit Ultraschall für 30min behandelt und bei RT für 20 h weiter gerührt. Nach Verdünnung mit Wasser fällt ein Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wurde in THF für 3 d gerührt, und daraus erhielt man die THF-löslichen Fraktionen der Polymere.

6.15 Synthese der hydrophob assoziierenden Polymere

Die Polymerisationen wurden mit unterschiedlichem Anteil an Funktionsmonomer (**57**), wie in Abschnitt **5.2** beschrieben, durchgeführt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Ansätze zur Synthese von hydrophob assoziierenden Polymeren

Polymer Nr.	AMPS (58%)	DMAA (99%)	57a (1:3)	57a (1:4)	57	AAPH	H ₂ O
HMP1	5,06 g	307,3 mg	-----	131,2 mg	-----	148,5 mg	16 ml
HMP2	5,00 g	307,3 mg	129,8 mg	-----	-----	151,0 mg	18 ml
HMP3	5,07 g	356,7 mg	-----	395,9 mg	-----	146,8 mg	16 ml
HMP4	5,00 g	308,4 mg	388,5 mg	-----	-----	149,5 mg	16 ml
HMP5	5,06 g	307,2 mg	-----	801,9 mg	-----	150,4 mg	16 ml
HMP6	5,03 g	336,0 mg	643,4 mg	-----	-----	147,0 mg	16 ml
HMP7	5,06 g	322,8 mg	-----	-----	34,8 mg	34,8 mg	16 ml
HMP8	5,09 g	368,6 mg	-----	-----	96,8 mg	147,8 mg	16 ml
HMP9	5,07 g	309,4 mg	-----	-----	98,1 mg	146,7 mg	16 ml
HMP10	5,05 g	336,5 mg	-----	-----	162,3 mg	152,8 mg	16 ml
HMP11	5,50 g	346,0 mg	-----	-----	180,9 mg	157,1 mg	16 ml

Nach der Polymerisation wurden die Polymere mittels eines dreimaligen Umfällungsvorgangs (Methanol:Ether 1:1, v/v; Methanol:Ether:n-Hexan 1:0,2:1, v/v/v; Methanol:Ether:n-Hexan 1:0,2:1, v/v/v) gereinigt.

Ausbeute der Polymere: jeweils > 90%

7. Literaturverzeichnis

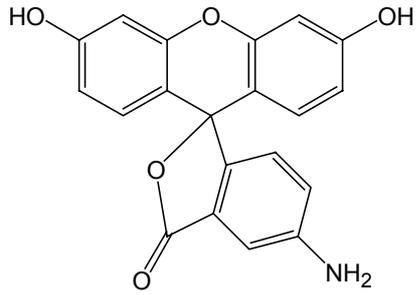
1. R. Sauerwein, Dissertation, Synthese von wasserlöslichen Polymeren als Dispergierhilfsmittel und Verdicker, Darmstadt 1999
2. E. Winkler, *Topics in Chemistry, Polymere*, Firmenschrift, BASF AG (1995), s. 45-51
3. J. W. Nicholson, *Chem. Soc. Rev.* 1994, 53-58
4. S. D. Worley, G. Sun, *Trends Polym. Sci.* 4 (1996) 364-370
5. R. Müller-Mall, *Topics in Chemistry, Kolloide*, Firmenschrift, BASF AG (1995), 19-27
6. E. Winkler, *Topics in Chemistry, Polymere*, Firmenschrift, BASF AG (1995), s. 39-45
7. D. Stoye, W. Freitag (Hrsg), *Lackharze*, Carl Hanser Verlag, München, Wien (1996), s. 396-412
8. H. Burkert, C. Srna, *Ullmanns Encycl. Tech. Chem.* 4. Aufl., Verlage Chemie, Weinheim (1980), Bd. 11, s. 581-586
9. R. Iden, *Topics in Chemistry, Kolloide*, Firmenschrift, BASF AG (1995), s. 29-37
10. Polymere befördern Beton in die Avantgarde, *Degussa Science newsletter*, element, 02/2003, s. 10-13
11. Gunder O. A., polymeric systems and their scitillation properties, Moscow (1975), 60 p
12. Titakaya V. D., Study into polymerization of scitillation systems, Moscow (1981), 22 p
13. Weber W. H., Lambe J., *J. Appl. Opt.* (1976), 5, 2299-2300
14. Dyumaev K. M., Manenkov A. A., Maslyukov A. P., et al., *Sov. J. Quant. Electronics* (1983), 4, 503-507
15. Bezrodny V. I., Przhonskaya O. V., Tikhonov E. A., et al., *Quant. Electronics*, (1982), 12, 2455-2464
16. Barashkov N. N., Muravieva T. M., Gorbunov L. A., et al., Light-resistant poly(methyl methacrylate) with luminophoric fragments in the chain. Patent application No. 4665307/05 of 31. 03. 89 MKI CO8F120/14
17. Motiarty, Barbara E.; Bakalik, Dennis P.; Davis, Ronald V.; Hoots, John E.; Shiely, Robert W.; US 2000-562603 20000501
18. Zhang, Yan; Murphy, Clifford B.; Chatterjee, Sudipta; Jones, Wagne E.; *Abstr. Pap.-Am. Chem. Soc.* (2000), 220 th, PMSE-275
19. Williams, Vance; Yang, Jye-Shane; Swager, Timothy M. *Book of Abstracts*, 216th ACS National Meeting, Boston, August 23-27, (1998)
20. Yang, Jye-Shane; Swager, Timothy M. *Journal of the American Chemical Society* (1998), 120 (21), 5321-5322
21. La Grone, Marcus J.; Cumming, Colin; Fisher, Mark E.; Reust, Dennis, Taylor, Robert. *Proceedings of SPIE-The International Society for optical Engineering* (1999), 3710 (Pt. 1, Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike targets IV) 409-420

22. Whitten, David G.; Mcbranch, Duncan W.; Jones, Robert; Bergstedt, Troy S. US 2000-226902P 20000823; US 2000-202647P 20000508
23. Davey, Andrew P.; Howard, Robert G.; Lahr, Bernd; Blau, Werner J.;Byrne, Hugh J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: molecular Crystals and Liquid Crystals* (1998), 325 79-90
24. C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, Vol. 4, Plenum Press, New York (1975)
25. H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1994), s. 476-484
26. Mitchell A. Winnik, Ahmad Yekta, *Colloid & Interface Science*, 1997, 2: 424-436
27. N. N. Barashkov, O.A. Gunder, *Fluorescent Polymers*, English edition Ellis Horwood Limited 1994.
28. Fox R. B. *pure Appl. Chem.* (1973), 34, 235-241
29. Birks J. B. *Rep. Progr. Phys.* (1975).38, 903-974
30. Biteman V. B., Gunder O. A., Petrova I. B., Senchishin V. G., *J. Prikladn. Spectroscopy* (1980), 33, 723-726
31. MacCullum J. R., *Polym. Prepr. Am. Hem. Soc. Div. Polym. Chem.* (1986), 27, 69
32. Fraser I. M., Maccullum J. R., *Eur. Polym. J.* (1987), 23, 171
33. Qian R., Ti C., *Polym. Commun.* (1986), 27, 169
34. M. Keyanpour-Rad, A. Ledwith, A. Hallam, A. M. North, M. Breton, C. Hoyle, J. E. Guillet, *Macromolecules*, Vol. 11, No. 6, 1978, 1114-1118
35. Rabek J. F., Randy B. G., *photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: Principles and applications*, London, Wiley (1975), 573 p.
36. Xianyan Wang, Soo-Hyoung Lee, Bon-Cheol Ku, Lynne A. Samuelson, Jayant Kumar, *Journal of macromolecular Science, Part A-Pure and applied Chemistry*, Vol. A39, No.10, pp 1241-1249 (2002)
37. Z. Yin, C. Koulic, C. Pagnouille, R. Jerome, *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 2021-2128
38. J. Xia, K. Maryjaszewski, *Macromolecules* 1997, 30, 7697
39. Whipple *et al*, US 6380431 B1 20020430
40. D. A. Mortimer, *Polym. Int.* **25** (1991), 29-41
41. Pieter Rein ten Wolde, *Preprint Archive, Condensed Matter*, (2002), 1-10
42. John D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980
43. Andreja Zupancic and Miha Zumer, *Acta Chim. Slov.* **2001**, 48, 469-486
44. Chr. Friedrich, H. Braun., *Rheol. Acta* **1992**, 31, 309-322
45. Ludwik Leibler, Micheal Rubinstein, and Ralph H. Colby, *macromolecules*, **1991**, 24, 4701-4707

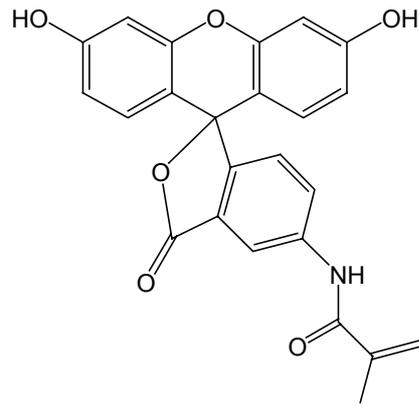
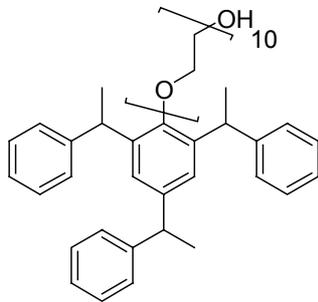
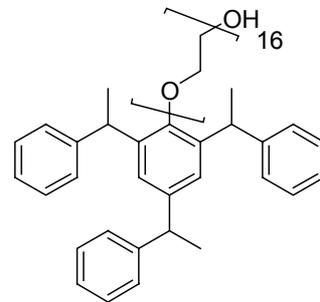
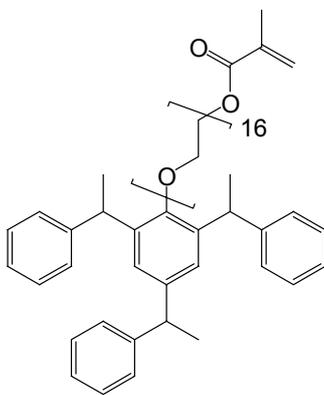
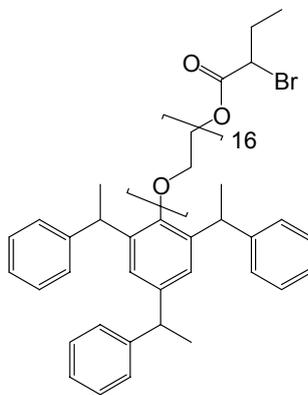
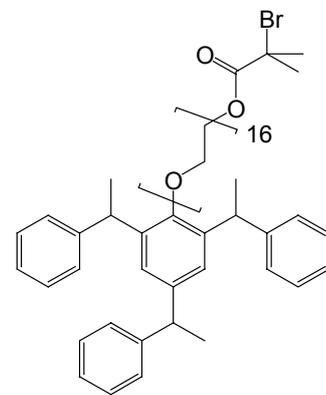
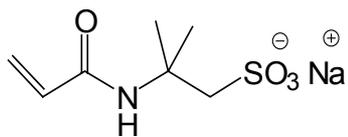
46. F. Tanaka and S.F.Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(1992), 247-271
47. F. Tanaka and S.F.Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(1992), 273-288
48. F. Tanaka and S.F.Edwards, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(1992), 289-309
49. Stadler, R.; de Lucca Freitas, L. *Colloid. Polym. Sci.* **1986**, 264, 773
50. Stadler, R. *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **1987**, 75, 140
51. de Lucca Freitas, L.; Stadler, R. *Macromolecules* **1987**, 20, 2478
52. de Lucca Freitas, L.; Stadler, R. *Colloid. Polym. Sci.* **1988**, 266, 1095
53. Stadler, R.; de Lucca Freitas, L. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1989**, 26, 451
54. R. A. Weiss, J. J. Fitzgrad and D. Kim, *Macromolecules*, 24(1991), 1064
55. Robert D. Groot and Wim G.M. Agterof, *Macromolecules*, **1995**, 28, 6284-6295
56. M. Gratzel, J.K.Thomas, *Modern Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 2, E.L. Wehry, ED., Plenum Press, New York, N.Y., 1976, p 169
57. Tetsuya Noda, Akihito Hashidzume, Yotaro Morishima, *Macromolucules*, 2000, 33, 3694-3704
58. Stepanek, P., in *Dynamic Light Scattering: The Method and some Applications*; Brown, W., Ed.; Oxford University Press: New York, 1993; Chapter 4, pp 177-241
59. Selser, J. in *Light Scattering: Principles and development*; Brown, W., Ed.; Oxford university Press: New York, 1996; Chapter 7, pp 232-254
60. (a) Nicolai, T.; Brown, W.; Hvidt, S.; Heller, K. *Macromolecules*, 1990, 23, 5088. (b). Brown, W.; Nicolai, T.; Hvidt, S.; Stepanek, P. *Macromolecules*, 1990, 23, 3, 357
61. Noda; T.; Morishima, Y. *Macromolecules*, 1999, 32, 4631
62. (a). Infelta, P.; Grätzel,M.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* 1974, 78, 190. (b). Tachiya, M. *Chem. Phys. Lett.* 1979, 61, 88. (c). Infelta, P.P. *Chem. Phys. Lett.* 1979, 61, 88. (d). Tachiya, M. in *Kinetiks of Nonhomogeneous Processes*; Freeman, G. R.; Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1987; Chapter 11, pp 575-650
63. Yekta, A.; Aikawa, M.; Turro, N. J. *Chem. Phys. Lett.* 1979, 63, 543
64. Persson K, Bales B L. *EPR study of an associative polymerin solution: Determination of aggregation number and interactions with surfactants*, Faraday Trans, 1995, 91: 2863-2870
65. Baigl, D.; Ober, R.; Qu, D.; Fery, A. ; Williams, C. E. *Europhysics Letters*, (2003), 62(4), 588-594
66. Hussain, Hazrat; Busse, Karten; Kressler, Jorg, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2003, 204(7), 936-946

67. K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, *Journal of the American Chemical Society*, 99:7, (1977), 2039-2044
68. Gao, Chao; Yan, Deyue; Zhang, Bin; Chen, Wei. *Langmuir*, (2002), 18(9), 3708-3713
69. Mizusaki, Masnobu; Yusa, Shin-ichi; Kawanishi, Sachiko; Morishima, Yotaro. *Polymer*, (2002), 43(22), 5865-5871
70. Morimoto, Hiromi; Hashidzume, Akihito; Morishima, Yotaro. *Polymer*, (2003), 44(4), 943-952
71. S-i. Yusa, Y. Shimada, Y. Mitsukami, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromolecules* **2003**, 36, 4208-4215
72. P, G. R. *Eur. J. Biochem.* **1972**, 25, 218
73. Lam, Joe Y. L.; Menchen, Steven M.; Ruiming, Zou; Benson, Scott C. (Applera Corporation, USA). PCT Int. Appl. (2004), 76 pp. CODEN: PIXXD2 WO 2004101709 A1 20041125
74. Nakanishi, J.; Maeda, M.; Umezawa, Y. *Analytical Sciences* **2004**, 20(2), 273-278.
75. Arttamangkul, S.; Bhalgat, M. K.; Haugland, R. P.; Diwu, Zhenjun; Liu, Jixiang; Klaubert, Dieter H.; Haugland, Richard P. *Analytical Biochemistry* **1999**, 269(2), 410-417
76. Ritter, H.; In *Polymer Synthesis: Theorie and Practice*, 3rd ed.; Braun, D.; Cherdron, H.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2001; p242
77. Yanjie Pang, Diplomarbeit, Vinylcyclopropanderivate: Synthese und Eigenschaften von linearen und cyclischen Oligomeren, Düsseldorf 2002
78. Y. Pang, H. Ritter, M. Tabatabai, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7090-7093
79. Kamogawa, Hiroyoshi. **Fluorescent polymers.** Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1974), 3 pp. CODEN: JKXXAF JP 49062589 19740618 Showa. CAN 81:153066 AN 1974:553066 CAPLUS
80. Alder, Alex; Barnard, Steven; Berger, Joseph; Blom, Nils; Rouilly, Marizel. **Optical sensor system for determining pH values and ionic strengths.** PCT Int. Appl. (1995), 50 pp. CODEN: PIXXD2 WO 9530148 A1 19951109 CAN 124:163654 AN 1996:42936 CAPLUS
81. Kevelam, J.; Martinucci, S.; Enfberts, J. B. F. N. *Langmuir* **1999**, 15, 4989-5001
82. S. Bernhardt, P. Glöckner, A. Theis, H. Ritter ; *Macromolecules* **2001**, 34, 1647; Schwarz-Barac, P. Stein, H. Ritter; *Macromolecules* **2003**, 36, 318
83. Yanjie Pang, Mahesh Kumar Sarvothaman, Helmut Ritter, *Journal of Macromolecular Science, A: Pure and applied Chemistry*, **2005**, 42, 1013-1024
84. M. Reihmann, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (1998)
85. Präsentation von Degussa Construction Chemicals GmbH

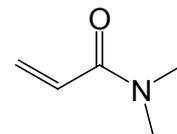
86. (a). M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, No.2, 149-151. (b). M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, No.3, 309-311. (c). M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 471-476 (**1991**). (d). M. Born, H. Ritter, *Acta Polymer.*, *45*, 68-72, (**1994**). (e). M. Born, H. Ritter, *Makromol. Rapid Commun.* **17**, 197-202 (**1996**). (f). M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Phys.* **196**, 1761-1767 (**1995**)
87. Ahmed A. Abdala, Alan E. Tonelli, saad A. Khan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7833-7841
88. X.-S. Wang, R.A. Jackson, and S.P. Armes *Macromolecules* **2000**, *33*, 255-257
89. X.-S. Wang, S. F. Lascelles, R.A. Jackson and S. P. Armes. *Chem. Commun.*, **1999**, 1817-1818
90. David M. Haddleton, Carl Waterson, Peter J. Derrick, Christina B. Jasieczek and Andrew J. Shooter. *Chem. Commun.*, **1997**, 683-684
91. Timothy E. Patten and Krzysztof Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, No.12, 901-915
92. Storsberg, J.; Ritter, H. *Makromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 236-241; Storsberg, J.; Glöckner, P.; Eigner, M.; Schnöller, U.; *Designed Monomers and Polymers* **2001**, *4*, 9-17; Goretzki, Ch.; Ritter, H. *Makromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1019-1024; Reihmann, M. H.; Ritter, H. *Makromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1593-1597.
93. T. Noda, Y. Morishima, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4631-4640; M. Wilhelm, C.-L. Zhao, Y. Wang, R. Xu, M. A. Winnik, J.-L. Mura, G. Riess, M. D. Croucher, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1033-1040; I. Astafieva, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7339-7352
94. Vollmert B. In *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, E.Vollmert-Verlag: Karlsruhe, 1988; Band III, p 156
95. S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins, D.R. Bassert, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7021-7028
96. Wu, C.; Siddiq, M.; Bo, S.; Chen, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3157-3160
97. Wu, C.; Siddiq, M.; Bo, S.; Woo, K.F. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4914-4919
98. Siddiq, M.; Hu, H.; Ding, M.; Li, B.; Wu, C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7426-7431
99. Ying, Q.; Wu, G.; Chu, B. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4646-4654
100. Wu, C.; Bo, S.; Siddiq, M.; Yang, G.; Chen, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2989-2993
101. Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; *Colloides Surf. A* **1996**, *112*, 97
102. Bai Xu, Ahmad Yekta, Mitchell A. Winnik, *Langmuir* **1997**, *13*, 6903-6911
103. H. Tan, K.C. Tam, R.D. Jenkins, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 1486-1496
104. Sudhir D. Thorat, P.J. Phillips, Viktor Semenov, Andre Gakh, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 534-544
105. K. Yasuda, R.C. Armstrong, R.E. Cohen, *Rheol. Acta*, *20*, (1981), 163-178
106. Organikum, 20 Aufl. Johann Ambrosius Barth Verlag. S. 298

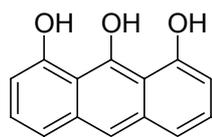


5-Amino-fluorescein

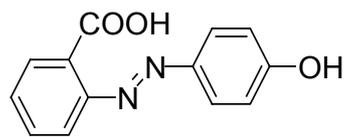
5-(Methacryloylamino)-fluorescein (**5-MAF**)**TS10****TS160****57****60****61**

Natrium-2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonat

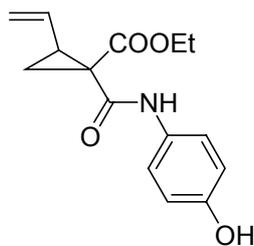
(AMPS)*N,N*-Dimethylacrylamid**(DMAA)**



1,8,9-Anthracen-10,11,12-ol
(Matrix für MALDI-TOF-MS)



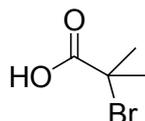
2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoic acid
(Matrix für MALDI-TOF-MS)



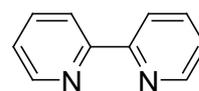
Ethyl-1-[(4-hydroxyphenyl)amino]-2-vinylcyclopropanecarboxylat (VcPP)



4-Bromophenol (BP)



2-Brom-3-methylbuttersäure (iBBS)



2,2'-Bipyridin (bpy)

Liste der Veröffentlichungen

- Yanjie Pang, Helmut Ritter and Monir Tabatabai, *Macromolecules* **2003**, *36*, 7090-7093, „**Cyclodextrins in Polymer Chemistry: Enzymatically Catalysed Oxidative Polymerization of Para-functionized Phenol Derivatives in Aqueous Medium by Use of Horseradish Peroxidase**“
- Yanjie Pang, Kumar Sarvothaman and Helmut Ritter, *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry* **2005**, *42*, 1013-1024, „**Novel Synthetic Routes to Synthesis of 5-(Methacryloylamino)-fluorescein (5-MAF) and Fluorescent Polymers Using 5-MAF As Fluorescent Marker**“
- Yanjie Pang, Helmut Ritter, *Macromolecular Chemistry & Physics* **2006**, *207*, 201–208, „**Novel Side Chain Polyrotaxane with Cyclodextrin: Syntheses and Study of Water-soluble Copolymers bearing Hydrophobically Associative Component**“