

**Neuartige Sulfonsäure -funktionalisierte
Polysiloxane
für die Anwendung als
selbststützendes Dentaladhäsiv**

Dissertation

zur

Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius - Maximilians -Universität Würzburg



vorgelegt von

Mona Seyfried

aus Ulm

Würzburg 2012

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Diese Dissertation wurde in der Zeit von August 2008 bis Juli 2011 am Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard SEXTL, Lehrstuhl für Chemische Technologie und Materialsynthese der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, erstellt.

*„Aufgabe der Naturwissenschaft ist es nicht
nur die Erfahrung zu erweitern, sondern in
diese Erfahrung eine Ordnung zu bringen.“*

- Niels Bohr -

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	3
2.1	Zahnaufbau	3
2.2	Dentalkomposite	5
2.3	Dentaladhäsive	8
2.3.1	Adhäsion an der Zahnhartsubstanz	8
2.3.2	Selbststützende Adhäsive	11
2.3.3	Zusammensetzung selbststützender Adhäsive	12
2.4	ORMOCER®e	19
2.4.1	Aufbau des anorganischen Netzwerks	20
2.4.2	Aufbau der organischen Strukturelemente	21
2.4.3	ORMOCER®e in Dentalmaterialien	25
3	AUFGABENSTELLUNG	29
4	ALLGEMEINER TEIL	31
4.1	Darstellung Sulfonsäure - funktionalisierter ORMOCER®e	31
4.1.1	Funktionalisierung von Epoxysilanen	32
4.1.2	Untersuchungen zur Sulfonsäure - Funktionalisierung von 3- Aminopropylmethyl- diethoxysilan	41
4.1.3	Synthese eines Methacrylat- funktionalisiertem Polysiloxan und dessen Sulfonierung	43
4.1.4	Synthese von (Meth)acrylamid - funktionalisierten Polysiloxanen und deren Sulfonierung	53
4.2	Darstellung Sulfonsäure- und Carbonsäure - funktionalisierter Polysiloxane	72
4.2.1	Funktionalisierung von N-(2-Aminoethyl)-3- aminopropylethyldimethoxysilan mit Maleinsäureamid – Einführung einer Carbonsäuregruppe	72

Inhaltsverzeichnis

4.2.2	Einführung der Methacrylamidgruppe – Addition von Methacrylsäurechlorid an das Carbonsäure - funktionalisierte Silan DMSA	75
4.2.3	Einführung der Sulfonsäuregruppe – Addition von Natriumsulfit an das Carbonsäure und Methacrylamid - funktionalisierte Polysiloxan DMSA - MA	78
4.3	Untersuchungen der Polymerisations- und Adhäsionseigenschaften der Sulfonsäure - bzw. Carbonsäure - und Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxane	81
4.3.1	Zahnpräparation für Ätz- und Haftungsuntersuchungen	81
4.3.2	Untersuchungen zum Ätzverhalten der Sulfonsäure - bzw. Carbonsäure - und Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxane auf Rinderschmelz	81
4.3.3	Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxane	87
4.3.4	Untersuchungen zur Verbundfestigkeit der synthetisierten Sulfonsäure -funktionalisierten Polysiloxan / HEMA - bzw. HEAA - Mischsysteme zu Rinder-schmelz und gängigen dentalen Kompositen	94
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	99
6	EXPERIMENTELLER TEIL	105
6.1	Chemikalienverzeichnis	105
6.2	Messmethoden	107
6.2.1	Kernresonanzspektroskopie (NMR)	107
6.2.2	Infrarotspektroskopie (IR)	107
6.2.3	Rasterelektronenmikroskop (REM)	107
6.2.4	Gel - Permeationschromatographie (GPC)	108
6.2.5	μ - Raman	108
6.2.6	Rheometer	108
6.2.7	Photo - DSC	108
6.2.8	Profilometer	109
6.2.9	Universalprüfmaschine	109
6.3	Synthese Sulfonsäure - funktionalisierter Polysiloxane	110
6.3.1	Synthese von GS _K -MA	110
6.3.2	Synthese von GAES _K - MA	112

6.3.3	Sulfonierung von 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan und anschließende Methacrylierung.....	113
6.3.4	Synthese von GMA _k -TS.....	114
6.3.5	Umsetzungen von Diamino-funktionalisierten Silanen.....	117
6.3.6	Umsetzungen von Triamino - funktionalisierten Silanen.....	124
6.4	Synthese von Sulfonsäure - und Carbonsäure - funktionalisierten Polysiloxanen 132	
6.4.1	Addition von Maleinsäureanhydrid an DAMOM zu DMSA.....	132
6.4.2	Methacrylierung des Maleinsäure - funktionalisierten Aminosilans zu DMSA-MA.....	133
6.4.3	Sulfonierung der Doppelbindung der Maleinsäuregruppe zu DMSA- MA-S.....	134
7	SUMMARY.....	135
8	ANHANG.....	141
8.1	Abkürzungsverzeichnis.....	141
8.2	Abbildungsverzeichnis.....	144
8.3	Tabellenverzeichnis.....	149
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	151
	Danksagung.....	157
	Erklärung.....	159

1 EINLEITUNG

Hochmolekulare, organische Materialien werden seit langer Zeit vom Menschen in Form von Textilien aus Naturfasern wie etwa Cellulose oder tierischen Produkten wie beispielsweise Leder verwendet. Im Jahr 1839 gelang es Charles Goodyear den ersten Kunststoff durch Vulkanisation von Naturkautschuk zu erzeugen^[1]. Erstes und wichtigstes industrielles Anwendungsgebiet für diese Werkstoffe war die Elektroindustrie, die diese als Isolationsmaterial einsetzten^[2]. Gegenwärtig sind Kunststoffe in jeder Nische des alltäglichen Lebens wiederzufinden. Die Anforderungen an die physikalischen und chemischen Eigenschaften moderner Werkstoffe werden jedoch immer komplexer und unterliegen einem stetigen Wandel. Besonders in den Bereichen der Medizin-, Weltraum- und Elektrotechnik bestehen spezielle Anforderungen, wie etwa gute mechanische Eigenschaften, geringe Schrumpfung, hohe Bioverträglichkeit und gleichzeitig niedrige Kosten. Diese Anforderungen können die Standardkunststoffe jedoch oft nicht erfüllen. Ein neuer Lösungsansatz ist hier in neuen Funktionswerkstoffen zu finden. Diese erzielen beispielsweise durch Kombination zweier grundlegend unterschiedlicher Komponenten, wie etwa Metallpartikeln in einer Polymermatrix oder Makromoleküle mit sowohl organischen als auch anorganischen Gruppen (hybride Materialien), neuartige funktionale Eigenschaften. So lassen sich Materialien mit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen und gleichzeitiger Flexibilität von Polymeren verwirklichen^[3]. Auch im zahnmedizinischen Bereich kommt diesen Materialien eine immer größer werdende Bedeutung zu. Besonders im Bereich der Adhäsivsysteme werden hochwertige Materialsysteme benötigt, die einfach zu verarbeiten sind und eine zuverlässige, langzeitstabile Verankerung zwischen den Restaurationsmaterial und der Zahnhartsubstanz ermöglichen. Diese Anforderungen sind bisher mit konventionellen rein organischen Adhäsivsystemen nicht in vollem Umfang realisierbar. In Folge des aktuell bestehenden Forschungsbedarfs sollen in dieser Arbeit neuartige Hybridmaterialien für die Anwendung als Adhäsivmaterial synthetisiert und umfassend charakterisiert werden.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Zahnaufbau

Um die Vorgänge bei der Adhäsion von Restaurationsmaterialien am Zahn zu verstehen ist es sinnvoll, zunächst die Eigenschaften der natürlichen Zahnhartsubstanz zu betrachten. Das Gebiss eines Erwachsenen besteht in der Regel aus 32 Zähnen (inkl. Weisheitszähne), die anhand ihrer Funktion und Position im Gebiss in drei verschiedene Zahntypen unterschieden werden: Frontzähne, Eckzähne und Seitenzähne. Der Aufbau eines Zahnes ist grundsätzlich immer gleich. Jeder Zahn besteht aus den drei Bereichen Zahnkrone, Zahnhals und Zahnwurzel (Abbildung 1). Während nur ein kleiner Teil des Zahnes, die Zahnkrone, aus dem Zahnfleisch heraus ragt, liegt die fast doppelt so lange Zahnwurzel innerhalb des Knochenfachs (Alveole) im Kieferknochen. Zwischen der Zahnwurzel und der Zahnkrone befindet sich der Zahnhals. Die Zahnpulpa füllt den inneren Teil des Zahnes aus. Sie beinhaltet Nerven und Blutgefäße, welche der Versorgung des Dentins dienen^[4]. Die Außenseite der Zahnwurzel ist mit Zement umgeben, welches durch verankernde Fasern mit dem Kieferknochen beweglich verbunden ist.

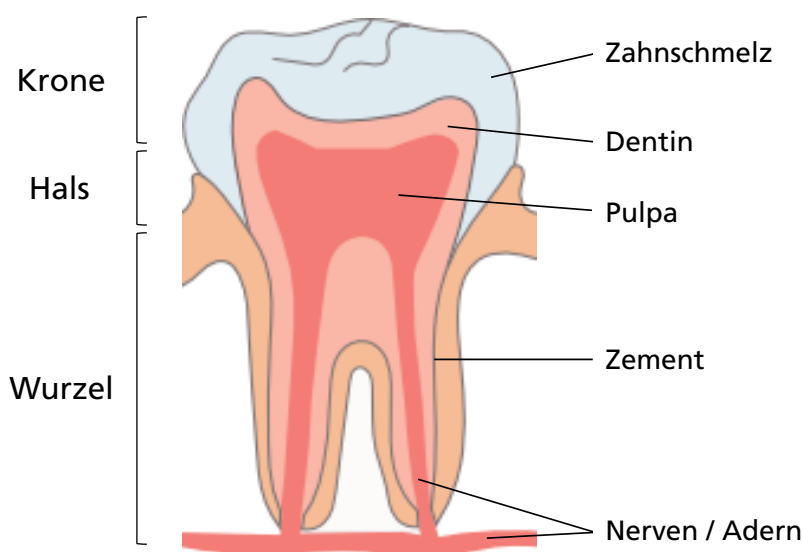


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines menschlichen Zahns.

Grundlagen

Mikroskopisch betrachtet besteht der Zahn aus den drei Hartsubstanzen Schmelz, Dentin (Zahnbein) und Zement. Schmelz bildet die äußerste Schicht der Zahnkrone und ist das härteste und dichteste Gewebe im menschlichen Körper. Um den mechanischen Belastungen, die durch das Kauen erzeugt werden, stand zu halten, besteht diese Schicht aus ca. 97% kristallinem Hydroxylapatit [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], ca. 1% organischen Materialien und ca. 2% Wasser^[5]. Die organischen Komponenten setzen sich aus Proteinen, Lipiden, Kollagen und dem Protein Enamelin zusammen. Hydroxylapatit liegt in Form von Apatitstäbchen mit einem Durchmesser von etwa 20-60 nm und einer Länge von einigen Mikrometern vor. Die kristallinen Stäbchen sind in einer dichten, regelmäßigen Packung mit einem Abstand von etwa 1 nm angeordnet und über ein Netzwerk aus Kollagenfasern miteinander verbunden (Abbildung 2)^[5]. Dadurch erreicht der Schmelz eine hohe mechanische Festigkeit, ist aber aufgrund seiner Zusammensetzung wenig säurebeständig. So löst sich durch Milchsäure, die als Stoffwechselprodukt beim Abbau von Kohlenhydraten durch Bakterien in der Mundhöhle entsteht, der Zahnschmelz auf. Dieser Prozess wird als Karies bezeichnet. Allein in Europa sind ca. 98% der Bevölkerung daran erkrankt^[6]. Damit ist Karies neben Parodontitis mit Abstand die häufigste Infektionskrankheit in den Industrieländern.

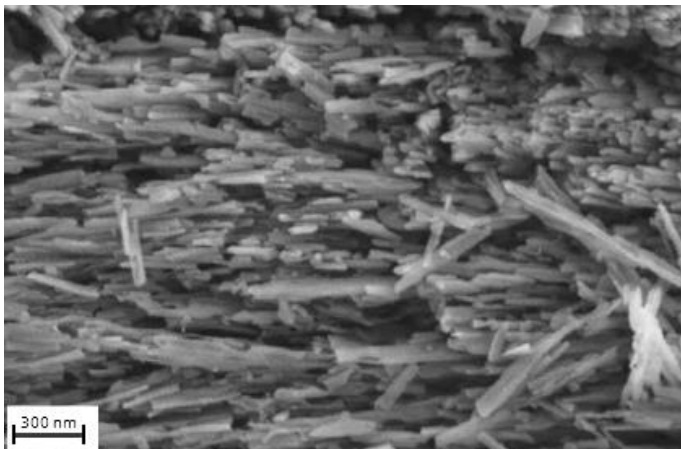


Abbildung 2: REM - Aufnahme von Apatitstäbchen des Schmelzes.

Unter dem Zahnschmelz liegt das Dentin, welches die Hauptmasse des Zahnes ausmacht. Im Vergleich zum Schmelz ist Dentin zwar weicher aber dennoch ein sehr bruchzähes Gewebe und ähnelt der Struktur der Knochensubstanz. Es besteht aus ca. 70% kristallinem Hydroxylapatit, ca. 20% organischen Materialien und ca. 10% Wasser^[5]. Die Zusammensetzung von Dentin ist stark ortsabhängig. So existiert zwischen dem Kronendentin und dem Wurzelndentin ein starker Unterschied. Ebenfalls gibt es eine kontinuierlichen Veränderung der Zusammensetzung von Außen nach Innen. Dentin ist im Gegensatz zu Schmelz eine lebende Substanz und wird durch die Pulpa

mit Nährstoffen versorgt. Die einzelnen Apatitkristalle, mit einem Durchmesser von ca. 50 nm und einer Länge von mehr als 100 μm , sind in ein dichtes Geflecht aus Kollagenfasern eingelagert. Durch das Dentin ziehen sich die sogenannten Dentintubuli. Dabei handelt es sich um Kanäle die an der Dentin-Schmelz Grenzzone einen Durchmesser von ca. 0,9 μm aufweisen und sich bis zur Pulpa hin auf etwa 2,5 μm verbreitern^[7]. Gefüllt sind diese Kanäle mit Dentinflüssigkeit in die im Grenzbereich zur Pulpa Nervenzellenfortsätze hineinreichen. Abbildung 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme von freigelegten Dentintubuli.

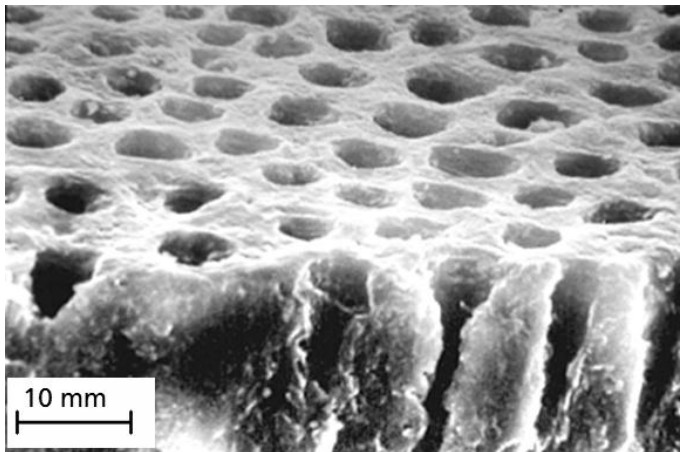


Abbildung 3: REM - Aufnahme von freigelegten Dentintubuli*^[8].

Das Zahnzement, das die Zahnwurzel umgibt, besitzt eine knochenähnliche Struktur. Sie besteht zu ca. 65% aus Hydroxylapatit, zu ca. 23% aus organischen Materialien und zu ca. 12% aus Wasser^[5].

2.2 Dentalkomposite

Historische Funde belegen, dass Zahnersatz bereits 700 v. Chr. ein wichtiger Bestandteil der Zahnheilkunde war. So stellten die Etrusker Zahnnachbildungen aus Elfenbein her, die mit Goldbrücken im Gebiss befestigt wurden^[9]. Im Laufe der Jahrhunderte wurden hauptsächlich reine Metalle, wie Gold, Zinn und Blei oder Metalllegierungen, wie Amalgam, eine Legierung aus Quecksilber vermischt mit Silber, Kupfer, Indium, Zinn oder Zink, verwendet um Kavitäten zu verschließen. Erst in den 30er Jahren des 20. Jhd. wurden die Acrylharze als Restaurationsmaterial entdeckt^[10]. Von diesen Harzen setzte sich vor allem Polymethylmethacrylat (PMMA) durch, welches in einer Mischung mit Methacrylsäuremethylester (MMA), einem Katalysator und Pigmenten in die Kavität eingearbeitet und bei Raumtemperatur ausgehärtet wurde. Problematisch bei diesen Materialien waren die hohe Toxizität von MMA, eine ungenügende Abrasions-

Grundlagen

beständigkeit des gehärteten Materials und eine sehr hohe Polymerisations-schrumpfung von bis zu 21 Vol.% während und nach dem Härten, welche zur Bildung von Rissen und Randspalten führte^[11-12]. Eine Verbesserung der Materialeigenschaften wurde in den 50er Jahren durch die Entwicklung der Komposite erreicht. Kompositmaterialien bestehen aus einer organischen Matrix, in die anorganische Partikel eingearbeitet werden. Eine Vielzahl an verschiedenartigen mineralischen Füllstoffen, wie gemahlene Quarze, Lithium-Aluminium-Silikate, Barium-Aluminium-Borosilikate oder Strontiumgläser, wurden eingesetzt. Sie dienen nicht nur der Verstärkung, sondern erhöhen die Röntgenopazität, erniedrigen die Polymerisations-schrumpfung und Verbessern die Ästhetik des Kompositmaterials. Mit diesen neuartigen Kompositen konnte eine Verringerung der Polymerisations-schrumpfung auf 2 - 5 Vol.% erreicht werden^[13].

Erst mit der Entwicklung von Bisphenol-A-Glycidyl-Dimethacrylat (Bis-GMA) durch Bowen in den 60er Jahren konnte ein Kompositmaterial hergestellt werden, welches akzeptable Materialeigenschaften für eine dentale Anwendung zeigte^[14]. Heutzutage werden in kommerziell erhältlichen Kompositmaterialien hauptsächlich Bis-GMA, TEGDMA (Tetraethylenglycoldimethacrylat), UDMA (Urethandimethacrylat) (Abbildung 4) und HEMA (Hydroxyethylmethacrylat) (Abbildung 10) als Monomerbasis eingesetzt^[15-16].

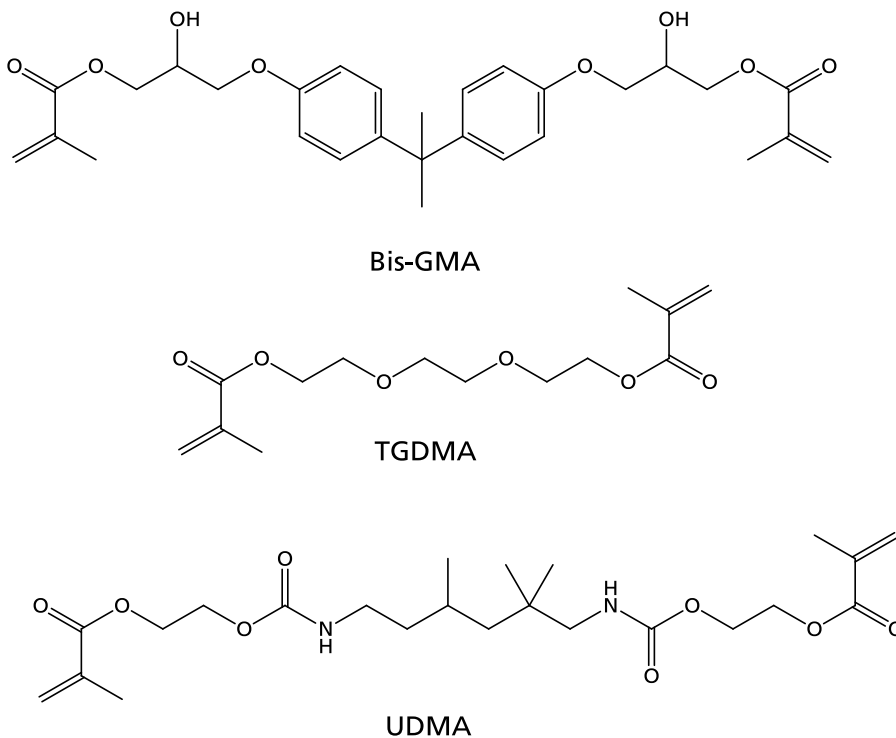


Abbildung 4: Gängige in Kompositen enthaltene Bismethacrylate.

Eine Vielzahl weiterer Monomere werden je nach Anforderungen zusätzlich hinzugefügt. Anstelle der Methacrylat-funktionalisierten Monomere wurde in den 80er Jahren an neuen polymerisierbaren Gruppen geforscht, die eine geringere Polymerisationsschrumpfung bzw. sogar ein Expansionsverhalten aufweisen. Vielversprechend zeigten sich bicyclische Monomere, wie Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate (Abbildung 5) oder bicyclische Orthoester. Diese Monomere können mittels einer doppelten Ringöffnungspolymerisation ausgehärtet werden^[17-18]. Die niedrige Schrumpfung bzw. das Expansionsverhalten beruht auf der gleichzeitigen Spaltung und Bildung einer kovalenten Bindung. Wird eine Bindung gespalten, so verschiebt sich der kovalente Abstand hin zu einem längeren Van-der-Waals-Abstand. Umgekehrt verschiebt sich bei jeder neuen Bindungsbildung der Van-der-Waals-Abstand hin zu einem kürzeren kovalenten Abstand. Folglich zeigen diese bicyclischen Monomere bei der doppelten Ringöffnung eine zweifache Bindungsspaltung pro Neubildung einer Bindung, was zu einer Expansion führen kann.

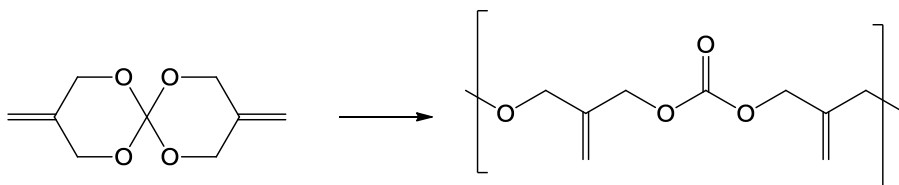


Abbildung 5: Doppelte Ringöffnungspolymerisation eines Spiroorthocarbonats.

Eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Kompositmaterialien stellen die ORMOCER[®]e (ORganically MODified CERamics) dar. Die Bezeichnung dieser Materialklasse ist ein eingetragenes Warenzeichen des Fraunhofer ISC in Würzburg und wurde in den 80er Jahren eingeführt. Diese Stoffklasse wird zwischen anorganischen und organischen Polymeren eingeordnet, da sie neben einem anorganischen auch ein organisches Netzwerk besitzen. Ein Vorteil dieser Materialien besteht in der gezielten Steuerung von mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften^[19]. Eingesetzt in Dentalkompositen bewirken sie nicht nur eine Verringerung der Polymerisationsschrumpfung aufgrund ihrer Oligomerstruktur, sondern erhöhen auch die Biokompatibilität, da auf zusätzliche Monomere teilweise verzichtet werden kann. In Kapitel 2.4 wird diese Materialklasse genauer betrachtet.

Eine zu dieser Materialklasse zugehörige Verbindung sind die Silorane[™] (3M ESPE). Siloran[™] stellt eine Kombination aus cyclischen Siloxanen mit Epoxy-funktionalisierten organischen Seitengruppen dar, welche durch eine kationische Ringöffnung polymerisiert werden. Sie zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Polymerisationsschrumpfung aus^[20].

Für einen langhaltenden Verbund zwischen Komposit und Kavitätenoberfläche spielen neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kompositmaterialien insbesondere auch die Wechselwirkung zwischen Komposit und Zahnmaterial eine große Rolle. Ohne eine ausreichende Haftung entstehen bei mechanischer Beanspruchung Randspalten, welche Sekundärkaries verursachen können. Um die notwendige Haftung zu erreichen, werden Dentaladhäsive eingesetzt. Sie dienen als Haftvermittler zwischen der Zahnhartsubstanz und dem Füllungskomposit.

2.3 Dentaladhäsive

2.3.1 Adhäsion an der Zahnhartsubstanz

Definitionsgemäß bedeutet Adhäsion (v. lat. *adhaerere*) das Aneinanderhaften einer festen Phase mit einer anderen festen, flüssigen oder gasförmigen Phase^[21]. Man unterscheidet zwei Arten von Adhäsion: die mechanische und die spezifische Adhäsion. Die mechanische Adhäsion kommt durch Retention des Adhäsivmaterials in Poren und Vertiefungen auf der Substratoberfläche zustande. Liegen die Oberflächenunregelmäßigkeiten im Bereich von wenigen Mikrometern, so spricht man von mikromechanischer Adhäsion. Die spezifische Adhäsion beruht auf chemischen Bindungen, wie z.B. ionische, metallische und kovalente Bindungen und physikalischen Wechselwirkungen, wie z.B. Van - der - Waals - Kräften oder Wasserstoffbrücken^[22-23].

Die dentale Adhäsion beruht nur zu einem geringeren Anteil auf spezifischer sondern hauptsächlich auf mechanischer Adhäsion. In Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Zahnhartsubstanz kommt es zu einer mikro-mechanischen Verankerung des Adhäsivs in Poren und rauen Oberflächen^[24]. Damit eine ausreichende Benetzung stattfindet, muss die Oberflächenspannung des Adhäsivs gleich oder geringer als die kritische Oberflächenspannung der Zahsubstanz sein. Ein Maß für das Benetzungsvermögen einer Flüssigkeit stellt der Kontaktwinkel α dar (Abbildung 6)^[25]. Im Idealfall geht der Kontaktwinkel zwischen den zwei Substanzen gegen 0° . Nimmt der Kontaktwinkel den Wert 0° an, so findet eine vollständige Benetzung der Substratoberfläche mit dem Adhäsiv statt. Liegt der Wert zwischen 0° und 90° , so spricht man von einer guten Benetzung. Bei Werten größer als 90° findet keine Benetzung statt und es kann keine ausreichende Haftung sichergestellt werden^[26-27].

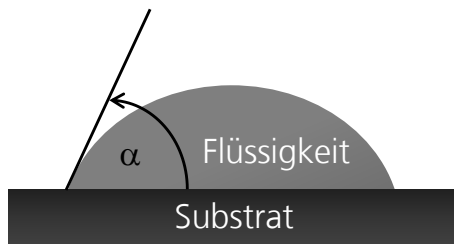


Abbildung 6: Flüssigkeitstropfen auf einem Substrat mit Kontaktwinkel α .

Beeinflusst wird die Benetzung von den Eigenschaften des Adhäsivs wie auch von der Beschaffenheit der Zahnschmelzsubstanz. Weiterhin kann eine zu hohe Viskosität des Adhäsivs das Ausbreiten auf der Oberfläche und das Einfließen in Poren und Spalten vermindern. Weitere beeinflussende Faktoren sind die Oberflächenrauheit der Zahnschmelzsubstanz, die Hydrophilie und die Oberflächenspannung der Zahnschmelzsubstanz wie auch des Adhäsivmaterials. Um eine möglichst große retentive und gut benetzbare Zahnoberfläche zu erhalten muss die Zahnhartsubstanz vor Einbringen eines Kompositmaterials in die Kavität vorbehandelt werden. Zu diesem Zweck wird nach Entfernung des kariesbefallenen Zahnmaterials die Kavitätenoberfläche angeätzt. Die Grundlagen der modernen Adhäsivtechnik gehen auf Buonocore aus dem Jahr 1955 zurück. Er fand heraus, dass sich unter Einwirkung von 30-40%iger Phosphorsäure einzelne Schmelzprismen herauslösen und dadurch ein mikroretentives Ätzmuster auf der Schmelzoberfläche entsteht. Dieses führt gleichzeitig zu einer Erhöhung der freien Oberflächenenergie des Schmelzes von etwa 30 dyn/cm auf 40-50 dyn/cm und damit zu einer verbesserten Benetzbarkeit. Die durch Ätzung erzeugte Rauheit ermöglicht das Ausbreiten von Monomer-haltigem Bondingmaterial auf der Oberfläche und das Einfließen in Poren und Spalten^[4,28]. Das Bondingmaterial wird nach der Applikation ausgehärtet und versiegelt auf diese Weise die Kavitätenoberfläche. Anschließend kann das hydrophobe Kompositmaterial aufgebracht werden. Der Haftmechanismus des Komposits zum Bondingmaterial basiert auf einem Copolymerisationsprozess der nicht umgesetzte Doppelbindungen des Bondingmaterials in der sogenannten Sauerstoffinhibierungsschicht mit den Doppelbindungen der Kompositmonomere, wodurch ein fester Verbund entsteht^[29]. Heutzutage gibt es zwei grundlegende Techniken zur Vorbehandlung der Zahnhartsubstanz vor dem Aufbringen von Kompositen: die sogenannte Total Etch-Technik und die Self Etch-Technik.

Bei der Total Etch-Technik erfolgt die Oberflächenbehandlung der Zahnhartsubstanz mit Phosphorsäure. Sowohl Schmelz als auch Dentin werden mit ca. 30%iger Phosphorsäure für etwa 15-30s geätzt^[30]. Unbehandelter Schmelz hat eine sehr geringe Porosität und geht daher keinen haltbaren Verbund mit dem Komposit ein.

Infolge der Säureätzung werden einzelne Schmelzprismen bis in eine Tiefe von 5 - 15 μm aus der Oberfläche heraus gelöst und es entsteht eine mikroporöse Oberfläche (Abbildung 7)^[31].

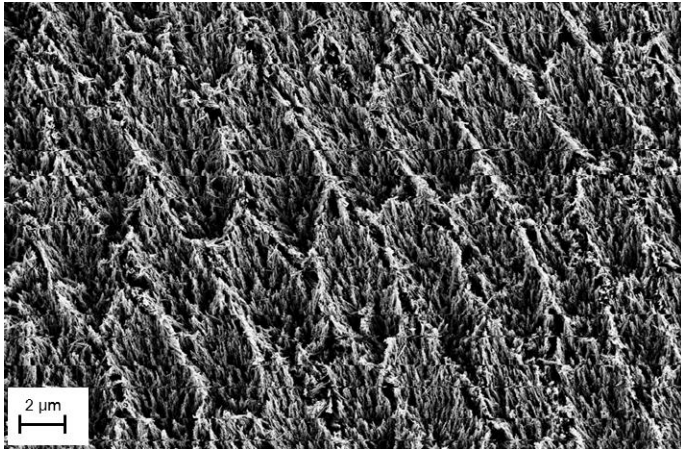


Abbildung 7: REM-Aufnahme der Schmelzoberfläche nach Einwirkung von Vococid: 35 %-ige Orthophosphorsäure, Hersteller VOCO.

Am Dentin wird durch den Ätzvorgang die sogenannte Schmierschicht, die beim Bohren entsteht, entfernt und damit die Dentintubuli freigelegt. Des Weiteren werden einzelne Apatitstäbchen herausgelöst und dadurch die Kollagenfibrillen freigelegt. Anschließend wird das Bondingmaterial aufgetragen, welches in die Dentintubuli eindringt, die Kollagenfasern umhüllt und auf diese Weise die sogenannte Hybridschicht ausbildet. Durch anschließende Belichtung entstehen die ausgehärteten Bondingzapfen^[32-33]. Abbildung 8 zeigt eine REM-Aufnahme dieser Hybridschicht und den aus den Dentintubuli freigelegten Bondingzapfen.

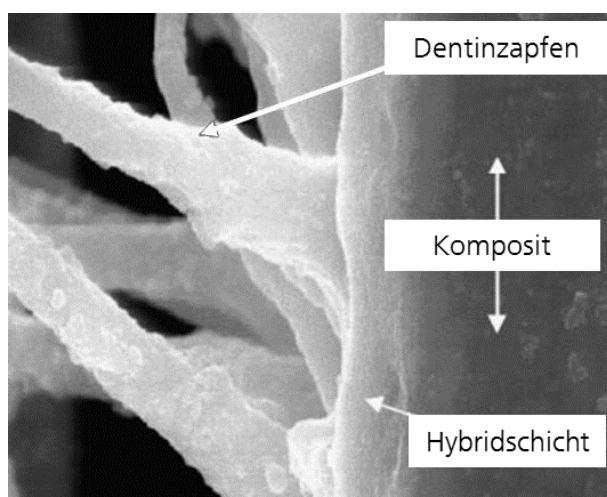


Abbildung 8: REM-Aufnahme der Übergangszone Adhäsiv - Komposit*^[34].

Bei der Verwendung von selbstätzenden Adhäsiven werden die Schritte der Säureätzung und des anschließenden Auftragens des Bondings zu einem Schritt

zusammengefasst (Self-Etch Technik). Das selbstätzende Adhäsivmaterial löst dabei im Falle des Dentins entweder die Schmierschicht auf und legt die darunterliegenden Dentintubuli frei oder es löst die Schmierschicht lediglich an, um diese permeabel für das Adhäsivmaterial zu machen. Simultan zum Ätztvorgang findet das Eindringen von Monomeren in die Porositäten der Zahnhartsubstanz statt. Im Fall des Schmelzes wird durch das säurehaltige Adhäsivmaterial ein der Phosphorsäureätzung ähnliches Ätzmuster erzeugt. Auch hier wird das Adhäsiv anschließend lichtgehärtet, bevor das Komposit in die Kavität eingearbeitet wird.

Diese Arbeit befasst sich hauptsächlich mit der Self-Etch Technik und den entsprechenden selbstätzenden Adhäsivmaterialien. Daher wird in den folgenden Kapiteln diese Materialgruppe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Funktionsweise genauer betrachtet.

2.3.2 Selbstätzende Adhäsive

Seit 1980 sind mehr und mehr die selbstätzenden Adhäsivsysteme in den Vordergrund der Forschung gelangt. Zahnärzte schätzen die einfache und schnelle Handhabung dieser neuen Dentaladhäsive^[35]. Das Konzept von selbstätzenden Adhäsiven basiert auf der Verwendung von polymerisierbaren Säuremonomeren, die simultan Schmelz und Dentin konditionieren. Waren bisher mit der Total Etch-Technik mehrere Arbeitsschritte nötig, so reduzieren sich die Arbeitsschritte nun auf einen einzigen Schritt. Häufig auftretende Anwendungsfehler, wie zu feuchtes oder zu trockenes Dentin, was zu einem Zusammenbruch des Kollagennetzwerks führt, können prinzipiell vermieden werden. Dadurch werden postoperative Hypersensibilitäten, die oft nach Zahnrestaurationen bei Verwendung der Total Etch-Technik auftreten, verhindert. Untersuchungen zeigen, dass die Leistungsfähigkeit vieler auf dem Markt erhältlicher selbstätzender Adhäsive ähnlich gut wie die der älteren Total Etch-Systeme ist. Selbstätzende Adhäsive zeigen eine hohe und langanhaltende Haftfestigkeit zu Dentin. Das Auftreten von Micro- und Nanospalten nach Aushärtung der Materialien ist geringer als in Verbindung mit Total Etch Adhäsiven^[36-37].

Grundlagen

2.3.3 Zusammensetzung selbstätzender Adhäsive

Allgemeinen setzen sich selbstätzende Adhäsive aus Monomeren, Initiatoren, Inhibitoren, Lösungsmitteln und Füllstoffen zusammen. In den nächsten Abschnitten dieses Kapitels wird auf die einzelnen Inhaltstoffe genauer eingegangen.

Monomere:

Generell werden drei Typen von Monomeren eingesetzt: Vernetzbare Monomere, einfachfunktionelle Monomere und selbstätzende adhäsive Monomere. Die vernetzbaren Monomere enthalten zwei oder mehrere polymerisierbare Gruppen. Die Wahl der Monomere hat einen großen Einfluss auf die Reaktivität, Viskosität und die Polymerisationsschrumpfung des Adhäsivmaterials. Des Weiteren beeinflussen sie die mechanischen Eigenschaften, die Wasseraufnahmefähigkeit und das Quellverhalten durch Wasseraufnahme des gehärteten Materials. Unter den verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Gruppen (Abbildung 9) eignen sich besonders die Methacryl- und die Acryl-Gruppen aufgrund ihrer höheren Reaktivität im Vergleich zu Vinyl- oder Styryl-Gruppen. Typische Monomere dieser Art wie Bis-GMA, UDMA und TGDMA (Abbildung 4) werden auch in gängigen Kompositmaterialien eingesetzt. Einfach-funktionalisierte Monomere werden verwendet um die Eigenschaften des flüssigen Adhäsivmaterials zu steuern. Sie beeinflussen das Mischungsverhalten, die Viskosität, das Benetzungsverhalten, das Eindringen der Monomere in die Porositäten, die Reaktivität bei der Polymerisation und die chemische sowie die physikalische Stabilität des ausgehärteten Materials^[38].

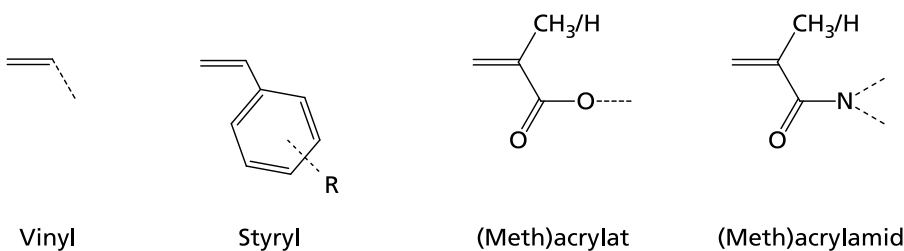


Abbildung 9: Polymerisierbare Gruppen in Adhäsivmaterialien.

Ein gängiges Beispiel für ein einfachfunktionelles Monomer ist Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) (Abbildung 10). Es stellt ein relativ kleines Monomer dar, welches wegen seiner verhältnismäßig guten Bioverträglichkeit häufig in medizinischen Produkten eingesetzt wird.

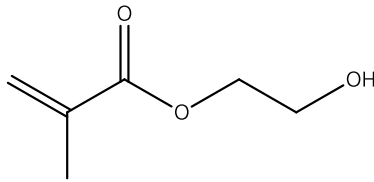


Abbildung 10: Strukturformel von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).

Ein wichtiges Merkmal dieses Monomers ist sein hydrophiler Charakter und seine lösungsmittelähnlichen Eigenschaften. Dadurch ermöglicht HEMA eine Stabilisierung von Gemischen aus hydrophilen und hydrophoben Komponenten. Zusätzlich steigert HEMA infolge seiner Hydrophilie das Benetzungsvermögen des Adhäsivmaterials, was letztlich zu einer Verbesserung der Haftfestigkeit führt^[39-40].

Selbstätzende adhäsive Monomere besitzen mindestens eine polymerisierbare Gruppe und zusätzlich eine Säuregruppe, wie z.B. Carbon-, Phosphor-, Phosphon- und Sulfonsäure-Gruppen. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits besprochen beruht die Adhäsion im Wesentlichen auf mechanischer Retention. Folglich hat die Ätzwirkung der Säuregruppe eine große Bedeutung hinsichtlich der Schaffung einer retentiven Oberfläche. Anhand ihrer Säurestärke lassen sich die soeben genannten Säuregruppen folgendermaßen aufreihen:

Carbonsäure < Phosphonsäure < Phosphorsäure < Sulfonsäure.

Neben der rein mechanischen Adhäsion sind diese Säuregruppen teilweise in der Lage eine chemische Wechselwirkung mit verschiedenen Gruppen der Zahnschmelze einzugehen (Abbildung 11). Insbesondere die Komplexbildung zu Calciumionen des Hydroxylapatits führt zu einer Erhöhung der chemischen Adhäsion^[41].

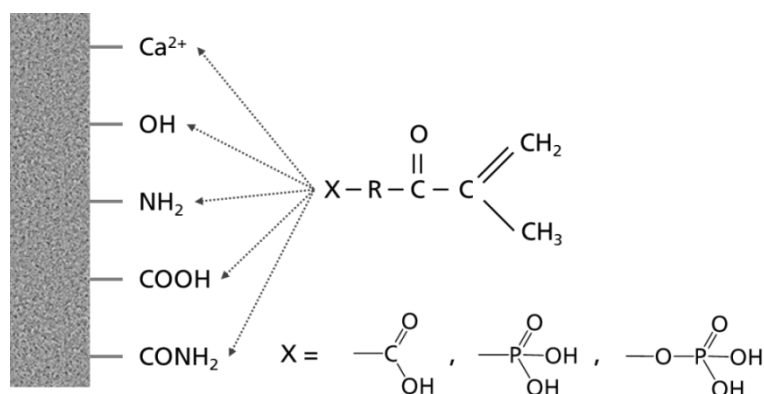


Abbildung 11: Mögliche chemische Wechselwirkung eines funktionellen Monomers mit der Zahnschmelze.

Grundlagen

Als saure Monomere werden in den meisten selbstätzenden Adhäsivsystemen Phosphorsäureester eingesetzt. Eine der ersten Verbindungen, die eine verbesserte Haftung zur Zahnschmelze zeigte, war Glycerindimethacrylatphosphorsäureester (GDMP)^[42].

Eine Vielzahl säurefunktionalisierter Monomere mit einer oder mehreren polymerisierbaren Gruppen wurde mit der Zeit entwickelt und mittlerweile in gängigen Adhäsiven erfolgreich eingesetzt. Besonders Phosphor-haltige Monomere erreichen für eine dentale Anwendung akzeptable Haftwerte. Typische Vertreter von Phosphor- bzw. Phosphonsäure-modifizierten Monomeren, die in kommerziell erhältlichen selbstätzenden Adhäsiven eingesetzt werden, sind Dipentaerythritolpentaacrylatmonophosphat (PENTA-P), 10-Methacryloyloxydecyldihydrogenphosphat (10-MDP) oder Ethyl-2-[4-(dihydroxyphosphoryl)-2-oxybutyl] acrylat (EAEP) (Abbildung 12).

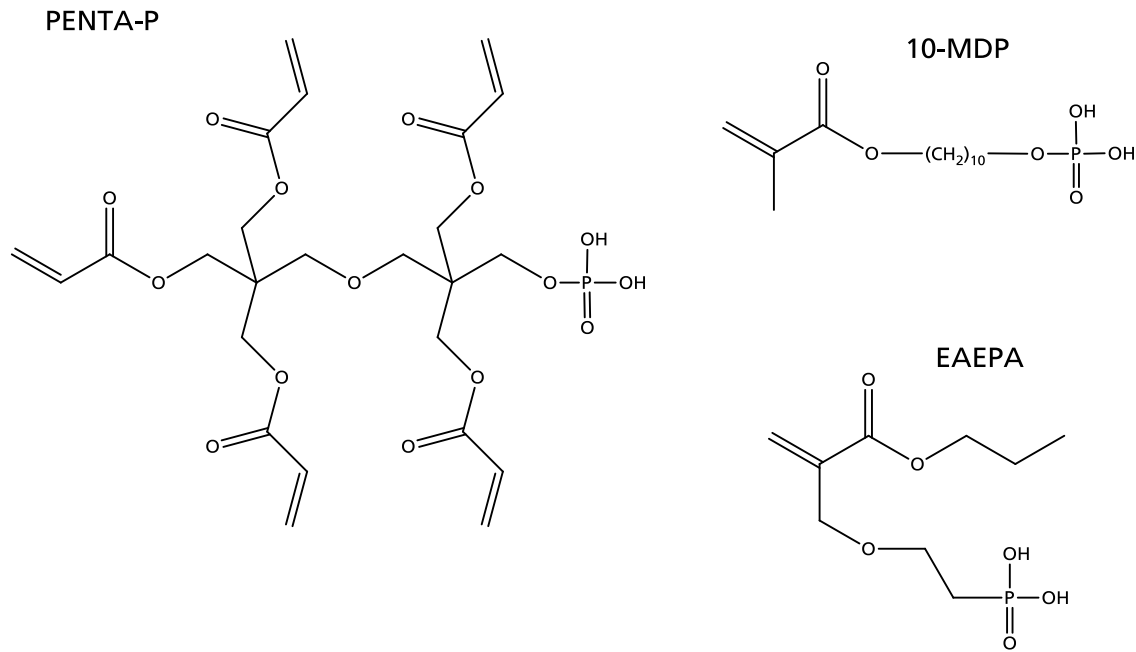


Abbildung 12: Gängige in selbstätzenden Adhäsiven eingesetzte Phosphorsäure- und Phosphonsäure-haltige Monomere.

Ein großer Nachteil dieser Verbindungen ist deren geringe Lagerstabilität bei Raumtemperatur, welche eine Lagerung unter Kühlung erforderlich macht. Grund hierfür ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Esterbindung der Methacrylatgruppe. In sauren, wässrigen Lösungen tendieren diese Verbindungen dazu, innerhalb von wenigen Wochen teilweise zu hydrolysieren^[43]. Dabei entstehen als Spaltprodukte freie Methacrylsäure und eine Hydroxykomponente. Daher werden zur Applikation sogenannte 2-Flaschensysteme eingesetzt, bei denen die Materialien erst kurz vor der

Anwendung zusammengemischt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist die damit verbundene aufwendigere Verarbeitung.

Aufgrund dessen beschäftigt sich die aktuelle Forschung intensiv mit der Entwicklung von einfach applizierbaren hydrolysestabilen Säure-funktionalisierten Monomeren^[34]. Geeignet erweisen sich (Meth)acrylamide, die in dem typischen pH-Bereich der Adhäsivmaterialien (pH=1-2) keine Hydrolyse der Amid-Bindung zeigen. Erste Monomere dieser Art werden seit kurzem in Dentaladhäsiven eingesetzt. AdheSE (Ivoclar-Vivadent) beinhaltet ein Bismethacrylamiddihydrogenphosphat^[44]. Diverse andere amidhaltige Monomere wurden synthetisiert und patentiert, aber hinsichtlich ihrer Eigenschaften, wie Biokompatibilität oder Polymerisationsreaktivität fehlen noch ausreichend Informationen. Daher ist weitere Forschung auf diesem Gebiet erforderlich. Sulfonsäure-funktionalisierte Monomere sind bisher in Adhäsivmaterialien selten zu finden. Lediglich 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS, Abbildung 13) ist in zwei kommerziell erhältlichen Adhäsivmaterialien, One Coat Self Etching Bond (Coltène - Whaladent)^[45] und AdheSE One F (Ivoclar-Vivadent)^[46] enthalten. In One Coat Self Etching Bond liegt der Anteil an AMPS bei 5-10 Gew.%^[47]. Im Fall von Adhese One F liegt der Gehalt bei nur 1-10 Gew.%, weshalb zusätzlich noch Bismethacrylamiddihydrogenphosphat zugesetzt wird^[48]. Andere sulfonsäurehaltige Monomere zeigen bisher nicht die erforderlichen Eigenschaften.

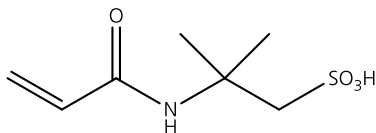
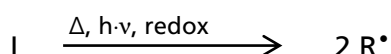


Abbildung 13: Strukturformel von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).

Initiatoren:

Die in dentalen Materialien eingesetzten Monomere werden durch eine radikalische Polymerisation ausgehärtet. Diese Art von Kettenreaktion unterteilt sich in folgende Hauptschritte: Radikalbildung, Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch bzw. -übertrag. Die für den Kettenstart erforderlichen Initiatorradikale werden in den meisten Fällen *in situ* hergestellt. Durch thermisch, photochemisch oder redoxchemisch ausgelöste Spaltung eines Initiator-moleküls I werden freie Radikale R[•] gebildet^[49].



Grundlagen

In der Zahnmedizin werden hauptsächlich Photoinitiatoren eingesetzt, die bereits durch kurzwelliges sichtbares Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 - 500 nm zum Zerfall angeregt werden können. Die Verwendung von UV-Licht ist anwendungsbedingt nicht geeignet, da eventuelle Zellschäden im menschlichen Gewebe verursacht werden können. Gängige Initiatoren in Adhäsivmaterialien sind Lucirin TPO (Adsorptionsmaximum: 380 nm^[50]) und Campherchinon (CQ, Adsorptionsmaximum: 470 nm^[51]). In Abbildung 14 ist schematisch der Reaktionsmechanismus der photochemisch initiierten Radikalbildung von Lucirin TPO nach einem Norrish Typ I Mechanismus dargestellt. Unter Einwirkung von sichtbarem Licht wird ein Photon absorbiert und Lucirin TPO in den Triplett-Zustand angeregt. Durch darauffolgende α -Spaltung der Ketoverbindung entsteht ein Phosphinoyl- und ein Benzoyl-Radikal. Beide Radikale sind fähig die Polymerisation zu starten, allerdings das Phosphinoyl-Radikal mit einer 2-6-fach höheren Reaktionsgeschwindigkeit^[38].

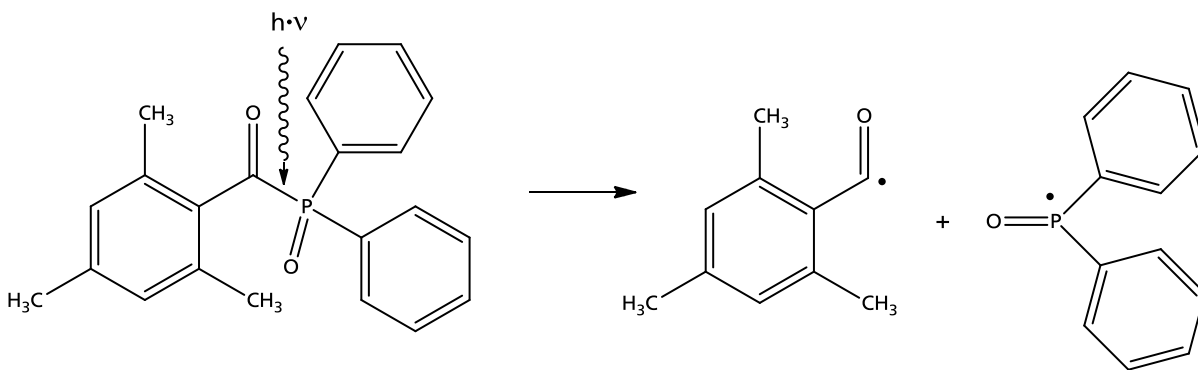


Abbildung 14: Photochemisch initiierte α -Spaltung von Lucirin TPO.

Wird CQ als Initiator verwendet, so wird, um den Initiatorzerfall zu aktivieren, einen Photosensibilisator bzw. Co-Initiator benötigt. Als solcher eignen sich Amine wie etwa Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (DABE)^[51]. Unter Einfluss von sichtbarem Licht wird eine Ketogruppe des Campherchinons durch ein Photon aus dem Grundzustand S_0 in den ersten Singulett-Zustand S_1^* angeregt (Abbildung 15). Durch das schnelle Intersystem Crossing (ISC) erfolgt ein strahlungsloser Übergang in den Triplett-Zustand T_1^* . Hier liegen die Elektronen ungepaart und mit parallelem Spin vor. In Anwesenheit des Amins bildet sich ein Charge-Transfer-Komplex (CTK). Aus diesem entsteht durch Elektronenübertrag vom Amin auf das Keton ein angeregter Komplex (Exiplex). Die dabei entstehenden ionischen Radikale werden durch eine darauffolgende Protonenübertragung aus der α -Stellung des Amins auf den Sauerstoff der Ketogruppe in ein Hydroxy- und ein Aminradikal überführt. Aufgrund der Stabilisierung des

Radikals am Campherchinon initiiert hauptsächlich das reaktivere Aminradikal die Polymerisation^[52-53].

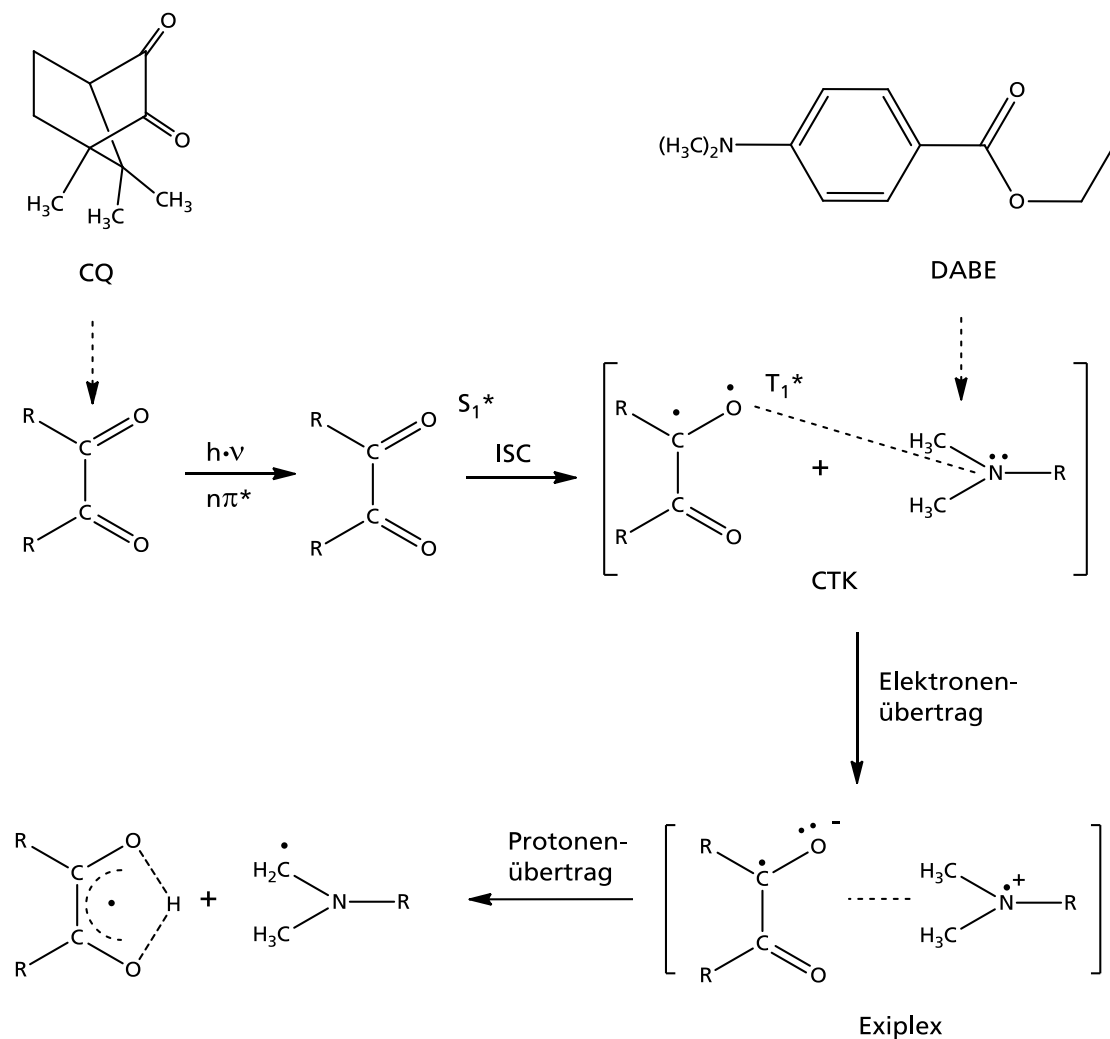


Abbildung 15: Mechanismus der Radikalbildung des CQ/DABE Initiatorsystems.

Bei der eigentlichen Startreaktion der radikalischen Polymerisation reagiert ein aus dem Initiatorzerfall gebildetes Radikal R^\bullet mit dem ersten Monermolekül M , in Folge dessen die radikalische Funktion auf das Monomer übergeht.



Im nächsten Schritt erfolgt die Wachstumsreaktion. Das neu gebildete Radikal RM^\bullet reagiert stufenweise mit weiteren Monermolekülen und es entsteht eine makromolekulare Kette P^\bullet . Da bei jedem Additionsschritt wieder ein wachstumsfähiges Radikal gebildet wird, spricht man hier von einer Kettenreaktion.

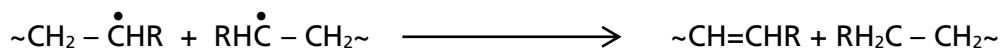


Grundlagen

Diese Addition von Monomermolekülen kann beliebig oft nacheinander ablaufen, bis ein Kettenabbruch das Wachstum der Polymerkette beendet. In der Regel erfolgt eine Abbruchreaktion durch die Reaktion mit weiteren Radikalen. Dies ist entweder durch Rekombination oder durch Disproportionierung möglich. Bei der Rekombination reagieren die radikalischen Enden zweier Polymerketten miteinander, was zu einer Verdoppelung der Molmasse führt.



Im Falle einer Disproportionierung erfolgt ein Übertrag eines Wasserstoffatoms unter Ausbildung einer Doppelbindung. Die Molmasse der Polymerkette entspricht in diesem Fall der mittleren Molmasse der Radikalketten.



Bei niedrigen Polymerisationstemperaturen ist die Rekombination die ausschlaggebende Abbruchreaktion^[49,54].

Weitere Bestandteile:

Um eine ausreichende Haftung auf der Zahnoberfläche zu erhalten, werden Adhäsivmaterialien eingesetzt, die Schmelz und Dentin dekalzifizieren bzw. Calciumionen komplexieren. Damit diese ionischen Prozesse ablaufen, ist Wasser als Lösungsmittel nötig. Weitere Lösungsmittel die zugesetzt werden sind Ethanol oder Aceton die durch ihren höheren Dampfdruck als Wasser die Trocknung beschleunigen. Teilweise werden Dentaladhäsiven anorganische Füllstoffe zugesetzt. Im Gegensatz zu Füllstoffen in Kompositmaterialien spielen die Füllstoffe in selbstätzenden Adhäsiven aber nur eine geringe Rolle. Es werden nur geringe Mengen im Bereich von unter 10 Gew.% beigemischt, um die Viskosität des Materials einzustellen^[55]. In seltenen Fällen werden antimikrobielle Substanzen zugefügt, um eine vollständig bakterienfreie Restaurationsoberfläche sicherzustellen^[56].

2.4 ORMOCER®e

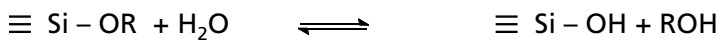
Der Begriff ORMOCER® ist ein Akronym aus den englischen Begriffen: ORGanically MODified CERamics. Die Bezeichnung für diese neue Materialklasse ist ein den 80er Jahren eingeführtes und eingetragenes Warenzeichen der Fraunhofer-Gesellschaft. ORMOCER®e sind anorganisch-organische Hybridpolymere, die sich durch ihre besondere Zusammensetzung aus Strukturelemente von Siliconen, organischen Polymeren und anorganischen Materialien, wie z.B. Gläsern auszeichnen. Aufgrund dieser Strukturzusammensetzung zeigt diese Stoffklasse nicht nur Eigenschaften von organischen Polymeren bzw. anorganischen Materialien, sondern weist zum Teil vollständig neue Eigenschaften auf. Dadurch ergibt sich ein enormes Variationspotential in den Materialeigenschaften, was diese ORMOCER®e interessant für diverse industrielle Anwendungsgebiete macht. Als Beschichtungsmaterial zur Oberflächenveredelung, wie z.B. als Kratzfestbeschichtung für Kunststoffe oder als Korrosionsschutzschicht haben sie sich mittlerweile bewährt. Des Weiteren werden sie als Lichtwellenleiter in der Mikrosystemtechnik, als Feststoffelektrolyte in Lithiumionen-Polymer-Batterien oder als Füllungskomposite in der Dentalmedizin eingesetzt^[19,57]. Ein weiterer Vorteil dieser Materialgruppe ist die Anwendung von Verarbeitungstechniken die aus der Polymerchemie bekannt sind. So sind ORMOCER®e nicht nur als Bulkmaterial einsetzbar, sondern können zu beliebigen Formen, wie z.B. zu Fasern, funktionalisierbaren Nanopartikeln oder porösen Membranen verarbeitet werden^[58-61]. ORMOCER®e gehören zu den sogenannten Klasse II Hybridmaterialien, deren charakteristisches Merkmal eine starke kovalente Bindung zwischen den organischen und den anorganischen Gruppen ist. Klasse I Hybridmaterialien bestehen hingegen lediglich aus einem Gemenge von anorganischen und organischen Materialien, die durch schwache Bindungen (z.B. Van-der-Waals Kräfte oder Wasserstoffbrücken) in ihrer Struktur zusammengehalten werden^[62]. Die Synthese der ORMOCER®e erfolgt aus flüssigen Vorstufen, sogenannten Precursoren, die über das Sol-Gel Verfahren miteinander verknüpft werden. Diese Precursoren setzen sich aus einem anorganischen und einem organischen Segment, sowie einer Verbindungseinheit zusammen. Das anorganische Segment kann in einem Sol-Gel Prozess zu einem $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ Netzwerk hydrolysiert und polykondensiert werden. Je nach Anzahl der vorhandenen Alkoxy-Funktionalitäten kann die Komplexität des entstehenden Netzwerks gesteuert

Grundlagen

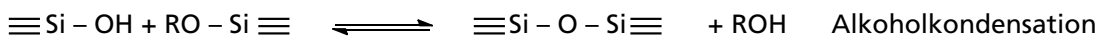
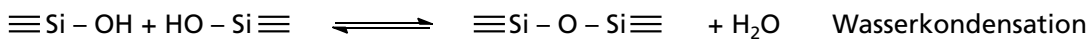
werden^[63]. Neben Alkoxysilanen können auch Mischungen mit Metallalkoxiden wie z.B. Ti -, Zr - oder Al - Alkoxide eingesetzt werden.

2.4.1 Aufbau des anorganischen Netzwerks

Bei dem Sol-Gel Verfahren wird durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxy-funktionalisierten Silanen ein anorganisches Netzwerk ausgebildet. Je nach Anzahl der Alkoxygruppen können dabei Dimere, Ringe, Ketten und dreidimensionale Netzwerke entstehen. Der Sol-Gel Prozess setzt sich aus zwei Schritten zusammen. Zuerst wird durch Hydrolyse unter saurer (z.B. mit HCl) oder basischer (z.B. mit NH₃) Katalyse eine Alkoxygruppe abgespalten und es entsteht ein Silanol^[57,64].



Dieses kann mit einem zweiten Molekül unter Ausbildung einer Siloxanbrücken ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) kondensiert werden. Kondensieren zwei Silanolgruppen unter Wasserabspaltung, so wird dies als Wasserkondensation bezeichnet. Reagiert hingegen eine Silanolgruppe mit einer Alkoxygruppe unter Abspaltung von Alkohol, wird dies als Alkoholkondensation bezeichnet^[65-67].



Zur Untersuchung der Sol-Gelprodukte wird die ²⁹Si - NMR - Spektroskopie verwendet. Mit dieser Methode erhält man sowohl qualitative als auch quantitative Informationen über die entstandenen Hydrolyse- und Kondensationsprodukte. Die chemische Verschiebung des Siliziums wird durch die Anzahl und Art der Nachbaratome bestimmt. Je nach Anzahl der Sauerstoffatome, die an dem Silizium angebunden sind, gibt es M (R₃SiO-), D (R₂Si(OH)-O-), T (RSi(OH)₂-O-) und Q (Si(OH)₃-O-) Gruppen. Diese einzelnen Gruppen lassen sich weiter unterteilen hinsichtlich der Anzahl an Si-O-Si Bindungen. Abbildung 16 zeigt beispielhaft die Unterteilung eines Silans der Gruppe T. Das Monomer wird als T⁰ gekennzeichnet, T¹ sind Dimere bzw. Kettenenden, lineare Ketten werden mit T² und das dreidimensionale Netzwerke mit T³ bezeichnet^[68]. Neben linearen Ketten können auch Ringverbindungen entstehen. Häufig auftretende Ringe sind Drei- (cyclische Trisiloxane) und Vierringe (cyclische Tetrasiloxane), die im Exponenten mit 3c oder 4c zusätzlich gekennzeichnet werden. Typische Verschiebungen für D- und T-Gruppen könne der Tabelle 1 entnommen werden.

Gruppe T:

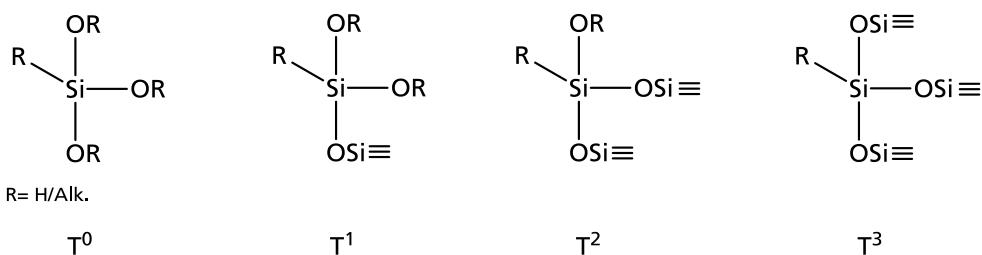


Abbildung 16: Schematische Darstellung der T¹-Silanstrukturen.

Tabelle 1: Chemische Verschiebung der Kondensationsprodukte von Dialkoxo- bzw. Trialkoxysilanen im ²⁹Si - NMR^[68-70].

Struktur	Dialkoxo- silan	δ / ppm	Trialkoxo- silan	δ / ppm
Nicht kondensiert	D ⁰	-5 ~ -8	T ⁰	-40 ~ -42
Cyclische Trisiloxane	D ^{2,3c}	-8 ~ -10	k.A.	k.A.
Dimer	D ¹	-11 ~ -16	T ¹	-49 ~ -51
Cyclische Tetrasiloxane	D ^{2,4c}	-18 ~ -20	k.A.	k.A.
Kette / größere Ringe	D ²	-20 ~ -25	T ²	-57 ~ 60
3D-Netzwerk	entfällt	entfällt	T ³	-65 ~ -69

2.4.2 Aufbau der organischen Strukturelemente

Neben dem anorganischen Netzwerk besteht der Precursor aus zwei organischen Segmenten, die sowohl funktionelle Gruppen als auch polymerisierbare Gruppen enthalten können (Abbildung 17). Die polymerisierbaren Einheiten können z.B. thermisch, redoxchemisch oder photochemisch polymerisiert werden und bilden dann ihrerseits ein organisches Netzwerk aus. Durch Modifikation der Art und Anzahl der anorganischen und organischen reaktiven Gruppen sowie des Verbindungssegments ist es möglich, die Materialeigenschaften der Matrix gezielt zu steuern^[19]. Das macht die ORMOCER[®]e insbesondere auch für dentale Anwendungen interessant. Zur Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der ORMOCER[®]e eignet sich insbesondere die Photo - DSC (Dynamische Differenzialkalorimetrie).

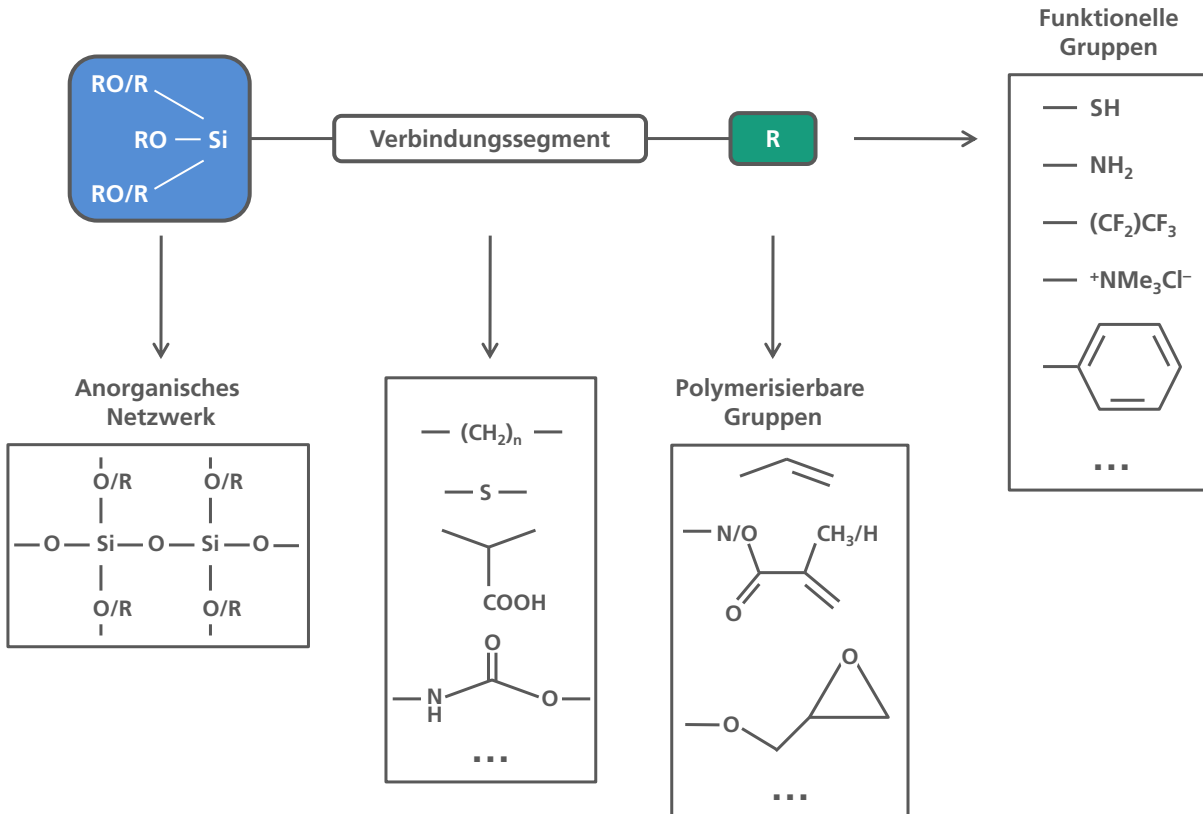


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der monomeren Vorstufe organisch-anorganischer Polymere (ORMOCER®e).

2.4.2.1 Photo-DSC zur Untersuchung der radikalischen Polymerisation von ORMO CER®en

Das Polymerisationsverhalten von ORMO CER®en kann mit Hilfe der Photo-DSC (Dynamische Differenzialkalorimetrie) untersucht werden. Bei diesem Verfahren wird der Wärmefluss, der bei der photochemisch initiierten Polymerisation entsteht, gemessen. Die DSC Messkammer besteht aus einem Ofenraum, der zwei Probenhalter enthält, die mit hochempfindlichen Temperatursensoren ausgestattet sind (Abbildung 18). Auf die Probenhalter werden jeweils ein leerer Referenztiegel und ein mit Probenmaterial befüllter Tiegel platziert. Oberhalb der Tiegel befinden sich die Enden von Glasfaserkabeln einer Lichtquelle, mit einem Emissionsspektrum im Bereich der benötigten Anregungsenergie des verwendeten Initiatorsystems. Während des Belichtungsvorgangs wird bei der DSC die Wärmestromdifferenz zwischen Referenz- und Proben Tiegel gemessen^[71].

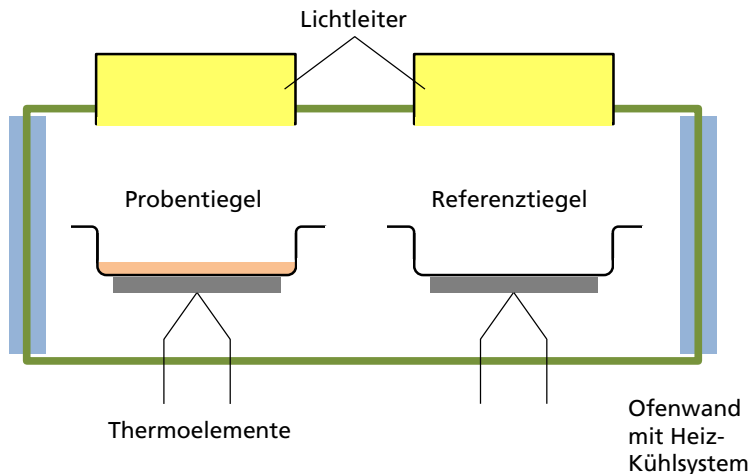


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der DSC-Messkammer.

Das Probenmaterial wird in mehreren Belichtungsphasen mit zwischenzeitlichen Ruhephasen bestrahlt. Die DSC-Kurve weist dabei für jede Belichtungsphase einen exothermen Peak auf. Der erste Peak wird durch die Wärme, die durch die chemische Reaktion entsteht, und der Absorptionswärme des Probenmaterials und des Tiegels verursacht. Unter der Annahme, dass die Polymerisation nach dem ersten Belichtungsschritt abgeschlossen ist, enthalten die weiteren Peakflächen einen gleichbleibenden Wert, der sich aus der Absorptions- und Reflexionswärme des Probentiegels zusammensetzt. Die isotherme Polymerisationswärme des Materials wird durch die Differenz der Reaktionswärmen des ersten Peaks P_1 (Integral der Kurvenfläche) und dem Durchschnittswert der folgenden Peaks bestimmt. Die Reaktionsenthalpie der Polymerisation in J/g Monomer ergibt sich aus dem Integral der Fläche der Subtraktionskurve. Abbildung 19 zeigt schematisch den zeitlichen Verlauf einer Polymerisationsreaktion. Die Reaktion setzt nicht simultan mit Beginn der Bestrahlung ein, sondern es kommt zu einer kurzen Verzögerung, der sogenannten Inhibierungszeit **A**. Setzt die Polymerisation ein, so wird Reaktionswärme frei und es kommt zu einem Wärmefluss. Dieser steigert sich, bis zu einem Wärmeflussmaximum **B**. Ist dieser Punkt erreicht, beginnt die Reaktion langsam abzuklingen und nähert sich dem Ausgangsniveau an. Die Zeit zwischen Reaktionsbeginn und Erreichen des Ausgangsniveaus entspricht der Polymerisationszeit **D**. Die Fläche **C** des Peaks ist proportional zur Reaktionsenthalpie. Aus diesem Wert lässt sich der Umsetzungsgrad bei der Polymerisation berechnen.

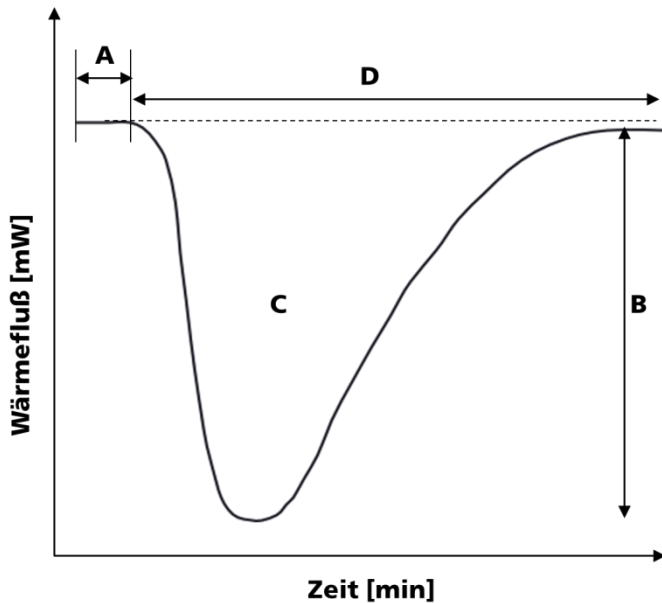


Abbildung 19: Schematischer Verlauf einer photochemisch initiierten Vernetzungsreaktion, A: Inhibierungszeit, B: maximaler Wärmefluss, C: Peakfläche (proportional zur Reaktionsenthalpie), D: Polymerisationszeit.

Der Umsatz der Reaktion ergibt sich aus dem Quotienten der experimentell bestimmten Reaktionsenthalpie ($\Delta H_{\text{exp.}}$) und der berechneten Reaktionsenthalpie einer 100 %igen Umsetzung ($\Delta H_{\text{theor.}}$):

$$\text{Umsatz } U = \frac{\Delta H_{\text{exp.}}}{\Delta H_{\text{theor.}}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Zur Berechnung der theoretischen Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{theor.}}$ einer 100 %igen Umsetzung muss die Molmasse der zu untersuchenden Substanz bekannt sein. Anhand dieser wird der molare Doppelbindungsgehalt pro g Substanz berechnet. Des Weiteren ist die maximale Reaktionsenthalpie ΔH_{max} der jeweiligen polymerisierbaren Gruppe erforderlich, die aus bekannten Literaturstellen entnommen werden kann.

$$\Delta H_{\text{theor.}} = \frac{\text{mol (C=C)}}{\text{g Harz}} * \Delta H_{\text{max}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Aus der graphischen Auftragung des berechneten Umsatzes gegen die Reaktionszeit kann nunmehr der Reaktionsverlauf eindeutig interpretiert werden.

2.4.3 ORMOCER®e in Dentalmaterialien

Anorganische-organische Hybridmaterialien sind in den letzten 20 Jahren aufgrund ihres Variationspotentials und den daraus resultierenden interessanten Eigenschaftskombinationen zunehmend in den Fokus der dentalen Forschung gerückt. Besonders als biologisch verträglicheres Ersatzmaterial für die bisher in kommerziell erhältlichen Dentaladhäsiven eingesetzten, rein Monomer-basierten Matrixsysteme, wird intensive Forschung geleistet. Das erste kommerziell erhältliche Dentalmaterial, das auf einer ORMOCER®-Matrix basiert, wurde 1995 unter dem Namen Definite (Degussa Dental) auf den Markt gebracht. Es ist ein Füllungskomposit mit einer Matrix, die auf Silanen basiert, die über Urethanbindungen mit Methacrylatgruppen-funktionalisiert sind. In den darauffolgenden Jahren wurden die Füllungsmaterialien Ceram X™ (Dentsply) und Admira® (VOCO GmbH) mit großem Erfolg in den Markt eingeführt^[72-74]. Bei Admira® handelt es sich um das erste komplette Restaurations- und Prophylaxesystem bestehend aus einem Füllungskomposit, einem sogenannten Flow-Material, einem Bondingmaterial, einem Fissurenversiegler und einem Desensitizer auf ORMOCER®-Basis. Die Matrix besteht aus einem anorganischen Netzwerk, dessen organischer Rest mit Methacrylatgruppen funktionalisiert ist.

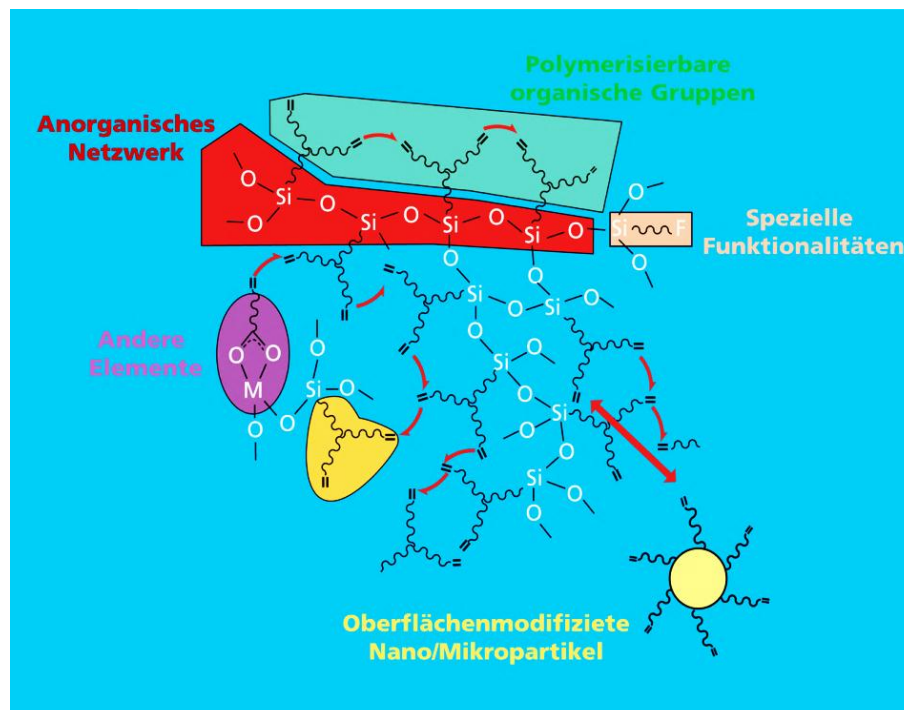


Abbildung 20: Allgemeiner Aufbau eines ORMOCER® basierten Füllungskomposits.

Grundlagen

Als wesentlicher Bestandteil sind oberflächenmodifizierte anorganische Partikel als Füllstoffe zugesetzt. Weitere Inhaltsstoffe sind Dimethacrylate, die als Verdünner/ Vernetzer dienen, Initiatoren, Inhibitoren und Pigmente (Abbildung 18). Ein wesentlicher Vorteil der ORMOCER®e gegenüber herkömmlich verwendeten polymeren organischen Materialien ist das bestehende anorganische Netzwerk, welches zu einer Reduktion der Volumenschrumpfung während des Härtungsvorgangs führt. Im Vergleich zu gängigen Methacrylatmonomeren, die eine Volumenschrumpfung im Bereich von 10-20 Vol.% zeigen, konnte eine deutliche Abnahme auf 2-8 Vol.% je nach eingesetztem Silan erreicht werden^[75]. Weitere Vorteile dieser Materialgruppe liegen in ihrer erhöhten Abriebfestigkeit und in der guten Bioverträglichkeit aufgrund des geringen Restmonomergehalts.

Ein Beispiel für ein Methacrylat-funktionalisiertes Alkoxysilan, das als wesentlicher Bestandteil in Ceram X™ eingesetzt wird, ist das Reaktionsprodukt aus Isocyanatopropyltriethoxysilan (IPTES) und 1,3-Glycerindimethacrylat (GDMA) (Abbildung 21)^[74,76]. Das Kondensationsprodukt dieses Silans besitzt eine sehr hohe Viskosität im Vergleich zu etwa Bis-GMA. Um einen genügend hohen Füllstoffanteil im Komposit zu erreichen muss das Kondensat mit einem niedrig viskosen Monomer, wie TEGDMA, verdünnt werden.

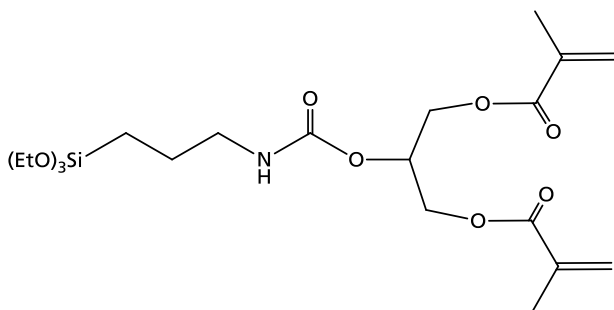


Abbildung 21: Reaktionsprodukt aus IPTES und GDMA.

Um die Polymerisationsschrumpfung weiter zu minimieren, wurden silanbasierte Monomere entwickelt, die mit einer geringeren Volumenänderung polymerisiert werden können. Als geeignet zeigen sich z.B. Norbonen-funktionalisierte Silane, die durch eine Thiol-En Polyaddition ausgehärtet werden können oder Spiroorthoester, die durch eine doppelte Ringöffnungspolymerisation sogar zu einer Volumenexpansion führen können (Abbildung 22)^[16,77]. Kommerziell erhältliche Kompositmaterialien, die auf der ORMOCER® Technologie basieren, sind bisher keine reinen ORMOCER®-Systeme, sondern es müssen meist monomere Reaktivverdünner zugesetzt werden, um die Viskosität des Systems für die Weiterverarbeitung zu steuern.

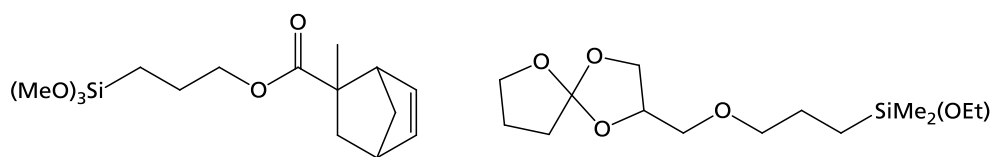


Abbildung 22: Beispiele für Norbonen- bzw. Spiroorthoester-funktionalisierte Silane.

Im Bereich der selbstätzenden Adhäsivsysteme wird intensiv an Phosphorsäure- und Phosphonsäure-modifizierten Silanen geforscht^[78]. Schmieder et al. beschreiben die Synthese eines Phosphonsäure-funktionalisierten Silans durch Michael Addition von Amino-funktionalisierten Silanen an die Vinylgruppen des Diethylvinylphosphonats. Wolter et al. setzen z.B. Diacrylat-funktionalisierte Silane mit Diethylphosphit zu dem in Abbildung 23 dargestellten Phosphonsäurederivats um^[79-80].

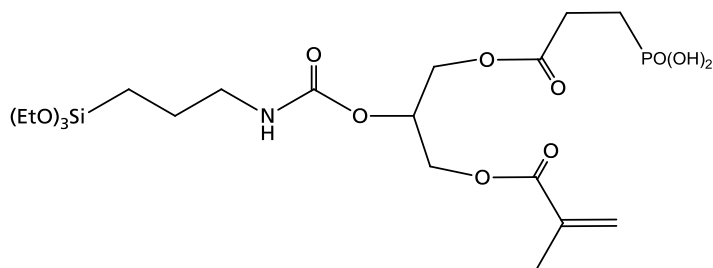


Abbildung 23: Phosphonsäure-funktionalisiertes Silan.

Sulfonsäure-funktionalisierte Silane sind im Bereich der Dentaladhäsive bislang noch unbekannt, es existieren aber erste Veröffentlichungen, die sich mit dieser Materialgruppe befassen. So werden in dem Deutschen Patent DE 102 06 451 A1 nicht nur Phosphonsäure-funktionalisierte Silane beschrieben, sondern auch ein Sulfonsäure-funktionalisiertes Silan mit einer polymerisierbaren Gruppe wird hier erwähnt. Offensichtlich besteht an dieser Stelle ein großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Herstellung derartiger Verbindungen und deren Eignung als selbstätzendes Adhäsivmaterial.

3 AUFGABENSTELLUNG

Die Entwicklung im Bereich der dentalen Adhäsivmaterialien hat in den letzten Jahren eine signifikante Weiterentwicklung erfahren, da dieses für eine erfolgreiche Zahnrestauration einen entscheidenden Faktor darstellt. Eine Vielzahl an Produkten befindet sich aktuell auf dem Markt, wobei die selbstätzenden Adhäsivsysteme zunehmend an Bedeutung gewinnen. Diese müssen hohe Ansprüche erfüllen. Neben einer langzeitstabilen Verbindung sind die Biokompatibilität und eine einfache und fehlertolerante Applikation des Materials wichtige Anforderungen. Konventionelle, Monomer-basierte rein organische Adhäsivsysteme sind momentan nicht in der Lage, diese hohen Anforderungen zufriedenstellend zu erfüllen. Neu entwickelte Materialien wie Phosphorsäure- oder Phosphonsäure-modifizierte Monomere können den Schmelz nicht ausreichend anätzen, um eine retentive Oberfläche zu schaffen. Stärkere Säuregruppen wie die Sulfonsäure werden bisher kommerziell nur selten eingesetzt. Aktuell befinden sich lediglich zwei Produkte auf dem Markt, One Coat Self Etching Bond (Coltène-Whaladent)^[45] und AdheSE One F (Ivoclar-Vivadent)^[46], die Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS, s. Abbildung 13) als ätzendes Monomer beinhalten. In dem Bereich der Sulfonsäure-funktionalisierten Monomere besteht somit ein hoher Forschungsbedarf, zu dem diese Arbeit einen entscheidenden Beitrag leisten soll.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit besteht somit in der Synthese und umfassenden Charakterisierung von Sulfonsäure-funktionalisierten Silanen mit einer starken Ätzwirkung, sowohl auf Dentin als auch auf Schmelz. Eine allgemeine Struktur dieses funktionalisierten Silans ist in Abbildung 24 dargestellt. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Silane sind organisch polymerisierbare Gruppen P, die sich mit den gängigen dentalen Initiatorsystemen radikalisch polymerisieren und damit nach der Ätzwirkung zu einem organischen Netzwerk aushärten lassen, um einen festen Verbund zum Restaurationsmaterial sicher zu stellen. Besonders geeignet sind hier (Meth)acrylat- bzw. (Meth)acrylamidgruppen, die in dieser Funktion bereits in dentalen Materialien erfolgreich eingesetzt werden. Des Weiteren soll eine Silylgruppe (Si-OR) vorhanden sein, die durch Hydrolyse und Kondensation eine anorganische

Aufgabenstellung

Oligomerstruktur (Polysiloxan) ausbilden kann.

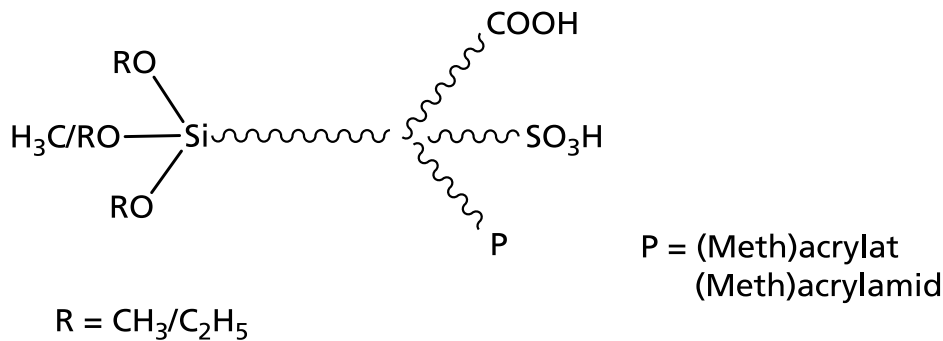


Abbildung 24: Allgemeine Strukturformel der zu synthetisierenden Sulfonsäure- bzw. Sulfon- und Carbonsäure-funktionalisierten Silane.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit betrifft die Synthese von (Meth)acryl-funktionalisierten Polysiloxanen, die sowohl Sulfonsäure- als auch Carbonsäuregruppen enthalten. Carbonsäuregruppen haben die Eigenschaft die im Hydroxylapatit vorhandenen Ca-Ionen zu komplexieren und können dadurch zu einer Erhöhung der chemischen Adhäsion führen. Folglich sollte hier eine verbesserte Haftung zur Zahnhartsubstanz nachweisbar sein.

Weiterhin sollen die synthetisierten funktionalisierten Silane nach Aufbau der anorganischen Oligomerstruktur hinsichtlich ihrer Eignung als selbstätzendes Adhäsivmaterial untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Äzidität der resultierenden funktionalisierten Polysiloxane und deren Ätzwirkung auf Rinderschmelz zu betrachten. Für die mechanische Stabilität zwischen dem Adhäsivmaterial und dem Restaurationsmaterial ist in erster Linie der Aufbau eines starken organischen Netzwerks von Bedeutung. Dementsprechend soll das Polymerisationsverhalten der synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane mittels Photo-DSC eingehend analysiert werden. Da die Haftung des Adhäsivmaterials zur Zahnhartsubstanz sowie zum Kompositmaterial für eine langzeitstabile Restauration entscheidend ist, sollen des Weiteren erste Haftungsuntersuchungen in Verbindung mit gängigen Kompositmaterialien durchgeführt werden. Aufgrund der Komplexität dieser Untersuchungsmethode, die durch eine Vielzahl an Faktoren beeinflusst wird, soll es sich hierbei um orientierende Untersuchungen handeln. Diese sollen zur Abschätzung des Potentials der synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane als Adhäsivmaterial dienen und eine Tendenz aufzeigen, die als Grundlage für weiterführende detaillierte Untersuchungen fungiert.

4 ALLGEMEINER TEIL

4.1 Darstellung Sulfonsäure-funktionalisierter ORMOCER®e

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Vielzahl neuartiger mit polymerisierbaren Gruppen und Sulfonsäuregruppen funktionalisierter anorganisch-organischer Polysiloxane synthetisiert. Bisher ist die Anzahl an wissenschaftlichen Arbeiten zu Sulfonsäure- bzw. Sulfonat-funktionalisierten Silanen allerdings gering und über verschiedene Anwendungsgebiete breit verstreut. Eine gängige Herstellungsmethode basiert auf der Oxidation eines Thiol-funktionalisierten Silans mit Wasserstoffperoxid^[81-83]. Dieser Syntheseweg ist jedoch für die in dieser Arbeit zu synthetisierenden Zielverbindungen weniger geeignet, da das Syntheseprodukt aufgrund von fehlenden weiteren funktionalisierbaren Gruppen (wie beispielsweise Hydroxy- oder Aminogruppen), nicht weiter mit einer polymerisierbaren Gruppe modifizierbar ist. Eine andere früher oft eingesetzte Synthesevariante ist die Umsetzung von Amino-funktionalisierten Silanen mit 1,3-Propansulton^[84-85] (Abbildung 25). Das Syntheseprodukt besitzt neben der Sulfonatgruppe zusätzlich eine Aminogruppe, die prinzipiell weiter modifiziert werden kann. Problematisch bei dieser Synthese ist allerdings die Ausgangssubstanz 1,3-Propansulton, die laut Gefahrstoffverordnung als besonders gefährlicher krebserzeugender Stoff eingestuft wird^[86-87]. Folglich wird heutzutage versucht, die Verwendung dieser Substanz zu umgehen. Eine interessante alternative Synthese stellt die Umsetzung von Epoxy-funktionalisierten Silanen mit Sulfonat-haltigen Nucleophilen dar^[88].

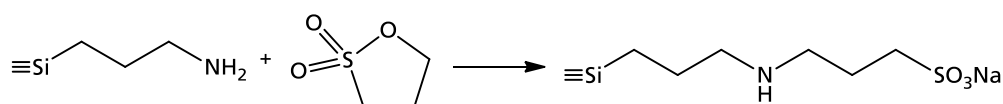


Abbildung 25: Reaktionsschema zur Umsetzung eines Amino-funktionalisierten Silans mit 1,3-Propansulton.

4.1.1 Funktionalisierung von Epoxysilanen

Epoxide bieten eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten, um neue funktionelle Gruppen in ein Molekül einzuführen. Aufgrund der sehr milden Reaktionsbedingungen wird die nukleophile Substitution von Epoxiden besonders in dem Bereich der Naturstoffsynthesen eingesetzt. In Anwesenheit eines Nucleophils (Nu^-) wird der Epoxidring über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanismus geöffnet^[89]. Bei asymmetrisch substituierten Epoxiden erfolgt der Angriff des Nucleophils bevorzugt an dem sterisch weniger gehinderten Ring-C-Atom. Bei Ausbildung der Nu-C-Bindung kommt es gleichzeitig zur Öffnung der einen C-O-Bindung, in Folge dessen der β -substituierte Alkohol **1** entsteht (Abbildung 26). Als zweites Produkt entsteht der isomere α -substituierte Alkohol **2**, dessen Gehalt sich verringert, je größer der sterische Anspruch der Gruppe R ist. Infolge der ungenügenden Überlappung der σ -Bindungen im Epoxidring und dem Verlust der Ringspannung bei der Öffnung läuft diese Reaktion schnell und schon bei niedrigen Temperaturen ab^[90-91].

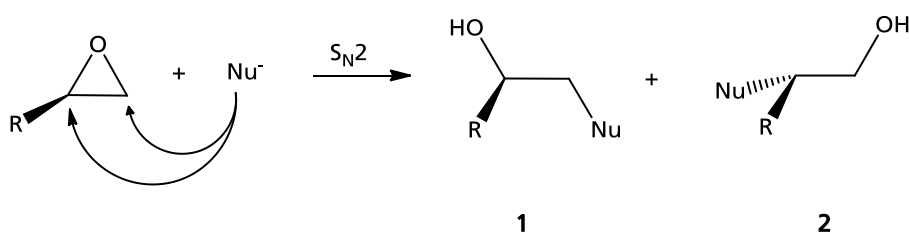


Abbildung 26: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der nukleophilen Ringöffnung am Epoxid nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus.

4.1.1.1 Nucleophile Substitution von 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan mit Natriumsulfit – Sulfonierung der Epoxygruppe

Für die ersten Untersuchungen zur Sulfonierung wurde 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan (GLYMOM) **3** als Epoxy-funktionalisiertes Silan gewählt. Aus der Literatur ist bekannt, dass, wie in Abbildung 27 dargestellt, der Epoxidring mit Natriumsulfit geöffnet werden kann^[92-94]. Die Umsetzung von GLYMOM **3** mit Natriumsulfit **4** wurde in einer wässrigen Ethanollösung unter Rückfluss durchgeführt. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Bereits nach einer Reaktionszeit von 3 h wurden die typischen Signale der

Protonen am Epoxidring nicht mehr nachgewiesen, was das Ende der Reaktion bestätigt.

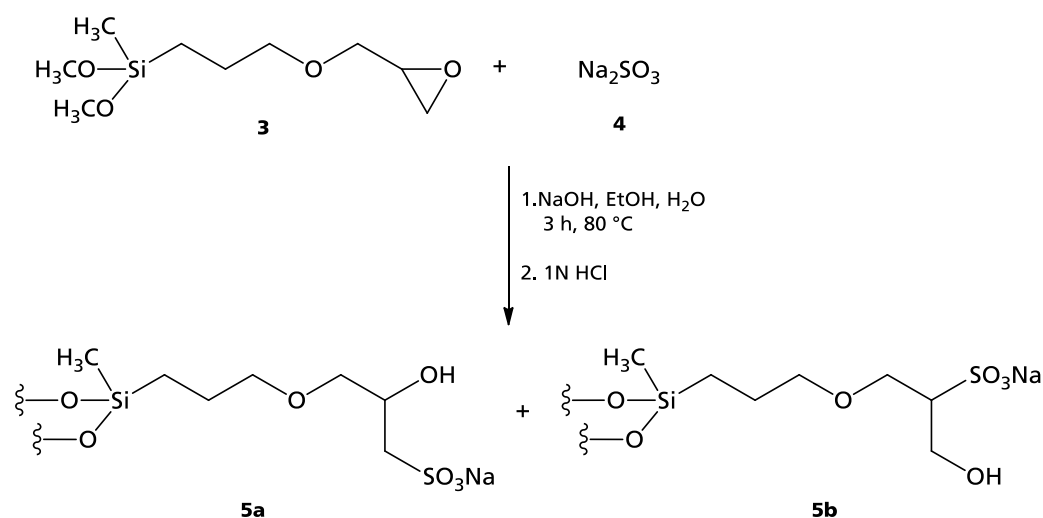


Abbildung 27: Syntheschema zur Umsetzung von GLYMOM **3** mit Natriumsulfit **4** mit anschließender Hydrolyse und Kondensation zu GS_K **5a/b**.

Das ¹H-NMR-Spektrum von GLYMOM in Abbildung 28 zeigt zwei getrennte Signale bei 2,62 und 2,78 ppm. Diese entsprechen den Protonen H₃ und H₂ des Epoxidrings, die aufgrund der fehlenden Rotation um die C-C-Achse chemisch nicht äquivalent sind und daher zu zwei getrennten Signalen führen. Bei dieser Synthese entstehen die zwei Strukturisomeren **5a** und **5b**, bei denen durch Öffnung des Epoxidrings mit Natriumsulfit eine freie Rotation um die C-C-Achse möglich ist. Das führt zu einem einzelnen breiten Signal im Bereich von 3,0-3,2 ppm, das den beiden Protonen H_{2/3} des Isomers **5a** zugeordnet werden kann. Das Signal des Protons H₁ verschiebt sich von 3,15 ppm Tieffeld, als Folge der entstandenen Hydroxygruppe, und erscheint als Pentett bei 4,28 ppm. Das entsprechende Signal der Hydroxygruppen-haltigen Methylengruppe (H_{2/3'}) des Isomers **5b** ist mit einer geringen Intensität bei 3,93 ppm zu finden. Das Proton der Methingruppe H_{1'} ist aufgrund der zu schwachen Intensität im Spektrum nicht zu erkennen. Durch Integration der Signalflächen ergibt sich ein Verhältnis von Isomer **5a** zu **5b** von 99 % : 1 %. Dieses Verhältnis lässt sich mit dem hohen sterischen Anspruch der organischen Gruppe am Epoxidring erklären, welcher die Bildung des Isomers **5b** hemmt. Eine Auftrennung der Isomere ist nicht nötig, da beide die für die weitere Synthese erforderliche funktionelle Gruppe besitzen. Aufgrund des niedrigen Gehalts an Isomer **5b** wird zur Vereinfachung im Folgenden nur das Isomer **5a** betrachtet.

Das synthetisierte Silan GS **5a/b** (farbloser Feststoff) wurde mit einer Ausbeute von 91 % erhalten. Aufgrund der ionischen Struktur des Sulfonat-haltigen Silans beschränkt sich die Löslichkeit auf sehr polare Lösungsmittel wie z.B. Wasser oder Ethylenglycol.

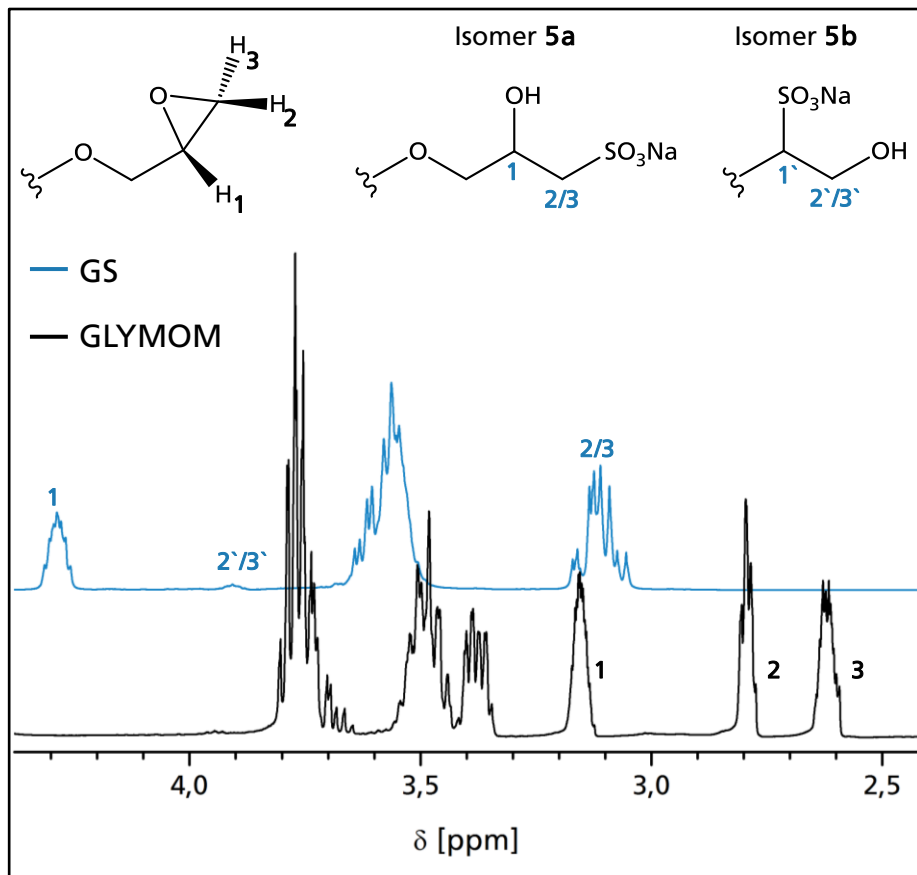


Abbildung 28: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren von GLYMOM **3** und des Sulfonsäure-funktionalisierten Silans GS **5a/5b**.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerks wurde im nächsten Syntheseschritt die Hydrolyse und Kondensation durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Sulfonsäure-funktionalisierte Silan GS in Wasser gelöst und die Lösung mit 1 N HCl auf pH ~ 1 angesäuert. Nach 3 Tagen wurde die Lösung mit NaOH neutralisiert und das Kondensat GS_K getrocknet (farbloser Feststoff). Die Kondensationsprodukte wurden anschließend mit Hilfe der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie untersucht. Das Silan GS besitzt zwei Ethoxygruppen, die durch die saure Katalyse zu den entsprechenden Silanol (SiOH)-Gruppen hydrolysiert werden können. Wie das ²⁹Si-NMR-Spektrum in Abbildung 29 zeigt, verschiebt sich dadurch das typische Signal D⁰ der monomeren Struktur von - 4,8 ppm nach -2,0 ppm. Hydroxygruppen weisen im Gegensatz zu Ethoxygruppen einen größeren -I-Effekt auf und führen daher zu der beobachteten Tieffeldverschiebung des D⁰ Signals^[95]. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Hydrolyse in sauer katalysierter Lösung sehr schnell abläuft, die Kondensation hingegen den geschwindigkeits-

bestimmenden Schritt darstellt. In Folge dessen bilden sich zuerst dimere Silanole (D^1) der Form $(HO)R_2Si-O-SiR_2(OH)$, deren Signal im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei $-10,8\text{ ppm}$ (Abbildung 29) erscheint^[96]. Aus diesen Silanolen bilden sich schrittweise lineare Ketten und Ringe, wie das Signal D^2 im Bereich von -19 bis $-22,0\text{ ppm}$ zeigt^[96]. Eine Verlängerung der Hydrolyse- und Kondensationszeit führte zu keiner spektroskopischen Veränderung, sodass eine vollständige Kondensation nicht stattfindet. Aufgrund des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses im ^{29}Si -NMR-Spektrum ist eine quantitative Aussage über die genaue Verteilung der Kondensationsprodukte nicht möglich.

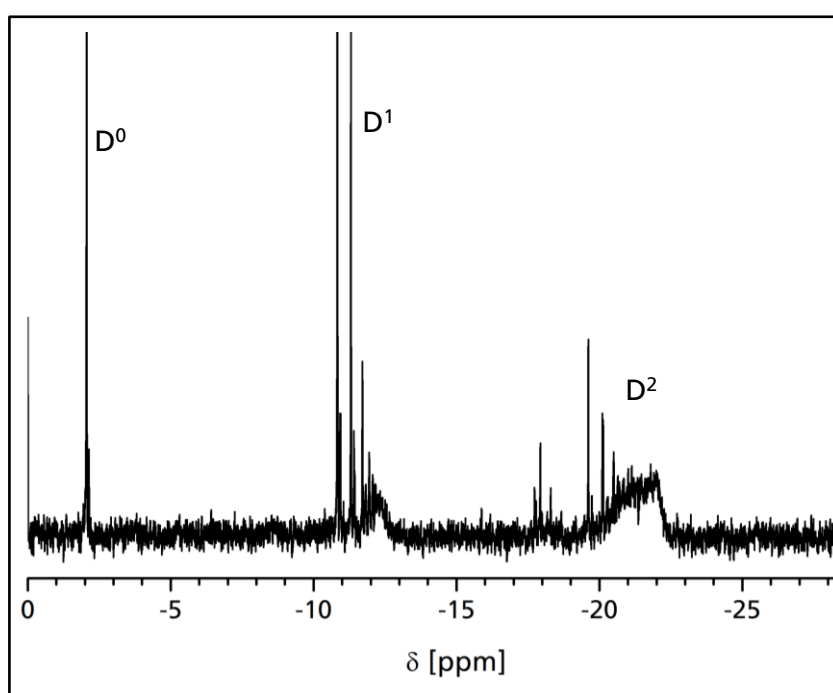


Abbildung 29: Ausschnitt des ^{29}Si -NMR-Spektrum von GS_K **5a/b**.

4.1.1.2 Einführung einer Methacrylatgruppe in das Kondensat GS_K **5a/b**

Die bei der nukleophilen Ringöffnung entstandene Hydroxygruppe (s. Kapitel 4.1.1.2) steht nun für eine weitere Umsetzung zur Verfügung. Um die für die spätere Härtung notwendige polymerisierbare Gruppe einzuführen, kann diese mit Methacrylsäurechlorid **6** durch eine Additions-Eliminierungsreaktion in das entsprechende Methacrylat überführt werden (Abbildung 30). Da das Kondensat GS_K ausschließlich in Wasser löslich ist, konnte die Reaktion nicht in den sonst üblichen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt werden. Daher

erfolgte sie in einer konzentrierten wässrigen NaOH-Lösung bei 0 °C^[97]. Das nach vollständiger Umsetzung resultierende Polysiloxan liegt demzufolge als Natriumsalz vor. Für einen späteren Einsatz als selbstätzendes Adhäsiv ist eine Überführung in die freie Säure GS_K-MA **7a** notwendig. Das geschieht mit dem stark sauren Kationenaustauscher Amberlite IR 120. Der pH-Wert der resultierenden wässrigen Lösung liegt mit 0,68 im stark sauren Bereich, was auf die gewünschte starke Ätzwirkung hindeutet. Da es sich bei Sulfonsäuren um sehr starke Säuren handelt, die in wässriger Lösung vollständig deprotoniert vorliegen, kann kein K_s Wert ermittelt werden. Nach destillativer Aufarbeitung zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile, wurde das Polysiloxan GS_K-MA als trübes, hochviskoses Harz erhalten.

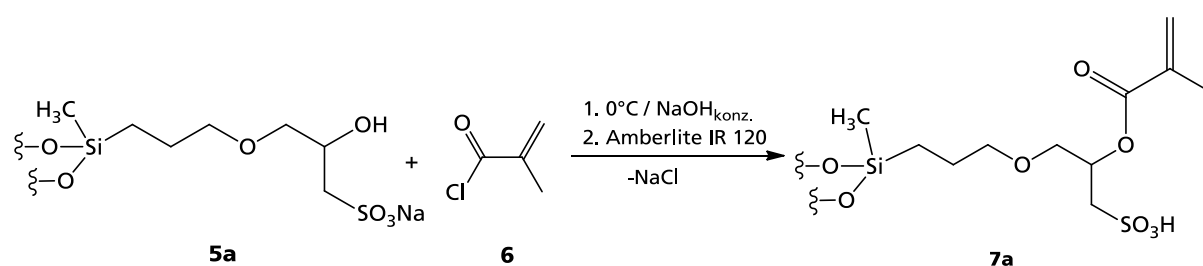


Abbildung 30: Reaktionsschema der Umsetzung des Strukturisomers GS_K **5a** mit Methacrylsäurechlorid **6** zu GS_K-MA **7a**.

In dem ¹H-NMR-Spektrum des Produkts GS_K-MA (Abbildung 31) sind die charakteristischen Signale der eingeführten Methacrylatgruppe zu erkennen. So ist das Signal der Protonen der Methylgruppe H₃ bei 1,91 ppm und die Signale der Protonen der Methylengruppe (H₁/H₂) an der Doppelbindung bei 5,39 und 5,71 ppm zu sehen.

In dem ¹³C-NMR-Spektrum ist das Signal des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe an der Doppelbindung bei 17,2 ppm zu finden. Bei 120,8 ppm erscheint das Signal des Kohlenstoffatoms der Methylengruppe, bei 142,4 ppm der quartäre Kohlenstoff der Doppelbindung und bei 177,5 ppm der Carbonylkohlenstoff der Estergruppe. Die Integration der Signale des ¹H-NMR-Spektrums, bezogen auf die Methylgruppe am Silicium zeigt, dass nur etwa 57 % der Hydroxygruppen mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt wurden. Somit wurde ein erheblicher Anteil an Methacrylsäurechlorid durch Hydrolyse zu Methacrylsäure verbraucht, welche während der destillativen Aufarbeitung vom Produkt abgetrennt wurde. Daher enthält das isolierte Reaktionsprodukt GS_K-MA noch 43 % Hydroxygruppen. Aufgrund des geringen Anteils an polymerisierbaren Gruppen wurde diese Synthesevariante nicht weiter verfolgt, sondern die Synthese so modifiziert, dass eine reaktivere Aminogruppe für die Einführung der polymerisierbaren Funktionalität zur Verfügung steht (Kapitel 4.1.1.3).

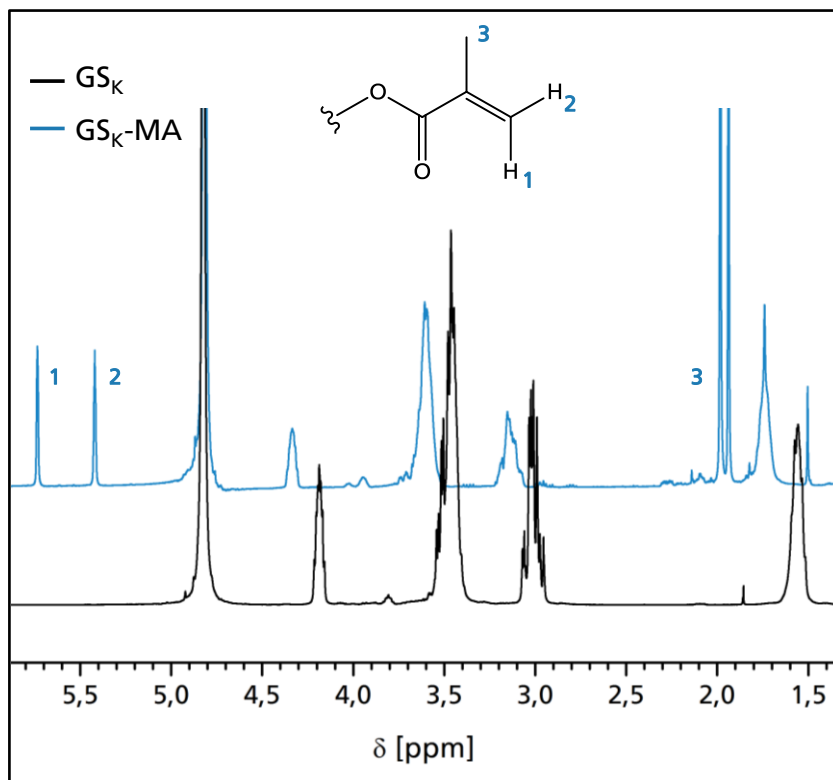


Abbildung 31: ¹H-NMR - Spektrum von GS_K 5a und dem Additionsprodukt GS_K-MA 7a.

4.1.1.3 Nukleophile Substitution von 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan mit Natriumaminoethylsulfonat – Aminosulfonierung der Epoxygruppe

Die Anzahl an Methacrylgruppen hat einen großen Einfluss auf die spätere mechanische Stabilität des Adhäsivmaterials und die Stärke des Verbundes zum Restaurationsmaterial. Um das organische Vernetzungspotential im Vergleich zum Syntheseprodukt aus Kapitel 4.1.1.2 zu erhöhen wird eine reaktivere funktionelle Gruppe als die Hydroxygruppe zur Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid benötigt. Hierfür eignet sich z.B. eine Aminogruppe, welche durch Umsetzung von GLYMOM mit Aminoethylsulfonat **8** (Abbildung 32) eingeführt werden kann. Im Gegensatz zur Reaktion von GLYMOM mit Natriumsulfit (vgl. Kapitel 4.1.1.1) wurde hier eine Temperatur unterhalb der in der Literatur angegebenen Temperatur von 65 °C gewählt, um eine ringöffnende Polymerisation des Epoxidrings, katalysiert durch das Amin, zu verhindern^[23]. Des Weiteren wurde das Aminoethylsulfonat in einer wässrigen Lösung vorgelegt und GLYMOM gelöst in Ethanol sehr langsam zu getropft. Auf diese Weise liegt das Epoxid während der Reaktion im Überschuss vor, was ebenfalls die

Allgemeiner Teil

Wahrscheinlichkeit einer Polymerisationsreaktion verringert. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion nach 25 h beendet.

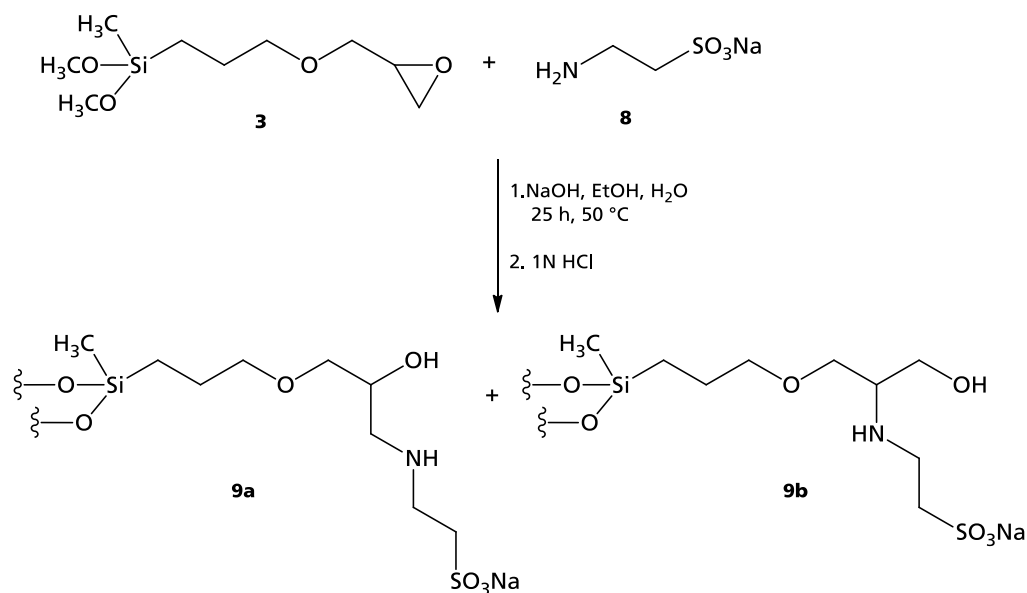


Abbildung 32: Syntheschema zur Umsetzung von GLYMOM **3** mit Natriumaminoethylsulfonat **8** mit anschließender Hydrolyse und Kondensation zu dem Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxan GAES_x **9a/b**.

Das gewünschte Sulfonsäure-funktionalisierte Silan GAES **9a/b** wurde nach Aufarbeitung mit einer sehr hohen Ausbeute (98 %) als farbloser Feststoff erhalten. Entsprechend der Umsetzung von GLYMOM mit Natriumsulfit in Kapitel 4.1.1.1 ist auch in diesem Fall die Entstehung von Strukturisomeren prinzipiell möglich, was durch ¹H-NMR Spektroskopie nachweisbar ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die vollständige Umsetzung der Epoxygruppe mit Aminoethylsulfonat (Abbildung 33). Die Signale der Protonen am ehemaligen Epoxidring bei 2,62 und 2,78 ppm sind verschwunden. Stattdessen ist ein neues Signal bei 3,95 ppm hinzugekommen, das dem Proton der Methingruppe H₂ des Isomers **9a** zugeordnet werden kann. Die Protonen der Methylengruppen H₁ und H₃ bilden ein durch Überlagerung breites Signal im Bereich von 3,4-3,6 ppm. Die Signale der Protonen der Methylengruppen H₄ und H₅ erscheinen im Bereich von 3,0-3,2 ppm. Das mögliche Isomer GAES **9b** konnte im ¹H-NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Somit führt die nukleophile Substitution von GLYMOM mit Aminoethylsulfonat selektiv zum β-sulfonierten Hydroxy-funktionalisierten Silan. Eine unerwünschte ringöffnende Polymerisation tritt unter den gewählten Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht auf.

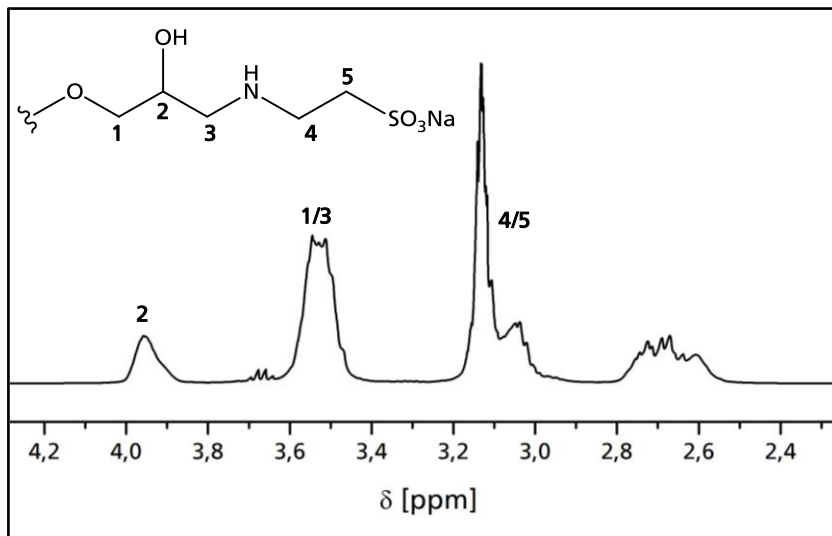


Abbildung 33: Ausschnitt des ¹H-NMR - Spektrum von GAES 9a.

Im Anschluss erfolgte die Hydrolyse und Kondensation des Silans GAES 9a in einer 1N HCl-Lösung mit einem pH-Wert von ca. 1. Nach vier Tagen wurde die Lösung neutralisiert und das Kondensat GAES_K 9a (farbloser Feststoff) ohne weitere Aufarbeitung mit ²⁹Si-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Spektrum in Abbildung 34 zeigt, dass keine monomeren Silane (D⁰) mehr vorliegen. Entstanden sind mit ca. 80 % vorwiegend Siloxane mit Ketten- bzw. Ringstrukturen mit mehr als 4 Silaneinheiten, erkennbar an dem sehr ausgeprägten Signal (D²) bei -23,0 ppm.

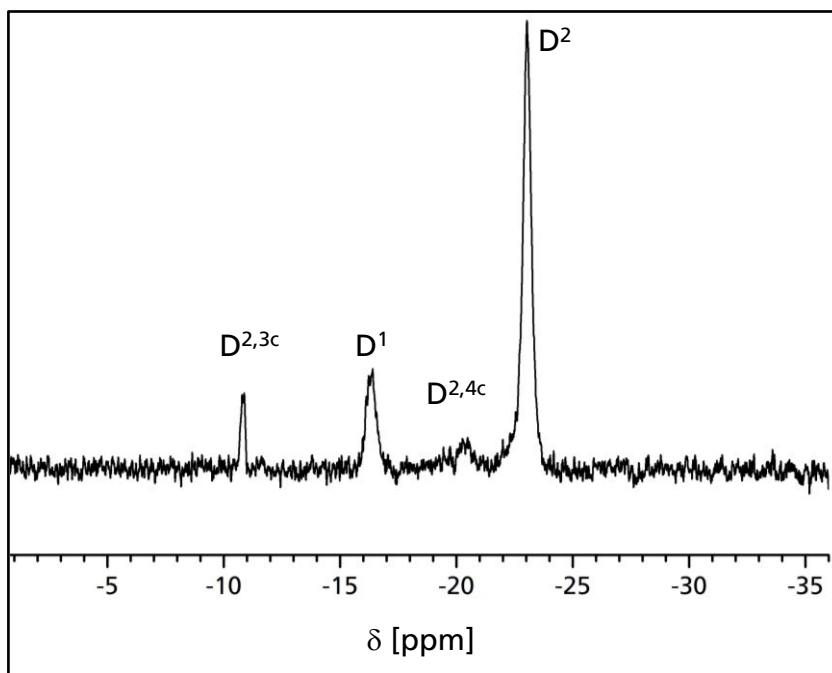


Abbildung 34: Ausschnitt des ²⁹Si-NMR - Spektrum des Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxans GAES_K 9a.

In geringen Anteilen sind als weitere Kondensationsprodukte cyclische Tetrasiloxane ($D^{2,4c}$) mit dem Signal bei -20,6 ppm (2 %), Dimere bzw. Silanolendgruppen (D^1) bei -16,4 ppm (13 %) und cyclische Trisiloxane ($D^{2,3c}$) bei -10,9 ppm (5 %) entstanden.

4.1.1.4 Untersuchungen der Methacrylamid - Funktionalisierung des Kondensats $GAES_K$

Die in dem in Kapitel 4.1.1.3 synthetisierten Polysiloxans $GAES_K$ **9a** vorhandene sekundäre Aminogruppe soll im folgenden Syntheseschritt mit Methacrylsäurechlorid im Rahmen einer aza-Michael Additionsreaktion umgesetzt werden (Abbildung 35)^[98]. Eine Methacrylierung der ebenfalls vorhandenen Hydroxygruppe ist dabei nicht auszuschließen. Aufgrund der höheren Elektrophilie des Amins ist jedoch eine bevorzugte Addition an die Aminogruppe zu erwarten. Prinzipiell ist es somit möglich das Verhältnis von Doppelbindungen zu Sulfonsäuregruppen zwischen 1:1 bis 2:1 zu variieren. Bei der nachfolgenden Synthese wurde zuerst ein äquimolares Verhältnis der Edukte gewählt. Die Umsetzung erfolgte in einer wässrigen NaOH-Lösung bei 0 °C. $GAES_K$ **9a** wurde dazu vorgelegt und Methacrylsäurechlorid langsam zugetropft, so dass die Temperatur 5 °C nicht überschritt. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 7 h bei 30 °C gerührt.

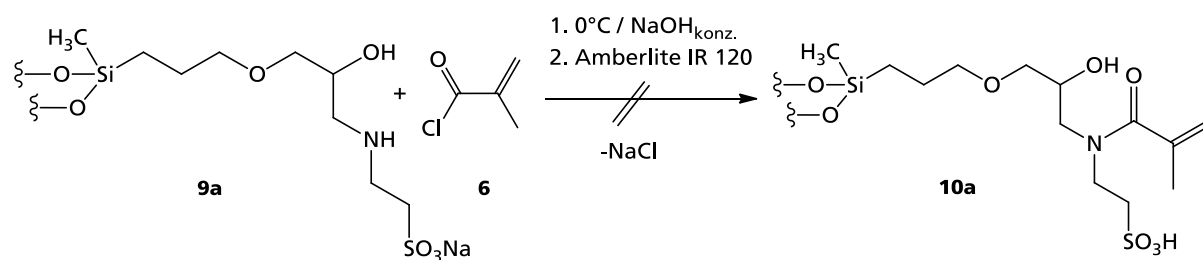


Abbildung 35: Reaktionsschema zur geplanten Umsetzung des Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxans $GAES_K$ **9a** mit Methacrylsäurechlorid **6** zu $GAES_K$ - MA **10a**.

Nach anschließender Überführung der Sulfonatgruppe in die Sulfonsäuregruppe durch Behandlung mit Amberlite IR 120 wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt. Das resultierende Produkt hat eine feste gelartige Konsistenz und konnte nicht mehr in Lösung gebracht werden. Das lässt auf eine Polymerisation der Methacrylgruppen schließen. Eine Bestätigung dieser Annahme war mit NMR und FTIR-Spektroskopie aufgrund der Unlöslichkeit und der Konsistenz nicht möglich. Daher wurde diese Synthese nicht weiter verfolgt.

4.1.2 Untersuchungen zur Sulfonsäure-Funktionalisierung von 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan

Eine weitere Möglichkeit eine Sulfonsäuregruppe in ein Silan einzuführen besteht in der Umsetzung eines Amino-funktionalisierten Silans mit Natriumvinylsulfonat. Aus der Literatur ist eine entsprechende Synthese in Verbindung mit Silan-haltigen Aminen bisher nicht bekannt. Allgemein beschrieben wird jedoch die nukleophile Additionsreaktion von rein organischen primären und sekundären Aminen an Vinylsulfonaten. Vinylsulfonat hat durch den starken elektronenziehenden Effekt der Sulfonatgruppe eine elektronenarme Vinylgruppe und ist somit für die Reaktion mit einem Nukleophil ausreichend reaktiv^[99-101].

Als Amino-funktionalisiertes Silan wurde 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan **11** gewählt. Dieses wurde in einem basischen Ethanol-Wasser Gemisch gelöst und auf 70 °C erwärmt. Nach Zugabe von Vinylsulfonat **12** wurde das Reaktionsgemisch nach acht Stunden destillativ aufgearbeitet (Abbildung 36). Der resultierende farblose Feststoff wurde mit ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

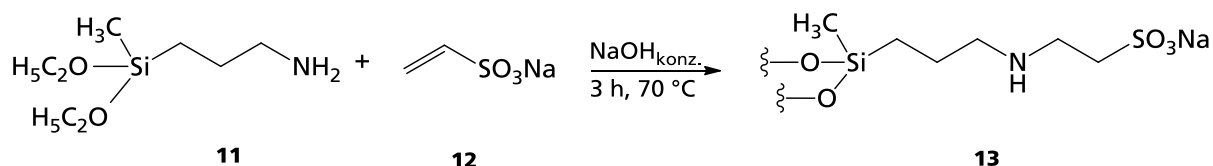


Abbildung 36: Reaktionsschema zur Umsetzung von Aminopropylmethyldiethoxysilan **11** mit Natriumvinylsulfonat **12** zu AS_K **13**.

Anhand der Signale im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich von 5,7 - 6,1 ppm ist zu erkennen, dass noch Reste von nicht umgesetztem Vinylsulfonat vorhanden sind (Abbildung 37). Des Weiteren können die Signale der Methylengruppen (H₇/H₈) der neu gebildeten Ethylsulfonatgruppe des gewünschten Produkts AS_K **13** bei 2,8-3,1 ppm entnommen werden. Deutlich zu sehen sind jedoch weitere Signale, die durch die Bildung von Nebenprodukten hervorgerufen werden. Die zwei Triplets im Bereich von 3,2 und 3,8 ppm entsprechen den Protonen (H₄/H₃) der Ethylengruppe von Hydroxyethylsulfonat, welches durch Reaktion der Hydroxidionen mit der Vinylbindung entsteht. Des Weiteren ist bei 3,9 ppm ein Signal H₅ zu erkennen, dessen Kopplungskonstante mit dem Signal der Protonen H₃ bei 3,8 ppm übereinstimmt. Das lässt auf eine teilweise Umesterung der Ethoxygruppen am Silizium mit dem bei der

obigen Nebenreaktion entstandenem Hydroxyethylsulfonat schließen. Ebenfalls kann nicht ausgeschlossen werden, dass die bei der gewünschten Umsetzung entstehende sekundäre Aminogruppe an eine weitere Vinylgruppe addiert und dadurch die nun tertiäre Aminogruppe für die Einführung einer polymerisierbaren Gruppe nicht mehr zur Verfügung steht. Ein Nachweis dieser Reaktion ist aufgrund der Signalüberlagerung im ^1H -NMR nicht möglich. Das Verhältnis von Wunschprodukt zu den Nebenprodukten betrug in dieser Synthese ca. 3:2. Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnte keine Verschiebung des Verhältnisses erreicht werden.

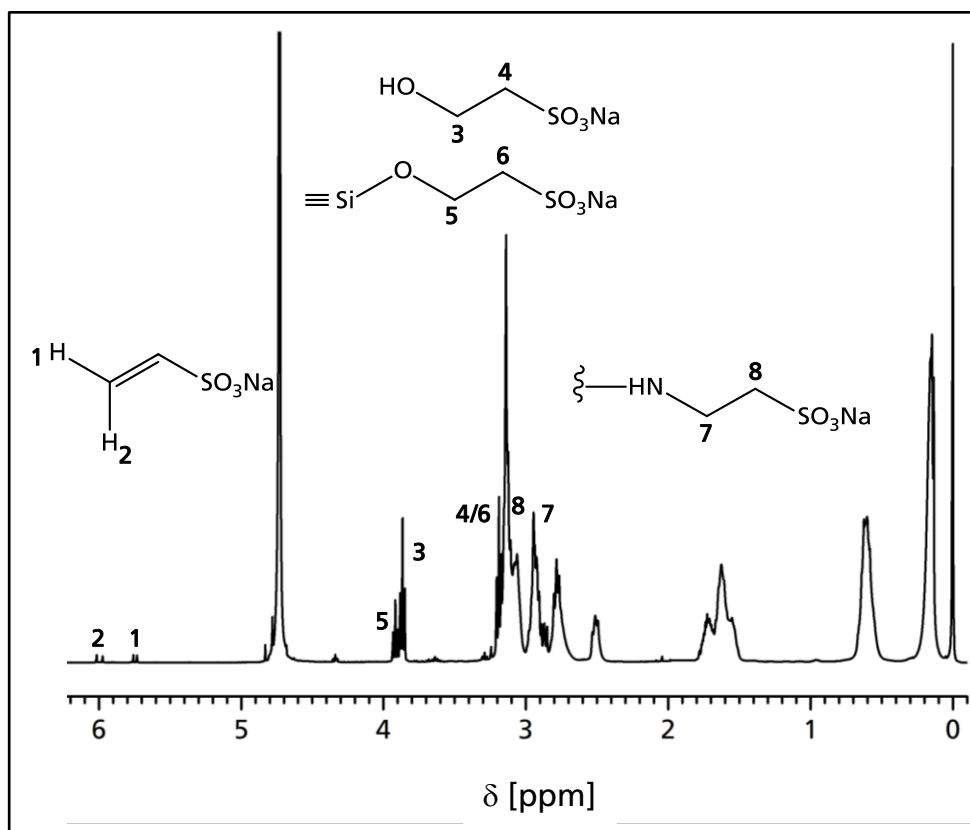


Abbildung 37: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von AS_κ 13 und den entstandenen Nebenprodukten.

Die charakteristischen Signale der Ethoxygruppen sind im ^1H -NMR-Spektrum nicht zu erkennen, was auf eine vollständige Hydrolyse bei diesen Reaktionsbedingungen schließen lässt. Die Bildung von Kondensationsprodukten konnte aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses des ^{29}Si -NMR-Spektrums nicht nachgewiesen werden. Eine Abtrennung der Nebenprodukte war ebenfalls nicht möglich, da alle Verbindungen in Folge ihrer Polarität nur in Wasser löslich sind. Weitere Untersuchungen zur Umsetzung der Aminogruppe wurden daher nicht durchgeführt.

4.1.3 Synthese eines Methacrylat-funktionalisiertem Polysiloxan und dessen Sulfonierung

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen wurde deutlich, dass aufgrund des stark hydrophilen Charakters der sulfonierten Siloxane eine Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid zur Einführung der polymerisierbaren Gruppe ausschließlich in wässriger Lösung durchgeführt werden kann. Das hat den Nachteil, dass die Produktausbeute relativ gering ist, da zu einem hohen Anteil Methacrylsäure (s. Kapitel 4.1.1.2) entsteht. Um das zu umgehen wurden neue Synthesewege entwickelt, die eine Sulfonierung erst nach der Funktionalisierung mit Methacrylsäurechlorid möglich machen. Eine aus bisherigen Arbeiten bekannte Synthese, um eine Methacrylatgruppe in ein Silan einzuführen, ist die Umsetzung eines Epoxysilans mit Methacrylsäure, welche in Kapitel 4.1.3.1 umfassend beschrieben wird^[102-107]. Nach Hydrolyse und Kondensation erhält man das mit Methacrylatgruppen funktionalisierte Polysiloxan. Zur Einführung einer Sulfonsäuregruppe stehen nun diese zur Verfügung. Eine neuartige Synthese, die in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde, ist die Addition eines Thioalkylsulfonats an die Doppelbindung der Methacrylatgruppen. Diese Synthese bietet den großen Vorteil, das Verhältnis von polymerisierbaren Gruppen zu Sulfonsäuregruppen über das eingesetzte Molverhältnis der Edukte über einen breiten Bereich im Kondensat variieren zu können

4.1.3.1 Synthese eines Methacrylat-funktionalisierten Siloxans

Im ersten Syntheseschritt wurde die nukleophile Substitution der Carboxylgruppe von Methacrylsäure **14** an die Epoxygruppe von GLYMOM **3** (Abbildung 38) durchgeführt. Wie schon in den vorherigen Kapiteln erwähnt, ist auch bei dieser Reaktion die Bildung von zwei verschiedenen Additionsprodukten **15a/b** möglich. Die Reaktion wurde bei 82 °C unter Katalyse von Triphenylphosphin (PPh₃) ohne Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt^[108]. Triphenylphosphin reagiert dabei mit der Doppelbindung der Methacrylatgruppe unter Bildung eines Carboxylat-Anions, welches bezüglich der nukleophilen Substitution gegenüber reaktiver ist als die Methacrylsäure^[109]. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Epoxytitration verfolgt. Nach einer Reaktionszeit von

Allgemeiner Teil

ca. 24h weist das Reaktionsgemisch keine Epoxygruppen mehr auf, was auf eine vollständige Umsetzung hindeutet.

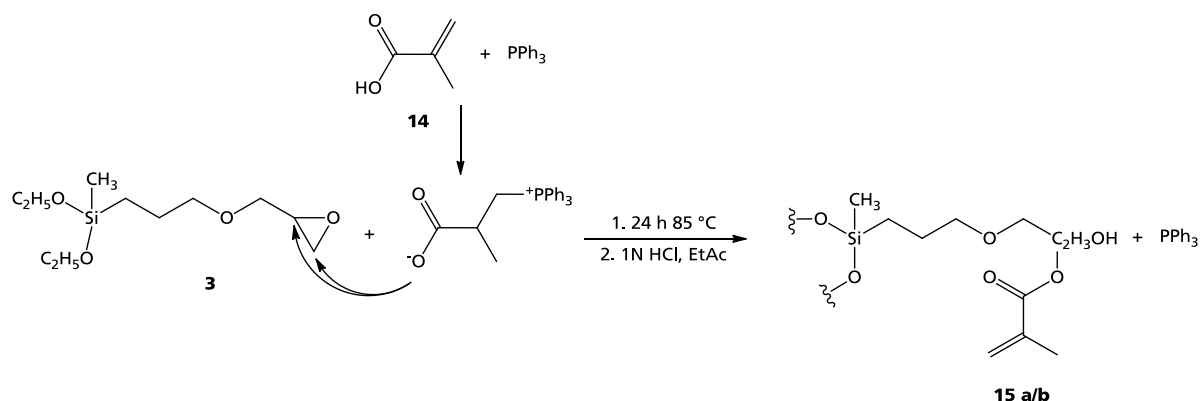


Abbildung 38: Reaktionsschema der PPh₃ katalysierten Umsetzung von GLYMOM **3** mit Methacrylsäure **14** und anschließender Hydrolyse und Kondensation zu GMA_κ **15a/b**.

Im Anschluss wurde das flüssige Reaktionsprodukt ohne weitere Aufarbeitung in Ethylacetat gelöst und mit 1N HCl auf einen pH ~ 1 angesäuert. Nach 5 Tagen wurde das Reaktionsgemisch neutralisiert und aufgearbeitet. Das resultierende Kondensat GMA_κ **15a/b** wurde als zähflüssiges Harz mit einer Viskosität von $\eta(25\text{ °C}) \approx 4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ in einer hohen Ausbeute (96%) erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mit ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR, FTIR-Spektroskopie und Gel-Permeations-Chromatographie (GPC). Das ¹H-NMR-Spektrum von GMA_κ zeigt die typischen Signale der neu gebildeten Methacrylatgruppe (Abbildung 39). Bei einer chemischen Verschiebung von 5,59 ppm findet sich das zur Methylgruppe cis-ständige Proton H₅ und bei 6,14 ppm das Signal des trans-ständigen Protons H₆. Durch Integration dieser Signale lässt sich ein Verhältnis von etwa 0,93 Methacrylatgruppen pro Silaneinheit ableiten, was einer nahezu vollständigen Umsetzung der Epoxygruppe mit Methacrylsäure entspricht. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums kann eine Polymerisation der restlichen Epoxygruppen ausgeschlossen werden. Daher kann angenommen werden, dass zu 7% α-β-Dihydroxygruppen entstanden sind. Weiterhin lässt sich aus dem Spektrum entnehmen, dass der organische Teil des anorganischen Kondensats, wie oben schon erwähnt, aus den beiden Strukturisomeren **15a** und **15b** besteht. Das Isomerenverhältnis lässt sich durch Integration des Protonensignals der Methingruppe H₂ bei 4,05 ppm des Isomers **15a** und der Methingruppe H₇ bei 5,05 ppm des Isomers **15b** ermitteln. Es ergibt sich ein Molverhältnis der organischen Strukturisomere **15a** : **15b** im Kondensat GMA_κ von etwa 79:21.

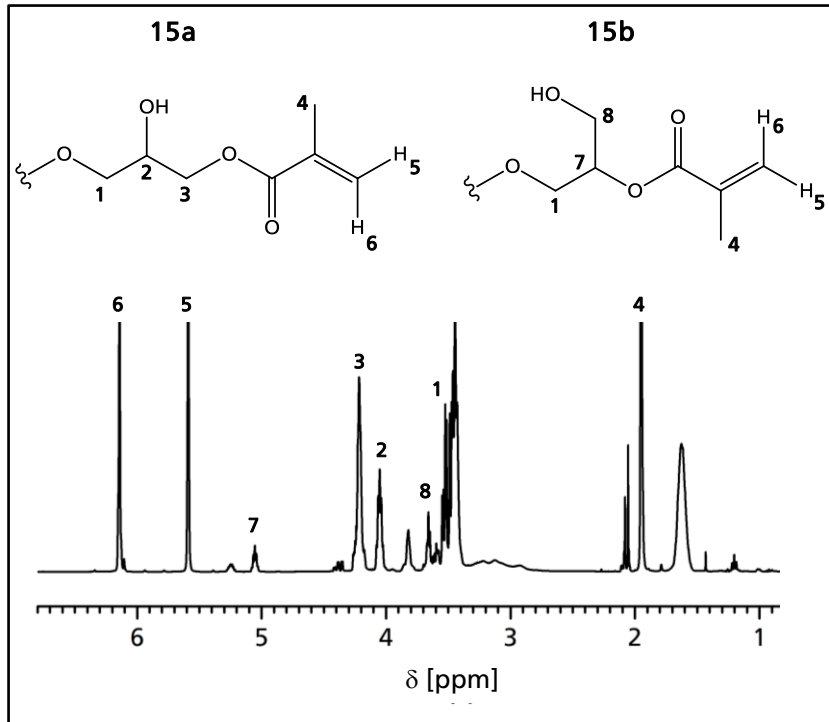


Abbildung 39: Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrums des Kondensats GMA_k **15a/15b**.

Zusätzlich bestätigt wird das Ergebnis durch die Signale der Kohlenstoffatome im ^{13}C - bzw. ^{13}C -DEPT -NMR -Spektrum (Abbildung 40). Die Methingruppe C_1 des Isomers **15a** zeigt ein Signal bei 69,4 ppm und die des Isomers **15b** C_2 ein Signal bei 73,7 ppm.

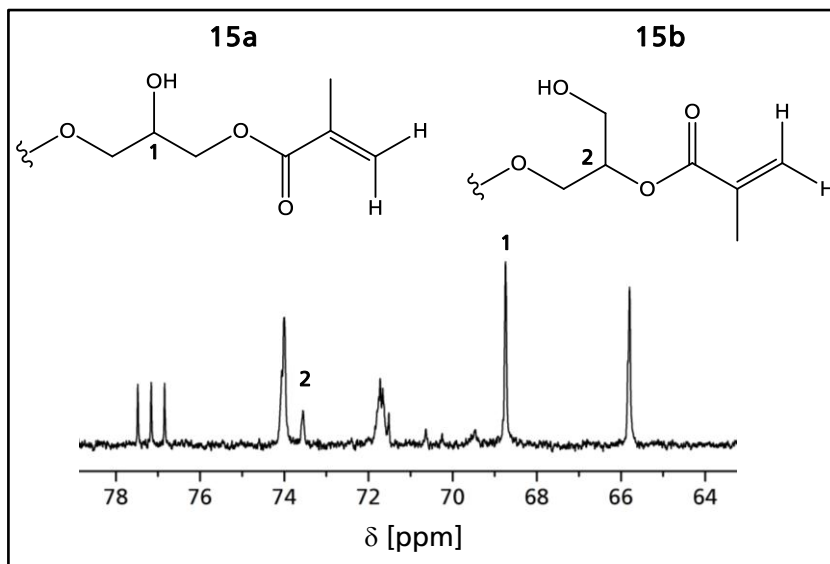


Abbildung 40: Ausschnitt des ^{13}C -NMR - Spektrums des Kondensats GMA_k **15a/b**.

Bei Betrachtung des ^{29}Si -Spektrums des kondensierten Produktes (Abbildung 41) ist zu erkennen, dass keine Silanole (D^1) vorhanden sind. Es entstanden als Kondensationsprodukte hauptsächlich cyclische Tetrasiloxane ($\text{D}^{2,4c}$) mit einem Signal bei -19,80 ppm

und Ketten bzw. Ringverbindungen mit mehr als 4 Silaneinheiten (D^2) bei $-22,09$ ppm. Durch Integration der Peakflächen ergibt sich ein Verhältnis von cyclischen Tetrasiloxanen zu Ketten- bzw. größeren Ringstrukturen von ca. 72 % zu 28 %. Da GMA nur zwei Ethoxygruppen besitzt, die hydrolysiert und kondensiert werden können, kann sich kein dreidimensionales Netzwerk ausbilden. Dementsprechend weist das kondensierte Harz mit etwa $3,9$ Pa·s eine relativ geringe Viskosität auf.

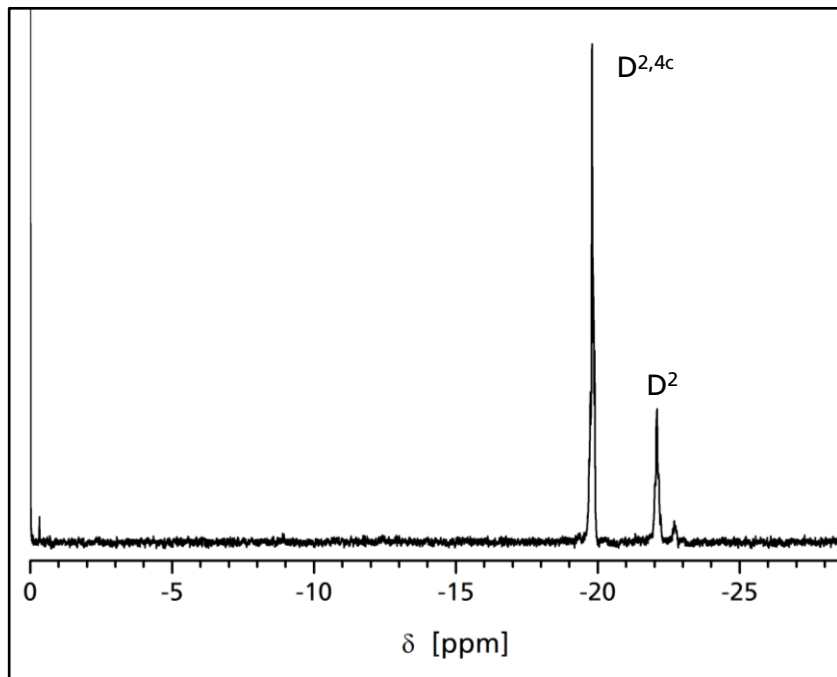


Abbildung 41: Ausschnitt des ^{29}Si -NMR-Spektren des Polysiloxans GMA_K **15a/b**.

Das FTIR-Spektrum von GMA_K (Abbildung 42) zeigt die für die Estercarbonylgruppe typische starke Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1722 cm^{-1} . Die C=C-Valenzschwingung ist im FTIR-Spektrum mit einer Bande bei 1639 cm^{-1} mit schwächerer Intensität zu finden^[110].

Zur Bestätigung des Ergebnisses der ^{29}Si -NMR spektroskopischen Untersuchung wurden anschließend GPC-Messungen durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung des Polysiloxans GMA_K in Tetrahydrofuran (THF) mit einer Konzentration von $12,25\text{ g/L}$ hergestellt und analysiert. Abbildung 43 zeigt das resultierende GPC-Chromatogramm. Zu erkennen ist ein sehr starkes Signal mit einem Peakmaximum bei 1048 g/mol , welches der Molmasse des Methacrylat-funktionalisierten cyclischen Tetrasiloxans entspricht.

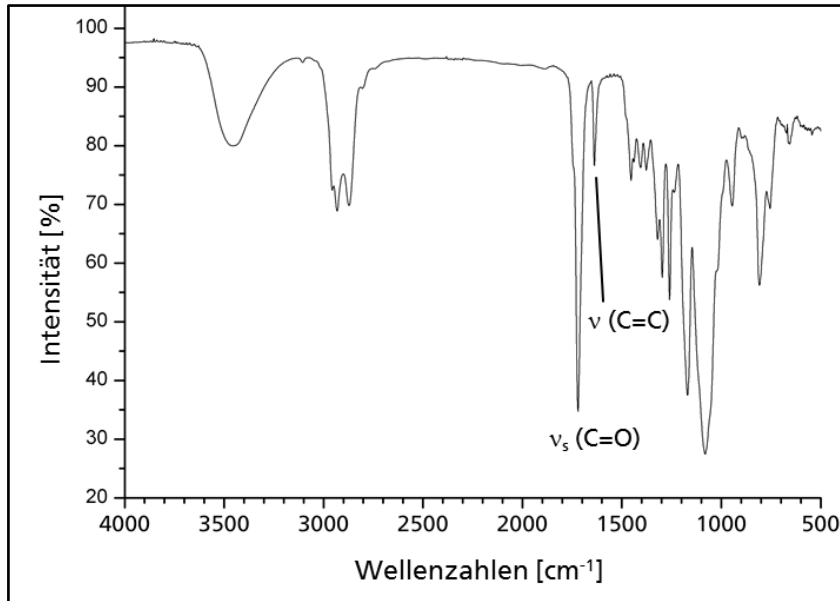


Abbildung 42: FTIR - Spektrum des Polykondensats GMA_κ (auf KBr - Pressling).

Weiter lässt sich aus dem Chromatogramm eine zweite breitere Peakfläche mit geringer Intensität im Bereich von 1800-3200 g/mol entnehmen, was Ketten mit ca. 7 bis zu 13 Silaneinheiten entspricht. Das Ergebnis der GPC - Untersuchungen belegt, dass sich bei den gewählten Hydrolyse und Kondensationsbedingungen entsprechend den NMR Ergebnissen bevorzugt cyclische Tetrasiloxane gebildet haben. Die gewünschte anorganische Vernetzung wurde somit erfolgreich durchgeführt.

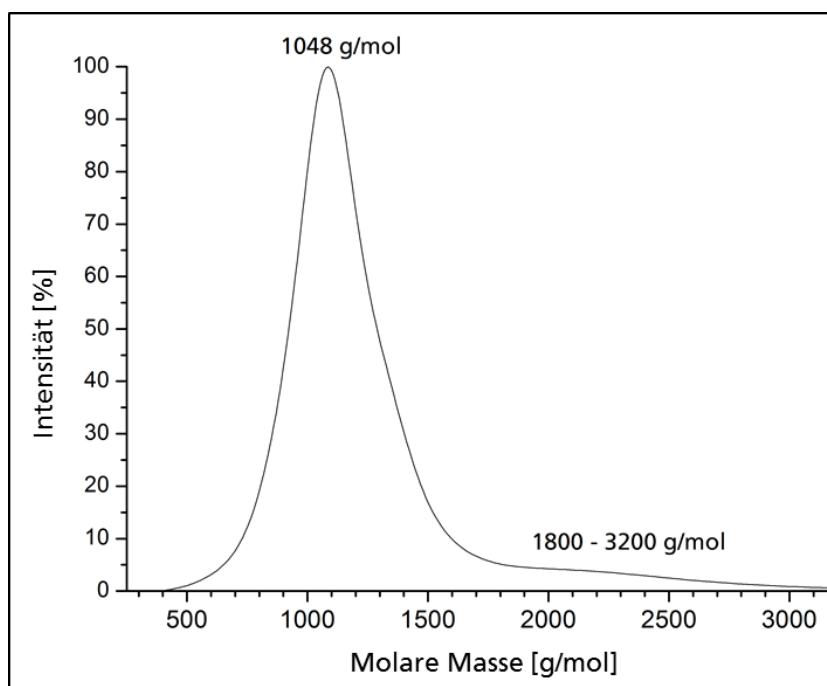


Abbildung 43: GPC - Chromatogramm von GMA_κ.

4.1.3.2 Addition von Thioethylsulfonat an das Methacrylat-funktionalisierte Polysiloxan GMA_k **15a/b** – Partielle Sulfonierung der Methacrylatgruppen

Zur Einführung von Sulfonsäuregruppen in das in Kapitel 4.1.3.1 synthetisierte Polysiloxan GMA_k **15a/b** stehen die Methacrylatgruppen zur Verfügung, deren Doppelbindungen mit Thioethylsulfonat umgesetzt werden können. Allgemein sind Thiole dafür bekannt mit α, β - ungesättigten Carbonyl-Verbindungen eine Thiol-En Addition im Sinne einer Michaelreaktion einzugehen. Diese Synthesen werden meist unter basischen Bedingungen durchgeführt, da das sich dabei bildende Thiolanion die reaktivere Spezies im Vergleich zum Thiol darstellt^[98]. Der Reaktionsmechanismus der Thiol-En Addition gehört zu den sogenannten Klick-Reaktionen, die sich durch ihre Stereospezifität, ihre hohen Ausbeuten und ihre vielseitige Anwendbarkeit auszeichnen^[111]. Der größte Vorteil dieser Reaktionen liegt aber darin, dass auf metallhaltige Katalysatoren verzichtet werden kann^[112]. Khatik et al. beschreiben die Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit Ethanthiol in wässriger Lösung. Die Reaktion wurde bei 30-35 °C durchgeführt und lieferte nach 15 h das Produkt stereospezifisch mit einer Ausbeute von 80 %. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 44 schematisch dargestellt^[113]. Wassermoleküle lagern sich über Wasserstoffbrückenbindungen an den Carbonylsauerstoff an und erhöhen dadurch den elektrophilen Charakter des β -ständigen Kohlenstoffatoms. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und den Wasserstoffatomen der Thiolgruppe, was zu einer Erhöhung der Nucleophilie des Schwefelatoms führt. Durch die simultane Aktivierung beider Reaktionspartner kommt es zu einem nukleophilen Angriff des Schwefelatoms an dem β -ständigen Kohlenstoffatom. Anhand verschiedener Veröffentlichungen, die sich mit der Addition von Thiolen an α, β - ungesättigten Carbonyl-Verbindungen beschäftigen, wurde eine neuartige Synthesevorschrift für die Umsetzung von GMA_k mit Natriumthioethylsulfonat entwickelt^[114-116]. Im Vergleich zu Ethanthiol stellt Thioethylsulfonat, aufgrund der elektronegativen Sulfonatgruppe, ein weniger reaktives Nucleophil dar.

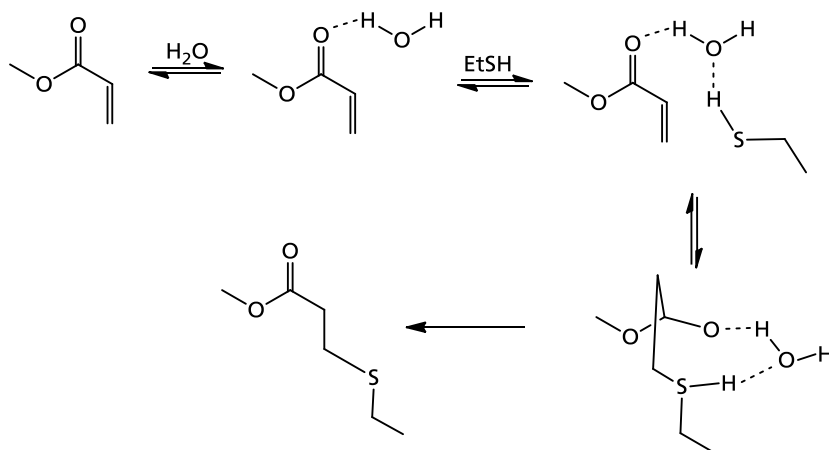


Abbildung 44: Reaktionsmechanismus zur Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit Ethanthiol^[113].

Daher wurde für die Synthese NaOH als basischer Katalysator zugesetzt, um die Thiolgruppe in das reaktivere Anion zu überführen. Die in Abbildung 45 schematisch dargestellte Umsetzung von Thioethylsulfonat **16** mit dem Kondensat GMA_K , welches im organischen Teil aus den Strukturisomeren **15a/b** besteht, erfolgte in einer alkalisch wässrigen Ethanollösung bei 60°C. Nach 19h wurde das Ethanol entfernt und das Sulfonat-funktionalisierte Kondensat mit dem sauren Ionenaustauscher Amberlite IR 120 in die freie Säure überführt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt GMA_K -TS **17** mit einer hohen Ausbeute (96 %) als hoch viskoses Harz erhalten. Das Verhältnis der Silaneinheiten von GMA_K zu Thioethylsulfonat und damit das Verhältnis der Sulfonsäuregruppen zu polymerisierbaren Gruppen, ist prinzipiell beliebig variierbar. In dieser Synthese wurde ein Verhältnis von 4:1 gewählt, so dass in der synthetisierte Verbindung ein Verhältnis von Methacrylat- zu Sulfonsäuregruppen von 3:1 zu erwarten ist. Demzufolge ist der Anteil an polymerisierbaren Gruppen sehr hoch, was nach der Aushärtung zu einem starken organischen Netzwerk führt. Für eine Anwendung als Dentaladhäsiv ist die Stärke des organischen Netzwerks eine wichtige Größe, da sie sich unmittelbar auf die mechanische Stabilität des Materials bzw. des Verbundes mit dem Komposit auswirkt. GMA_K -TS **17** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, wobei sich die Umsetzung anhand der Verschiebung der Protonen des Methylsignals H_1 der Methacrylatgruppe im Spektrum beobachten lässt (Abbildung 46). Vor der Umsetzung liegt dieses bei 1,92 ppm. Durch die Addition des Thiols an die Doppelbindung entsteht eine gesättigte Bindung, in Folge dessen sich das Signal der resultierenden Protonen H_6 nach 1,23 ppm und damit im Vergleich zu H_1 Hochfeld verschiebt. Durch Integration dieses neu hinzugekommen Signals ergeben sich etwa 0,34 Sulfonatgruppen pro Silaneinheit.

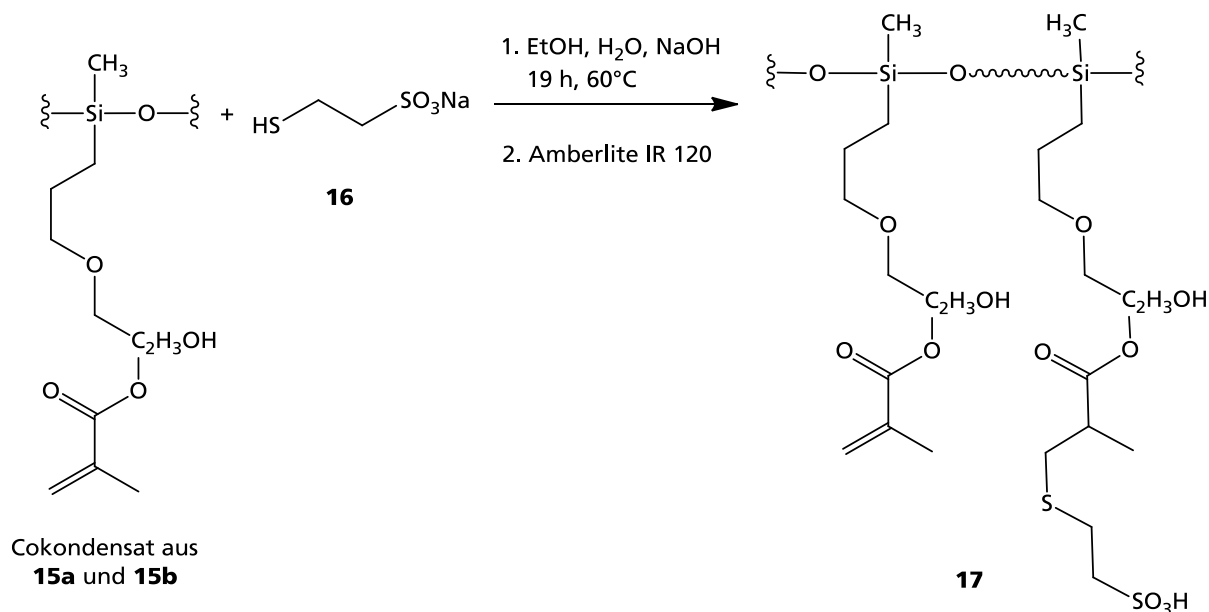


Abbildung 45: Reaktionsschema zur Umsetzung des Methacrylat-funktionalisierten Polysiloxans GMA_K bestehend aus den Isomeren **15a** und **15b** mit Natriumthioethylsulfonat **16** zu dem Polysiloxan GMA_K-TS **17**.

Das entspricht einem Verhältnis von Methacrylat- zu Sulfonsäuregruppen von 3:1, was exakt dem angestrebten Verhältnis entspricht. Somit wurde das Thioethylsulfonat vollständig an das Methacrylat-funktionalisierte Polykondensat addiert.

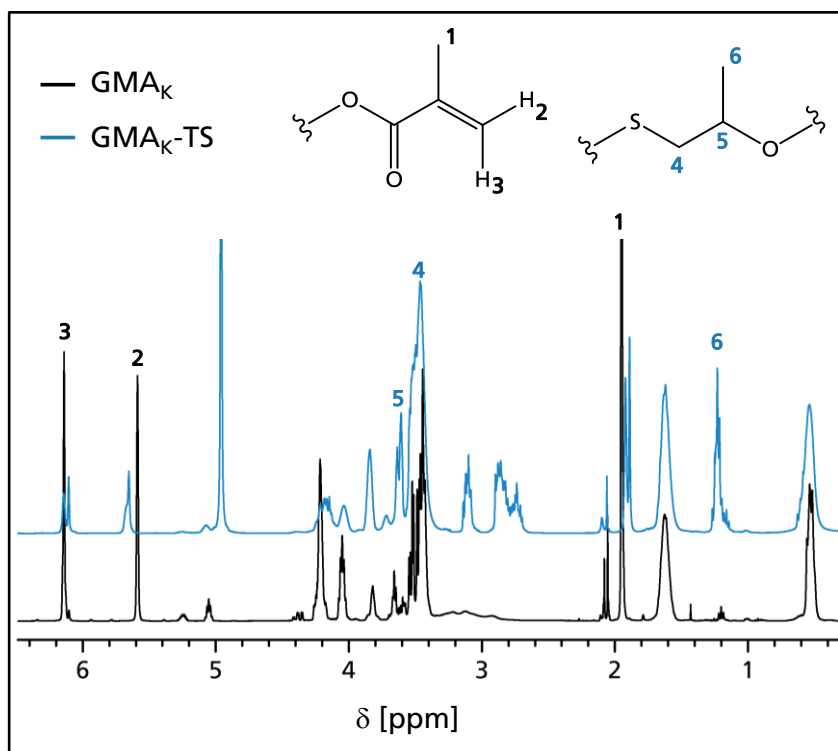


Abbildung 46: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Methacrylat-funktionalisierten Polysiloxans GMA_K **15a/b** und des Sulfonsäure und Methacrylat-funktionalisierten Polysiloxans GMA_K-TS **17**.

Eine mögliche, durch das Thiol induzierte Polymerisation wurde anhand des ^1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen^[111]. Eine Einstellung der Anteile an Sulfonsäure- und Methacrylsäuregruppen ist folglich über das gewählte Molverhältnis der Edukte möglich. Dementsprechend kann durch Variation dieses Verhältnisses eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften bzw. der Ätzwirkung in einfacher Weise durchgeführt werden.

Das Sulfonsäure-funktionalisierte Polysiloxan $\text{GMA}_K\text{-TS 17}$ zeigt in einer wässrigen Lösung mit 0,34 einen sehr niedrigen pH-Wert, womit eine hohe Ätzwirkung auf dem Zahnmaterial zu erwarten ist. Untersuchungen hinsichtlich der Eignung dieser Verbindung als selbstätzendes Dentaladhäsiv werden in Kapitel 4.3 ausführlich beschrieben. In derartig stark sauren wässrigen Lösungen neigen Esterbindungen jedoch zur hydrolytischen Spaltung^[117]. Um die Hydrolysestabilität der Methacrylatgruppe zu untersuchen, wurde eine wässrige Lösung (pH=0,34) hergestellt und diese für 5 Wochen bei 30 °C gelagert. Anschließend wurde das Produkt mittels ^1H -NMR-Spektroskopie hinsichtlich Spaltprodukten untersucht. Im Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums in Abbildung 47 ist zu sehen, dass die Methacrylatgruppe teilweise unter Bildung von Methacrylsäure gespalten wurde.

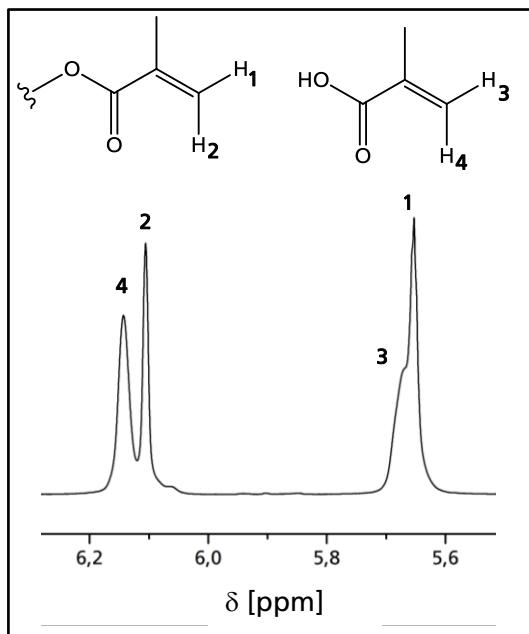


Abbildung 47: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum von $\text{GMA}_K\text{-TS 17}$ nach 5 Wochen Lagerung in wässriger Lösung.

Dadurch verschieben sich die Protonensignale der Methylengruppen Tieffeld nach 6,14ppm und 5,69ppm. Das Molverhältnis von freier Methacrylsäure zu Methacrylatgruppen liegt bei ca.55:45 %. Folglich wurden mehr als die Hälfte der

Methacrylatgruppen hydrolytisch gespalten. Für eine Anwendung als selbstätzendes Dentaladhäsiv in Form eines Einkomponentensystem ist das synthetisierte Produkt also nicht geeignet. Hier ist es sinnvoll andere Applikationsmöglichkeiten, wie z.B. das Zweiflaschensystem oder die sogenannte Blisteranwendung in Betracht zu ziehen^[118-119]. Bei diesen beiden Methoden werden die Komponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt, so dass eine vorzeitige Hydrolyse nicht stattfinden kann. Ist das Material auf dem Zahn appliziert, werden die Säuregruppen durch Reaktion mit dem Zahnmaterial neutralisiert und die Esterbindungen des ausgehärteten Materials bleiben voraussichtlich stabil. Andererseits ist es möglich, die polymerisierbare Gruppe anstelle einer Esterbindung über eine hydrolytisch stabilere Bindung mit dem Siloxanteil organisch zu verknüpfen. Besonders geeignet erscheint hierfür eine Amidbindung (s. Kapitel 4.1.4), die auch in stark sauren Lösungen hydrolysestabil ist^[38,120].

4.1.4 Synthese von (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxanen und deren Sulfonierung

(Meth)acrylamide zeigen bekanntlich in sauren wässrigen Lösungen eine höhere Hydrolysestabilität wie (Meth)acrylate und sind daher eine geeignetere polymerisierbare Gruppe für den Einsatz in selbstätzenden Adhäsiven^[121]. Synthetisiert werden sie beispielsweise über die Additions-Eliminierungsreaktion eines Amins mit einem Carbonsäurechlorid unter Abspaltung von HCl und gleichzeitiger Ausbildung der Carbonsäureamidbindung^[122]. Wie schon in Kapitel 4.1.3 beschrieben ist auch hier durch die anschließende Umsetzung von (Meth)acrylamidgruppen mit Thioethylsulfonat eine Variation des Verhältnisses zwischen Sulfonsäuregruppe und polymerisierbarer Gruppe prinzipiell möglich.

4.1.4.1 Synthese von Methacrylamid-funktionalisierten Siloxanen

Als Carbonsäurechlorid wurde in den folgenden Synthesen Methacrylsäurechlorid bzw. Acrylsäurechlorid und als Amino-funktionalisiertes Silan N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylethyldimethoxysilan (DAMOM **18a**) sowie N-(3-Trimethoxysilylpropyl) diethylentriamin (TRIAMO **18b**) (Abbildung 48) eingesetzt. Beide Silane besitzen mehr als eine Aminogruppe, die funktionalisiert werden kann. Das ist notwendig, da in dem späteren Sulfonierungsschritt eine der resultierenden (Meth)acrylamidgruppen mit Thioethylsulfonat umgesetzt wird. Es wird somit am Ende eine Verbindung erhalten, die mindestens noch eine (Methacryl)amidgruppe für die spätere Polymerisation aufweist. Neben Methacrylamidgruppen wurden bei diesem Syntheseweg wegen ihrer höheren Reaktivität gegenüber nukleophilen Substitutionen auch Acrylamidgruppen eingeführt, welche mit Thiolverbindungen aufgrund der hohen Reaktivität schneller und vollständiger reagieren. Hinsichtlich der radikalischen Polymerisation zeigen Acrylamidgruppen eine ebenfalls höhere Reaktivität, was zu einem höheren Umsetzungsgrad und damit zu einem stärkeren organischen Netzwerk führen sollte. Problematisch für eine spätere Anwendung im Dentalbereich ist jedoch die damit verbundene geringere Lagerstabilität. In einer dritten Synthesevariante wurde daher ein Gemisch aus Acrylsäurechlorid und Methacrylsäurechlorid eingesetzt, um so bei der darauffolgenden Umsetzung eine selektive Addition des Thioethylsulfonats an die

Acrylamidgruppe zu ermöglichen (s. Kapitel 4.1.4.3). Die weiterhin für die Polymerisation zur Verfügung stehenden Methacrylamidgruppen sollten die für eine Anwendung als selbstätzendes Adhäsiv notwendige Lagerstabilität in wässriger Lösung aufweisen.

Die Synthesen (Abbildung 48) wurden wegen der stark exothermen Reaktion unter Kühlung, d.h. bei einer Reaktionstemperatur von $\leq 0^\circ\text{C}$ durchgeführt. Um die bei dieser Reaktion als Eliminierungsprodukt entstehende HCl abzufangen, wurde Triethylamin zugesetzt, welches mit HCl Triethylammoniumhydrochlorid ($\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$) bildet. Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel fällt dieses als weißer Niederschlag aus und kann durch Zentrifugation abgetrennt werden.

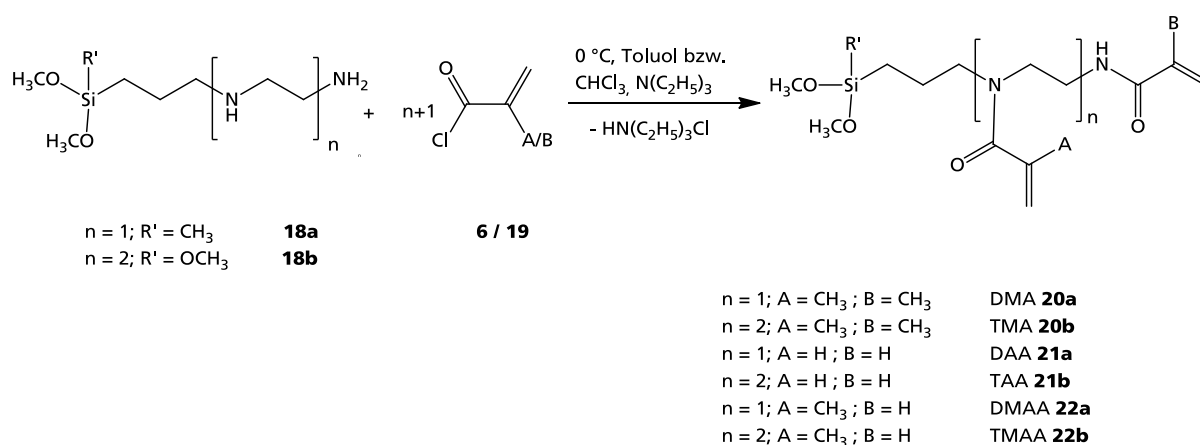


Abbildung 48: Reaktionsschema zur Umsetzung von DAMOM **18a** bzw. TRIAMO **18b** mit Methacrylsäurechlorid **6**, Acrylsäurechlorid **19** bzw. einem Gemisch der beiden.

Im Fall der Umsetzung der Amino-funktionalisierten Verbindungen **18a** und **18b** mit Acrylsäurechlorid zu DAA **21a** und TAA **21b** wurde Chloroform (CHCl_3) als Lösungsmittel eingesetzt, da während der Reaktion in Toluol im Wesentlichen polymerisiertes Produkt entstand, welches als unlöslicher Feststoff mit dem Nebenprodukt abgetrennt wurde. In Chloroform hingegen trat keine Polymerisation auf und das Produkt konnte von Triethylammoniumhydrochlorid durch Ausschütteln mit Wasser abgetrennt werden.

Tabelle 2 gibt die eingesetzten Molverhältnisse der Edukte, die Ausbeuten bezüglich der Synthesen und die Anzahl der eingeführten Methacrylamid- (MA) und Acrylamidgruppen (AA) wieder. Bei allen Umsetzungen wurde ein äquimolares Molverhältnis von Aminogruppen zu (Meth)acrylsäurechlorid gewählt, so dass eine vollständige Umsetzung aller Aminogruppen des jeweiligen Silans möglich war.

Die jeweiligen Syntheseprodukte wurden als farblose, niedrig viskose Flüssigkeiten in hoher Ausbeute erhalten. Die Ausbeuten der Di(meth)acrylamid-funktionalisierten

Silane DMA **20a** und DAA **21a** liegen bei ca. 70 %, im Fall von DMAA **22a** sogar bei 90 %. Die Ausbeuten der Tri(meth)acrylamid-funktionalisierten Silane TMA **20b**, TAA **21b** und TMAA **22b** liegen zwischen 63 und 71 %.

Tabelle 2: Molverhältnis der Amino-funktionalisierten Silane zum eingesetzten Methacryl- und Acrylsäurechlorid (MCL bzw. ACI), die Ausbeuten der (Meth)acrylamid-funktionalisierten Silane und der Anzahl und Art der polymerisierbaren Gruppen, sowie die Viskosität der Silane bei 25 °C und 40 °C.

Aminosilan		DAMOM	DAMOM	DAMOM	TRIAMO	TRIAMO	TRIAMO
Molverhältnis	Silan : MCl	1:2	/	1:1	1:3	/	1:2
	Silan : ACI	/	1:2	1:1	/	1:3	1:1
(Meth)acrylamid-silan		DMA 20a	DAA 21a	DMAA 22a	TMA 20b	TAA 21b	TMAA 22b
Ausbeute [%]		72	70	90	63	71	68
MA - Gruppen / Silaneinheit		1,9	0	0,8	2,8	0	1,4
AA - Gruppen / Silaneinheit		0	1,9	1,0	0	2,4	1,1
Viskosität [Pa·s]	25 °C	2	2	440	32	149	87
	40 °C	0,5	0,5	70	5	19	12

Die Syntheseprodukte wurden nach Aufarbeitung mittels ^1H -, ^{13}C - ^{29}Si -NMR, FTIR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren von DMA **20a** und TMA **20b** zeigen die Signale der bei der Reaktion neu gebildeten sekundären und tertiären Methacrylamidgruppen (Abbildung 49). Im Bereich von 1,98 ppm ist das Signal der Protonen der Methylgruppe (H_1/H_1') zu erkennen. Die Signale der Protonen der Methylengruppe der tertiären Methacrylamidgruppe erscheinen im Spektrum bei 5,00 ppm (H_2) und bei 5,15 ppm (H_3), die der sekundären Methacrylamidgruppe bei 5,31 ppm (H_2) und 5,76 ppm (H_3). Die Anzahl der eingeführten Methacrylamidgruppen wurde durch Integration der Peakflächen ermittelt. Für DMA **20a** ergeben sich 1,9 Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit, für TMA **20b** 2,8 Methacrylamidgruppen (Tabelle 2) statt der theoretischen maximal möglichen Anzahl von 2,0 bzw. 3,0 Methacrylamidgruppen. Bei beiden Synthesen wurde folglich eine annähernd

vollständige Umsetzung der Aminogruppen erreicht. Beide Verbindungen sind geeignet, um in dem folgenden Sulfonierungsschritt (Kapitel 4.1.4.3) jeweils eine der Methacrylamidgruppen mit Thioethylsulfonat umzusetzen, so dass weiterhin eine ausreichende Menge an polymerisierbaren Gruppen vorhanden ist, um ein starkes organisches Netzwerk ausbilden zu können.

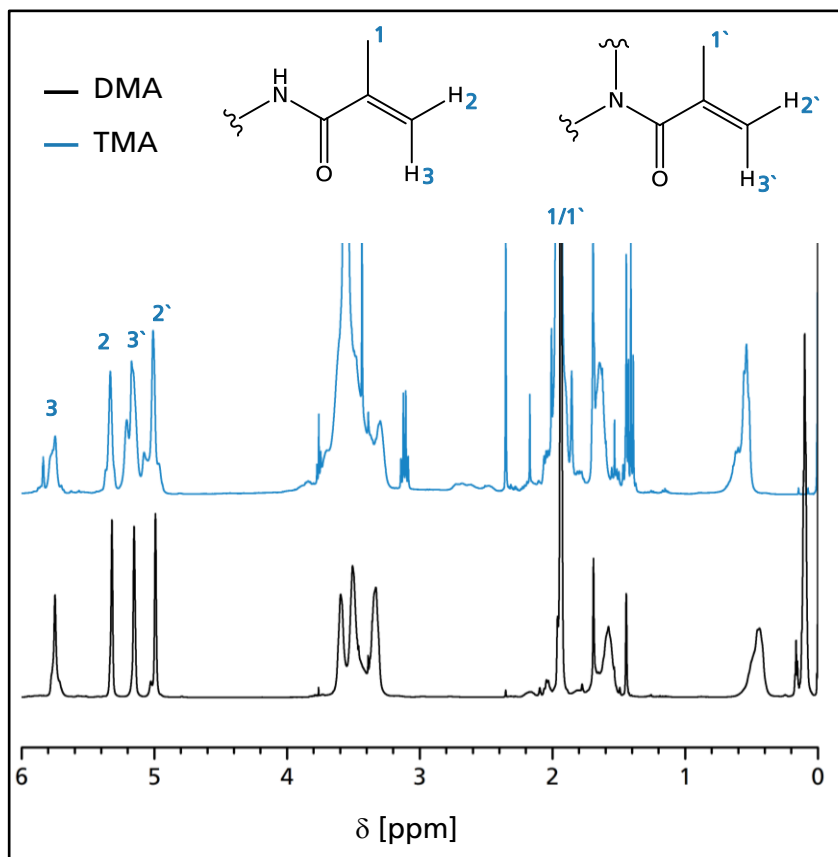


Abbildung 49: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren der Methacrylamid-funktionalisierten Silane DMA **20a** und TMA **20b**.

Das FTIR-Spektrum (Abbildung 50) von DMA **20a** zeigt die typischen Banden der Amidgruppen. Für die Bandenzuordnung ist es allgemein üblich, die für die Amidgruppen charakteristischen Absorptionen mit römischen Ziffern zu benennen. So finden sich die sehr stark ausgeprägten Banden der C=O-Valenzschwingung (Amid I) des sekundären Amids bei 1666 cm⁻¹ und des tertiären Amids bei 1618 cm⁻¹. Die Amid II-Bande des sekundären Amids erscheint bei 1527 cm⁻¹ und kommt durch die Wechselwirkung der Valenzschwingung ν der C-N-Bindung und der Deformationsschwingung δ der CNH-Gruppe zustande. Bei ca. 3338 cm⁻¹ findet sich die ν (NH) Schwingungsbande des sekundären Amids. Die Schwingung der C=C-Bindung, die im Bereich von 1640 cm⁻¹ zu erwarten ist, hat eine sehr geringe Intensität und wird von den

C=O-Schwingungen überlagert^[123]. Aus diesem Grund wurden zusätzlich μ -Raman-Untersuchungen durchgeführt.

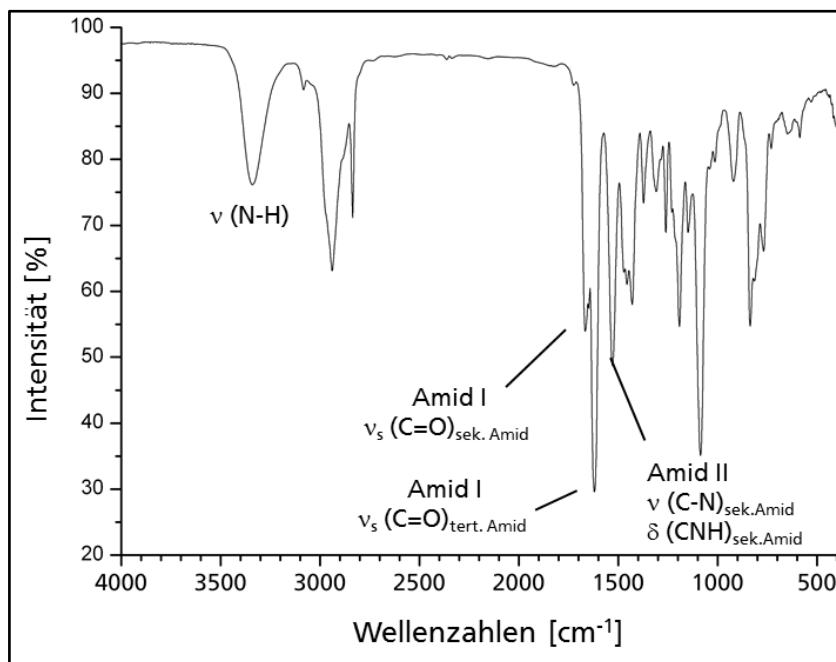


Abbildung 50: FTIR-Spektrum von DMA 20a.

Hier zeigen die C=C-Valenzschwingungen eine starke Raman-Aktivität und können von den C=O-Schwingungen unterschieden werden^[124]. Die charakteristische Bande ist im Raman-Spektrum (Abbildung 51) bei 1625 cm^{-1} mit hoher Intensität zu finden. Die C=O-Schwingung ergibt eine Bande mit geringerer Intensität bei 1651 cm^{-1} .

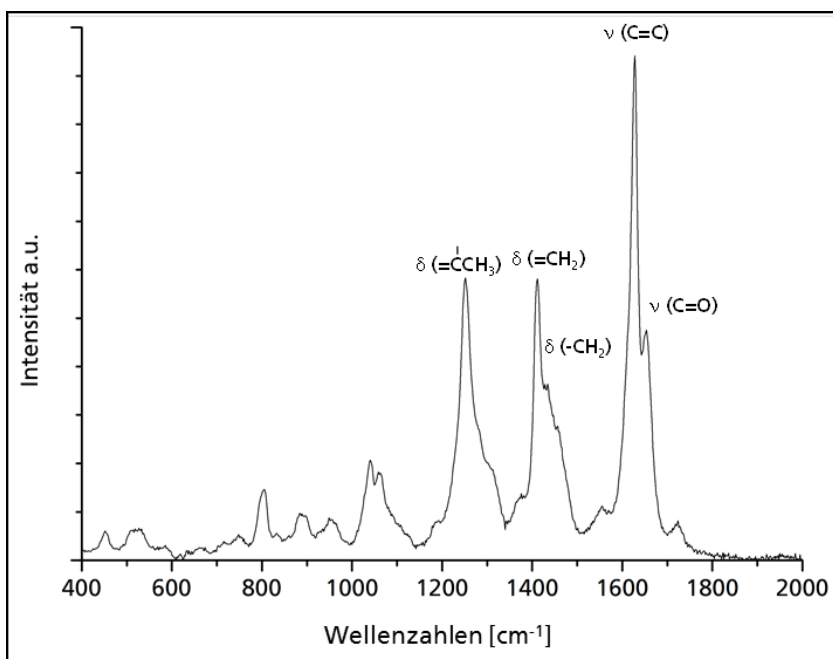


Abbildung 51: Ausschnitt des μ -Raman-Spektrums des Methacrylamid-funktionalisierten Silans DMA 20a.

Zwei weitere sehr ausgeprägte Banden bei 1410 cm^{-1} und bei 1255 cm^{-1} können den Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppe der Doppelbindung und der CH_3 -Gruppe an der Doppelbindung zugeordnet werden^[125]. Es ist somit möglich, die Umsetzung der Doppelbindung bei der späteren Polymerisation mittels Raman-Spektroskopie zu verfolgen.

Neben der Funktionalisierung von Silanen mit Methacrylamidgruppen wurden in einer weiteren Synthesevariante Acrylamid-funktionalisierte Silane hergestellt. Da Acrylamide reaktiver hinsichtlich der radikalischen Polymerisation als Methacrylamide sind, ist bei einer späteren Polymerisation eine stärkere organische Vernetzung der Acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane zu erwarten. Grund hierfür ist das Fehlen der Methylgruppe, die durch ihren +I-Effekt das bei der Polymerisation entstehende Radikal stabilisiert und in Folge dessen die Polymerisation verlangsamt. Aufgrund der höheren Reaktivität der Acrylamidgruppe wurde bei den ersten Synthesen in Toluol keine ausreichende Stabilisierung erreicht, so dass es zu einer vorzeitigen Polymerisation kam, in Folge dessen die Ausbeuten unter 10 % lagen. Durch zusätzliche Zugabe von Butylhydroxytoluol (BHT) einem gängigen Inhibitor, wurde die Ausbeute auf 30 % angehoben. Erst mit dem Wechsel des Lösungsmittels von Toluol auf Chloroform wurden DAA bzw. TAA mit 70 % bzw. 71 % und damit in genügend hohen Ausbeuten erhalten (Tabelle 2). Bei Betrachtung der ^1H -NMR-Spektren von DAA **21a** und TAA **21b** (Abbildung 52), ist im Bereich von 5,5-6,7 ppm die charakteristischen Signale der Protonen der sekundären und tertiären Acrylamidgruppen zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 5,6-5,8 ppm liegen die Signale der zur Amidbindung trans-ständigen Protonen H_2 und H_2' . Im Bereich von 6,2-6,3 ppm sind die Signale der cis-ständigen Protonen H_3 und H_3' und bei 6,6-6,7 ppm die Protonen H_1 und H_1' zu erkennen. Da bei diesen Synthesen Chloroform anstelle von Toluol eingesetzt wurde, konnte das entstehende Nebenprodukt Triethylammoniumhydrochlorid nicht als Niederschlag abgetrennt werden. Durch Ausschütteln mit Wasser wurde das Nebenprodukt bis auf Spuren entfernt. Da diese bei den darauffolgenden Syntheseschritten nicht stören und bei der weiteren Verarbeitung abgetrennt werden, wurde auf eine weitere Aufreinigung verzichtet. Durch Integration der Signale der Acrylamidgruppe wurde eine durchschnittliche Anzahl von 1,9 Gruppen pro Silaneinheit für DAA **21a** ermittelt (Tabelle 2), was einer nahezu vollständigen Umsetzung der zwei Aminogruppen pro Silaneinheit entspricht. Für TAA **21b** wurde eine Anzahl von 2,4 Acrylamidgruppen bestimmt, was einer Umsetzung von 80 % der drei Aminogruppen pro Silaneinheit entspricht. Beide Verbindungen wurden somit in hohen Ausbeuten und

einem hohen Anteil an polymerisierbaren Gruppen synthetisiert. Für die spätere Umsetzung mit Thioethylsulfonat (s. Kapitel 4.1.4.3) sind daher Acrylamidgruppen in ausreichender Menge vorhanden.

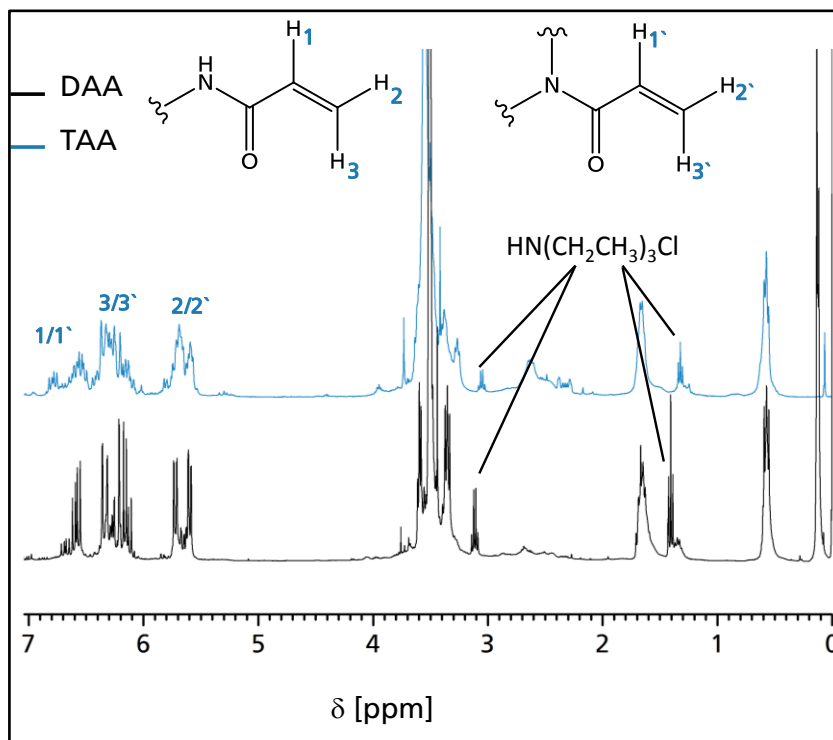


Abbildung 52: Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren *s* von den Acrylamid-funktionalisierten Silanen DAA **21a** und TAA **21b**.

Das FTIR-Spektrum (Abbildung 53) von DAA **21a** zeigt die typischen Banden der Amidgruppe. Bei 1645 cm⁻¹ finden sich die sehr stark ausgeprägten Banden der C=O-Valenzschwingung (Amid I) des sekundären Amids und bei 1606 cm⁻¹ der des tertiären Amids. Die Amid II-Schwingung des sekundären Amids erscheint bei 1541 cm⁻¹ und kommt durch die Wechselwirkung der Valenzschwingung ν der C-N-Bindung und der Deformationsschwingung δ der CNH-Gruppe zustande. Im Vergleich zur Methacrylamidgruppe (1666 cm⁻¹/1618 cm⁻¹), liegen die Banden der Acrylamidgruppe aufgrund des fehlenden Einflusses der Methylgruppe bei kleineren Wellenzahlen^[124]. Die entsprechende Schwingung der C=C-Bindung, die im Bereich von 1640 cm⁻¹ zu erwarten ist, wird von den intensiven C=O-Schwingungen überlagert.

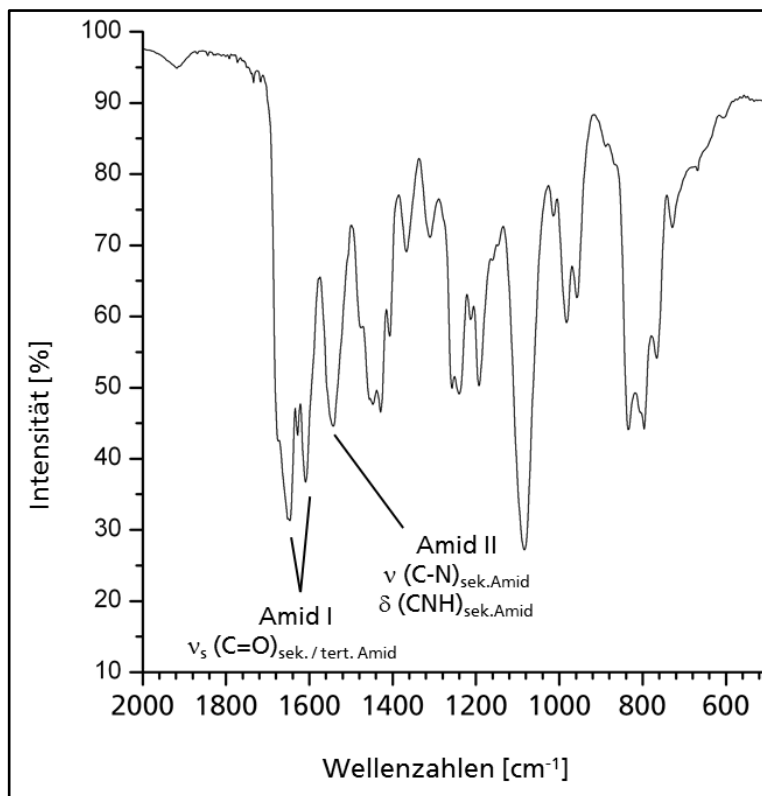


Abbildung 53: Ausschnitt des FTIR - Spektrums von DAA 21a.

Wie bereits erwähnt sind Acrylamidgruppen im Vergleich zu Methacrylamidgruppen reaktiver sowohl gegenüber der Addition eines Thiols als auch gegenüber der radikalischen Polymerisation. Für eine Anwendung als Dentalmaterial ist die damit verbundene verringerte Lagerstabilität jedoch problematisch. Daher wurde in einer dritten Synthesevariante eine zweistufige Umsetzung des jeweiligen Amino-funktionalisierten Silans durchgeführt. In der ersten Stufe wurde Acrylsäurechlorid äquimolar zugegeben, mit der Zielsetzung, dieses stereoselektiv an die primären Aminogruppen zu addieren. Anschließend wurden die weiterhin vorhandenen sekundären Aminogruppen mit Methacrylsäurechlorid im Molverhältnis MCl:DAMOM von 1:1 bzw. MCl:TRIAMO von 2:1 umgesetzt. Um die Stereoselektivität dieser zweistufigen Addition zu bestätigen, wurden die Syntheseprodukte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

Die ¹H-NMR-Spektren von DMAA 22a und TMAA 22b (Abbildung 54) zeigen im Bereich von 4,9-6,7 ppm die Signale der Protonen der Acrylamid- und der Methacrylamidgruppen. Die Integration der Signale der Protonen der Acrylamidgruppe H₁, H₂ und H₃ im Bereich von 5,6-6,8 ppm ergeben für DMAA 1,0 und für TMAA 1,1 Acrylamidgruppen pro Silaneinheit. Aufgrund der starken Überlagerung der Signale ist eine Unterscheidung in sekundäre und tertiäre Acrylamidgruppen nicht möglich. Im

Bereich von 5,0-5,6 ppm sind die Signale der Methacrylamidgruppen zu erkennen. Für DMAA **22a** ergeben sich aus dem Spektrum 0,8 Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit, bestehend aus 0,7 tertiären und 0,1 sekundären Methacrylamidgruppen. Somit wurde bei dieser Synthese wie erwartet zunächst das Acrylsäurechlorid selektiv an die primäre Aminogruppe addiert. Im zweiten Schritt erfolgte anschließend die Umsetzung der sekundären Aminogruppen mit Methacrylsäurechlorid. Für TMAA **22b** wurde ein Anteil von 1,0 tertiären und 0,4 sekundären Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit bestimmt. In dieser Synthese erfolgte die Addition des Acrylsäurechlorids somit nicht selektiv an der primären Aminogruppe, sondern es wurden lediglich ca. 60% dort addiert, der restliche Teil reagierte mit den sekundären Aminogruppen. Grund hierfür ist die weniger starke Abschirmung der mittleren sekundären Aminogruppen von TRIAMO durch den Silan - haltigen Rest im Vergleich zur sekundären Aminogruppe von DAMOM.

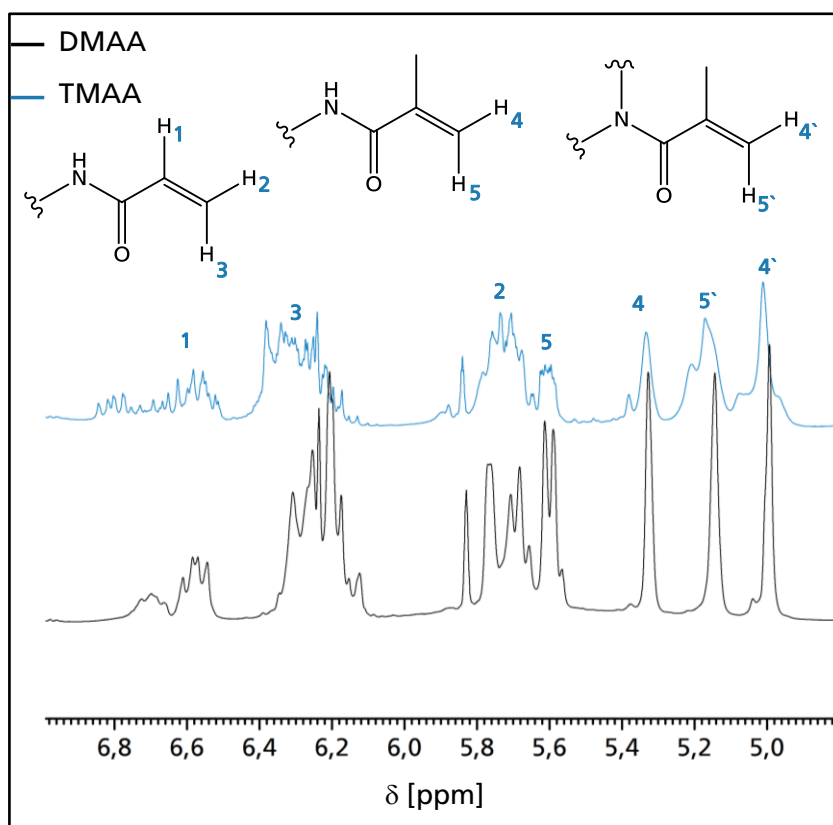


Abbildung 54: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von DMAA **22a** und TMAA **22b**.

Es wurde somit gezeigt, dass bei dieser Synthesevariante durch die gewählte Reaktionsführung das difunktionalisierte Silan DMAA stereoselektiv mit sekundären Acrylamidgruppen und tertiären Methacrylamidgruppen synthetisiert werden kann. Im Fall des trifunktionalisierten Silans TMAA wurde eine unselektive Reaktion

festgestellt, die zu einer beliebigen Kombination aus sekundären und tertiären Methacryl- bzw. Acrylamidgruppen führte. Ungeachtet dessen ist auch diese Verbindung geeignet, um in dem späteren Syntheseschritt mit Thioethylsulfonat umgesetzt zu werden (Kapitel 4.1.4.3).

Zusammenfassend betrachtet führten alle in diesem Kapitel durchgeführten Synthesen zu funktionalisierten Silanen mit einer hohen Anzahl an Methacryl- bzw. Acrylamidgruppen. Damit ist sichergestellt, dass auch nach der Umsetzung mit Thioethylsulfonat (s. Kapitel 4.1.4.3) eine ausreichende Anzahl an polymerisierbaren Gruppen vorhanden ist, um durch anschließende Polymerisation ein starkes organisches Netzwerk auszubilden. Im nächsten Syntheseschritt wurde nun das anorganische Netzwerk durch Hydrolyse und Kondensation der (Meth)acrylamid-funktionalisierten Silane aufgebaut.

4.1.4.2 Anorganische Vernetzung durch Hydrolyse und Kondensation der Methacrylamid-funktionalisierten Silane

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerks wurden die in Kapitel 4.1.4.1 synthetisierten (Meth)acrylamid-funktionalisierten Silane jeweils in Ethylacetat gelöst und mit 1 N HCl-Lösung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit 0,1 N NaOH-Lösung wurden die Kondensate mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und GPC-Untersuchungen charakterisiert. Die Hydrolyse und Kondensation der Di(meth)acrylamid-funktionalisierten Silane DMA **20a**, DAA **21a** und DMAA **22a** führte wie zu erwarten zu hochviskosen Flüssigkeiten mit Viskositäten im Bereich von 1800-2300 Pa·s (Tabelle 3). Da diese Silane jeweils zwei Methoxygruppen besitzen, entstehen als Kondensationsprodukte Ketten- und Ringstrukturen. In Abbildung 55 sind die Spektren der kondensierten (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane DMA_K **20a**, DAA_K **21a** und DMAA_K **22a** im Vergleich zu dem unkondensierten DAMOM dargestellt. Das Spektrum des Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxans DMA_K **20a** zeigt, dass keine monomeren Silanole (D^0) mehr vorhanden sind. Als Kondensationsprodukte entstanden mit ca. 63 % vorwiegend cyclische Tetrasiloxane ($\text{D}^{2,4c}$), zu sehen an dem breiten Signal im Bereich von -20 ppm. Zu geringen Anteilen befinden sich cyclische Trisiloxane ($\text{D}^{2,3c}$) ca. 6 % im Bereich von -9 ppm, Dimere (D^1) ca. 16 % bei -14 ppm und Ketten bzw. größere Ringstrukturen (D^2) mit 15 % bei -22 ppm in dem Kondensat. Das Acrylamid-funktionalisierte Polysiloxan DAA_K **21a** besteht hauptsächlich aus cyclischen Tetrasiloxanen (ca. 50 %) und enthält des Weiteren

ca. 23 % Dimere und 27 % größere Ringe bzw. Ketten. Das Spektrum des Methacrylamid- und Acrylamid-funktionalisierten Polysiloxans DMAA_K zeigt mit ca. 6 % noch monomere Silanole D⁰ im Bereich von -3 ppm. Im Gegensatz zu den beiden anderen Polysiloxanen DMA_K und DAA_K sind hier mit einem Anteil von ca. 79 % als Hauptkondensationsprodukt Dimere entstanden. Ketten bzw. größere Ringstrukturen sind mit ca. 15 % vorhanden, wohingegen cyclische Tri- bzw. Tetrasiloxane im Spektrum nicht nachweisbar sind.

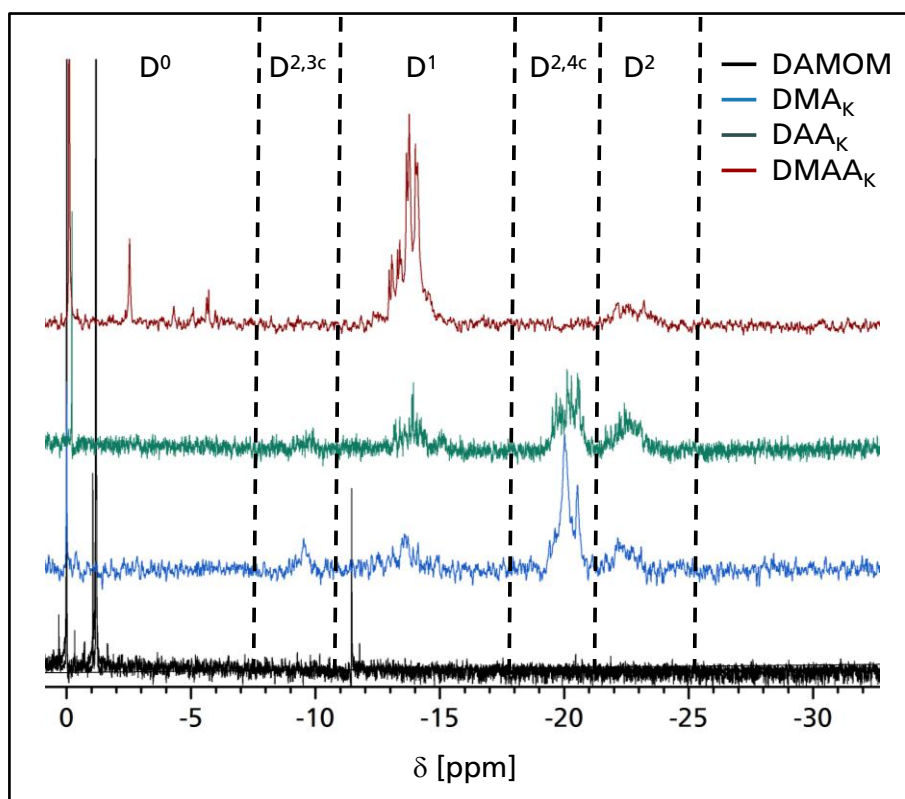


Abbildung 55: ²⁹Si-NMR-Spektren des Amino-funktionalisierten Silans DAMOM **18a** und den (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxanen DMA_K **20a**, DAA_K **21a** und DMAA_K **22a**.

Tabelle 3: Kondensationsprodukte der Di(meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane und deren Viskosität bei 25 °C bzw. 40 °C.

Funktionalisiertes Polysiloxan	Kondensationsprodukte [%]					Viskosität [Pa·s]	
	D ⁰	D ^{2,3c}	D ¹	D ^{2,4c}	D ²	25 °C	40 °C
DMA _K	/	6	16	63	15	2251	177
DAA _K	/	/	23	50	27	1866	223
DMAA _K	6	79	/	/	15	hochviskos	hochviskos

Allgemeiner Teil

Zum Vergleich der Ergebnisse der ^{29}Si -NMR spektroskopischen Untersuchungen wurde die Verteilung der Molmasse der Polykondensate mittels GPC-Messungen ermittelt. Als Folge der teilweisen Unlöslichkeit der Kondensate in dem Elutionsmittel THF wurde nur Methacrylamid-funktionalisierte DMA_k charakterisiert. Das GPC-Chromatogramm (Abbildung 56) von DMA_k zeigt ein starkes Signal mit einem Peakmaximum bei ca. 1085 g/mol. Dieses Molgewicht liegt im Bereich der cyclischen Tetrasiloxanen (1185 g/mol). Das maximale detektierte Molgewicht mit einer sehr geringen Intensität liegt bei ca. 1950 g/mol, was Ketten mit einer Länge von ca. 8 Silaneinheiten entspricht. Das Ergebnis der GPC-Untersuchung bestätigt die Tendenz zur Bildung von cyclischen Tetrasiloxanen bzw. Ketten und Ringstrukturen mit mehr als 4 Silaneinheiten.

Im Rahmen der gewählten Bedingungen wurde bei der Hydrolyse und Kondensation folglich in Verbindung mit den Di(meth)acrylamid-funktionalisierten Silanen DMA, DAA und DMAA erfolgreich anorganische Netzwerke aufgebaut, welche zur weiteren Umsetzung mit Thioethylsulfonat die notwendige Löslichkeit in Ethanol zeigen (Kapitel 4.1.4.3).

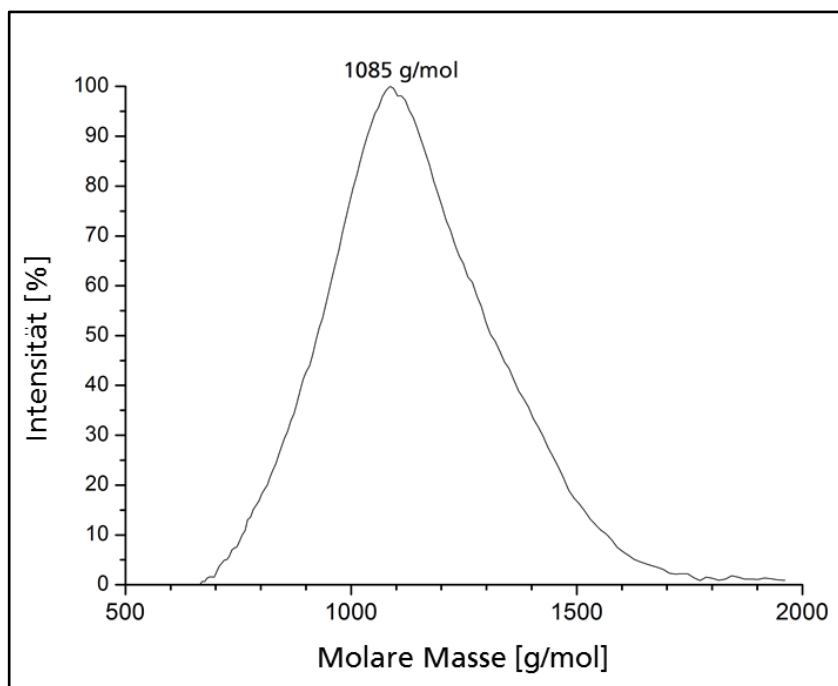


Abbildung 56: GPC-Chromatogramm von DMA_k , gemessen mit THF als Laufmittel.

Die Hydrolyse und Kondensation der Tri(meth)acrylamid-funktionalisierten Silane TMA **20b**, TAA **21b** und TMAA **22b** führte jeweils zu festen Kondensaten. Da diese Silane über drei Methoxygruppen verfügen, ist eine dreidimensionale, das heißt starke Vernetzung des anorganischen Anteils möglich, was jedoch zu einer verminderten Löslichkeit der Kondensate in gängigen organischen Lösungsmitteln führt. Daher

konnte nur von TMA_K **20b** ein ²⁹Si-NMR-Spektrum erhalten werden (Abbildung 57). Im Spektrum ist bei -44,1 ppm das Signal des unkondensierten Silanols (T⁰) mit einem geringen Anteil von ca. 3 % zu erkennen. Dimere bzw. Silanolendgruppen (T¹) bei -53,2 ppm liegen sowohl vor als auch nach dem Hydrolyse-Kondensationschritt vor, folglich ist ein Teil der Silane schon während dem ersten Syntheseschritt hydrolysiert. Die Intensität des Signals hat allerdings zugenommen und folglich liegt der Anteil bei ca. 26 % statt zuvor 12 %. Neu gebildet wurden Ketten bzw. Ringverbindungen (T²) mit dem Signal bei -61,9 ppm und einem Anteil von ca. 36 % und die dreidimensionale Netzwerkstruktur (T³) bei -72,3 ppm mit ca. 35 %. Die gewünschte anorganische Vernetzung wurde somit erfolgreich durchgeführt. Die Charakterisierung von TAA_K und TMAA_K war infolge der verminderten Löslichkeit mittels ²⁹Si-NMR-Spektroskopie nicht möglich. Aufgrund der festen gelartige Konsistenz ist es ebenfalls nicht möglich, eine Festkörper-NMR Messung durchzuführen. Die Konsistenz und das Lösungsverhalten von TAA_K und TMAA_K lassen jedoch auf eine ebenfalls starke Vernetzung der Moleküle durch Kondensation schließen.

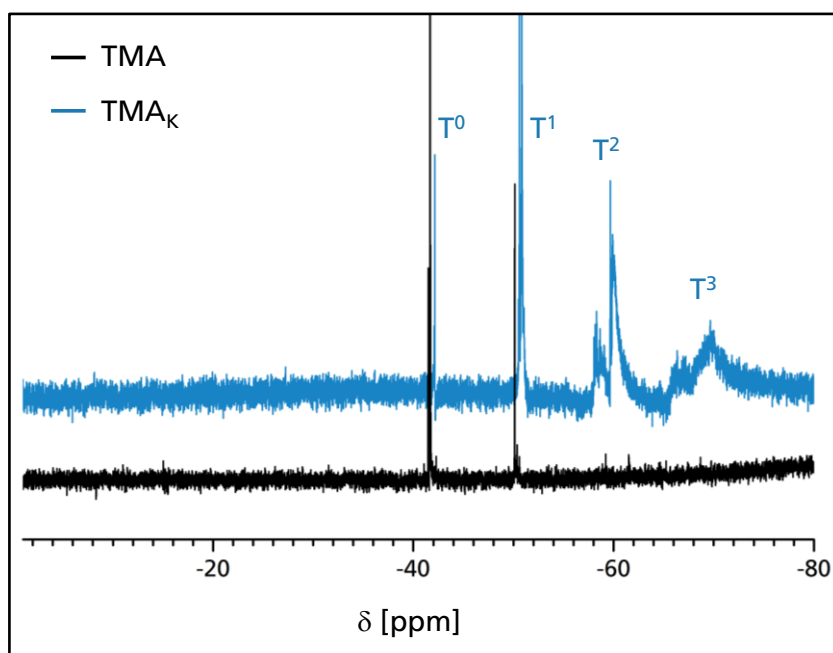


Abbildung 57: Ausschnitt des ²⁹Si-NMR-Spektren des Methacrylamid-funktionalisierten Silans TMA **20b** und dem daraus resultierenden Polysiloxans TMA_K.

Es wurden folglich alle Tri(meth)acrylamid-funktionalisierten Silane erfolgreich hydrolysiert und kondensiert und das gewünschte anorganische Netzwerk aufgebaut. Die Löslichkeit der Polysiloxane in organischen Lösungsmitteln ist aufgrund der teilweise starken anorganischen Vernetzung vermindert. Für die im folgenden Kapitel

durchgeführten Umsetzungen mit Thioethylsulfonat in Ethanol wurde jedoch für alle synthetisierten Polysiloxane eine ausreichende Löslichkeit festgestellt.

4.1.4.3 Thiol-En-Addition von Natriumthioethylsulfonat an die (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane

Die in Kapitel 4.1.4.2 synthetisierten (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane wurden nach vollständiger Charakterisierung mit Thioethylsulfonat **23** entsprechend Abbildung 58 umgesetzt. Das Molverhältnis der Edukte wurde jeweils äquimolar gewählt, so dass pro Silaneinheit durchschnittlich eine (Meth)acrylamidgruppe umgesetzt wird. Das jeweilige resultierende Produkt enthält somit weiterhin eine ausreichende Anzahl an polymerisierbaren Gruppen, um durch eine spätere Polymerisation ein stabiles organisches Netzwerk ausbilden zu können. Zur Umsetzung der Polysiloxane wurden diese jeweils bei 60 °C in Ethanol gelöst und eine wässrige Thioethylsulfonat-Lösung zugesetzt. Je nach eingesetztem Polysiloxan ist die Reaktion nach 5 bis 19 h beendet. Für einen späteren Einsatz als selbstätzendes Adhäsiv ist es erforderlich das nach der Synthese als Natriumsalz vorliegende Produkt in die freie Säure umzuwandeln. Dies erfolgte wie üblich mit dem Kationenaustauscher Amberlite IR 120.

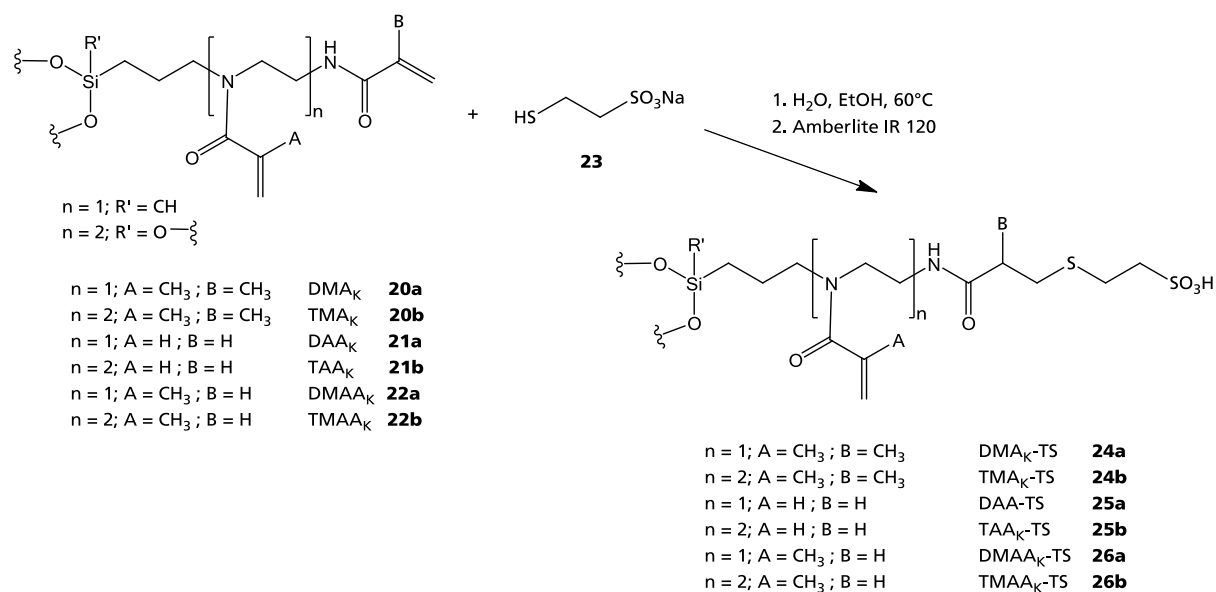


Abbildung 58: Syntheschema zur Addition von Thioethylsulfonat **23** an die (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane **20a-22b**.

Die konzentrierten wässrigen Lösungen zeigen pH-Werte im stark sauren Bereich, d.h. zwischen 0,3 und 0,6. Somit ist eine gewünschte starke Ätzwirkung dieser Verbindungen auf dem Zahnmaterial zu erwarten. Untersuchungen hinsichtlich der Ätzwirkung und des Haftungsvermögens wurden in Kapitel 4.3 durchgeführt.

Die nach anschließender Aufarbeitung erhaltenen hochviskosen bis festen Kondensate wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert.

Die Umsetzung von DMA_K **20a** mit Thioethylsulfonat **23** führte zu einem hochviskosen Harz (DMA_K-TS **24a**), welches mit einer hohen Ausbeute (99 %) erhalten wurde. Bei Betrachtung des ¹H-NMR-Spektrums von DMA_K-TS (Abbildung 59) sind im Bereich von 4,9-6,0 ppm weiterhin die Signale der sekundären und der tertiären Methacrylamidgruppen zu erkennen.

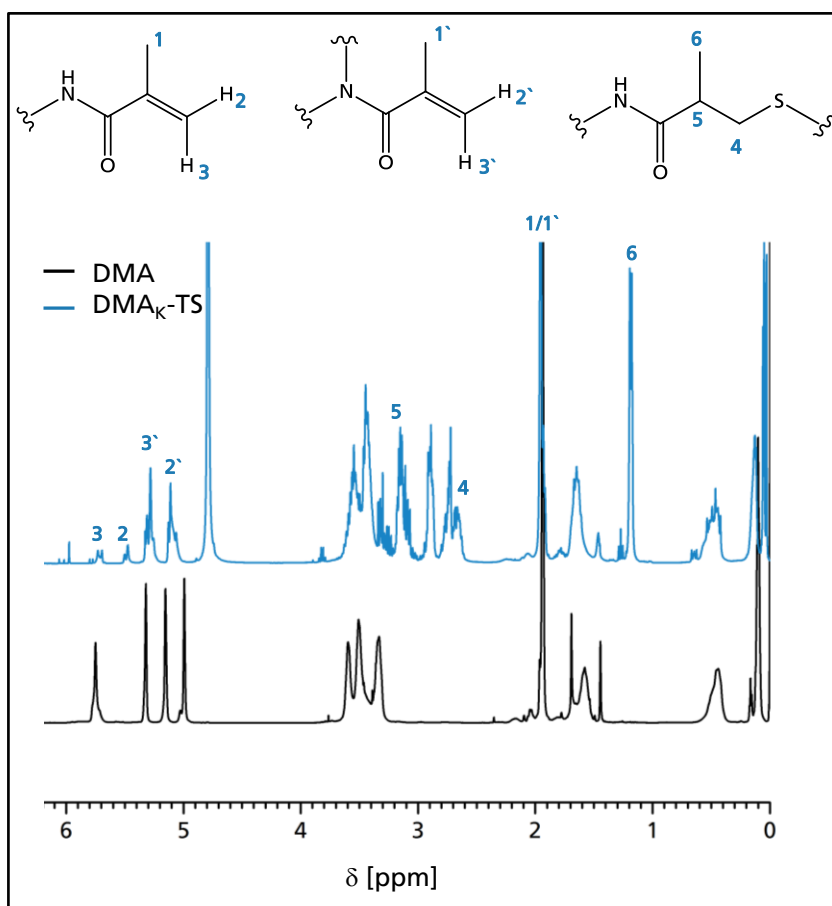


Abbildung 59: ¹H-NMR-Spektrum des Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxans DMA_K **20a** und des Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxans DMA_K-TS **24a**, nach der Umsetzung mit Thioethylsulfonat.

Im Vergleich zum Spektrum von DMA_K hat jedoch die Intensität der Signale der Protonen H_{2/3} der sekundären Methacrylamidgruppe deutlich abgenommen, während die Signalintensität der tertiären Methacrylamidgruppe unverändert bleibt. Die Integration der Signale ergibt 1,0 tertiäre und 0,2 sekundäre Methacrylamidgruppen.

Thioethylsulfonat hat somit erwartungsgemäß aufgrund der höheren Reaktivität selektiv mit den sekundären Methacrylamidgruppen reagiert. Durch die Addition des Thioethylsulfonats an die Doppelbindung kommt es zu einer Verschiebung des Signals der Methylgruppe H_1 von 1,95 ppm zu H_6 bei 1,16 ppm. Die Integration der Signale ergibt 0,7 Sulfonsäuregruppen und 1,2 Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit. Die Anzahl an Sulfonsäuregruppen pro Silaneinheit liegt damit niedriger als die theoretisch erwartete Anzahl von 1. Da die konzentrierte wässrige Lösung einen pH-Wert von 0,42 zeigt, besitzt die Verbindung jedoch genügend Sulfonsäuregruppen, um eine starke Ätzwirkung auf dem Zahnmaterial erzeugen zu können (Kapitel 4.3.2). Des Weiteren enthält die Verbindung mit 1,2 Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit eine ausreichende Anzahl an polymerisierbaren Gruppen, um in der Anwendung als Dentaladhäsiv einen hohen organischen Vernetzungsgrad mit Anbindung an Kompositmaterialien zu gewährleisten. Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten bzw. zum Haftungsvermögen von DMA_K -TS wurden in Kapitel 4.3.3-4 durchgeführt.

Die Synthese von TMA_K -TS **24b** führte zu einem Feststoff, welcher ebenfalls mit einer sehr hohen Ausbeute (97 %) erhalten wurde. Die konzentrierte wässrige Lösung des Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxans zeigt einen pH-Wert von 0,36. In diesem stark sauren Bereich kann die gewünschte Ätzwirkung auf dem Zahnmaterial erzielt werden (Kapitel 4.3.2). Anhand des 1H -NMR-Spektrums ist zu erkennen, dass die Umsetzung mit Thioethylsulfonat ebenfalls selektiv an den sekundären Methacrylamidgruppen stattgefunden hat. Durch Integration der Signalflächen ergibt sich ein Gehalt von 1,9 Methacrylamidgruppen und 0,9 Sulfonsäuregruppen pro Silaneinheit. Folglich wurde nahezu vollständig die gewünschte Anzahl an Sulfonsäuregruppen eingeführt. Mit 1,9 polymerisierbaren Gruppen pro Silaneinheit kann dementsprechend die Bildung eines starken organischen Netzwerks erwartet werden.

Die Acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane DAA_K **21a** und TAA_K **21b** wurden ebenfalls mit Thioethylsulfonat umgesetzt. Das resultierende DAA_K -TS **25a** wurde mit einer Ausbeute von 70 % als festes Harz erhalten. Während der Synthese entstand ein geringer Anteil eines unlöslichen Feststoffs, der bei der Aufarbeitung abgetrennt wurde. Die Umsetzung von TAA_K führte ebenfalls zu einem festen Harz (TAA_K -TS **25b**) mit einer hohen Ausbeute von 90 %. Die Charakterisierung erfolgte mittels 1H -NMR-Spektroskopie. Im Spektrum von DAA_K -TS **25a** ist zu erkennen, dass im Bereich von 2,8-3,2 ppm neue Signale hinzugekommen sind (Abbildung 60). Bei 2,8 - 2,9 ppm erscheinen die Signale der Protonen $H_{1/2}$ der Methylengruppe, die durch die Umsetzung der

Doppelbindung mit Thioethylsulfonat entstanden sind. Die Signale der Methylenprotonen H_3 und H_4 sind bei 2,9 und 3,2 ppm zu erkennen. Im Bereich von 5,8-6,7 ppm liegen die charakteristischen Signale der Acrylamidgruppe $H_{1/2/3}$. Die Intensität dieser Signale hat sich im Vergleich zum Spektrum von DAA_K deutlich verringert. Durchschnittlich sind noch 0,9 Acrylamidgruppen pro Silaneinheit enthalten. Die Anzahl der Sulfonsäuregruppen im Produkt liegt bei 1,1. Aufgrund der Verschiebung der Molverhältnisse, durch die Bildung des Feststoffs während der Reaktion wurden wie erwartet mehr Sulfonsäuregruppen pro Silaneinheit gebildet. Die damit verbundene Verringerung der erwarteten Anzahl an polymerisierbaren Gruppen führt eventuell dazu, dass kein ausreichend starkes organisches Netzwerk ausgebildet werden kann. Untersuchungen hinsichtlich des Polymerisationsverhaltens werden in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

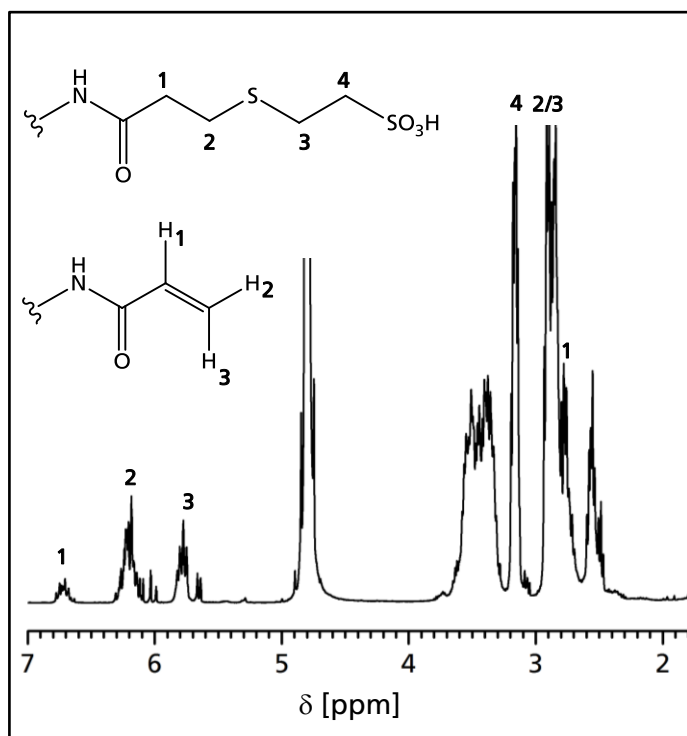


Abbildung 60: Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrum von $DAA_K\text{-TS}$.

Mit dem Produkt $TAA_K\text{-TS}$ wurde ein Polysiloxan mit 1,7 Acrylamidgruppen und 0,7 Sulfonsäuregruppen hergestellt. Folglich wurden weniger Sulfonsäuregruppen eingeführt wie theoretisch angenommen. Die wässrige Lösung zeigt jedoch mit einem pH-Wert von 0,51 einen stark sauren Charakter, was auf die gewünschte starke Ätzwirkung schließen lässt (Kapitel 4.3.2). Des Weiteren verfügt $TAA_K\text{-TS}$ über eine sehr große Anzahl an polymerisierbaren Gruppen, was für die spätere Ausbildung eines starken organischen Netzwerks von wesentlicher Bedeutung ist.

Die Polysiloxane DMAA_K **20c** und TMAA_K **22b**, die sowohl mit Methacrylamid- als auch mit Acrylamidgruppen funktionalisiert sind, wurden ebenfalls analog zu den bisher besprochenen Synthesen mit Thioethylsulfonat zu DMAA_K-TS **26a** und TMAA_K-TS **26b** umgesetzt. Im Fall von DMAA_K-TS **26a** wurde nach der Aufarbeitung der entstandene gelierte Feststoff jedoch nicht mehr in Lösung gebracht. Anhand der Konsistenz und der Unlöslichkeit kann auf eine vorzeitige Polymerisation während der Umsetzung geschlossen werden. Daran änderten auch modifizierte Reaktionsbedingungen nichts. TMAA_K-TS **26b** hingegen wurde als wasserlösliches hochviskoses Harz mit einem pH der konzentrierten Lösung von 0,31, erhalten und mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale der sekundären Methacrylamidgruppe bei 5,7 und 5,5 ppm und die der tertiären bei 5,4 und 5,0 ppm zu erkennen (Abbildung 61).

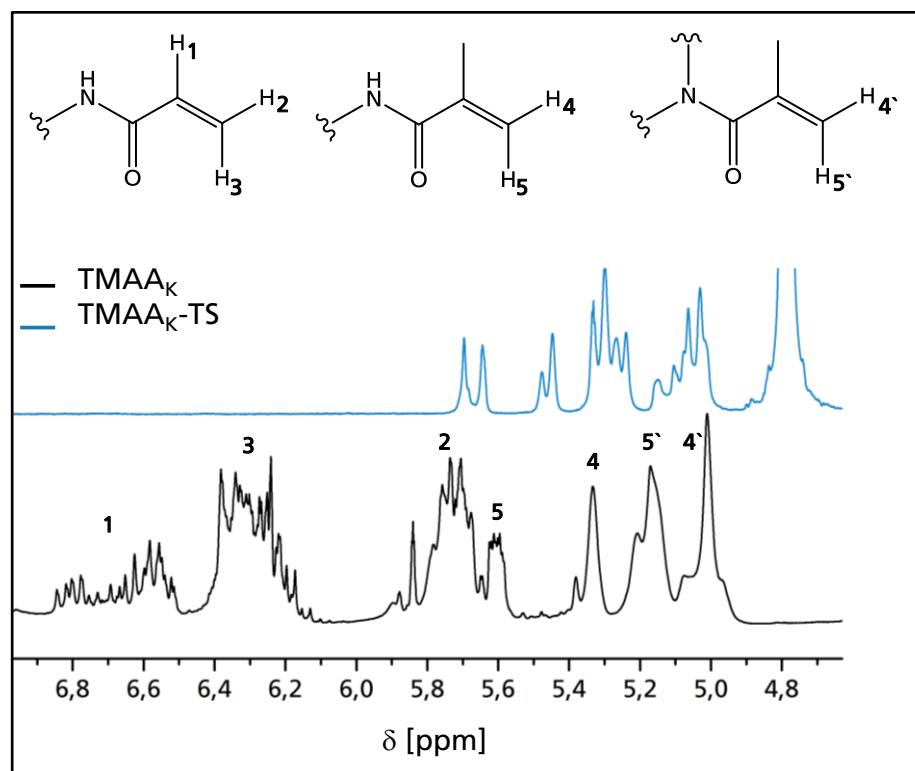


Abbildung 61: Ausschnitt des ¹H-NMR-Spektrums des Methacrylamid und Acrylamid-funktionalisierten Polysiloxans TMAA_K **22b** und von TMAA_K-TS **26b**, nach der Umsetzung mit Thioethylsulfonat.

Da die Signale der Acrylamidgruppe hingegen vollständig verschwunden sind und die Integration der Signale der Methacrylamidgruppen 1,4 Gruppen pro Silaneinheit zeigt, wurden die Acrylamidgruppen somit vollständig mit Thioethylsulfonat umgesetzt. Die höhere Reaktivität der Acrylamidgruppe führt also dazu, dass die Umsetzung von TMAA_K **22b** mit Thioethylsulfonat selektiv an den Acrylamidgruppen abläuft. Da das

Acrylsäurechlorid im ersten Syntheseschritt (s. Kapitel 4.1.4.1) ebenfalls stereoselektiv mit der primären Aminogruppe reagiert hat, ist in TMAA_K-TS **26b** die Sulfonsäuregruppe vollständig über die sekundäre Amidgruppe angebunden. Pro Silaneinheit ergeben sich somit 1,1 Sulfonsäuregruppen, d.h. alle Acrylamidgruppen wurden erfolgreich sulfoniert. Dementsprechend liegt der pH-Wert der konzentrierten wässrigen Lösung bei 0,31. In diesem stark sauren Bereich ist für TMAA_K-TS die gewünschte Azidität erreicht worden, um eine ausreichende Ätzwirkung auf dem Zahnmaterial erwarten zu können (s. Kapitel 4.3.2).

Beim Vergleich der in diesem Kapitel synthetisierten Polysiloxane erscheinen besonders TMA_K-TS und TMAA_K-TS für eine spätere Anwendung als selbststützendes Adhäsivmaterial geeignet, da beide eine hohe Anzahl an polymerisierbaren Gruppen als auch an Sulfonsäuregruppen pro Silaneinheit besitzen. Hier ist sowohl eine starke Ätzwirkung als auch die Ausbildung eines starken organischen Netzwerks zu erwarten, was auf die mechanischen Eigenschaften und Haftfähigkeit des Adhäsivmaterials einen großen Einfluss haben sollte. Die Untersuchungen diesbezüglich werden in Kapitel 4.3 ausführlich behandelt.

Des Weiteren sind alle synthetisierten Polysiloxane als Folge der Polarität der Sulfonsäuregruppe ausschließlich in Wasser löslich. Für eine spätere Anwendung in der Dentalmedizin bedeutet das allerdings einen großen Vorteil, da eventuell auf organische Lösungsmittel wie Ethanol und Aceton, die in bisher kommerziell erhältlichen Dentalmaterialien notwendig sind, verzichtet werden kann.

4.2 Darstellung Sulfonsäure- und Carbonsäure-funktionalisierter Polysiloxane

Neben den schon im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen bieten sich auch Polysiloxane mit weiteren funktionellen Gruppen als Dentaladhäsive an. Insbesondere die Carbonsäuregruppe erscheint hier besonders geeignet. Als schwache Säure ist die Ätzwirkung im Vergleich zur Sulfonsäure gering, jedoch tendiert diese Gruppe zur Ausbildung von Komplexverbindungen mit den Ca-Ionen des Hydroxylapatits, in Folge dessen die Adhäsion zum Zahnmaterial verbessert wird. Aus der Literatur sind derartige Silane, die sowohl mit Carbonsäure- als auch mit Sulfonatgruppen funktionalisiert sind, bereits bekannt. Allerdings sind diese aufgrund der fehlenden polymerisierbaren Gruppe für eine Anwendung als selbstätzende Adhäsive nicht geeignet^[126]. Es handelt sich um eine zweistufige Synthese, wobei im ersten Schritt ein Diamino-funktionalisiertes Silan mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1:2 umgesetzt wird. Die Aminogruppen reagieren bei etwa 50 °C mit dem Carbonyl C-Atom des Maleinsäureanhydrids unter Öffnung des Heterorings^[127]. Dabei bleibt die cis-Symmetrie der Doppelbindung bei der gewählten Reaktionstemperatur bestehen. Die entstehenden Maleinsäureamidgruppen besitzen eine zur Amidgruppe cis-ständige Carbonsäuregruppe, welche gegebenenfalls durch Bestrahlung oder Erhitzen in die stabilere trans-symmetrische Fumarsäureamidgruppe isomerisiert werden kann^[128]. In dem zweiten Syntheseschritt erfolgt die nukleophile Addition von Natriumsulfit an die Doppelbindung der Maleinsäuregruppe. Die synthetisierten Verbindungen weisen anschließend zwei Sulfonsäuregruppen pro Silaneinheit auf, besitzen jedoch weder eine polymerisierbare Gruppe, noch eine Gruppe, die weiter funktionalisiert werden kann. Daher wurde die oben beschriebene Synthese so modifiziert, dass die Einführung einer polymerisierbaren Gruppe möglich ist.

4.2.1 Funktionalisierung von N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylethyldimethoxysilan mit Maleinsäureamid – Einführung einer Carbonsäuregruppe

Als Amino-funktionalisiertes Silan wurde N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylethyldimethoxysilan (DAMOM) **27** gewählt. Dieses wurde nach der in der Literatur beschriebenen Synthesevorschrift mit Maleinsäureanhydrid **28** in Ethylacetat bei 30° zur Reaktion gebracht^[126]. Es wurde ein äquimolares Molverhältnis gewählt, sodass bei

dieser Reaktion durchschnittlich eine Aminogruppe pro Silaneinheit umgesetzt werden kann (Abbildung 62). Bei dieser Synthese ist daher ein Isomerengemisch aus dem sekundären **29a** und dem tertiären Maleinsäureamid **29b** zu erwarten. Nach vollständiger Zugabe des Maleinsäureanhydrids wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei 30°C weitergerührt. Das Produkt DMSA bestehend aus den zwei möglichen Isomeren **29a/b**, fällt dabei als weißer Niederschlag aus und wurde durch Zentrifugation abgetrennt. Nach Aufarbeitung wurde ein farbloses Pulver mit einer hohen Ausbeute (89 %) erhalten.

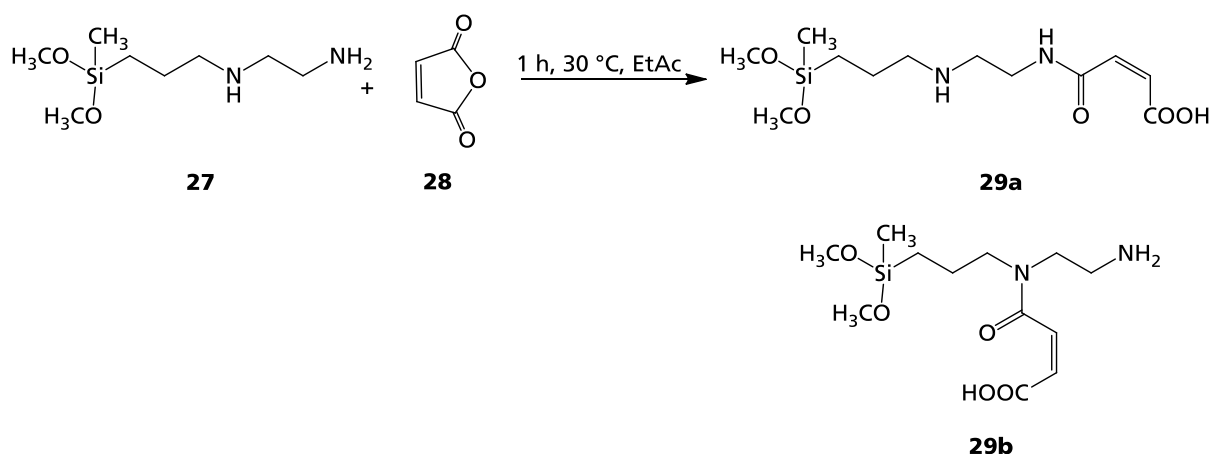


Abbildung 62: Reaktionsschema zur Umsetzung von DAMOM **27** mit Maleinsäureanhydrid **28** zu den zwei möglichen Carbonsäure-funktionalisierten Isomeren **29a** und **b**.

Die zwei Strukturisomere gehören zu den sogenannten Betainen, die in ihrer Molekülstruktur sowohl eine positive als auch eine negative Ladung tragen, nach außen hin also ungeladen sind^[129]. Im festen Zustand können sich bei diesen Strukturen prinzipiell inter- bzw. intramolekulare Salze zwischen negativ geladenen Carboxylgruppen und den positiv geladenen Aminogruppen ausbilden. Aufgrund der planaren Struktur der Amidbindung und der räumlichen Fixierung der Carboxylgruppe durch die Doppelbindung, können im Fall dieser beiden Isomere intramolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden^[130]. Die Salzbildung beruht somit auf intermolekulare Ionenbindungen. Als Resultat dieser ionischen Struktur ist DMSA nicht in Ethanol oder anderen organischen Lösungsmitteln löslich, sondern ausschließlich in Wasser.

Die Analyse des möglichen Isomerengemisches **29a/b** erfolgte mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 63) zeigt die Signale der Protonen der Maleinsäureamid-Doppelbindung im Bereich von 6,0-6,5 ppm. Anstelle der zu erwartenden 4 Signale für die Isomeren **29a** und **29b** sind im Spektrum nur zwei Signale zu erkennen. Anhand der chemischen Verschiebung der Signale im ¹H-NMR-

Spektrum können diese zwei Signale eindeutig dem Isomer **29a** zugeordnet werden. Das Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 6,05 ppm entspricht dem Proton H₁, das Dublett bei 6,27 ppm dem Proton H₂. Somit erfolgte eine selektive Addition der primären Aminogruppe am Carbonyl C-Atom des Maleinsäureanhydrids. Die Integration der Peakfläche ergibt 0,9 Maleinsäureamidgruppen pro Silaneinheit. Die primären Aminogruppen wurden folglich nahezu vollständig umgesetzt.

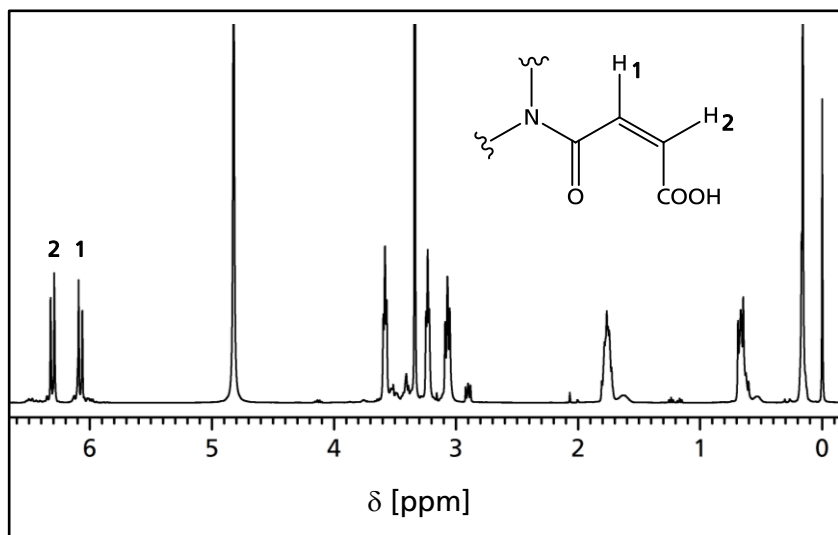


Abbildung 63: Ausschnitt des ¹H-NMR -Spektrum von DMSA bestehend aus dem Isomer **29a**.

Das FTIR-Spektrum des Carbonsäure-funktionalisierten Silans zeigt bei 1675 cm⁻¹ die charakteristische Bande der C=O-Valenzschwingung der sekundären Aminogruppe (Amid I) (Abbildung 64). Die dazugehörige Bande der Amid II-Schwingung ist bei 1547 cm⁻¹ zu erkennen. Da DMSA **29a** im festen Zustand als intramolekulares Salz (Zwitterion) vorliegt, fehlt im FTIR-Spektrum die charakteristische Bande der α,β-ungesättigten Carbonsäuregruppe von bei etwa 1715 cm⁻¹ [123]. Stattdessen erscheinen bei 1613 cm⁻¹ die Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppe und bei 1419 cm⁻¹ die entsprechende Bande der symmetrischen Valenzschwingung.

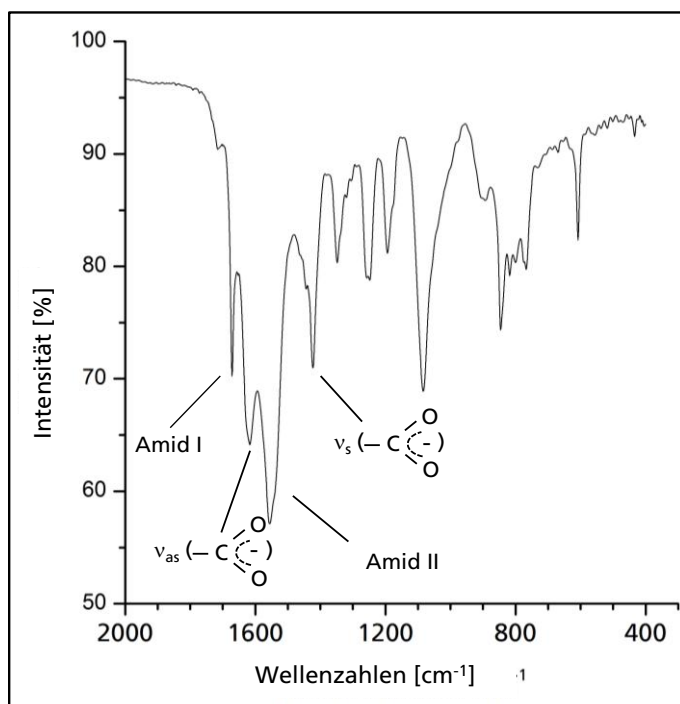


Abbildung 64: Ausschnitt des FTIR - Spektrums von DMSA 29a.

4.2.2 Einführung der Methacrylamidgruppe – Addition von Methacrylsäurechlorid an das Carbonsäure - funktionalisierte Silan DMSA

Zur Einführung einer polymerisierbaren Gruppe wurden die freien Aminogruppen des in Kapitel 4.2.1 synthetisierten Carbonsäure - funktionalisierten Silans DMSA 29a mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt (Abbildung 65). DMSA 29a enthält neben den freien sekundären Aminogruppen durchschnittlich noch 0,1 primäre Aminogruppe pro Silan, an der ebenfalls eine Addition stattfindet. Da DMSA, wie bereits erwähnt, im neutralen Zustand als Zwitterion vorliegt, wurde die Synthese in stark basischer wässriger Lösung durchgeführt, um die Aminogruppen vorab zu deprotonieren. Dazu wurde DMSA in einer NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von 15 gelöst, auf 10°C gekühlt und mit Methacrylsäurechlorid versetzt. Nach 6 h wurde die Lösung mit 0,1 N HCl neutralisiert und aufgearbeitet. DMSA-MA 30 wurde als farbloser Feststoff in einer hohen Ausbeute (92%) isoliert. Die Charakterisierung erfolgte anschließend mit ¹H-, ¹³C-NMR und FTIR spektroskopischen Untersuchungen.

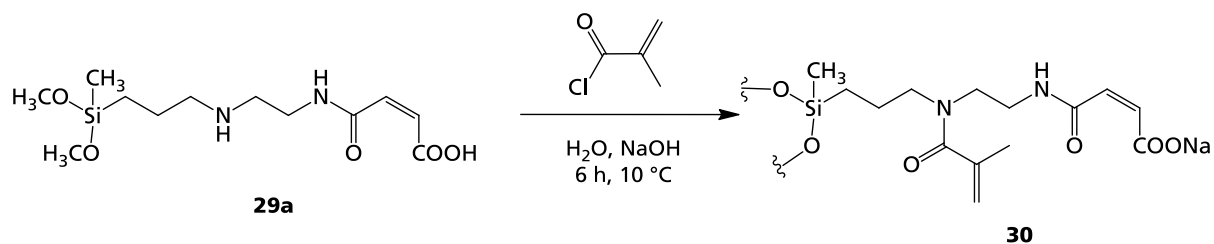


Abbildung 65: Reaktionsschema zur Umsetzung von DMSA **29a** mit Methacrylsäurechlorid zu DMSA-MA **30**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DMSA-MA **30** zeigt die neu entstandenen Signale der Methacrylamidgruppen (Abbildung 66). Bei 5,1-5,2 ppm und 5,3-5,4 ppm sind die intensiven Signale der Methylenprotonen $\text{H}_{5/6}$ der tertiären Methacrylamidgruppe und bei 5,45 und 5,8 ppm die weniger intensiven Signale der Protonen $\text{H}_{3/4}$ der sekundären Methacrylamidgruppe zu erkennen. Weiterhin befinden sich im Bereich von 6,0-6,1 und 6,4-6,5 ppm die zwei Signale der Protonen H_1 und H_2 der Maleinsäureamid-Doppelbindung. Durch Integration der Peakflächen der Signale ergeben sich 1,0 tertiäre und 0,1 sekundäre Methacrylamidgruppen.

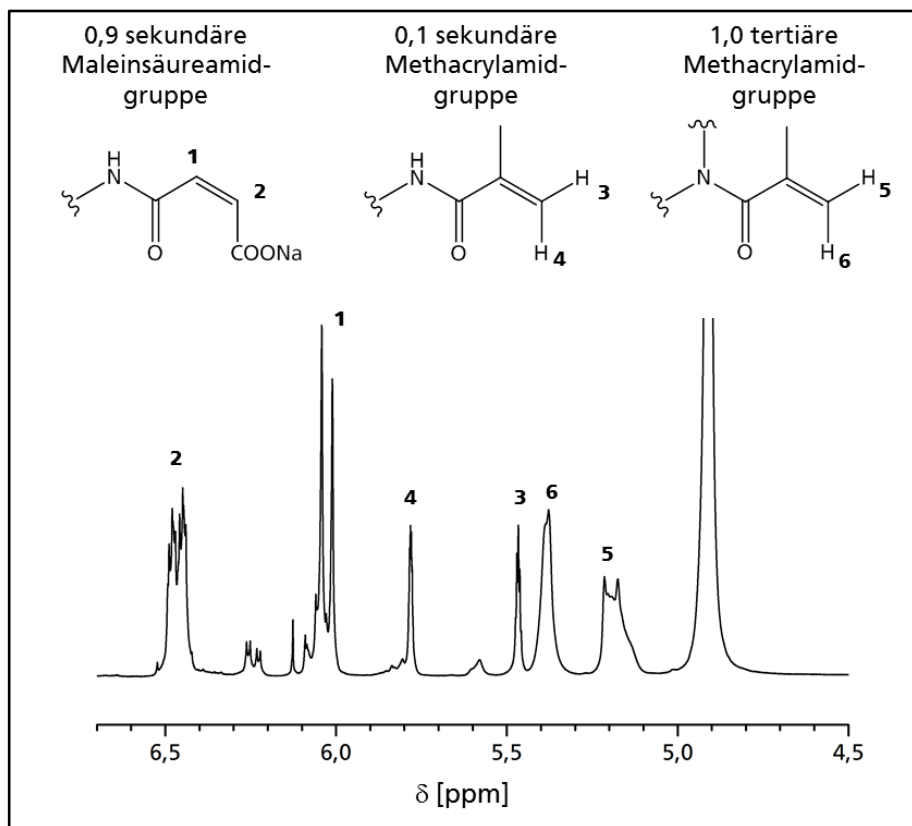


Abbildung 66: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methacrylamid- und Maleinsäureamid-funktionalisierten Polysiloxans DMSA-MA **30**.

Das Methacrylsäurechlorid wurde folglich wie erwartet an die freien sekundären bzw. restlichen primären Aminogruppen addiert. Anhand dieses Verhältnisses wird die im ersten Syntheseschritt selektive Addition der primären Aminogruppe an Maleinsäureanhydrid unter Bildung des Isomers **29a** bestätigt. Insgesamt ergeben sich somit für DMSA-MA 0,9 Maleinsäureamidgruppen und 1,1 Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit. Die sekundären Aminogruppen wurden somit vollständig mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt. Bei Betrachtung des ^{29}Si -NMR-Spektrums ist zu erkennen, dass DMSA-MA **30** bei den gewählten Reaktionsbedingungen bereits während der Synthese vollständig hydrolysiert und teilweise kondensiert wurde (Abbildung 67). Das Signal der hydrolysierten Monomere D^0 erscheint bei $-6,05$ ppm mit einem Anteil von ca. 22 %. Das Signal bei $-12,90$ ppm kann den Dimeren bzw. Silanol-Endgruppen D^1 mit ca. 36 % zugeordnet werden. Des Weiteren entstanden Kettenstrukturen, cyclische Tetrasiloxane und Ringstrukturen mit mehr als 4 Silaneinheiten mit einem Anteil von ca. 42 %, die zu dem breiten Signal im Bereich von -18 bis -24 ppm führen. Dementsprechend wurde bereits ein großer Anteil der Silane kondensiert, weshalb im Folgenden auf einen separaten Hydrolyse und Kondensationschritt verzichtet und im nächsten Schritt die Sulfonierung von DMSA-MA durchgeführt wurde.

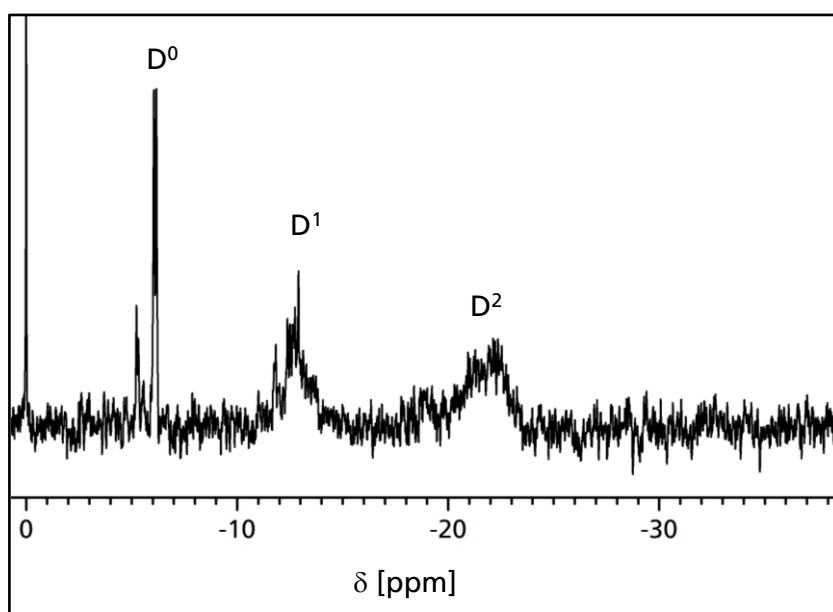


Abbildung 67: Ausschnitt des ^{29}Si -NMR-Spektrums von DMSA-MA **30**.

4.2.3 Einführung der Sulfonsäuregruppe – Addition von Natriumsulfit an das Carbonsäure und Methacrylamid-funktionalisierte Polysiloxan DMSA-MA

Als letzter Syntheseschritt wurde die Sulfonatgruppe durch Umsetzung der Doppelbindung der Maleinsäureamidgruppe mit Natriumsulfit eingeführt (Abbildung 68). Diese Reaktion verläuft gemäß der Literatur stereospezifisch an dem zur Amidgruppe stehenden C-Atom der Doppelbindung ab^[126-127]. Das in Kapitel 4.2.2 synthetisierte DMSA-MA **30** wurde dazu in Wasser gelöst und mit NaOH auf einen pH-Wert von 11 eingestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C wurde eine wässrige Lösung von Natriumsulfit zugegeben. Nach drei Stunden wurde das Sulfonat-funktionalisierte Polysiloxan mit Amberlite IR 120 in die entsprechende Säure DMSA-MA-S **31** überführt. Nach Aufarbeitung wurde ein farbloser Feststoff mit einer hohen Ausbeute (81 %) erhalten.

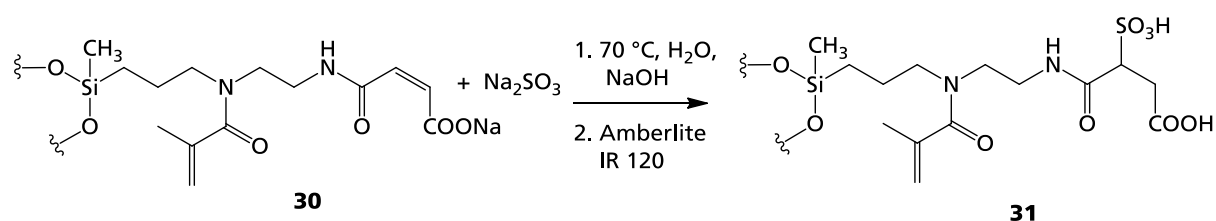


Abbildung 68: Reaktionsschema zur Umsetzung des Methacrylamid- und Maleinsäureamid-funktionalisierten Polysiloxans DMSA-MA **30** mit Natriumsulfit mit anschließender Überführung in die freie Säure DMSA-MA-S **31**.

Zur Charakterisierung des synthetisierten Polysiloxans wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie herangezogen. Anhand des Spektrums (Abbildung 69) ist zu erkennen, dass die Signale der Doppelbindung der Maleinsäureamidgruppe im Bereich von 6 bis 6,5 ppm verschwunden sind. Die Signale der Doppelbindung der tertiären Methacrylamidgruppe H_{5/6} bei 5,13 und 5,30 ppm und die Signale der sekundären H_{3/4} bei 5,42 und 5,75 ppm sind weiterhin vorhanden, somit kann die theoretische Nebenreaktion der Sulfitionen mit der Doppelbindung der Methacrylamidgruppe ausgeschlossen werden. Das Sulfit reagiert folglich spezifisch mit der Doppelbindung der Maleinsäureamidgruppe. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Elektronendichte der Doppelbindungen. Durch den +I-Effekt der Methylgruppe ist die Doppelbindung der Methacrylamidgruppe elektronenreicher und somit weniger attraktiv für das Nukleophil. Die Maleinsäureamidgruppe hingegen verfügt über eine Carbonylgruppe sowie eine Amidbindung, die beide zu einer Verringerung der Elektronendichte an der Doppelbindung führen und folglich den nukleophilen Angriff des Sulfitions

erleichtern^[131]. Die Addition verläuft stereospezifisch an dem C-Atom mit der höchsten partial positiven Ladung ab. Im Bereich von 4,04 ppm findet sich nun das Signal des Protons H₁ der Sulfonsäure-haltigen Methingruppe. Bei 2,68 ppm erscheint das Signal der Protonen H₂ an der neu entstandenen Carbonsäure -haltigen Methylengruppe. Demzufolge wurden die Doppelbindungen der Maleinsäuregruppe wie gewünscht vollständig mit Natriumsulfit umgesetzt. Das synthetisierte Polysiloxan enthält somit 0,9 Sulfo- und Carbonsäuregruppen, sowie 1,1 Methacrylamidgruppen pro Silaneinheit. Aufgrund der starken Azidität der Sulfonsäuregruppe ist eine starke Ätzwirkung auf dem Zahnmaterial zu erwarten. Die zusätzlich vorhandene Carbonsäuregruppe kann zusätzlich eine Verstärkung der adhäsiven Eigenschaften des Materials durch Komplexierung der Ca-Ionen des Hydroxylapatits bewirken. Mit 1,1 polymerisierbaren Gruppen pro Silaneinheit ist durch spätere Aushärtung des Materials ein ausreichend starkes organisches Netzwerk zu erwarten, welches eine mechanische Stabilität und damit die notwendige Eigenfestigkeit des Adhäsivs garantiert. Für einen Anwendung als selbstätzendes Adhäsiv erscheint dieses synthetisierte Polysiloxan besonders vielversprechend.

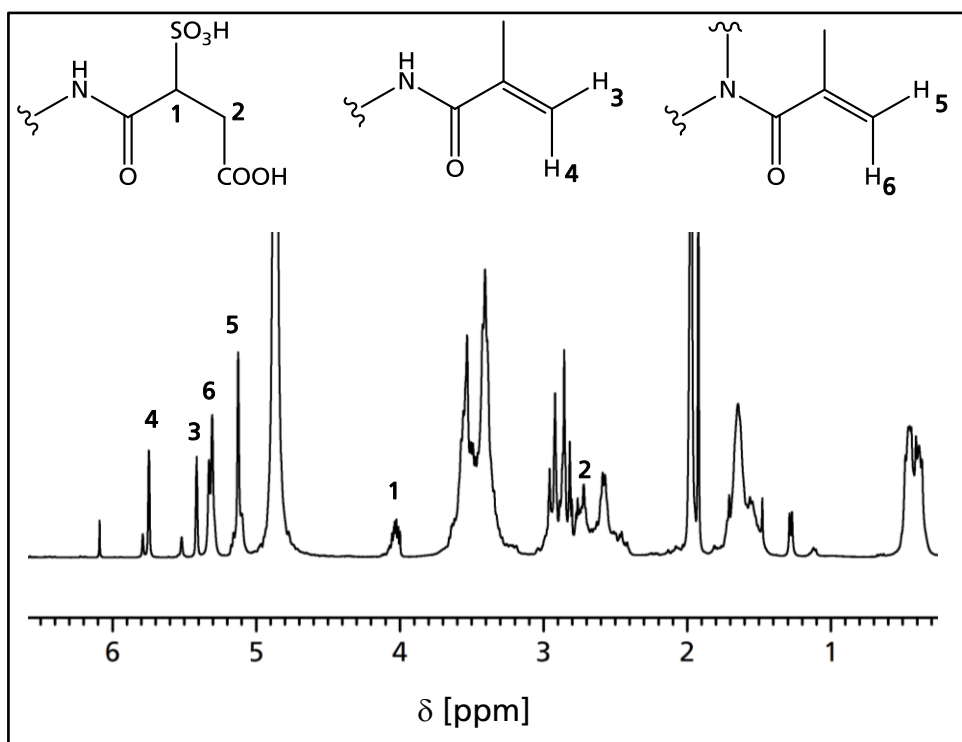


Abbildung 69: ¹H-NMR-Spektrum des Carbonsäure- und Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxans DMSA-MA-S 31.

Zur Untersuchung der Eignung der in Kapitel 4.1 und 4.2 erfolgreich synthetisierten Sulfonsäure- bzw. Sulfonsäure- und Carbonsäure-funktionalisierten Polysiloxane als

selbstätzendes Adhäsivmaterial wurden im Anschluss Ätztests auf Rinderzähnen (Kapitel 4.3.2) und Polymerisationsuntersuchungen (Kapitel 4.3.3) durchgeführt. Des Weiteren wurden erste Haftungsuntersuchungen (Kapitel 4.3.4) durchgeführt, um eine Abschätzung des Potentials der synthetisierten Polysiloxane als Adhäsivmaterial zu erhalten und Tendenzen für nachfolgende detaillierte Untersuchungen auszumachen.

4.3 Untersuchungen der Polymerisations- und Adhäsionseigenschaften der Sulfonsäure - bzw. Carbonsäure- und Sulfonsäure -funktionalisierten Polysiloxane

4.3.1 Zahnpräparation für Ätz- und Haftungsuntersuchungen

Zur Untersuchungen des Ätzverhaltens und der Haftung der synthetisierten Sulfonsäure - bzw. Carbonsäure- und Sulfonsäure -funktionalisierten Polysiloxane wurden Rinderzähne eingesetzt. Als Substituenten für menschliche Zähne sind sie einfacher verfügbar und daher eine kostengünstige Alternative. Sowohl der Rinderschmelz als auch das Rinderdentin sind bezüglich ihrer Mikrostruktur vergleichbar zur menschlichen Zahnhartsubstanz. Die Rinderzähne wurden zur Stabilisierung in einer Thymol-Lösung gelagert und vor der Präparation gründlich mit Wasser und Ethanol gewaschen. Zur Vereinfachung der Handhabung bei den nachfolgenden Ätz- und Haftungsuntersuchungen wurden die Rinderzähne zunächst in Kunstharz eingebettet. Dazu wurden die gereinigten und getrockneten Zähne mit der Okklusalfäche nach unten in ein Teflongefäß positioniert und mit dem 2-Komponenten Epoxidharz EpoFixKit der Firma Struers aufgefüllt, bis die Testzähne vollständig bedeckt waren. Das Harz wurde innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur langsam ausgehärtet. Im Anschluss wurden die eingebetteten Rinderzähne mit einer wassergekühlten Schleifmaschine (Rotopol-2, Struers) mit Schleifpapier der Körnung 1000 abgeschliffen. Um Rauheiten zu entfernen wurde danach mit einer feineren Körnung von 4000 ein Feinschliff durchgeführt. Im letzten Schritt wurde die Oberfläche mit einer Diamantsuspension (DP-Suspension P, Partikelgröße: 1µm, Struers) glänzend poliert.

4.3.2 Untersuchungen zum Ätzverhalten der Sulfonsäure - bzw. Carbonsäure- und Sulfonsäure -funktionalisierten Polysiloxane auf Rinderschmelz

Um das Ätzverhalten auf Schmelz an einer vordefinierten Stelle untersuchen zu können, wurden Kreise mit einem Durchmesser von 4 mm aus Klebefilmstücken ausgestanzt. Die mit Kreislöchern versehenen Klebefilmstücke wurden anschließend auf die präparierten Rinderzähne geklebt. Je nach Größe der polierten Zahnoberfläche wurden im Schnitt 3-4 solcher Kreise aufgebracht. Da es sich bei den zu untersuchenden Polysiloxanen um Feststoffe handelt, wurden konzentrierte wässrige Lösungen (90 %) hergestellt, die eine

Allgemeiner Teil

verarbeitbare Viskosität besitzen. Als Vergleichssubstanzen wurde das 35 %ige Orthophosphorsäure-Gel Vococid (Voco GmbH)^[132], ein Phosphorsäure-funktionalisiertes Siloxan (Abbildung 70) und Acrylamidpropansulfonsäure (AMPS) (Kapitel 2, Abbildung 13) eingesetzt. Folgende Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen mit unterschiedlichem Verhältnis von Doppelbindungen zu Sulfonsäuregruppen wurden hinsichtlich ihrer Ätzwirkung untersucht: GMA_K-TS (Kapitel 4.1.3.2), DMA_K-TS, TMA_K-TS, DAA_K-TS, TMAA_K-TS (Kapitel 4.1.4.3) und DMSA-MA-S (Kapitel 4.5.1.3)

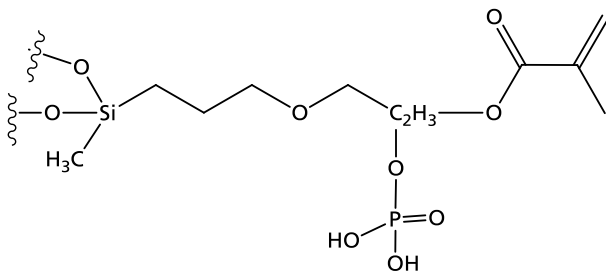


Abbildung 70: Phosphorsäure-modifiziertes Siloxan als Modelladhäsiv.

Die verschiedenen Materialien wurden jeweils auf die Kreisflächen aufgebracht und für 30 s auf die Zahnoberfläche einwirken gelassen. Anschließend wurde das Material mit Wasser bzw. Ethanol rückstandsfrei entfernt und der Klebefilm abgezogen. Die geätzten Flächen wurden nun zunächst mit Hilfe von Rasterelektronen- (REM), und Lichtmikroskop untersucht. Die resultierende Aufnahme in Abbildung 71 (links) zeigt am Beispiel des Sulfonsäure- und Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxans TMA_K-TS die Ätzwirkung, auf dem Schmelz eines Rinderzahns. Zu erkennen sind die drei geätzten Kreisflächen, bei denen die Schmelzoberfläche durch die Ätzung deutlich matter geworden ist. Bei allen zu untersuchenden Materialien wurde auf diesem Weg eine vergleichbare Ätzwirkung visuell bestätigt. Die REM-Aufnahme (Abbildung 71, rechts) zeigt eine dieser geätzten Kreisflächen in stärkerer Vergrößerung, bei der der Übergang zwischen polierter und geätzter Fläche deutlich sichtbar ist. Die beobachtete Rissbildung kommt durch das im Zahnmaterial vorhandene Wasser zustande, welches in der Probenkammer des REMs durch das Hochvakuum verdampft. Betrachtet man den Übergangsbereich von polierter und geätzter Fläche in höherer Vergrößerung, so ist das typische Ätzmuster am Schmelz zu erkennen, welches durch Herauslösen einzelner Schmelzprismen entsteht.

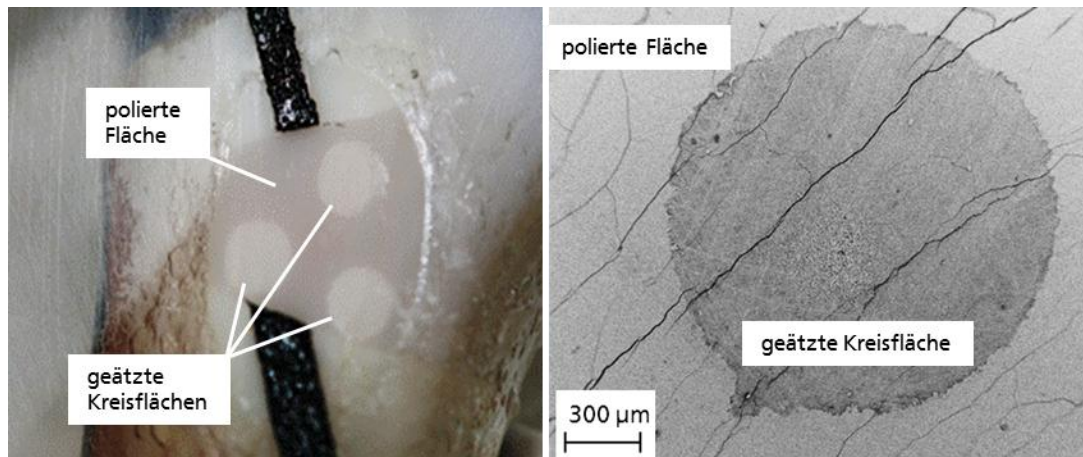


Abbildung 71: Links: Aufnahme der drei mit TMA_κ-TS angeätzten Kreisflächen auf Rinderschmelz. Rechts: REM-Aufnahme der geätzten Kreisfläche auf Rinderschmelz mit 70-facher Vergrößerung.

Abbildung 72 zeigt beispielhaft die Ätzmuster, erzeugt durch TMA_κ-TS (links) bzw. mit der Vergleichssubstanz VOCOCID (rechts). Visuell wurde somit eine ähnliche Ätzwirkung wie von Phosphorsäure erreicht. Mit allen zu untersuchenden Materialien wurde ein vergleichbares homogenes Ätzmuster erzeugt. Im Rahmen dieser Untersuchungsmethode war kein Unterschied zwischen den synthetisierten Sulfonsäure- bzw. Sulfon- und Carbonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen und den Vergleichssubstanzen VOCOCID, AMPS und dem Phosphorsäure-funktionalisiertem Siloxan erkennbar.

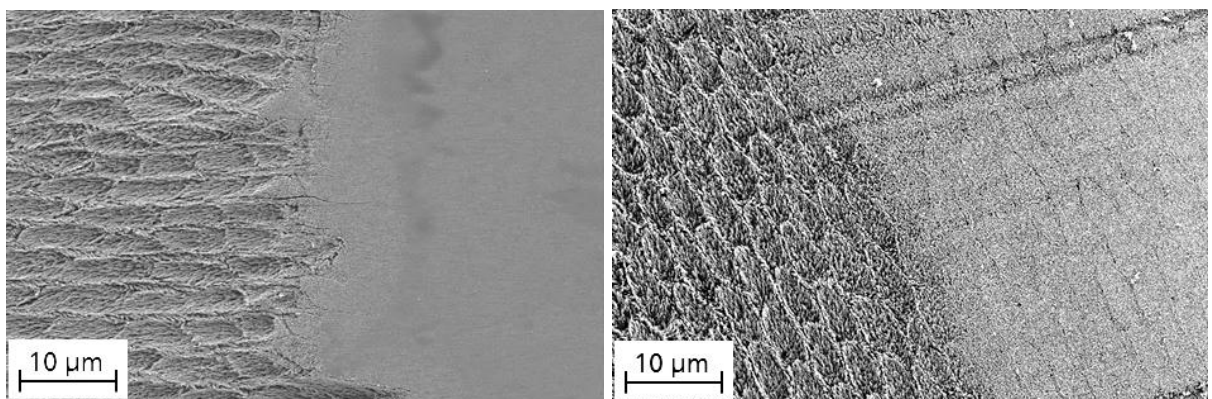


Abbildung 72: REM - Aufnahmen der Grenze zwischen geätzter und polierter Fläche. Links: geätzt mit TMA_κ-TS; Rechts: geätzt mit VOCOCID.

Zur genauen Erfassung der Ätzwirkung wurden die mit den zu untersuchenden Materialien angeätzten Kreisflächen hinsichtlich der Tiefe der Ätzung und der Rauheit der Oberfläche, resultierend aus dem Herauslösen der Schmelzprismen, untersucht. Die Tiefe der geätzten Fläche wurde mit Hilfe des 3D Laserscanmikroskop (VK-X100/X200, Keyence) ermittelt. Mit dieser Methode wird die Oberfläche Punkt für Punkt mit einem

Allgemeiner Teil

fokussierten Laserstrahl abgerastert und ein dreidimensionales Bild der Oberfläche erzeugt. Abbildung 73 zeigt die Topographie am Beispiel von einer mit TMA_K-TS geätzten Oberfläche. Im linken Bereich ist die polierte Fläche zu erkennen. Am Übergang von polierter zu geätzter Fläche ist eine deutliche Stufe zu erkennen, die durch die starke Ätzwirkung hervorgerufen wird. Abbildung 74 zeigt den Querschnitt durch diese Fläche, anhand dem sich der Höhenabtrag durch den Ätzzvorgang ermitteln lässt. Durchschnittlich wurde sowohl bei den synthetisierten Sulfonsäure- bzw. Carbonsäure- und Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen als auch den Vergleichssubstanzen ein Höhenunterschied zwischen 0,6 und 1,1 µm festgestellt. Die synthetisierten Polysiloxane zeigen folglich die gewünschte starke Ätzwirkung. Das bedeutet, sie bewirken eine vergleichbare Ätztiefe, wie eine separate Phosphorsäureätzung.

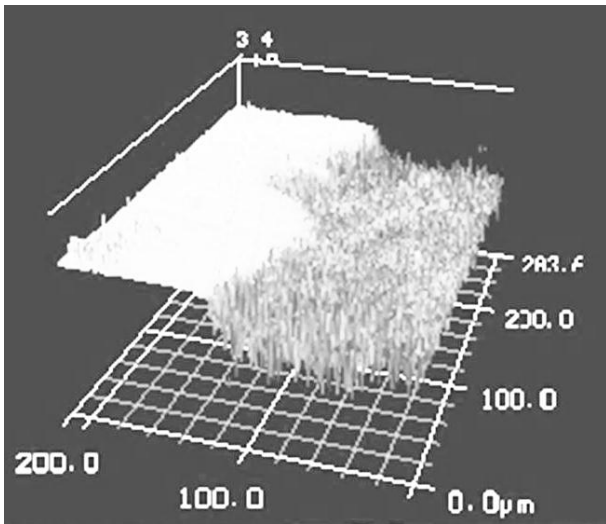


Abbildung 73: Topographie des Grenzbereichs zwischen der polierten und der mit dem Sulfonsäure- und Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxan TMA_K-TS geätzten Zahnoberfläche.

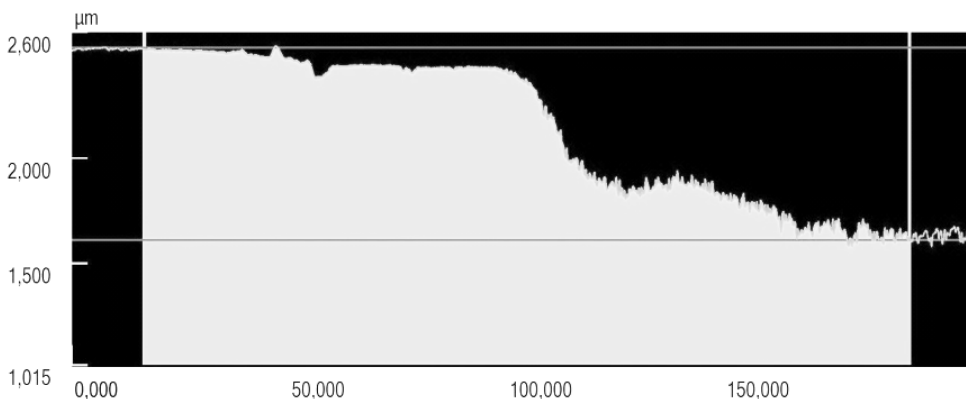


Abbildung 74: Querschnitt durch das Höhenprofil der mit dem Sulfonsäure- und Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxan TMA_K-TS geätzten Zahnoberfläche.

Um die Rauheit quantitativ zu erfassen gibt es verschiedene Messverfahren wie z.B. das Tastschnittverfahren, bei dem die Oberfläche mechanisch abgerastert wird, oder das Profilometer, bei dem die Oberfläche mit optischen Methoden wie der Konfokaltechnik oder der Laserprofilometrie vermessen wird. Die Messungen liefern unterschiedliche Rauheitskennwerte, von denen die mittlere Rauheit R_a die am häufigsten verwendete ist. R_a gibt den mittleren Abstand zwischen einem Punkt auf der Oberfläche zu einer Mittellinie an. Die Mittellinie wird so gewählt, dass alle Abweichungen vom Profil minimal sind. R_a entspricht dem arithmetischen Mittel aus allen Abweichungen von dieser Mittellinie. Zur Messung der mittleren Rauheit wurde in dieser Arbeit ein Laserprofilometer der Firma UBM eingesetzt. Es wurden jeweils 5 Strecken an unterschiedlichen Stellen der geätzten Flächen vermessen und aus diesen nach DIN 4768 die mittleren Rauheitswerte bestimmt. In Abbildung 75 sind die Messergebnisse graphisch dargestellt. Im Vergleich zum polierten Schmelz, der eine mittlere Rauheit von $0,11\ \mu\text{m}$ zeigt, ist eine deutliche Erhöhung der mittleren Rauheit durch das Ätzen der Oberfläche mit allen Materialien zu erkennen. Das Phosphorsäure-modifizierte Siloxan zeigt erwartungsgemäß aufgrund der schwächeren Säuregruppe die geringste Ätzwirkung. Das Phosphorsäure-basierte Ätzgel VOCOCID führt zu einer mittleren Rauheit von $0,47\ \mu\text{m}$. AMPS zeigt wie zu erwarten, in Folge der stärkeren Sulfonsäuregruppe, mit $0,59\ \mu\text{m}$ einen höheren Wert. Die mittleren Rauheiten der Oberflächen geätzt mit $\text{DAA}_K\text{-TS}$, $\text{DMA}_K\text{-TS}$, $\text{TMA}_K\text{-TS}$ und $\text{TMAA}_K\text{-TS}$ zeigen erfreulicherweise Werte, die im Bereich dieser zwei Vergleichssubstanzen liegen, obwohl deren molare Säurekonzentrationen im Bereich von 1,8 bis 2,4 mmol/g deutlich unterhalb der molaren Säurekonzentration der Vergleichssubstanzen VOCOCID 10,2 mmol/g und AMPS 4,8 mmol/g liegt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Molare Säurekonzentrationen der untersuchten Vergleichssubstanzen VOCOCID und AMPS und der synthetisierten Polysiloxane $\text{GMA}_K\text{-TS}$, $\text{DAA}_K\text{-TS}$, $\text{DMA}_K\text{-TS}$, $\text{TMA}_K\text{-TS}$, $\text{TMAA}_K\text{-TS}$ und DMSA-MA-S .

Substanz	Vococid	AMPS	$\text{GMA}_K\text{-TS}$	$\text{DAA}_K\text{-TS}$	$\text{DMA}_K\text{-TS}$	$\text{TMA}_K\text{-TS}$	$\text{TMAA}_K\text{-TS}$	DMSA-MA-S
Molare Säurekonzentration [mmol/g]	10,2	4,8	0,9	2,4	2,3	1,9	1,8	2,4

Wie zu erwarten ist die mittlere Rauheit der Oberfläche geätzt mit $\text{GMA}_K\text{-TS}$ mit $0,36\ \mu\text{m}$, aufgrund der deutlich geringeren molaren Säurekonzentration von 0,9

Allgemeiner Teil

mmol/g, vergleichsweise niedrig. Eine Erhöhung dieser Konzentration ist jedoch bei dieser Synthesevariante durch Variation der eingesetzten Molmengen der Edukte (s. Kapitel 4.1.3) jederzeit möglich. DMSA-MA-S, welches sowohl Sulfonsäure- als auch Carbonsäuregruppen besitzt, liegt mit $0,47\ \mu\text{m}$ ebenfalls im Bereich der Vergleichssubstanzen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, dass die Schmelzätzung mit den entwickelten neuartigen Sulfonsäure- bzw. Sulfon- und Carbonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen zu einer gleichen bzw. sogar besseren Qualität führt wie das klassische Phosphorsäure basierte Ätzel. Neben der Ätzwirkung des Adhäsivmaterials hat auch dessen Polymerisationsverhalten einen bedeutenden Einfluss auf die Entstehung eines festen Verbundes zwischen Zahnhartmaterial und Komposit. Daher wurden im folgenden Kapitel Polymerisationsuntersuchungen mit den synthetisierten Polysiloxanen durchgeführt.

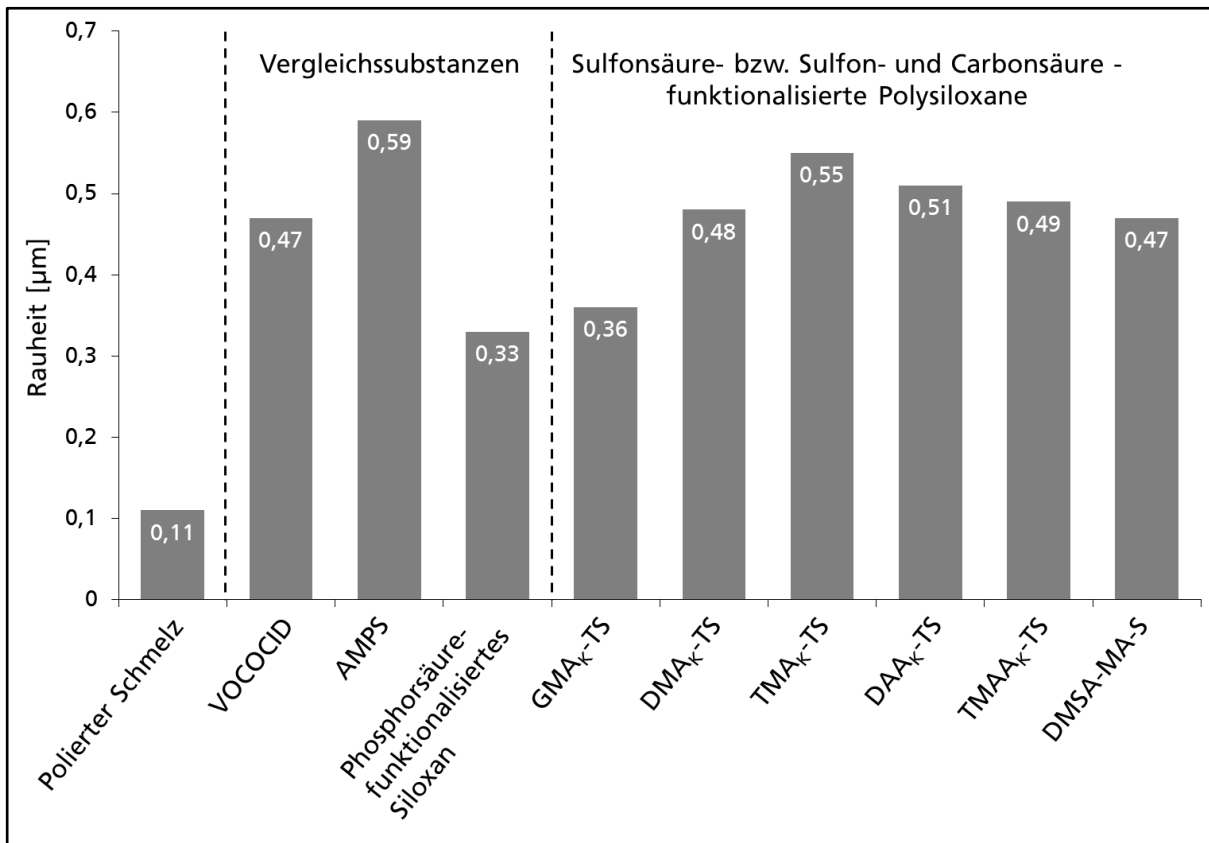


Abbildung 75: Mittlere Rauheitswerte von Rinderschmelz vor bzw. nach dem Ätzzvorgang mit den Vergleichssubstanzen VOCOCID, AMPS und dem Phosphorsäure-funktionalisierten Siloxan und den Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen GMA κ -TS, DMA κ -TS, TMA κ -TS, DAA κ -TS, TMAA κ -TS bzw. dem Sulfon- und Carbonsäure-funktionalisierten Polysiloxan DMSA-MA-S, bestimmt nach DIN 4768 .

4.3.3 Untersuchungen zum Polymerisationsverhalten der Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane

Neben dem in Kapitel 4.2.2 untersuchtem Ätzverhalten spielt der Aufbau der organischen Polymerstruktur und der damit verbundenen Eigenfestigkeit des Adhäsivmaterials eine entscheidende Rolle bei der Gesamtstabilität des Verbundes zwischen Zahnhartsubstanz und Restaurationsmaterial. Daher wurde im Folgenden das Polymerisationsverhalten der in Kapitel 4.1 synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane mittels Photo-DSC (Kapitel 2.4.2.1) untersucht.

Da es sich bei diesen um Feststoffe handelt, war es notwendig, einen Reaktivverdünner zuzusetzen. Dafür ist Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) prinzipiell geeignet, da es in kommerziell erhältlichen Dentalprodukten in dieser Funktion schon länger eingesetzt wird. Um die Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens von der Art der polymerisierbaren Gruppe (Acryl/Methacryl) zu untersuchen, wurde mit Hydroxyethylacrylamid (HEAA, Abbildung 76) ein zweiter Reaktivverdünner eingesetzt. Dieser besitzt im Gegensatz zu HEMA eine hydrolysestabile Acrylamidgruppe, die hinsichtlich der radikalischen Polymerisation zusätzlich eine höhere Reaktivität aufweist. Als Initiator für die photoinduzierte radikalische Polymerisation wurde das im Dentalbereich üblicherweise eingesetzte Initiator-/Aktivatorsystem bestehend aus Kampherchinon (CQ) / Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (DABE) (Kapitel 2.3.3, S.17) verwendet. Mittels Photo-DSC wurden zunächst die Reaktivverdünner hinsichtlich ihres Polymerisationsverhaltens untersucht, bevor diese mit den Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen vermischt wurden.

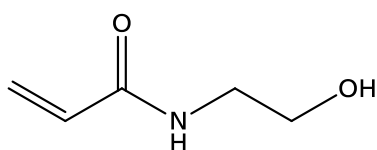


Abbildung 76: Struktur von Hydroxyethylacrylamid (HEAA).

Die einzelnen Belichtungssequenzen betragen in den durchgeführten Untersuchungen jeweils 5 min. Abbildung 77 zeigt den Doppelbindungsumsatz während der Polymerisation von reinem HEMA und HEAA in Verbindung mit 0,6 Gew.-% CQ und 0,9 Gew.-% DABE. Zur Berechnung des Umsatzes (s. Kapitel 2.4.3, Gleichung 1 und 2) wurde die maximale Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{\max} = -54$ kJ/mol für Methacrylate und -81 kJ/mol für Acrylamide aus der Literatur eingesetzt^[133]. Wie zu erwarten ist die Reaktivität der Acrylamidgruppe deutlich höher als die der Methacrylatgruppe, zu

Allgemeiner Teil

erkennen an den Kurvenverläufen der beiden Substanzen. Die Polymerisation von HEAA läuft mit einer Inhibierungszeit im Bereich von wenigen Millisekunden schnell an. Das Reaktionsende wird schon nach ca. 30s mit einem maximalen Doppelbindungsumsatz von ca. 98 % erreicht. Die Polymerisation von HEMA hingegen läuft wesentlich langsamer an. Die Inhibierungszeit liegt hier bei ca. 20s. Nach einer Reaktionszeit von ca. 1,6 min kommt es zu einer Beschleunigung der Polymerisation. Dieser Effekt wird als Trommsdorff - Norrish - Effekt bezeichnet^[134]. Typischerweise tritt dieser Effekt zwischen einem Umsatz von 20 bis 60 % auf^[49]. Zu diesem Zeitpunkt ist die Viskosität, hervorgerufen durch die Vernetzung und die Größe der Polymerradikale, so hoch, dass die Diffusion durch das Reaktionsmedium behindert wird. Das hat zur Folge, dass immer weniger Abbruchreaktionen stattfinden, während der Initiator weiterhin zerfällt und neue Radikale gebildet werden. Dadurch nimmt in dieser Phase der Polymerisationsgrad stark zu.

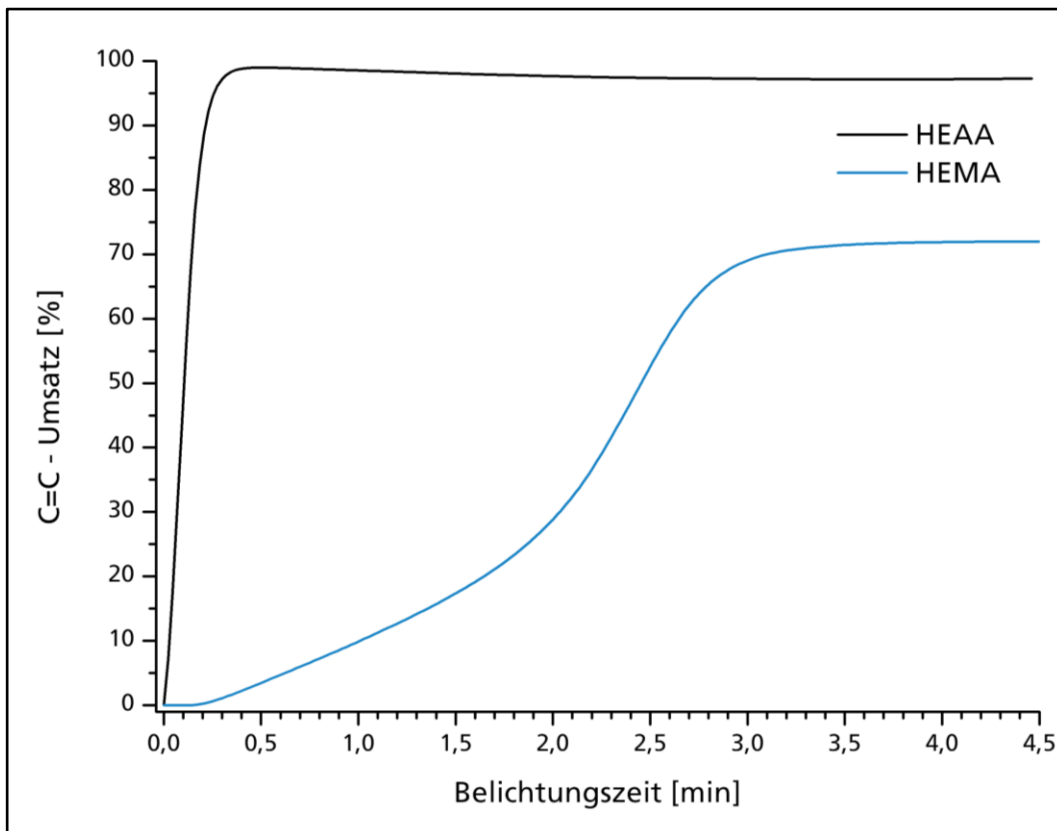


Abbildung 77: Umsatz-Zeit Diagramm der photoinduzierten radikalischen Polymerisation von HEMA und HEAA.

Ab einem Umsatz von 60 % ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend abfällt. Die Polymermoleküle und Polymerradikale sind mittlerweile unbeweglich, so dass das Reaktionsgemisch langsam erstarrt (Glas-Effekt). Nach ca.

3,3 min ist der maximale Umsatz von etwa 73 % erreicht. Bei photochemisch initiierten Polymerisationen wird nie der thermodynamisch maximal mögliche Umsatz erreicht, da viele Monomere im erstarrten Reaktionsgemisch fixiert sind, ohne weiter reagieren zu können^[135-136]. Nur durch thermische Nachbehandlung ist eine vollständige Umsetzung erreichbar.

Mit beiden Reaktivverdünnern wurden anschließend Mischungen mit den in Kapitel 4.1 synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen hergestellt. Im Fall von HEMA wurde ein Gewichtsverhältnis von Polysiloxan zu HEMA von 1 : 1 und 3 : 1 (Tabelle 5) gewählt. Um eine jeweils homogene Mischung herzustellen, wurden die zwei Komponenten in Wasser und Ethanol gelöst und mit Kampherchinon (0,6 Gew.%) und DABE (0,9 Gew.%) versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum resultieren viskose Mischungen, die bis zu den Photo-DSC Untersuchungen unter Lichtausschluss gelagert wurden. Mischungen mit einem niedrigeren Anteil an HEMA (z.B. 4 : 1) führten nach Entfernung des Lösungsmittels wieder zu Feststoffen, die damit für die folgenden Untersuchungen nicht geeignet waren. Zur Berechnung des C=C-Umsatzes auf Basis der Photo-DSC-Untersuchungen wurde neben den bereits erwähnten maximalen Reaktionsenthalpien für Acrylamide und Methacrylate (-54 kJ/mol und -81 kJ/mol) für die Methacrylamidgruppen ein ΔH_{\max} von -56 kJ/mol eingesetzt^[133].

Tabelle 5: Gewichtsverhältnis der Mischungen von Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen mit dem Reaktivverdünner HEMA, sowie der aus den Photo-DSC-Messungen berechnete C=C-Endumsatz.

Sulfonsäure - funktionalisiertes Polysiloxan	DMA _K -TS		TMA _K -TS		DAA _K -TS
C=C Gehalt pro g Polysiloxan [mmol]	2,7		3,6		2,2
Gewichtsverhältnis Polysiloxan : HEMA	1 : 1	3 : 1	1 : 1	3 : 1	1 : 1
C=C-Endumsatz	89 %	56 %	76 %	39 %	94 %

Abbildung 78 zeigt den Verlauf des C=C-Umsatzes der verschiedenen Mischungen während einer Belichtungszeit von 10 min. Die Mischungen im Verhältnis 1 : 1 zeigen mit ≥ 76 % einen hohen C=C-Endumsatz (Tabelle 5), der bei allen untersuchten Mischungen nach ca. 10 min erreicht wird, obwohl ein unterschiedlicher Reaktions-

Allgemeiner Teil

verlauf anhand der Kurven ersichtlich ist. Ein Vergleich der beiden Umsatzkurven der Mischungen mit DMA_K-TS und TMA_K-TS mit HEMA zeigt eine Differenz des C=C-Endumsatzes von 13 %. Grund hierfür liegt vermutlich einerseits in der unterschiedlichen Viskosität der Mischungen. Das Polysiloxan TMA_K-TS besteht hauptsächlich aus einem dreidimensionalen anorganischen Netzwerk, was zu einer höheren Viskosität führt, als im Fall des Polysiloxans DMA_K-TS. Dieses liegt hauptsächlich in Form von linearen Ketten bzw. Ringverbindungen vor. In Folge dessen ist die Mischung mit TMA_K-TS bereits nach 4min bei einem Umsatz von ca. 76 % erstarrt. Die Mischung mit DMA_K-TS erstarrt jedoch deutlich langsamer und der Endumsatz von 89 % ist erst nach 8min erreicht. Ein weiterer Grund liegt möglicherweise in der unterschiedlichen Vernetzungsdichte der Polysiloxane. DMA_K-TS besitzt 2,7 mmol C=C pro g Polysiloxan, TMA_K-TS 3,6 mmol. Folglich erreicht TMA_K-TS schon bei niedrigeren Umsetzungsgraden einen höheren Vernetzungsgrad. Die Mischung erstarrt daher deutlich früher.

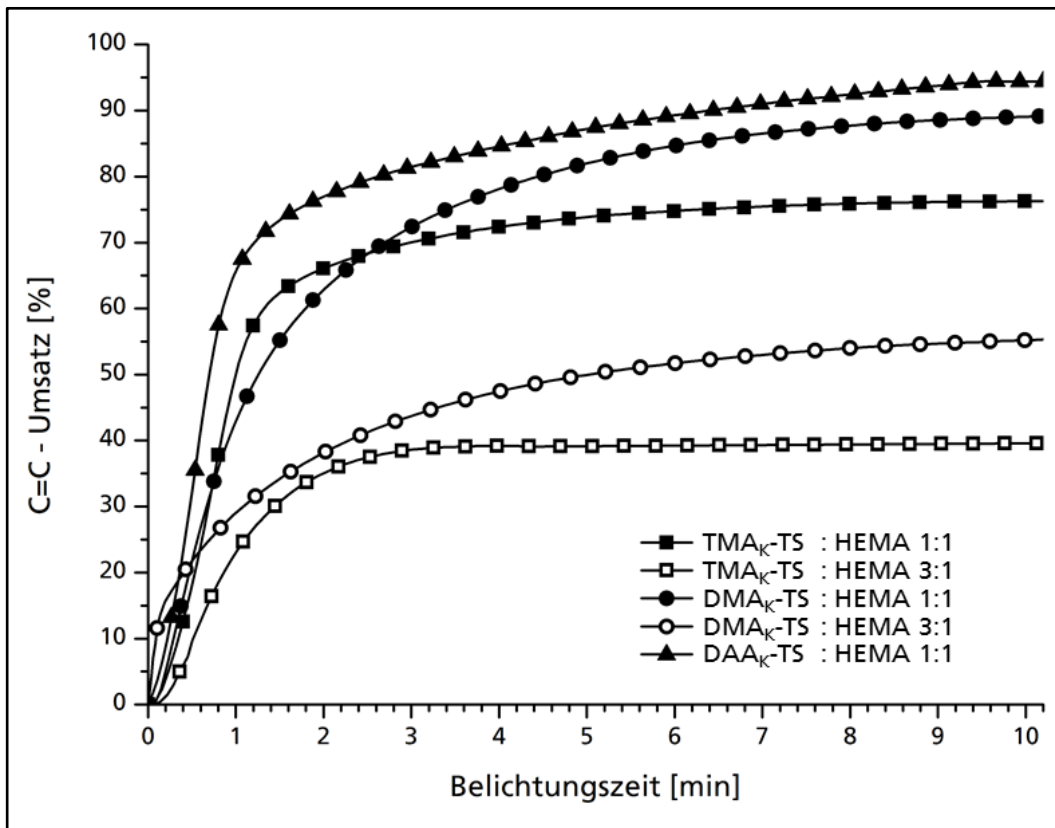


Abbildung 78: Umsatz-Zeit Verlauf der photoinitierten radikalischen Polymerisation von DAA_K-TS, DMA_K-TS und TMA_K-TS mit dem Reaktivverdünner HEMA in den Gewichtsverhältnissen 1:1 und 3:1.

Im Fall der Mischung DAA_K-TS mit HEMA wurde ein sehr hoher C=C Endumsatz mit 94 % erreicht. Der Kurvenverlauf zeigt zu Beginn eine schnelle Polymerisations-

geschwindigkeit an. Bereits nach 1 min wurde ein C=C-Umsatzgrad von über 70 % erreicht. Dies kommt durch die reaktivere Acrylamidgruppe zustande. Nach 1 min nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich ab, was vermutlich an der Zunahme des Vernetzungsgrades liegt. Die Zunahme ist auf Grund des C=C Molgehalt von 2,2 mmol pro g Polysiloxan deutlich niedriger als bei DMA_K-TS bzw. TMA_K-TS, in Folge dessen ist der maximale Vernetzungsgrad signifikant niedriger und ein höherer C=C-Endumsatz wurde erreicht.

Wurde ein Mischungsverhältnis von 3 : 1 (Polysiloxan : HEMA) gewählt, musste hingegen festgestellt werden, dass sich der maximale C=C-Umsatz, im Vergleich zum Verhältnis von 1 : 1, deutlich verringert hat. Der Glas-Effekt setzt hier schon bei einem C=C-Umsatzgrad von nur etwa 20-30 % ein. Bereits vor der Belichtung zeigen diese Mischungen aufgrund des geringen Anteils an Reaktivverdünner eine signifikant höhere Viskosität. Während der Polymerisation steigt diese weiter an und die Mischung ist bereits bei niedrigen Umsatzgraden erstarrt. Mit einem C=C-Endumsatz von 56 % bzw. 39 % sind diese Mischungen vermutlich nicht geeignet, eine ausreichende mechanische Stabilität für die spätere Anwendung als Dentaladhäsiv zu gewährleisten, was jedoch noch genauer untersucht werden muss. Des Weiteren kann der hohe Anteil an nicht umgesetzten reaktiven Gruppen ein Problem bezüglich der Biokompatibilität des Adhäsivmaterials darstellen. Die Messergebnisse zeigen, dass der C=C-Endumsatz einerseits vom Molgehalt der polymerisierbaren Gruppen und dem sich daraus ergebenden Vernetzungsgrad abhängt. Andererseits hat die Viskosität der Mischungen einen großen Einfluss auf den maximal erreichbaren Vernetzungsgrad. Mit allen drei Mischungen im Verhältnis 1 : 1 wurden hohe Vernetzungsgrade realisiert, was für die mechanische Stabilität und der notwendigen Eigenfestigkeit des späteren Adhäsivmaterials von Bedeutung sein sollte.

Für die nachfolgenden Untersuchungen mit HEAA als Reaktivverdünner stellten sich ausschließlich Mischungen im Verhältnis von 1 : 1 als geeignet heraus (Tabelle 6). Aufgrund der zu HEMA vergleichsweise höheren Viskosität von HEAA führten Mischungen mit niedrigerem Anteil an HEAA nach Entfernung des Lösungsmittels entsprechend zu Feststoffen. Ein höherer Anteil an HEAA hingegen (z.B. 3 : 1), führte aufgrund der hohen Reaktivität schon während der Herstellung der Mischungen zur Polymerisation. Abbildung 79 zeigt das C=C-Umsatz-Diagramm von den Mischungen HEAA mit GMA_K-TS, DAA_K-TS, DMA_K-TS, TMA_K-TS und TMAA_K-TS im Verhältnis 1 : 1. Hierbei wurden jeweils sehr hohe C=C-Endumsätze im Bereich von 73-96 % realisiert. Die Mischung mit dem Acrylamid-funktionalisierten Polysiloxan DAA_K-TS erreicht

Allgemeiner Teil

aufgrund der höheren Reaktivität der polymerisierbaren Gruppe im Vergleich zu den Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxanen bereits nach 2 min den maximalen Umsatz von 78%. Die Mischung mit dem Methacrylat-funktionalisierten Polysiloxan $\text{GMA}_K\text{-TS}$ erreicht erst deutlich später (8 min) einen hohen C=C-Endumsatz von ca. 88%. Betrachtet man den Kurvenverlauf, so ist zu erkennen, dass die Polymerisation bis zu einem C=C-Umsatz von ca. 70% sehr schnell abläuft, was vermutlich durch Homopolymerisation der reaktiveren Acrylamidgruppe von HEAA verursacht wird. Die Copolymerisation mit den reaktionsträgeren Methacrylatgruppen stellt sich erst nach Verarmung der HEAA-Konzentration ein, was zu dem langsameren Anstieg des C=C-Umsatzes führt.

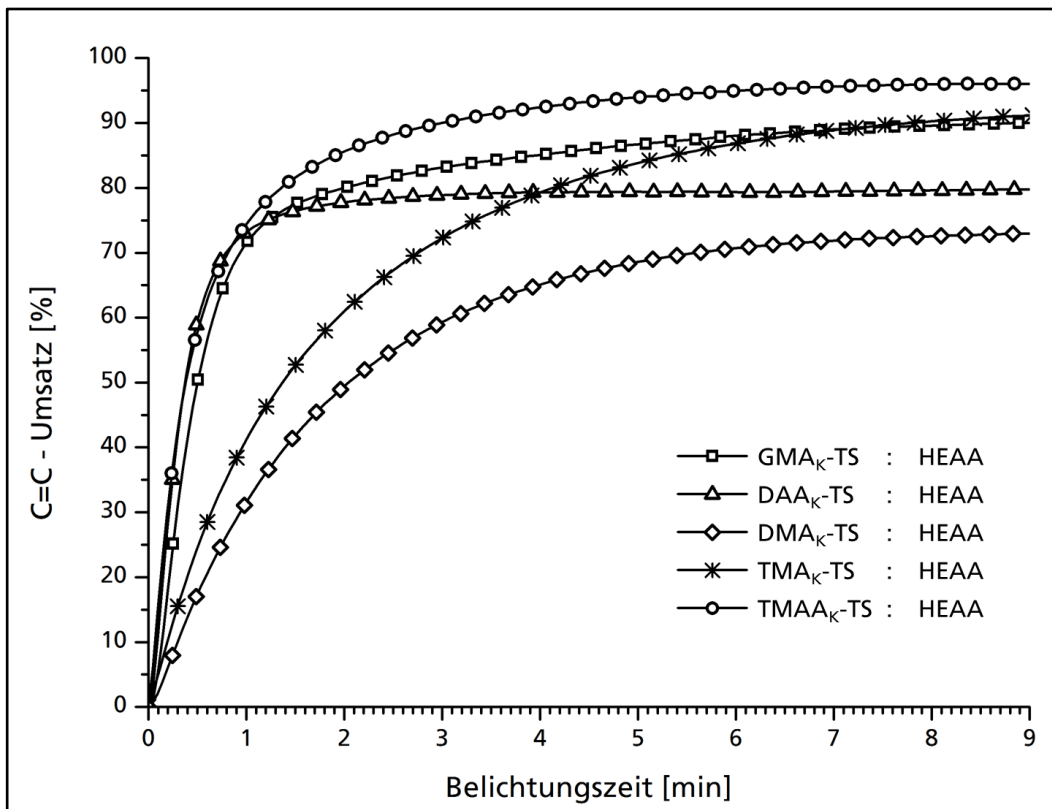


Abbildung 79: Umsatz - Zeit Verlauf der photoinitierten Polymerisation mit HEAA als Reaktivverdünner in dem Gewichtsverhältnis Polysiloxan : HEAA = 1 : 1.

Die Mischungen mit den Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxanen $\text{DMA}_K\text{-TS}$ und $\text{TMA}_K\text{-TS}$ erreichen mit einer deutlich langsameren Reaktionszeit als $\text{DAA}_K\text{-TS}$ mit über 9 min ihren C=C-Endumsatz von 72% bzw. 90%, was auf die niedrigere Reaktivität der Methacrylamidgruppen zurück zu führen ist. Die Mischungen mit den Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxan $\text{TMAA}_K\text{-TS}$ hingegen erreicht auf Grund des niedrigen Molgehalts von 2,6 mmol C=C-Gruppen pro g Polysiloxan (Tabelle 6) und des daraus resultierenden niedrigeren Vernetzungsgrades einen C=C-Endumsatz von ca. 96%.

Tabelle 6: Aus den Photo-DSC-Messungen berechneter Umsatz der Mischungen von Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen mit HEAA als Reaktivverdünner im Gewichtsverhältnis 1:1.

Sulfonsäure-funktionalisiertes Polysiloxan	DMA _K -TS	DAA _K -TS	TMA _K -TS	TMAA _K -TS	GMA _K -TS
C=C - Gehalt pro g Polysiloxan [mmol]	2,7	2,2	3,6	2,6	2,6
C=C - Endumsatz	72 %	78 %	90%	96 %	88%

Die Messergebnisse zeigen, dass sowohl HEAA und HEMA geeignete Reaktivverdünner darstellen, mit denen ein durchaus starkes organisches Netzwerk ausgebildet werden kann. Aus den Polymerisationsuntersuchungen geht zudem hervor, dass die Menge des eingesetzten Reaktivverdünners den größten Einfluss auf den C=C-Endumsatz bei der Polymerisation hat. Die Wahl zwischen HEMA und HEAA als Reaktivverdünnern hat auf den maximalen C=C-Endumsatz nur einen geringeren Einfluss. Jedoch spielt die Viskosität der beiden Monomere eine große Rolle in der Verarbeitbarkeit der Mischsysteme. Ein Gewichtsverhältnis von Sulfonsäure-funktionalisiertem Polysiloxan zu HEMA bzw. HEAA von 1 : 1 erweist sich bisher als günstig. Hier konnte in allen Fällen ein hoher Umsetzungsgrad erreicht und folglich ein starkes organisches Netzwerk ausgebildet werden. Insgesamt erweisen sich alle synthetisierten Polysiloxane hinsichtlich ihres Polymerisationsverhaltens in diesem Mischungsverhältnissen als geeignet für eine Anwendung als Dentaladhäsiv. Daher wurden im nächsten Schritt (Kapitel 4.3.4) erste orientierende Untersuchungen hinsichtlich der Verbundfestigkeit dieser Mischungen zu Schmelz und zu gängigen Kompositmaterialien mittels Haftschermessungen durchgeführt.

4.3.4 Untersuchungen zur Verbundfestigkeit der synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxan/HEMA-bzw. HEAA-Mischsysteme zu Rinderschmelz und gängigen dentalen Kompositen

Neben den Untersuchungen des Ätz- und des Polymerisationsverhaltens wurden orientierende Untersuchungen zur Verbundfestigkeit, d.h. die Anbindung an die Zahnhartsubstanz und das Kompositmaterial durchgeführt. Dazu wurden Haftungsuntersuchungen der in Kapitel 4.3.3 hergestellten Adhäsivsysteme bestehend aus den Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane und HEMA bzw. HEAA durchgeführt. Die Untersuchungen dienen der Abschätzung des Potentials als Adhäsivmaterial und sollen hinsichtlich nachfolgender detaillierteren Untersuchungen Tendenzen aufzeigen. Zur Bewertung der Haftungsfähigkeit von Adhäsivmaterialien gibt es verschiedene gebräuchliche Standardverfahren, die *In-vitro* durchführbar sind. Angewendet werden zum einen Scherversuche mit einer Krafteinleitung parallel zur Verbundfläche und zum anderen Zugversuche mit Krafteinleitung senkrecht zur Verbundfläche. In dieser Arbeit wurde die Haftfestigkeit durch Scherversuche mit der Universalprüfmaschine Typ Z100 (Zwick) gemäß der ISO 11405 gemessen^[137].

Für die Haftungsuntersuchungen wurden die in Kapitel 4.3.1 in Epoxidharz eingebetteten Rinderzähne verwendet. Die Oberfläche der Zähne wurde mit Schleifpapier der Körnung 1000 angeraut und nach der Trocknung ein Klebefilm mit kreisrunder Aussparung von 4 mm Durchmesser aufgeklebt. In einer dünnen Schicht wurden die Adhäsivsysteme a) - h) (Tabelle 7) mit einem Mikropinsel auf die Kreisfläche gleichmäßig aufgetragen und für 30s zum Ätzen einwirken gelassen. Nach kurzem Verblasen mit Druckluft wurde das Material mit dem Halogenlichtgerät Polofil® Lux (VOCO GmbH) für 60s gehärtet. Nach der Aushärtung des Adhäsivmaterials wurde im nächsten Schritt ein Teflonring mit einem Innendurchmesser von 5 mm aufgelegt und eine dünne Schicht eines Kompositmaterials mit einem Planstopfer eingebracht. Für die ersten Untersuchungen wurde als Kompositmaterial das kommerziell erhältliche Grandio® (VOCO GmbH) gewählt, ein auf Bis-GMA basiertes Füllungskomposit, mit einem Füllstoffanteil von 89 Gew.-%. Grandio® wurde wie nach Angaben des Herstellers schichtweise eingearbeitet und ausgehärtet, bis der Kompositstift eine Höhe von ca. 6 mm erreicht hatte. Anschließend wurde der Teflonring und der Klebefilm entfernt. Bei allen Proben fiel schon bei diesem Vorgang der Kompositstift ab. An der Haftfläche war deutlich zu erkennen, dass das Adhäsivmaterial mit der Schmelzoberfläche einen festeren Verbund eingegangen ist, während zum Kompositmaterial praktisch kein

Verbund erzeugt wurde. Eine Vielzahl verschiedener Effekte, wie etwa unterschiedliche polymerisierbare Gruppen, Unterschiede in der Hydrophilie, was zu einer unzureichenden Benetzung zwischen Komposit und Adhäsivmaterial führt, oder die Intensität der Sauerstoffinhibierungsschicht hinsichtlich des Adhäsivs können eine Ursache hierfür sein. Da es sich hier um ein sehr komplexes System mit vielen Variablen handelt, die abgeändert werden können, wurde daher zunächst der Einfluss der Hydrophilie des Kompositmaterials untersucht. Kommerziell erhältliche Komposite werden jeweils auf dazugehörige Adhäsivmaterialien abgestimmt, welche im Allgemeinen weniger hydrophil sind wie die in dieser Arbeit hergestellten Sulfonsäurehaltigen Adhäsivsysteme a) - h). Dadurch kommt es womöglich zu keiner ausreichenden Benetzung an der Grenzfläche zwischen Adhäsivmaterial und Komposit, so dass dort keine Copolymerisation stattfindet. Folglich war es notwendig, ein angepasstes Kompositmaterial herzustellen, dessen monomere Matrix aus hydrophileren Komponenten besteht. Dazu wurde in ersten Versuchen das in Kapitel 4.1.3.1 synthetisierte Methacrylat-funktionalisierte Polysiloxan GMA_K herangezogen. Als Füllstoffe wurden 80 Gew.-% einer Drei-Korn-Fraktion in dieses eingearbeitet. Die verwendete Drei-Korn-Fraktion bestand aus den silanisierten Glaspartikeln NF 180 (18 Gew.-%), UF 400 (15 Gew.-%) und K 6 (68 Gew.-%) (Schott AG) mit den maximalen Primärpartikelgrößen von 180 nm, 400 nm und 3 μm . Als Initiator diente das gängige System CQ/DABE. Das aus diesen Komponenten hergestellte Kompositmaterial (M-01) wurde anschließend auf die mit den adhäsiven Systemen a) - h) geätzten Kreisflächen in mehreren Schichten aufgetragen und ausgehärtet. Der Teflonring und der Klebefilm wurden anschließend entfernt und die Proben bei Raumtemperatur für 24 h trocken gelagert. Abbildung 80 zeigt eine Aufnahme des Kompositstiftes aus M-01 befestigt auf einem präparierten Rinderzahn.



Abbildung 80: Für den Schertest nach ISO 11405 präparierter Rinderzahn.

Die Prüfkörper wurden für die Scherversuche in einer nach Schmitz und Schulmeyer modifizierten, eigenangefertigten Prüfvorrichtung (Abbildung 81) so eingespannt, dass

in der Universalprüfmaschine der Kompositstift mit Hilfe eines Metallkeils mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min von dem Rinderzahn abgeschert werden konnte^[138].

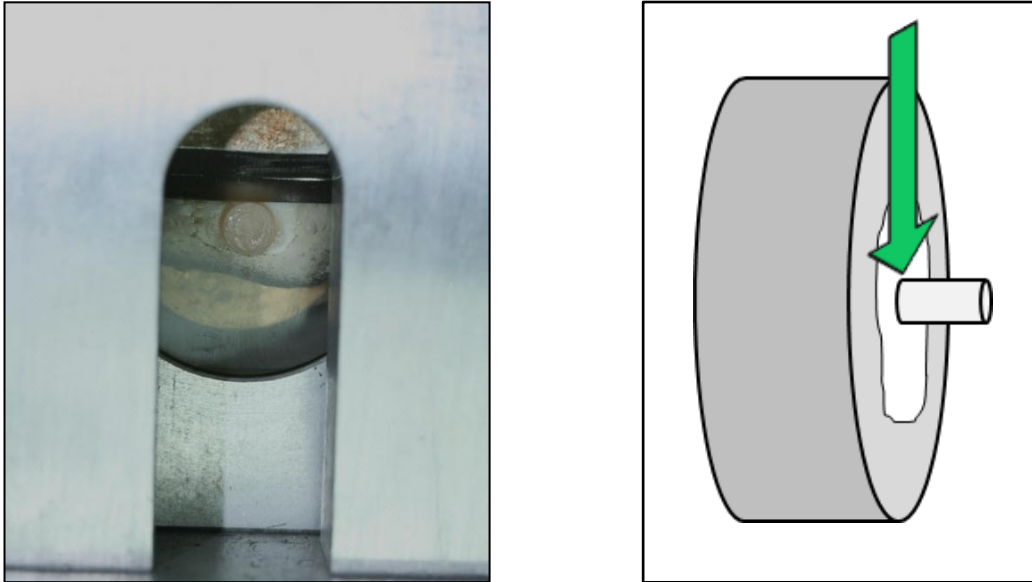


Abbildung 81: Präparierter Prüfkörper in einer nach Schmitz und Schulmeyer modifizierten Prüfvorrichtung^[138] und schematische Darstellung des Abschervorgangs.

Die für diesen Abschervvorgang erforderliche Kraft wurde mit Hilfe der Software TestXpert® (Zwick) registriert. Um die Haftfestigkeit berechnen zu können, wurde die gemessene Kraft durch die gemessene Verbundoberfläche des jeweiligen Prüfkörpers dividiert (s. Gleichung 3).

$$\text{Haftfestigkeit [MPa]} = \frac{\text{Scherkraft [N]}}{\text{Verbundoberfläche [mm}^2\text{]}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Es zeigte sich jedoch, dass die Adhäsivsysteme a) bis e) (Tabelle 7) bereits beim Aufsetzen des Schermessers durch die auftretende Vorschubspannung abgeschert wurden und in Folge dessen keine Scherkraft messbar war. Die Proben f) - h) wurden schon bei geringer Scherspannung abgeschert und führten mit 0,2, 0,4 und 1,2 MPa zu sehr niedrigen Haftwerten. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen selbststützenden Adhäsiven, deren typische Haftwerte mit dieser Methode im Bereich von 15-30 MPa liegen, sind diese Haftwerte bei weitem nicht ausreichend^[139]. Da es sich bei der im Kompositmaterial als Matrixsystem eingesetzten Verbindung GMA_K um ein Methacrylat-funktionalisiertes Polysiloxan handelt, ist eine mögliche Ursache für die ungenügende Haftung zu den (Meth)acrylamid-haltigen Adhäsivsystemen die unterschiedliche Reaktivität der polymerisierbaren Gruppen, was zu einer unzureichenden Copolymerisation führt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Scherhaftmessungen auf Basis der verschiedenen synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane (Mischungen mit HEMA bzw. HEAA; Verhältnis 1:1) und kommerziell erhältlichen Komposit Grandio sowie die experimentellen Komposite M-01 und HA-01.

Adhäsivsystem	Scherhaftwerte [MPa]		
	Grandio®	M-01 (GMA _K -Matrix)	HA-01 (HEAA-Matrix)
a) DMA _K -TS:HEMA	Keine Haftung	Keine Haftung	Keine Haftung
b) DMA _K -TS:HEAA			
c) DAA _K -TS:HEMA			
d) DAA _K -TS:HEAA			0,8
e) TMA _K -TS:HEMA		0,6	
f) TMA _K -TS:HEAA		0,2	0,3
g) TMAA _K -TS:HEAA		0,4	2,9
h) GMA _K -TS:HEAA		1,2	1,6

Um den Einfluss der polymerisierbaren Gruppen auf das Haftungsvermögen zu untersuchen, wurde ein drittes Kompositmaterial (HA-01) hergestellt, dessen monomere Matrix aus HEAA besteht und mit 80 Gew.% Füllstoff vermischt ist. Da HEAA ein Acrylamid-haltiges Monomer ist, sollte eine verbesserte Copolymerisation insbesondere mit den (Meth)acrylamid-haltigen Adhäsivsystemen zu erwarten sein. Dazu wurden die Rinderzähne mit den Adhäsivsystemen a)-h) angeätzt und das Kompositmaterial anschließend aufgebracht und ausgehärtet. Der Kompositstift wurde mit dem bereits beschriebenen Verfahren abgeschert. Bei den Adhäsivsystemen a)-c) wurde keine Haftung zum Kompositmaterial erzeugt und der Kompositstift fiel bereits beim Aufsetzen des Schermessers ab. Mit den Adhäsivsystemen d)-h) war ein Schertest möglich, der zu Haftwerten zwischen 0,3 und 2,9 MPa führt. Eine Verbesserung in der Haftung wurde somit erreicht, jedoch entsprechen diese Werte einer geringen Verbundfestigkeit und sind somit nicht ausreichend. Eine große Anzahl an weiteren Variablen, die Einfluss auf das Haftungsvermögen haben, sind im Rahmen weiterer Arbeiten zu untersuchen. Wie etwa die Doppelbindungsichte in der Sauerstoffinhibierungsschicht, der Einfluss des Verhältnisses von Doppelbindungen zu Sulfonsäuregruppen. Ebenfalls stehen weitere Untersuchungen zu Carbon- und Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen aus. Des Weiteren ist eine Optimierung der Zusammensetzung des Adhäsivs: alternative Reaktivverdünner bzw. Initiatorsystem

Allgemeiner Teil

durchzuführen und ein darauf abgestimmtes Komposit zu entwickeln. Darüber hinaus müssen zusätzliche Faktoren die den Verbund zum Komposit beeinflussen, wie die Probenpräparation oder der Messaufbau untersucht und gegebenenfalls optimiert werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Synthese und Charakterisierung von Sulfonsäure bzw. Sulfon- und Carbonsäure-funktionalisierten Polysiloxanen für die Anwendung als selbstätzendes Dentaladhäsiv. Die grundlegende Aufgabe eines Dentaladhäsivs ist es, eine starke und langzeitstabile Verbindung zwischen Zahnhartsubstanz und Kompositmaterial zu gewährleisten. Aktuell auf dem Markt erhältliche selbstätzende Adhäsivmaterialien können jedoch das enorme Anforderungspaket teilweise nur unzureichend erfüllen. Diese enthalten meist Phosphor- bzw. Phosphonsäure-funktionalisierte Monomere, deren Hauptproblem eine ungenügende Ätzwirkung auf Dentin ist. Monomere mit stärkeren Säuregruppen, wie etwa Sulfonsäuregruppen, beschränken sich momentan auf Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS), welche lediglich in zwei kommerziell erhältlichen Adhäsivsystemen in geringen Mengen zugesetzt wird. Als Folge dieses aktuellen Forschungsbedarfs befasste sich diese Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung neuartiger Sulfonsäure- bzw. Sulfon- und Carbonsäure-funktionalisierter Polysiloxane (Kapitel 4.1-4.2) und der Untersuchung dieser hinsichtlich ihrer Eignung als selbstätzendes Adhäsivmaterial (Kapitel 4.3).

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4.1) wurden neue Sulfonsäure-funktionalisierte Silane synthetisiert, die eine polymerisierbare Gruppe in Form einer Methacrylat- bzw. (Meth)acrylamidgruppe enthalten. In den ersten zwei durchgeführten Synthesen wurde das Epoxy-funktionalisierte Silan 3-Glycidyl-oxypropyl(methyl)diethoxysilan (GLYMOM) durch nukleophile Substitution mit Natriumsulfit (Kapitel 4.1.1.1) bzw. Aminoethylsulfonat umgesetzt (Kapitel 4.1.1.3). Die Syntheseprodukte wurden in hohen Ausbeuten erhalten, wobei in beiden Fällen vorwiegend der β -substituierte Alkohol entstand. Im nächsten Schritt wurden die Silane vollständig hydrolysiert allerdings nur teilweise kondensiert. Das anorganische Netzwerk wurde folglich nicht vollständig ausgebildet. Im letzten Syntheseschritt wurde die im ersten Schritt entstandenen Hydroxy- bzw. Aminogruppen mit Methacrylsäurechlorid zu dem entsprechenden Methacrylat/amid-funktionalisierten Polysiloxan umgesetzt (Kapitel 4.1.1.2). Dabei reagierte im ersten Fall nur etwa die Hälfte

Zusammenfassung und Ausblick

der Hydroxygruppen mit Methacrylsäurechlorid. Da auf Grund des niedrigen Anteils an polymerisierbaren Gruppen durch Polymerisation kein ausreichend starkes organisches Netzwerk zu erwarten ist, wurden auf weitere Untersuchungen hinsichtlich der Eignung als adhäsives Dentalmaterial verzichtet. Im zweiten Fall kam es zur Polymerisation während der Reaktion.

Eine alternative Möglichkeit, eine Sulfonsäuregruppe einzuführen, wurde in einer weiteren Synthese untersucht. Dazu wurde die Aminogruppe von 3-Aminopropylmethyl-diethoxysilan mit Natriumvinylsulfonat umgesetzt. Neben dem gewünschten Syntheseprodukt entstanden jedoch verschiedene Nebenprodukte, wie etwa Hydroxyethylsulfonat, welches teilweise eine Umesterungsreaktion mit den Ethoxygruppen des Siliziums einging. Bedingt durch die Löslichkeit der verschiedenen Reaktionsprodukte ausschließlich in Wasser, konnte keine Isolierung des gewünschten Produkts erreicht werden. Daher wurde diese Synthesever variante ebenfalls nicht weiter verfolgt.

Aus den durchgeführten Versuchen wurde deutlich, dass aufgrund des stark hydrophilen Charakters der sulfonierten Silane eine Umsetzung mit Methacrylsäurechlorid ausschließlich in wässriger Lösung durchgeführt werden kann. Das aber hat den entscheidenden Nachteil, dass der Funktionalisierungsgrad des Silans mit Methacrylatgruppen durch Bildung von Nebenprodukten wie z.B. Methacrylsäure relativ gering ist. Um das zu umgehen wurde ein neuer Syntheseweg entwickelt, der eine Sulfonierung erst nach Einführung der Methacrylatgruppe möglich machten. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Epoxygruppe von GLYMOM mit Methacrylsäure umgesetzt und das resultierende Silan anschließend hydrolysiert und kondensiert. Das funktionalisierte Polysiloxan bestand aus einem Isomergemisch aus α - und β -substituierten Alkoholgruppen. Im nächsten Syntheseschritt wurde die Sulfonsäuregruppe durch Thiol-En Addition von Thioethylsulfonat an der Methacrylatdoppelbindung eingeführt. Für erste Versuche wurde ein Molverhältnis von Thioethylsulfonat zu Methacrylatgruppen von 1:4 gewählt. Wie erwartet wurde bei dieser Reaktion ein Polysiloxan erhalten, welches durchschnittlich an jeder vierten Silaneinheit mit einer Sulfonsäuregruppe funktionalisiert ist. Da das Verhältnis von Thioethylsulfonat zu Methacrylatgruppen beliebig variierbar ist, ist es möglich, den Anteil an Sulfonsäuregruppen zu polymerisierbaren Gruppen im Syntheseprodukt direkt zu steuern. Ist der polymerisierbare Anteil hoch, so kann ein starkes organisches Netzwerk durch Polymerisation erzeugt werden, was zu einer hohen mechanischen Stabilität und Eigenfestigkeit des Materials führen sollte. Eine hohe Anzahl an

Sulfonsäuregruppen hingegen stellt sicher, dass eine starke Ätzwirkung auf Schmelz und Dentin gewährleistet wird. Durch diese Variation ist es prinzipiell möglich, ein Material mit optimaler Ätzwirkung und ausreichenden mechanischen Eigenschaften zu synthetisieren. Für eine Anwendung in Einkomponentensystemen ist die synthetisierte Verbindung jedoch nicht geeignet, da die Säurestärke der Sulfonsäuregruppe hier zur Esterspaltung der Methacrylatgruppe unter Bildung von freier Methacrylsäure führte. In diesem Fall ist es sinnvoll sich andere bereits etablierte Applikationsmöglichkeiten wie z.B. Zweiflaschensysteme oder Blister-anwendungen anzuschauen. Andererseits ist es möglich, anstelle einer Esterbindung eine hydrolytisch stabilere Amidbindung einzusetzen, was in den folgenden Synthesevarianten durchgeführt wurde.

Zur Einführung einer (Meth)acrylamidgruppe wurden zwei Amino-funktionalisierte Silane: 3-((2-Aminoethyl)aminopropyl)trimethoxysilan (DAMOM) und Trimethoxysilylpropyldiethylentriamin (TRIAMO) mit Methacrylsäurechlorid, Acrylsäurechlorid bzw. einer Kombination aus beiden umgesetzt (Kapitel 4.1.4.1). Das Verhältnis der Edukte wurde jeweils so gewählt, dass eine vollständige Umsetzung der Aminogruppen möglich ist. Die synthetisierten Silane wurden in hohen Ausbeuten als viskose Flüssigkeiten erhalten (s. Tabelle 2, S. 557) und weisen eine hohe Anzahl an polymerisierbaren Gruppen auf. Zur Ausbildung des anorganischen Netzwerks wurden die Silane im nächsten Schritt hydrolysiert und kondensiert (Kapitel 4.1.4.2). Im Fall der Bi(meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane wurden hauptsächlich Ketten und größere Ringverbindungen als Kondensationsprodukte nachgewiesen. Die Tri(meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane bestanden hauptsächlich aus einem dreidimensionalen Netzwerk, demzufolge das gewünschte anorganische Netzwerk erfolgreich aufgebaut wurde.

Im letzten Syntheseschritt erfolgte die Einführung der Sulfonsäuregruppe über eine Thiol-En-Addition von Thioethylsulfonat an einer (Meth)acrylamidgruppe pro Silaneinheit (Kapitel 4.1.4.3). Wie erwartet erfolgte diese Addition aufgrund der höheren Reaktivität selektiv an den sekundären (Meth)acrylamidgruppen. Die Umsetzung der Bi(meth)acrylamid- und Tri(meth)acrylamid-funktionalisierten Silane führte zu wasserlöslichen Feststoffen, deren konzentrierte Lösungen sehr niedrige pH-Werte aufweisen. Folglich wurden mit dieser Synthesevariante Sulfonsäure-funktionalisierte Polysiloxane mit der gewünschte Säurestärke realisiert und eine starke Ätzwirkung auf dem Zahnmaterial war daher zu erwarten. Untersuchungen zu den Auswirkungen der unterschiedlichen Verhältnisse von Sulfonsäuregruppen zu polymerisierbaren Gruppen in den Bi(meth)acrylamid und Tri(meth)acrylamid-

funktionalisierten Polysiloxane auf das Ätz- bzw. Polymerisationsverhalten sowie den Haftungseigenschaften wurde im dritten Teil dieser Arbeit (Kapitel 4.3) durchgeführt. Darüber hinaus wurde im zweiten Teil dieser Arbeit ein polymerisierbares Polysiloxan hergestellt, das sowohl mit Sulfonsäure- als auch mit Carbonsäuregruppen funktionalisiert ist (Kapitel 4.2). Dazu wurde eine selektive Addition von Maleinsäureanhydrid an der primären Aminogruppe von 3-((2-Aminoethyl)-aminopropyl)trimethoxysilan (DAMOM) durchgeführt (Kapitel 4.2.1). Das Syntheseprodukt DMSA wurde in hoher Ausbeute mit der gewünschten Anzahl an sekundären Maleinsäureamidgruppen erhalten. Die freien funktionalisierbaren sekundären Aminogruppen wurden anschließend mit Methacrylsäurechlorid umgesetzt (Kapitel 4.2.2). Die Charakterisierung des resultierenden DMSA-MA bestätigt die vollständige Addition des Methacrylsäurechlorids an die sekundären Aminogruppen bzw. die freien primären Aminogruppen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass bereits bei dieser Reaktionsführung eine Hydrolyse und Kondensation des Silans erfolgte. Dementsprechend wurde auf einen separaten Hydrolyse/Kondensationsschritt verzichtet und im darauf folgenden Syntheseschritt direkt die Sulfonsäure, durch selektive Umsetzung der Doppelbindung der Maleinsäureamidgruppe mit Natriumsulfit, eingeführt (Kapitel 4.2.3). Dabei wurde die gewünschte vollständige Umsetzung der Doppelbindung mit Natriumsulfit realisiert. Somit enthält das synthetisierte Polysiloxan die vorgesehene Anzahl an Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen sowie Methacrylamidgruppen. Sowohl eine starke Ätzwirkung der Sulfonsäuregruppe als auch eine Verbesserung der Adhäsion aufgrund der komplexierenden Eigenschaft der Carbonsäuregruppe sind hier zu erwarten.

Untersuchungen hinsichtlich der Eignung der in Kapitel 4.1 und 4.2 synthetisierten Polysiloxane als Dentaladhäsiv wurden im dritten und letzten Teil dieser Arbeit durchgeführt. Wie in Kapitel 2.3.1 bereits beschrieben, basiert die Adhäsion an der Zahnschmelz hauptsächlich auf mikromechanischer Retention. Die Rauheit der Oberfläche ist daher ein wichtiger Faktor, der ausschlaggebend für die Haftung des Adhäsivmaterials an der Zahnschmelz ist. Zur Überprüfung der Ätzwirkung der synthetisierten Verbindungen wurden kreisförmige Flächen auf dem Schmelzpräparierter Rinderzähne angeätzt und anschließend die mittlere Rauheit mittels Laserprofilometrie bestimmt (Kapitel 4.3.1). Als Vergleichssubstanzen dienten unter anderem das Phosphorsäure basierte Ätzgel VOCOCID und das Sulfonsäure-funktionalisierte Monomer AMPS. Durch den Ätzzvorgang auf dem Rinderschmelz wurde bei allen untersuchten Verbindungen eine ähnliche durchschnittliche

Abtragstiefe festgestellt. Die mit dem Laserprofilometer bestimmten mittleren Rauheiten bestätigen die starke Ätzwirkung der Sulfonsäure-funktionalisierten Verbindungen auf dem Schmelz. Diese liegen teilweise sogar über den Ergebnissen der Vergleichssubstanzen VOCOCID und AMPS und können folglich was dieses Kriterium betrifft, mit den Standardadhäsivmaterialien konkurrieren.

Neben der Erzeugung einer rauen Oberfläche soll das Adhäsivmaterial des Weiteren während der radikalischen Polymerisation ein starkes organisches Netzwerk ausbilden, um die nötige mechanische Stabilität bzw. Eigenfestigkeit des Verbundes zwischen Zahnschmelz und Restaurationsmaterial sicherzustellen. Dazu wurde das Polymerisationsverhalten der synthetisierten Polysiloxane mittels Photo-DSC Messungen untersucht (Kapitel 4.3.3). Als Initiator wurde das System Kampherchinon/DABE verwendet. Aufgrund der Konsistenz der Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane wurde HEMA als Reaktivverdünner in zwei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen eingesetzt. Die Photo-DSC Ergebnisse zeigen, dass mit höherem Gehalt an Reaktivverdünner, die Viskosität der Mischung vor der Polymerisation niedriger ist, und daher höhere Umsetzungsgrade erreicht werden. Um den Einfluss des Reaktivverdünners auf die radikalische Polymerisation zu bestimmen wurden weitere Untersuchungen mit HEAA, einem Acrylamid-funktionalisierten Monomer, anstelle von HEMA durchgeführt. Der C=C-Endumsatz wurde mit diesen Mischungen nach durchschnittlichen der gleichen Zeit erreicht, jedoch wurden deutlich höhere Umsetzungsgrade ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane mit üblichen Reaktivverdünnern ein starkes organisches Netzwerk ausbilden und daher über eine genügende hohe mechanische Stabilität verfügen sollten.

Abschließend wurden orientierende Haftungsuntersuchungen der funktionalisierten Polysiloxane zum Schmelz und zum Kompositmaterial durchgeführt (Kapitel 4.3.4). Dazu wurden Scherhaftmessungen mit den in Kapitel 4.3.3 hergestellten Mischungen durchgeführt. Diese wurden auf den Rinderschmelz aufgetragen, ausgehärtet und anschließend mit einem Kompositstift versehen. In Verbindung mit dem kommerziell erhältlichen Kompositmaterial Grandio® (VOCO GmbH) wurde nur ein Versagen der Haftung zwischen dem Adhäsivmaterial und dem Komposit beobachtet nicht aber zwischen Adhäsivmaterial und Zahnmaterial. Eine Vielzahl verschiedener Effekte, wie etwa Unterschiede in der Hydrophilie, unterschiedliche polymerisierbare Gruppen, die Intensität der Sauerstoffinhibierungsschicht oder eine schlechte Benetzung zwischen Komposit und Adhäsivmaterial können eine Ursache hierfür sein. Da es sich hier um ein

Zusammenfassung und Ausblick

sehr komplexes System mit vielen Variablen handelt, die abgeändert werden können, wurde daher zunächst der Einfluss der Hydrophilie des Kompositmaterials untersucht. Dazu wurde das in Kapitel 4.1.3.1 synthetisierte Methacrylat-funktionalisierte Polysiloxan GMA_k als Matrixkomponente verwendet. Es zeigte sich, dass auch in diesem Fall keine Haftung beziehungsweise nur eine sehr geringe Haftung zum Kompositmaterial erzeugt wurde. Um den Einfluss der polymerisierbaren Gruppe des Kompositmaterials auf die Haftung zu untersuchen, wurde ein weiteres Komposit auf der Basis des Acrylamid-funktionalisierten Monomers HEAA hergestellt. Jedoch wurden auch hier nur sehr geringe Haftwerte gemessen. Um eine Verbesserung der Haftwerte zu erzeugen ist es notwendig, im Rahmen weiterer Arbeiten eine Optimierung der Zusammensetzung des Adhäsivsystems durchzuführen sowie den Einsatz von alternativen Reaktivverdünner bzw. neuen Initiatoren zu untersuchen, um anschließend ein darauf abgestimmtes Kompositmaterial zu entwickeln. Weitere Einflussfaktoren auf den Verbund zum Komposit und zum Zahnmaterial, wie etwa die Probenpräparation und der Messaufbau, müssen ebenfalls optimiert werden.

6 EXPERIMENTELLER TEIL

6.1 Chemikalienverzeichnis

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Lösungsmittel und Substanzen wurden von den in Tabelle 8 angegebenen Herstellern bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Reaktionen, die einen Feuchtigkeits- oder Sauerstoffausschluss erforderten, wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt und die Substanzen über Einwegspritzen durch Septa oder im Argongegenstrom zugegeben. Das verwendete Wasser wurde ausschließlich aus einer Reinstwasseranlage bezogen.

Tabelle 8: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien mit Angabe des Herstellers.

Bezeichnung	Hersteller
Acrylsäurechlorid	Sigma Aldrich
Amberlite IR 120	Merck
2-Aminoethansulfonat Natriumsalz, 99 %	Alfa Aesar
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS, 99 %	Sigma Aldrich
3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilan	Sigma Aldrich
N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylethyldimethoxysilan DAMOM	Alfa Aesar
Chloroform-d ₁ , 99,8 %	Deutero GmbH
Deuteriertes Wasser, D ₂ O	Sigma Aldrich
Ethanol, ≥ 99,5 %	Sigma Aldrich

Experimenteller Teil

Ethylacetat, $\geq 99,8\%$	Sigma Aldrich
Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, $\geq 99\%$, DABE	Sigma Aldrich
3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan GLYMOM	VOCO GmbH
Hydroxyethylacrylamid HEAA	Sigma Aldrich
Hydroxyethylmethacrylamid HEMA	VOCO GmbH
Kaliumbromid KBr	Sigma Aldrich
Kampherchinon CQ, 97 %	Sigma Aldrich
Maleinsäureanhydrid, 98 + %	Alfa Aesar
Methacrylsäurechlorid	Fluka
Natriumsulfit Na_2SO_3	Fluka
Natriumhydroxid	Alfa Aesar
Natrium Vinylsulfonat, wässrige Lösung, tech., 25 Gew.-%	Sigma Aldrich
Salzsäure 1N	Fluka
2-Thioethylsulfonat Natriumsalz	Fluka
Toluol, abs. 99,8 %	Sigma Aldrich
Triethylamin, $\geq 99\%$	Sigma Aldrich
(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin	ABCR
Vinylsulfonat 25 Gew.% wässrige Lösung	Sigma Aldrich

6.2 Messmethoden

6.2.1 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren wurden mit dem Multikern-NMR-Spektrometer Bruker Avance DPX 400 der Firma Bruker angefertigt. Die Messfrequenzen betragen 400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C) und 76 MHz (^{29}Si). Als deuteriertes Lösungsmittel wurde Deutero-Chloroform (CDCl_3) bzw. deuteriertes Wasser (D_2O) eingesetzt. Als interner Standard wurde bei Messungen in CDCl_3 Tetramethylsilan (TMS) und bei Messungen in D_2O D-Natrium 4,4-dimethylsilapentane-1-sulphonat (DSS) verwendet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und wurden auf den jeweiligen Standard referenziert. Für die Angabe der Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen oder deren Kombinationen angegeben: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, m=Multiplett. Die Auswertung der Kopplungskonstanten J (Angabe in Hz) in den ^1H -NMR-Spektren erfolgte nach 1. Ordnung. ^{13}C -NMR-Spektren wurden mittels ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen und die Zuordnung der Signale mit Hilfe des DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)-bzw. APT (Attached Proton Test) Verfahrens ermittelt.

6.2.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit dem FTIR-Spektrometer Magna-IR 760 der Firma Nicolet. Dieses detektiert dabei einen Wellenzahlenbereich von $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$. Feste Proben wurden mit KBr vermengt und als Presslinge präpariert. Viskose Proben wurden als dünner Film auf KBr-Presslinge aufgetragen und vermessen. Nachstehende Abkürzungen wurden bei der Angabe der relativen Bandenintensitäten benutzt: s = stark, m = mittel, w = schwach

6.2.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Bilder wurden mit der Supra 25 der Firma Zeiss mit einem Vergrößerungsfaktor von 100-10.000 aufgenommen. Die Proben wurden dazu mit klebender Kohlefolie präpariert und mit Pt besputtert.

Experimenteller Teil

6.2.4 Gel-Permeationschromatographie (GPC)

Es wurde die isokratische Doppelpumpe P100 von Spectra Series verwendet mit einer Flussrate von 1,0 mL/min. Als Elutionsmittel diente Tetrahydrofuran. Zur Detektion wurde der UV-Detektor LCD 500 von GAT und der Brechungsindexdetektor RI2000 von Schambeck verwendet.

6.2.5 μ -Raman

Raman-Spektren wurden mit dem konfokalen Mikro-Raman Spektroskop LabRam der Firma Jobin Yvon Horiba bei einer Anregungswellenlänge des He-Ne Laser von 633 nm aufgenommen. Der Laserstrahl wurde mit einem Objektiv bei 50-facher Vergrößerung auf die Probe fokussiert. Die Proben wurden hierfür auf einen Glasobjektträger aufgebracht. Die Anregung erfolgte mit einer Leistung von 11 mW.

6.2.6 Rheometer

Die Viskosität der synthetisierten Harze wurden mit dem spannungskontrollierten Bohlin Rheometer CVO 10 mit Kegel/Platte-Geometrie bestimmt. Für niedrig viskose Harze wurde ein Kegel mit einem Durchmesser von 40 mm für hochviskose ein Kegel mit 20 mm verwendet. Es wurde die sogenannte Stufenmethode eingesetzt, bei der die Schubspannung linear ansteigt. Die Anfangsschubspannung lag bei 0,8 Pa, die Endschubspannung bei 4000 Pa. Es wurde jeweils die Viskosität bei 25 °C und 40 °C bestimmt.

6.2.7 Photo-DSC

Die photokalorimetrischen Messungen wurden mit dem DSC 204 F1 Phoenix® der Firma Netzsch durchgeführt. Die zu messende Probe wurde während der Messung mit der Quecksilber Entladungslampe Delolux 04 der Firma Delo bestrahlt. Das Emissionsspektrum der Lampe liegt im Bereich 315-500 nm. Die Intensität des Lichtleiters beträgt am Ausgang $> 8000 \text{ mW/cm}^2$.

6.2.8 Profilometer

Zur Messung der Oberflächenrauheit wurde das Laserprofilometer der Firma UBM verwendet. Die mittlere Rauheit wurde nach DIN 4768 bestimmt.

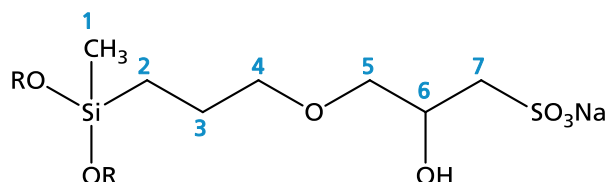
6.2.9 Universalprüfmaschine

Für die Scherversuche mit einer Universalprüfmaschine (Z100, Zwick) nach der ISO 11405 durchgeführt. In einer nach Schmitz und Schulmeyer modifizierten Prüfvorrichtung wurden die Prüfkörper eingespannt und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mm/min abgeschert.

6.3 Synthese Sulfonsäure-funktionalisierter Polysiloxane

6.3.1 Synthese von GS_K-MA

6.3.1.1 Sulfonierung von 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan zu GS_K



Zu einer Lösung aus 8,91 g (0,036 mol) 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan und 20 mL Ethanol wurde unter Rückfluss eine Lösung von 4,63 g (0,036 mol) Na₂SO₃ in 10 mL H₂O unter Rühren zugetropft. Nach 4 h wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und Ethanol unter vermindertem Druck (9 mbar, 40 °C) entfernt. Die wässrige Lösung wurde zweimal mit Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit 1 N HCl auf einen pH von etwa 1 eingestellt und für 3 d bei RT gerührt. Nach Neutralisation mit einer 1 N NaOH-Lösung wurden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum (3 · 10⁻² mbar) entfernt.

Ausbeute: 9,15 g (91 %)

Konsistenz: Farbloser Feststoff,

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₇H₁₅NaO₆Si): 278,33 g/mol (pro Silaneinheit)

¹H-NMR (400,1 MHz, D₂O)

δ [ppm]: 0,11 (s, 3H, H-1), 0,57 (t, 2H, ³J_{HH} = 8,3 Hz, H-2), 1,77 (p 2H, ³J_{HH} = 8,2 Hz, H-3), 3,0-3,2 (m, 2H, H-7), 3,5-3,7 (m, 4H, H-4/5), 4,28 (sept., 1H, ³J_{HH} = 5,1 Hz, H-6)

¹³C-NMR (100,6 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -0,34 (C-1), 14,49 (C-2), 24,77 (C-3), 56,18 (C-4), 68,61 (C-6), 75,24 (C-7), 76,22 (C-5)

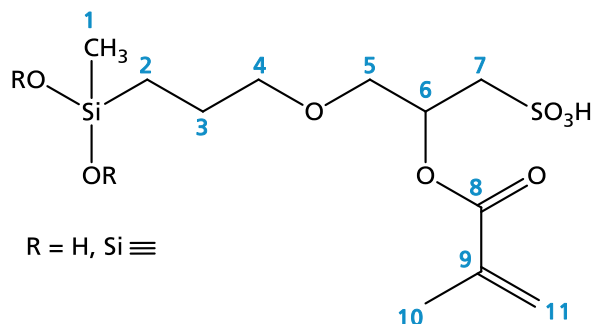
²⁹Si-NMR (75,5 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -2,0 D⁰, -10,84 D¹, -22,01 D²

FT-IR (KBr)

ν [cm⁻¹]: 3436 (m), 2936 (m), 2874 (m), 1717 (w), 1653 (w) 1417 (m), 1263 (s), 1212 (s), 1103 (s), 1048 (s), 797 (m), 623 (m), 586 (m), 527 (m)

6.3.1.2 Methacrylierung von GS_K



In 10 mL H₂O wurden 9,15 g (0,033 mol) GS_K und 2,79 g (0,070 mol) NaOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter starkem Rühren 4,0 mL Methacrylsäurechlorid hinzuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 30 °C erwärmt und für 5 h gerührt. Anschließend wurde die wässrige Lösung zweimal mit je 20 mL Ethylacetat gewaschen, die Lösung mit Amberlite IR-120 behandelt und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 10,03 g (94 %)

Konsistenz: Weißes hochviskoses Harz

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₁₁H₂₀O₇SSi): 324,42 g/mol (pro Silaneinheit)

¹H-NMR (400,1 MHz, D₂O)

δ [ppm]: 0,21 (s, 3H, H-1), 0,63 (m, 2H, H-2), 1,71 (m 2H, H-3), 1,91 (s, 1,6H, H-10), 3,12 (m, 2H, H-4), 3,58 (m, 4H, H-5/7), 4,31 (m, 0,6H, H-6), 5,39 (s, 0,6H, H-11_{cis}), 5,71 (s, 0,6H, H-11_{trans})

¹³C-NMR (100,6 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -2,25 (C-1), 11,07 (C-2), 17,15 (C-10), 20,69 (C-3), 52,15 (C-7), 64,58 (C-6), 71,49 (C-4), 71,87 (C-5), 120,77 (C-11), 142,36 (C-9), 177,48 (C-8)

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -2,2 D⁰, -12,71 D¹, -22,17 D²

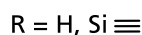
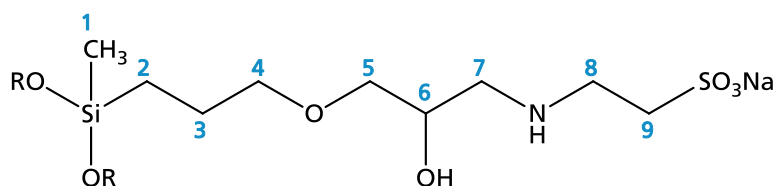
FT-IR (KBr)

ν [cm⁻¹]: 3375 (m), 2929 (m), 2868 (m), 1558 (s), 1410 (s) 1367 (m), 11257 (m), 1192 (s), 1093 (m), 1047 (s), 933 (w), 843 (w), 791 (m),

Experimenteller Teil

6.3.2 Synthese von GAES_k-MA

6.3.2.1 Sulfonierung von 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan zu GAES_k



In 40 mL Wasser wurden 3,38 g (0,027 mol) Natrium 2-Aminoethansulfonat und 2,68 g NaOH gelöst und auf 50 °C erhitzt. Nach Zutropfen von 6,81 g (0,027 mol) 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan gelöst in 30 mL Ethanol, wurde das Reaktionsgemisch für 25 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde Ethanol unter vermindertem Druck (9 mbar, 40 °C) entfernt und die wässrige Phase durch zweimaliges Waschen mit je 50 mL Ethylacetat gereinigt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 8,60 g (98 %)

Konsistenz: Farbloser Feststoff

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₉H₂₀NNaO₆SSi): 321,40 g/mol (pro Silaneinheit)

¹H-NMR (400,1 MHz, D₂O)

δ [ppm]: 0,15 (s, 3H, H-1), 0,58 (m, 2H, H-2), 1,68 (m, 2H, H-3), 2,67 (m, 2H, H-4), 3,0-3,2 (m, 4H, H-8/9), 3,4-3,6 (m, 4H, H-5/7), 3,95 (m, 1H, H-6)

¹³C-NMR (100,6 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -0,08 (C-1), 13,27 (C-2), 23,13 (C-3), 35,34 (C-9), 44,18 (C-7), 50,35 (C-8), 68,81 (C-6), 72,83 (C-4), 73,91 (C-5)

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -10,89 D^{2,3c}, -16,41 D¹, -20,61 ppm, -23,04 D²

FT-IR (KBr)

ν [cm⁻¹]: 3448 (s), 2933 (m), 2868 (m), 1639 (m), 1579 (s), 1416 (m), 1259 (m), 196 (s), 1101 (m), 1047 (s), 800 (w), 742 (w), 525 (w)

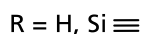
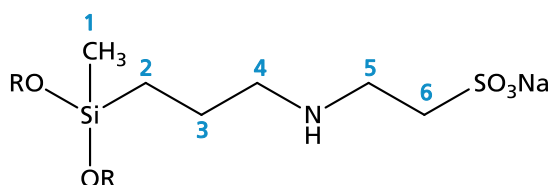
6.3.2.2 Methacrylierung von GAES_K

In 10 mL H₂O wurden 7,53 g (0,023 mol) GAES_K und 3,01 g (0,076 mol) NaOH gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter starkem Rühren 2,4 mL (0,023 mol) Methacrylsäurechlorid hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 30 °C erwärmt und für 7 h gerührt. Anschließend wurde die wässrige Lösung zweimal mit je 20 mL Ethylacetat gewaschen, die Lösung mit Amberlite IR-120 behandelt und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt.

Unerwünschte Polymerisation des Produkts während der Reaktion, daher keine Charakterisierung möglich.

6.3.3 Sulfonierung von 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan und anschließende Methacrylierung

6.3.3.1 Synthese von AS



In 50 mL H₂O und 5 mL Ethanol wurden 5,14 g (0,027 mol) 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan gelöst und auf 60 °C erhitzt. Eine 25 % wässrige Lösung von Natrium Vinylsulfonat wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h bei 60 °C gerührt. Die Lösung wurde zweimal mit 70 mL Ethylacetat gewaschen und anschließend die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 7,13 g (98 %)

Konsistenz: Viskoses gelbes Harz

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₆H₁₄NNaO₄SSi): 247,32 g/mol

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, D_2O)

δ [ppm]: 0,14 (s, 3H, H-1), 0,60 (m, 2H, H-2), 1,62 (m, 2H, H-3), 2,51 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, H-4), 2,77-3,17 (m, 4H, H-5/6),

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, D_2O)

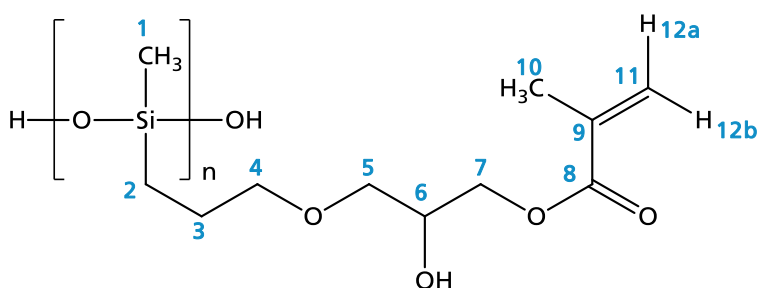
δ [ppm]: -0,94 (C-1), 17,39 (C-2), 22,92 (C-3), 45,37 (C-5), 49,20 (C-6), 50,70 (C-4),

$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, D_2O)

δ [ppm]: -3,05 D^0 , -11,55 $\text{D}^{2,3c}$, -16,46 D^1

6.3.4 Synthese von GMA_K -TS

6.3.4.1 Methacrylierung von 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilan zu GMA_K



In 377,8 g (1,521 mol) 3-Glycidyloxypropyl(methyl)diethoxysilane wurden 3,93 g (0,015 mol) Triphenylphosphin und 0,316 g (0,06 Gew.-%) BHT bei 85 °C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 142,05 g (1,65 mol) Methacrylsäure wurde unter Rühren hinzu getropft und das Reaktionsgemisch 24 h bei 85 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 30 °C wurde Ethylacetat hinzu gegeben und mit 0,3 N HCl die Lösung auf einen pH-Wert von 1 eingestellt. Nach 5 d Rühren wurde die Lösung mit 1 N NaOH auf einen pH-Wert von 12 gebracht. Die flüchtigen Bestandteile wurden anschließend unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 379 g (96 %)

Konsistenz: Gelbes, viskoses Harz

Löslichkeit: Ethanol, Aceton, Chloroform, Dichlormethan, u.a.

Viskosität η (25 °C) = 4 Pa·s

$M_{\text{ber.}}$: ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$): 260,36 g/mol (pro Silaneinheit)

GPC: Peak 1: 1098 g/mol (93,93 %) Vierringe
Peak 2: 1724 g/mol (6,07 %) Ketten, größere Ringe

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: 0,10 (s, 3H, H-1), 0,52 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,96$ Hz, H-2), 1,63 (m, 2H, H-3), 1,95 (s, 3H, H-10), 3,45 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,95$ Hz, H-4), 3,53 (m, 2H, H-5), 4,05 (p, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5,12$ Hz, H-6), 4,22 (m, 2H, H-7), 5,59 (s, 1H, H-12a), 6,14 (s, 1H, H-12b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -0,67 (C-1), 13,68 (C-2), 18,98 (C-10), 23,71 (C-3), 66,47 (C-4), 69,41 (C-6), 72,39 (C-5), 74,67 (C-7), 126,65 (C-11), 136,67 (C-9), 168,05 (C-8)

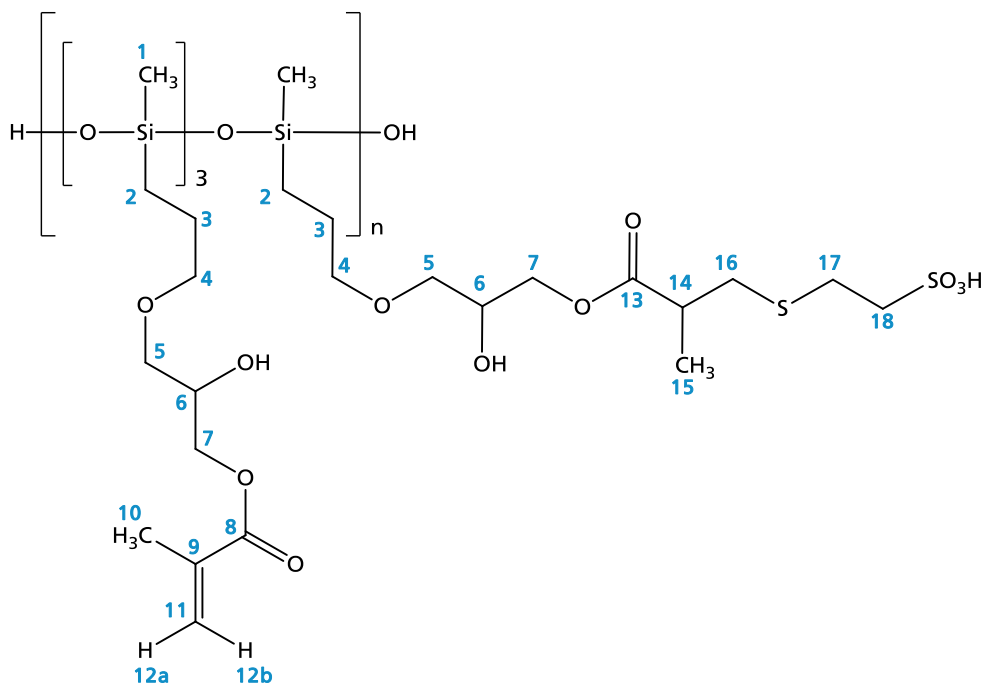
$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -19,80 $\text{D}^{2,4\text{c}}$, -22,09 D^2

FT-IR (KBr)

ν [cm^{-1}]: 3456 (m), 2931 (m), 2872 (m), 1722 (s), 1639 (w), 1456 (w), 1406 (w), 1379 (w), 1321 (m), 1298 (m), 1261 (m), 1171 (s), 1078 (s), 945 (w), 808 (m), 756 (w)

6.3.4.2 Sulfonierung von GMA_k zu $\text{GMA}_k\text{-TS}$



In 40 mL Ethanol wurden 7,78 g (0,030 mol) des Polykondensats GMA_k gelöst und auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde eine Lösung von 1,33 g (0,008 mol) Natriumthioethylsulfonat und 0,69 g NaOH in 40 mL H_2O zugetropft und das Reaktionsgemisch für 19 h bei 60°C gerührt. Nach Entfernung von Ethanol unter vermindertem Druck (9 mbar, 40°C) wurde die wässrige Lösung mit 50 mL Ethylacetat zweimal gewaschen, mit Amberlite IR 120 behandelt und unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Experimenteller Teil

Ausbeute: 8,55 g (96 %)

Konsistenz: Rotes, hochviskoses Harz

Löslichkeit: Wasser

Viskosität η (25 °C) = 218 Pa·s

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, D_2O)

δ [ppm]: 0,13 (s, 3H, H-1), 0,54 (m, 2H, H-2), 1,23 (m, 1H, H-15), 1,62 (m, 2H, H-3), 1,92 (s, 1H, H-10), 2,74-2,86 (m, 2H, H-16/17), 3,10 (m, 0,6H, H-18), 3,34-3,58 (m, 4H, H-4/5), 3,61 (m, 1H, H-14), 4,04 (m, 1H, H-6), 4,15 (m, 2H, H-7), 5,65 (s, 1H, H-12a), 6,13 (s, 1H, H-12b)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, D_2O)

δ [ppm]: -2,58 (C-1), 16,18 (C-2), 19,42 (C-10), 20,89 (C-15), 25,84 (C-3), 37,61 (C-16), 37,61 (C-17), 54,26 (C-14), 66,17 (C-4), 68,79 (C-6), 73,56 (C-5), 74,52 (C-7), 76,80 (C-18), 129,75 (C-11), 139,24 (C-9), 173,69 (C-8), 182,42 (C-13)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, D_2O)

δ [ppm]: -10,94 $\text{D}^{2,3c}$, -12,72 D^1 , -19,41 $\text{D}^{2,4c}$, -22,22 D^2

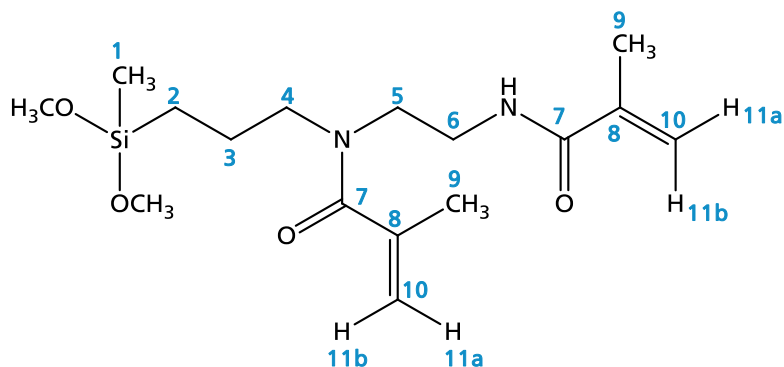
FT-IR (KBr)

ν [cm^{-1}]: 3400 (m), 2931 (m), 2873 (m), 1718 (s), 1635 (w), 1454 (w), 1410 (w), 1373 (w), 1296 (m), 1259 (s), 1165 (s), 1086 (s), 1041 (s), 800 (m), 766 (m), 854 (w)

6.3.5 Umsetzungen von Diamino-funktionalisierten Silanen

 6.3.5.1 Synthese von DMA_K-TS

6.3.5.1.1 Methacrylierung der Aminogruppen zu DMA



5,11 g (0,025 mol) N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylethyldimethoxysilan (DAMOM) und 5,21 g (0,051 mol) NEt₃ wurden in 30 mL abs. Toluol gelöst und auf 0 - 5 °C temperiert. Zu dieser Mischung wurden 5,0 mL (0,051 mol) Methacrylsäurechlorid in 30 mL abs. Toluol zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 30 °C für 3 h gerührt und anschließend zentrifugiert um das entstandene Triethylammoniumhydrochlorid abzutrennen. Die erhaltene klare Lösung wurde unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 6,13 g (72 %)

Konsistenz: Gelbes, leicht viskoses Harz

Löslichkeit: Ethanol, Aceton Chloroform, u.a.

Viskosität η (25 °C) = 2 Pa·s; η (40 °C) = 0,5 Pa·s

M_{ber.} (C₁₆H₃₀N₂O₄Si): 342,20 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,12 (s, 3H, H-1), 0,52 (t, 2H, ³J_{HH} = 8,07 Hz, H-2), 1,64 (p, 2H, ³J_{HH} = 8,07 Hz, H-3), 1,94 (s, 6H, H-9), 3,34 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,21 Hz, H-4), 3,51 (m, 8H, H-5 / -OCH₃), 3,60 (t, 2H, ³J_{HH} = 5,50 Hz, H-6), 5,00 (s, 1H, H-11a_{tert. Amid}), 5,15 (s, 1H, H-11b_{tert. Amid}), 5,31 (s, 1H, H-11a_{sek. Amid}), 5,76 (s, 1H, H-11b_{sek. Amid})

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -0,75 (C-1), 10,17 (C-2), 18,55 (C-9_{sek. Amid}), 20,63 (C-9_{tert. Amid}), 22,41 (C-3), 39,20 (C-4), 43,50 (C-5), 50,19 (-OCH₃), 51,71 (C-6), 114,86 (C-10_{tert. Amid}), 119,91 (C-10_{sek. Amid}), 139,46 (C-8_{sek. Amid}), 140,71 (C-8_{tert. Amid}), 168,54 (C-7_{sek. Amid}), 174,33 (C-7_{tert. Amid})

Experimenteller Teil

^{29}Si -NMR (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -2,48 D⁰, -11,43 D¹

FT-IR (KBr)

ν [cm^{-1}]: 3338(w), 2937 (m), 2835 (m), 1666 (m), 1618 (s), 1527 (s), 1454 (m), 1429 (m), 1371 (w), 1303 (w), 1259 (m), 1190 (m), 1147 (m), 1084 (s), 885 (w), 920 (w), 835 (m), 768 (m)

6.3.5.1.2 Hydrolyse und Kondensation zu DMA_K

Das Produkt aus 6.3.5.1.1 wurde in 20 mL CHCl_3 gelöst, mit 1 N HCl auf einen pH von 1 angesäuert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine 0,1 N NaOH Lösung zugetropft, bis die Lösung einen pH von 7 zeigt. Die CHCl_3 Phase wurde abgetrennt und unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) die flüchtigen Komponenten entfernt.

Konsistenz: Hellgelbes, stark viskoses Harz

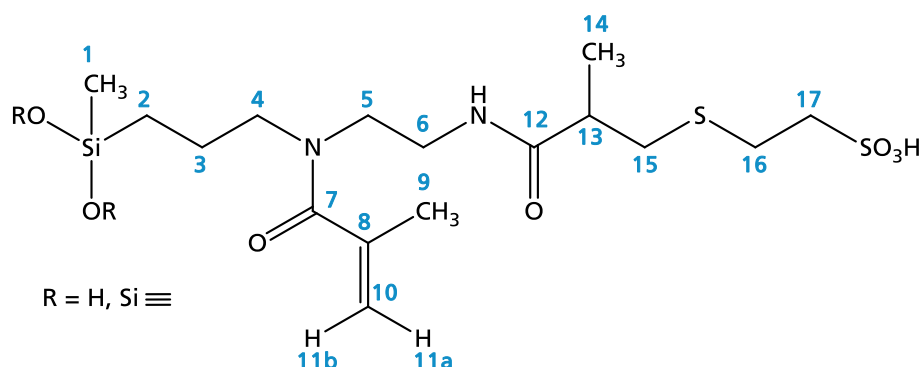
Viskosität η (25 °C) = 2251 Pa·s; η (40 °C) = 177 Pa·s

$M_{\text{ber.}}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$): 296,44 g/mol (pro Silaneinheit)

^{29}Si -NMR (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -9,62 D^{2,3c}, -13,68 D¹, -20,12 D^{2,4c}, -22,26 D²

6.3.5.1.3 Sulfonierung zu DMA_K-TS



3,92 g (0,013 mol) des kondensierten Methacrylamid-funktionalisierten Silans wurden in 30 mL Ethanol gelöst und auf 85 °C erhitzt. Nach Zugabe einer Lösung aus 1,93 g (0,012 mol) Natrium 2-Thioethylsulfonat und 0,62 g (0,016 mol) NaOH wurde das Reaktionsgemisch für 19 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde Ethanol unter

vermindertem Druck (9 mbar, 40 °C) entfernt und die wässrige Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 5,39 g (99 %)

Konsistenz: Hochviskoses Harz

Löslichkeit: Wasser

$M_{\text{ber.}}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$): 438,63 g/mol (pro Silaneinheit)

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, D_2O)

δ [ppm]: 0,02-0,10 (m, 3H, H-1), 0,44 (m, 2H, H-2), 1,16 (d, 2H, $^3J_{\text{H}} = 6,82$ Hz, H-14), 1,62 (m, 2H, H-3), 1,93 (s, 3H, H-9), 2,64-2,69 (m, 2H, H-15), 2,86 (m, 2, H-16), 3,12 (m, 2H, H-17), 3,27 (m, 1H, H-13), 3,41-3,52 (m, 6H, H-4/5/6), 5,09 (s, 1H, H-11a_{tert. Amid}), 5,25 (s, 1H, H-11b_{tert. Amid}), 5,45 (s, 0,2H, H-11a_{sek. Amid}), 5,67 (s, 0,2H, H-11b_{sek. Amid})

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3)

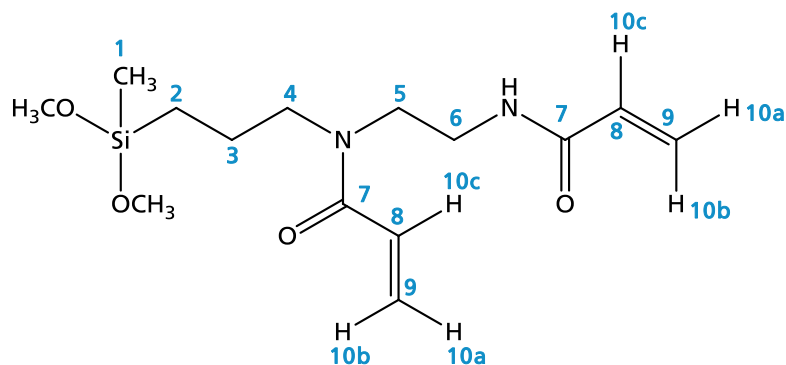
δ [ppm]: -1,10 (C-1), 14,83 (C-2), 16,34 (C-14), 18,16 (C-9_{tert. Amid}), 27,96 (C-3), 33, 86 (C-16), 36,52 (C-15), 38,82 (C-6), 42,73 (C-13), 52,39 (C-5), 53,06 (C-4), 59,46 (C-17), 119,01 (C-10_{tert. Amin}), 140,75 (C-8_{tert. Amid}), 172,15 (C-7_{tert. Amid}), 176,32 (C-12)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -2,86 D⁰, -13,25 D¹, -22,32 D²

6.3.5.2 Synthese von DAA_K-TS

6.3.5.2.1 Acylierung der Aminogruppen zu DAA



In 30 mL Chloroform wurden 4,5 mL (0,055 mol) Acrylsäurechlorid und 4,00 mg Butylhydroxytoluol (BHT) auf 0-5 °C temperiert. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 5,56 mg (0,027 mol) DAMOM und 6,00 mg (0,059 mol) NEt_3 gelöst in 30 mL Chloroform

Experimenteller Teil

zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 30 °C für 2 h gerührt. Um entstandenes Triethylammoniumhydrochlorid zu entfernen wurde die Lösung zweimal mit 50 mL Wasser gewaschen und die flüchtigen Bestandteile anschließend unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 5,92 g (70 %)

Konsistenz: Hellgelbes, leicht viskoses Harz

Löslichkeit: Ethanol, Aceton, Chloroform, u.a.

Viskosität η (25 °C) = 2 Pa·s; η (40 °C) = 0,5 Pa·s

$M_{\text{ber.}}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$): 314,45 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: 0,14 (s, 3H, H-1), 0,58 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,31$ Hz, H-2), 1,67 (p, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8,07$ Hz, H-3), 3,36 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7,95$ Hz, H-4), 3,52 (m, 6H, H-5, $-\text{OCH}_3$), 3,58 (q, 2H, H-6), 5,59 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 1,96$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 9,78$ Hz, H-10a_{sek. Amid}), 5,71 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 1,96$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,27$ Hz, H-10a_{tert. Amid}), 6,19 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 1,96$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17,12$ Hz, H-10b_{tert. Amid}), 6,31 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 1,96$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 16,63$ Hz, H-10b_{sek. Amid}), 6,68 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 2,79$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,27$ Hz, H-10c_{sek. Amid}), 6,72 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 2,79$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10,27$ Hz, 1H, H-10c_{tert. Amid})

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz; CDCl_3)

δ [ppm]: -0,69 (C-1), 10,18 (C-2), 22,82 (C-3), 38,99 (C-4), 45,79 (C-5), 50,25 (Si-OCH₃), 51,21 (C-6), 125,81 (C-9_{sek. Amid}), 127,44 (C-8_{tert. Amid}), 128,19 (C-9_{tert. Amid}), 131,15 (C-8_{sek. Amid}), 166,16 (C-7_{tert. Amid}), 167,56 (C-7_{sek. Amid})

$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -1,76 D⁰, -2,49D¹, -4,24 D²

FT-IR (KBr)

ν [cm^{-1}]: 3290 (m), 3064 (w), 2935 (m), 2835 (m), 1645 (s), 1606 (s), 1541 (s), 1427 (s), 1406 (m), 1363 (w), 1308 (w), 1238 (m), 1192 (m), 1082 (s), 980 (m), 957 (m), 833 (s), 795 (s), 764 (m), 725 (w)

6.3.5.2.2 Hydrolyse und Kondensation zu DAA_K

Das Produkt aus 6.3.5.2.1 wurde in 20 mL Ethylacetat gelöst, mit 1 N HCl auf einen pH von 1 angesäuert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine 0,1 N NaOH Lösung zugetropft, bis die Lösung einen pH von 7 zeigt. Die Ethylacetat Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

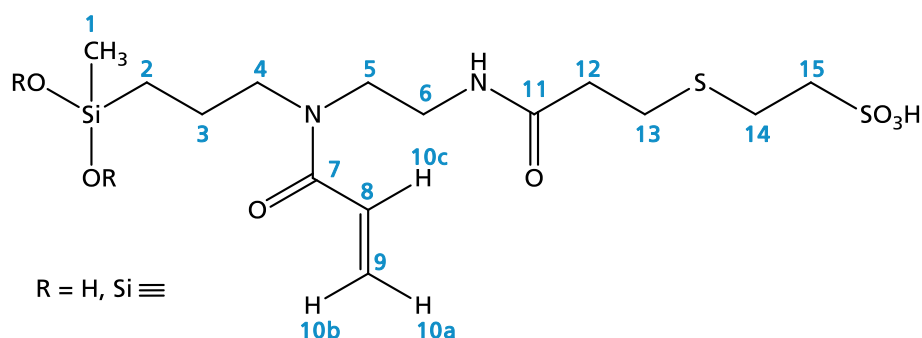
Konsistenz: Hochviskoses, gelbes Harz

Viskosität η (25 °C)= 1866 Pa·s; η (40 °C)= 223 Pa·s

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -13,93 D¹, -20,11 D^{2,4c}, -22,42 D²

6.3.5.2.3 Sulfonierung zu DAA_K-TS



3,36 g (0,012 mol) des kondensierten Diacrylamid-funktionalisierten Silans DAA_K wurden in 20 mL Ethanol gelöst und auf 60 °C erhitzt. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 1,72 g (0,012 mol) Natrium 2-Thioethylsulfonat und 0,5 g NaOH in 20 mL H₂O zugetropft und für 5 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde Ethanol unter vermindertem Druck (9 mbar, 40 °C) entfernt und die wässrige Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt. Das Produkt wurde dann unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 4,01 g (81 %)

Konsistenz: Gelbes, festes Harz

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₁₄H₂₆N₂O₆S₂Si): 410,58 g/mol (pro Silaneinheit)

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, D_2O)

δ [ppm]: 0,20 (s, 3H, H-1), 0,63 (m, 2H, H-2), 1,70 (m, 2H, H-3), 2,60 (m, 2H, H-4), 2,78 (m, 2H, H-12), 2,85-2,89 (m, 4H, H-13/14), 3,19 (m, 2H, H-15), 3,44-3,53 (m, 4H, H-5/6), 5,80 (m, 1H, H-10a_{tert. Amid}), 6,24 (m, 1H, H-10b_{tert. Amid}), 6,74 (m, 1H, H-10c_{tert. Amid})

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, D_2O)

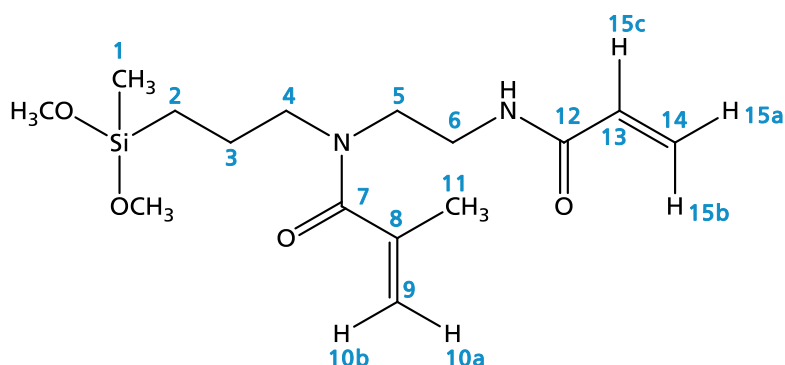
δ [ppm]: -1,00 (C-1), 10,44 (C-2), 14,33 (C-3), 27,61 (C-14), 29,23 (C-13), 34,92 (C-6), 37,58 (C-5), 39,31 (C-12), 48,72 (C-4), 53,09 (C-15), 129,54 (C-8_{tert. Amid}), 132,14 (C-9_{tert. Amid}), 170,45 (C-7_{tert. Amid}), 175,84 (C-11)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -13,83 D¹, -20,01 D^{2,4c}, -21,98 D²

6.3.5.3 Synthese von DMAA_K-TS

6.3.5.3.1 Methacrylierung und Acrylierung der Aminogruppen zu DMAA



5,12 g (0,025 mol) DAMOM wurden in 50 mL Chloroform gelöst und 6,63 g (0,066 mol) NEt_3 zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C wurden unter Rühren 2,1 mL (0,026 mol) Acrylsäurechlorid gelöst in 20 ml Chloroform zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 30°C wurde das Reaktionsgemisch erneut auf $0-5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Eine Lösung von 2,5 mL (0,026 mol) Methacrylsäurechlorid in 20 mL Chloroform wurde hinzu getropft und für 5 h gerührt. Die Lösung wurde anschließend zweimal mit 50 mL Wasser gewaschen und unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 7,36 g (90 %)

Konsistenz: Gelbes, viskoses Harz

Löslichkeit: Ethanol, Aceton, Chloroform, u.a.

Viskosität η (25°C)= 440 Pa·s; η (40°C)= 70 Pa·s

$M_{\text{ber.}}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$): 328,18 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,09 (s, 2H, H-1), 0,49 (m, 2H, H-2), 1,59 (m, 2H, H-3), 1,94 (s, 4,4H, H-11), 3,35-3,40 (m, 5H, H-4, -OCH₃), 3,60 (m, 2H, H-5), 3,74 (m, 2H, H-6), 4,99 (s, 0,6H, H-10a_{tert. Amid}), 5,16 (s, 0,6H, H-10b_{tert. Amid}), 5,33 (s, 0,3H, H-11a_{sek. Amid}), 5,75 (s, 0,3H, H-11b_{sek. Amid}), 5,59 (m, 0,4H, H-10a_{sek. Amid}), 5,84- 6,47(m, 2,3H, H-10b_{sek. Amid}, 10C_{sek. Amid}),

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -0,52 (C-1), 14,42 (C-2), 18,31 (C-9_{sek. Amid}), 20,67 (C-9_{tert. Amid}), 22,63 (C-3), 34,20 (C-4), 45,90 (C-5), 59,00 (-OCH₃), 51,68 (C-6), 114,97 (C-9_{sek. Amid}), 125,81 (C-14), 131,11 (C-13), 140,69 (C-8_{sek. Amid}), 166,18 (C-12), 167,40 (C-7_{sek. Amid})

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -1,79-(-2,47) D⁰

6.3.5.3.2 Hydrolyse und Kondensation zu DMAA_K

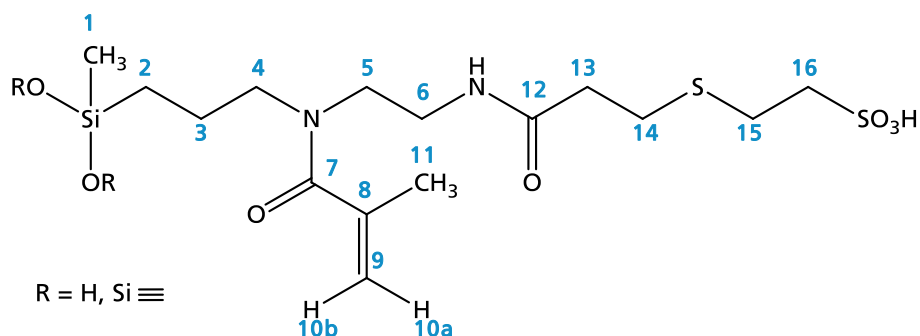
Das Produkt aus 6.3.5.3.1 wurde in 20 mL Ethylacetat gelöst, mit 1 N HCl auf einen pH von 1 angesäuert und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine 0,1 N NaOH Lösung zugetropft, bis die Lösung einen pH von 7 zeigt. Die Ethylacetat Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Konsistenz: Hochviskoses, hellgelbes, Harz

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -20,17 D^{2,4c}, -22,53 D²

6.3.5.3.3 Sulfonierung zu DMAA_K-TS



In 30 mL Ethanol wurden 6,33 g (0,022 mol) des Kondensats DMAA_K aus 6.3.5.3.2 gelöst und auf 60 °C erhitzt. Eine Lösung aus 3,34 g (0,022 mol) Natrium 2-Thioethylsulfonat und 0,90 g NaOH in 20 mL H₂O wurde unter Rühren langsam zugetropft und für 5 h bei

Experimenteller Teil

60 °C gerührt. Anschließend wurde Ethanol unter vermindertem Druck (9 mbar, 40 °C) entfernt und die wässrige Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt. Das Produkt wurde unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Polymerisiertes Harz

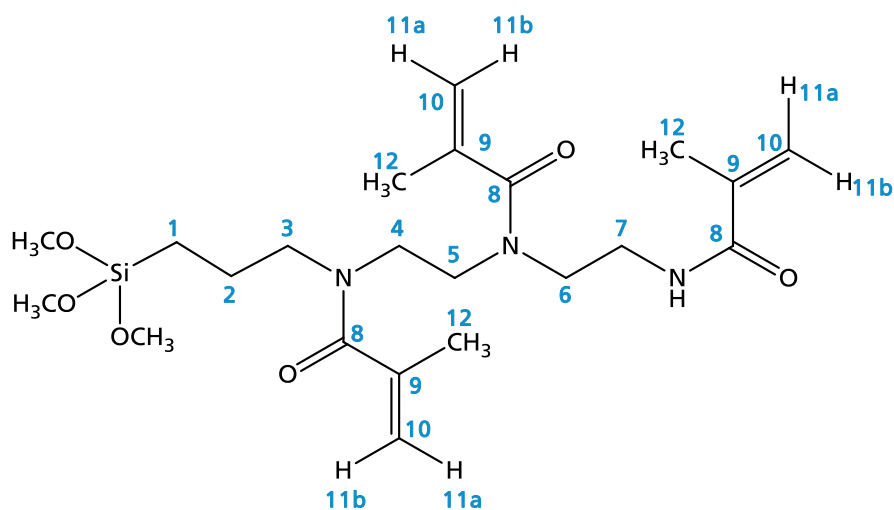
Löslichkeit: Unlöslich

Aufgrund der Polymerisation des Produkts während der Umsetzung ist keine Charakterisierung möglich.

6.3.6 Umsetzungen von Triamino-funktionalisierten Silanen

6.3.6.1 Synthese von TMA_K-TS

6.3.6.1.1 Methacrylierung der Aminogruppen zu TMA



In 30 mL abs. Toluol wurden 10 mL (0,102 mol) Methacrylsäurechlorid gelöst und auf 0 °C temperiert. Eine Lösung aus 8,34 g (0,031 mol) N-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethyltriamin (TRIAMO), 10,50 g (0,104 mol) NEt₃ und 30 mL abs. Toluol wurde unter starkem Rühren langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 30 °C für 19 h gerührt. Das während der Reaktion ausgefallene Triethylammoniumhydrochlorid wurde anschließend durch Zentrifugation abgetrennt und die klare rotbraune Lösung unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 9,11 g (63 %)

Konsistenz: Viskoses braunes Harz

Löslichkeit: Ethanol, Aceton, Chloroform, u.a.

Viskosität η (25 °C)= 32 Pa·s; η (40 °C)= 5 Pa·s

$M_{\text{ber.}}$ (C₂₂H₃₉N₃O₆Si): 469,25 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,53 (m, 2H, H-1), 1,64 (m, 2H, H-2), 1,94 (s, 8H, H-12), 3,30-3,70 (m, 17H, H-3/4/5/6/7, -OCH₃), 5,01 (s, 1,5H, H-11a_{tert. Amid}), 5,17 (s, 1,5H, H-11b_{tert. Amid}), 5,33 (s, 0,8H, H-11a_{sek. Amid}), 5,75 (s, 0,8H, H-11b_{sek. Amid})

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 6,18 (C-1), 18,31 (C-12_{sek. Amid}), 20,53-20,63 (C-12_{tert. Amid}), 22,41 (C-3), 24,79 (C-7), 39,20 (C-4), 45,79 (C-5), 50,58 (-OCH₃), 51,71 (C-6), 115,02-115,19 (C-10_{tert. Amid}), 120,07 (C-10_{sek. Amid}), 139,46 (C-9_{sek. Amid}), 140,47 (C-9_{tert. Amid}), 168,67 (C-8_{sek. Amid}), 173,39 (C-8_{tert. Amid})

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -43,06 T⁰, -51,40 T¹

FT-IR (KBr)

ν [cm⁻¹]: 3334(w), 2941 (m), 2841 (m), 1649 (s), 1622 (s), 1525 (m), 1466 (m), 1427 (s), 1371 (w), 1308 (w), 1259 (m), 1192 (s), 1086 (s), 818 (m)

6.3.6.1.2 Hydrolyse und Kondensation zu TMA_K

Das Produkt aus 6.3.6.1.1 wurde in 20 mL CHCl₃ gelöst, mit 1 N HCl auf einen pH von 1 angesäuert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h bildete sich ein hellbrauner Niederschlag. Zu diesem Gemisch wurde 0,1 N NaOH Lösung zugetropft, bis zu einem pH von 7. Anschließend wurde das Gemisch zentrifugiert und der Rückstand unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Konsistenz: Hochviskoses Harz

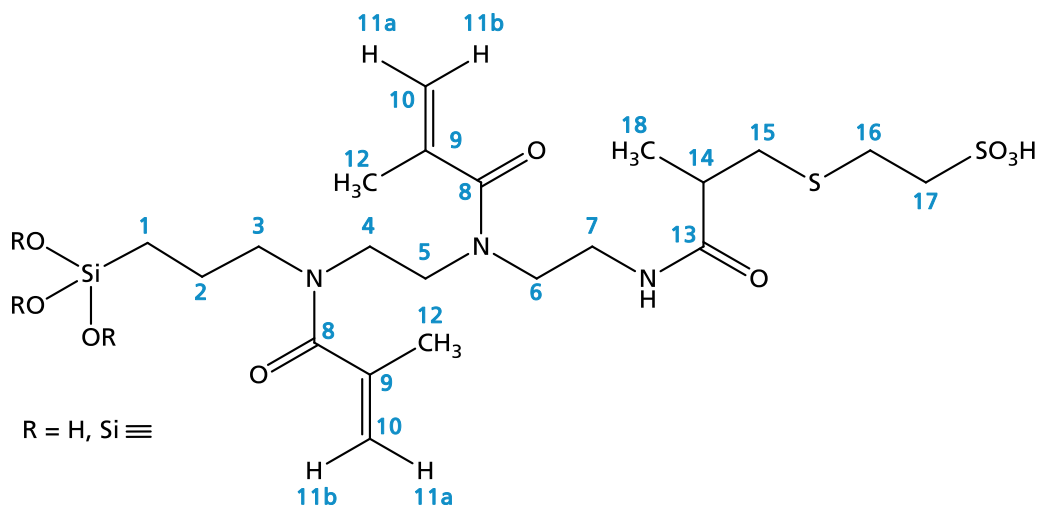
Viskosität: Über dem messbaren Bereich (2500 Pa·s)

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -44,06 T⁰, -53,18-(-54,57) T¹, -61,98 T², -72,36 T³

Experimenteller Teil

6.3.6.1.3 Sulfonierung zu TMA_K-TS



In 20 mL Ethanol wurden 8,25 g (0,018 mol) des kondensierte Silan TMA_K aus 6.3.6.1.2 gelöst und auf 60 °C erwärmt. Eine Lösung aus 2,34 g (0,018 mol) Natrium 2-Thioethylsulfonat und 0,97 g NaOH in 30 mL H₂O wurde unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch für 3 h bei 60 °C gerührt. Ethanol wurde unter Vakuum (9 mbar, 40 °C) entfernt und die wässrige Lösung zweimal mit Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt und die flüchtigen Komponenten unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 9,32 g (97 %)

Konsistenz: Gelbes, festes Harz

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₂₁H₃₆N₃O₇S₂Si): 534,18 g/mol (pro Silaneinheit)

¹H-NMR (400,1 MHz, D₂O)

δ [ppm]: 0,36-0,43 (m, 2H, H-1), 1,50 (m, 3H, H-18), 1,64 (m, 2H, H-2), 1,89 (s, 5H, H-12), 2,69 (m, 2H, H-15), 2,86 (m, 2H, H-16), 3,12 (m, 2H, H-17), 3,28 (m, 1H, H-14), 3,41-3,62 (m, 10H, H-3/4/5/6/7), 5,04 (m, 1,6H, H-11_b^{tert. Amid}), 5,29 (m, 1H, H-11_a^{tert. Amid}), 5,45 (s, 0,2H, H-11_b^{sek. Amid}), 5,71 (s, 0,2H, H-11_a^{sek. Amid})

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃)

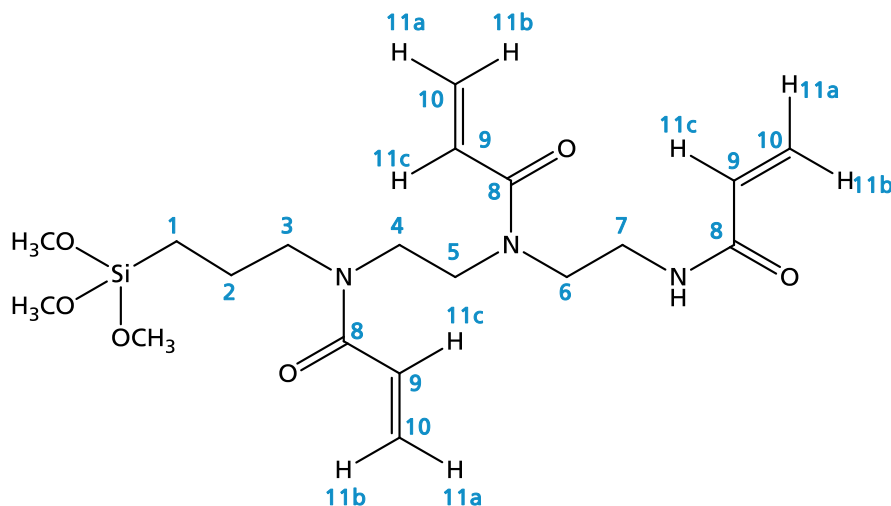
δ [ppm]: 11,66 (C-1), 17,38 (C-18), 19,95 (C-12), 32,03 (C-2), 34,76 (C-16), 35,79 (C-15), 36,79 (C-5), 37,59 (C-4), 47,97 (C-7), 50,67 (C-6), 51,19 (C-3), 83,92 (C-17), 116,57 (C-10^{tert. Amid}), 120,92 (C-10^{sek. Amid}), 139,83 (C-9^{sek. Amid}), 142,34 (C-9^{tert. Amid}), 175,10 (C-8^{sek. Amid}), 177,82 (C-8^{tert. Amid})

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -44,06 T⁰, -53,18 – -54,57 T¹, -61,98 T², -72,36 T³

6.3.6.2 Synthese von TAA_K-TS

6.3.6.2.1 Acrylierung der Aminogruppen zu TAA



In 30 mL Chloroform wurden 6,5 mL (0,079 mol) Acrylsäurechlorid und 5,0 mg Butylhydroxytoluol (BHT) auf 0-5 °C temperiert. Unter Rühren wurde eine Lösung aus 6,98 g (0,026 mol) TRIAMO und 10,81 g (0,070 mol) NEt₃ gelöst in 30 mL Chloroform zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei 30 °C für 2 h gerührt. Um entstandenes Triethylammoniumhydrochlorid zu entfernen wurde die Lösung zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen und die flüchtigen Bestandteile anschließend unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 7,88 g (71 %)

Konsistenz: Viskoses, gelbes Harz

Löslichkeit: Ethanol, Aceton, Chloroform, u.a.

Viskosität η (25 °C) = 149 Pa·s; η (40 °C) = 19 Pa·s

M_{ber.} (C₁₉H₃₃N₃O₆Si): 427,57g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,59 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,70 Hz, H-1), 1,67 (sext., 2H, ³J_{HH} = 7,24 Hz, H-2), 3,29 (t, 2H, ³J_{HH} = 7,95 Hz, H-3), 3,38-3,71(m, 15H, H-4/5/6/7, -OCH₃), 5,5-5,7 (m, 2H, H-10a_{sek.} Amid/10a_{tert.} Amid), 6,1-6,9 (m, 5H, H-10b_{tert.} Amid/10b_{sek.} Amid/10c_{sek.} Amid/10c_{tert.} Amid)

¹³C-NMR (100,6 MHz; CDCl₃)

δ [ppm]: -0,65 (C-1), 10,29 (C-2), 21,44 (C-3), 37,72 (C-4), 45,35 (C-5), 49,99 (Si-OCH₃), 50,63 (C-6), 125,30 (C-9_{sek.} Amid), 127,59 (C-8_{tert.} Amid), 128,39 (C-9_{tert.} Amid), 129,04 (C-8_{sek.} Amid), 166,19 (C-7_{tert.} Amid), 167,04 (C-7_{sek.} Amid)

Experimenteller Teil

^{29}Si -NMR (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -43,81 T⁰

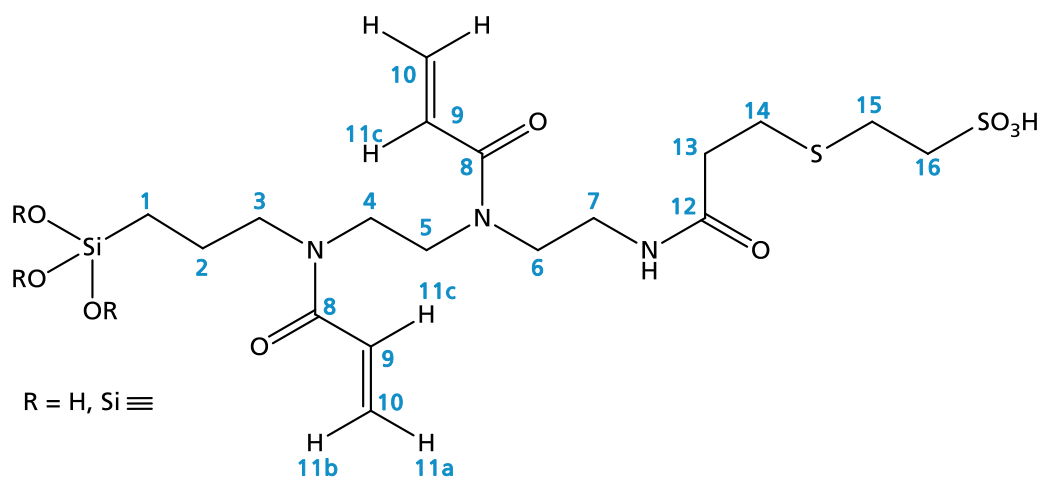
6.3.6.2.2 Hydrolyse und Kondensation zu TAA_K

Das Produkt aus 6.3.6.2.1 wurde in 20 mL CHCl_3 gelöst, mit 1 N HCl auf einen pH von 1 angesäuert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h bildete sich ein hellbrauner Niederschlag. Zu diesem Gemisch wurde eine 0,1 N NaOH Lösung zugetropft, bis zu einem pH von 7. Anschließend wurde das Gemisch zentrifugiert und der Rückstand unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Konsistenz: Feststoff

^{29}Si -NMR (75,5 MHz, CDCl_3): Aufgrund der niedrigen Löslichkeit in deuterierten Lösungsmitteln keine auswertbare ^{29}Si -Spektrum möglich.

6.3.6.2.3 Sulfonierung zu TAA_K-TS



In 30 mL Ethanol wurden 6,21 g (0,015 mol) des kondensierten Silans TAA_K aus 6.3.6.2.2 und 4,3 mg BHT gelöst und auf 60°C erwärmt. Eine Lösung aus 1,95 g (0,015 mol) Natrium 2-Thioethylsulfonat und 0,83 g NaOH in 30 mL H₂O wurde unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch für 3 h bei 60°C gerührt. Ethanol wurde unter Vakuum (9 mbar, 40°C) entfernt und die wässrige Lösung zweimal mit Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt und die flüchtigen Komponenten unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 6,65 g (90 %)

Konsistenz: Gelbes Harz

Löslichkeit: Wasser

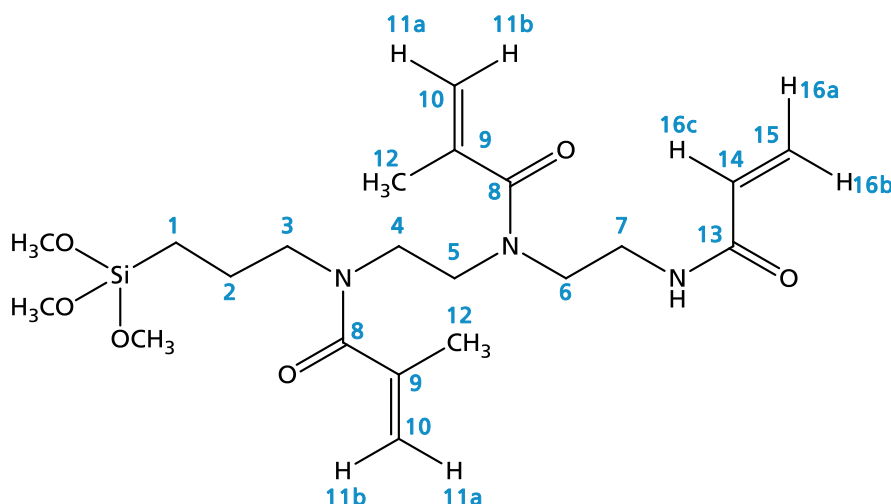
$M_{\text{ber.}}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2\text{Si}$): 492,66 g/mol (pro Silaneinheit)

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, D_2O)

δ [ppm]: 0,63 (m, 2H, H-1), 1,66 (m, 2H, H-2), 2,2-2,7 (m, 6H, H-3/13/14), 2,7-3,0 (m, 2H, H-15) 3,0-3,7 (m, 10H, H-4/5/6/7/16), 5,63 (m, 1,7H-10_{sek. Amid}/10_{tert. Amid}), 6,1-6,9 (m, 3,4H, H-10_{tert. Amid}/10_{sek. Amid}/10_{sek. Amid}/10_{tert. Amid})

6.3.6.3 Synthese von TMAA_K-TS

6.3.6.3.1 Acylierung und Methacrylierung der Aminogruppen zu TMAA



5,21 g (0,020 mol) TRIAMO wurden in 40 mL Toluol gelöst und 6,64 g (0,066 mol) NEt_3 zugegeben. Nach Abkühlen auf 0°C wurden unter Rühren 1,7 mL (0,021 mol) Acrylsäurechlorid gelöst in 20 ml Toluol zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 30°C wurde das Reaktionsgemisch erneut auf $0-5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Eine Lösung von 4,2 mL (0,043 mol) Methacrylsäurechlorid in 20 mL Toluol wurde zugetropft und für 5h gerührt. Die Lösung wurde anschließend zweimal mit 50 mL Wasser gewaschen und unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) getrocknet.

Ausbeute: 6,23 (68%)

Konsistenz: Viskoses Harz

Löslichkeit: Ethanol, Chloroform, u.a.

Experimenteller Teil

Viskosität η (25°C)= 87 Pa·s; η (40°C)= 12 Pa·s

$M_{\text{ber.}}$ (C₁₈H₂₈N₃O₄Si): 455,25 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,59 (m, 2H, H-1), 1,69 (m, 2H, H-2), 1,94 (s, 8H, H-12), 3,29-3,730 (m, 17H, H-3/4/5/6/7, -OCH₃), 5,01 (s, 1,5H, H-11_{tert. Amid}), 5,17 (s, 1,5H, H-11_{tert. Amid}), 5,33 (s, 0,8H, H-11_{sek. Amid}), 5,69-6,78 (s, 0,8H, H-11_{sek. Amid} / 16_{a/b/c})

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: -43,16 T°

FT-IR (KBr)

ν [cm⁻¹]: 3325 (s), 3080 (w), 2970 (m), 2933 (s), 1730 (w), 1647 (s), 1610 (s), 1533 (s), 1427 (s), 1371 (m), 1308 (m), 1192 (m), 1124 (s), 1047 (s), 916 (m), 796 (w), 692 (w), 586 (w)

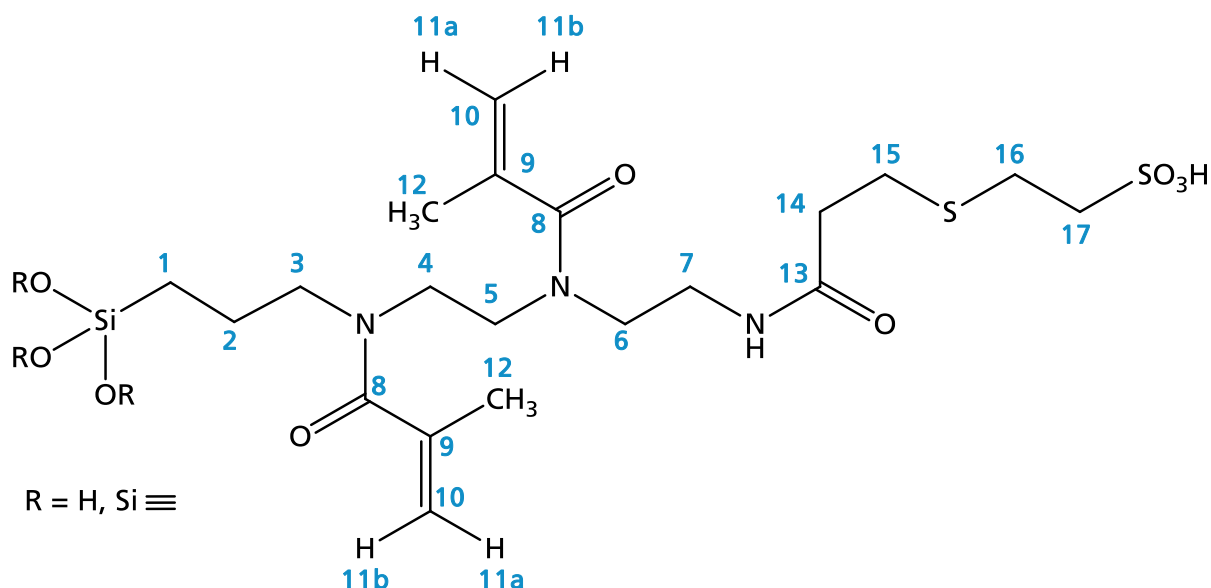
6.3.6.3.2 Hydrolyse und Kondensation zu TMAA_K

Das Produkt aus a) wurde in 20 mL CHCl₃ gelöst, mit 1 N HCl auf einen pH von 1 angesäuert und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 Tagen wurde die Lösung mit 0,1 N NaOH Lösung neutralisiert und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum (3 · 10⁻² mbar) entfernt.

Konsistenz: Hochviskoses Harz

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃): Aufgrund der niedrigen Löslichkeit in deuterierten Lösungsmitteln keine auswertbare ²⁹Si-Spektrum möglich.

6.3.6.3.3 Sulfonierung zu TMAA_K-TS



In 20 mL Ethanol wurden 4,93 g (0,011 mol) des kondensierten Silans TMAA_K aus 6.3.6.3.2 gelöst und auf 60 °C erwärmt. Eine Lösung aus 2,27 g (0,013 mol) Natrium 2-Thioethylsulfonat und 0,73 g NaOH in 20 mL H₂O wurde unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch für 4 h bei 60 °C gerührt. Ethanol wurde unter vermindertem Druck (9 mbar, 40 °C) entfernt und die wässrige Lösung zweimal mit Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt und die flüchtigen Komponenten unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 5,50 g (93%)

Konsistenz: Rotes hochviskoses Harz

Löslichkeit: Wasser

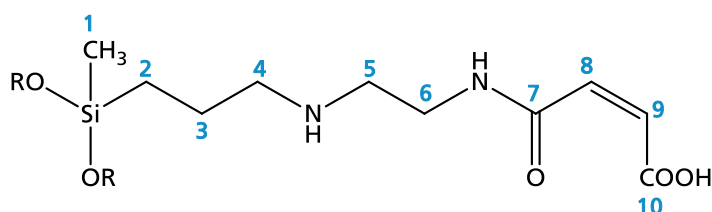
M_{ber.} (C₂₁H₃₇N₃O₇S₂Si): 535,75 g/mol (pro Silaneinheit)

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,59 (m, 2H, H-1), 1,69 (m, 2H, H-2), 1,94 (s, 8H, H-12), 3,29-3,730 (m, 17H, H-3/4/5/6/7, -OCH₃), 5,01 (s, 1,5H, H-11a_{tert. Amid}), 5,0-5,35 (m, 1H, H-11b_{tert. Amid}), 5,4-5,8 (s, 0,4H, H-11a_{sek. Amid} / 11b_{sek. Amid})

6.4 Synthese von Sulfonsäure - und Carbonsäure -funktionalisierten Polysiloxanen

6.4.1 Addition von Maleinsäureanhydrid an DAMOM zu DMSA



8,96 g (0,042 mol) DAMOM wurden in 20 mL Ethylacetat gelöst und auf 30°C erwärmt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 4,23 g (0,043 mol) Maleinsäureanhydrid gelöst in 30 mL Ethylacetat zugetropft und für 1 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und zweimal mit 60 mL Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 9,66 g (89 %)

Konsistenz: Farbloser Feststoff

Löslichkeit: Chloroform, Ethanol

$M_{\text{ber.}}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$): 258,34 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400,1 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: 0,13 (s, 3H, H-1), 0,63 (t, 2H, $^3J_{\text{H}} = 8,33$ Hz, H-2), 1,73 (p, 2H, $^3J_{\text{H}} = 7,89$ Hz, H-3), 3,04 (t, 2H, $^3J_{\text{H}} = 7,71$ Hz, H-4), 3,20 (t, 2H, $^3J_{\text{H}} = 5,43$ Hz, H-5), 3,31 (s, 4H, - OCH_3), 3,55 (t, 2H, $^3J_{\text{H}} = 5,43$ Hz, H-6), 6,05 (d, 1H, $^3J_{\text{H}} = 12,13$ Hz, H-8), 6,27 (d, 1H, $^3J_{\text{H}} = 12,13$ Hz, H-9),

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: 0,87 (C-1), 15,85 (C-2), 22,64 (C-3), 38,80 (C-4), 50,33 (C-5), 53,28 (C-6), 129,12 (C-8), 138,81 (C-9), 172,70 (C-7), 177,07 (C-10)

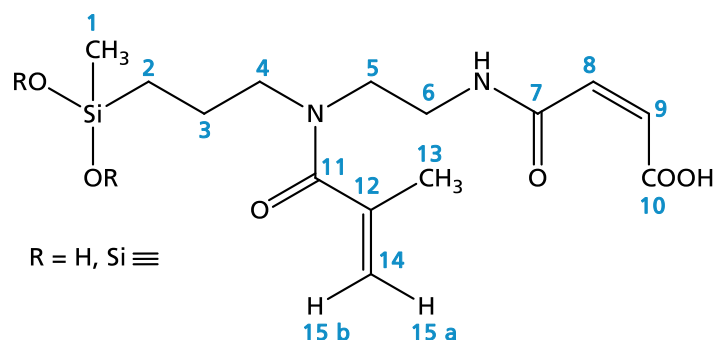
$^{29}\text{Si-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3)

δ [ppm]: -3,05 D^0 , -11,35 D^1 , -19,81 $\text{D}^{2,4\text{c}}$

FT-IR (KBr)

ν [cm^{-1}]: 3273 (m), 2972 (s), 2879 (m), 1713 (w), 1675 (s), 1613 (s), 1547 (s), 1419 (m), 1346 (m), 1259 (s), 1174 (w), 1026 (s), 885 (w), 791 (m), 752 (w)

6.4.2 Methacrylierung des Maleinsäure - funktionalisierten Aminosilans zu DMSA-MA



In 5 mL H₂O wurden 6,06 g (0,021 mol) des teilweise kondensierten Polysiloxans DMSA aus 6.4.1 und 1,72 g NaOH gelöst und auf 10 °C temperiert. Unter Rühren wurden 2,1 mL Methacrylsäurechlorid zugetropft und das Reaktionsgemisch auf 30 °C erwärmt. Nach 6 h wurde die Lösung mit 0,1 N HCl-Lösung neutralisiert und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 6,61 g (98 %)

Konsistenz: Farbloser Feststoff

Löslichkeit: Chloroform, Ethanol

M_{ber.} (C₁₄H₂₂N₂O₅Si): 326,42 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,14 (s, 3H, H-1), 0,50 (m, 2H, H-2), 1,64 (m, 2H, H-3), 1,93 (s, 3H, H-13), 3,40 (m, 2H, H-4), 3,48 (m, 2H, H-5), 3,53 (m, 2H, H-6), 5,07 (s, 0,7H, H-15a_{tert. Amid}), 5,26 (s, 0,7H, H-15b_{tert. Amid}), 5,35 (s, 0,2H, H-15a_{sek. Amid}), 5,66 (s, 0,2H, H-15b_{sek. Amid}), 5,91 (d, 0,8H, ³J_H = 12,38 Hz, H-8), 6,27 (d, 0,8H, ³J_H = 12,38 Hz, H-9),

¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃)

δ [ppm]: 0,88 (C-1), 11,31 (C-2), 17,39 (C-13), 21,21 (C-3), 38,77 (C-4), 45,75 (C-5), 56,61 (C-6), 122,72 (C-8), 118,30 (C-14_{sek. Amid}), 138,73 (C-9), 139,03 (C-12_{sek. Amid}), 170,00 (C-12_{sek. Amid}), 174,95 (C-7), 177,84 (C-10)

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, CDCl₃)

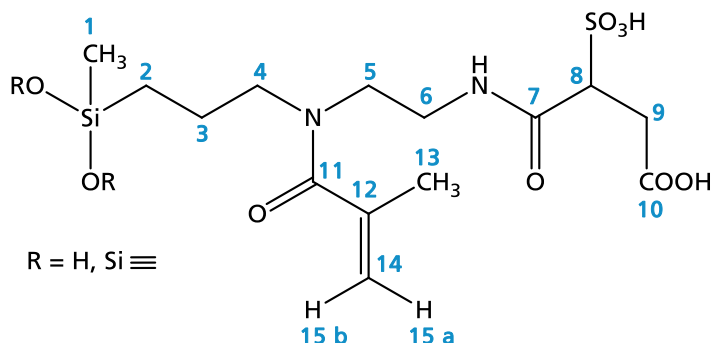
δ [ppm]: -6,05 D⁰, -12,90 D¹, -22,22 D²

FT-IR (KBr)

ν [cm⁻¹]: 3257 (m), 3070 (m), 2962 (s), 2875 (m), 1718 (s), 1624 (s), 1466 (s), 1427 (s), 1367 (m), 1271 (m), 1257 (s), 1174 (m), 1173 (m), 1049 (s), 1007 (s), 849 (w), 781 (m), 582 (w)

Experimenteller Teil

6.4.3 Sulfonierung der Doppelbindung der Maleinsäuregruppe zu DMSA-MA-S



In 20 mL H₂O wurden 0,45 mL NaOH und 6,49 g (0,018 mol) des Polysiloxans aus 6.4.2 gelöst und auf 70 °C erwärmt. 2,24 g (0,018 mol) Na₂SO₃ wurden unter Rühren innerhalb 30 min zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3 h bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit Amberlite IR 120 behandelt und die flüchtigen Bestandteile unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) entfernt.

Ausbeute: 6,32 g (86 %)

Konsistenz: Farbloser Feststoff

Löslichkeit: Wasser

M_{ber.} (C₁₄H₂₄N₂O₈SSi): 408,54 g/mol

¹H-NMR (400,1 MHz, D₂O)

δ [ppm]: 0,01 (s, 3H, H-1), 0,44 (m, 2H, H-2), 1,65 (m, 2H, H-3), 1,97 (s, 3H, H-13), 2,57-2,86 (m, 2H, H-9), 3,40-3,57 (m, 6H, H-4/5/6), 4,04 (m, 1H, H-8), 5,13 (s, 0,8H, H-15_a^{tert. Amid}), 5,30 (s, 0,8H, H-15_b^{tert. Amid}), 5,42 (s, 0,2H, H-15_a^{sek. Amid}), 5,75 (s, 0,2H, H-15_b^{sek. Amid})

²⁹Si-NMR (75,5 MHz, D₂O)

δ [ppm]: -14,01 D¹, -22,55 D²

7 SUMMARY

The focus of this dissertation is the synthesis and characterization of sulfonic or, respectively sulfonic and carbonic acid functionalized polysiloxanes for dental self-etching adhesives. The primary aim of dental adhesives is to provide a strong and long term stable adhesion to both the composite filling and the dental hard tissue. In addition to withstand mechanical forces a good adhesive should be able to prevent microleakage along the margins, possess a low toxicity and should be easy to use. Conventional dental adhesives based on organic monomer systems are not able to fulfill the requirements sufficiently. Currently used self-etching adhesives contain mostly phosphoric and phosphonic acid functionalized monomers, whose main problem is an insufficient corrosive property on dentin. However, the application of monomers containing stronger acidic groups, for example sulfonic acid, only concerns 2-acrylamidoethylpropane sulfonic acid (AMPS) so far. In this work new sulfonic acid functionalized inorganic-organic polysiloxanes were synthesized (chapter 4.1-4.2) and the desired compounds analyzed with regards to their polymerization behavior (chapter 4.3.2), their corrosive properties on dental enamel (chapter 4.3.3) and their bond strengths (chapter 4.3.4).

In the first part of this work (chapter 4.1) new sulfonic acid functionalized silanes were synthesized with methacrylate or methacrylamide groups as polymerizable groups. In the first two syntheses an epoxy functionalized silane was substituted with sodium sulfite (chapter 4.1.1.1) and sodium aminoethylsulfonate, respectively (chapter 4.1.1.3). The resulting sulfonate functionalized silanes were obtained in high yields, mainly as β -substituted alcohols. In the next step the silanes were completely hydrolyzed but only partially condensated. The inorganic network was therefore not successfully generated. In the last step the polymerizable group was introduced by reaction of methacryloyl chloride with the generated hydroxy and amino groups. In the first synthesis the achieved content of polymerizable groups was 50% and therefore insufficient to achieve a strong organic cross-linking after polymerization and no further investigations concerning the adhesive performance were carried out. In the second polymerization occurred during the reaction. An alternative synthetic route

Summary

to introduce a sulfonic acid group is the addition of an amino functionalized silane to sodium vinylsulfonate (chapter 4.1.2). Beside the desired product, however different by-products occurred, such as hydroxyethylsulfonate, which partially transesterificated with ethoxy groups of the silicium. Because of their restricted solubility in water only, no isolation of the product was achieved.

The performed synthesis showed that due to the strong hydrophilic nature of the sulfonate group the addition of methacryloyl chloride could only be performed in aqueous media. This results in a lower degree of functionalization due to the formation of undesired by-products, such as methacrylic acid. In order to avoid this, a new synthetic route was developed, which made it possible to introduce the methacrylate functionality at first (chapter 4.1.3). For that purpose an epoxy functional silane was reacted with methacrylic acid and the resulting silane hydrolysed and condensed. The functionalized polysiloxane was obtained as mixed isomers of α - and β -substituted alcohols. The sulfonic acid group was introduced in the next reaction step by thiol-ene addition of thioethylsulfonate to the double bonds. In the first syntheses a ratio of thioethylsulfonate to methacrylate groups of 1:4 was chosen. As expected a polysiloxane was obtained, functionalized with one sulfonic acid group every 4 silane units. As the amount of sulfonic acid to polymerizable groups is easily controlled by the molar ratio of the reactant, it is possible to adjust the mechanical properties of the adhesive material by variation. A high amount of polymerizable groups leads to a high mechanical stability, whereas the amount of sulfonic acid groups influence the etching performance on enamel and dentin. However, the synthesized polysiloxane was not suitable for application in one-bottle systems, due to ester cleavage of the methacrylate functionalities. Therefore, other methods of application are preferable such as two-chamber systems which allow the mixing of the components before the actual application. Another possibility is the replacement of the ester bond of methacrylates with the more hydrolytically stable amide bond.

For the introduction of a (meth)acrylamide group two different amino functionalized silanes: 3-((2-aminoethyl)aminopropyl)trimethoxysilane (DAMOM) and trimethoxysilylpropyldiethylenetriamine (TRIAMO) were reacted with methacryloyl chloride, acryloyl chloride or a combination of both (chapter 4.1.4.1). A molar ratio of the educts was selected such that a complete conversion of the amino groups could be achieved. The different products were obtained in high yields (table 2, S.57) as viscous fluids exhibiting the desired high amount of polymerizable groups. In the next step the inorganic network was formed by hydrolysis and condensation (chapter 4.1.4.2). The

bi(meth)acrylamide functionalized polysiloxanes consist mainly of chains and larger cycles, whereas the tri(meth)acrylamide functionalized siloxanes formed a 3 dimensional network

In the final synthesis step the (meth)acrylamide functionalized polysiloxanes were reacted with an equivalent amount of thioethylsulfonate (chapter 4.1.4.3). The sulfonate group was selectively attached to the secondary amides, as expected, due to their higher reactivity compared to tertiary (meth)acrylamides. The sulfonic acid functionalized polysiloxanes were water soluble solids, whose concentrated solutions showed very low pH - values. Therefore a strong corrosive property on dental hard tissue is expected. The corrosive property as well as the polymerization behavior of these synthesized polysiloxanes was subsequently investigated (chapter 4.3).

The second part of this work dealt with the synthesis of a polymerizable polysiloxane functionalized with both a sulfonic acid and a carboxylic acid group (chapter 4.2). In the first step, maleic anhydride was added to an equivalent molar amount of 3-(2-aminoethyl)aminopropyl)trimethoxysilane (DAMOM) to form a maleamic acid group. The product DMSA was obtained in high yields with the desired amount of secondary maleamic acid groups. Afterwards the remaining functionalisable amino groups were further converted with methacryloyl chloride (chapter 4.2.2). The characterization of the reaction product DMSA-MA confirmed the complete conversion of the amino-groups Furthermore a complete hydrolysis and partial condensation occurred during the addition reaction. Therefore a separate hydrolysis and condensation step was renounced and the double bond of the maleamic acid group was directly converted with sodium bisulfite to form the desired sulfonic acid functionalized polysiloxane DMSA-MA-S (chapter 4.2.3). Characterizations confirm the complete conversion of the double bond. Therefore both a strong etching performance on dental hard tissue and an increase in the adhesive performance, due to the complexation of the carbonic acid group to the Ca ions, is expected.

Investigations concerning the suitability of the sulfonic acid as well as sulfonic and carbonic acid functionalized polysiloxanes of chapter 4.1 and 4.2 as dental adhesive materials were carried out in the third and last part of this work. As described earlier in chapter 2.3.1 the adhesion to dental hard tissue is mainly based on micromechanical retention. Thus the roughness is an important factor for a successful adhesion of the adhesive material to the dental surface. At first the corrosive effect was studied by means of laser profilometric analysis of etched surfaces on bovine enamel (chapter 4.3.2). VOCOCID, a phosphoric acid based etching gel, and acrylamidopropanesulfonic

Summary

acid (AMPS) were used as reference substances. After etching of the bovine enamel surface an equal average of ablation was determined. All of the analyzed polysiloxanes showed a strong corrosive effect resulting in mean roughness's identical or even better than the reference substances. They are therefore competitive in this criterion to standard dental adhesive materials.

Beside the formation of a rough surface the adhesive material should be able to build a strong organic network during radical polymerization to ensure the mechanical stability of the bond between tooth structure and restorative material. Therefore radical polymerization was performed using camphorquinone (CQ) and ethyl-4-dimethylaminobenzoate (DABE) as initiator system (chapter 4.3.3). The crosslinking was monitored by photo-differential scanning calorimetry (photo-DSC). As a result of their solid nature, HEMA was used as a reactive diluent in two different mixing ratios. The results showed that with higher amounts of diluent the conversion is higher, due to the lower viscosity of the mixture before polymerization. In order to investigate the influence of the reactive diluent on the polymerization behavior, additional examinations have been carried out with HEAA, an acrylamide functional monomer, instead of HEMA. The complete conversion of the double bond was reached after an equal period of time. However, significantly higher degrees of conversion were achieved. The results confirm that the sulfonic acid functionalized polysiloxanes can be polymerized with conventional reactive diluents to form a strong organic network and therefore should provide a sufficient mechanical stability of the adhesive material.

Finally, first measurements of the bond strength of the adhesive material to both the tooth substance and to the composite material were examined (chapter 4.3.4). For the following studies the mixtures from chapter 4.3.3 were used for the shear bond strength measurements. The mixtures were applied on bovine tooth, hardened and afterwards a composite stick was attached. With the commercially available composite Grandio® (VOCO GmbH) just a failure of the adhesion to the composite material was observed. The adhesion between tooth substance and composite material is a very complex process with a lot of variables affecting the performance, for example differences in hydrophilicity, the oxygen inhibition layer, the wetting behavior of the composite material and many others. At first the effects of the hydrophilicity of the composite was determined. Therefore a new composite material was developed using the methacrylate functionalized polysiloxane GMA_k synthesized in chapter 4.1.3.1 as the monomer matrix resin. But no sufficient adhesion to the composite material was achieved. To investigate the influence of the polymerizable groups of the composite

material, a third composite was developed using the acrylamide functionalized HEMA as the monomer matrix system. The shear bond strength measurements showed in this case very low shear bond strengths. To achieve a better performance of the adhesion to the composite materials further investigations need to be done. Both optimization of the composition of the adhesive system and the use of different reactive diluents should be examined as part of a following work. Furthermore, new composite system compatible to the optimized adhesive systems should be developed afterwards. Additionally, the sample preparation as well as the measuring arrangement should also be optimized.

8 ANHANG

8.1 Abkürzungsverzeichnis

δ	Deformationsschwingung
ν	Valenzschwingung
a.u.	willkürliche Einheit (arbitrary unit)
AA	Acrylamidgruppe
ACl	Acrylsäurechlorid
AMEOM	3-Aminopropylmethyldiethoxysilan
APT	Attached Proton Test
BHT	Butylhydroxytoluol
Bis-GMA	Bisphenol-A-Glycidylmethacrylat
CQ	Kampferchinon
DAMOM	N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylethyldimethoxysilan
DAA	acryliertes DAMOM
DAA _k	kondensiertes DAA
DAA _k -TS	sulfoniertes DAA _k
DABE	Ethyl-4-dimethylaminobenzoat
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMA	methacryliertes DAMOM
DMA _k	kondensiertes DMA
DMA _k -TS	Sulfoniertes DMA _k
DMAA	acryliertes und methacryliertes DAMOM
DMAA _k	kondensiertes DMAA
DMAA _k -TS	sulfoniertes DMAA _k
DMSA	mit Maleinsäureanhydrid umgesetztes DAMOM
DMSA-MA	methacryliertes DMSA
DMSA-MA-S	sulfoniertes DMSA-MA
EtAc	Ethylacetat

Anhang

FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
g	Gramm
GAES	mit Aminoethylsulfonat umgesetztes GLYMOM
GAES-MA	methacryliertes GAES
Gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeationschromatographie
GS	mit Natriumsulfit umgesetztes GLYMOM
GS-MA	methacryliertes GS
h	Stunde
HCl	Salzsäure
k.A.	keine Angaben
K _s -Wert	Säurekonstante
MA	Methacrylamidgruppe
Me	Methylgruppe
MCl	Methacrylsäurechlorid
mg	Milligramm
min	Minuten
MMA	Methylmethacrylat
mL	Milliliter
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
MSA	Maleinsäureanhydrid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Pa	Pascal
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunden
TAA	acryliertes TRIAMO
TAA _K	kondensiertes TAA
TAA _K -TS	sulfoniertes TAA _K
TGDMA	Triethylenglykoldimethacrylat
TMA	methacryliertes TRIAMO
TMA _K	kondensiertes TMA
TMA _K -TS	sulfoniertes TMA _K
TMAA	acryliertes und methacryliertes TRIAMO
TMAA _K	kondensiertes TMAA

TMAA _K - TS	sulfoniertes TMAA _K
TRIAMO	N-(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylentriamin
TS	Thioethylsulfonat
UDMA	Urethandimethacrylat
Vol. %	Volumenprozent

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematischer Aufbau eines menschlichen Zahns.....	3
Abbildung 2:	REM - Aufnahme von Apatitstäbchen des Schmelzes.	4
Abbildung 3:	REM - Aufnahme von freigelegten Dentintubuli* ^[8]	5
Abbildung 4:	Gängige in Kompositen enthaltene Bismethacrylate.....	6
Abbildung 5:	Doppelte Ringöffnungspolymerisation eines Spiroorthocarbonats.....	7
Abbildung 6:	Flüssigkeitstropfen auf einem Substrat mit Kontaktwinkel α	9
Abbildung 7:	REM - Aufnahme der Schmelzoberfläche nach Einwirkung von Vocacid: 35 % - ige Orthophosphorsäure, Hersteller VOCO.....	10
Abbildung 8:	REM - Aufnahme der Übergangszone Adhäsiv - Komposit* ^[34]	10
Abbildung 9:	Polymerisierbare Gruppen in Adhäsivmaterialien.....	12
Abbildung 10:	Strukturformel von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA).....	13
Abbildung 11:	Mögliche chemische Wechselwirkung eines funktionellen Monomers mit der Zahnschmelze.....	13
Abbildung 12:	Gängige in selbstätzenden Adhäsiven eingesetzte Phosphorsäure- und Phosphonsäure- haltige Monomere.....	14
Abbildung 13:	Strukturformel von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS).	15
Abbildung 14:	Photochemisch initiierte α - Spaltung von Lucirin TPO.	16
Abbildung 15:	Mechanismus der Radikalbildung des CQ/DABE Initiatorsystems.....	17
Abbildung 16:	Schematische Darstellung der Ti ⁱ - Silanstrukturen.....	21
Abbildung 17:	Schematischer Aufbau der monomeren Vorstufe organisch- anorganischer Polymere (ORMOCER®e).....	22
Abbildung 18:	Schematischer Aufbau der DSC - Messkammer.....	23
Abbildung 19:	Schematischer Verlauf einer photochemisch initiierten Vernetzungsreaktion, A: Inhibierungszeit, B: maximaler Wärmefluss, C: Peakfläche (proportional zur Reaktions- enthalpie), D: Polymerisationszeit.	24
Abbildung 20:	Allgemeiner Aufbau eines ORMOCER® basierten Füllungskomposits.....	25
Abbildung 21:	Reaktionsprodukt aus IPTES und GDMA.....	26

Abbildung 22:	Beispiele für Norbonen - bzw. Spiroorthoester - funktionalisierte Silane.....	27
Abbildung 23:	Phosphonsäure - funktionalisiertes Silan.....	27
Abbildung 24:	Allgemeine Strukturformel der zu synthetisierenden Sulfonsäure - bzw. Sulfon- und Carbonsäure - funktionalisierten Silane.	30
Abbildung 25:	Reaktionsschema zur Umsetzung eines Amino - funktionalisierten Silans mit 1,3 - Propansulton.	31
Abbildung 26:	Allgemeiner Reaktionsmechanismus der nukleophilen Ringöffnung am Epoxid nach einem S _N 2-Mechanismus.	32
Abbildung 27:	Syntheschema zur Umsetzung von GLYMOM 3 mit Natriumsulfit 4 mit anschließender Hydrolyse und Kondensation zu GS _K 5a/b.	33
Abbildung 28:	Ausschnitt der ¹ H - NMR - Spektren von GLYMOM 3 und des Sulfonsäure - funktionalisierten Silans GS 5a/5b.....	34
Abbildung 29:	Ausschnitt des ²⁹ Si - NMR - Spektrum von GS _K 5a/b.	35
Abbildung 30:	Reaktionsschema der Umsetzung des Strukturisomers GS _K 5a mit Methacrylsäurechlorid 6 zu GS _K - MA 7a.....	36
Abbildung 31:	¹ H - NMR - Spektrum von GS _K 5a und dem Additionsprodukt GS _K - MA 7a.....	37
Abbildung 32:	Syntheschema zur Umsetzung von GLYMOM 3 mit Natriumaminoethylsulfonat 8 mit anschließender Hydrolyse und Kondensation zu dem Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxan GAES _K 9a/b.....	38
Abbildung 33:	Ausschnitt des ¹ H - NMR - Spektrum von GAES 9a.	39
Abbildung 34:	Ausschnitt des ²⁹ Si - NMR - Spektrum des Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxans GAES _K 9a.....	39
Abbildung 35:	Reaktionsschema zur geplanten Umsetzung des Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxans GAES _K 9a mit Methacrylsäurechlorid 6 zu GAES _K - MA 10a.	40
Abbildung 36:	Reaktionsschema zur Umsetzung von Aminopropylmethyldiethoxysilan 11 mit Natrium- vinylsulfonat 12 zu AS _K 13.....	41
Abbildung 37:	Ausschnitt des ¹ H - NMR - Spektrums von AS _K 13 und den entstandenen Nebenprodukten.	42

Abbildung 38:	Reaktionsschema der PPh_3 katalysierten Umsetzung von GLYMOM 3 mit Methacrylsäure 14 und anschließender Hydrolyse und Kondensation zu GMA_K 15a/b.	44
Abbildung 39:	Ausschnitt des ^1H - NMR - Spektrums des Kondensats GMA_K 15a/15b.	45
Abbildung 40:	Ausschnitt des ^{13}C - NMR - Spektrums des Kondensats GMA_K 15a/b.	45
Abbildung 41:	Ausschnitt des ^{29}Si - NMR - Spektren des Polysiloxans GMA_K 15a/b.	46
Abbildung 42:	FTIR - Spektrum des Polykondensats GMA_K (auf KBr - Pressling).	47
Abbildung 43:	GPC - Chromatogramm von GMA_K	47
Abbildung 44:	Reaktionsmechanismus zur Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit Ethanthiol ^[113]	49
Abbildung 45:	Reaktionsschema zur Umsetzung des Methacrylat - funktionalisierten Polysiloxans GMA_K bestehend aus den Isomeren 15a und 15b mit Natriumthioethylsulfonat 16 zu dem Polysiloxan GMA_K -TS 17.	50
Abbildung 46:	Ausschnitt des ^1H - NMR - Spektrums des Methacrylat - funktionalisierten Polysiloxans GMA_K 15a/b und des Sulfonsäure und Methacrylat - funktionalisierten Polysiloxans GMA_K -TS 17.	50
Abbildung 47:	Ausschnitt des ^1H - NMR - Spektrum von GMA_K -TS 17 nach 5 Wochen Lagerung in wässriger Lösung.	51
Abbildung 48:	Reaktionsschema zur Umsetzung von DAMOM 18a bzw. TRIAMO 18b mit Methacrylsäure-chlorid 6, Acrylsäurechlorid 19 bzw. einem Gemisch der beiden.	54
Abbildung 49:	Ausschnitt der ^1H - NMR - Spektren der Methacrylamid - funktionalisierten Silane DMA 20a und TMA 20b.	56
Abbildung 50:	FTIR - Spektrum von DMA 20a.	57
Abbildung 51:	Ausschnitt des μ - Raman - Spektrums des Methacrylamid - funktionalisierten Silans DMA 20a.	57
Abbildung 52:	Ausschnitt der ^1H - NMR - Spektren s von den Acrylamid - funktionalisierten Silanen DAA 21a und TAA 21b.	59
Abbildung 53:	Ausschnitt des FTIR - Spektrums von DAA 21a.	60

Abbildung 54:	Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrums von DMAA 22a und TMAA 22b.....	61
Abbildung 55:	^{29}Si -NMR - Spektren des Amino-funktionalisierten Silans DAMOM 18a und den (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxanen DMA _K 20a, DAA _K 21a und DMAA _K 22a.	63
Abbildung 56:	GPC-Chromatogramm von DMA _K , gemessen mit THF als Laufmittel.	64
Abbildung 57:	Ausschnitt des ^{29}Si -NMR - Spektren des Methacrylamid-funktionalisierten Silans TMA 20b und dem daraus resultierenden Polysiloxans TMA _K	65
Abbildung 58:	Syntheschema zur Addition von Thioethylsulfonat 23 an die (Meth)acrylamid-funktionalisierten Polysiloxane 20a-22b.	66
Abbildung 59:	^1H -NMR - Spektrum des Methacrylamid-funktionalisierten Polysiloxans DMA _K 20a und des Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxans DMA _K -TS 24a, nach der Umsetzung mit Thioethylsulfonat.	67
Abbildung 60:	Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrum von DAA _K -TS.	69
Abbildung 61:	Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrums des Methacrylamid und Acrylamid-funktionalisierten Polysiloxans TMAA _K 22b und von TMAA _K -TS 26b, nach der Umsetzung mit Thioethylsulfonat.	70
Abbildung 62:	Reaktionsschema zur Umsetzung von DAMOM 27 mit Maleinsäureanhydrid 28 zu den zwei möglichen Carbonsäure-funktionalisierten Isomeren 29a und b.	73
Abbildung 63:	Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrum von DMSA bestehend aus dem Isomer 29a.	74
Abbildung 64:	Ausschnitt des FTIR - Spektrums von DMSA 29a.	75
Abbildung 65:	Reaktionsschema zur Umsetzung von DMSA 29a mit Methacrylsäurechlorid zu DMSA-MA 30.	76
Abbildung 66:	Ausschnitt des ^1H -NMR - Spektrum des Methacrylamid- und Maleinsäureamid-funktionalisierten Polysiloxans DMSA-MA 30.	76
Abbildung 67:	Ausschnitt des ^{29}Si -NMR - Spektrums von DMSA-MA 30.	77

Abbildung 68:	Reaktionsschema zur Umsetzung des Methacrylamid - und Maleinsäureamid -funktionalisierten Polysiloxans DMSA-MA 30 mit Natriumsulfit mit anschließender Überführung in die freie Säure DMSA-MA-S 31.	78
Abbildung 69:	¹ H - NMR - Spektrum des Carbonsäure - und Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxans DMSA - MA - S 31.	79
Abbildung 70:	Phosphorsäure - modifiziertes Siloxan als Modelladhäsiv.	82
Abbildung 71:	Links: Aufnahme der drei mit TMA _K - TS angeätzten Kreisflächen auf Rinderschmelz. Rechts: REM - Aufnahme der geätzten Kreisfläche auf Rinderschmelz mit 70-facher Vergrößerung.	83
Abbildung 72:	REM - Aufnahmen der Grenze zwischen geätzter und polierter Fläche.	83
Abbildung 73:	Topographie des Grenzbereichs zwischen der polierten und der mit dem Sulfonsäure - und Methacrylamid - funktionalisierten Polysiloxan TMA _K - TS geätzten Zahnoberfläche.	84
Abbildung 74:	Querschnitt durch das Höhenprofil der mit dem Sulfonsäure - und Methacrylamid - funktionalisierten Polysiloxan TMA _K - TS geätzten Zahnoberfläche.	84
Abbildung 75:	Mittlere Rauheitswerte von Rinderschmelz vor bzw. nach dem Ätztvorgang mit den Vergleichssubstanzen VOCOCID, AMPS und dem Phosphonsäure - funktionalisierten Siloxan und den Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxanen GMA _K TS, DMA _K - TS, TMA _K - TS, DAA _K - TS, TMAA _K - TS bzw. dem Sulfon- und Carbonsäure - funktionalisierten Polysiloxan DMSA - MA - S, bestimmt nach DIN 4768	86
Abbildung 76:	Struktur von Hydroxyethylacrylamid (HEAA).	87
Abbildung 77:	Umsatz - Zeit Diagramm der photoinduzierten radikalischen Polymerisation von HEMA und HEAA.	88
Abbildung 78:	Umsatz - Zeit Verlauf der photoinitierten radikalischen Polymerisation von DAA _K - TS, DMA _K - TS und TMA _K - TS mit dem Reaktivverdünner HEMA in den Gewichtsverhältnissen 1 : 1 und 3 : 1.	90

Abbildung 79:	Umsatz - Zeit Verlauf der photoinitierten Polymerisation mit HEAA als Reaktivverdünner in dem Gewichtsverhältnis Polysiloxan : HEAA = 1 : 1.....	92
Abbildung 80:	Für den Schertest nach ISO 11405 präparierter Rinderzahn.	95
Abbildung 81:	Präparierter Prüfkörper in einer nach Schmitz und Schulmeyer modifizierten Prüfvorrichtung ^[138] und schematische Darstellung des Abschervorgangs.....	96

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Chemische Verschiebung der Kondensationsprodukte von Dialkoxy- bzw. Trialkoxysilanen im ²⁹ Si - NMR ^[68-70]	21
Tabelle 2:	Molverhältnis der Amino - funktionalisierten Silane zum eingesetzten Methacryl - und Acrylsäurechlorid (MCL bzw. ACI), die Ausbeuten der (Meth)acrylamid - funktionalisierten Silane und der Anzahl und Art der polymerisierbaren Gruppen, sowie die Viskosität der Silane bei 25 °C und 40 °C.	55
Tabelle 3:	Kondensationsprodukte der Di(meth)acrylamid - funktionalisierten Polysiloxane und deren Viskosität bei 25 °C bzw. 40 °C.	63
Tabelle 4:	Molare Säurekonzentrationen der untersuchten Vergleichssubstanzen VOCOCID und AMPS und der synthetisierten Polysiloxane GMA _K - TS, DAA _K - TS, DMA _K - TS, TMA _K - TS ,TMAA _K - TS und DMSA - MA - S.....	85
Tabelle 5:	Gewichtsverhältnis der Mischungen von Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxanen mit dem Reaktivverdünner HEMA, sowie der aus den Photo - DSC - Messungen berechnete C=C - Endumsatz.....	89
Tabelle 6:	Aus den Photo - DSC - Messungen berechneter Umsatz der Mischungen von Sulfonsäure - funktionalisierten Polysiloxanen mit HEAA als Reaktivverdünner im Gewichtsverhältnis 1:1.	93

Anhang

Tabelle 7: Ergebnisse der Scherhaftmessungen auf Basis der verschiedenen synthetisierten Sulfonsäure-funktionalisierten Polysiloxane.(Mischungen mit HEMA bzw. HEAA; Verhältnis 1 : 1) und kommerziell erhältlichen Komposit Grandio sowie die experimentellen Komposite M-01 und HA-01.....	97
Tabelle 8: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien mit Angabe des Herstellers.	105

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Anwendungen von Polymeren*, 6 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2006**.
- [3] H.-J. Bullinger, *Technologieführer: Grundlagen - Anwendungen - Trends*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [4] W. Kullmann, *Atlas der Zahnerhaltung mit Glas-Ionomer-Zementen und Komposit-Kunststoffen*, Hanser, München, Wien, **1990**.
- [5] W. Shalaby, U. Salz, *Polymers for dental and orthopedic applications, Vol. 2*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [6] *Die Vierte Deutsche Mundgesundheitsstudie 2006, DMS IV*.
- [7] D. H. Pashley, *Am J Dent* **1991**, *4*, pp. 5-9.
- [8] A. Misra, P. Spencer, O. Marangos, *J R Soc Interface* **2005**, *2*, pp. 145-157.
- [9] J. Woodforde, *The strange story of false teeth*, Routledge & Kegan Paul, London, **1987**.
- [10] M. V. Kumar, S. Bhagath, *SRM University Journal of Dental Science* **2010**, *1*, pp. 103-105.
- [11] P. Leggat, U. Kedjarune, *Int. Dent. J.* **2003**, *53*, pp. 126-131.
- [12] K. Eichner, H. Kappert, *Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung 1*, 8 ed., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2005**.
- [13] M. S. Soh, A. Sellinger, *Current Nanoscience* **2006**, *2*, pp. 373-381.
- [14] R. L. Bowen, US 3066112, **1965**.
- [15] N. Moszner, S. Klapdohr, *Int. J. Nanotechnology* **2004**, *1*, pp. 130-156.
- [16] N. Moszner, U. Salz, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, pp. 535-576.
- [17] J. W. Stansbury, *J Dent Res* **1992**, *71*, pp. 434-437.
- [18] V. P. Thomson, E. F. Williams, W. J. Bailey, *J Dent Res* **1979**, *58*, pp. 1522-1532.
- [19] K.-H. Haas, H. Wolter, *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.* **1999**, *4*, pp. 571-580.
- [20] W. Weinmann, C. Thalacker, R. Guggenberger, *Dent Mater* **2004**, *21*, pp. 68-74.
- [21] G. Drowsdowski, *Duden, Das Fremdwörterbuch, Vol. 5*, Dudenverlag, Mannheim, Wien, Zürich, **1982**.
- [22] A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives*, Kluwer, London, **1990**.
- [23] G. Habenicht, *Kleben; Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer, **2006**.
- [24] B. Van Meerbeek, M. Vargas, S. Inoue, Y. Yoshida, M. Peumans, P. Lambrechts, *Oper. Dent.* **2001**, *6*, pp. 119-144.
- [25] R. Janda, *Schmelz-Dentin-Adhäsive- Stand der Entwicklung*, **2008**.

- [26] S. J. Marshall, S. C. Bayne, R. Baier, *Dent. Mater.* **2010**, *26*, pp. e11-e16
- [27] D. Packham, *Handbook of Adhesion*, 2 ed., John Wiley & Sons, Chichester, **2005**.
- [28] M. G. Buonocore, *J Dent Res* **1955**, *34*, pp. 849-853.
- [29] M. J. Tyas, M. F. Burrow, *Aust. Dent. J.* **2004**, *49*, pp. 112-121.
- [30] S. E. B. Jones, *Int. J. Adhesion and Adhesives* **1995**, *15*, pp. 109-113.
- [31] R. G. Craig, J. M. Powers, J. C. Wataha, *Zahnärztliche Werkstoffe*, Elsevier GmbH, München, **2006**.
- [32] J. W. Nicholson, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1998**, *18*, pp. 229-236.
- [33] N. Nakabayashi, K. Kojima, E. Masuhara, *Journal of Biomedical Materials Research* **1982**, *16*, pp. 265-273.
- [34] N. Moszner, U. Salz, *Macromol Mater Eng* **2007**, *292*, pp. 245-271.
- [35] G. C. Lopes, L. N. Baratieri, M. A. de Andrada, *Quintessence Int* **2003**, *33*, pp. 213-224.
- [36] B. Van Meerbeek, J. de Munck, I. V. P. Yoshida, S. Inoue, *Oper Dent* **2003**, *28*, pp. 215-235.
- [37] M. Hannig, *Oper Dent* **1999**, *24*, pp. 172-180.
- [38] N. Moszner, U. Salz, J. Zimmermann, *Dental materials* **2005**, *21*, pp. 895-910.
- [39] N. Nakabayashi, K. Takarada, *Dental Materials* **1992**, *8*, pp. 125-130.
- [40] T. Hasegawa, A. Manabe, K. Itoh, S. Wakumoto, *Dental Materials* **1989**, *5*, pp. 408-410.
- [41] K. L. Van Landuyt, Y. Yoshida, I. Hirata, J. Snauwaert, J. De Munck, M. Okazaki, K. Suzuki, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek, *Journal of Dental Research* **2008**, *87*, pp. 757-761.
- [42] M. Buonocore, W. Wileman, F. Brudevold, *Journal of Dental Research* **1956**, *35*, pp. 846-851.
- [43] N. Moszner, F. Zeuner, U. K. Fischer, V. Rheinberger, *Macromol Chem Phys* **1999**, *200*, pp. 1062-1067.
- [44] Ivoclar - Vivadent AG, *AdheSE EU-Sicherheitsdatenblatt*, Schaan, Lichtenstein.
- [45] Coltene-Whaladent, *One Coat SELF Etching Bond Eu Sicherheitsdatenblatt*, Altstätten, Schweiz.
- [46] Ivoclar - Vivadent AG, *AdheSE One F EU-Sicherheitsdatenblatt*, Schaan, Lichtenstein.
- [47] Coltene-Whaladent, *Sicherheitsdatenblatt One Coat Self Etching Primer*.
- [48] I. Vivadent, *Sicherheitsdatenblatt AdheSE One F*.
- [49] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin, **1993**.
- [50] B. Corporation, *Technical Information Lucirin TPO*, **2001**.
- [51] L. Å. Linden, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1993**, *105*, pp. 405-419.
- [52] J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden, J. F. Rabek, *Polymer* **2003**, *44*, pp. 5219-5226.
- [53] K. Ikemura, T. Endo, *Dent Mater J* **2010**, *29*, pp. 109-121.
- [54] G. Moad, D. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, San Diego, **2006**.

-
-
- [55] M. Miyazaki, S. Ando, K. Hinoura, H. Onose, B. K. Moore, *Dental Materials* **1995**, *11*, pp. 234-238.
- [56] L. Fang, J. Chen, *J Dentistry* **2009**, *37*, pp. 289-296.
- [57] P. Judenstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, pp. 511-525.
- [58] H. Wolter, G. Gellermann, T. Ballweg, W. Storch, *Fachtagung Nano-Technologie bei Kunststoff-Werkstoffen* **2004**, Würzburg.
- [59] T. Ballweg, H. Wolter, W. Storch, *Keramische Zeitschrift* **2001**, *53*, pp. 678-680.
- [60] T. Ballweg, H. Wolter, *GAK* **2000**, *53*, pp. 277-281.
- [61] G. Gellermann, T. Ballweg, H. Wolter, *Chem. Ing. Technik* **2007**, *79*, pp. 233-240.
- [62] P. Gomez-Romero, C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [63] K. H. Haas, *Advanced Engineering Materials* **2000**, *2*, pp. 571-582.
- [64] B. M. Novak, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, pp. 422-433.
- [65] C. J. Brinker, ; Scherer G.W., *Sol-gel science: the physic and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego, London, **1990**.
- [66] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, pp. 35-44.
- [67] L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, pp. 33-72.
- [68] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *312*, pp. 83-91.
- [69] K.-H. Nam, T.-H. Lee, B.-S. Bae, M. Popall, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, *39*, pp. 255-260.
- [70] S. E. Rankin, A. V. McCormick, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1999**, *37*, pp. S27-S37.
- [71] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2 ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2003**.
- [72] W. Storch, H. Wolter, EP 0643752, **1999**.
- [73] H. Wolter, EP 0451709, **1991**.
- [74] H. Wolter, W. Storch, H. Ott, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1994**, *346*, pp. 143-149.
- [75] H. Wolter, W. Storch, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, pp. 93-96.
- [76] H. Wolter, W. Glaubitt, K. Rose, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, *271*, pp. 719-724.
- [77] H. Wolter, US 6124491, **2000**.
- [78] J. E. Klee, U. Lehmann, U. Walz, DE 10206451 A1, **2003**.
- [79] M. Schmider, E. Müh, J. E. Klee, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **2005**, *38*, pp. 9548-9555.
- [80] H. Wolter, US 7432385, **2008**.
- [81] C. Gill, *J. Cat.* **2007**, *251*, pp. 145-152.
- [82] E. Cano-Serrano, J. M. Campos-Martin, *Chem Commun* **2003**, *39*.
- [83] R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Micropor Mesopor Mat* **2007**, *99*, pp. 190-196.
- [84] L. Haluska, US 3328449, **1967**.
- [85] M. Litt, T. Matsuda, *J Appl Polymer Sci* **1975**, *19*, pp. 1221-1225.
- [86] H. Druckrey, H. Kruse, R. Preussmann, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, pp. 449-449.
-

- [87] Sigma-Aldrich, *Material Safety Data Sheet 1,3-Propansultone*, Cas.:1120-71-4.
- [88] S. Schulte, C. Palmer, *Electrophoresis* **2003**, *24*, pp. 978-983.
- [89] K. P. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, New York, **1995**.
- [90] J. Buddrus, *Grundlagen der organischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [91] G. Buist, J. Barton, B. Howlin, R. Jones, M. Parker, *J Mater Chem* **1995**, *5*, pp. 213-217.
- [92] D. S. Peterson, C. P. Palmer, *Electrophoresis* **2001**, *22*, pp. 1314-1321.
- [93] D. Peterson, C. Palmer, *J. Chromatogr. A* **2001**, *924*, pp. 103-110.
- [94] M. P. Kapoor, W. Fujii, Y. Kasama, M. Yanagi, H. Nanbu, L. R. Juneja, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, pp. 4683-4691.
- [95] C. Sanchez, A. V. McCormick, *J Phys Chem* **1992**, *96*, pp. 8973-8979.
- [96] C. Sanchez, E. R. Rankin, A. V. McCormick, *Ind Eng Chem Res* **1996**, *35*, pp. 117-129.
- [97] G. Friends, US 4652622, **1987**.
- [98] B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog Polym Sci* **2006**, *31*, pp. 487-531.
- [99] J. van Ameijde, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, pp. 1103-1106.
- [100] H. Distler, *Angewandte Chemie* **1965**, *77*, pp. 291-302.
- [101] H. C. Liang, S. Das, J. Galvan, S. Sato, *Green Chem.* **2005**, *7*, pp. 410-412.
- [102] N. Moszner, EP 1022012, **2000**.
- [103] H. Wolter, US 6794527, **2004**.
- [104] C.-Y. Gao, A. Zhang, *Chin J Polymer Sci* **2004**, *22*, pp. 25-30.
- [105] H. Wolter, WO 2005/040249, **2005**.
- [106] T. Matsuda, *Synth Comm* **2000**, *30*, pp. 3041-3045.
- [107] A. R. Banks, *J Org Chem* **1977**, *42*, pp. 3965-2966.
- [108] H. Wolter, DE 4416857, **1994**.
- [109] A. Salin, A. Sobanov, Y. Bakhtiyarova, A. Khabibullin, V. Galkin, *Russian Journal of General Chemistry* **2010**, *80*, pp. 1738-1742.
- [110] R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. Oteo, *Journal of Materials Science* **2007**, *42*, pp. 595-603.
- [111] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, pp. 1584-1617.
- [112] C. R. Becer, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, pp. 4998-5006.
- [113] G. L. Khatik, R. Kumar, A. K. Chakraborti, *Organic Letters* **2006**, *8*, pp. 2433-2436.
- [114] B. N. Naidu, W. Li, M. E. Sorenson, T. P. Connolly, J. A. Wichtowski, Y. Zhang, O. K. Kim, J. D. Matiskella, K. S. Lam, J. J. Bronson, Y. Ueda, *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, pp. 1059-1063.
- [115] B. C. Ranu, S. S. Dey, *Tetrahedron* **2004**, *60*, pp. 4183-4188.
- [116] A. Kamimura, N. Murakami, F. Kawahara, K. Yokota, Y. Omata, K. Matsuura, Y. Oishi, R. Morita, H. Mitsudera, H. Suzukawa, A. Kakehi, M. Shirai, H. Okamoto, *Tetrahedron* **2003**, *59*, pp. 9537-9546.
- [117] U. Salz, J. Zimmermann, F. Zeuner, N. Moszner, *J Adhesive Dent* **2005**, *7*, pp. 107-116.
- [118] *Scientific Information: The VOCO Single Dose*, VOCO GmbH, **2009**.

-
- [119] *Scientific Product Information: Futurabond NR/DC*, VOCO GmbH.
- [120] N. Moszner, F. Zeuner, U. K. Fischer, R. V., *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, pp. 1062-1067.
- [121] N. Nishiyama, K. Suzuki, H. Yoshida, H. Teshima, K. Nemoto, *Biomaterials* **2004**, *25*, pp. 965-969.
- [122] R. Bruckner, *Organic mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, 3 ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [123] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3 ed., Thieme, Stuttgart, New York, **1987**.
- [124] R. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra, Vol. 1*, 1 ed., Academic Press, **2001**.
- [125] K. Schwetlick, *Organikum*, 21 ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2001**.
- [126] E. Plueddemann, US 4503242, **1985**.
- [127] A. Colas, US 4777277, **1988**.
- [128] H. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II, Vol. 2*, 6 ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [129] B. König, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [130] W. Bechmann, J. Schmidt, *Struktur- und Stoffanalytik mit spektroskopischen Methoden*, 1 ed., B.G. Teubner GmbH, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, **2000**.
- [131] W. Carruthers, *Some modern methods of organic synthesis*, 3 ed., University Press, Cambridge, **1986**.
- [132] VOCO GmbH, *Sicherheitsdatenblatt Vococid*.
- [133] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2 ed., John Wiley & Sons, New York, **1975**.
- [134] H. Römpp, *Römpp Chemielexikon*, Thieme, **1947**.
- [135] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, 2 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [136] O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, pp. 716-724.
- [137] *Technical Specification: Dental materials: Testing of adhesion to tooth structure*, ISO/TS 11405, **2003**.
- [138] K. Schmitz, H. Schulmeyer, *Dent Lab* **1975**, *23*, pp. 1416-1420.
- [139] R. Janda, *Schmelz-Dentin-Adhäsive - Stand der Entwicklung*, DFZ, **2008**.

Danksagung

Nach Abschluss meiner Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle bei allen herzlich bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard SEXTL bedanken für die Ermöglichung diese Arbeit sowie für die Begleitung meines Promotionsverfahrens und die Erstellung des Erstgutachtens.

Für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Holger Braunschweig.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Herbert Wolter für die Bereitstellung des interessanten und anspruchsvollen Promotionsthemas, für seine intensive wissenschaftliche Betreuung sowie seine konstruktiven Ratschläge beim Verfassen dieser Arbeit.

Meiner Arbeitsgruppe möchte ich für die angenehme und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre danken. Besonders bei Herrn Dr. Somchith NIQUE für die Unterstützung bei der Interpretation der Si-NMR Spektren. Ebenso gilt mein Dank Herrn Dipl.-Ing Florian Häusler für die Durchführung der Haftungsmessungen.

Herrn Dr. habil. Peer Löbmann gilt mein Dank für das Korrekturlesen meiner Arbeit und seine hilfreichen Anmerkungen.

Natürlich möchte ich mich auch bei denen bedanken, die weniger offensichtlich, bewusst oder unbewusst einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Meinen Kollegen und besten Freunden Jana Müller, Hanne Andersen und Sebastian Riecker danke ich für die moralische Unterstützung und die vielen Aufmunterungen während mancher Tiefpunkte.

Ganz besonders danke ich natürlich meinen Eltern und meinen Geschwistern, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.,

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Dasselbe gilt sinngemäß für Tabellen und Abbildungen. Diese Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch nicht im Rahmen einer anderen Prüfung vorgelegen.

Würzburg den _____

Mona Seyfried