
Synthese elastomerer, kolloidaler Additive zur Herstellung neuartiger, funktionaler Papiere



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Jennifer Bareuther

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 25. April 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2023

Jennifer Bareuther: „Synthese elastomerer, kolloidaler Additive zur Herstellung neuartiger, funktionaler Papiere“

Dissertationsort: Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-236726

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/23672>

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2023

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/>



Meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Februar 2019 bis August 2022 durchgeführt.

Danksagung

Zu aller erst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* bedanken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, unter seiner wissenschaftlichen Leitung meine Dissertation in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen und die gegebenen Freiheiten und dass trotz Entfernung fruchtbare und fachliche Diskussionen via Zoom möglich waren.

Ein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Markus Biesalski*, nicht nur für die Übernahme des Korreferats, auch für die Unterstützung, die ich während meiner Promotion in vielen Bereichen von Ihnen erhalten habe. In diesem Zuge auch einen herzlichen Dank an alle *Mitarbeiter des Arbeitskreises Biesalski*. Danke, für eure Ratschläge bei wissenschaftlichen Fragen und die Hilfsbereitschaft bezüglich der Nutzung eurer Laborgerätschaften.

Da mit mir, als letzte Doktorandin des Arbeitskreises Rehahn, nun die Ära dieses besonderen Arbeitskreises an der TU Darmstadt zu Ende geht, möchte ich mich bei allen ehemaligen *Mitarbeitern des AK Rehahn*, die mich während meines gesamten Studiums in Darmstadt begleitet haben, bedanken. Jeder und jede Einzelne hat zu einem sehr harmonischen und angenehmen Arbeitsklima beigetragen, was dazu geführt hat, dass ich seit meiner Bachelorarbeit diese Arbeitsgruppe nicht mehr missen wollte. Ein besonderer Dank geht an meine „Mentoren“: *Dr. Christian Rüttiger*, *Dr. Michael Appold* und *Martina Plank*. Danke für eure motivierende und ansteckende Leidenschaft im Feld der Kunststoffe. Während meiner Promotionszeit immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden, haben mir *Dr. Julia Kredel*, *Marion Trautmann* und mein Projektpartner *Bastian Brehm*. Danke Euch nicht nur für die dutzenden gemeinsamen Arbeitsstunden und die chemischen und analytischen Hilfestellungen, sondern vor allem auch für viele lustige Momente außerhalb des Labors.

Für das Abnehmen vieler organisatorischer Angelegenheiten geht der Dank insbesondere an *Cornelia Gräfin*, aber auch bei euch *Vanessa Schmidt*, *Bärbel Webert* und *Martina Ewald* möchte ich mich für die Unterstützung in diesem Bereich herzlich bedanken. Danke an *Dr. Tobias Meckel* für jegliche Hilfe rund um Hard- und Software, vor allem nach dem sehr unerfreulichen Hackerangriff auf unser AK-Netzwerk.

Vielen Dank an meine Kooperation-Partnerinnen *Cassia Lux* (AK Prof. Regine von Klitzing- TU Darmstadt) und *Dr. Julia Auernhammer* (AK Prof. Robert Stark- TU Darmstadt) für die produktive Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen im Feld der AFM-Messungen.

Ein Dank geht auch an *Joanna Mikolei* (AK Prof. Annette Andrieu-Brunsen- TU Darmstadt) für das Konstruieren der Mini-RAPID-KÖTHEN Blattbildungsanlage.

Weiterhin möchte ich mich bei der NMR-Abteilung des CLEMENS-SCHÖPF-Instituts, Herrn *Dr. Jörg Fohrer* und Frau *Christina Spanheimer*, für das Messen unzähliger NMR-Spektren und Elementaranalysen bedanken. Auch ein herzlicher Dank an die *Chemikalienausgabe*, die *Hausmeister*, die *Werkstatt* und die *Glasbläserei*, die alle zu einem problemfreieren Arbeiten während meiner Zeit an der Uni beigetragen haben.

Herzlichen Dank an *Dipl.-Ing. (Phys.) Harald Oehler* (Fraunhofer LBF in Darmstadt) und *Dr. Prokopios Georgopoulos* (Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht) für das Durchführen der DM(T)-Analysen und Zug-Dehnungs-Messungen im Zuge dieser Arbeit. Ein Dankeschön auch an *David Seelinger* und *Jan-Lukas Schäfer* für die Unterstützung bei den CLSM-Messungen.

Ein großer Dank geht an meine Kommilitonen, die während meiner Zeit an der Uni zu Freunden geworden sind. Vielen Dank für die gemeinsame unvergessliche Zeit an und neben der Uni: *Hanna Hübner*, *Bastian Brehm*, *Dr. Anna Boehm*, *Rimjhim Hossain*, *Dr. Florian Knaus*, *Sabine Kanbach*, *Dr. Carina Büchner*, *Vladislav Gridin*, *Jannik Mayer*, *Frank Hartmann* und *Tizian Venter*.

Ein besonderer Dank auch an meine *Freunde* abseits der Uni, die mich immer wieder motiviert haben und ein offenes Ohr für mich hatten und so den auch oft mal stressigen Uni-Alltag durch gemeinsame gesellige Stunden vergessen gemacht haben. Danke für die bereits vergangenen unvergesslichen und die noch vielen kommenden gemeinsamen Momente. Zeit, die man mit Freunden wie euch verbringt, ist jede Sekunde wert!

Nicht zu vergessen: Ein großes Dankeschön an *Dr. Julia Kredel* und *Dr. Christian Rüttiger* für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der größte Dank aber geht an meine *Eltern*, meinen *Bruder* und meine restliche *Familie*, die mich während meines gesamten Studiums in jeder Hinsicht unterstützt haben. Ohne euch wäre diese Arbeit niemals möglich gewesen!

DANKE!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
1. Einleitung	1
2. Ziel der Arbeit	3
3. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	7
3.1. Herstellung von makromolekularen Verbindungen	7
3.2. Anionische Polymerisation	9
3.2.1. Monomere, Initiator und Lösungsmittel	9
3.2.2. Kinetik	13
3.2.3. Amphiphile Blockcopolymeren und deren Selbstanordnung in Lösung	15
3.2.4. Selbstaggregation von Blockcopolymeren in Lösung	16
3.3. Polymerisation in heterogener Phase	20
3.4. Oberflächenfunktionalisierung von Kern-Schale Partikeln	27
3.4.1. Funktionalisierung mit Epoxiden	28
3.5. Analyse von Kern-Schale Partikeln	29
3.6. Cellulose – die Welt des bekanntesten Biopolymers	31
3.6.1. Die Struktur von Cellulose und Cellulosefasern	32
3.7. Vom Faserstoff bis zur Herstellung von Prüfpapieren	38
3.8. Wirkungsweise von polymeren Additiven bei der Papierherstellung	40
3.9. Mechanische Eigenschaften von Papierfasern	43
3.9.1. Weitere Analysemethoden von Cellulosefasern und hergestellten Prüfpapieren	47
4. Ergebnisse und Diskussion	51
4.1. Herstellung von PI- <i>b</i> -P2VP Blockcopolymeren durch anionische Polymerisation	51
4.1.1. Analyse der hergestellten Blockcopolymeren via Größenausschlusschromatographie	53
4.1.2. Analyse der hergestellten Blockcopolymeren via ¹ H- Kernspinresonanzspektroskopie	56
4.1.3. Thermische Analyse der hergestellten Blockcopolymeren	58
4.1.4. Herstellung der Mizellen aus dem elastomeren Blockcopolymer PI- <i>b</i> -P2VP	59
4.2. Herstellung von Kern-Schale Partikeln	60
4.2.1. Emulsionspolymerisation von Kern-Schale Partikeln aus PMMA-Kern und PEA-Schale durch Variation der Syntheseparameter	61
4.2.2. Thermische Analyse der Kern-Schale Partikel	77
4.2.3. Herstellung von fluoreszierenden Kern-Schale Partikeln mit Rhodamin B Methacrylamid zur Verwendung im CLSM	81

4.2.4.	Herstellung von Kern-Schale Partikel mit kationischen Oberflächenfunktionalitäten	83
4.2.5.	Herstellung von Kern-Schale Partikeln mit einer GlyMA-Amin Schale	84
4.2.6.	Herstellung weiterer Kern-Schale Partikel mit variierenden schaltbaren kationischen Schalen	98
4.2.7.	Analyse der Partikel via AFM-Messungen	111
4.3.	Analyse und Modifizierung von Baumwollinters	119
4.3.1.	Analyse von herkömmlichen Baumwollinters	119
4.3.2.	Oxidation von Baumwollinters	123
4.3.3.	Thermische Analyse des verwendeten Fasermaterials	131
4.4.	Herstellung neuartiger, funktionaler Prüfpapiere	135
4.4.1.	Herstellung von Nullblättern	135
4.4.2.	Herstellung von Prüfpapieren mit Additiv	140
4.4.3.	Analyse der hergestellten Prüfpapiere mittels Konfokalmikroskop	147
4.4.4.	Mechanische Analyse der hergestellten Prüfpapiere	149
5.....	Zusammenfassung und Ausblick	157
6.....	Experimenteller Teil	161
6.1.	Verwendete Chemikalien	161
6.2.	Verwendeter Faserstoff	161
6.3.	Analytische Methoden	162
6.4.	Anionische Polymerisationen	167
6.4.1.	Vorbereitung der verwendeten Monomere und Reagenzien	167
6.4.2.	Herstellung von Polyisopren- <i>b</i> -Poly-2-vinylpyridin Blockcopolymeren	168
6.5.	Synthesevorschriften der Emulsionspolymerisationen	172
6.5.1.	Allgemeine Synthesevorschrift für Kern-Schale Partikel über eine <i>starved-feed</i> Emulsionspolymerisation	172
6.5.2.	Allgemeine Synthesevorschrift für eine Reinitierung von Kern-Schale Partikeln	187
6.5.3.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung von Kolloidpartikeln mit Glycidylmethacrylat-Schale und weitere Reaktion mit Methylamin	194
6.5.4.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung von Kolloidpartikeln mit kationisch schaltbarer Schale	206
6.6.	Synthese von Rhodamin B Methacrylamid	209
6.7.	Herstellung der Cellulose-Modelloberfläche im Zuge der AFM-Messungen	210
6.8.	Fasermodifizierung durch TEMPO-Oxidation	210
6.9.	Mahlungs- und Fraktionierungsprozess der herkömmlichen Baumwollinters	214
6.10.	Herstellung von Prüfblättern mit Mini-RAPID-KÖTHEN Apparatur	216

7.Abbildungsverzeichnis	219
8. Verzeichnis der Schemata	230
9. Tabellenverzeichnis	232
10...Anhang	240
11...Literaturverzeichnis	271
12...Erklärungen	a

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung/Symbol	Bedeutung	Einheit
AFM	Rasterkraftmikroskop	
AGU	Anhydroglucoseeinheit	
ALMA	Methacrylsäureallylester	
ATRP	radikalische Polymerisation unter Atomtransfer	
Äq.	Äquivalente	
bzw.	beziehungsweise	
BNC	bakterielle Nanocellulose	
BWL	Baumwollinters	
c	Konzentration	mol/L
CLSM	Konfokalmikroskop	
CMC	Carboxymethylcellulose	
CNFs	Cellulosenanofasern	
Cy	Cyclohexan	
d	hydrodynamischer Durchmesser	nm
Đ	Polydispersität	
d.h.	das heißt	
DLS	dynamische Lichtstreuung	
DM(T)A	dynamisch-mechanische-(thermische) Analyse	
DP	Durchschnitts-Polymerisationsgrad	
DPE	1,1'-Diphenylethylen	
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie	
bspw.	beispielsweise	
E-Modul	Elastizitätsmodul	Pa
exp.	experimentell	
FS	Fasersuspension	
FSG	Feststoffgehalt	
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer	
gew. %	Gewichtsprozent	
GPC	Gelpermeationschromatographie	

HVL	Hochvakuumlinie	
Ini	Initiator	
KOH	Kaliumhydroxid	
Lc(n)	Arithmetisches Mittel der Faserlänge	
Lc(l)	nach Länge gewichtete mittlere Faserlänge	
Lc(w)	nach Gewicht gewichtete mittlere Faserlänge	
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie	
LiCl	Lithiumchlorid	
Lömi	Lösungsmittel	
m	Masse	g
M	Molekulargewicht	g/mol
MeOH	Methanol	
MFC	mikrofibrillierte Cellulose	
Mio.	Millionen	
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht	g/mol
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht	g/mol
n	Stoffmenge	mol
NaBr	Natriumbromid	
NaBrO	Natriumhypobromit	
NaClO	Natriumhypochlorit	
NaDS	Natriumdisulfit	
NaOH	Natriumhydroxid	
NaPS	Natriumpersulfat	
$Na_2S_2O_3$	Natriumthiosulfat	
NBP	4-(4-Nitrobenzyl)pyridin	
NCC	nanokristalline Cellulose	
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation	
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie	
o.Ä.	oder Ähnliches	
P2VP	Poly-2-vinylpyridin	
PAM	Polyacrylamid	

PB	Polybutadien	
PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid	
PDEAEMA	Poly-2-(<i>N,N</i> -Diethylamino)ethyl-methacrylat	
PDMAA	Poly <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid	
PEA	Polyethylacrylat	
PEI	Polyethylenimin	
PEG	Polyethylenglykol	
PI	Polyisopren	
PMMA	Polymethylmethacrylat	
POM	Polyoxymethylen	
PVAm	Polyvinylamin	
RAFT	reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungspolymerisation	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
RID	Brechungsindexdetektor	
RhBMA	Rhodamin B Methacrylamid	
SDS	Natriumlaurylsulfat	
<i>sec</i> -BuLi	sekundäres Butyllithium	
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk	
sog.	sogenannte	
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl	
T _g	Glasübergangstemperatur	°C
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
theo.	theoretisch	
THF	Tetrahydrofuran	
TPE	Thermoplastische Elastomere	
u.a.	unter anderem	
u.Ä.	und Ähnliche	
V	Volumen	μL
vgl.	vergleiche	
W _{theo./exp.}	Gewichtsanteil _{theoretisch/ experimentell}	

Wsbb	Wasserstoffbrückenbindungen	
wt. - %	Massenanteil	
$x_{\text{theo./exp.}}$	Stoffmengenanteil _{theoretisch/ experimentell}	
$y_{\text{theo./exp.}}$	Volumenanteil _{theoretisch/ experimentell}	
z.B.	zum Beispiel	
ρ	Dichte	g/mL

1. Einleitung

Seit dem 21. Jahrhundert werden die Stimmen lauter, dass Kunststoffe, in der Gesellschaft besser bekannt als Plastik, auf unserer Erde vermehrt zu einem nachhaltigen Problem werden. Viele Bürger reduzieren deshalb bewusst ihren Verbrauch an Produkten aus Plastik wie z.B. ihre Plastikverpackungen und kaufen vermehrt ihre Lebensmittel unverpackt oder in Mehrwegbehältern ein. In diesem Zusammenhang ist nicht der Rohstoff der Plastikverpackungen oder der Produktionsprozess selbst das Problem, vielmehr, dass 32 % der Verpackungen nach dem Verbrauch wieder in der Umwelt landen und somit nicht recycelt bzw. durch die Industrie wiederverwertet werden.^[1] Aufgrund dieser Tatsache hat die Politik mit ersten Gegenmaßnahmen reagiert und so dürfen viele Einweg-Kunststoffprodukte seit dem 3.Juli 2021 EU-weit nicht mehr produziert werden. Bis 2025 sollen jegliche Plastikflaschen aus mindestens 25 % recycelbaren Plastik bestehen; die EU-Länder sind dazu aufgerufen ihren Verbrauch an Einweg-Plastikbechern und Lebensmittelbehältern in den nächsten Jahren stetig zu senken. Bis zum Jahre 2030 soll der Anteil an recycelbaren Plastik in Plastikflaschen sogar auf 30 % steigen, so die Vorstellungen der EU Kommission.^[2]

So hat es wahrscheinlich bereits jeder in seinem Alltag wahrgenommen, beim Einkaufen gibt es keine Plastiktüten mehr, immer mehr Produkte in den Regalen im Supermarkt sind nicht mehr in den gewohnten Plastikverpackungen verpackt. Der Lieblingscocktail wird meist mit Papierstrohalmen o.Ä., anstatt mit Plastikstrohalmen gereicht und das Wattestäbchen sieht zwar gleich aus, besteht allerdings aus einem Papierschaft. Generell werden zunehmend reine Kunststoffverpackungen durch Papierverbunde ersetzt. Doch der Anteil soll wie bereits erwähnt bis ins Jahr 2025 weiter steigen.



Abbildung 1: Die Verpackungsindustrie ist im Wandel der Zeit angekommen. Immer mehr Plastikverpackungen werden durch alternative Papierverbunde ersetzt.^[3]

Durch die wachsende Aufmerksamkeit dieser Thematik in der Gesellschaft steigen die Anforderungen an die Papierindustrie und deren entwickelten Produkte in den letzten Jahren

erheblich an. Niemand kann sich eine Welt ohne Papier vorstellen. Der Hauptbestandteil von Papieren ist das Makromolekül Cellulose. Es ist ein natürlich vorkommender Rohstoff, welcher in Holz, Baumwolle, Hanf und vielen anderen pflanzlichen Materialien vorkommt. Erstmals wurde Cellulose 1885 von CHARLES F. CROSS und EDWARD BEVAN in London aus Holz isoliert.^[4] Dieses Polymer wird schon lange nicht nur für jegliche Art der Produktion von Papier, Pappe und Kartons verwendet. Auch vielseitige weitere Anwendungsfelder und spezifischere Produkte erschließt dieses Biomolekül Stück für Stück. Auf industrieller Ebene werden viele Cellulosederivate produziert, die z.B. in Beschichtungen, Laminaten sowie als eigenschaftsbestimmende Additive in Baustoffen, Pharmaka, Nahrungsmittel und Kosmetika Anwendung finden.^[5] Auch in der Textilindustrie werden Cellulose und regenerierte Cellulose für die Herstellung von Bekleidung verwendet.^[6]

Doch stellt sich die Frage, inwieweit sind Produkte auf Papierbasis im Vergleich zu Kunststoffverpackungen konkurrenzfähig? Kann das Rohmaterial Cellulose den Anforderungen standhalten? Mit diesen Fragen beschäftigt sich seit Jahren auch die Papierindustrie und versucht durch intensive Forschungsarbeiten das Anwendungsfeld von Produkten auf Cellulosebasis zu erweitern. Papier ist ein sehr vielfältiges Produkt. Es kann bspw. imprägniert, beschichtet, laminiert, gekreppt und geformt werden.^[7] Trotz all der vielen Anwendungsgebiete, der Hauptanteil der Cellulose wird in der Papierindustrie verarbeitet. Über 23 Mio. Tonnen Papier, Karton und Pappe wurden alleine 2021 in der Papierindustrie in Deutschland hergestellt.^[8] Dazu kommen graphische Papiere wie Zeitungen, Zeitschriften u.Ä. und vor allem Hygienepapiere, die jedermanns Alltag erheblich erleichtern.^[7] Trotz vieler Vorteile bei der Verwendung von Verpackungen auf Papierbasis gibt es auch negative Aspekte. So benötigt ein Produkt aus Papierverbund im Schnitt 40 Prozent mehr Material für dieselbe Menge an Verpackung. Daraus resultiert ein erhöhter Verpackungsabfall. Meistens weisen die Papierverbunde einen Anteil von 70 % recyclingfähigen Faseranteil auf, jedoch sind reine Kunststoffverpackungen meist leistungsfähiger.^[9] Aufgrund dessen ist es ein Anliegen in Forschung und Entwicklung Cellulose noch konkurrenzfähiger zu machen und so die Anwendungsfelder von Papier weiter zu optimieren und zu erweitern.^[10] Ein weiteres großes Thema bei der Entwicklung von neuen Produkten auf Papierbasis ist die Flexibilität von Papier. Herkömmliches Papier gilt als sehr steif und wenig flexibel. Doch sollten Papierverbunde in Zukunft in ernsthafte Konkurrenz zu flexiblen Produkten auf Kunststoffbasis treten wollen, sollten sich in diesem Zusammenhang die technischen Eigenschaften in Bezug auf die Elastizität verbessern. Aufgrund dieser Thematik beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Herstellung von neuartigen Papieren, die durch den Zusatz von elastomeren, kolloidalen Additiven ihre Eigenschaften in Bezug auf ihre Elastizität im Verbund ändern.

2. Ziel der Arbeit

Das Verlangen der Politik, beispielsweise Einweg-Kunststoff Verpackungen aus unserem Alltag zu verbannen, ruft die Forschung zur Entwicklung neuartiger, konkurrenzfähiger Produkte auf. Dabei setzt die Branche auf die Entwicklung biologisch abbaubarer Alternativen aus nachwachsenden Rohstoffen, um fossil-basierte Kunststoffherzeugnisse nach und nach substituieren zu können. Doch ist das Biomolekül Cellulose diesem Anspruch gewachsen? Ein Papier besteht im klassischen Sinne aus Cellulosefasern, die zu einem Netzwerk durch das Vorhandensein von rigiden Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Aufgrund dessen gilt herkömmliches Papier als sehr steif und wenig flexibel bzw. elastisch. Folglich werden an die Papierindustrie immer mehr Anfragen, aber auch Anforderungen an neuartige Produkte gestellt.

Daher setzt die vorliegende Arbeit genau an diesem Punkt an, zellstoffbasierte Papiere zu entwickeln, die sich reversibel um mehr als 100 % dehnen lassen, um als flexible Alternative für Kunststoffe zu dienen. Dabei ist es wichtig, dass die hergestellten, neuartigen Papiere in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften möglichst den klassischen Papieren gleichen. Idealerweise sollten sich die hergestellten Prüfblätter von den ursprünglichen bekannten Papieren lediglich in ihrer elastischen Deformierbarkeit unterscheiden. Das Einbringen einer minimalen Dehnbarkeit könnte bereits eine entscheidende Kehrtwende sein, um Cellulose-basierte Erzeugnisse in klassischer Polymeranwendung wie z.B. in dem Bereich der Folienapplikationen konkurrenzfähig zu machen. So stellt sich nun die Frage wie eine solche beschriebene Erhöhung der Dehnbarkeit realisierbar ist?

Das primäre Ziel wird es sein, die bereits angesprochenen starren Wasserstoffbrückenbindungen (W_{sbb}) zwischen den Cellulosefasern aufzubrechen und stattdessen durch Einbauen elastomerer Verbindungsglieder die Dehnbarkeit des Celluloseverbundes zu erhöhen. Dabei lässt sich vermuten, dass durch das Einbringen kleinerer Verbindungsglieder eine geringere Dehnung resultiert, wohingegen größere Kopplungselemente eine größere bis maximale Dehnbarkeit mit sich bringen dürften. Somit schließt sich hier das Ziel an, geeignete Kopplungselemente auf synthetischer Seite herzustellen, die im Zuge der Blattbildung in Konkurrenz mit den angesprochenen Wasserstoffbrückenbindungen treten. Diese übernehmen die Verbindung zwischen den Zellstofffasern, um dadurch die W_{sbb} zwischen den Fasern zu entfernen bzw. zu reduzieren. Hierzu wird eine Möglichkeit aufgezeigt, durch die Herstellung mizellarer Systeme solche angesprochene Verbindungsglieder zu kreieren. Dazu beschäftigt sich die Arbeit mit der Methode durch anionische Polymerisation Blockcopolymere aus dem elastischen Polymer

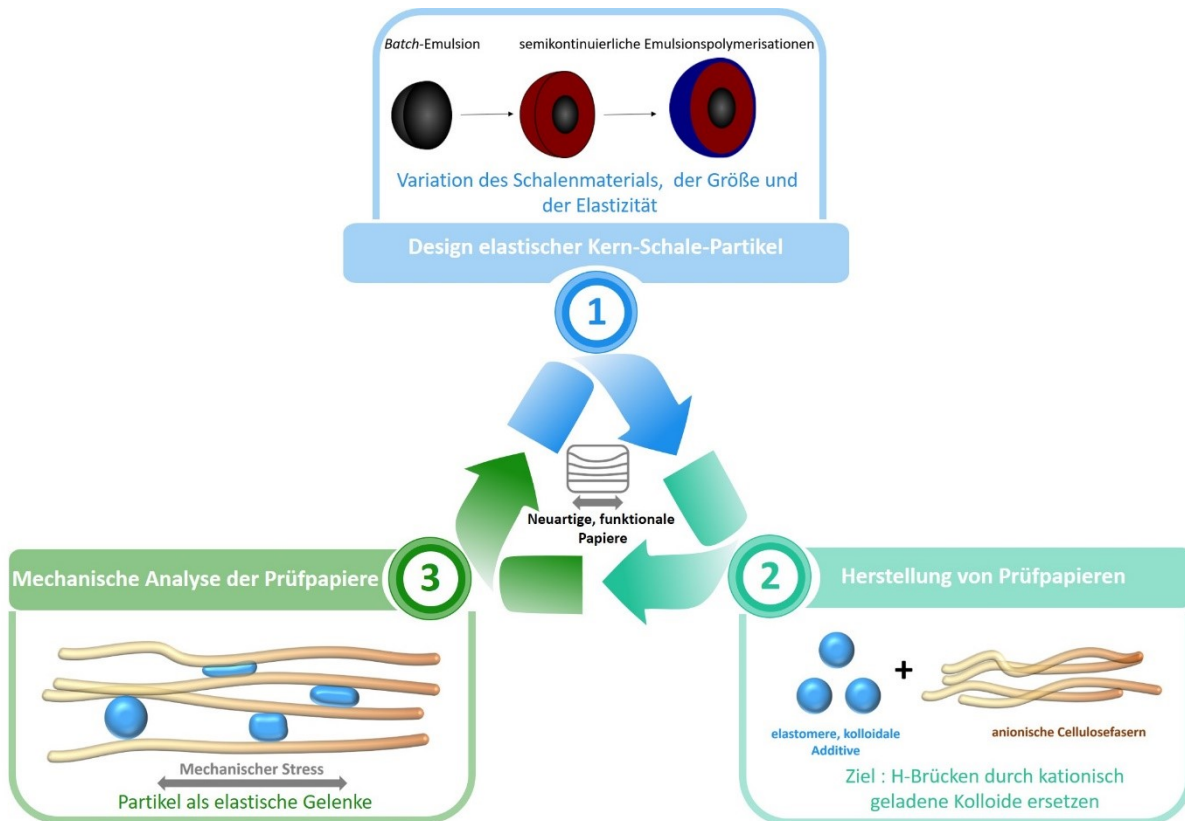
Polyisopren und dem Polyelektrolyten Poly-2-Vinylpyridin zu generieren, um eine nachfolgende Herstellung von Mizellen zu erarbeiten. Hierbei werden u.a. Parameter wie Temperatur, Reaktionszeit und die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels im Mittelpunkt stehen. Außerdem ist durch die Variation der Volumenanteile der einzelnen Monomere eine Variation der Elastizität der Polymere zu realisieren. Eine umfassende Analyse der essenziellen Eigenschaften der hergestellten Blockcopolymere wird zu einer fundierten Bewertung der möglichen Anwendung von Mizellen als Additiv in Papieren führen.

Weiterhin widmet sich die Arbeit der Möglichkeit durch die Polymerisationsmethode in Emulsion die geforderten Verbindungsglieder in Form vernetzter Kern-Schale Latexpartikel geeigneter Konstitution, Größe, Architektur und Elastizität zu generieren. Um eine einwandfreie Elastizität der Partikel zu gewährleisten, befasst sich diese Arbeit mit der Variation der Monomere und mit den damit verbundenen Eigenschaften wie der Glasübergangstemperatur und dem Vernetzungsgrad der synthetisierten Partikelschalen. Doch stellt sich abschließend die Frage wie die hergestellten Kopplungselemente an die Papierfaser angebunden werden können?

Da aus der Literatur bekannt ist, dass Cellulosefasern über eine anionische Oberfläche verfügen ist zu prüfen, inwieweit die Kolloidpartikel über mögliche kollektive elektrostatische Wechselwirkungen an der Faser haften können. Daher sollten die synthetisierten Kopplungselemente (unabhängig vom Herstellungsprozess) eine entgegengesetzte Ladung zu den anionischen Cellulosefasern aufweisen. Somit ist ein ergänzendes Bestreben die hergestellten Latexpartikel in ihrer äußeren Schale mit hinreichend vielen kationischen Funktionalitäten auszustatten, um eine dauerhafte Haftung an den Cellulosefasern zu gewährleisten. Dabei steht die chemische Variation der äußeren Schale im Fokus. Die bereits in der Papierindustrie etablierte Additivklasse, der Polyelektrolyte, werden auch im Aufbau der äußeren Schale eine Rolle spielen. Außerdem sind auch Amin-Funktionalitäten in der Schale möglich. Dabei wird untersucht werden, inwieweit ein direktes Einbringen einesamins bzw. Amid-haltigen Monomers im Zuge der Emulsionspolymerisation möglich ist. Alternativ dazu ist die Verwendung des Monomers Glycidylmethacrylat in der Schale zu realisieren. Durch die in der äußeren Schale lokalisierten Epoxy-Funktionalitäten können anschließend durch Zugabe von Aminen, bei Bedarf gefolgt von deren Quaternisierung, kationische Oberflächenfunktionalitäten ausgebildet werden. Die hergestellten elastomeren Kolloidpartikel werden im Verlauf der Arbeit einer ausführlichen Charakterisierung durch verschiedenste Analysemethoden unterzogen.

Das der Synthese der Kolloidpartikel gegenüberstehende Ziel ist, Zellstofffasern mit geeigneter mittlerer Faserlänge und Faserlängenverteilung durch z.B. Mahl- und Fraktionierungsmethoden herzustellen und diese durch weitere Modifizierung für ihre Anwendung noch attraktiver zu machen. Durch eine literaturbekannte gezielte Oxidation der C₆-OH Gruppe der Cellulose werden die anionischen Carboxyl-Funktionalitäten erhöht, um eine Mehrzahl an kationischen Partikeln über einen gewissen Zeitraum durch Adsorption an die Faser anhaften zu lassen. Als Faserstoff wird in der vorliegenden Arbeit auf herkömmliche Baumwollinters zurückgegriffen, welche vor allem durch einen niedrigen Anteil an Lignin und Hemicellulose, und somit einem reduzierten Störfaktor, Vorteile mit sich bringen.

Im letzten Arbeitsschritt wird es zur Herstellung neuartiger Papiere mit den zuvor synthetisierten Kolloidpartikeln und den Cellulosefasern kommen. Dabei werden Einflussfaktoren, wie z.B. der pH-Wert oder auch die Menge an zugeführten kationischen Partikeln analysiert. Es wird sich mit der Frage beschäftigt, inwieweit sich die oxidierten Cellulosefasern für die Herstellung von neuartigen Papieren mit elastomeren Kolloiden eignen. Bei der Blattbildung wird auf die in der Literatur bereits etablierten Verfahren zurückgegriffen. Abschließend wird durch mechanische und mikroskopische Charakterisierung der hergestellten Prüfpapiere der Einfluss der eingebrachten Kolloidpartikel auf das Cellulosenetzwerk bewertet. Das nachfolgende Schema 1 zeigt das zuvor detailliert beschriebene theoretische Ziel der vorliegenden Arbeit.



Schema 1: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit vorherrschenden Zieles. Die Herstellung von neuartigen Papieren auf Basis von herkömmlichen Cellulosefasern durch die Zugabe von elastomeren, kolloidalen Additiven.

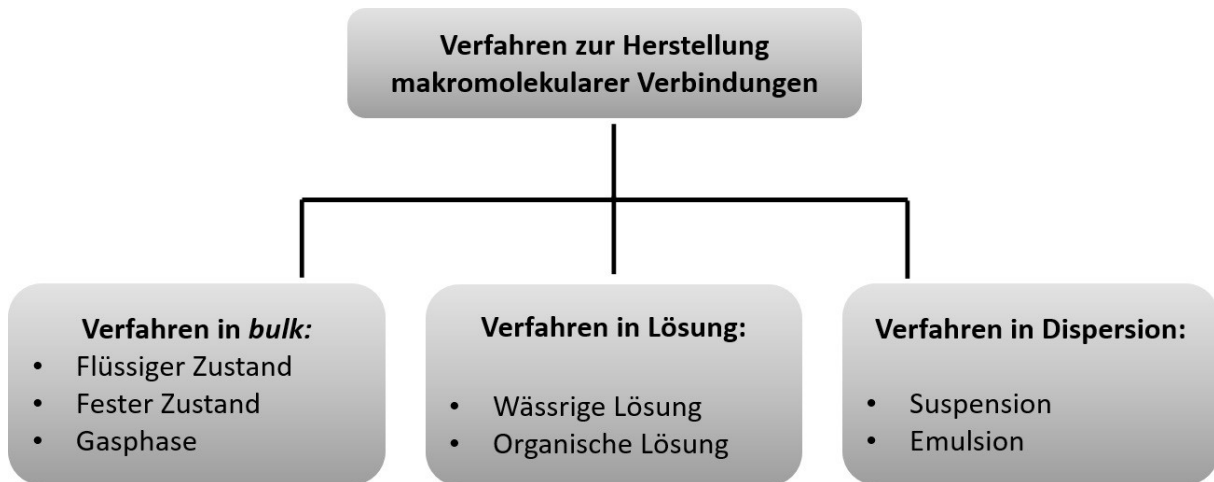
Das Hauptaugenmerk der Arbeit ist es, die generelle Machbarkeit des vorgestellten Konzeptes zu prüfen. Zum einen die Entwicklung und Realisierbarkeit einer Synthesestrategie für geeignete elastomere, kolloidale Additive. Zum anderen die Modifizierung herkömmlicher Cellulosefasern zur Ausbildung der benötigten Oberflächenladungen zur Verbesserung ihrer Anwendung im Papierherstellungsprozess. Die vorliegende Arbeit soll die Möglichkeit aufzeigen aus diesen beiden Komponenten einen neuartigen, kollektiven Papierverbund herzustellen.

Hierbei liefert das nachfolgende Kapitel einen Einblick der relevanten theoretischen Grundlagen und den aktuellen Stand der Forschung der für diese Arbeit entscheidenden Aspekte. Um anschließend die dargelegten Ergebnisse und deren abschließende Diskussion passender einordnen zu können.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

3.1. Herstellung von makromolekularen Verbindungen

Makromolekulare Verbindungen (Polymere) lassen sich mittels verschiedener Polymerisationsmethoden herstellen. Die Verfahren lassen sich in drei Kategorien unterteilen (vgl. Schema 2).



Schema 2: Mögliche Verfahren zur Herstellung von makromolekularen Verbindungen (Polymere). In Anlehnung an die Literatur.^[11]

Jede dieser Methoden hat spezifische Vor- und Nachteile, außerdem kann nicht jedes beliebige Monomer mit jeder Polymerisationsmethode polymerisiert werden.

Polymerisationen in Masse werden ohne Lösungsmittel durchgeführt. Dadurch können hohe Molekulargewichte bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden. Der Vorteil bei der Reaktion in Masse ist vor allem, dass die erhaltenen Produkte hoch rein sind. Auch sind diese Polymerisationen aus ökonomischen und ökologischen Gründen vorteilhaft, weil keine Aufreinigung nötig ist und keinerlei Abfälle anfallen. Der Nachteil der Reaktionen ist allerdings die Handhabung der Reaktionswärme und der Viskosität, durch diese Faktoren kann es zu Nebenreaktionen kommen, die letztendlich das Endprodukt verunreinigen. Die Polymerisationen in Masse können in flüssigem und festem Zustand, wie auch in der Gasphase stattfinden.

Bei der Reaktion in Lösung wird zwischen einer homogenen Lösungspolymerisation, wenn sowohl Monomer als auch Polymer im Lösungsmittel löslich sind und einer Fällungspolymerisation, wenn das Polymer im Laufe der Reaktion ausfällt, unterschieden. Mit der Zugabe von Lösungsmittel gehen einige Vorteile einher, so wird die Wärmeübertragung und der Stofftransport erleichtert. Da das gewählte Lösungsmittel Einfluss auf den Verlauf der

Polymerisation nimmt, muss dieses für jede Reaktion akkurat ausgewählt werden. Es sind wässrige, wie auch organische Lösungsmittel möglich. Beispiele für Polymerisationen in Lösung, sind z.B. die anionische oder kationische Polymerisation, bei denen jeder Bestandteil der Reaktion präzise aufeinander abgestimmt sein muss. In diesem Fall können maßgeschneiderte Polymere generiert werden.

Zu den Polymerisationen in Dispersion zählen u.a. die Emulsions- und Suspensionspolymerisation. Diese unterscheiden sich vor allem in den resultierenden Partikelgrößen.^[11] Zu den Vorteilen dieser Polymerisationen zählen, dass die Prozessführung in Wasser erfolgt und somit ein Gebrauch von organischen Lösungsmitteln nicht nötig ist. Die Reaktionswärme kann durch die Wasserphase sehr gut kontrolliert werden. Daraus resultiert ein geringer Gel-Effekt (TROMMSDORFF-Effekt) und es kommt zu keiner nennenswerten Hitzeentwicklung. Der wohl größte Vorteil sind die Vielzahl an zu verwendenden Monomeren z.B. Vinylmonomere, Acrylate oder Methacrylate. Außerdem kommt es während der Polymerisation zu keiner Viskositätssteigerung, was das Rühren erleichtert. Die erhaltenen Dispersionen werden meistens industriell direkt zur Anwendung gebraucht. Ist das jedoch nicht möglich müssen die Hilfsstoffe (wie z.B. der Emulgator), der während der Polymerisation im Produkt verbleibt, aufwendig und kostenintensiv entfernt werden, was den größten Nachteil der Emulsion darlegt.^[12] Die Suspensions- und Emulsionstechniken bieten zusätzlich viele Möglichkeiten zur Modifizierung der Eigenschaften der resultierenden Polymere. So kann die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung variiert, ionische Gruppe eingebaut und außerdem ist die Herstellung von Polymerpartikeln mit verschiedensten Strukturen möglich.^[11]

Entscheidend für die Wahl der Polymerisationsmethode sind die geforderten Eigenschaften des Produktes. Außerdem muss für jedes verwendete Monomer ein optimales System gefunden werden. In der vorliegenden Arbeit wird zum einen mit der anionischen Polymerisation das Verfahren in organischer Lösung und zum anderen mit der Emulsionspolymerisation eine radikalische Polymerisation in Dispersion näher beleuchtet.

In den nachfolgenden Abschnitten werden zuallererst die Grundlagen der anionischen Polymerisation, sowie aufbauend die Theorie zur Herstellung mizellarer Systeme dargestellt. Diese Polymerisationsmethode ist eine Möglichkeit zur Synthese kleiner, elastischer Kopplungselemente, welche zur Elastizitätssteigerung von herkömmlichen Papier geeignet sein könnten.

Darauffolgend wird der Fokus auf die Polymerisation in heterogener Phase gelegt und sich dabei mit den vielseitigen Möglichkeiten zur Synthese kolloidaler, sphärischer Polymerlatices beschäftigt.

3.2. Anionische Polymerisation

Anionische Polymerisationen gehören zu den sogenannten „lebenden“ Kettenwachstumsreaktionen, welche erstmals von SZWARC im Jahr 1956 definiert wurden.^[13] Die Initiierung einer anionischen Polymerisation erfolgt durch den Angriff eines Carbanions. Hierdurch bildet sich bei der Anlagerung vinyliischer Monomere ein anionisches Kettenende aus. Durch COULOMB'SCHE Abstoßung gleichsinniger Ladung erfolgt kein Abbruch der wachsenden Ketten.^[12] Sie werden als „lebend“ bezeichnet, da nach vollständigem Umsatz weiterhin ein aktives Kettenende vorliegt. Aufgrund dessen ist es mit der anionischen Polymerisation möglich, mit geeigneten Reagenzien die Polymere zu endfunktionalisieren.^[14] Außerdem können definierte Blockcopolymere hergestellt werden, indem nach vollständigem Umsatz von Monomer A ein weiteres Monomer B der Reaktion zugesetzt wird.^[15] Somit ist es nicht nur möglich verschiedene Monomere zu kombinieren, auch die Herstellung gezielter Polymerarchitekturen ist machbar. Es wurden unter anderem bereits sternförmige Polymere^[16], Kammpolymere^[17] und Makrocyclen^[18] hergestellt. Nicht nur das große Spektrum an Synthesemöglichkeiten stellt einen Vorteil dar, auch die äußerst enge Molekulargewichtsverteilung der synthetisierten Polymere ist von großer Bedeutung. Diese wird dadurch erreicht, dass der Initiierungsschritt deutlich schneller als das Kettenwachstum abläuft und somit alle Ketten gleichzeitig gestartet werden. Um den lebenden Charakter der Polymerisation zu garantieren, ist die Abwesenheit von Übertragungs- und Abbruchreaktionen essentiell. Aufgrund dessen ist die Synthese unter Ausschluss von Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid durchzuführen. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten zur Anwendung der anionischen Polymerisation ist diese in der Industrie sehr bedeutend. So lassen sich großtechnisch durch die Kombination von hartem Polystyrol und weichen Polybutadien Blockcopolymere mit maßgeschneiderten Eigenschaften designen. Ein Beispiel dafür ist der am meisten verwendete Synthesekautschuk SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk), welcher vor allem Anwendung bei der Herstellung vom Reifen findet. Dieser Kautschuk gehört zu der Klasse der Thermoplastischen Elastomere (TPEs).

3.2.1. Monomere, Initiator und Lösungsmittel

Ein Nachteil der anionischen Polymerisation ist die begrenzte Anzahl der polymerisierbaren Monomere. Da Carbanionen sehr reaktiv gegenüber Elektrophilen sind, dürfen Monomere und verwendete Lösungsmittel keine aciden Wasserstoffatome enthalten. Bevorzugt werden Monomere mit elektronenziehenden Substituenten verwendet. Dazu zählen Monomere mit Nitril-, Carboxy-, Phenyl- und Vinyl-Gruppen z.B. Styrole, Methacrylate oder auch verschiedenste Vinylpyridine und Diene (siehe Abbildung 2).^[19]

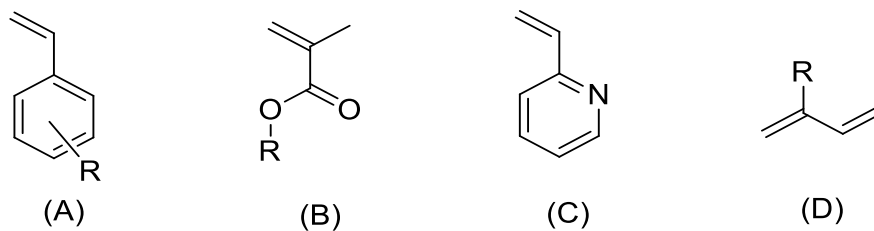


Abbildung 2: Darstellung einiger gängiger Monomere für die anionische Polymerisation ((A) Styrole; (B) Methacrylate; (C) 2-Vinylpyridine; (D) Diene).

Initiiert werden anionische Polymerisationen durch BRÖNSTED- oder LEWIS-Basen. Beispiele sind Alkoholate, Alkalimetalle, Amine, Phosphine oder Grignardverbindungen.^[20-21] Das anionische Kettenwachstum resultiert dabei aus dem nukleophilen Angriff des Initiators auf das elektrophile Monomer. Um einen optimalen Verlauf der Polymerisation zu gewährleisten, müssen Elektrophilie des Monomers und Nukleophilie des Initiators aufeinander abgestimmt sein. Der pK_a-Wert des Initiators muss dabei höher sein, als der des Monomers, da sonst keine Initiierung stattfinden kann. Weitere Anforderungen an den Initiator sind eine schnelle und homogene Initiierung, sodass der Angriff des Initiators schneller als eine mögliche Monomeranlagerung abläuft. Initiatoren werden allgemein in mono- und bifunktionelle Gruppen eingeteilt. Monofunktionelle Initiatoren starten eine Kette unidirektional, bifunktionelle starten dagegen eine Kette in entgegengesetzte Richtungen. Die gängigste Klasse monofunktionaler Initiatoren ist die der Alkyllithiumverbindungen, die aufgrund ihrer leicht synthetischen Zugänglichkeit und ihrer Löslichkeit, sowohl in polaren, als auch unpolaren Lösungsmittel, einen hohen Stellenwert im Bereich der anionischen Polymerisation einnehmen.^[18] Die Besonderheit von Alkyllithiumverbindungen wie *sec*-Butyllithium und *n*-Butyllithium liegt in der Bildung von Aggregaten, wodurch die Bindungsverhältnisse der Lithium-Kohlenstoff-Bindungen viel mehr Elektronenmangelverbindungen ähneln, als kovalenten Bindungen. Des Weiteren bilden Alkyllithiumverbindungen, gelöst in Kohlenwasserstoffen wie Hexan, Aggregate mit Assoziationsgraden von zwei bis sechs, wobei ein direkter Zusammenhang zwischen Assoziationsgrad und Reaktivität besteht.^[22-23] Die Reaktivität des gebräuchlichen *sec*-Butyllithiums ist mit einem Assoziationsgrad von vier höher, als die von *n*-Butyllithium mit einem Assoziationsgrad von sechs, da mit sinkendem Assoziationsgrad der ionische Charakter der Bindung steigt (vgl. FOUSS-WINSTEIN Gleichgewicht).^[24] Abbildung 3 zeigt die Strukturformeln der angesprochenen Initiatoren.



Abbildung 3: Strukturformel der gängigen Alkyl-Lithiumverbindungen zur Verwendung als Initiator bei einer anionischen Polymerisation. links: *n*-Butyllithium; rechts: *sec*-Butyllithium.

Bekannt sind auch bifunktionelle Initiatorsysteme z.B. das Natrium-Naphthalid. Dabei wird durch ein Dianion eine aktive Kette in zwei Richtungen gestartet.

Einen weiteren großen Einfluss auf den Verlauf der anionischen Polymerisation haben Lösungsmittel und Temperatur. Dabei hängt der Einfluss des Lösungsmittels mit der Dissoziationsfähigkeit der Ionen zusammen, die von der Polarität der Lösungsmittel abhängt. Geeignete Lösungsmittel für die anionische Polymerisation sind nur aprotische Lösungsmittel. Protische sind hingegen aufgrund der möglichen Protonierung des Initiators oder des lebenden Kettenendes nicht geeignet. Weiterhin nimmt die Polarität des Lösungsmittels Einfluss auf die Gestalt des wachsenden Kettenendes. Das in der nachfolgenden Abbildung 4 gezeigte FOUSS-WINSTEIN Gleichgewicht beschreibt mögliche Ionenpaare und deren Abhängigkeit in Bezug auf das gewählte Lösungsmittel (Lömi).^[25-26]

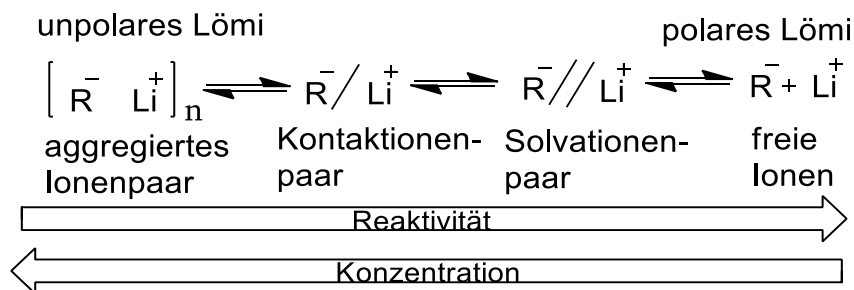


Abbildung 4: FOUSS-WINSTEIN Gleichgewicht des Dissoziationsgrades von Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln. In Anlehnung an die Literatur.^[25]

Nach FOUSS-WINSTEIN sind freie Ionen und Solvat-getrennte Ionenpaare deutlich reaktiver als Kontaktionenpaare oder aggregierte Ionenpaare. Je weiter das Gleichgewicht auf Seite der freien Ionen verschoben ist, desto reaktiver sind die Spezies und desto schneller läuft die Wachstumsreaktion ab. Dies ist in polaren Lösungsmitteln der Fall. Im Umkehrschluss sind in unpolaren Lösungsmitteln die Reaktivität und die Geschwindigkeit der Wachstumsschritte kleiner. Eine langsamere Wachstumsreaktion hat den Vorteil, dass die entstehenden Polymere mit größerer Wahrscheinlichkeit die gewünschte niedrige Polydispersität erreichen. Bei der anionischen Polymerisation muss dementsprechend eine einheitliche Kinetik generiert werden,

d.h. einheitliche Geschwindigkeitskonstanten, um eine geringe Polydispersität zu erzielen. Es empfiehlt sich dabei ein Lösungsmittel zu wählen, welches in seiner Polarität zwischen dem Kontaktionenpaar und dem Solvationspaar einzuordnen ist. Wird im eher polaren Lösungsmittel THF bei Raumtemperatur gearbeitet, kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen und zur Erhöhung der Polydispersität kommen. Zur Minimierung dieser Nebenreaktionen werden die meisten anionischen Polymerisationen in THF bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Diese Temperatur führt zu einer langsameren Polymerisationszeit und so zu mehr Reaktionskontrolle.^[27]

Polymere können generell auf verschiedene Art und Weise ihre vorhandenen Reste an der Hauptkette anordnen. Je nach Polymerisationsart und Reaktionsparameter sind dabei isotaktische, syndiotaktische und ataktische Verknüpfungen möglich. Die verschiedenen Anordnungen beeinflussen auch die Eigenschaften des Polymers. So sind isotaktische Polymere hochkristallin, syndiotaktische transparent und flexibel und ataktische Polymere amorph. Bei der anionischen Polymerisation können Monomere mit konjugierten Systemen auf unterschiedliche Art verknüpft werden. Die bekanntesten dieser Monomere sind 1,3-Butadien^[28] und Isopren^[29]. Beim Isopren können durch Umlagerungen vier verschiedene Strukturisomere generiert werden. Einfluss auf die Mikrostruktur können experimentelle Bedingungen wie Temperatur, Lösungsmittelpolarität oder auch Gegenion zum Kettenende nehmen. In der nachfolgenden Abbildung 5 sind die möglichen Verknüpfungen von Polyisopren gezeigt. Es wird dabei zwischen 1,2-; 3,4- und *cis/trans* 1,4- Verknüpfung unterschieden.

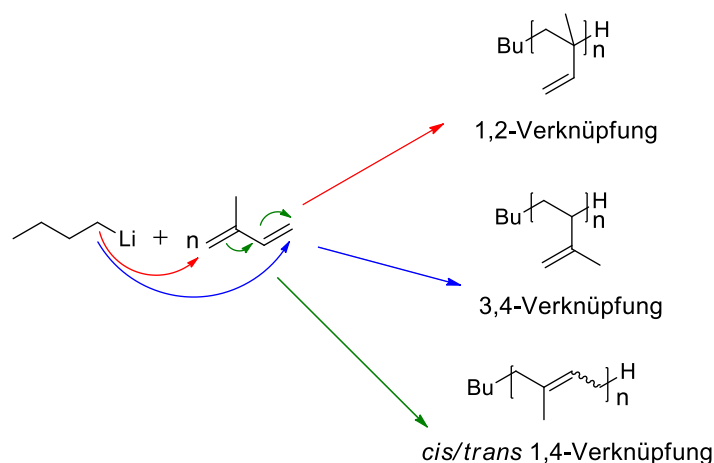


Abbildung 5: Mögliche Mikrostrukturen bei der anionischen Polymerisation von Isopren mit *n*-BuLi.

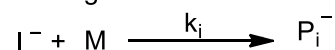
Die häufigste verwendete Methode zur Charakterisierung der Mikrostrukturen ist die NMR-Spektroskopie. Im Fall von Isopren wurde bereits 1962 durch CHEN die Mikrostruktur spektroskopisch aufgeklärt.^[28] Die Polarität des Lösungsmittels hat einen Einfluss auf die

Mikrostruktur und korreliert außerdem mit der Fähigkeit zur Solvatation von Ionen. In unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Cyclohexan) bei niedrigen Temperaturen werden bevorzugt die linearen 1,4-Verknüpfungen generiert (95 %). Weiterhin kommt es zur Bildung von etwa 5 % an 3,4-Verknüpfungen. 1,2-Verknüpfungen werden in unpolaren Lösungsmitteln nicht generiert, was mit der Stabilität der 1,2-Doppelbindung und dem Einfluss der Methylgruppe am C₂ in Verbindung gebracht wird. In polaren Lösungsmitteln (z.B. THF) bei hohen Temperaturen (ca. 100 °C) kommt es hauptsächlich zur Ausbildung der verzweigten 3,4-Verknüpfung (57 %), gefolgt von der 1,2-Verknüpfung (35 %) und der 1,4-Verknüpfung (8 %).^[30] Auch die Verwendung verschiedenster Gegenionen zeigt einen Einfluss der gebildeten Mikrostrukturen. So wird bei größeren Gegenionen (z.B. Kalium) eine bessere Abschirmung des aktiven Kettenendes erreicht und so bevorzugt die 1,4-Verknüpfung gebildet. Dagegen steigt bei Verwendung von kleineren Lithium-Gegenionen der Anteil an 3,4-Verknüpfungen.^[31-32]

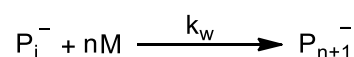
3.2.2. Kinetik

Bei der anionischen Polymerisation handelt es sich um eine lebende Polymerisation mit einer konstanten Zahl an aktiven Zentren. Während einer idealen Polymerisation finden weder intrinsische Abbruchreaktionen (z.B. *Backbiting* oder Angriffe auf das verwendete Lösungsmittel) noch Rekombinationsreaktionen statt. Ein Kettenabbruch kann lediglich durch äußere Einflüsse wie Verunreinigungen in Form von Wasser, Sauerstoff oder durch gezielte Zugabe von Abbruchreagenzien hervorgerufen werden. Die Polymerisation verläuft mechanistisch gesehen in drei Schritten: der Initiierung, dem Kettenwachstum und der Terminierung (vgl. Abbildung 6).^[33]

Initiierung:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch

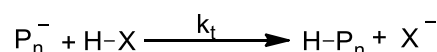


Abbildung 6: Darstellung der drei Teilschritte der anionischen Polymerisation zur kinetischen Beschreibung. I ist der Initiator, M bezeichnet die Monomere, k die Geschwindigkeitskonstanten, P die aktive Kette und HX das Abbruchreagenz.

Ist $k_i \gg k_w$ und der Startschritt damit schneller als das Wachstum, so kann die Reaktion als Pseudo 1. Ordnung bezüglich des Monomers eingeordnet werden. Das Zeitgesetz für das

Monomer ist in Gleichung (1) gezeigt. Da die Konzentration der aktiven Kettenenden konstant ist, kann diese bei der Integration vor das Integral gezogen werden (Gleichung 2). Anschließende Trennung der Variablen ergibt Gleichung (3), k_{app} ist dabei die apparente Geschwindigkeitskonstante. Sie ergibt sich aus dem Produkt der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante und der Kettenkonzentration.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_w[P^-][M] \quad (1)$$

$$-\int_{[M_0]}^{[M]} \frac{d[M]}{dt} dx = k_w[P^-] \int_0^t [M] \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{[M_0]}{[M]}\right) = k_w[P^-] \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (3)$$

Bei der Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit ergibt sich der typische Verlauf für eine Reaktion Pseudo 1. Ordnung in Form einer Geraden. Die Steigung entspricht dabei dem Wert der apparenten Geschwindigkeitskonstante.^[33] Die nachfolgende Abbildung 7 zeigt einen solchen Verlauf beispielhaft.

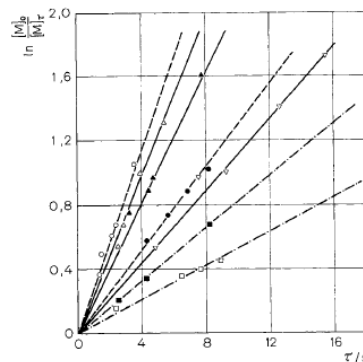


Abbildung 7: Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit am Beispiel einer anionischen Polymerisation von Polymethylmethacrylatcäsium in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($[M]$ Monomerkonzentration; von LÖHR et al. mit Genehmigung von JOHN WILEY and SONS).^[34]

Die Linearität der Graphen in Abbildung 7 zeigt, dass während der anionischen Polymerisation keine Kettenabbrüche stattfinden d.h., dass die Konzentration der reaktiven Zentren konstant bleibt.^[34] Im Falle einer idealen anionischen Polymerisation ohne Übertragung und vorzeitigem Kettenabbruch, entspricht der Polymerisationsgrad der Ketten dem Verhältnis aus der Menge an Monomer und der Zahl der Ketten P . Die Konzentration der Ketten ist unter idealen

Bedingungen gleich der Konzentration des Initiators (vgl. Gleichung 4). Die Konzentration des zugegebenen Initiators hat einen entscheidenden Einfluss auf den Umsatz und den Polymerisationsgrad des Polymers. Durch Erhöhung der Konzentration des Initiators verläuft die Polymerisation schneller und es werden gleichzeitig mehr Ketten initiiert. Daraus folgt ein geringerer Polymerisationsgrad des Polymers.

$$P_n = \frac{M_0}{P^-} = \frac{M_0}{I_0} \quad (4)$$

Wird keine der Ketten vorzeitig abgebrochen, besitzen alle Ketten den gleichen Polymerisationsgrad. Die typische Molekulargewichtsverteilung einer idealen anionischen Polymerisation ist aufgrund dessen sehr schmal. Üblich sind Polydispersitätsindizes von 1,0 bis 1,3.^[35]

3.2.3. Amphiphile Blockcopolymere und deren Selbstanordnung in Lösung

Blockcopolymere sind Polymere, die aus mehr als einer Art Monomer bestehen. Dabei sind die einzelnen Blöcke entweder durch kovalente oder nichtkovalente Bindungen an einem oder mehreren Punkten miteinander verknüpft.^[36] Aufgrund der enormen Entwicklungen im Bereich der Polymersynthese in den letzten Jahrzehnten gibt es mittlerweile viele verschiedene Verfahren zur Herstellung nanostrukturierter Blockcopolymere. Um definierte Diblöcke mittels anionischer Polymerisation zu erhalten, muss die Nukleophilie des Makroanions A hoch genug sein, um das zweite Monomer B zu initiieren ohne dessen Seitengruppen anzugreifen. Aufgrund dessen müssen die verwendeten Monomere mit zunehmender Elektronenaffinität zur Reaktion gebracht werden (z.B. Styrol \approx Butadien < Vinylpyridin < Methylmethacrylat). Um Nebenreaktionen zu vermeiden, sollte die Nukleophilie vom Carbanion A etwa mit der des Monomers B übereinstimmen.^[16] Mit der anionischen Polymerisation ist es möglich, eine Vielzahl an Blockcopolymeren mit verschiedensten Architekturen, Löslichkeitsprofilen und Funktionalitäten herzustellen.^[37] Dabei bereits bekannt ist u.a. die Klasse der Diblockcopolymere, die aufgrund ihrer Mikrophasenseparation enorme Anwendungsfelder erschließen. Aufgrund der vielen Verbindungsmöglichkeiten zwischen zwei oder mehreren chemisch unterschiedlichen Segmenten sind u.a. lineare, verzweigte und zyklische Architekturen für Blockcopolymere bekannt. Abbildung 8 zeigt bereits bekannte Architekturen für AB Diblöcke, ABC Triblöcke und Multiblöcke.

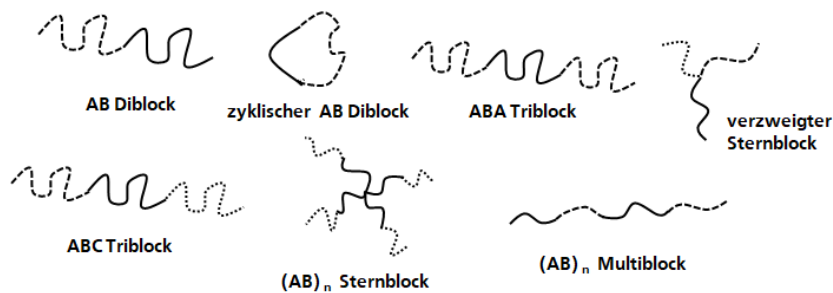


Abbildung 8: Zusammenfassung möglicher Architekturen bei der Synthese von Blockcopolymeren. Dargestellt sind hier lineare, zyklische und verzweigte Systeme. In Anlehnung an die Literatur.^[38]

Beschränkte sich früher die Herstellung definierter Blockcopolymerer auf die Methoden der ionischen Polymerisationen (kationisch oder anionisch^[39]) und kontrolliert radikalischen Techniken, so rücken heutzutage die Kombinationen aus kontrollierten und lebenden Polymerisationstechniken immer mehr in den Fokus. So wurden bereits „lebende“ ZIEGLER/NATTA-^[40], Ringöffnungs-^[41] und Methathese-Polymerisationen^[42] beschrieben. Zu der Kategorie der kontrolliert lebenden radikalischen Polymerisationstechniken gehören die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (kurz: ATRP, engl. *Atom Transfer Radical Polymerization*)^[43], die reversible Additions- Fragmentierungskettenübertragungspolymerisation (kurz: RAFT, engl. *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*)^[44] und die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (kurz: NMP, engl. *Nitroxide-mediated Polymerisation*)^[45].

3.2.4. Selbstaggregation von Blockcopolymeren in Lösung

Blockcopolymerer sind in der Lage, aufgrund von enthalpischen und entropischen Wechselwirkungen, verschiedenste Morphologien auf Mikroebene auszubilden. Dieses Phänomen wird als Mikrophasenseparation im Bulk bezeichnet und wurde in der Literatur bereits intensiv diskutiert.^[46-51] Aufgrund dessen, dass die Selbstanordnung im Bulk^[52-53] in dieser Arbeit keine weitere Rolle spielt wird sie nachfolgend nicht weiter ausgeführt. Der Fokus liegt auf der Selbstaggregation von Blockcopolymeren in Lösung und die damit verbundene Ausbildung von sphärischen, zylindrischen und lamellare Mizellen (Vesikeln).^[54-56] Außerdem bereits in der Literatur bekannt sind komplexere mizellare Formen wie z.B. Helices^[57], Scheiben^[58], Röhren^[59] oder Janusmizellen^[60]. Aufgrund der verschiedenen Lösungseigenschaften der Segmente eines Blockcopolymerer, trennen sich diese je nach verwendetem selektivem Lösungsmittel auf Nanoebene in verschiedene Phasen auf. Entscheidend dabei sind die Wechselwirkungen der einzelnen Segmente untereinander, sowie die Wechselwirkungen der Segmente mit dem Lösungsmittel.^[51] Die zu entstehende Morphologie hängt dabei vom relativen Volumenverhältnis der verschiedenen Blocksegmente und vom Packungsparameter p ab (Gleichung 5).

Dabei gilt:

$$p = \frac{v}{a \cdot l} \quad (5)$$

v ist als hydrophobes Volumen, a als Grenzflächenbereich an der hydrophob-hydrophilen Wasser-Grenzfläche und l als Kettenlänge definiert.^[61] Über diesen Zusammenhang lassen sich Vorhersagen über die entstehenden Mizellen treffen (vgl. Abbildung 9). Mizellen haben typischerweise einen Durchmesser im Bereich von 10 bis 100 nm und sind meistens durch eine Kern-Schale Architektur gekennzeichnet.^[62] Einer der wichtigsten Klassen synthetischer Systeme zur Herstellung selbstorganisierter Nanostrukturen sind die amphiphilen AB-Blockcopolymer. Dabei besteht das Diblockcopolymer aus einem hydrophilen, löslich in polarem Lösungsmittel und einem hydrophoben Segment, löslich in unpolarem Lösungsmittel. Um den minimalen Zustand an freier Energie zu erreichen orientieren sich amphiphile Moleküle in wässrigen Lösungen so, dass sich der hydrophobe Block aus der wässrigen Umgebung entfernt und sich zu Aggregaten zusammenpackt. Dies ist für die hydrophoben Teile entropisch günstiger, als dass sich Wasser um jedes einzelne Teil herum anordnet. Ziel ist es, die energetisch ungünstigen Wechselwirkungen zwischen dem hydrophoben Teil und Wasser zu minimieren. Für die hydrophilen Teile, die sich vorzugsweise in Wasser lösen ist es hingegen enthalpisch begünstigt durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen zu interagieren, anstatt mit anderen hydrophilen Teilen zu wechselwirken. Somit kommt es zu einer Abstoßung über kurze Distanz zwischen benachbarten hydrophilen Blöcken.^[61, 63-64] Das beschriebene Gleichgewicht zwischen den Kräften treibt die Bildung vieler Nanostrukturen voran.^[65] Amphiphile Blockcopolymer ordnen sich bis zu der kritischen Mizellenbildungskonzentration (*critical micelle concentration* CMC) selbst an, wohingegen es unterhalb dieser Konzentration zu keiner Ausbildung von Mizellen kommt. Die nachfolgende Abbildung zeigt anhand des amphiphilen Blockcopolymer aus einem hydrophoben Polybutadien (PB)- und dem hydrophilen Polyethylenoxid (PEO) Block die möglichen mizellaren Morphologien.^[56, 66]

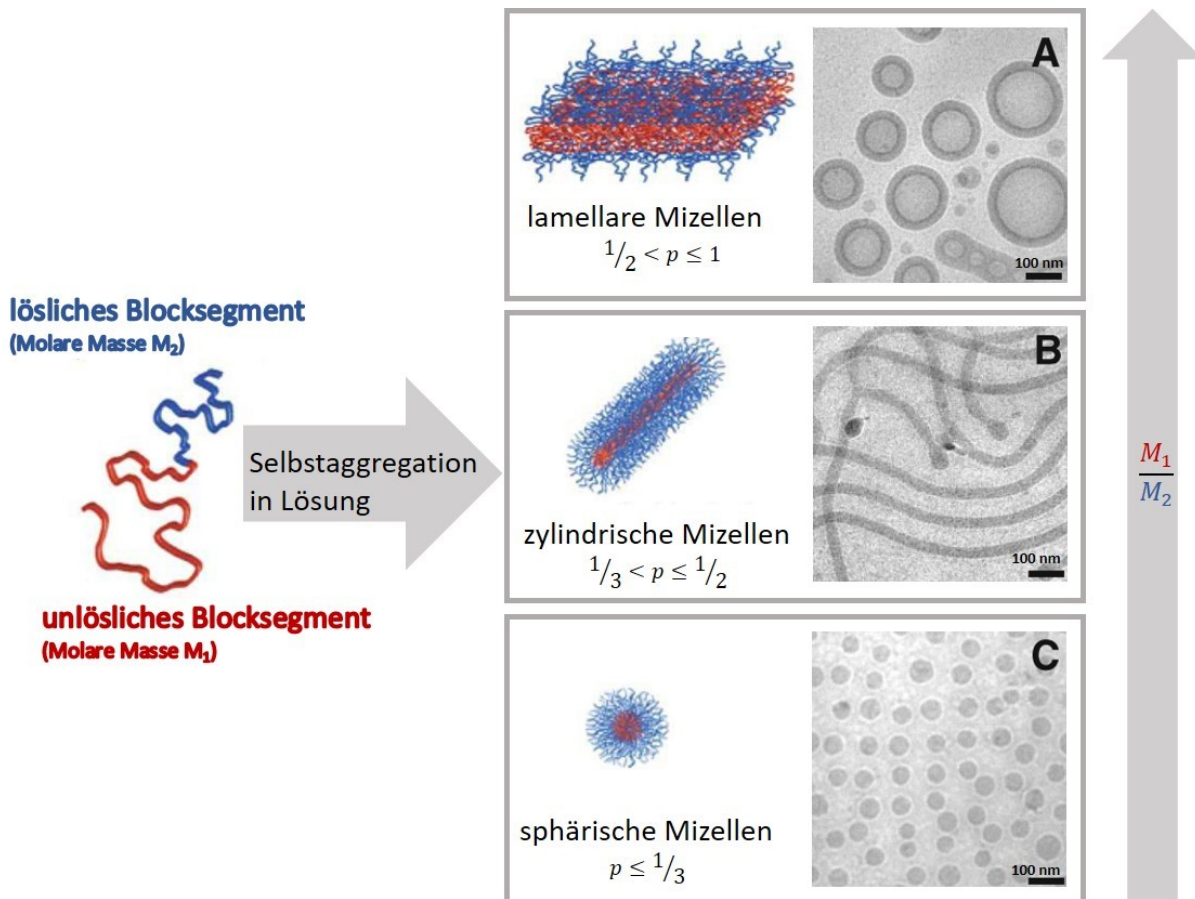


Abbildung 9: Schematische Darstellung möglicher mizellarer Morphologien eines amphiphilen Blockcopolymers hier am Beispiel PB-*b*-PEO in Wasser (1 wt.-%). (A) lamellare Mizellen (Vesikel); (B) zylindrische Mizellen; (C) sphärische Mizellen. Die Mikrostrukturaufnahmen wurden an einem Cryo-TEM aufgenommen (Cryo-TEM Aufnahmen von BATES et al. mit Genehmigung von THE AMERICAN ASSOCIATION FOR ADVANCEMENT OF SCIENCE^[56]; Abbildungen von HOLDER et al. mit Genehmigung von ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY^[66]).

Mizellen lassen sich auch in reinen organischen Lösungsmitteln ausbilden, dabei ist die Mizellenbildung hauptsächlich ein enthalpisch getriebener Prozess und nicht wie in den zuvor beschriebenen wässrigen Lösungen, bei denen die Selbstanordnung auch durch entropische Faktoren ausgelöst werden kann.^[36] Ein Beispiel dafür ist die Herstellung von sphärischen Mizellen aus einem Diblockcopolymer, bestehend aus Polyisopren und Poly-2-vinylpyridin. Damit es zu einer Selbstorganisation von Mizellen kommt, muss das eingesetzte Molekül einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil aufweisen. Das Blockcopolymer PI-*b*-P2VP besteht aus einem hydrophoben PI-Block und aus einem pH-abhängigen P2VP-Block. Abhängig vom pH-Wert kann im sauren Milieu durch Protonierung des Stickstoffatoms ein Polykation ausgebildet werden bzw. bei höheren pH-Werten das Polymer neutral vorliegen (pK_a -Wert von P2VP beträgt 4,1^[67]). HUANG et al. und YABU et al. lösten im ersten Schritt das Blockcopolymer in THF, in welchem sich beide Blocksegmente lösen. Im nächsten Schritt wurde tropfenweise das für den P2VP-Block selektive Lösungsmittel Ethanol bzw. Wasser zutropft. Dabei entstehen Mizellen

mit einem Polyisopren Kern und einer Poly-2-vinylpyridin Schale. Während des beschriebenen Selbstanordnungsprozesses assoziieren die hydrophoben Blöcke (PI) nach innen und bilden dort das Kernmaterial der Mizelle. Die hydrophilen Segmente (P2VP) sind zwischen dem Kern und dem äußeren Medium positioniert.^[68-69] Aufgrund der pH-sensitiven Poly-2-vinylpyridin Schale lässt sich die Größe solcher Mizellen durch ändern des pH-Wertes variieren. Bei niedrigen pH-Werten kommt es zur elektrostatischen Abstoßung der geladenen P2VP-Blöcke und zur Aufweitung der Mizelle.^[70-71] Abbildung 10 zeigt die beschriebene Selbstanordnung eines amphiphilen AB Blockcopolymers zu einer sphärischen Kern-Schale Mizelle.

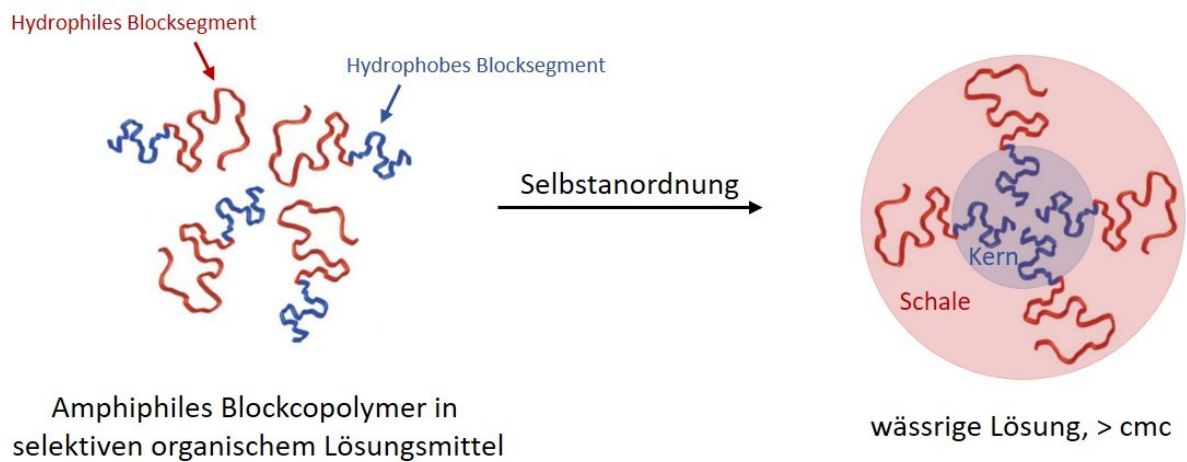


Abbildung 10: Selbstanordnung eines amphiphilen AB-Blockcopolymers in einer wässrigen Lösung. Das hydrophobe Blocksegment bildet den Kern und das hydrophile Blocksegment die Schale der sphärischen Mizelle. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[72]

Diese vorgestellten mizellaren Systeme stellen eine Möglichkeit dar, als Kopplungselemente in einem Papierverbund, zu fungieren. In den nun folgenden Kapiteln wird die Polymerisationsmethode in heterogener Phase näher beleuchtet. Durch diese Polymerisation ist eine Synthese kolloidaler, sphärischer Polymerlatices möglich. Diese Methode bildet den Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit zum Generieren polymerer Additive.

3.3. Polymerisation in heterogener Phase

Eine radikalische Polymerisation kann in homogener und heterogener Phase stattfinden. Zu den Methoden, die ausschließlich in heterogener Phase verlaufen, gehören die Suspensions- und Emulsionspolymerisation. Zu den Polymerisationsmethoden, die zumindest am Anfang in homogener Phase verlaufen, zählen die Substanz-, Lösungs- und Dispersionspolymerisation.^[12, 73] Daneben können außerdem weitere Variationen z.B. die Mini-^[74-75] und Mikroemulsionen^[76] und die Mikrosuspension^[77] genannt werden. Die genannten Polymerisationsmethoden unterscheiden sich in verschiedenen Kriterien (z.B. Anfangsbedingungen, Reaktionsgeschwindigkeit) während der Polymerisation. Der grundlegende Unterschied zwischen den Methoden ist, dass die Polymerisation bei der Suspensionspolymerisation im Monomertropfen stattfindet, wohingegen es bei der Emulsion zur Polymerisation in Mizellen kommt, die von Tensiden in Wasser gebildet werden.^[78] Durch die unterschiedlichen Bedingungen während den Polymerisationen in heterogener Phase können Partikel mit unterschiedlichem Partikeldurchmessern und Morphologien je nach Methode generiert werden. In der nachfolgenden Abbildung 11 sind die möglichen Partikeldurchmesser je nach gewählter Polymerisationsmethode dargestellt. Somit können mittels Suspensionspolymerisation die größten Partikel bis in den Millimeterbereich hergestellt werden.^[79]

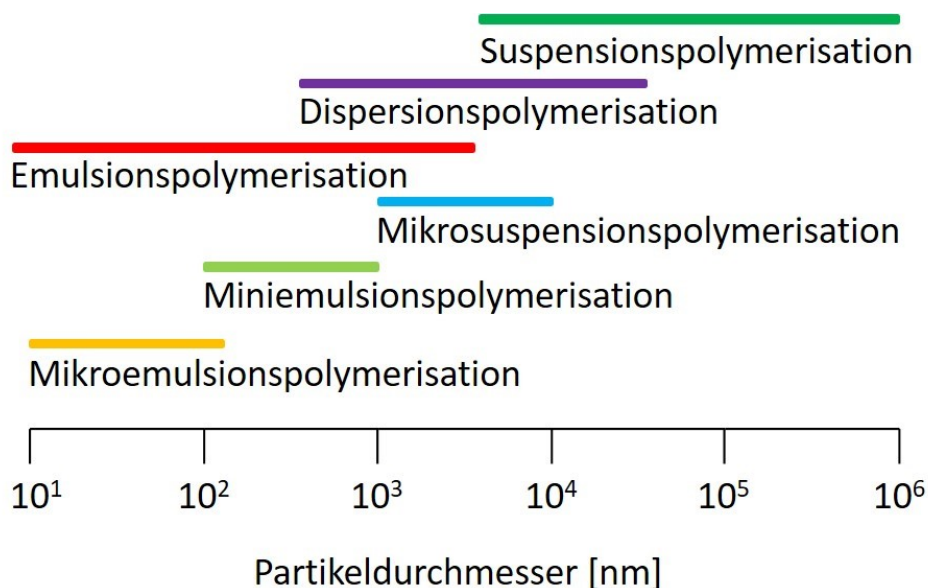
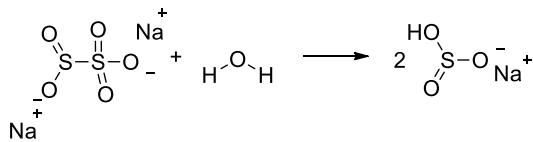


Abbildung 11: Mögliche Partikeldurchmesser bei der Anwendung verschiedenster Polymerisationsmethoden in heterogener Phase.^[79-80]

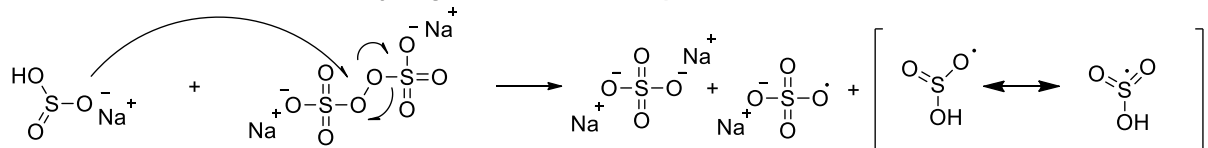
Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Emulsionspolymerisation, diese verläuft in vier Schritten: Initiatorzerfall, Startreaktion (Nukleationsphase), Kettenwachstum sowie Kettenabbruch bzw. Kettenübertragung. Sie beruht dabei auf der Addition der Monomere an die wachsende

Polymerkette.^[12] Während des ersten Schrittes, dem Initiatorzerfall, kommt es zur Bildung der freien Radikale. Diese Radikale können durch verschiedene Prozesse entstehen: thermischer Zerfall von Initiator-molekülen, durch photochemische Initiierung, Einwirkung ionisierbarer Strahlung oder durch Redoxprozesse. Entscheidend bei der Polymerisation in einem wässrigen Medium ist die Verwendung von wasserlöslichen Initiatoren und deren Zerfall unter Ausbildung von Radikalen.^[12] Schema 3 zeigt am Beispiel eines Redoxinitiatorsystems (Natriumdisulfit und Natriumpersulfat) die Entstehung der Radikale während der Initiierung. Im ersten Schritt kommt es zur Hydrolyse des Natriumdisulfits unter Ausbildung von Natriumsulfit, welches im nächsten Schritt durch Reaktion mit Natriumpersulfat Radikale generiert.

Hydrolyse des Natriumdisulfits zu Sulfit in Wasser



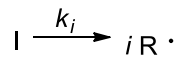
Redoxreaktion zwischen Natriumhydrogensulfit und Natriumpersulfat



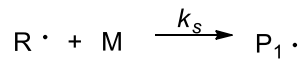
Schema 3: Schematische Darstellung zur Bildung der aktiven Radikalspezies für die Initiierung der Emulsionspolymerisation durch ein Redoxinitiatorsystem (hier: Natriumdisulfit und Natriumpersulfat). In Anlehnung an die Literatur.^[81]

Zu Beginn liegt der Fokus auf der klassischen radikalischen Polymerisation, bevor die Emulsionspolymerisation näher beleuchtet wird. Bei der klassischen radikalischen Polymerisation reagiert während der Startreaktion ein Radikal mit einem Monomermolekül zu dem sogenannten Monomerradikal. Durch die nachfolgenden Wachstumsreaktionen werden weitere Monomermoleküle an das Monomerradikal angelagert unter Ausbildung eines Makromoleküls. Der Kettenabbruch erfolgt bei einer radikalischen Polymerisation entweder durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Radikalketten.^[11-12, 78, 82] Die beschriebenen Reaktionsschritte sind in Schema 4 dargestellt.

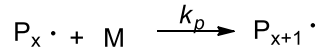
Initiierung:



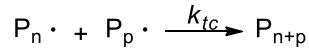
Startreaktion:



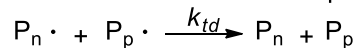
Wachstumsreaktion



Abbruchreaktion durch Rekombination:



Abbruchreaktion durch Disproportionierung:



Schema 4: Darstellung der Teilschritte der radikalischen Polymerisation zur kinetischen Beschreibung. I ist der Initiator, i die Anzahl an Radikale $R \cdot$, M bezeichnet die Monomere, k die Geschwindigkeitskonstanten und P die wachsenden Kettenradikale mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden.^[83]

Der Initiierungsschritt während der radikalischen Polymerisation verläuft sehr viel langsamer als die Startreaktion und ist somit geschwindigkeitsbestimmend, d.h. die Reaktion ist 1.Ordnung bezüglich der Initiatorkonzentration.^[84-85]

Die Emulsionspolymerisation, auf der in dieser Arbeit der Fokus liegt, ist eine der technisch wichtigsten Polymerisationen. Durch die Emulsionspolymerisation können monodisperse Partikel hergestellt werden. Die eigentliche Polymerisation lässt sich nach HARKINS^[86-87], SMITH und EWART^[88] in drei Phasen unterteilen:

- I) Nukleationsphase
- II) Wachstumsphase
- III) Verarmungsphase

Vorteile der Emulsionspolymerisation sind zum einen eine gute Steuerung der Partikelgrößen und zum anderen die meist direkt verwendbaren resultierenden wässrigen Dispersionen. Sie finden Anwendung in wasserlöslichen Lacken, Klebstoffen oder zum Beispiel in Dispersionsfarben.^[89] Die Bestandteile einer Emulsionspolymerisation sind Monomere (wasserunlöslich, bzw. nur mit einer geringen Tendenz zur Wasserlöslichkeit), Wasser als kontinuierliche Phase, ein Emulgator (Tensid) und ein wasserlöslicher Initiator (häufig Redoxsystem). Außerdem kommt es oft noch zum Einsatz von Komplexbildnern, Puffern oder Stabilisatoren.^[11, 78, 83, 88, 90-92]

Die Nukleationsphase wird auch Keimbildungs- oder Partikelbildungsphase genannt. Es werden durch starkes Rühren des Systems verschiedene Partikeleinheiten erzeugt. Mit Hilfe des eingesetzten Tensids entstehen oberhalb einer kritischen Mizellenkonzentration (*critical micelle concentration* CMC) Mizellen.^[78] Diese sind entweder mit Monomer besetzt oder leer. In der wässrigen Phase befinden sich weitere Monomer- und Initiator-moleküle.^[11, 83, 88, 90-92] Die Mizellen setzen sich aus etwa 50–100 Tensidmolekülen zusammen und weisen eine Größe von 4,5–5 nm auf. Die hydrophile Seite des Tensids ist in der Mizelle nach außen orientiert, so dass im Innern der Mizelle ein hydrophober Raum entsteht. Ist die Mizelle noch leer wird von einer dynamischen Mizelle gesprochen. In dem hydrophoben Raum kann sich unter Zunahme des Durchmessers Monomer einlagern. Die Mizellen liegen in einer Konzentration im Bereich von 10^{18} pro mL Flüssigkeit vor, wohingegen die Anzahl der Monomertropfen nur bei 10^{10} pro mL liegt. Aufgrund der größeren Anzahl an Mizellen in der Emulsion findet die Polymerisation nach HARKINS et al. ausschließlich in den Mizellen und nicht in den Monomertropfen statt. Jede Mizelle enthält etwa 100 Monomermoleküle. Der überschüssige Teil an Monomer liegt in Form von Tropfen, mit einem Durchmesser von ungefähr $1\ \mu\text{m}$, in der Emulsion vor. Ebenfalls in der wässrigen Phase gelöst befindet sich der Initiator, welcher zerfällt, die daraus resultierenden Initiatorradikale dringen in die Mizellen ein, um dort die Polymerisation zu starten. In einer anderen Theorie von FITCH und TSAI^[92-93] ist die Rede von einer homogenen Nukleation. Dort reagieren die gebildeten Initiatorradikale mit einzelnen Monomermolekülen, die sich in der wässrigen Phase befinden. Hierdurch entstehen kurze Ketten mit zwei bis drei Wiederholungseinheiten, die einen tensidischen Charakter haben. Diese reaktiven Ketten gelangen in eine Mizelle, wo sie sogleich mit dem darin vorhandenen Monomer reagieren. Die in beiden Theorien beschriebenen reagierenden Mizellen werden als Latexpartikel bezeichnet. Mit steigendem Polymerisationsgrad wächst der Latexpartikel und es werden mehr Tenside zur Stabilisierung der Mizellen benötigt. Außerdem entsteht dadurch ein größerer hydrophober Raum, in den sich mehr Monomer einlagern kann. In der ersten Phase werden in immer mehr Mizellen die Polymerisationen gestartet, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit stark ansteigt. Am Ende der Nukleationsphase sind etwa 10–15 % des Monomers umgesetzt und es liegen weder dynamische, noch leere Mizellen vor.

In der Wachstumsphase können sich keine neuen Latexpartikel mehr bilden, somit bleibt die Konzentration der Latexpartikel konstant. Durch den Verbrauch des Monomers in den Latexpartikeln diffundieren neue Monomere aus den Monomertropfen in die wachsenden Partikel. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Verbrauch der Monomere durch die Polymerisation und des hinein diffundierenden Monomers, was zu einer konstanten

Monomerkonzentration in den Latexpartikeln führt. Daher bleibt die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant. Die Oberfläche der Partikel hingegen vergrößert sich weiter, da Tenside von der Oberfläche des Wassers zu den Latexpartikeln diffundieren, wodurch die Oberflächenspannung zunimmt. Wenn keine Monomertropfen mehr vorhanden sind, endet die Wachstumsphase.

Während der Verarmungsphase polymerisiert nur noch das restliche Monomer in den Latexpartikeln aus. Es resultiert die Abnahme der Monomerkonzentration, wodurch auch die Reaktionsgeschwindigkeit linear abnimmt. Da keine Vergrößerung der Oberfläche mehr stattfindet, wird auch kein Tensid mehr zu deren Stabilisation benötigt und die Oberflächenspannung bleibt konstant. Wird kein neues Monomer mehr hinzugegeben, kommt die Reaktion nach der Verarmungsphase zum Abbruch.^[11-12, 78, 89, 91] Abbildung 12 zeigt die schematische Darstellung der beschriebenen verschiedenen Phasen einer Emulsionspolymerisation.

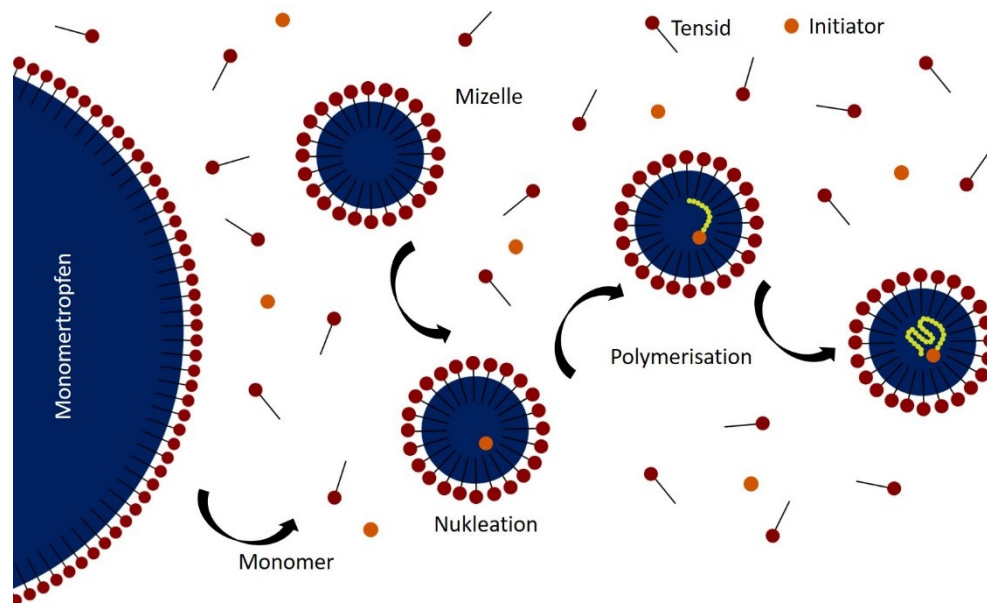


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Emulsionspolymerisation nach HARKINS.^[86-87]

Mit der Emulsionspolymerisation können Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht und einer hohen Polymerisationsrate generiert werden.^[11] Der zeitlich beschriebene Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit während der drei Phasen der Emulsionspolymerisation ist in Abbildung 13 dargestellt.

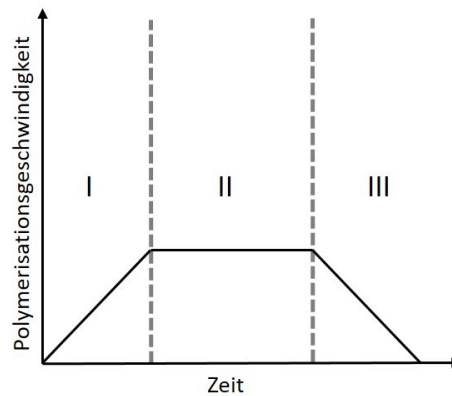


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die X-Achse ist unterteilt in die drei Phasen der Emulsionspolymerisation: Nukleationsphase (I), Wachstumsphase (II) und Verarmungsphase (III). In Anlehnung an die Literatur.^[94]

Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine Emulsionspolymerisation durchzuführen. Bekannt ist das *batch*-Verfahren, die kontinuierliche und semikontinuierliche Reaktionsführung.^[95] Die Wahl der Variante hängt von den gewünschten Eigenschaften des finalen Polymers bzw. der Dispersion und der Wirtschaftlichkeit des Produktes ab. Die Herstellung von Styrol-Butadien Kautschuk (SBR) ist ein typisches Beispiel für einen *batch* Prozess. Hierbei werden alle Bestandteile der Polymerisation gleichzeitig in den Reaktor gegeben und zur Reaktion gebracht.^[96] Die Emulsionspolymerisation verläuft über die Zeit durch die in Abbildung 13 gezeigten Phasen.

Im kontinuierlichen System werden der Polymerisation im Reaktor fortlaufend alle Komponenten für die Polymerisation zugeführt, während gleichzeitig nicht umgesetztes Monomer und vollständig umgewandelte Latexpartikel aus dem System entfernt werden.^[97] Somit findet die Polymerisation immer mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit statt, da durch die kontinuierliche Zugabe die Reaktion nicht in die Verarmungsphase übergeht.

Bei einem semikontinuierlichen Reaktionssystem werden während der gesamten Polymerisation Reaktionsbestandteile wie Monomer, Tensid, Initiator oder Wasser zugesetzt, ohne Produkt abzuziehen.^[94] Generell wird die semikontinuierliche Reaktionsführung eingesetzt, um die Dauer einer herkömmlichen *batch* Emulsion zu verringern.^[98] *Batch* und semikontinuierliche Emulsionspolymerisationsprozesse produzieren Polymerlatexpartikel, mit typischer Größe in der Größenordnung von im Schnitt 100 nm.^[99] Die resultierende Größe der Partikel hängt auch von der Konzentration des eingesetzten Tensids, der Monomere und des Initiators ab. Wird die Dosiergeschwindigkeit so weit verringert, dass sie unterhalb der Polymerisationsgeschwindigkeit liegt, reagieren die zugeführten Monomere sofort ab. Es wird also in einer künstlich erzeugten Verarmungsphase polymerisiert. Dieses Verfahren ist eine

besondere Variante der semikontinuierlichen Polymerisation und wird als *starved-feed* Verfahren bezeichnet.^[91, 100]

Durch eine zwei bzw. mehrstufige *starved-feed* Emulsionspolymerisation ist es möglich verschiedenste Strukturpartikel zu synthetisieren. Durch die kontrollierte Dosiergeschwindigkeit bilden sich keine weiteren Partikel und die Monomere dringen durch den geringen zeitlichen Faktor nicht in die Partikel ein, sondern reagieren an der Oberfläche ab. Durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit während des *starved-feed* Verfahrens resultiert ebenfalls eine sehr gute Kontrolle des Partikelwachstums. Da die verschiedenen Polymere meist unverträglich sind, kommt es zur Trennung der beiden Polymerphasen (Mikrophasenseparation) und zur Ausbildung der Strukturpartikel. Den Partikeln steht nur ein begrenzter Raum zur Verfügung und somit entstehen während der Polymerisation die in Abbildung 14 gezeigten kugelförmigen Latexteilchen.^[95, 101] Im *starved-feed* System hängt das Partikelwachstum direkt proportional mit dem zu dosierten Volumen an Monomer zusammen, somit kann zu jedem Zeitpunkt der optimalen Partikelgröße die Zudosierung gestoppt werden. Bei allen erläuterten Emulsionsvarianten ist es signifikant wichtig, dass keine Sekundärnukleationen während der Polymerisation stattfinden. Solche Sekundärpartikeln können u.a. durch terminieren der wachsenden Partikel oder durch Oligomerradikale entstehen. Ein abgestimmtes Konzentrationsverhältnis von Monomer, Initiator und Tensid verhindert die Entstehung von Sekundärnukleationen.^[102]

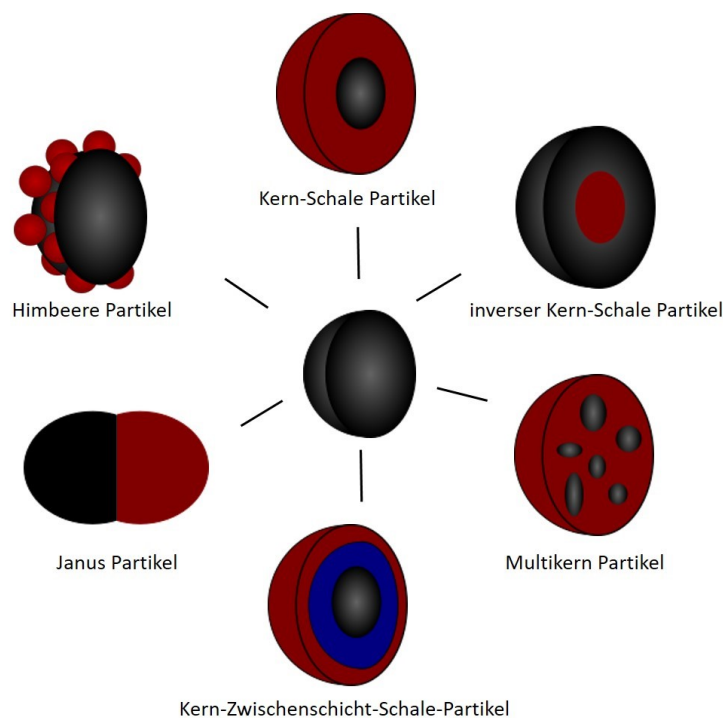


Abbildung 14: Mögliche Partikelmorphologien die durch eine zwei oder mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellt werden können. In Anlehnung an die Literatur.^[101]

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Herstellung von Kern-Schale bzw. Kern-Zwischenschicht-Schale-Partikel. Kern-Schale Partikel werden in einem zwei- oder mehrstufigen Prozess synthetisiert. Zu Beginn wird der Kernpartikel (Saatpartikel) im *batch* Verfahren synthetisiert und anschließend im semikontinuierlichen Prozess die Schale aufpolymerisiert. Je nach Art des Kern- und des Schalenmaterials, sowie der Morphologie sind verschiedene Verfahren zur Herstellung möglich. Durch die Synthese solcher Kern-Schale Partikel können gewünschte Eigenschaften verschiedener Materialien und Strukturen miteinander kombiniert werden.^[103] Als Kern wurden bereits verschiedene anorganische und organische Nanopartikel wie z.B. SiO₂, TiO₂, Polystyrol oder Polymethylmethacrylate verwendet.^[103-106]

Unter anderem hat auch die Gruppe um GALLEI et al. bereits viele Publikationen in diesem Bereich veröffentlicht.^[107] So wurden beispielsweise von SCHÄFER et al. Kern-Schale Partikel synthetisiert, die aus einem harten, vernetzten PMMA Kern (10-gew. % vernetzt mit Allylmethacrylat) und einer weichen PEA-Schale (15 mol % verschiedenste Silane zugesetzt) bestehen.^[108]

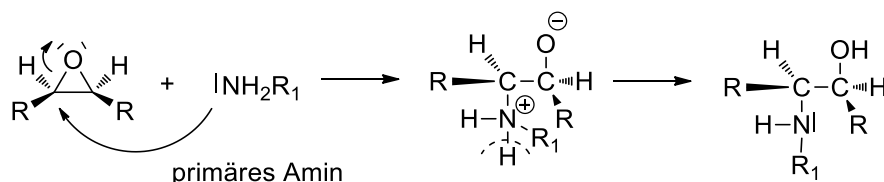
3.4. Oberflächenfunktionalisierung von Kern-Schale Partikeln

Nanopartikel sind definiert als feste oder in einer Dispersion vorkommende Partikel mit einer Größe im Bereich von 10-1000 nm.^[109] Um Nanopartikel für ihren Anwendungsbereich mit gewünschten Eigenschaften auszustatten, bietet sich die Funktionalisierung ihrer Oberfläche an. Es gibt zwei unterschiedliche Möglichkeiten Nanopartikel zu funktionalisieren. Zum einen können chemische Substanzen kovalent an die Oberfläche gebunden bzw. angehaftet werden oder zum anderen durch Umhüllung der Nanopartikeln von einer oder mehreren anorganischen oder organischen Substanzen das Verhalten des Nanomaterials verändert werden. Nanopartikel finden im täglichen Leben vielerlei Anwendungsbereiche.^[110] Nicht nur im Bereich von Kosmetik, Pflanzenschutz oder Ernährung^[111], sondern vor allem auch in der Pharmaindustrie kommen sie vermehrt zum Einsatz, genauer im Bereich *drug delivery*. So werden Nanopartikel in Medikamenten eingesetzt, um an dem bestimmten Wirkungsort im Körper ihren Wirkstoff freizusetzen, somit den gezielten Transport zu garantieren. Ein Beispiel ist die Beschichtung von Nanopartikel mit Poly(ethylenglykol) (PEG), als hydrophiles Polymer.^[112-114] Auch magnetische Nanopartikel sind in der Literatur von großem Interesse.^[115-116] Es gibt bestimmte Gründe, warum die Oberfläche von Nanopartikeln verändert wird. Der wichtigste Grund ist, sie für ihre Anwendung funktionsfähig zu machen. Weiterhin zählt beispielsweise das Verhindern von Agglomeration und Aggregation oder die Erhöhung der Dispersionsstabilität dazu. Für die Funktionalisierung gibt es zum einen die Möglichkeit einer direkten Funktionalisierung, d.h. es kommt zu Anbindung einer chemischen Substanz, die bereits eine funktionelle Gruppe trägt,

die für die gewünschte Anwendung nötig ist. Zum anderen können Nanopartikel durch Postmodifizierung funktionalisiert werden. In diesem Fall wird erst eine bifunktionelle chemische Substanz an die Oberfläche angebracht, die im zweiten Schritt durch ihre funktionelle Gruppe mit einer anderen chemischen Substanz zur Reaktion gebracht wird.^[110] In der Literatur werden für diese Art von Funktionalisierung häufig Silane eingesetzt.^[108, 117]

3.4.1. Funktionalisierung mit Epoxiden

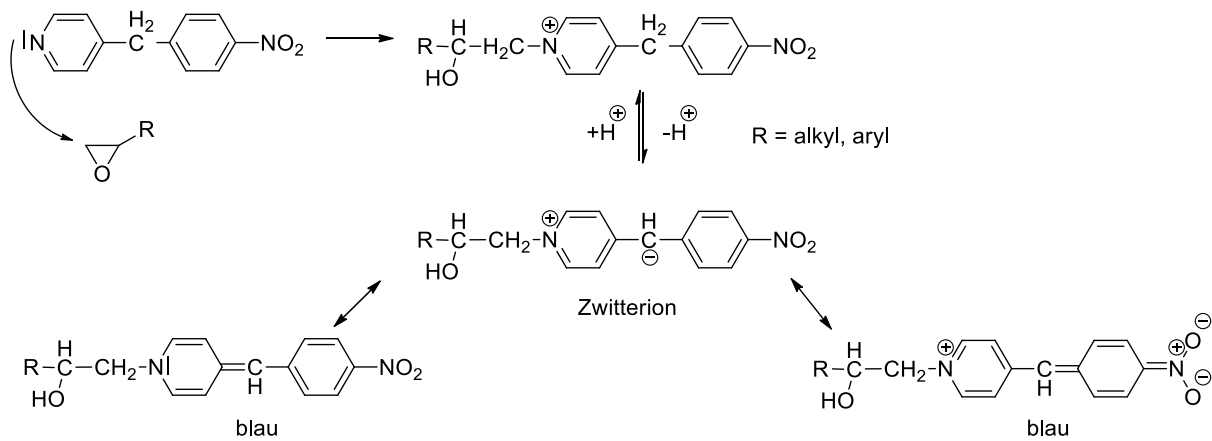
Auch der Einsatz von Epoxiden ist für solche Funktionalisierungen denkbar. 2021 verwendeten WINTER et al. und KREDEL et al. das Monomer Glycidylmethacrylat (GlyMA) als funktionale Schale bei der Herstellung von Nanopartikeln. Durch die Epoxidgruppe können die Partikel in einem weiteren Schritt durch eine Ringöffnungsreaktion mit den gewünschten Funktionalitäten ausgestattet werden.^[118-119] Auch bereits frühere Arbeiten setzten GlyMA ein, um ihre Latices zu funktionalisieren.^[120-122] Epoxide sind aufgrund ihrer Ringspannung im Gegensatz zu anderen Ethern sehr reaktiv. Der dreigliedrige Epoxidring lässt sich durch Ringöffnungsreaktionen im sauren oder basischen Medium öffnen. Dabei kann die Epoxidringöffnung durch eine Reihe von Nucleophilen erfolgen, beispielsweise durch OH⁻, NH₃ oder auch Amine NH₂R. Die Reaktion erfolgt regioselektiv, da der Angriff des Nucleophils bevorzugt an dem weniger substituierten Kohlenstoff des Epoxidringes stattfindet.^[123] Auch die Ringöffnungsreaktion des zuvor angesprochenen Monomers Glycidylmethacrylat ist bereits detailliert in der Literatur diskutiert worden.^[124-126] In dem nachfolgendem Schema 5 ist der Reaktionsmechanismus eines Epoxids mit einem primären Amin dargestellt.



Schema 5: Reaktionsmechanismus einer ringöffnenden Reaktion eines Epoxids mit einem primären Amin. In Anlehnung an die Literatur.^[123]

In der Literatur hat sich der sogenannte PREUSSMANN-Test etabliert. Dieser beschreibt die Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP) mit einem Alkylierungsmittel zu einem intensiv gefärbten Produkt. Er wird in der Industrie als Nachweis für Alkylierungsmittel mit hoher Reaktivität und Toxizität verwendet.^[117] Der PREUSSMANN-Test findet auch bereits Anwendung bei Epoxiden.^[127] Das nachfolgende Schema 6 zeigt den Reaktionsmechanismus von NBP mit einem Epoxid. Dabei kommt es zu einem nucleophilen Angriff des Pyridinstickstoffes am Epoxidring und einer nachfolgenden Deprotonierung der CH₂-Gruppe im NBP unter Ausbildung eines zwitterionischen Zwischenproduktes. Durch Mesomeriestabilisierungsprozesse entsteht

das farbige *N*-Alkyl-4-(4-nitrobenzyliden)-1,4-dihydropyridin. Dieser Nachweis dient somit in der Literatur als Farbindikatorreaktion für das Vorhandensein von Epoxidringen. Sobald der Epoxidring also durch eine ringöffnende Reaktion nicht mehr in geschlossener Form vorliegt, kann auch der farbige Komplex in Verbindung mit dem NBP nicht ausgebildet werden.^[118-119]



Schema 6: Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP PREUSSMANN-Reagenz) mit einem Epoxid. In Anlehnung an die Literatur.^[117]

Der hier vorgestellte PREUSSMANN-Test kann somit als Nachweisreaktion für vorhandene Epoxidgruppen genutzt werden.

3.5. Analyse von Kern-Schale Partikeln

Kern-Schale Partikel lassen sich auf vielerlei Hinsicht analysieren. Zu den anwendbaren bildgebenden Analysen gehören das TEM (Transmissionselektronenmikroskop), das REM (Rasterelektronenmikroskop) und das AFM (Rasterkraftmikroskop).^[128-129] Mit Hilfe dieser Analysen lassen sich die Partikelgrößen und Partikelformen kollabierter Kern-Schale Partikel analysieren. Weitere relevante Analysemethoden für die vorliegende Arbeit werden im folgenden Kapitel eingeführt.

Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung zählt zu den anerkannten Messtechniken zur Charakterisierung von Nanopartikelsystemen in Dispersion in Bezug auf Partikelgröße und Zetapotential einer hochverdünnten, stabilen Emulsion.^[130] Die Theorie und die mathematischen Grundlagen der DLS-Messung sind bereits in der Literatur bekannt.^[131] Das Grundprinzip der DLS-Messung besteht in der zeitaufgelösten Messung von Streulichtsignalen an einem festgelegtem Winkel. Die Messungen basieren auf der optischen Bewegung von Partikeln aufgrund der BROWNSCHEN Molekularbewegung. Diese besagt, dass sich kleinere Partikel schneller und größere langsamer durch eine Flüssigkeit bewegen. Die Partikel werden mit einem monochromatischen,

kohärenten Laser bestrahlt. Das Licht wird nach Auftreffen auf die Partikel in verschiedene Richtungen gestreut. Die verschiedenen Streuzentren interferieren miteinander und durch die Bewegung der Streuzentren, aufgrund der angesprochenen BROWNSCHEN Molekularbewegung, entsteht eine Fluktuation der Streulichtsignale. Durch die zeitaufgelösten Messungen lassen sich über diese Informationen die Geschwindigkeit der Partikel bestimmen, aus denen wiederum der Partikeldiffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Dafür kommt es zur Analyse der Autokorrelation aus den zeitlichen Schwankungen der Streuintensität. Durch die STOKES-EINSTEIN Gleichung (6) lässt sich aus diesen Informationen z.B. der hydrodynamische Radius bestimmen.^[130, 132-134]

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (6)$$

Dabei ist D als Partikeldiffusionskoeffizient, k_B als BOLTZMANN-Konstante, T als Temperatur, η als Viskosität und d als hydrodynamischer Radius definiert.^[134] DLS-Messungen eignen sich vor allem für monodisperse Partikel. Bei polydispersen Systemen besteht die Gefahr, dass kleine Partikel von größeren überdeckt und somit nicht detektiert werden.^[133] Die Technik zur Partikelgrößenbestimmung kann im Größenbereich von kleinsten Nanometern bis hin zu Mikrometern verwendet werden.^[135] Für die Partikelgrößenbestimmung ist das Wissen der Viskosität und der Brechungsindices der verwendeten Polymere und der Lösungsmittel nötig.^[134] Der beschriebene Prozess der dynamischen Lichtstreuung bis hin zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 15 graphisch dargestellt.

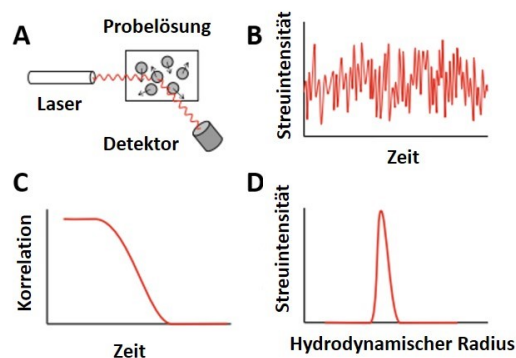


Abbildung 15: Messprozess während einer dynamischen Lichtstreuung. (A) typischer Aufbau einer DLS, (B) resultierender Graph der zeitaufgelösten Messung von Streulichtsignalen bzw. von der Streuintensität, (C) aufgetragene Autokorrelation gegen die Zeit, (D) letztliche Bestimmung des hydrodynamischen Radius der zu untersuchenden Partikel. Abbildung von MISCONO et al. mit Genehmigung von SPRINGER Nature.^[134]

Zetapotentialmessungen

Um die Ladung der Partikeloberfläche zu bestimmen eignen sich Zetapotentialmessungen. Auf die ergänzende Theorie hinter solchen Messungen wird in Kapitel 3.9.1 näher eingegangen. Im Fall einer Emulsion wird auf die Messtechnik der Elektrophorese zurückgegriffen. Durch die sogenannte elektrophoretische Mobilität lässt sich die Ladung der Partikeloberfläche bestimmen. An eine Messzelle, in der sich die zu untersuchenden Partikel befinden, wird ein Strom angelegt. Je nach Ladung der Partikel bewegen sich diese in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Während der Messung wird die Geschwindigkeit (elektrophoretische Mobilität) der bewegenden Partikel gemessen. Durch Anwendung der HENRY-Gleichung (7) ergeben sich Rückschlüsse auf das Zetapotential. Anwendung bei diesen Messungen findet das optische Messverfahren der Laser-Doppler-Anemometrie (LDA).^[132, 136-139]

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (7)$$

Dabei ist U_E als elektrophoretische Mobilität, ε als Dielektrizitätskonstante, ζ als Zetapotential, $f(ka)$ als HENRY-Funktion (abhängig von der DEBYE-Länge k und dem Partikelradius a) und η als Viskosität des Dispersionsmittels definiert.

Elementaranalyse

Mit Hilfe der quantitativen Elementaranalyse ist es möglich den prozentualen Massenanteil an organischen Bestandteilen in Kern-Schale Partikeln zu bestimmen. Dabei liegt der Fokus in dieser Arbeit auf der Bestimmung der Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die zu untersuchende Probe wird zuerst exakt eingewogen, bevor sie danach bei hohen Temperaturen mit reinem Sauerstoff katalytisch verbrannt wird.^[140-142]

In den vorangegangenen Kapiteln wurde sich mit den Möglichkeiten zur Herstellung polymerer Additive und deren Charakterisierung beschäftigt. Die weiteren theoretischen Grundlagen legen nun den Fokus auf das Biopolymer Cellulose, dessen Aufbau sowie die Eigenschaften dieses Polymers.

3.6. Cellulose – die Welt des bekanntesten Biopolymers

Cellulose ist die am häufigsten vorkommende natürliche organische Verbindung.^[143] Etwa 33 % des gesamten Pflanzenmaterials besteht aus Cellulose (Baumwolle besteht aus ca. 90 % und Holz aus ca. 40-50 %).^[144] Neben Pflanzen produzieren auch einige Algen-, Pilz- und Bakterienarten Cellulose. Auf der Erde werden jährlich ca. 1,5 Billionen Tonnen Cellulose produziert^[145] und seit etwa 150 Jahren wird diese als chemischer Rohstoff verwendet.^[146]

Grundsätzlich ist Cellulose ein bedeutender Grundstoff für die chemische Industrie, wobei der Hauptteil für die Herstellung von Pappe und Papier angewendet wird.^[144] 1838 wurde die molekulare Zusammensetzung der aus pflanzlichen Zellwänden isolierten Cellulose durch den französischen Chemiker ANSELME PAYEN entdeckt und bestimmt.^[5] Er ermittelte mittels Elementaranalyse die Molekülformel $C_6H_{10}O_5$.^[147] Aufgrund dessen, dass das Polymer Cellulose weder schmelzbar noch in den üblichen Lösungsmitteln löslich ist, ergab sich in den letzten Jahren ein enormes Forschungsfeld, um die Verwendung von Cellulose weiter zu verbessern und die Anwendungsfelder zu erweitern.^[148] Der größte Teil an gewonnener Cellulose wird in der Papierindustrie verwendet. So wurden im Jahr 2021 mehr als 23 Mio. Tonnen Papierprodukte produziert. Davon der größte Anteil (58,7 %) Papier, Karton und Pappe für Verpackungszwecke, 6,5 % Papier und Pappe für technische und spezielle Verwendungszwecke, 6,4 % Hygienepapiere und 28,4 % grafische Papiere. Aber nicht nur dort wird Cellulose als Rohstoff verbraucht, auch in der Textil-, Baustoff- oder Pharmaindustrie und vielem mehr findet sie ihren Einsatz.^[8, 149]

3.6.1. Die Struktur von Cellulose und Cellulosefasern

Als Makromolekül lässt sich die Struktur auf drei Ebenen betrachten: die molekulare, die supermolekulare und die morphologische Ebene.

Auf molekularer Ebene wird das Cellulosemolekül als einzelnes Makromolekül mit der einfachsten Struktur unter den Polysacchariden beschrieben. Es besteht aus kovalent über eine β -1,4 glycosidische Bindung miteinander verbundenen β -D-Glucosemonomereinheiten. Wird sich das Dimer angeschaut, so sind Cellobiose-Einheiten über selbige Bindung miteinander verknüpft. Für die Verknüpfung kommt es zu einer intramolekularen Acetalbildung zwischen der äquatorialen OH-Gruppe am C_4 und dem Kohlenstoffatom C_1 .^[5, 150] Cellulose ist ein polydisperses, lineares und syndiotaktisches Polymer.^[151] Durch die möglichen intra- als auch intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Wsbb) der Kette zwischen Hydroxylgruppen und Sauerstoffatomen der angrenzenden Einheiten wird das Molekül stabilisiert, was zur linearen Konfiguration der Cellulosemoleküle führt.^[149] Außerdem tragen die Kettenenden der Cellulose jeweils eine D-Glucose-Einheit mit nicht- bzw. reduziertem Ende.^[5] Die beschriebene Polymerstruktur von Cellulose geht auf die Arbeiten von HERMANN STAUDINGER in den Jahren ab 1920 zurück.^[152] Abbildung 16 zeigt die beschriebene molekulare Struktur der Cellulose.

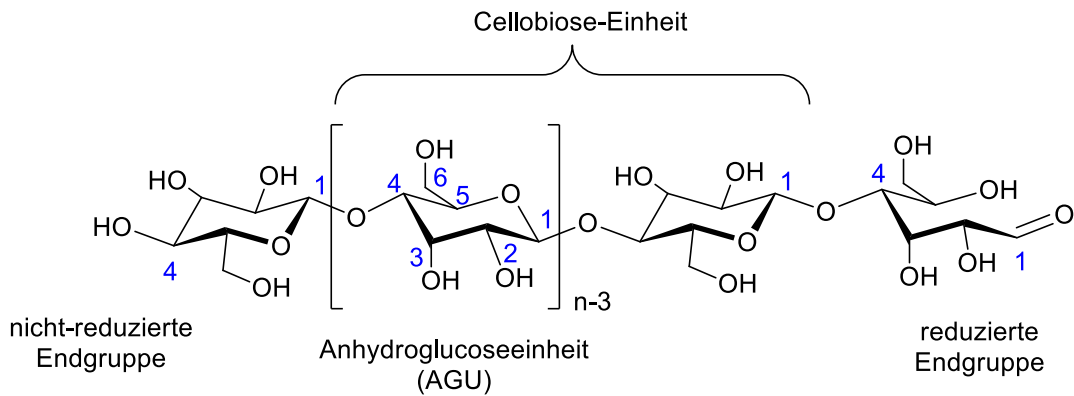


Abbildung 16: Molekulare Struktur von Cellulose ($n = DP$, *degree of polymerization*; Polymerisationsgrad). In Anlehnung an die Literatur.^[151, 153]

Wie in der Abbildung 16 dargestellt trägt jede Anhydroglucose (AGU)-Einheit drei Hydroxylgruppen^[5], die zusammen mit den Sauerstoffatomen im Molekül ein ausgedehntes Wasserstoffbrückennetzwerk bilden. Die intramolekular wichtigste Wasserstoffbrückenbindung ist zwischen der Hydroxylgruppe am C₃ und dem Sauerstoffatom des Pyranoserings. Es kommt außerdem zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom am C₂ und dem Sauerstoffatom am C₆.^[151, 154-156] Der Polymerisationsgrad von Cellulose variiert je nach Herkunft und Behandlung des Rohstoffes. So liegt der DP bei Holzzellstoffen zwischen 300 und 1700, bei Baumwoll- und anderen Pflanzenfasern sowie Bakteriencellulose zwischen 800-10000. Regeneratfasern hingegen weisen ca. 250-500 Wiederholungseinheiten in der Kette auf.^[5] Bei DP-Werten zwischen 150 und 300 wird von der sogenannten mikrokristallinen Cellulose gesprochen, diese wird durch säure- und cellulasekatalysierter Hydrolyse in Pulverform gewonnen.^[153] Generell reicht ein Polymer mit bereits 20 bis 30 Wiederholungseinheiten aus, um die Eigenschaften von Cellulose zu besitzen.^[157]

Die supermolekulare Ebene der Cellulose beschäftigt sich mit der Kristallstruktur von Cellulose. Dabei sind verschiedene Modifikationen bekannt, u.a. die native Cellulose (Cellulose I), welche manchmal als „natürliche“ Cellulose bezeichnet wird und die thermodynamisch weniger stabile Modifikation darstellt. Cellulose I lässt sich in die weiteren Kristallstrukturen Cellulose II und III umwandeln, außerdem ist noch die Cellulose IV bekannt.^[149] Cellulose kann in erster Näherung durch eine monokline Elementarzelle beschrieben werden.^[5] In den 80er Jahren wurde erstmals beschrieben, dass die native Cellulose mit zwei unterschiedlichen kristallinen Modifikationen auftreten kann.^[5] Cellulose II ist die bis heute stabilste Struktur und weist somit die größte technische Bedeutung auf.^[149] Verantwortlich für die supermolekulare Struktur von Cellulose sind die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wechselwirkungen innerhalb der Kristallstrukturen der Cellulose I und II sind nicht deckungsgleich. Nachfolgend

werden die Wsbb in der Cellulose I näher betrachtet. Die intramolekularen Wechselwirkungen wurden bereits zuvor diskutiert. Zu diesen fügt sich noch die intermolekulare Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am C₆ mit dem Sauerstoffatom am C₃ hinzu.^[151, 154-156] Die nachfolgende Abbildung 17 zeigt sowohl die möglichen intra- (grün), als auch die intermolekularen (rot) Wasserstoffbrückenbindungen von Cellulose I.

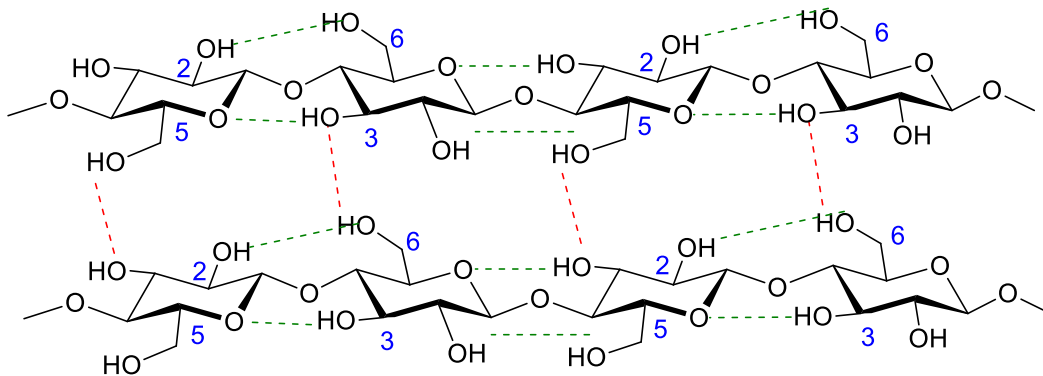


Abbildung 17: Intra- (grün) und intermolekulare (rot) Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose I. In Anlehnung an die Literatur.^[151]

Auf morphologischer Ebene weisen Cellulosefasern amorphe und kristalline Bereiche auf. Auch hier hängt der Kristallisationsgrad von der Herkunft der Cellulose ab. So weist beispielsweise Cellulose aus Baumwolle einen hohen kristallinen Gehalt von etwa 65-70 % auf, wohingegen bei regenerierter Cellulose die Kristallinität nur zwischen 35-40 % liegt.^[151] Neuartige Arbeiten beschäftigen sich mit der Cellulose im Nanometerbereich, welche als Nanocellulose bezeichnet wird. Zur Herstellung dieser Cellulose gibt es eine Vielzahl an Herstellungsverfahren.^[150, 158] Diese Klasse an Cellulose vereint die wichtigsten Eigenschaften von Cellulose: Hydrophilie und breite chemische Modifizierbarkeit gepaart mit einer sehr großen Oberfläche, welche signifikant für nanoskalierte Materialien ist.^[146] Die Nanocellulose lässt sich je nach Abmessungen, Funktionen und Herstellungsverfahren in drei Kategorien unterteilen: mikrofibrillierte Cellulose (MFC)^[159-163], nanokristalline Cellulose (NCC)^[164-167] und bakterielle Nanocellulose (BNC).^[146, 168-170] In Abbildung 18 sind TEM- und REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Nanocellulosen dargestellt.

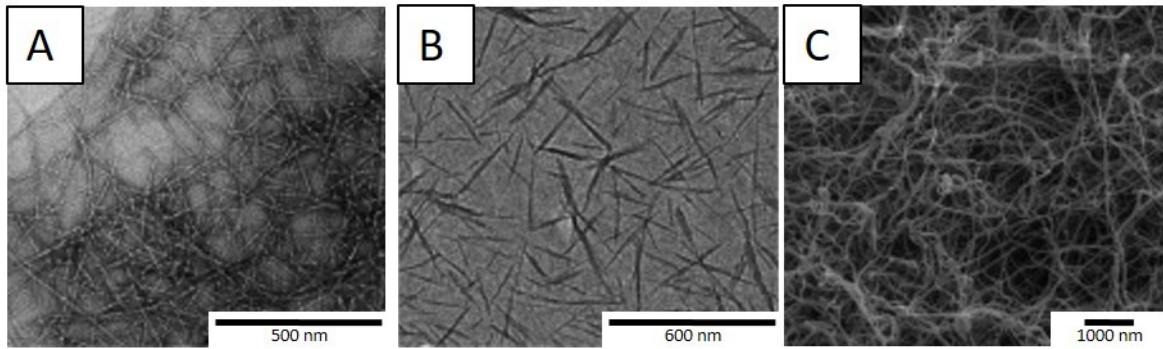


Abbildung 18: TEM-Aufnahmen von A.) MFC (von WAGBERG et al. mit Genehmigung von ACS Publications)^[163] und B.) NCC (von FLEMING et al. mit Genehmigung von ACS Publications)^[171]. Außerdem REM-Aufnahme von BNC C.) (von KLEMM et al. mit Genehmigung von JOHN WILEY and SONS).^[146]

Die Cellulose weist eine ausgeprägte Fasermorphologie auf, auf der viele ihrer biologischen Funktionen beruhen.^[5] Dabei werden die Cellulosekristallite als Elementarfibrillen bezeichnet, welche die kleinste Einheit (Durchmesser größer 1,5-3,5 nm) in einer Cellulosefasern bildet und aus vielen ungeordneten, fransenartigen Glucoseketten besteht. Die beschriebenen Glucoseketten wiederum sind in Mikrofibrillen die einen Durchmesser von ca. 5-10 nm aufweisen gebündelt. Die Mikrofibrillen ordnen sich zu Makrofibrillen in der Papierfaser an. Die Papierfasern haben einen Durchmesser im unteren Mikrometerbereich. Der beschriebene molekulare Aufbau des Cellulosefasernetzwerkes wird in Abbildung 19 gezeigt.

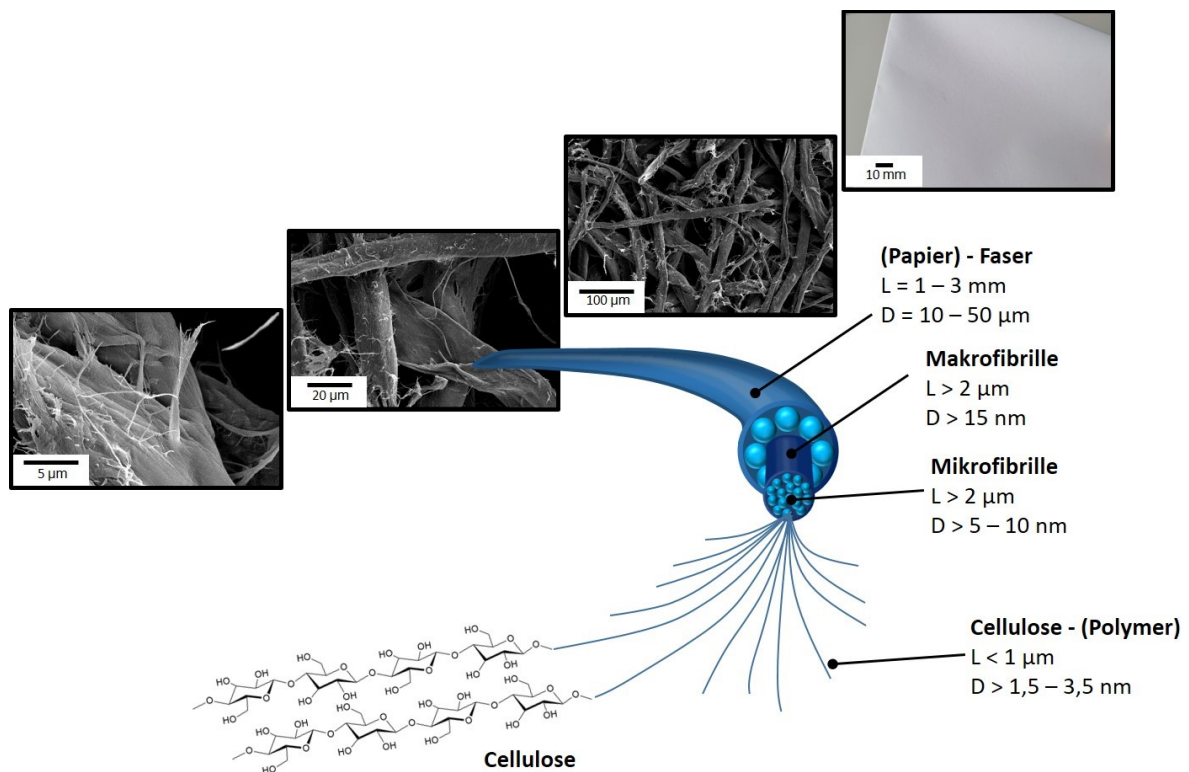


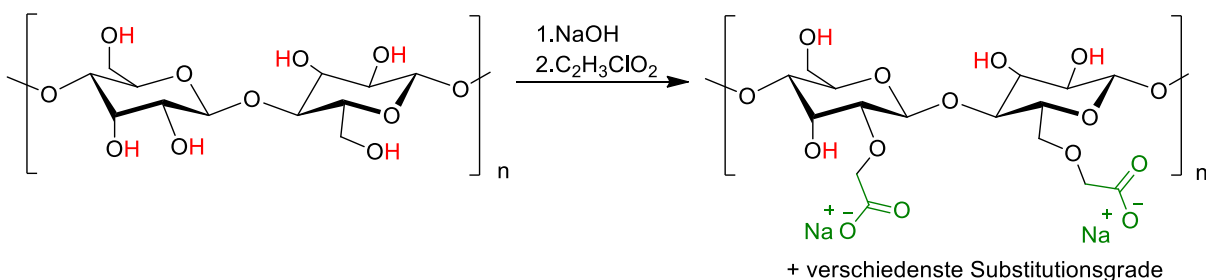
Abbildung 19: Das Cellulosefasernetzwerk auf molekularer Ebene. In Anlehnung an die Literatur.^[172]

Aufgrund der guten Verfügbarkeit, der biologischen Abbaubarkeit und ihrer mechanischen Eigenschaften ist das Interesse an Cellulose in den letzten Jahren ungebremst hoch.^[173] Mit steigendem Interesse steigen auch die Anforderungen an das Material. Um die Anwendungsmöglichkeiten von Cellulose zu erweitern gibt es bereits eine Vielzahl von Cellulose Modifikationen.^[174-175]

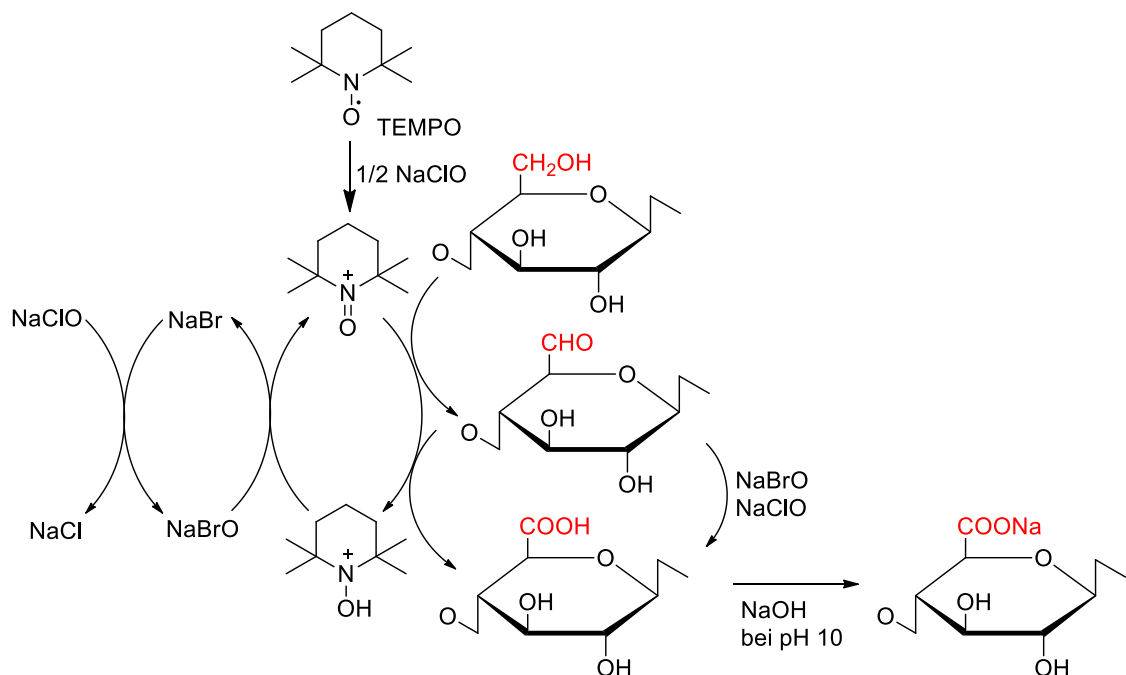
Bekannte Cellulosederivate sind z.B. verschiedenste Cellulose-acetate, -nitrate, -ester^[176] oder auch viele weitere.^[177] Durch das Vorhandensein der Hydroxygruppen in der Struktur von Cellulose beschäftigen sich zahlreiche Forschungsarbeiten mit der chemischen Modifizierung dieser Gruppen. Ein konkretes Beispiel dafür ist z.B. die sogenannte Carboxymethylcellulose (a.)). Bei der Herstellung kommt es zu einer polymeranalogen Reaktion, indem Cellulose mit Natronlauge in die reaktivere Alkalicellulose überführt wird, bevor diese durch Alkylierung mit Monochloressigsäure zum Produkt reagiert. Durch eine solche Modifizierung ändert sich u.a. die Löslichkeit. Anwendung findet die Carboxymethylcellulose vermehrt in der Textilindustrie.^[178-180] Durch die beschriebene Synthese kommt es zur Generierung anionischer Carboxylfunktionalitäten auf den Zellstoff-Fasern.

Eine weitere Möglichkeit weitere anionische Funktionalitäten zu schaffen, ist die regioselektive Oxidation der primären C₆-Hydroxylgruppe der Cellulose durch katalytische Oxidation mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)-Radikal (b.)).^[181] Die ersten Oxidationen gehen auf NOOY et al. zurück, der erstmals TEMPO zur Oxidation von wasserlöslichen Polysacchariden wie z.B. Stärke verwendete.^[182] SAITO et al. beschäftigte sich in den 2000ern weiter intensiv mit der Oxidation von Cellulose I. Dabei beschrieb er die Oxidation im Lösungsmittel Wasser unter milden Bedingungen (pH-Wert 10-11).^[183-184] Die primären Hydroxylgruppen werden selektiv zu Natriumcarboxylat-Gruppen oxidiert. Als primäres Oxidationsmittel dient Natriumhypochlorit, während Natriumbromid als Co-Katalysator im System verwendet wird.^[185] In Schema 7 sind die Reaktionen für die beiden angesprochenen Modifikationen von Cellulosefasern dargestellt.

a.) Carboxymethylierung



b.) TEMPO-Oxidation der C₆-Hydroxylgruppe



Schema 7: Mögliche chemische Modifizierungen von Cellulose I. a.) Carboxymethylierung b.) Katalytische Oxidation mit TEMPO/NaBr/NaClO in Wasser bei pH 10-11. In Anlehnung an die Literatur.^[186-187]

Die Kristallstruktur der Cellulose I wird während der TEMPO-Oxidation nicht verändert, die faserige Morphologie bleibt erhalten.^[185, 188] Da die TEMPO-Oxidation in dieser Arbeit Anwendung findet, wird im weiteren der Fokus auf diese Art der Cellulose-Modifizierung gelegt. Im Falle dieser Oxidation wird im ersten Schritt das TEMPO-Radikal durch das primäre Oxidationsmittel NaClO zum Oxoammonium-Kation (TEMPO⁺) oxidiert. Die primäre Hydroxygruppe am C₆ wird durch eine Aldehyd-Zwischenstufe letztendlich zur Carboxygruppe oxidiert. Gleichzeitig wird durch die Oxidation von Natriumbromid mit Natriumhypochlorit Natriumhypobromit (NaBrO) gebildet, welches das reduzierte TEMPOH (Hydroxylamin) wieder oxidiert. Somit kann zusammenfassend festgehalten werden, dass sich TEMPO und NaBr katalytisch verhalten, wohingegen bei der Oxidation nur das preiswerte NaClO verbraucht wird. Da durch die Oxidation saure Carboxygruppe entstehen wird Natriumhydroxid-Lösung benötigt, um die wässrige Reaktionslösung auf einem basischen pH-Wert zu halten. Während der TEMPO-Oxidation entstehen also zum einem Carboxylat- und zum anderen zu einem kleineren Anteil Aldehyd-Gruppen auf der Oberfläche der Cellulosefasern.^[185, 189] Entscheidend für die Menge an neuen resultierenden funktionellen Gruppen ist o.a. die Menge an eingesetzten Natriumhypochlorit.^[190-193] So konnte z.B. von SAITO et al. 2006 der Carboxylat-Gehalt von Baumwolllinters von 0,02 mmol/g auf 0,67 mmol/g (unter Verwendung von 2,42 mmol NaClO pro Gramm Cellulose) durch die TEMPO-Oxidation gesteigert werden.^[194]

Aber auch die Reaktionszeit der Oxidation spielt eine signifikante Rolle für den Verlauf der Oxidation.^[195] Der ausführliche Reaktionsmechanismus mit allen Zwischenstufen für die selektive Oxidation von Hydroxygruppen mit TEMPO ist bereits detailliert in der Literatur aufgeklärt.^[185, 187] Auch viele weitere Einflussfaktoren der Reaktion und deren resultierenden Ergebnisse wurden bereits ausführlich in vielen Literaturstellen diskutiert und von ISOGAI et al. in einem ausführlichen Review zusammengefasst.^[187]

Abschließend werden in den nächsten Kapiteln die theoretischen Grundlagen zur Herstellung von Prüfpapieren, sowie das Einbringen polymerer Additive im Zuge dieser, dargestellt und näher beleuchtet. Der Fokus liegt hierbei auch in der Einführung der für diese Arbeit relevanten Analysemethoden zur letztlichen Elastizitätsbeurteilung der hergestellten Prüfpapiere.

3.7. Vom Faserstoff bis zur Herstellung von Prüfpapieren

Aufgrund des stetig steigenden Interesses und den wachsenden Anforderungen an neuartigen Technologien zur Herstellung von Papieren wurde diesem Forschungsgebiet in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet.^[196] Historisch wurde das erste Papier 1496 in England hergestellt. Den größten Meilenstein der Papierindustrie stellte die Entwicklung der ersten Papiermaschine dar. LOUIS ROBERT entwickelte 1796 die erste kontinuierliche Papiermaschine.^[197] Generell besteht Papier aus faserhaltigen Rohstoffen (Zellstoff, Holzstoff und Altpapier), mineralischen Rohstoffen (Füllstoffe und Pigmente) und chemischen Additiven. Weltweit gesehen besteht Papier und Karton heute zu fast 99 % aus natürlichen Materialien.^[7] Im Jahr 2021 wurden fast 27 Millionen Tonnen Rohstoffe für die Papierindustrie verbraucht.^[8] Der prozentuale Rohmaterialverbrauch bei der Papierherstellung ist in Abbildung 20 gezeigt.

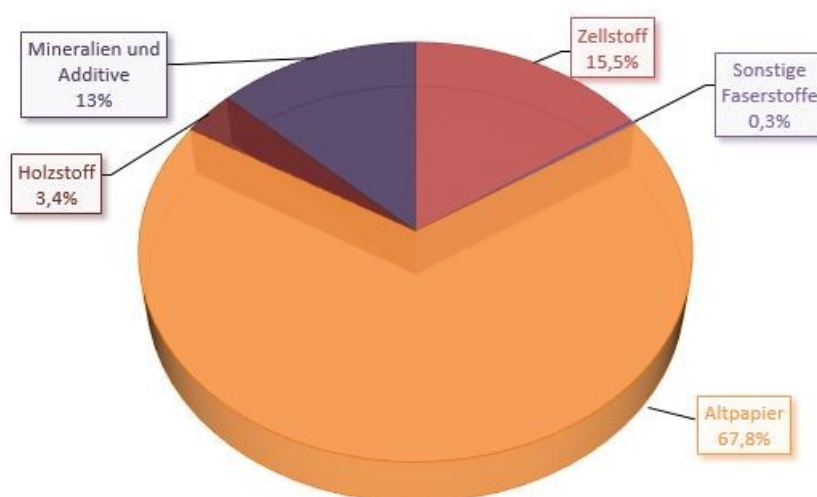


Abbildung 20: Prozentuale Aufteilung des Rohmaterialverbrauchs bei der Papierherstellung in 2021. In Anlehnung an die Literatur.^[8]

Wie in Abbildung 20 zu sehen, legt die Papierindustrie einen großen Fokus auf Nachhaltigkeit und somit auf die Verwendung von Altpapier. So konnte der Anteil von Altpapier als Sekundärrohstoff bis ins Jahr 2021 auf mittlerweile fast 70 % gesteigert werden, im Vergleich lag der Anteil 1990 noch bei 49 %.^[8] Die Zusammensetzungen und somit die Eigenschaften des Faserstoffs hängt von seiner Herkunft ab. Faserstoff kann zum einen aus Altpapier (Sekundärfaserstoff), durch mechanische Zerfaserung von Holz oder zum anderen durch einen chemischen Aufschluss von Holz gewonnen werden.^[198] Die Faserstoffe aus pflanzlichen Rohstoffen werden als Primärfaserstoffe bezeichnet und vorwiegend aus Holz und Einjahrespflanzen gewonnen. Als gängige Holzarten sind u.a. Fichte, Kiefer und Eukalyptus bekannt. Je nach gewählter Holzart unterscheiden sich die gewonnenen Fasern in ihrer chemischen Zusammensetzung. Entscheidend dabei ist die prozentuale Zusammensetzung von folgenden Komponenten: Cellulose, Hemicellulose (Polyosen), Lignin und Extraktstoffen. Je nach Anteil unterscheiden sich die Faserstoffe u.a. in den Eigenschaften Faserlänge, Faserdurchmesser und Oberflächenbeschaffenheit.^[198] Der gewonnene Faserstoff kann durch Mahlen mechanisch modifiziert werden. Dabei werden die Fasern zum einen gekürzt und/oder ihre Oberfläche aufgeraut.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil von Papier sind chemische Additive, diese werden in funktionelle Additive und Prozessadditive unterteilt. Die funktionellen Additive verbleiben bei der Produktion hauptsächlich im Papier, dienen somit zum Erreichen der Papiereigenschaften und beeinflussen außerdem die Qualität des Papiers. Den größten Anteil bilden in dieser Gruppe die Polymerbinder. Außerdem zählen u.a. auch Leimungsmittel, Trocken- und Nassverfestiger, Pigmente, Farbstoffe und optische Aufheller zu der Gruppe der funktionellen Additiven. Prozessadditive hingegen dienen zur Effizienzerhöhung des Papierherstellungsprozesses. Sie verbleiben meist nur in Spuren im Papier. In dieser Gruppe finden sich u.a. die Retentions-, Fixier- und Flockungsmittel wieder.^[7] Chemische Additive können in unterschiedlichen Erscheinungsformen verwendet werden. Bekannt dabei ist die Verwendung als Pulver, als Suspension oder Emulsion und in Lösung. Die flüssigen Rohstoffe haben den Vorteil, dass sie im Gegensatz zum festen Pulver gut mischbar und dosierbar sind. Außerdem können sie direkt angewendet werden. Demgegenüber stehen erhöhte Transportkosten und eine schlechtere Lagerfähigkeit, da die flüssigen Additive zum Absetzen oder Klumpen neigen. Pulverförmige Additive besitzen eine hohe Wirkstoffkonzentration, geringere Transport- und Lagerkosten und eine längere Lagerbeständigkeit. Der größte Nachteil ist jedoch, dass sie vor ihrer Verwendung gelöst oder dispergiert werden müssen. Auch Füllstoffe und Pigmente kommen in der Papierherstellung zum Einsatz. Sie werden als farblose, anorganische, wasserunlösliche Mineralien definiert.^[198]

Die zuvor vorgestellten Papieradditive werden der jeweiligen Fasersuspension, vor der Erzeugung eines Papiers auf einer Papiermaschine, hinzugefügt. In der Industrie werden an Papiermaschinen kontinuierlich aus Stoffsuspensionen Papierbahnen erzeugt. Moderne Papiermaschinen laufen mittlerweile mit einer Geschwindigkeit von mehr als 2000 m/min. Zwischen Fasersuspension und fertigen Papier durchläuft der Herstellungsprozess eines Papiers viele Prozessabschnitte auf einer Papiermaschine.^[198] Da im Zuge dieser Arbeit Papiere im Labormaßstab hergestellt werden, eignen sich die in der Industrie eingesetzten Papiermaschinen nicht zur Herstellung von Prüfblättern in kleinerer Dimension. Im Labormaßstab wird deshalb zur Herstellung von Prüfblättern zum einen auf konventionelle Blattbildungsverfahren (DIN EN ISO 5269-1) oder zum anderen auf das sogenannte RAPID-KÖTHEN-Verfahren (DIN EN ISO 5269-2) zurückgegriffen. Anhand der hergestellten Prüfblätter lassen sich im Labor verschiedene Faserstoffe^[199] und deren Einfluss aufs fertige Papier oder z.B. variierende Rezepturen untersuchen.^[200] Im ersten Schritt der Papiererzeugung an einem Laborblattbildungsgerät kommt es zu einer senkrechten Entwässerung einer stark verdünnten Faserstoffsuspension durch ein Sieb mit Unterstützung durch angelegten Unterdruck. Nachfolgend wird das nasse Faserfließ vom Sieb abgenommen und das Papier wird abschließend unter Druck und einer Temperatur von 93 °C für 10 Minuten getrocknet.^[198] Die nachfolgende Abbildung 21 zeigt eine typische Laborblattbildungsanlage (RAPID-KÖTHEN).



Abbildung 21: Laborblattbildungsgerät (RAPID-KÖTHEN BB3, AK Biesalski- TU Darmstadt) der Firma ESTANIT GmbH.

3.8. Wirkungsweise von polymeren Additiven bei der Papierherstellung

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Additive die im Laufe des Papierherstellungsprozesses ins Papier eingearbeitet werden können. In nachfolgendem Kapitel geht es um polymere Additive

und deren Wirkungsweise im Papier. Zu den verschiedenen Arten an polymeren Additiven zählen zum einen die hydrophilen neutralen Polymere, wie z.B. Polyvinylalkohol oder Stärke und zum anderen Polyelektrolyte. Als Polyelektrolyte werden Makromoleküle bezeichnet, die viele ionisierbare Gruppen tragen und wasserlöslich sind.^[12] Je nach dissoziierbarer Gruppe werden sie als Polysäuren bzw. Polyanion (negative anionische Gruppe) oder Polybasen bzw. Polykation (positive kationische Gruppe) bezeichnet.^[201] Typische kationische Polyelektrolyte, die in der Papierindustrie Anwendung finden sind in Abbildung 22 dargestellt.

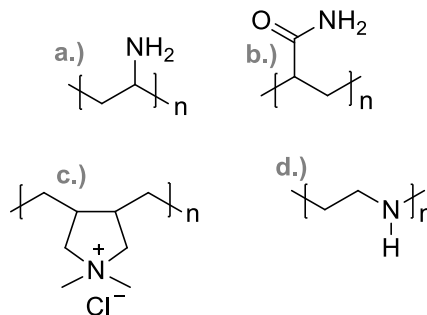


Abbildung 22: Typische Polyelektrolyte die in der Papierindustrie zur Anwendung kommen. a.) Polyvinylamin (PVAm); b.) Polyacrylamid (PAM); c.) Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC); d.) Polyethylenimin (PEI).

Ein solches Additiv wird zu ca. 1 % bezogen auf die Masse des Rohpapiers im Papierherstellungsprozess zugesetzt und wird in der Industrie zur Verbesserung des Endproduktes, sowie der Optimierung des Herstellungsprozesses von Papier verwendet. So wird u.a. die Trockenfestigkeit durch funktionale Polymere erhöht, sodass z.B. Transportkartons nicht aufreißen. Außerdem werden durch Fixierungsmittel hydrophobe Störstoffe an die Papierfaser gebunden, um einen reibungslosen Prozess in der Papiermaschine zu garantieren. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Faserpartikeln zu gewährleisten werden durch Zusatz von Retentionsmitteln kleinere Fein- und Füllstoffe im Papier gehalten.^[202] Durch die beiden Wirkungsmechanismen Mosaikhaftung und Brückenbildung, lassen sich die Effekte von kationischen Additiven im Papierherstellungsprozess besser verstehen.

Bei der Mosaikhaftung adsorbiert das kationische Additiv auf der Oberfläche der anionischen Faser, dabei kommt es zur lokalen, mosaikartigen Umkehrung der Ladung. Diese neue entgegengesetzte Ladung wirkt nun anziehend auf andere Partikel und zieht diese durch elektrostatische Kräfte an. Dieser Mechanismus findet vor allem bei Retentionsmitteln mit hoher Ladungsdichte und mittleren Molmassen statt.

Beim Mechanismus der Brückenbildung sind hingegen Polymere mit hohen Molmassen und geringer Ladungsdichte notwendig. Die kationischen Polymere werden durch elektrostatische Wechselwirkung an die anionische Faser fixiert. Durch die große Kettenlänge des

Polyelektrolyten ist es möglich, dass die Entfernung zu weiteren Feststoffpartikeln oder anderen Fasern überbrückt wird und die Polymerkette mit den Partikeln oder Fasern in Wechselwirkung treten.^[12, 78, 203-204] Die beschriebenen Wirkungsmechanismen der chemischen Additive werden in der nachfolgenden Abbildung 23 veranschaulicht.

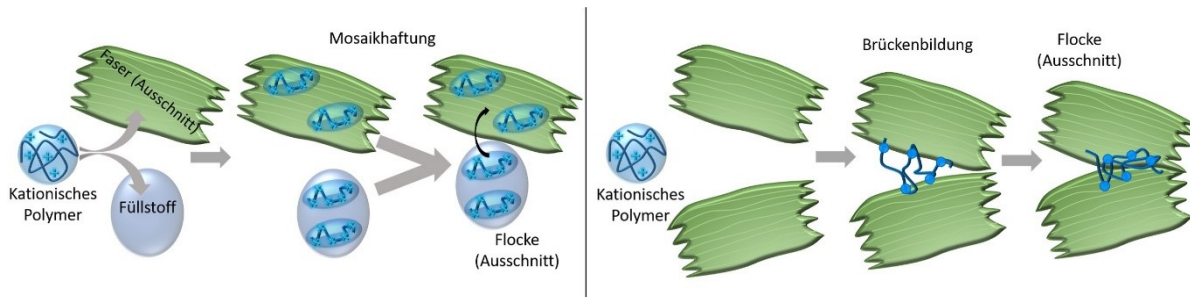


Abbildung 23: Darstellung der Wirkungsmechanismen von kationischen Additiven. Links: Mosaikhaftung; rechts: Brückenbildung. In Anlehnung an die Literatur.^[203]

Die Wirkung polymerer Additive beruht auf der Annäherung und der Fixierung (Adsorption) durch elektrostatische Anziehung, Wasserstoffbrückenbindungen, Salzbrücken oder hydrophoben Wechselwirkungen.^[203] In der Literatur gibt es viele Arbeiten, die sich mit Additiven wie Flockungs- und Retentionsmitteln beschäftigen.^[205-207] Viele der angesprochenen Additive, die in der Papierindustrie Verwendung finden sind kationische Polyelektrolyte. Für diese Art von Additiven ist es essentiell wichtig eine gute Adsorption des Polymers auf Faser, Feinstoffe und Füllstoffe zu haben, sodass eine optimale Wirksamkeit des Polymers gewährleistet wird.

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf geladenen Polymeren, da sich der Prozess der Adsorption von ungeladenen Polymeren signifikant unterscheidet. Der Prozess der Polyelektrolytadsorption auf Cellulosefasern erfährt in den letzten Jahren ein beträchtliches Interesse in der Literatur.^[208] Vor allem die Forscher um LINDSTRÖM, WÅGBERG und ÖDBERG et al. beschäftigten sich in den 80er und 90er Jahren intensiv mit der Adsorption von Polyelektrolyten und den Einflussfaktoren wie z.B. dem pH-Wert^[209] auf den Prozess.^[210-211] Auch die kinetischen Aspekte wurden bereits 1993 von TANAKA et al. ausführlich diskutiert.^[212] Die theoretischen Hintergründe der Polymeradsorption gehen auf die Arbeiten von SCHEUTJENS und FLEER et al. zurück.^[213] Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet haben gezeigt, dass die Adsorption als Ionenaustauschprozess angesehen werden kann und es zu einem engen Zusammenspiel zwischen der Ladung des Polymers und der Ladung auf der Faser kommt.^[214-215] Auch bereits ausführlich in der Literatur diskutiert wurde der Einfluss der molekularen Masse des Polymers und die poröse Struktur und raue Oberfläche der Cellulosefasern.^[216-218] Da während der Adsorption viele verschiedene Prozesse ablaufen sind Ergebnisse nur schwer

zu interpretieren.^[219] VAN DE VEN et al. hat sich bereits 1994 mit den einzelablaufenden Prozessen beschäftigt.^[220] Zu Beginn der Adsorption kommt es zum Transport des Polyelektrolyten aus der Lösung zur Faseroberfläche, es folgt die Anlagerung des Polyelektrolyten auf die Faseroberfläche, bevor eine Rekonformation des Polymers auf der Oberfläche erfolgt und letzten Endes ist auch eine Ablösung des Polymers von der Oberfläche möglich.^[219] Da die beschriebenen Prozesse von sehr vielen Parametern beeinflusst werden, muss jedes als Additiv eingesetzte Polymer einzeln auf seine Adsorptionsmechanismen untersucht werden. Typisch eingesetzte kationisches Polymere in der Papierindustrie, wie PolyDADMAC oder Polyvinylamin (vgl. Abbildung 22) wurden bereits in der Literatur auf ihre Einflüsse, wie Molekulargewicht oder auch Bedingungen während der Adsorption untersucht.^[219, 221-222]

In den 2000er beschäftigte sich HORVATH et al. mit der Frage, ob der adsorbierte Polyelektrolyt in die poröse Struktur der Cellulosefaser eindringen kann. Ob und in welcher Weise der Polyelektrolyt in die Faserwand eindringt, wird vor allem von den Faktoren Polyelektrolytladungsdichte, Molmasse und Elektrolytkonzentration beeinflusst.^[223-224] Der Mechanismus der Diffusion von geladenen Polymeren in poröse Materialien wird in der Literatur als sehr komplex beschrieben. Die elektrostatischen Wechselwirkungen in einem solchen System fördern zum einen, behindern aber zum anderen die Diffusion. Aufgrund der auftretenden Gegenionen bei Polyelektrolyten ist die Diffusion entropischer Natur, bei ungeladenen Polymeren wird die Diffusion durch Konzentrationsgradienten angetrieben.^[225-226] Ein weiteres Kriterium was die Studien zur Polymeradsorption an der Oberfläche von Cellulose erschwert ist die chemische und strukturelle Heterogenität von Cellulose.^[227] Laut STUART et al. zeichnet sich eine ideale Oberfläche für eine Adsorptionsstudie darüber aus, dass die chemische Zusammensetzung, die Oberflächenladung des Substrates, die morphologische Struktur sowie auch die Kristallinität gründlich und vollständig charakterisiert sind.^[228] Cellulose als Oberfläche erfüllt die angesprochenen Kriterien nicht, was die Interpretation der ablaufenden Prozesse extrem erschwert und für jedes System einzigartig macht.

Auch in der vorliegenden Arbeit geht es darum die Wirkungsweise von polymeren Additiven, in diesem Fall von kationischen Kern-Schale Partikeln zu untersuchen und auf Einflussfaktoren, wie den pH-Wert oder z.B. die Partikelgröße zu analysieren.

3.9. Mechanische Eigenschaften von Papierfasern

Papier ist ein dünnes, nahezu zweidimensionales Material.^[229] Das Feld der Papiereigenschaften ist sehr vielfältig und hängt u.a. vom verwendeten Rohstoff und der Verarbeitung ab. Ein wichtiger Parameter bzw. Eigenschaft in der Papierindustrie ist die Grammaturn des

hergestellten Papiers. Das Flächengewicht wird in Gramm pro Quadratmeter angegeben. Handelsübliche Standardpapiere weisen eine Grammatur von 40-100 g/m² und eine Dicke von ca. 0,1 mm auf. Pappe und Karton hingegen sind ca. 1 mm dick und besitzen eine Grammatur von 150-500 g/m².^[229] Die mechanischen Eigenschaften (vor allem die Festigkeit) von Papieren hängen maßgeblich von den Bindungen zwischen den einzelnen Papierfasern ab.^[230] Verantwortlich für die Bindungen zwischen Fasern sind die molekularen Wechselwirkungen zwischen den Faseroberflächen. Entscheidend dabei sind die Wasserstoffbrückenbindungen, VAN-DER-WAALS Wechselwirkungen und falls Ionen vorhanden sind die COULOMB-Wechselwirkungen.^[231] Ein weiterer Einflussfaktor für die Festigkeit der Fasern ist die Größe der Kontaktfläche zwischen den Fasern.^[230] Auch der Grad der Polymerisation, die Orientierung der Faser und die Kristallinität spielen eine entscheidende Rolle bei der Beurteilung der Festigkeit einer Faser bzw. des Faserverbunds. Generell zeigen Fasern mit einer höheren Kristallinität, höherer Kettenorientierung und starken Bindungen zwischen den Ketten eine niedrigere Dehnung beim Bruch.^[232] Um die mechanischen Eigenschaften einer Faser bzw. eines Werkstoffes zu charakterisieren ist das sogenannte Spannungs-Dehnungs-Diagramm entscheidend, welches standardmäßig durch einachsige Verformung, d.h. im Zugversuch erzeugt wird.^[233] Die jeweilige Kurve resultiert aus dem Anlegen einer Spannung auf die Faserachse und die daraus resultierende Dehnung der Faser. Im Zugversuch wird die zu untersuchende Probe in einer Prüfmaschine mit konstanter Geschwindigkeit auseinandergezogen und die notwendige Kraft fortlaufend registriert.^[233] Die aufgezeichneten Werte sind je nach Probengröße verschieden, also probenabhängig.^[234] Die Formel (8) und (9) zeigt die Probenabhängigkeit der Spannung σ und der Dehnung ε .

$$\text{Spannung } \sigma = \frac{\text{Kraft } F}{\text{Probenquerschnitt } S_0} \quad (8)$$

$$\text{Dehnung } \varepsilon = \frac{\text{Probenverlängerung } \Delta L}{\text{Messlänge } L_0} \quad (9)$$

Die nachfolgende Abbildung 24 zeigt eine typische Spannungs-Dehnungs Kurve einer Modellfaser.

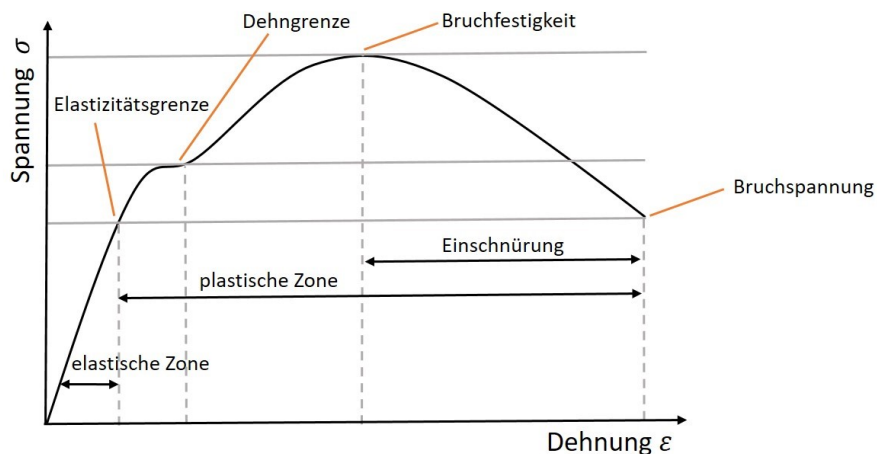


Abbildung 24: Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Modellfaser. In Anlehnung an die Literatur.^[232]

Ein signifikanter Bereich in diesem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist der Anfangsbereich, indem sich die Spannung σ proportional zur Dehnung ε verhält. Dieser Bereich wird als linear-elastisch bezeichnet und es gilt das HOOKSCHE Gesetz (10). Das charakteristische Merkmal dieses Bereiches ist, dass der Prüfkörper bei Entlastung wieder die ursprüngliche, unverformte Form annimmt.^[233] Ein wichtiger Wert ist die Steigung dieser Gerade, da diese den Elastizitätsmodul (E-Modul) der zu untersuchenden Probe festlegt und ein Maß für die Steifigkeit ist.^[235]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (10)$$

Sobald ein Teil der Verformung dauerhaft und nicht umkehrbar ist kommt es zum Übergang vom elastischen zum plastischen Bereich. Der Punkt des Übergangs dieser zwei Bereiche wird als Dehngrenze bezeichnet. Im plastischen Bereich steigt die Spannung mit zunehmender Dehnung zunächst wieder an bevor bei weiterer Belastung ein lokales Maximum der endgültigen Zugfestigkeit erreicht wird, die sog. Bruchfestigkeit und die Faser bzw. der Werkstoff anfängt zu brechen. Im nächsten Abschnitt kommt es zur Einschnürung (auch als örtliche Querschnittsverminderung bezeichnet) der Probe, bevor es letztlich zum Bruch des Prüfkörpers kommt. An diesem Punkt des Spannungs-Dehnungs-Diagramms kann die Bruchspannung abgelesen werden.^[232, 234] Cellulose wird im trockenen Zustand als ein hochkristallines Material angesehen.^[236] SUGIYAMA et al. fanden heraus, dass die mechanischen Eigenschaften von Cellulose hauptsächlich von den Cellulosekristalliten beeinflusst werden.^[237-238] So tragen die Kettenmoleküle in den geordneten kristallinen Bereichen zur Elastizität bei, wohingegen die Kettenmoleküle in den ungeordneten amorphen Bereichen die Flexibilität und Plastizität beeinflussen.^[236] Das Elastizitätsmodul der Cellulose I wurde erstmals 1962 von SAKURADA et al. durch Röntgenbeugung bestimmt und mit 134 GPa festgelegt.^[239] Auch NISHINO

et al. führte 1995 selbige Messungen mit den verschiedenen Polymorphen von Cellulose durch und bestätigte den Wert für Cellulose I mit 138 GPa.^[240] Auch viele weitere Arbeiten beschäftigten sich mit dieser Thematik und bestimmten Elastizitätsmodule in selbiger Größenordnung.^[241-242] Theoretische Berechnungen von TASHIRO et al. führten zu einem Wert von 167,5 GPa für die Cellulose I.^[243] Durch Raman Messungen von STURCOVA et al. 2005 wurde ein E-Modul von Cellulose Whisker von 143 GPa bestimmt.^[244] Neuere Arbeiten aus dem Jahr 2009 von IWAMOTO et al. fanden durch AFM-Messungen heraus, dass sich der E-Modul von Cellulosemikrofibrillen, die durch TEMPO-Oxidation (vgl. Kapitel 3.6.1) modifiziert wurden in einer ähnlichen Größenordnung von 145,2 GPa befinden.^[245] Der E-Modul der teilkristallinen Thermoplasten wie Polyethylen oder Polypropylen liegt zum Vergleich bei 0,2-1,4 GPa bzw. 1,3-1,7 GPa, unlegierter Stahl weist einen E-Modul von 210 GPa auf und das Metall Titan einen von 101 GPa. Generell gilt, umso höher der E-Modul, desto geringer ist die elastische Verformung des Materials und umso steifer ist es.^[246] Entscheidend für die Papierfestigkeit ist in einem trockenen Cellulosenetzwerk vor allem die Verbindungsfestigkeit und die Anzahl der Faser-Faser Kreuzungspunkte, die generelle Faserfestigkeit und mögliche Bruchzonen auf Netzwerkebenen.^[247-249] 2007 beschreibt TORGNYSDOTTER et al., dass durch die Einführung von Latices in das Cellulosenetzwerk z.B. die Eigenschaften der Kontaktflächen zwischen den Fasern beeinflusst werden. Die Oberflächenrauigkeit wird verringert und das Material wird ein wenig spröder.^[249] Außerdem wird durch Zugabe von Latices mit einer niedrigen Glasübergangtemperatur das E-Modul an der Kontaktfläche zwischen Latice und Faser verringert, voraus eine erhöhte Dehnbarkeit der Faser unter Zugbelastung resultiert.^[250]

In den letzten Jahren rücken viele Materialien weiter in den Fokus einiger Forscher. So wurden auch für Cellulosenanomaterialien Elastizitätsmodule bestimmt. HENRIKSSON et al. und SYVERUD et al. untersuchten verschiedene Cellulosenanomaterialien und bestimmten einen E-Modul von 13,2 GPa bzw. 17,5 GPa.^[159, 251] Beeinflusst wird der E-Modul eines Fasernetzwerkes, wie es bei der Papierherstellung entsteht, durch viele Faktoren. So spielt vor allem die Faserorientierung, die Fasersteifheit und die Netzwerkverknüpfungen eine entscheidende Rolle.^[252] KULACHENKO et al. beschäftigte sich 2012 intensiv mit dem niedrigeren E-Modul von Nanofasern im Vergleich zu herkömmlichen Cellulosefasern.^[252] Auch die Herstellung von Nanopapieren erlangte immer mehr an Aufmerksamkeit. Nanopapiere sind transparente Folien die aus netzwerkbildenden Cellulosenanofasern (CNFs) bestehen. Die Fasern weisen eine Länge von mehreren Mikrometer und ein Durchmesser von 4-50 nm auf und sind der kleinste faserige Bestandteil der Pflanzenzellwand.^[252] Die ersten mikrofibrillierten Cellulosefasern wurden 1983 von TURBAK et al. aus Holzfasern eliminiert.^[162] Weiterhin wurden Cellulosenanofasern 2007 von SAITO et al. durch chemische Behandlung von Pflanzenmaterial erhalten. Eine enzymatische Behandlung

zur Gewinnung von mikrofibrillierten Cellulosenanofasern wurde ebenfalls 2007 von HENRIKSSON et al. publiziert.^[184, 253] Arbeiten aus den letzten Jahren fokussierten sich weiter darauf Materialien aus der Natur leistungsfähiger zu machen. So liegt der Fokus der Forschung in der Verbesserung der mechanischen und funktionellen Eigenschaften durch Zugabe von Additiven. Zum ersten Mal wurden Cellulosenanofasern 2018 von LOSSADO et al. mit kolloidalen Nanopartikel Dispersionen versetzt. Dazu wurden hydrophobe, vernetzte mit niedrigem Glasübergang hergestellte Vitrimere kovalent an die Celluloseoberfläche gebunden, um verformbare, dehnbare und wasserabweisende Folien zu generieren.^[254] Im selben Jahr wurden in der Arbeit von GIADA LO RE et al. PMMA-Latex Partikel durch elektrostatische Wechselwirkungen an CNFs gebunden und die resultierenden, geänderten mechanischen Eigenschaften analysiert. Durch die Zugabe der Partikel resultierte eine Steigerung des E- Moduls von 240 MPa des Referenzmaterials auf 620 MPa des hergestellten Materials. Auch die Festigkeit stieg von 16 MPa auf 23 MPa.^[255]

3.9.1. Weitere Analysemethoden von Cellulosefasern und hergestellten Prüfpapieren

Cellulosefasern tragen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung auf der Oberfläche negative Ladungen (vgl. Kapitel 3.6.1). Diese negativen Ladungen können qualitativ über Messungen des Zetapotentials bestimmt werden. Es gibt verschiedene Messtechniken um das Zetapotential zu bestimmen: durch Elektroakustik, durch Bestimmung des Strömungspotentials oder durch Messung der elektrophoretischen Mobilität. Im Fall von Cellulosefasern in Lösung wird auf die Bestimmung des Zetaströmungspotentials zurückgegriffen. Generell liegen an der Grenzfläche zweier Phasen in den meisten Fällen elektrische Ladungen vor. Durch die auftretende elektrostatische Abstoßung entsteht eine elektrostatische Ladung, welche als Zetaströmungspotential bezeichnet wird. Durch die Ladung auf den Cellulosefasern wird die Verteilung der Ionen in der umgebenden Grenzflächenregion beeinflusst, was dazu führt, dass es zu einer erhöhten Konzentration an Gegenionen in der Nähe der Faseroberfläche kommt. Die umgebende Flüssigkeitsschicht besteht aus zwei Regionen, der Sternschicht, in der die Ionen stark gebunden sind und einer diffusen Region, in der die Ionen weniger festgebunden sind. In der diffusen Schicht sammeln sich ortsgebundene Ionen beider Sorten, weiter außerhalb wird von beweglichen Ionen gesprochen. Durch die Anordnung der Ionen wird das Potential nach außen immer weiter abgeschirmt, bis es auf null fällt. Abbildung 25 zeigt anhand eines geladenen Partikels, welcher in einem Dispersionsmedium suspendiert vorliegt, die beschriebene Anordnung der Ionen und das daraus resultierenden Potential in Abhängigkeit des Oberflächenabstands.

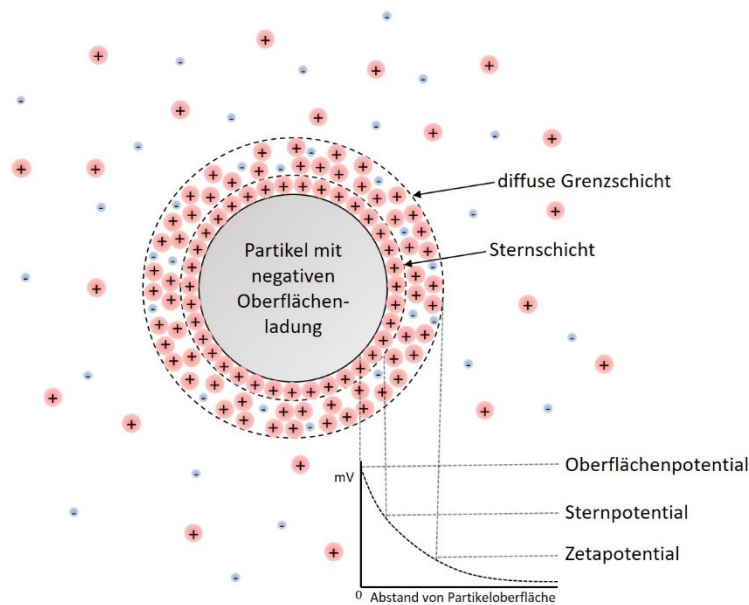


Abbildung 25: Verlauf des Potentials eines geladenen Partikels in Abhängigkeit des Oberflächenabstandes. In Anlehnung an die Literatur.^[256]

Das Messprinzip basiert auf einer aus Teflon gefertigter Messzelle mit einem oszillierenden Stößel. Durch VAN DER WAALS-Kräfte werden die eingebrachten kolloidal gelösten Partikel an der Messzelle adsorbiert. Die Gegenionen bleiben als diffuse Ladungswolke um die Partikel beweglich. Durch die oszillierende Bewegung des Stößels kommt es zu einer Flüssigkeitsströmung, welche mit einer Ladungstrennung einhergeht. Dadurch wird wiederum das Strömungspotential hervorgerufen, welches letzten Endes durch zwei Elektroden erfasst werden kann.^[132, 136-139]

Durch die beschriebenen Zetapotentialmessungen und auch anderen Analysemethoden wurden in der Literatur bereits Baumwollinters (BWL) detailliert charakterisiert. Sie werden als kurze (2-6 mm) und dickwandige (Dicke 6-12 μm) Fasern beschrieben.^[257] Auch mikroskopisch ist ihre Struktur bereits aufgeklärt.^[258] Wie von SCZOSTAK et al. veröffentlicht sind BWLs sehr rein und weisen einen hohen Anteil an α -Cellulose auf, außerdem besitzen sie wenig Lignin-Anteile, sind arm an Carbonyl-,Carboxyl- und Aldehydgruppen und zeichnen sich durch eine relativ hohe Kristallinität aus.^[257] Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich Papiere, welche aus BWLs hergestellt wurden für diagnostische Analysen.^[259] Bereits 1984 wurden BWLs durch HERRINGTON et al., anhand ihrer Ladungen auf der Celluloseoberfläche, via Zetapotentialmessungen analysiert. Dabei wurden Messungen in Abhängigkeit des pH-Wertes (Range ca. 2-10,5) und der Leitfähigkeit (10^{-2} bzw. 10^{-3} mol/L Natriumchlorid) durchgeführt.

Die nachfolgende Abbildung 26 zeigt die resultierenden Graphen durch die Messungen von HERRINGTON et al.^[260]

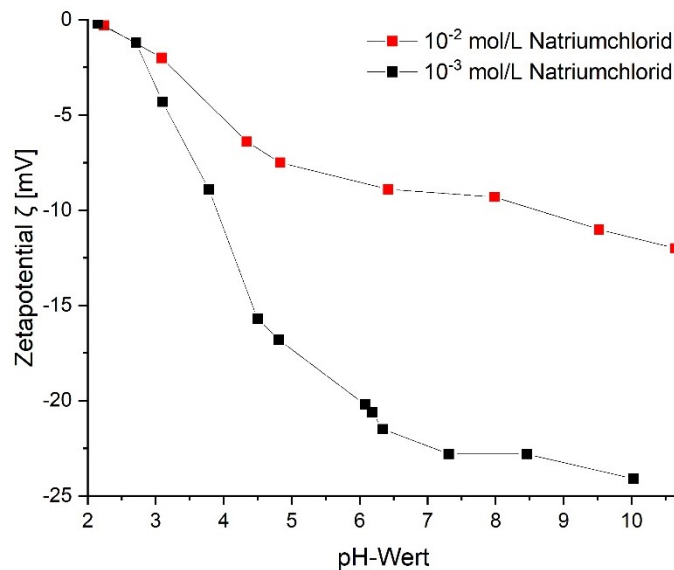


Abbildung 26: Resultierende Graphen durch Strömungspotentialmessungen an Baumwolllinters bei variierendem pH-Wert und unterschiedlicher Leitfähigkeit. Werte entnommen aus der Literatur.^[260]

Die Ergebnisse zeigen das erwartete negative Strömungspotential der anionischen Celluloseoberfläche. Außerdem legen die Graphen dar, dass die Zetapotentialmessungen sowohl vom pH-Wert als auch von der Salzkonzentration, also somit von der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe abhängig sind.

Im Feld der Papiere gibt es eine Vielzahl an weiteren möglichen Analysemethoden zur Charakterisierung hergestellter Prüfpapiere. Im weiteren Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Analysemethoden kurz vorgestellt und zweckmäßig eingeordnet. Eine erfolgreiche Methode zur Aufklärung struktureller Merkmale der Cellulose ist die Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie.^[261-263] Durch diese Methode ist die Identifizierung verschiedener funktioneller Gruppen auf der Oberfläche möglich.^[264] Wird die Cellulose chemisch modifiziert, wie z.B. durch Oxidation, lassen sich die Veränderung in der Struktur der Cellulose durch diese Methode analysieren.^[265]

Als bildgebende Methode der Oberfläche eignen sich Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Dabei ist die Untersuchung der Morphologie und Mikrostruktur von Cellulose möglich.^[266-267] Auch durch Aufnahmen mit einem Konfokalmikroskop (CLSM) lässt sich ein Prüfpapier weiter analysieren. Diese Analysemethode ist zielführend für die Fragestellung, wo genau ein Additiv bei der Papierherstellung in den

Cellulosefasern lokalisiert ist. Zur Durchführung solcher Messungen sind im System Fluorophore nötig.^[119, 268]

Ergänzend zu den bereits vorgestellten Zug-Dehnungs Versuchen im vorherigen Kapitel, eignet sich die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) zur weiteren Aufklärung des mechanischen Verhalten bzw. zur Charakterisierung viskoelastischer Eigenschaften von Prüfblättern. Mit dieser Methode lässt sich die Abhängigkeit des E-Moduls von der Temperatur untersuchen (DMTA). Das Prüfpapier wird bei dieser Methode einer periodisch wechselnden Beanspruchung ausgesetzt. Bei konstanter Frequenz und Amplitude kommt es zur Verformung des Prüfobjektes. Die Messungen können entweder bei konstanter oder stetig steigender Temperatur erfolgen. In Folge der Messung kommt es zur Phasenverschiebung δ zwischen Spannung und Dehnung. Zur Beschreibung dieses Zusammenhanges lässt sich ein komplexes Elastizitätsmodul E^* einführen, für das gilt:

$$E^* = E' + i \cdot E'' \quad (11)$$

Dabei wird der Realteil E' als Speichermodul und der Imaginärteil E'' als Verlustmodul bezeichnet. Das Speichermodul ist ein Maß für die gespeicherte reversible Energie während einer Schwingungsperiode, während der Imaginärteil die in einer Periode dissipierte Energie erfasst. Das Verhältnis zwischen den beiden wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet.^[233-234, 269]

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (12)$$

Beispiele für die Anwendung dieser Analysemethode in Bezug auf Cellulosefasern sind z.B. die Arbeiten von HUDA et al., LOPEZ-SUEVOS et al. und RAT et al. aus den Jahren 2005^[270], 2010^[271] und 2016.^[272] 2005 diente die Methode zur Analyse eines biobasierten Verbundwerkstoffes aus Polymilchsäure und recycelten Cellulosefasern. 2010 hingegen wurde der Einfluss verschiedenster Cellulosenanofibrillen mit kommerziellen Polyvinylacetat Latices untersucht. In den Arbeiten aus 2016 wurden aus Spin-Crossover Komplexen (Mikropartikel aus Eisen, dispergiert in einer PMMA-Matrix) mit Cellulosefasern ein Verbundmaterial hergestellt, welches durch DMA und magnetische Messungen charakterisiert wurde.

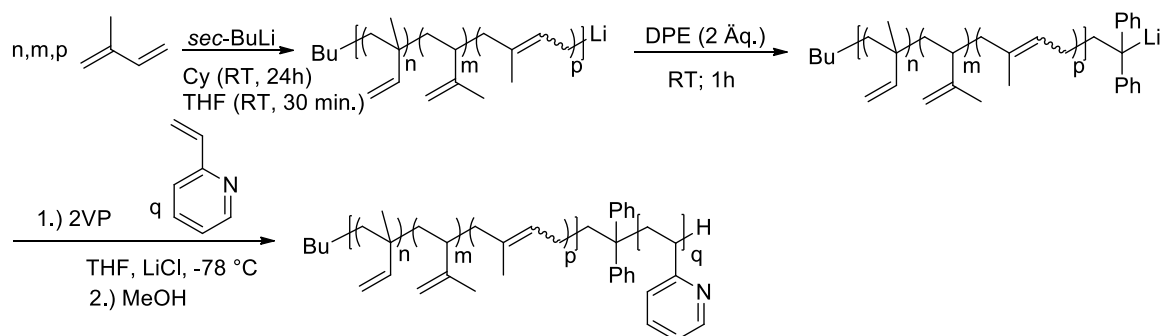
Nach dem Einblick in die relevanten theoretischen Grundlagen und den aktuellen Stand der Forschung der für diese Arbeit entscheidenden Aspekte werden nun anschließend die Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen, dargelegt und abschließend diskutiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgenden Ergebnisse beschäftigen sich zuallererst mit der Herstellung der polymeren elastomeren Komponente. Dabei liegt der Fokus im ersten Teil auf der Herstellung von Blockcopolymeren aus dem elastischen Polymer Polyisopren und dem Polyelektrolyten Poly-2-Vinylpyridin. Es soll hierbei das Spektrum der anionischen Polymerisation näher beleuchtet werden. Ziel ist die Herstellung von Polymermizellen, welche analog zu den später in dieser Arbeit synthetisierten Kern-Schale Partikel Anwendung in der Papierindustrie finden könnten. Da es sich hierbei nur um einen kürzeren synthetischen Exkurs handelt, werden die resultierten Ergebnisse der anionischen Polymerisationen nachfolgend komprimiert dargestellt. Inwieweit sich die Blockcopolymere (bzw. ihre mizellaren Lösungen) als Additiv in einem Faserverbund eignen wurde in der vorliegenden Arbeit nicht weiter thematisiert. Die Darlegung der Ergebnisse zur Herstellung von kationischen Polymerlatices folgt anschließend, bevor es zur Modifizierung der Cellulosefasern und zur abschließenden Herstellung neuartiger, funktionaler Papiere kommt.

4.1. Herstellung von PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren durch anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation zeichnet sich dadurch aus, dass die Synthese maßgeschneiderter Polymere möglich ist. Für die vorliegende Arbeit wurden Blockcopolymere mit verschiedenem Molekulargewicht und unterschiedlichem Volumenanteil der verwendeten Monomere (Isopren und 2-Vinylpyridin) angestrebt. Zur Herstellung der Blockcopolymere wurde das Synthesevergehen bzw. die verwendeten Lösungsmittel variiert. Im Kapitel 3 werden die theoretischen Hintergründe zu den durchgeführten Polymerisationen detailliert beleuchtet. Die Synthesevorschriften, sowie die Einwaagen sind im Experimentaltel ab Seite 167 zusammengestellt. Das nachfolgende Schema 8 fasst das Reaktionsschema der durchgeführten anionischen Polymerisationen zusammen.



Schema 8: Reaktionsschema der durchgeführten anionischen Polymerisationen zur Herstellung von PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren. Die Syntheseparameter wie Lösungsmittel und Reaktionszeit wurden innerhalb der durchgeführten Synthesen variiert.

Während der durchgeführten Polymerisationen kam es zur Variation von Syntheseparametern. Es wurden verschiedene Lösungsmittel und Reaktionszeiten angewendet. Außerdem musste die Handhabung der Polymerisation je nach verwendetem Lösungsmittel angepasst werden. Der erste Block aus Polyisopren kann sowohl in polaren, als auch unpolarem Lösungsmittel hergestellt werden. Die unterschiedliche Reaktivität der Anionen im jeweiligen Lösungsmittel nimmt einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität und somit auf die Reaktionsdauer der Polymerisation. Aufgrund der Strukturbeschaffenheit und den möglichen Nebenreaktionen muss das Monomer 2-Vinylpyridin bei tiefen Temperaturen (-78 °C) und zur Verhinderung von Aggregatbildung mit Zusatz eines Salzes (LiCl) polymerisiert werden. Unter Rücksichtnahme dieser Reaktionsparameter wurden die in Tabelle 1 zusammengefassten Varianten ausgearbeitet.

Tabelle 1: Zusammenfassung der verschiedenen durchgeführten Variationen der anionischen Polymerisation zur Herstellung der Blockcopolymere PI-*b*-P2VP.

Variante 1	Variante 2	Variante 3
1.) Isopren initiiert durch <i>sec</i> -BuLi in Cyclohexan (RT; 24 h)	1.) Isopren initiiert durch <i>sec</i> -BuLi in wenig Cyclohexan (RT; 24 h)	1.) Isopren initiiert durch <i>sec</i> -BuLi in THF (RT, 30 min)
2.) Zugabe von DPE (RT)	2.) Zugabe von DPE (RT)	2.) Zugabe von DPE (RT)
3.) Cyclohexan an Hochvakuuminlinie abziehen und vorbereitetes THF draufgeben	3.) Zugabe von THF	3.) Zugabe von 2-VP (-78 °C; 3,5 h)
4.) Zugabe von 2-VP (-78 °C; 24 h)	4.) Zugabe von 2-VP (-78 °C; 24 h)	

Aufgrund des delokalisierten π -Elektronensystems am anionischen Kettenende der reaktiven Kette, resultiert in dem jeweiligen gewählten Lösungsmittel eine charakteristische Farbe des lebenden Kettenendes (vgl. Abbildung 27 für Variante 1 und 2). Die Farbwechsel während der Reaktion sind ein Indiz für ein lebendes Kettenende während der Polymerisation und dienen als Anhaltspunkt einer erfolgreichen Synthese.

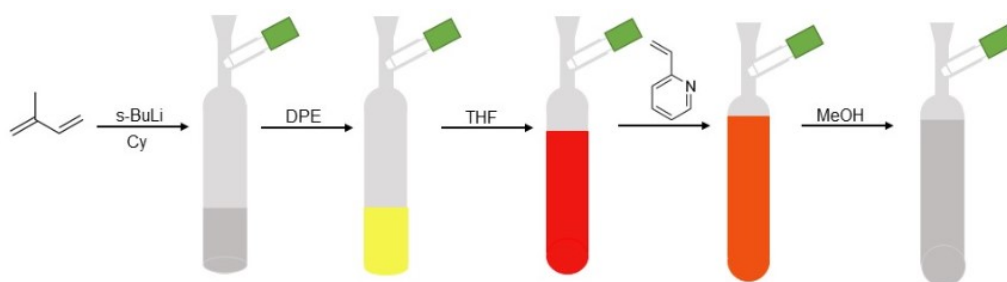


Abbildung 27: Beispielhafte Darstellung der charakteristischen Farbgebung der verschiedenen anionischen Kettenenden der durchgeführten anionischen Polymerisation nach Variante 1 und 2.

Nach den durchgeführten anionischen Polymerisationen wurden die jeweiligen Polymere gefällt und getrocknet, ehe sie mittels Größenausschlusschromatographie (GPC), Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) analysiert wurden.

4.1.1. Analyse der hergestellten Blockcopolymeren via Größenausschlusschromatographie

Sowohl der Polyisopren-Block als auch das fertig synthetisierte Diblockcopolymer aus Isopren und 2-Vinylpyridin werden mittels GPC-Analyse charakterisiert. Bei der durchgeführten Analyse handelt es sich um eine Relativmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts der hergestellten Polymere. Dies liegt daran, dass die Polymere gegen einen Polystyrolstandard (Laufmittel THF) vermessen werden. Das hydrodynamische Volumen des Standards und der zu vermessene Polymere ist nicht identisch, somit ist keine absolute Bestimmung der Molekulargewichte über die gewählte Methode möglich. In der nachfolgenden Abbildung 28 sind die GPC-Graphen der Polymere, hergestellt nach Variante 1, dargestellt. Die bestimmten Molekulargewichte und Polydispersitäten der hergestellten Polymere sind in Tabelle 87 im Anhang zusammengefasst.

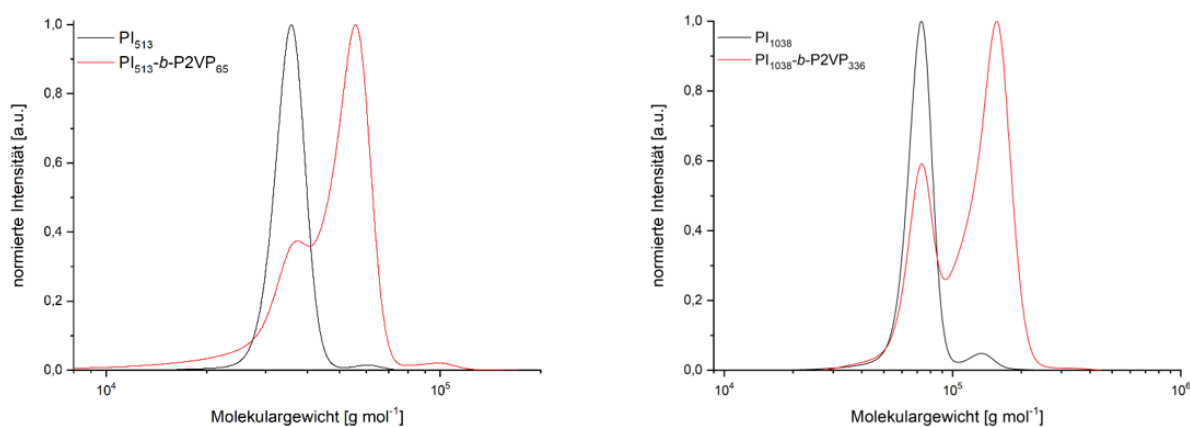


Abbildung 28: GPC-Graphen der hergestellten Polymere nach Variante 1 (links $M_{n,theo.} 50.000$; rechts $M_{n,theo.} 100.000$ jeweils Volumenverhältnis 50 %). Die Polymere wurden gegen einen Polystyrolstandard vermessen (RI-Detektor).

Die GPC-Graphen der hergestellten Blockcopolymeren zeigen, dass jeweils ein PI-*b*-P2VP Diblockcopolymer in zwei unterschiedlichen Größenordnungen hergestellt werden konnte. Jedoch sind bei beiden durchgeführten Synthesen Polyisopren Ketten abgebrochen (1. Peak in roten Graphen). Die Kettenabbrüche können durch Verunreinigungen, die in das System gelangt sind, verursacht worden sein. Mögliche Verunreinigungen können z.B. durch die Zugabe von Diphenylethylen, THF oder 2-Vinylpyridin ins System gelangen. Da die Reaktionsampulle während der lebenden Polymerisation aus der *glovebox* ausgeschleust

werden musste, um das Lösungsmittel Cyclohexan an der Hochvakuuminlinie abzuziehen, können auch hier durch Sauerstoff o.ä. Verunreinigungen, lebende Polyisopren-Ketten abgebrochen werden. Die GPC-Graphen bestätigen jedoch ebenfalls die Polymerisation eines Diblockcopolymers, da es nach Zugabe des zweiten Monomers (2-Vinylpyridin) zu einem Shift des Graphen zu höheren Molekulargewichten gekommen ist. Somit ist davon auszugehen, dass nicht alle lebenden Polyisopren-Ketten abgebrochen wurden, sondern der größere Teil zur Ausbildung eines Blockcopolymers beigetragen haben. Aufgrund des nicht optimalen Verlaufs der Polymerisation liegen die Polydispersitäten auch in einem, für anionische Polymerisationen, untypischen höheren Bereich für die hergestellten Blockcopolymer (1,15 bzw. 1,17). Die untenstehende Abbildung 29 fasst die Ergebnisse der hergestellten Blockcopolymer nach Variante 2 und 3 zusammen.

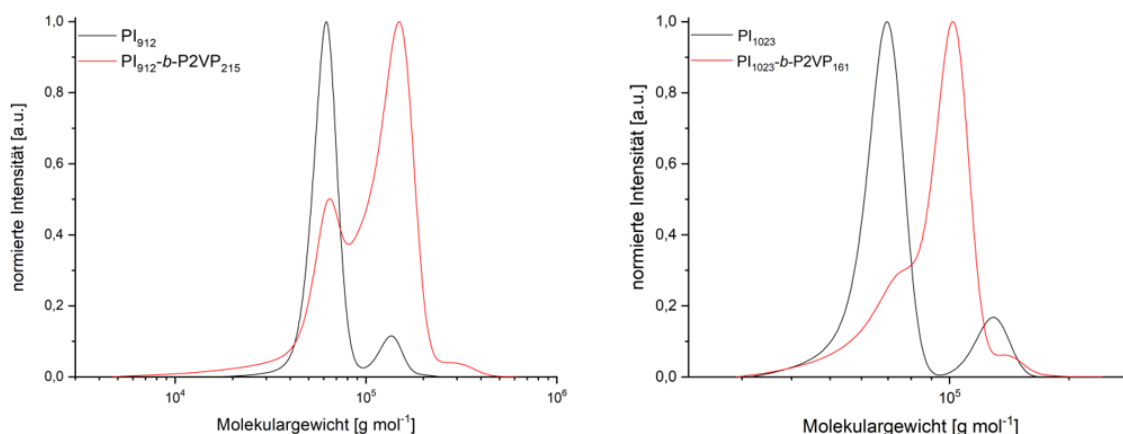


Abbildung 29: GPC-Graphen der hergestellten Polymere nach Variante 2 links $M_{n,theo.} 100.000$ Volumenverhältnis 50 %; rechts Variante 3 $M_{n,theo.} 100.000$ Volumenverhältnis 80 % Polyisopren, 20 % Poly-2-Vinylpyridin). Die Polymere wurden gegen einen Polystyrolstandard vermessen (RI-Detektor).

Auch hier zeigt sich, bei Variante 2 (links), dass Polyisopren-Ketten im Laufe der Polymerisation abgebrochen sind. Da es bei Variante 2 zu keinem Ausschleusen der Reaktionsampulle aus der *glovebox* gekommen ist, ist davon auszugehen, dass sich die Verunreinigung in der *glovebox* oder den zugegebenen Reagenzien befindet. Mit Variante 2 wurde getestet, ob eine Polymerisation von Isopren in dieser Größenordnung in weniger Cyclohexan möglich ist. Bei dieser Variante stellt sich die Frage, bis zu welchen Molekulargewichten eine optimale Durchmischung während der Synthese des ersten Blockes gewährleistet ist. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt auch die Viskosität der Lösung zu. Durch die geringe Menge an Lösungsmittel muss diese Zunahme der Viskosität mitberücksichtigt werden. Auch bei Variante 2 ist durch die GPC-Analyse davon auszugehen, dass ein Blockcopolymer generiert werden konnte ($\bar{D} = 1,38$). In allen bisher diskutierten Polymerisationen wurde ein Volumenverhältnis von 50-Prozent der jeweiligen Polymere im Endprodukt angestrebt. Dadurch, dass das Ziel ein

größtmögliches elastisches Polymer ist, wurde in Variante 3 der Anteil an Isopren erhöht (80-vol.%). Letztlich fungiert der zweite Block des zu synthetisierenden Blockcopolymers zur Ausbildung kationischer Oberflächenladungen nach Herstellung der Mizellen. Aufgrund dessen ist für den Polyelektrolyten (hier 2-Vinylpyridin) auch ein kleinerer Volumenanteil des Polymers möglich bzw. gewollt.

Die GPC-Graphen der Variante 3 (rechts) zeigen ebenfalls, dass ein geringer Teil der Polyisopren-Ketten nicht zum Blockcopolymer weiter polymerisiert werden konnte, jedoch ist auch hier davon auszugehen, dass die Synthese des Diblockcopolymers erfolgreich war. Die Polydispersität liegt mit 1,07 in einem erwarteten Bereich für anionische Polymerisationen. Anhand der GPC-Analysen lässt sich festhalten, dass die durchgeführte Variante 3, mit Polymerisation im polaren Lösungsmittel, wohl am geeignetsten ist zur Herstellung der Blockcopolymere. In diesem System stellt sich allerdings die Frage, bis zu welchen Molekulargewichten Polyisopren in THF polymerisiert werden kann. Durch weitere Synthesen müsste überprüft werden, ob auch die Herstellung von Blockcopolymeren in größeren Größenordnungen möglich ist. Bei der durchgeführten Synthese nach Variante 3 konnte nicht das gewünschte Molekulargewicht von 100.000 g/mol erreicht werden. Womöglich müsste die Reaktionszeit von ca. 3,5 h für die Polymerisation des Poly-2-Vinylpyridin-Blocks verlängert werden, um das komplette Monomer umzusetzen. In weiteren Synthesen müssten außerdem die Reaktionsparameter für eine bestmögliche Polymerisation angepasst werden. Eine weitere Möglichkeit wäre hier z.B. die Homopolyisoprenketten durch inverses Fällern aus dem Endprodukt zu entfernen.

4.1.2. Analyse der hergestellten Blockcopolymeren via ^1H -Kernspinresonanzspektroskopie

Die hergestellten Blockcopolymeren wurden mittels ^1H -NMR Spektrum analysiert. In der nachfolgenden Abbildung 30 werden die für die Auswertung relevanten Doppelbindungsprotonen ihren resultierenden Signalen zugeordnet.^[273] Die NMR-Spektren der weiteren hergestellten Blockcopolymeren sind im Anhang in Abbildung 103 nachzuschlagen.

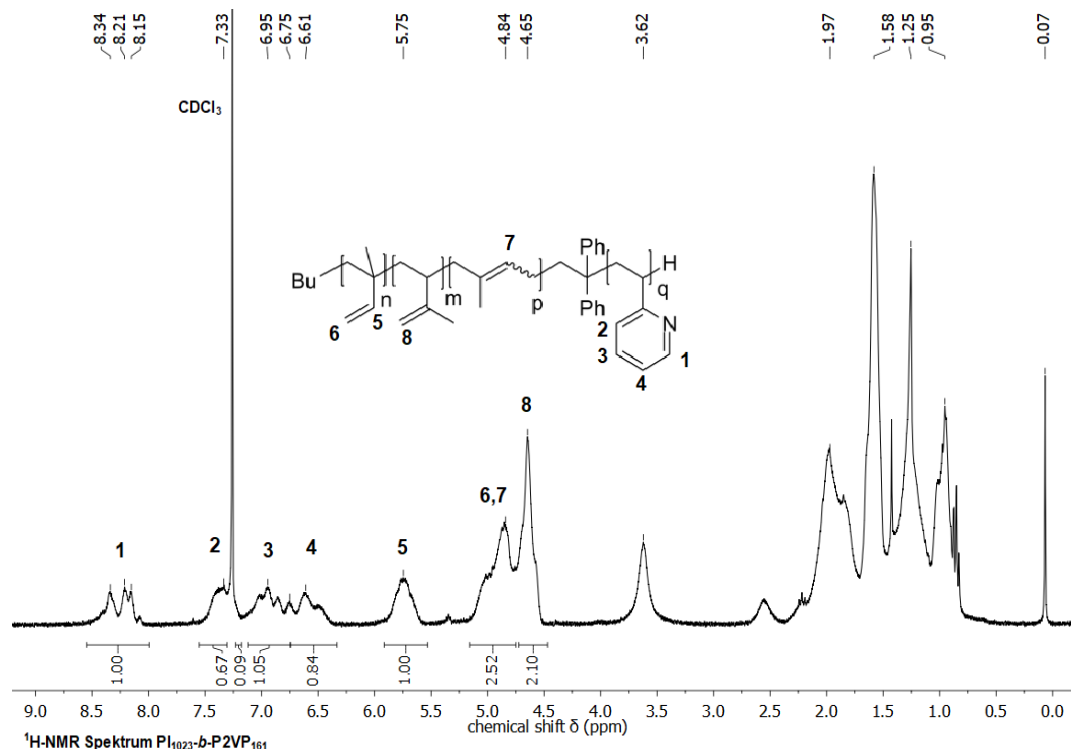


Abbildung 30: ^1H -NMR Spektrum des hergestellten $\text{PI}_{1023}\text{-}b\text{-P2VP}_{161}$ nach Variante 3 gelöst in deuteriertem Chloroform.

Das NMR-Spektrum bestätigt, dass während der Polymerisation in THF sowohl Isopren als auch 2-Vinylpyridin zur Reaktion gebracht werden konnte. Außerdem zeigt sich, dass alle Mikrostrukturen im polaren Lösungsmittel ausgebildet werden konnten. Die prozentualen Anteile der Verknüpfungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die NMR-Spektren des im unpolaren Lösungsmittel polymerisierten Isopren im Anhang bestätigen die Literatur, dass hauptsächlich die 1,4-Verknüpfung und zu einem minimalen Anteil die 3,4-Verknüpfung ausgebildet wird.^[274]

Tabelle 2: Prozentuale Anteile der hergestellten Verknüpfungen von Polyisopren im Zuge der Herstellung von PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren.

Polymer	Variante	Anteil 1,2 [%]	Anteil 3,4 [%]	Anteil 1,4 [%]
PI ₅₁₃ - <i>b</i> -P2VP ₆₅	1	-	13,96	86,04
PI ₁₀₃₈ - <i>b</i> -P2VP ₃₃₆	1	-	6,23	93,77
PI ₉₁₂ - <i>b</i> -P2VP ₂₁₅	2	-	7,09	92,91
PI ₁₀₂₃ - <i>b</i> -P2VP ₁₆₁	3	38,91	40,86	20,23

Durch die durchgeführte Spektroskopie kann für alle synthetisierten Polymere bestätigt werden, dass beide Monomere zur Reaktion gebracht werden konnten. Durch die NMR-Spektren lassen sich auch die Volumenanteile aus Stoffmengen- und Gewichtsmengenanteil bestimmen. Die experimentellen, sowie theoretischen Anteile der hergestellten Blockcopolymeren sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der theoretisch festgelegten und aus den NMR-Signalen errechneten Stoffmengen, Gewichts- und Volumenanteile des hergestellten Polyisopren-Blocks.

Polymer	X _{theo.}	X _{exp.}	W _{theo.}	W _{exp.}	Y _{theo.}	Y _{exp.}
PI ₅₁₃ - <i>b</i> -P2VP ₆₅	0,55	0,57	0,44	0,46	0,50	0,52
PI ₁₀₃₈ - <i>b</i> -P2VP ₃₃₆	0,55	0,58	0,44	0,47	0,50	0,53
PI ₉₁₂ - <i>b</i> -P2VP ₂₁₅	0,55	0,56	0,44	0,45	0,50	0,51
PI ₁₀₂₃ - <i>b</i> -P2VP ₁₆₁	0,83	0,72	0,76	0,62	0,80	0,68

Die Ergebnisse in der Tabelle bestätigen eine Abweichung der theoretisch angesetzten und experimentell erhaltenen Volumenanteile. Das liegt an den bereits durch die GPC-Messungen gezeigten teilweise nicht weiter polymerisierten Polyisopren-Ketten. Außerdem ist die NMR-Auswertung fehlerbehaftet, da die Signale zwischen abgebrochenen Polyisopren-Homopolymerketten und den synthetisierten Diblockcopolymeren nicht unterschieden werden können und somit in die Berechnung mit einfließen. Aufgrund dessen werden die berechneten Volumenanteile nicht weiter diskutiert.

4.1.3. Thermische Analyse der hergestellten Blockcopolymeren

Für die thermische Analyse von Blockcopolymeren eignet sich die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC). Jedem synthetisierten Polymerblock sollte mittels DSC-Analyse eine Glasübergangstemperatur zugeordnet werden können. Im Gegensatz zu statistischen Polymeren, bei denen sich die T_g des Polymers je nach Volumenanteilen zwischen den T_g s der verwendeten Polymere befindet, behalten hier die Polymere aufgrund der Block-Gestalt ihre individuellen thermischen Eigenschaften bei (vgl. Abbildung 31).

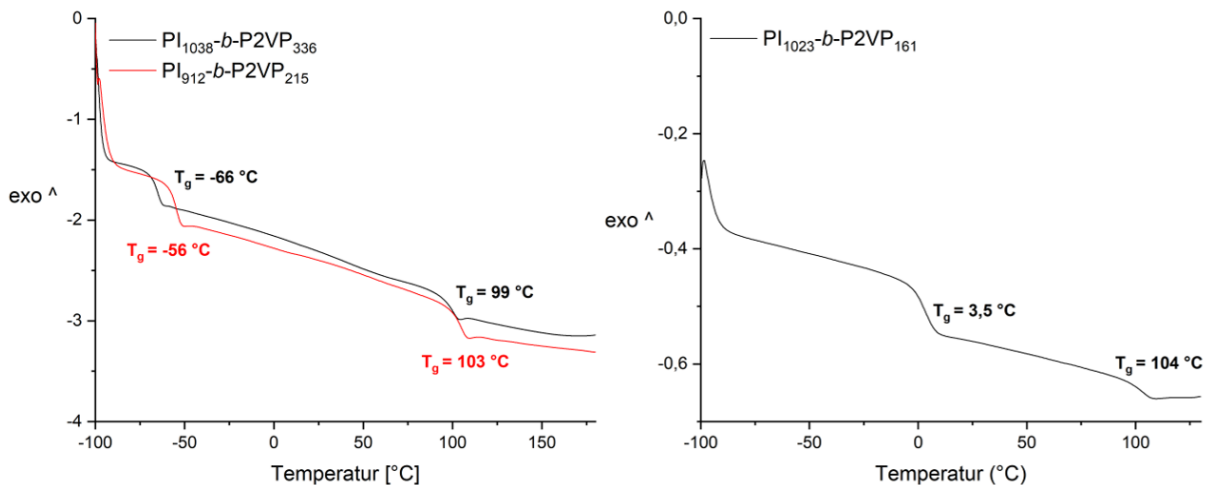


Abbildung 31: DSC-Thermogramme der vermessenen PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren (links: schwarz = Variante 1; rot = Variante 2; rechts: schwarz = Variante 3). Die dargestellten Kurven entsprechen den jeweiligen zweiten Heizläufen von -100 °C bis ca. 160 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Die gezeigten DSC-Thermogramme der hergestellten Polymere bestätigten die erfolgreiche Synthese von PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren. Für jeden synthetisierten Block ist eine eindeutige Glasübergangstemperatur zu erkennen. Diese liegen wie bereits in der Literatur ausführlich beschrieben je nach Mikrostrukturverhältnis von Polyisopren in einem Bereich von ca. -70 °C^[275] polymerisiert in Cyclohexan und bei ca. 2 °C synthetisiert in THF.^[276] Die gezeigte Glasübergangstemperatur bei höheren Temperaturen kann dem 2-Vinylpyridin-Block zugeordnet werden. P2VP besitzt laut Literatur eine T_g bei ca. 101 °C^[277]. Das DSC-Thermogramm rechts bestätigt die erfolgreiche Synthese eines zum größten teils (experimentell ca. 70-vol%) aus Polyisopren bestehendes Blockcopolymeren. Dadurch, dass der Poly-2-Vinylpyridin-Block weniger Wiederholungseinheiten im Diblockcopolymer aufweist ist auch die Glasübergangstemperatur dezenter ausgeprägt als für den Polyisopren-Block.

4.1.4. Herstellung der Mizellen aus dem elastomeren Blockcopolymer PI-*b*-P2VP

Nach erfolgreicher Synthese wurde am hergestellten Blockcopolymer PI₉₁₂-*b*-P2VP₂₁₅ die Fähigkeit zur Selbstanordnung analysiert. Dazu wurden Mizellen nach dem in Abbildung 32 gezeigten Schema hergestellt. Die theoretischen Grundlagen, sowie das Vorgehen wurden bereits in Kapitel 3 ausführlich dargelegt.

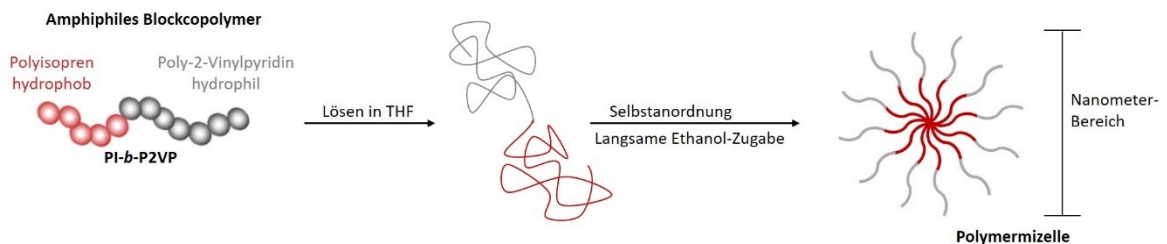


Abbildung 32: Herstellung der Mizellen aus dem zuvor durch anionische Polymerisation hergestelltem elastomeren Blockcopolymer PI-*b*-P2VP. Durchführung in Anlehnung an die Literatur.^[68]

Die nach diesem Prinzip hergestellten Mizellen wurden mittels TEM-Aufnahmen analysiert, um den Durchmesser der hergestellten Mizellen festzustellen (vgl. Abbildung 33).

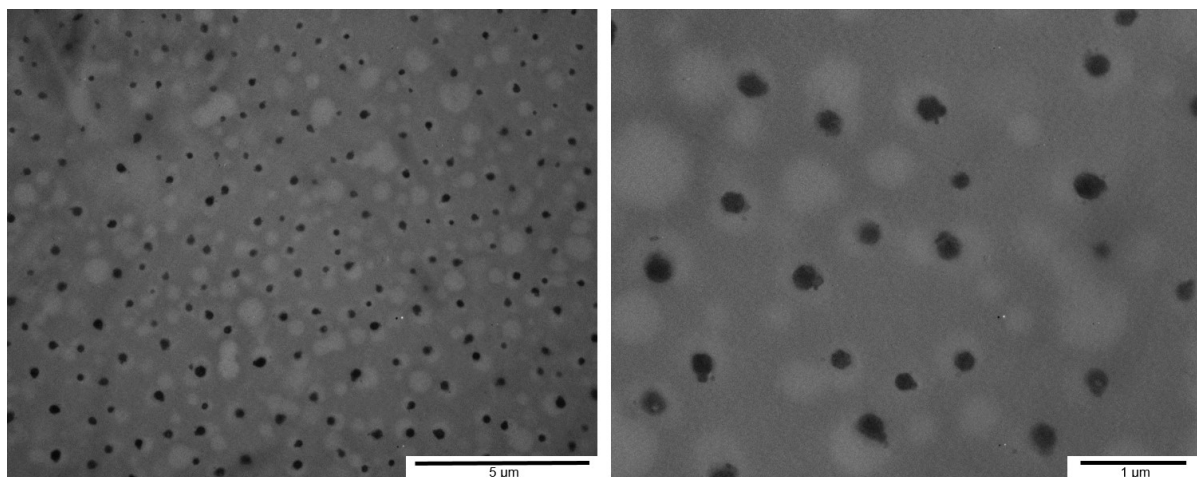


Abbildung 33: TEM-Aufnahmen der hergestellten Mizellen aus dem Blockcopolymer PI-*b*-P2VP (links 5.000-fache rechts 16.000-fache Vergrößerung).

Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass einheitliche, sphärische Mizellen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 230 nm aus dem Blockcopolymer in den gewählten Lösungsmitteln hergestellt werden konnten (vgl. Tabelle 88 im Anhang). Die gezeigten Analysen bestätigen, dass durch die anionische Polymerisation Blockcopolymere aus Isopren und 2-Vinylpyridin generiert werden konnten. Es zeigt sich aber auch, dass durch weitere Synthesen viele weitere Variationsmöglichkeiten erforscht werden können. So sind weitere

Volumenverhältnisse sowie Molekulargewichte der Polymere unter Anwendung der verschiedenen Varianten zu untersuchen. Auch die Herstellung der Mizellen sollte weiter vertieft werden. Inwieweit korreliert das Molekulargewicht des Blockcopolymers mit dem Durchmesser der Mizelle. Auch der pH-Wert spielt dabei eine entscheidende Rolle, da es bei pH-Werten unterhalb von 5 aufgrund der positiven Ladung des Stickstoffs zur Aufweitung der Mizelle kommt.^[70] Solche Phänomene sollten durch z.B. geeignete bildgebende Analysen oder DLS-Messungen untersucht werden. Auch sind weitere Varianten der anionischen Polymerisation möglich, wie z.B. die Herstellung von Blockcopolymeren in einer sogenannten *one-pot* Polymerisation. Eine solche Methode wurde bereits verwendet um Blockcopolymere aus den strukturverwandten Monomeren Myrcen und Styrol herzustellen.^[278] Hierbei wäre es interessant, inwieweit sich dieses System auf die in dieser Arbeit verwendeten Monomere übertragen lässt.

Ist ein geeignetes System zur Herstellung der Blockcopolymere gefunden und weitere Blockcopolymere synthetisiert, sowie Mizellen-Lösungen hergestellt und analysiert, kann die Testung als Additiv in der Papierindustrie eingeleitet werden.

4.2. Herstellung von Kern-Schale Partikeln

Die weiteren dargestellten Ergebnisse beschäftigen sich mit der fokussierten Polymerisationsmethode der vorliegenden Arbeit. Gemeint ist die Synthese sphärischer Kern-Schale Partikel, welche mit Hilfe einer heterogenen Polymerisationsmethode in Emulsion hergestellt wurden. Wie bereits erwähnt sollen die Partikel für ihre nachfolgende Einarbeitung in Cellulosefasern bestimmte Eigenschaften mit sich bringen. So sollen die Partikel elastisch verformbar sein und eine geeignete chemische Konstitution aufweisen. Zur Beibehaltung ihrer sphärischen Form ist eine Vernetzung der Schale von Nöten, welche aber die Elastizität nicht bedeutend negativ beeinflussen darf. Außerdem ist während der Synthese eine Variation der Größe der Partikel zu realisieren, sodass während der Anwendung auch der Größeneinfluss verifiziert werden kann. Es ergeben sich durch die angesprochenen notwendigen Eigenschaften (T_g , chemische Konstitution, Vernetzungsgrad und Größe) für die optimale Anwendung viele Parameter, die während der Emulsionspolymerisation erforscht, charakterisiert und analysiert werden müssen, um geeignete Kern-Schale Partikel zu synthetisieren. Abschließend sind die Elastomerpartikel in einem weiteren Schritt in ihrer äußeren Schale oberflächlich zu funktionalisieren, sodass sie sich bevorzugt mit anionisch funktionalisierten Zellstofffasern verbinden lassen.

4.2.1. Emulsionspolymerisation von Kern-Schale Partikeln aus PMMA-Kern und PEA-Schale durch Variation der Syntheseparameter

Konkret sind für die Herstellung der angesprochenen Kern-Schale Partikel im ersten Schritt, ausgehend von einem Polymethylmethacrylat-basierten Saatlatex, eine weiche Polyethylacrylat-Schale aufzupolymerisieren, die den Hauptvolumenanteil der Partikel bildet. Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben sind die vier Hauptbestandteile einer Emulsion Wasser, das jeweilige Monomer, Tensid und ein wasserlöslicher Initiator. Um eine stabile und erfolgreiche Emulsionspolymerisation zu gewährleisten, ist das Zusammenspiel und das optimale Abstimmen dieser Bestandteile der wichtigste Faktor bei der Synthese.

Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel im Standardsystem (Redoxinitiatorsystem, anionische Tenside)

Durch SCHÄFER et al. wurden bereits vernetzte PMMA_PEA Kern-Schale Partikel hergestellt. Dabei wurde das in der Literatur typische Redoxinitiatorsystem (NaDS mit NaPS vgl. auch Schema 3) und als Seife die anionischen Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS) und Dowfax 2A1 verwendet.^[108] Im Zuge von Emulsionspolymerisationen wird oft auf dieses beschriebene Standardsystem zurückgegriffen. Aufgrund dessen wurden auch zu Beginn dieser Arbeit Partikel mit diesem Standardsystem synthetisiert. In Schema 9 ist der detaillierte Reaktionsverlauf dargelegt. Im ersten Schritt werden durch eine *Batch*-Emulsion PMMA-Kerne synthetisiert, denen im *starved-feed* Verfahren eine weiche PEA-Schale aufpolymerisiert wird. Sowohl der Kern als auch die Schale sind zu 10-gew. % mit Allylmethacrylat vernetzt, um die Stabilität der Elastomerpartikel zu garantieren.



Schema 9: Reaktionsschema für die Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel im Standardverfahren mit Redoxinitiator und anionischen Tensiden.

Die Einwaagen der durchgeführten Synthese können der Tabelle 38 im Experimententeil entnommen werden. Durch DLS-Messungen und TEM-Aufnahmen kann sowohl die sphärische Form, als auch die Partikelgröße der hergestellten Partikel bestimmt werden. Die nachfolgende Abbildung 34 zeigt zum einen die Graphen der DLS-Messungen und zum anderen die TEM-

Aufnahmen der PMMA Saatpartikel (blau) und die Kern-Schale Partikel (rot) jeweils bei einer 8.000-fachen Vergrößerung.

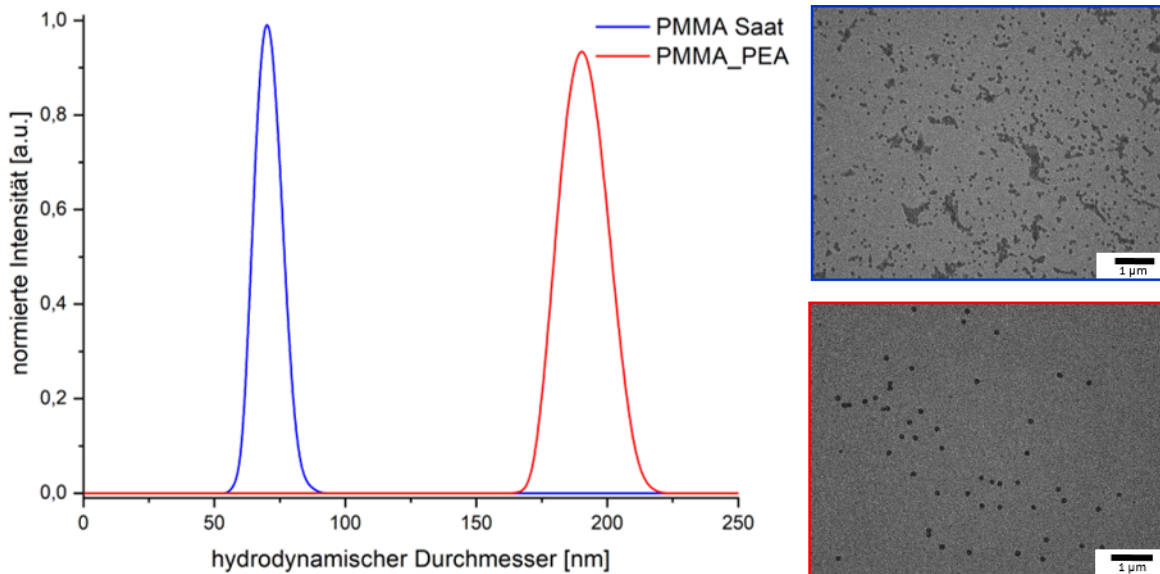


Abbildung 34: DLS-Graphen (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) der hergestellten PMMA_PEA Kern-Schale Partikel im Standardsystem mit Redoxinitiator und anionischem Tensid.

In Tabelle 4 sind die ermittelten Durchmesser der zwei gezeigten Analysemethoden zusammengefasst. Daraus wird ersichtlich, dass die Partikeldurchmesser bei den Kern-Schale Partikeln zwischen DLS-Messung und TEM-Aufnahmen stark variieren. Das liegt daran, dass die Partikel im TEM in getrocknetem Zustand vermessen werden, wohingegen die DLS-Messungen an verdünnten Dispersionen durchgeführt werden und die Partikel somit aufgequollen sind. Die DLS-Messungen sind außerdem von der Hydrophilie der Kolloide abhängig. Das bestimmte hydrodynamische Volumen der Saatpartikel ist so klein, dass es sich an der Messgrenze des verwendeten Zetasizers befindet, wodurch es hier zu Fehlern kommen kann.

Tabelle 4: Aus den DLS-Messungen und dem TEM-Aufnahmen ermittelte hydrodynamische Durchmesser der hergestellten Kern-Schale Partikel PMMA_PEA.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]	$d_{(TEM)}$ [nm]
PMMA Saat	$70,4 \pm 0,4$	$74,5 \pm 2,6$
PMMA_PEA	$190,0 \pm 1,3$	$165,6 \pm 11,6$

Die dargelegten Ergebnisse bestätigen, dass durch das gewählte Standardsystem die Herstellung von monodispersen, sphärischen Kern-Schale Partikeln erfolgreich war. Dadurch, dass die Dispersionen durch anionische Tenside stabilisiert werden, sind die hergestellten

Partikel für die letztliche Anwendung ungeeignet, da sie letzten Endes als kationische Elastomerpartikel Anwendung finden sollen. Die anionischen Gruppen der Tenside könnten die Wechselwirkungen zu den anionischen Cellulosefasern negativ beeinflussen. Durchgeführte Zetapotentialmessungen an den hergestellten PMMA_PEA Partikel zeigen bei einem pH-Wert von 4,3 ein negatives Zetapotential von ca. -26 mV. Die Aufreinigung der Dispersion ist infolge des Stabilitätsverlustes nicht möglich. Aufgrund dieser Tatsachen muss ein System gefunden werden, welches diese Problematik löst. Eine Lösung wäre der Einsatz von neutralen Tensiden. Durch den Wechsel des Tensids müssen die Verhältnisse zwischen den Emulsionsbestandteilen erneut bestimmt werden, da jedes verwendete Tensid Einfluss auf den Emulsionsverlauf nimmt. Die Strukturformeln möglicher neutraler Tenside, die für die weiteren Partikelsynthesen in Frage kommen sind in Abbildung 35 dargestellt.

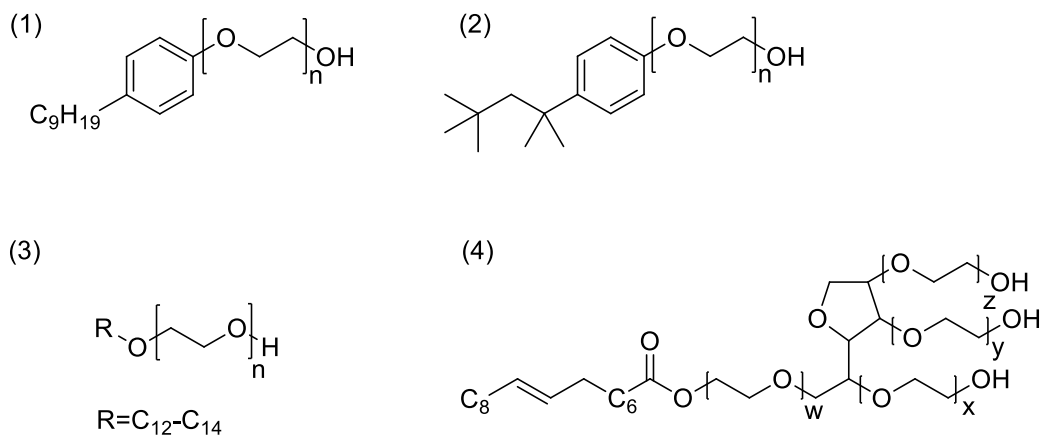


Abbildung 35: Strukturformeln möglicher neutraler Tenside zur Verwendung bei einer Emulsionspolymerisation. (1) IGEPAL®CO-520, (2) Triton X-100, (3) Disponil® A 1080, (4) Tween 80.

Um das optimale Tensid für die Emulsionspolymerisation zu finden, wurden mehrere Ansätze mit verschiedenen neutralen Tensiden angesetzt und analysiert. Entscheidend bei der Wahl des Tensids ist die Monodispersität und die resultierende Partikelgröße. Es muss für jedes System das optimale Verhältnis zwischen Initiator-, Tensid-Menge und den weiteren Emulsionsbestandteilen gefunden werden. Generell sollten sich mit einer erhöhten Menge an Initiator und/oder Tensid mehr Mizellen im System bilden, was mit einem kleineren Partikeldurchmesser korreliert. Die Einwaagen der durchgeführten Emulsionspolymerisationen sind im Anhang ab Seite 174 zu finden. Als erstes wurden die anionischen Tenside des Standardsystems durch das nichtionische Tensid IGEPAL®CO-520 ersetzt. Dabei konnte eine PMMA-Saat mit ca. 100 nm hergestellt werden. Da das synthetisierte Kernmaterial nur der Stabilität der Kolloide dient und der Hauptteil der Partikel eine hohe Elastizität aufweisen soll, sollte die Saat ein möglichst kleines hydrodynamisches Volumen aufweisen. Da aber auch die

Verdoppelung der Menge an Tensid keine kleinere Partikelgröße des Kerns mit sich brachte, wurde dieses Tensid für das gewählte System als ungeeignet eingestuft. Auch durch einen Wechsel zu Tween 80 konnte keine Rezeptur gefunden werden, bei der es zur Herstellung verwendbarer PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln gekommen ist. Durch dieses Tensid konnte zwar ein kleinerer Kern von ca. 50 nm generiert werden, jedoch konnte im weiteren Verlauf kein stetiges Wachstum der PEA-Schale beobachtet werden. Ganz im Gegenteil stagniert das Wachstum bei ca. 175 nm.

Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080

In den weiteren durchgeführten Emulsionen kam das nichtionische Tensid Disponil® A 1080 der Firma BASF zu Einsatz. Dabei handelt es sich um ein modifiziertes Ethoxylat eines nativen Fettalkohols.^[279] Durch den Einsatz dieses Tensids konnten PMMA-Kerne im Bereich von ca. 70 nm bis 90 nm hergestellt werden, auch das stetige Wachstum der weichen PEA-Schale ist gewährleistet (detailliert vgl. Tabelle 5). Aufgrund dessen wurde sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf die Verwendung dieses Tensids fokussiert. Der Ansatz in Tabelle 45 des Experimentalteiles wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit mehrere Male durchgeführt.



Schema 10: Reaktionsschema für die Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil® A 1080.

Beispielhaft werden nachfolgend die Ergebnisse anhand einer durchgeführten Synthese gezeigt. Die DLS-Messungen zeigen, dass es zu einer erfolgreichen Synthese einer PMMA-Saat von ca. 90 nm gekommen ist. Anschließend konnte durch kontinuierliche Zufuhr einer Monomeremulsion der hydrodynamische Durchmesser der Partikel stetig erhöht werden, bis die Zufuhr bei einer Partikelgröße von ca. 230 nm gestoppt wurde. Die ebenfalls in Abbildung 36 gezeigten REM-Aufnahmen zeigen, dass durch die durchgeführte semikontinuierliche Emulsionspolymerisation sphärische, monodisperse PMMA_PEA Kern-Schale Partikel hergestellt werden konnten. Ganz vereinzelt zeigen die Aufnahmen kleinere Sekundärpartikel. Grund hierfür könnte ein unregelmäßiger Zerfall des Initiators sein. Durch eine womöglich zeitversetzte Radikalbildung kann es während der Polymerisation zur

Ausbildung solcher Sekundärpartikel kommen. Dies ist, wie an den Aufnahmen zu sehen, nur zu einem geringen Anteil geschehen und daher für die weitere Verwendung der Partikel nicht von Bedeutung. Da diese Kern-Schale Partikel das Grundgerüst der Zielpartikel bilden, wurde die vorgestellte Synthese mehrfach wiederholt und die Partikelgrößen der synthetisierten Partikel bewegte sich in allen Ansätzen in der Range, die in Schema 10 angegeben ist.

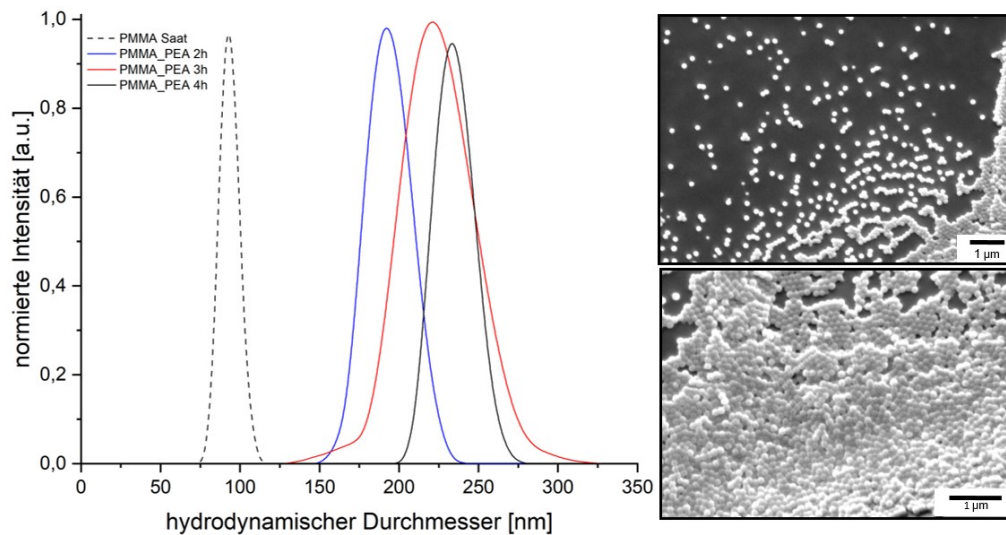


Abbildung 36: DLS-Graphen (links) und REM-Aufnahmen (rechts) der fertig hergestellten PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil® A 1080.

Tabelle 5: Ermittelte hydrodynamische Durchmesser mit Hilfe von DLS-Messungen für PMMA_PEA Partikel hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil® A 1080.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	$92,8 \pm 0,8$
PMMA_PEA 2h	$193,0 \pm 1,3$
PMMA_PEA 3h	$215,8 \pm 1,9$
PMMA_PEA 4h	$233,6 \pm 2,5$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das vorgestellte Syntheschema zur Herstellung elastomerer Kern-Schale Partikel weiter variiert. Im Fokus dabei stand die Variation des Initiators, der Partikelgröße, des Kerns und des Vernetzungsgrades der Partikel. Die weiteren durchgeführten Synthesen der angesprochenen Variationsmöglichkeiten und die daraus resultierenden Ergebnisse werden anknüpfend detailliert dargestellt, ehe die PMMA_PEA Kerne-Schale Partikel durch das Aufpolymerisieren weiterer Schalen chemisch verändert werden. Dabei im Fokus, die bereits angesprochene Ausbildung kationischer Oberflächenladungen.

Variation der Partikelgröße durch Reinitiierung der PMMA_PEA Partikel

Ein großer Vorteil der semikontinuierlichen Führung der Emulsionspolymerisation ist es, dass die Zufuhr an Monomeremulsion während der Polymerisation, beim Erreichen der gewünschten Partikelgröße, jederzeit gestoppt werden kann. Auch können bereits hergestellte Partikel durch die Zugabe von weiterem Initiator reinitiiert werden und durch anschließende kontinuierliche Zugabe an Monomeremulsion weiter zum Wachsen gebracht werden. Durch diese Methode können Kern-Schale Partikel mit einem größeren hydrodynamischen Durchmesser generiert werden. Auch hier müssen alle Emulsionsbestandteile aufeinander abgestimmt sein, da die Herstellung einer stabilen Partikeldispersion sonst nicht möglich ist. Durch Agglomeration der Partikel (kann z.B. durch ein zu hohen Feststoffgehalt ausgelöst werden) stagniert das System und die Emulsion fällt aus. Im Verlauf dieser Arbeit wurden die im vorherigen Kapitel hergestellten PMMA_PEA Kern-Schale Partikel reinitiiert, um die Polyethylacrylat-Schale durch weitere Monomerzugabe zu vergrößern. Dabei konnten Partikel im Bereich von 300 nm hergestellt werden (vgl. Tabelle 6). Es werden hier zwei unterschiedliche Ansätze dargelegt, bei denen die Monomeremulsions-Menge variiert wurde und somit verschieden große Partikel generiert werden konnten (Einwaagen siehe Tabelle 58).

Tabelle 6: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von gefütterten PMMA_PEA Partikeln hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]	Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA I 1h	$265,7 \pm 2,4$	PMMA_PEA II 2h	$296,4 \pm 4,7$
PMMA_PEA I 2h	$284,4 \pm 1,2$	PMMA_PEA II 4h	$343,4 \pm 4,9$
PMMA_PEA I 3h	$296,9 \pm 2,5$	PMMA_PEA II 5h	$366,7 \pm 4,1$
PMMA_PEA I Ende	$311,3 \pm 2,7$	PMMA_PEA II Ende	$366,7 \pm 3,8$

Die DLS-Ergebnisse zeigen, dass während der Synthese ein stetiges Wachstum des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel stattgefunden hat. Auch der vernachlässigbare gemessene Fehler belegt, dass monodisperse Partikel hergestellt werden konnten. Dies konnte durch weitere REM-Aufnahmen bestätigt werden (siehe Abbildung 37). Vor allem bei Ansatz II sind aber auf der REM-Aufnahme deutliche Größenunterschiede zwischen einzelnen Partikeln zu erkennen. Es kam also während der Synthese zur Ausbildung von Sekundärpartikeln. Möglich ist das z.B. durch die Zugabe des Initiators bei der Reinitiierung. Durch die erneute Zugabe eines Initiators kann eventuell noch nicht umgesetztes, aber vorhandenes Monomer in der Kern-Schale Dispersion initiiert werden, was wiederum zur Ausbildung kleinerer

Sekundärpartikel führt. Die Ausbildung der Sekundärpartikel ist aber vernachlässigbar klein, da sie auch in den Messungen der dynamischen Lichtstreuung nicht detektiert werden.

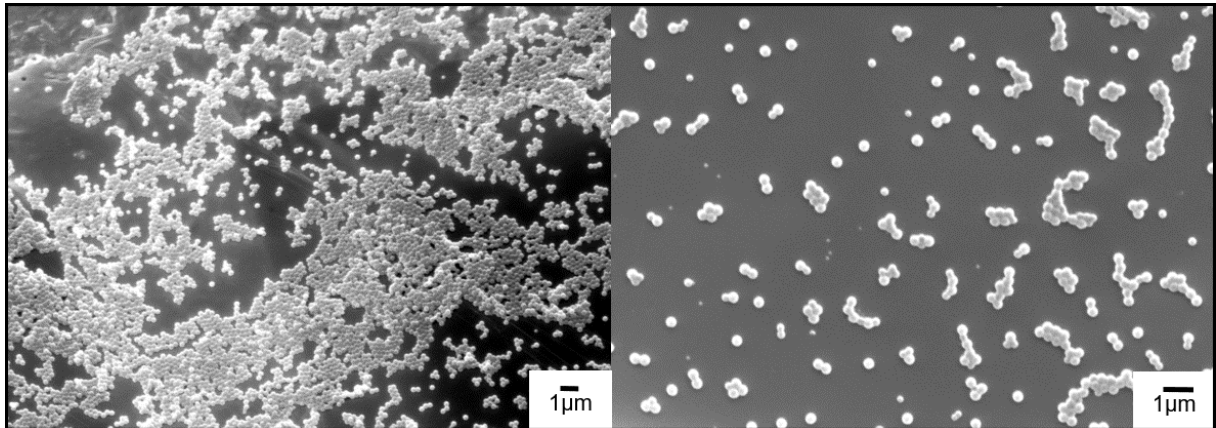


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der gefütterten Kern-Schale PMMA_PEA Partikel (links Ansatz I: 7.000-fache Vergrößerung; rechts Ansatz II: 12.000-fache Vergrößerung).

Durch die dargelegten Ergebnisse bestätigt sich, dass durch das gewählte System und die gewählten Bedingungen während der reinitiierten semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation auch größere Partikel hergestellt werden können.

Variation des Kerns durch Einsatz von Ethylacrylat

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte sich die Frage, inwieweit ein Monomer (hier MMA) mit hoher Glasübergangstemperatur und somit geringer Elastizität zur Ausbildung des Kernmaterials geeignet ist. Reicht bereits die Vernetzung mit ALMA aus, dass die Partikel ihre Form beibehalten oder ist ein solch gewählter harter Kern wirklich notwendig? Um diese Fragen zu beantworten wurden weitere Emulsionspolymerisationen durchgeführt und der zuvor harte PMMA-Kern durch einen weichen PEA-Kern ersetzt. Aufgrund des Monomerwechsels muss für die Polymerisationen ein optimales System gefunden werden, indem alle Bestandteile der Emulsion aufeinander abgestimmt sind. Durch die Anpassung an Tensidmenge konnten monodisperse PEA_PEA Kern-Schale Partikel synthetisiert werden. Um auch hier die Partikelgröße zu variieren wurden die Kern-Schale Partikel in einer weiteren nachfolgenden Synthese, wie bereits im vorherigen Abschnitt dargelegt, reinitiiert und somit die weiche Polyethylacrylat-Schale erweitert. Die im Anschluss durchgeführten Analysen bestätigen die Herstellung monodisperser PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel. Die nachfolgende Abbildung 38 fasst die Ergebnisse zusammen, die exakten Ergebnisse der DLS-Messungen können im Experimententeil in der Tabelle 47 und der Tabelle 60 nachgeschlagen werden.

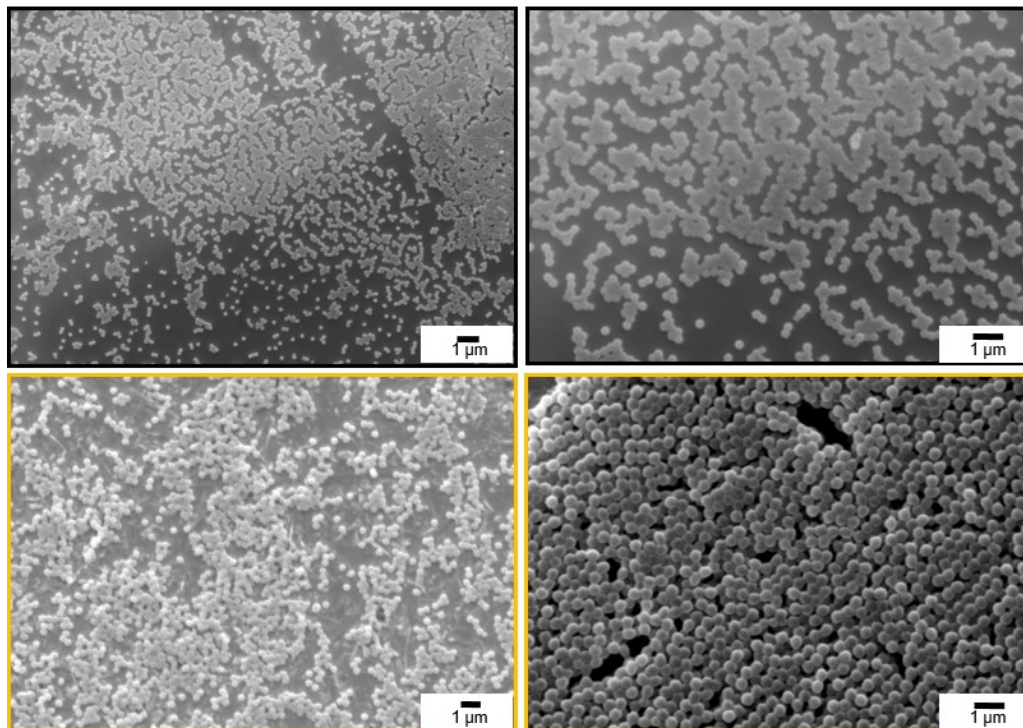
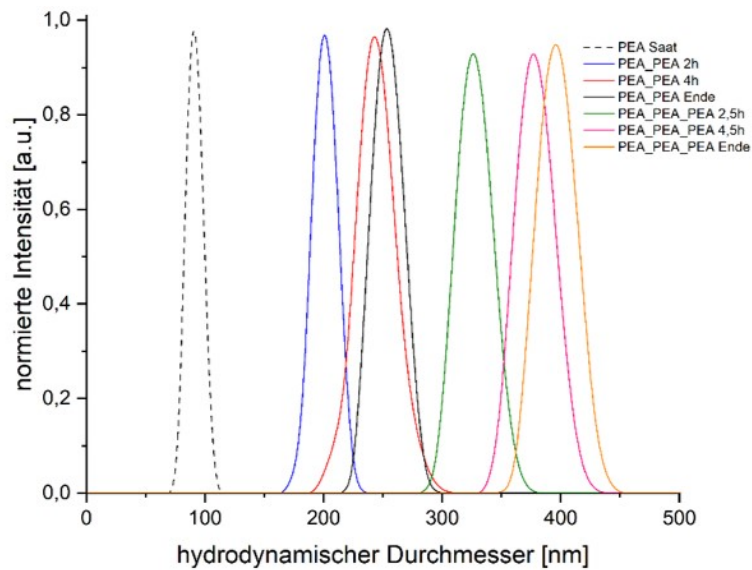


Abbildung 38: Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für PEA_PEA und gefütterte PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel (oben). REM-Aufnahmen der fertiggestellten Partikel (schwarz PEA_PEA; gelb PEA_PEA_PEA).

Die DLS-Messungen zeigen, dass es zum einen während der Emulsionspolymerisation zu einem stetigen Wachstum des hydrodynamischen Durchmessers gekommen ist und zum anderen weisen die hergestellten Partikel eine einheitliche Größe auf. Nach der erneuten Initiierung wachsen die Partikel bis zu einer Größe von ca. 400 nm. Die darunter dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen die zuvor getroffenen Aussagen. Trotz dessen, dass es zu keiner Ausbildung eines harten Kerns gekommen ist, zeigen die Partikel eine stabile, sphärische Form. Es konnten also mittels semikontinuierlicher Emulsionspolymerisation monodisperse Partikel

in zweierlei Größenordnungen hergestellt werden, die nur aus dem Monomer Ethylacrylat bestehen und somit im Bereich der weichen Partikel einzuordnen sind.

Variation des Vernetzungsgrades

Alle Kern-Schale Partikel, die in den zuvor dargelegten Synthesen hergestellt wurden, bestehen aus einer Ethylacrylat-Schale, die 10-gew. % mit Allylmethacrylat vernetzt ist. Diese Vernetzung dient der Stabilität der Partikel. Im nachfolgenden Kapitel kommt es zur Variation des Vernetzungsgrades. Durch eine erhöhte Vernetzung verlieren die Partikel an Flexibilität bzw. Elastizität. Da diese Faktoren eine entscheidende Rolle für die Endanwendung spielen ist es interessant, inwieweit das System stabil bleibt bei der Herabsenkung des Anteils an ALMA in der Partikelschale. Im Laufe der Arbeit wurden mehrere Anteile synthetisiert. Mit einem PMMA-Kern wurde der Vernetzungsgrad der PEA-Schale mit 7,5-; 5-; 2,5- und 1,25-gew. % an ALMA variiert. Um auch hier zweierlei Größenordnung an Partikel herzustellen, wurden diese in weiteren Synthesen reinitiiert, um den hydrodynamischen Durchmesser zu erhöhen. Im Falle eines PEA-Kerns kam es zur Synthese von 5-gew. % an ALMA-Schalen Vernetzung im Partikel. Die Ansätze sind im Experimententeil in Tabelle 48 und Tabelle 61 zusammengefasst. Als Initiatorsystem kam das bereits bekannte Redoxinitiatorsystem zum Einsatz, als Tensid das neutrale Disponil[®]A 1080. Die nachfolgende Tabelle 7 und Tabelle 8 fassen, die via DLS-Messungen bestimmten hydrodynamischen Volumina der hergestellten Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale zusammen, die detaillierten DLS-Messergebnisse sind im Experimententeil in Tabelle 49 und Tabelle 62 zusammengefasst. Dabei kam zur Herstellung zweier verschiedener Größenordnungen an Partikeln.

Tabelle 7: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Endprodukte: PMMA_PEA und gefütterte PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil[®]A 1080.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ PMMA Saat [nm]	$d_{(DLS)}$ PMMA_PEA [nm]	$d_{(DLS)}$ PMMA_PEA_PEA [nm]
7,5-gew. %	92,9 ± 0,7	286,0 ± 3,8	459,4 ± 9,5
5-gew. %	94,0 ± 0,6	271,6 ± 1,8	436,5 ± 4,0
2,5-gew. %	94,5 ± 1,3	272,9 ± 1,6	379,9 ± 5,5
1,25-gew. %	92,1 ± 0,6	257,2 ± 2,5	365,9 ± 2,8

Tabelle 8: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Endprodukte: PEA_PEA und gefütterte PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit 5-gew. % vernetzten PEA-Schale, hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ PEA Saat [nm]	$d_{(DLS)}$ PEA_PEA [nm]	$d_{(DLS)}$ PEA_PEA_PEA [nm]
5-gew. %	91,9 ± 1,0	284,1 ± 1,1	345,2 ± 7,6

Die in Tabelle 7 und Tabelle 8 zusammengetragenen DLS-Daten zeigen, dass es auch durch die Variation des Vernetzungsgrades der Polyethylacrylat-Schale zur Herstellung einheitlicher Kern-Schale Partikeln gekommen ist. Die Partikel konnten durch Reinitiiierung auch hydrodynamische Durchmesser im Bereich von 350 bis 450 nm annehmen. Durch die im Anhang gezeigten Bilder (vgl. Abbildung 104) konnte die sphärische Gestalt der Partikel bestätigt werden.

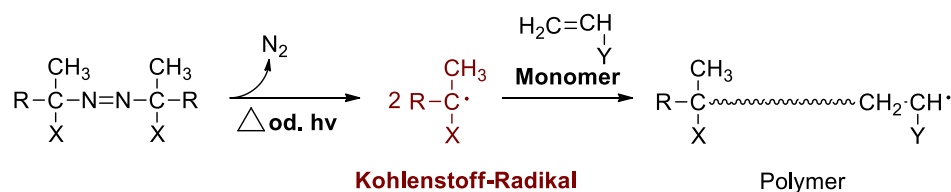
Variation des Initiators und Herstellung weiterer PMMA_PEA und PEA_PEA Partikel

Da alle Bestandteile einer Emulsionspolymerisation auch in der jeweiligen Produktdispersion verbleiben und somit auch einen entscheidenden Einfluss auf die Anwendung haben, kam es auch im Laufe dieser Arbeit zur Variation des Initiatorsystems. Zum einen können im Endprodukt die Ionen des verwendeten Redoxinitiatorsystems stören und zum anderen kann durch die Verwendung anderer z.B. thermischen Initiatorsystems auch Energie gespart werden (aufgrund niedrigerer Zersetzungstemperaturen). Großtechnisch ist dies von enormen Interesse, während der Emulsionspolymerisation Energie, z.B. durch eine verringerte Wärmezufuhr an den Reaktor, zu sparen. Dass es verschiedene Möglichkeiten gibt, Radikale für die Initiierung der Polymerisation zu generieren, wurde bereits in Kapitel 3.3 dargelegt. Die wohl meistverbreitete Art ist die bereits ausführlich dargestellte Verwendung eines Redoxsystems. Des Weiteren können Radikale aber auch durch thermischen Zerfall generiert werden. Bekannt sind in diesem Bereich vor allem die Azo-Initiatoren der Firma WAKO. Diese Verbindungen bestehen aus einer Azogruppe (R-N=N-R'), welche sich durch Hitze d.h. thermische Energie und/oder Licht zersetzen und Kohlenstoffradikale bilden. Diese speziellen Initiatoren zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Reaktivität aus und dienen zur Polymerisation verschiedenster Vinylmonomere. Für die radikalische Polymerisation hat die Firma WAKO bereits einige Azo-Initiatoren auf dem Markt. Diese finden Anwendung sowohl in organischem Lösungsmittel als auch im Lösungsmittel Wasser. Außerdem finden sie bereits Anwendung in allen möglichen Polymerisationsarten (Suspension, in Lösung, Bulk und Emulsion).^[280-281] Je nach Produkt weisen die thermischen Initiatoren mit ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung auch unterschiedliche

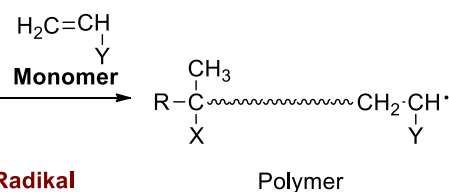
Zersetzungstemperaturen auf. Das nachfolgende Schema 11 zeigt die Radikalbildung im Zuge einer Polymerisation durch einen Azo-Initiator. Ergänzend werden drei geeignete Initiatoren für die Emulsionspolymerisation dargestellt (VA-086, V-50 und VA-044). Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit kam es zum Austausch des Redoxinitiatorsystems durch den thermischen Initiator 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid (V-50). Auch mit diesem Initiator sollte ein geeignetes System in Verbindung mit einem neutralen Tensid gefunden werden, um Kern-Schale Partikel mit PMMA- oder PEA-Kern und PEA-Schale herzustellen.

Radikalbildungsmechanismus von Azopolymerisationsinitiatoren

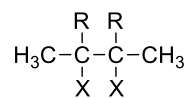
(1) Radikalbildung



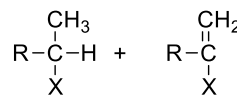
(2) Initiierungsreaktion und Wachstumsreaktion



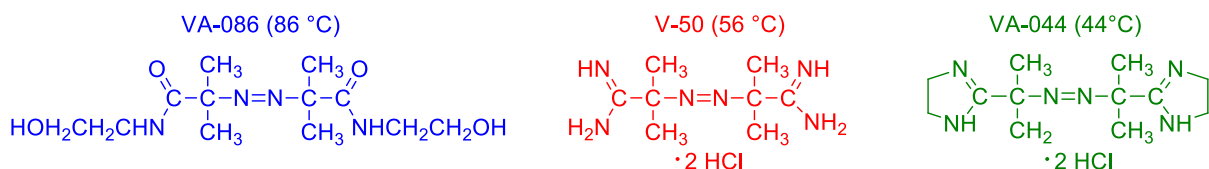
(3) Rekombination



(4) Disproportionierung



Mögliche Azo-Initiatoren zur Verwendung für Emulsionspolymerisationen



Schema 11: Schematische Darstellung des Radikalbildungsmechanismus von Azo-Polymerisationsinitiatoren und Strukturformel möglicher Azo-Initiatoren zur Verwendung während Emulsionspolymerisationen (Blau: VA-086 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid]; Rot: V-50 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid; Grün: VA-044 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid) (die spezifische Zersetzungstemperatur ist jeweils in Klammern angegeben).^[282]

Die Einwaagen der durchgeführten Synthesen finden sich im Experimentaltel in Tabelle 50 und Tabelle 52 wieder. Durch die in dem vorherig gezeigten Schema möglichen Abbruchreaktionen während der Polymerisation wurden dem System während der Emulsionspolymerisation bei Bildung einer Monomer-Schicht in der Dispersion weiterer Initiator zugefügt, um die Polymerisation fortzuführen. Die nachfolgende Abbildung 39 fasst die Ergebnisse der

durchgeführten Synthesen zur Herstellung der Kern-Schale Partikel zusammen. Es konnten sowohl Elastomerpartikel mit PMMA- als auch mit PEA-Kern hergestellt werden.

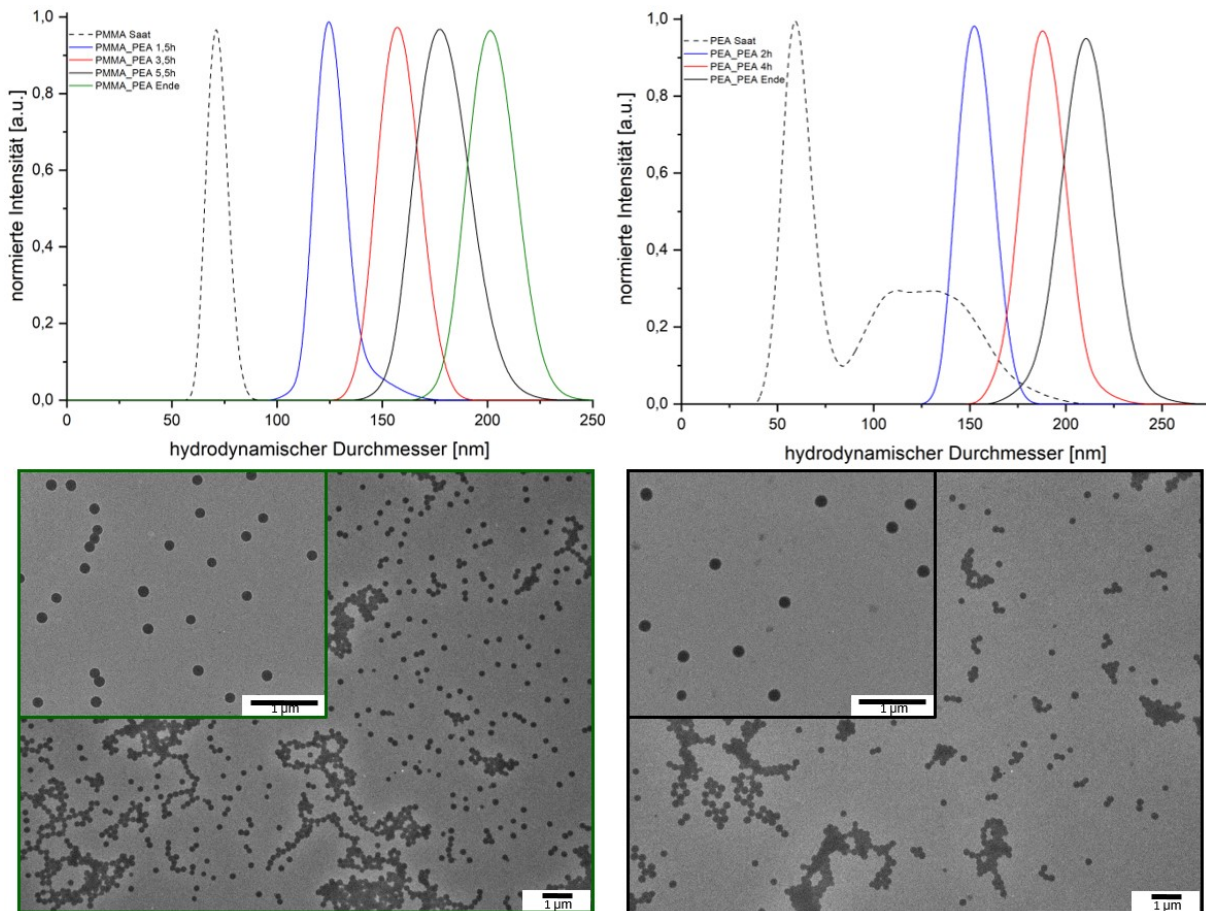


Abbildung 39: Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für die unter Verwendung eines thermischen Initiators hergestellten PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikel (10-gew.% vernetzte PEA-Schale) (oben). TEM-Aufnahmen der fertiggestellten Partikel (grün PMMA_PEA; schwarz PEA_PEA).

Die aufgetragenen DLS-Daten zeigen eine konstante Zunahme des hydrodynamischen Volumens der Partikel über die Zeit (vgl. auch Tabelle 51 und Tabelle 53). Der polydisperse Graph der PEA Saat kann durch eine Verunreinigung bei der Entnahme der Probenflüssigkeit zu Stande kommen. Da die weiteren Graphen keine weitere Polydispersität vermuten lässt, kann diese Messung vernachlässigt werden. Durch die TEM-Aufnahmen wird die Herstellung monodisperser, sphärischer Partikel bestätigt. Auch im Zuge dieser Synthesen kam es zur Variation des Vernetzungsgrades, um die Erhöhung der Elastizität der Partikel zu gewährleisten. Die bereits gezeigten Partikel sind standardmäßig mit 10-gew. % Allylmethacrylat in ihrer Ethylacrylat-Schale vernetzt. Ergänzend wurden Kern-Schale Partikel mit einer 7,5- und einer 5-gew. % vernetzten Schale hergestellt. Die Einwaagen der Synthesen sind im Experimentalteil in den Tabelle 54 und Tabelle 55 zusammengefasst. Die in den nachfolgenden Tabelle 9 und Tabelle 10 aufgeführten hydrodynamischen Durchmesser, welche

durch dynamische Lichtstreuungsmessungen bestimmt wurden, bestätigen eine erfolgreiche Synthese.

Tabelle 9: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln (7,5-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die Partikel wurden mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50 hergestellt.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	62,5 ± 0,3
PMMA_PEA 1h	122,5 ± 1,3
PMMA_PEA 2,5h	136,8 ± 1,5
PMMA_PEA 3,5h	163,9 ± 1,2
PMMA_PEA 5h	178,0 ± 2,1
PMMA_PEA Ende	214,1 ± 2,3

Tabelle 10: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikeln (5-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die Partikel wurden mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50 hergestellt.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]	Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	99,0 ± 0,7	PEA Saat	81,1 ± 0,7
PMMA_PEA 2h	209,1 ± 2,7	PEA_PEA 2h	149,0 ± 1,4
PMMA_PEA 4h	252,2 ± 2,1	PEA_PEA 4h	182,8 ± 1,8
PMMA_PEA 6h	297,3 ± 2,6	PEA_PEA 6h	209,4 ± 2,5
PMMA_PEA Ende	312,1 ± 4	PEA_PEA Ende	222,6 ± 2,3

Die Ergebnisse in den vorherig gezeigten Tabellen zeigen einen stetigen Zuwachs des hydrodynamischen Durchmessers der Kern-Schale Partikel. Entscheidend bei der Analyse der Partikel ist die Veränderung der thermischen Eigenschaften der Partikel, korrelierend mit dem variierenden Vernetzungsgrad und des wechselnden Kernmaterials. Durch DSC-Messungen lassen sich die thermischen Eigenschaften eines Polymers in einem gewählten Temperaturbereich analysieren. Dabei sind bei den synthetisierten Elastomerpartikel die resultierenden Glasübergangstemperaturen der verwendeten Polymere entscheidend. Reines unvernetztes PMMA weist eine T_g von ca. 100 °C auf ^[283], PEA hingegen eine T_g von -24 °C. ^[284]

In der nachfolgenden Abbildung 40 sind die DSC-Thermogramme mit einem variierendem Kernmaterial gegenübergestellt. Die jeweiligen Kerne als auch die Polyethylacrylat-Schale sind mit 10-gew. % ALMA vernetzt.

^{exo} Variation des Kernmaterials

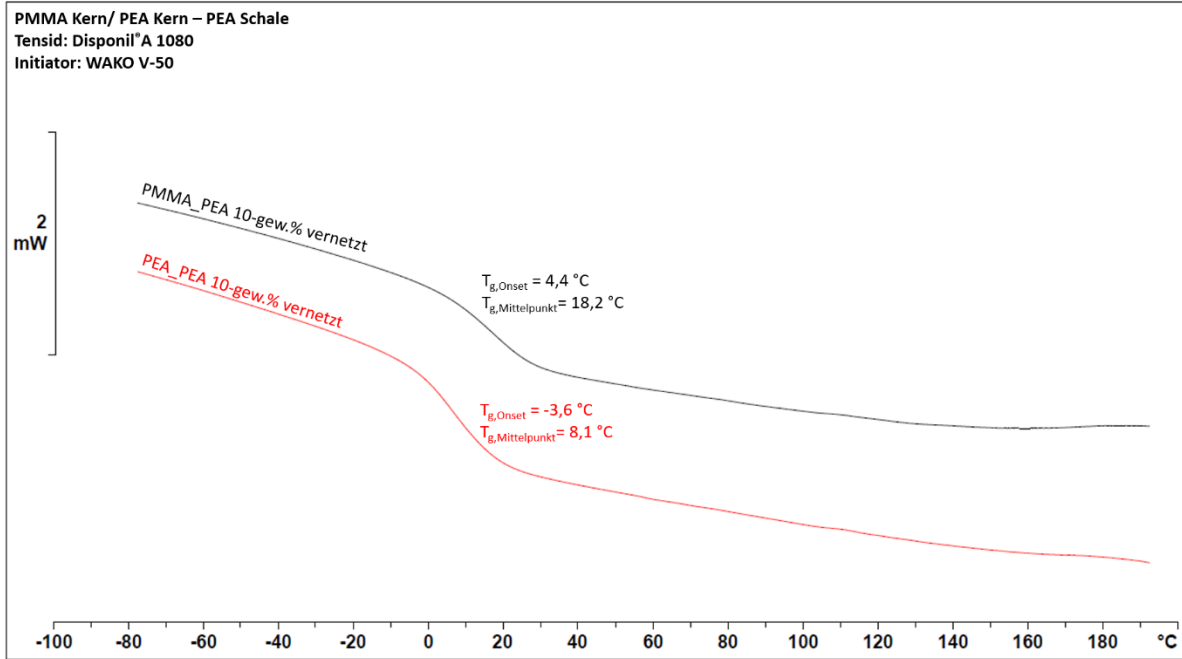


Abbildung 40: DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA bzw. PEA_PEA Kern-Schale Partikel (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50). Sowohl der Kern als auch die PEA-Schalen sind 10-gew. % mit ALMA vernetzt. Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

In den Thermogrammen ist jeweils eine stark ausgeprägte Glasübergangstemperatur zu erkennen. Diese liegt im Fall der PMMA_PEA Partikel bei 18,2 °C und im Fall der PEA_PEA Partikel bei 8,1 °C. Im schwarzen Thermogramm ist keine weitere Glasübergangstemperatur zu erkennen, die dem Kernmaterial zugeordnet werden kann. Diese müsste aufgrund der 10-gew. % ALMA Vernetzung oberhalb des für PMMA bekannten Literaturwert von ca. 100 °C liegen. Aufgrund des zu geringen Volumenanteils des Kerns, in Bezug auf den Volumenanteil des Schalenmaterials, wird die zweite T_g im Thermogramm nicht sichtbar. Das gezeigte DSC-Thermogramm legt allerdings nahe, dass das Kernmaterial einen Einfluss auf das generelle thermische Verhalten der Kern-Schale Partikel hat. Chemisch unterschieden sich die zwei gezeigten Ansätze lediglich im polymerisierten Kern, das Schalenmaterial ist identisch. Dennoch liegt die T_g , die dem jeweiligen PEA-Schalenmaterial zugeordnet werden kann, nicht exakt im selben Temperaturbereich. Der Mittelpunkt der mit PMMA-Kern ausgestatteten Partikel ist 10 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Aufgrund dessen liegt die Vermutung nahe, dass dieser Temperaturshift vom „harten“ PMMA-Kernmaterial ausgelöst wird. Eventuell wurde noch nicht polymerisiertes MMA-Monomer zu kleinen Teilen in die PEA-Schale einpolymerisiert. Die Thermogramme zeigen in beiden Fällen deutlich, dass die Vernetzung der synthetisierten Partikel eine enorme Stabilitätssteigerung mit sich bringt, da die T_g s einen

enormen Temperaturshift im Gegensatz zu reinem unvernetztem Polyethylacrylat zu höheren Temperaturen erfahren.

Inwieweit der Vernetzungsgrad eine Rolle bei der Lage der Erweichungstemperatur spielt wurde in weiteren DSCs Messungen analysiert. Durch Variation des prozentualen Vernetzungsgrades von 10-; 7,5- und 5-gew. % der Polyethylacrylat-Schale und nachfolgender DSC-Analysen kann der Einfluss festgestellt werden. Diese Variation wurde zum einen mit einem PEA-Kern als auch zum anderen mit PMMA-Kern ausgestatteten Kern-Schale Partikeln durchgeführt. Die nachfolgende Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die resultierenden DSC-Thermogramme der durchgeführten Messungen.

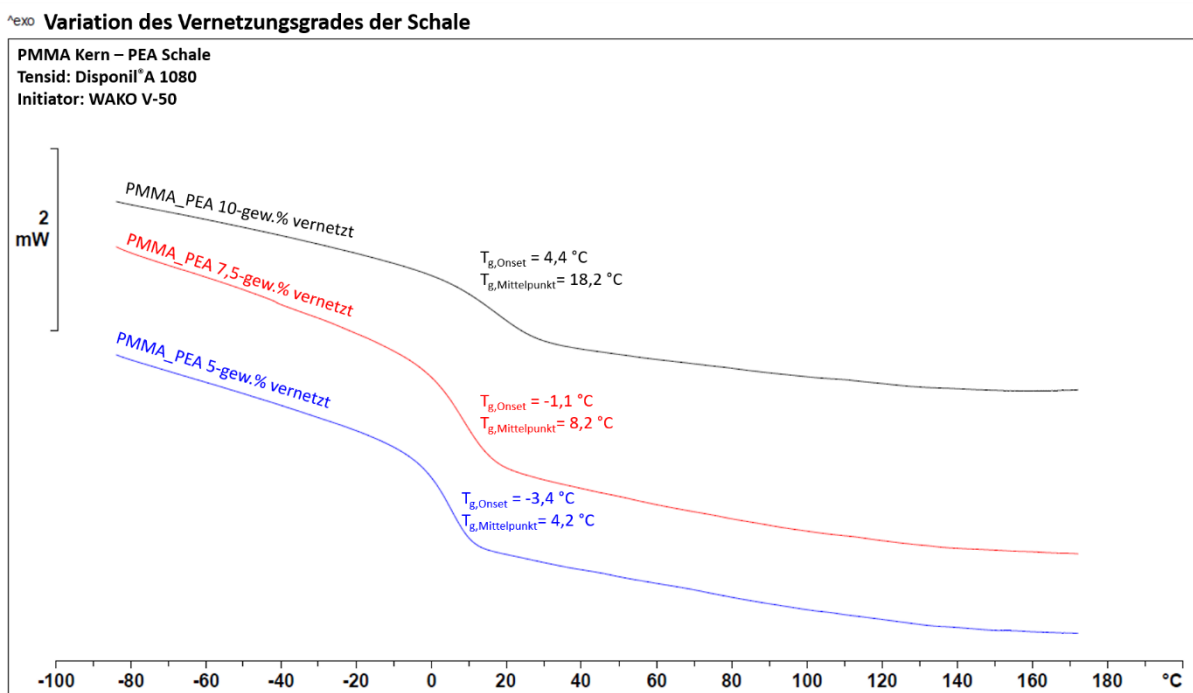


Abbildung 41: DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Im Falle der mit PMMA-Kern ausgestatteten Kern-Schale Partikel zeigen auch diese DSC-Thermogramme keine zweite Glasübergangstemperatur des Kern-Materials. Die Thermogramme legen jedoch anschaulich dar, inwieweit der Vernetzungsgrad des Schalenmaterials Einfluss auf die Erweichungstemperatur hat. Wie vermutet korreliert ein höherer Vernetzungsgrad der Schale mit einer höheren Glasübergangstemperatur der Partikel. Bei einer 5-gew. % vernetzten Schale liegt die T_g bei ca. 4 °C, bei 7,5-gew. % bei ca. 8 °C und wie bereits zuvor gesehen bei 10-gew. % bei ca. 18 °C. Durch die Vernetzung erfährt die T_g

einen Temperaturshift zu höheren Temperaturen. Außerdem liegt die T_g der vernetzten Partikel auch in einem höheren Temperaturbereich im Vergleich zu reinem PEA. Die gezeigten DSC-Thermogramme unterstreichen, dass mit erhöhten Vernetzungsgrad die Stabilität der Kern-Schale Partikel zunimmt und die Elastizität somit abnimmt.

^{exo} Variation des Vernetzungsgrades der Schale

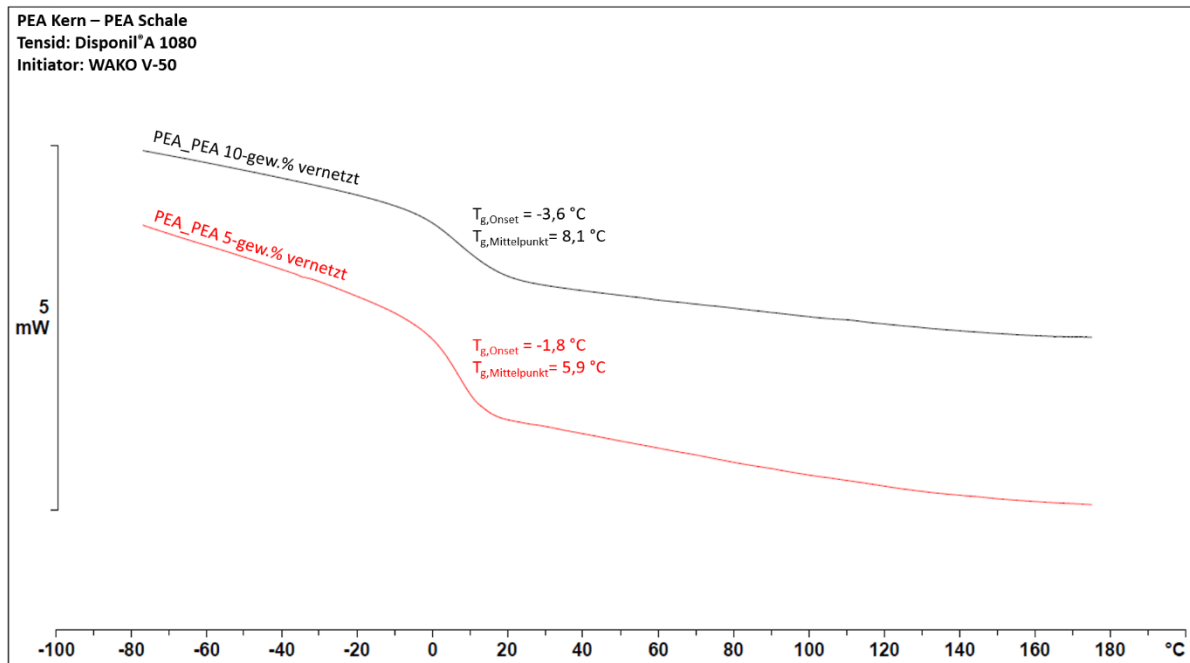


Abbildung 42: DSC-Thermogramme der vermessenen PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Auch die mit PEA-Kern ausgestatteten Partikel bestätigen die zuvor getroffenen Aussagen. Mit Erhöhung des Vernetzungsgrades von 5-gew. % auf 10-gew. % verschiebt sich die Erweichungstemperatur von ca. 6 °C zu ca. 8 °C. Der Vergleich der beiden Abbildungen zeigt, dass der Unterschied zwischen den resultierenden T_g s bei einem vorhandenen PMMA-Kern höher ist als bei einem PEA-Kern. Beim PMMA-Kernmaterial liegen zwischen der Glasübergangstemperatur von 10- bzw. 5-gew. % vernetzter Schale ca. 12 °C, wohingegen bei den Partikeln mit PEA-Kernmaterial nur ca. 2 °C liegen. Dies legt dar, dass die durchgeführte Vernetzung mit Allylmethacrylat im PMMA-System einen höheren Einfluss als im PEA-System aufweist. Das macht wiederum deutlich, dass durch den harten Kern die Stabilität des gesamten Partikels zunimmt. Außerdem offenbaren diese Werte erneut, dass der PMMA-Kern Einfluss auf die zugeordnete Polyethylacrylat-Erweichungstemperatur hat.

Durch aufgenommene REM-Bilder sollten die zuvor durchgeführten DLS-Messungen (vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10) bestätigt werden. Die im Anhang gezeigten Bilder (vgl. Abbildung 105) zeigen einheitliche, sphärische Elastomerpartikel, jedoch war es bei einigen Proben schwierig durch einen erhöhten Feststoffgehalt und durch die thermischen Eigenschaften einzelne Partikel abzubilden. Die Partikel neigen dazu miteinander zu verkleben, was die Analysen erschweren.

Um eine weitere Größenordnung an Partikel herzustellen wurden die ca. 220 nm großen PEA_PEA Kern-Schale Partikel durch eine weitere Zugabe des Initiators WAKO V-50 reinitiiert und durch eine anschließend weitere Zugabe einer Monomeremulsion eine weitere 5-gew. % vernetzte Ethylacrylat-Schale aufpolymerisiert. Die ermittelten hydrodynamischen Durchmesser der hergestellten Elastomerpartikel sind in der nachfolgenden Tabelle 11 zusammengefasst (Einwaagen Tabelle 63 im Anhang).

Tabelle 11: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln (5 gew. % vernetzte PEA-Schale). Die Partikel wurden mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50 hergestellt.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA_PEA_PEA 2h	269,3 ± 2,1
PEA_PEA_PEA 4h	305,7 ± 4,0
PEA_PEA_PEA 6h	317,9 ± 2,2

Auch durch diese Emulsionspolymerisation zeigt sich, dass eine Vergrößerung des hydrodynamischen Durchmessers der Partikel durch Reinitiiierung möglich ist. Die DLS-Daten weisen auf monodisperse Partikel in einer Größenordnung von ca. 320 nm hin. Diese Ergebnisse lassen sich durch die REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 105) bestätigen.

Somit konnten durch den Wechsel von einem literaturbekanntem Redoxinitiatorsystem zu dem thermischen Initiator WAKO V-50 reproduzierbar Kern-Schale Partikel mit variierender Zusammensetzung (Vernetzungsgrad, Kernmaterial) und Größenordnung synthetisiert werden. Die hergestellten Partikel eignen sich zur Verwendung für die nachfolgenden Synthesen zum Aufpolymerisieren kationischer Oberflächenfunktionalitäten.

4.2.2. Thermische Analyse der Kern-Schale Partikel

Dadurch, dass durch thermische Analyse mittels DSC ein Rückschluss auf das elastische Verhalten der hergestellten Kern-Schale Partikel möglich ist, wurden auch die mittels Redoxinitiatorsystem initiierten Kern-Schale Partikel dieser Analysemethode unterzogen. Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedene Vernetzungsgrade der PEA-Schale angestrebt. Im

Falle des PMMA-Kernmaterials kam es zur Variation von 10-; 7,5-; 5-; 2,5- und 1,25-gew. % Vernetzung der PEA-Schale. In Abbildung 43 sind die DSC-Thermogramme der zuvor synthetisierten Kern-Schale Partikel dargestellt.

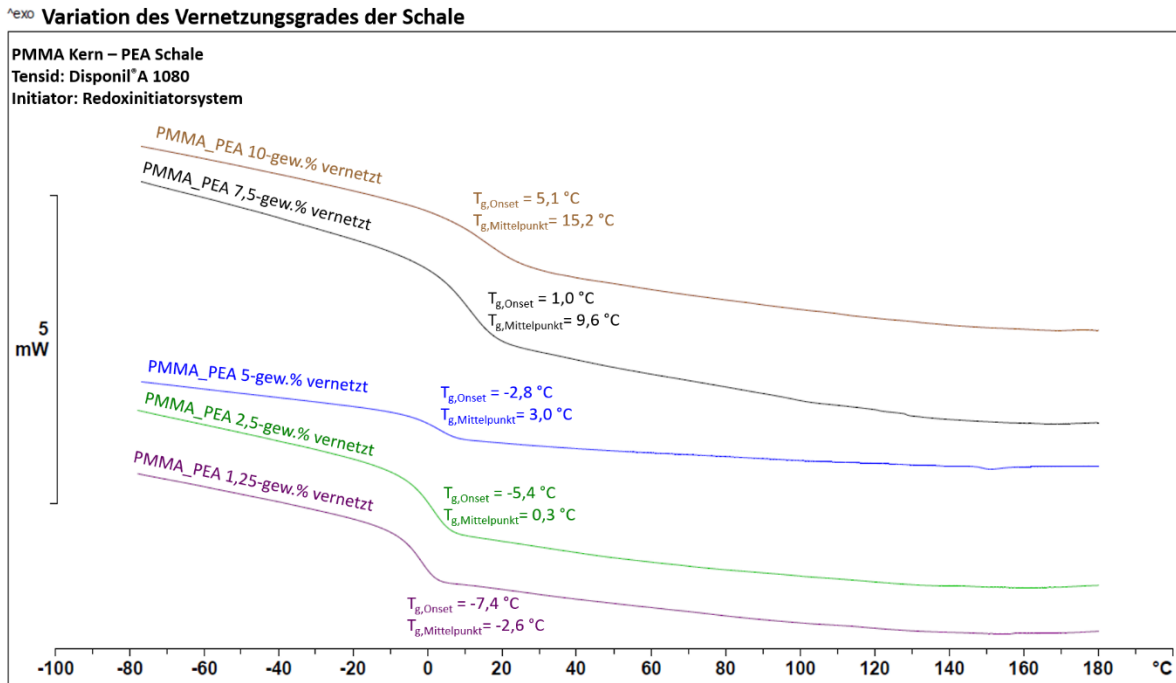


Abbildung 43: DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 180 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Die DSC-Thermogramme bestätigen erneut, dass es mit sinkendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale es zu einem Temperaturshift der Glasübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen kommt. Umso höher der Vernetzungsgrad, desto höher ist die resultierende Stabilität des Partikels. Im Falle einer höheren Vernetzung geht der Kunststoff erst bei höheren Temperaturen von einem gummielastischen Zustand in einen spröden Zustand über. Durch die vorgenommene Vernetzung wird die Bewegung der Polymerketten eingeschränkt und es ist mehr Energie nötig, die Ketten zu einer Bewegung zu bringen. Umso geringer die Vernetzung der PEA-Schale, umso näher rückt die gezeigte Glasübergangstemperatur in Richtung der in der Literatur mit -24 °C angegebene T_g für unvernetztes Polyethylacrylat. Es lässt vermuten, dass auch hier der „harte“ PMMA-Kern Einfluss auf die Erweichung des Kern-Schale Partikels nimmt. Zusammenfassend lässt sich durch die gezeigten DSC-Thermogramme und die resultierenden Glasübergangstemperaturen festhalten, dass unabhängig vom Vernetzungsgrad, elastomere Kern-Schale Partikel synthetisiert werden konnten, da in allen gezeigten Fällen die Erweichungstemperatur unter der Raumtemperatur liegt.

Auch die synthetisierten Partikel mit PEA-Kern und Schalenmaterial wurden der identischen DSC-Analyse unterzogen. Die Abbildung 44 legt die resultierenden DSC-Thermogramme dar.

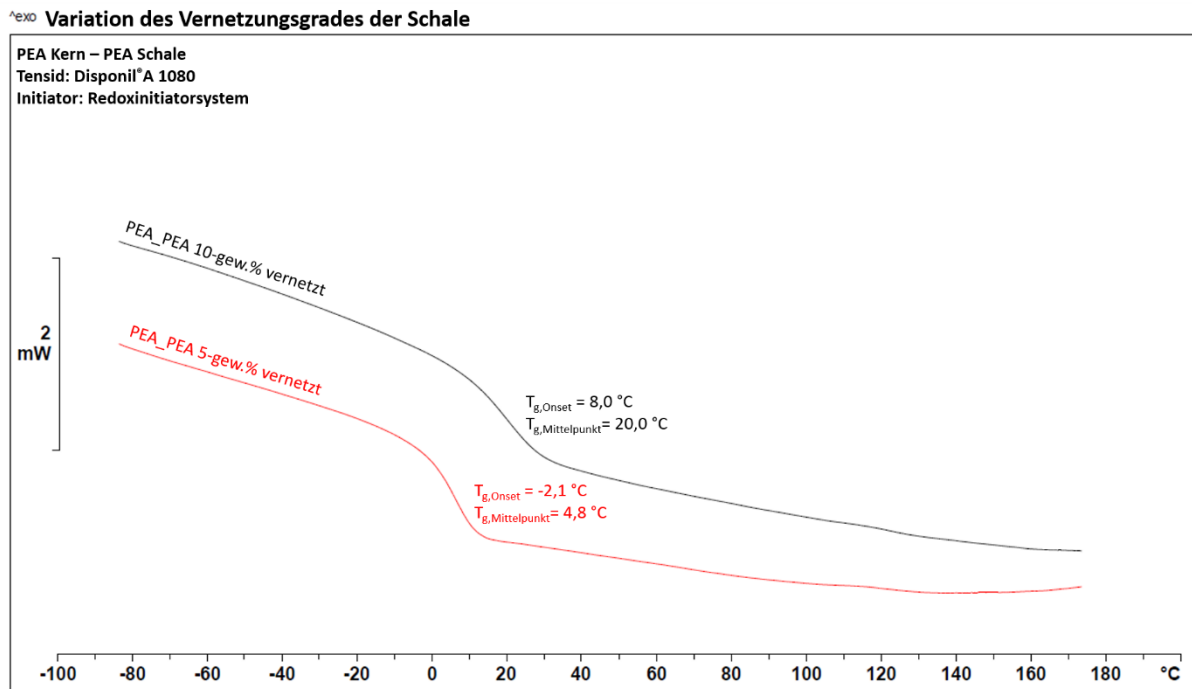


Abbildung 44: DSC-Thermogramme der vermessenen PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Die Thermogramme bestätigen die bereits getroffenen Aussagen der vergleichbaren vorherigen Messungen. Durch die Halbierung des Vernetzungsgrades kommt es zu einem erwarteten Temperaturshift der Glasübergangstemperatur der synthetisierten Partikel zu niedrigeren Temperaturen. Liegt die T_g bei 10-gew. % Vernetzung bei ca. 20 °C, reduziert sich diese Temperatur bei 5-gew. % auf ca. 5 °C deutlich. Was jedoch erstaunt, ist der Vergleich der DSC-Thermogramme aus den beiden zuvor dargestellten Abbildungen. Es stellt sich die Frage, warum die Glasübergangstemperatur bei den Partikeln mit „weichem“ PEA-Kern eine höhere Temperatur aufweist, als die Partikel mit „hartem“ PMMA-Kern. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der zugesetzte Vernetzer Allylmethacrylat mit dem Monomer Ethylacrylat und dem einheitlichen Partikel (selbiges Kern- und Schalenmaterial), ein stabileres Netzwerk auf chemischer Ebene bildet, als mit einem Kern-Schale Partikel, bei dem sich Kern- und Schalenmaterial chemisch unterscheiden. Dadurch, dass im Falle der PEA_PEA Kern-Schale Partikel das Monomer aus der Klasse der weichen Monomere Einsatz findet, würde eine niedrigere Erweichungstemperatur im Gegensatz zur Klasse der harten Monomere, zu denen MMA zählt, erwartet werden.

Eine weitere Frage ist, inwieweit der verwendete Initiator zum Start der Polymerisationen Einfluss auf das thermische Verhalten des Endproduktes hat. Zur Beantwortung dieser Fragen werden unterstehend in Abbildung 45 die Thermogramme der synthetisierten Kern-Schale Partikel zum einen durch Initiierung mittels Redoxinitiatorsystem und zum anderen durch den thermischen Initiators gegenübergestellt.

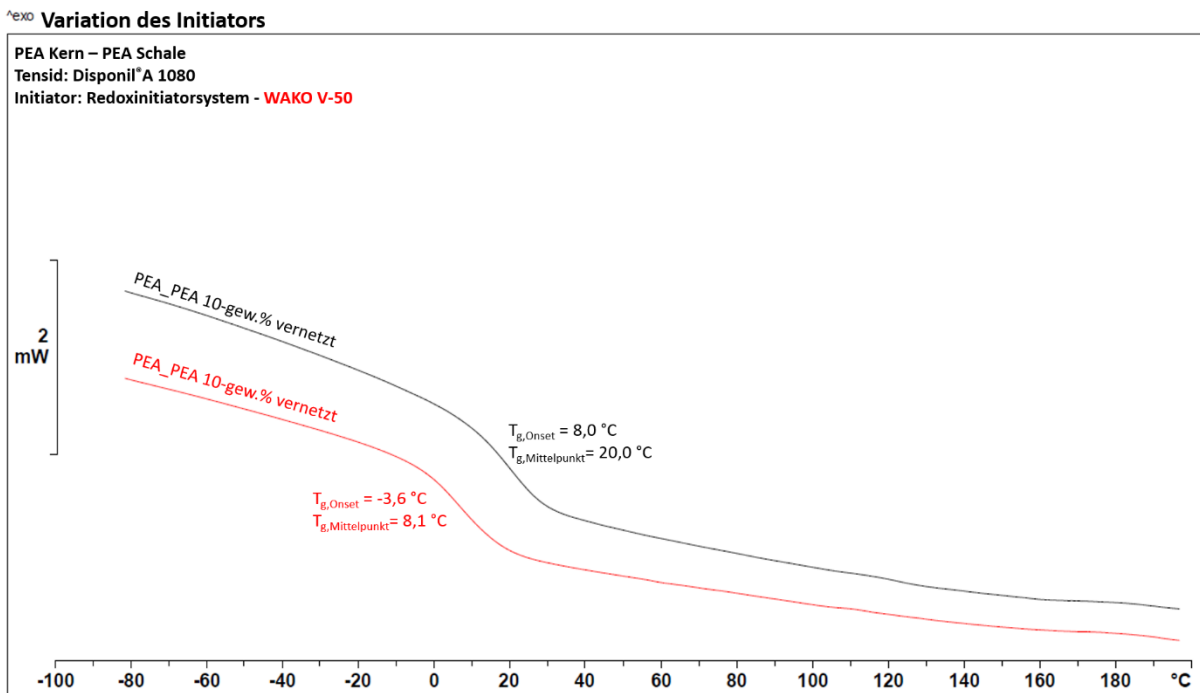


Abbildung 45: DSC-Thermogramm der vermessenen PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit verschiedenem Initiator (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis ca. $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min , exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Die Analyse der DSC-Thermogramme legt dar, dass die Glasübergangtemperatur bei Kern-Schale Partikel, welche durch das Redoxinitiatorsystem initiiert wurden, deutlich höhere Werte annimmt als die durch den mittels thermischen Initiator polymerisierten Partikeln. Es lässt sich vermuten, dass die verschiedenen Initiatorsysteme unterschiedlich viele Ketten während der Polymerisation starten. Daraus resultieren unterschiedliche Molekulargewichte und Kettenlängen der Polymere. Längere Ketten brauchen eine höhere Temperatur als kürzer Ketten, um zur Bewegung angeregt zu werden. Die Ergebnisse der DSC-Analysen lassen also vermuten, dass mit Einsatz des thermischen Initiators WAKO V-50 kürzere Polymerketten synthetisiert werden, als bei Verwendung des Redoxinitiatorsystems. Eine Analyse des Molekulargewichtes der synthetisierten Polymere via GPC-Messungen ist nicht möglich, da die hergestellten Polymere aufgrund der Vernetzung mit Allylmethacrylat unlöslich und somit ungeeignet für eine Größenausschlusschromatographie sind. Durch die in diesem Kapitel

dargestellten DSC-Thermogramme bestätigt sich, dass mit Senkung des Vernetzungsgrads der Polyethylacrylat-Schale das elastomere Verhalten und somit die Flexibilität der hergestellten Kern-Schale Partikel gesteigert werden kann. Die synthetisierten Partikel eignen sich somit als Additiv für die im Rahmen dieser Arbeit herzustellenden Prüfblätter.

4.2.3. Herstellung von fluoreszierenden Kern-Schale Partikeln mit Rhodamin B Methacrylamid zur Verwendung im CLSM

Zur Analyse der im Laufe der vorliegenden Arbeit hergestellten Prüfblätter sind Aufnahmen mit einem Konfokalmikroskop angedacht. Für diese Analysemethode sind fluoreszierende Partikel notwendig, die in die Prüfblätter eingearbeitet werden. Um eine fluoreszierende Wirkung der Partikel zu erzeugen wird in die Ethylacrylat-Schale während der Emulsionspolymerisation 1 % eines weiteren Monomers einpolymerisiert. Dabei handelt es sich um das Monomer Rhodamin B Methacrylamid, welches zuvor in einer Zweistufenreaktion aus Rhodamin B und Ethylendiamin hergestellt wird. Die Versuchsdurchführung ist im Kapitel 6.6 nachzuschlagen. In Abbildung 46 ist die Strukturformel der fluoreszierenden Substanz dargelegt.

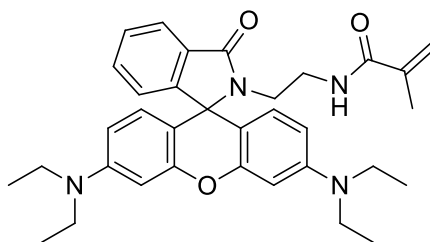


Abbildung 46: Strukturformel von Rhodamin B Methacrylamid, welches zum Erhalt fluoreszierender Wirkung in die Kern-Schale Partikel einpolymerisiert wird.

Das im Anhang zu findende ¹H-NMR Spektrum bestätigt eine erfolgreiche Synthese des Monomers (vgl. Abbildung 106). Die Zugabe dieses roten Farbstoffes nimmt Einfluss auf die Emulsionspolymerisation, weshalb die anderen Bestandteile der Emulsion erneut abgestimmt werden müssen und ein geeignetes System gefunden werden muss. Die Herstellung und Analyse dieser Partikel wird im folgendem Kapitel dargelegt. Es wurde auch hier der Vernetzungsgrad und der Partikeldurchmesser variiert. Abbildung 47 zeigt die DLS-Graphen der jeweiligen fertig polymerisierten Dispersionen. Die genauen DLS-Daten der Zwischenstufen können dem Experimenterteil entnommen werden. Die Graphen zeigen, dass im Bereich von ca. 220 bis 270 nm Kern-Schale Partikel mit einem PMMA-Kern und einer PEA-Schale synthetisiert werden konnten. Der Vernetzungsgrad wurde dabei zwischen 10-gew. %, 7,5-gew. % und 5-gew. % variiert. Die beiden Letztgenannten wurden für eine weitere Emulsionspolymerisation reinitiiert, um eine weitere Größenordnung an Partikeln herzustellen. Dabei zeigt die DLS bei den 7,5-gew. % vernetzten und gefütterten Partikeln einen

hydrodynamischen Durchmesser von ca. 430 nm und für die 5-gew. % einen von ca. 320 nm. Durch die Graphen zeigt sich ebenfalls, dass monodisperse Partikel generiert werden konnten. Diese Annahme lässt sich durch REM-Aufnahmen bestätigen, die in Abbildung 107 im Anhang nachgeschlagen werden können. Durch diese Aufnahmen lässt sich auch die sphärische Gestalt der Partikel bestätigen.

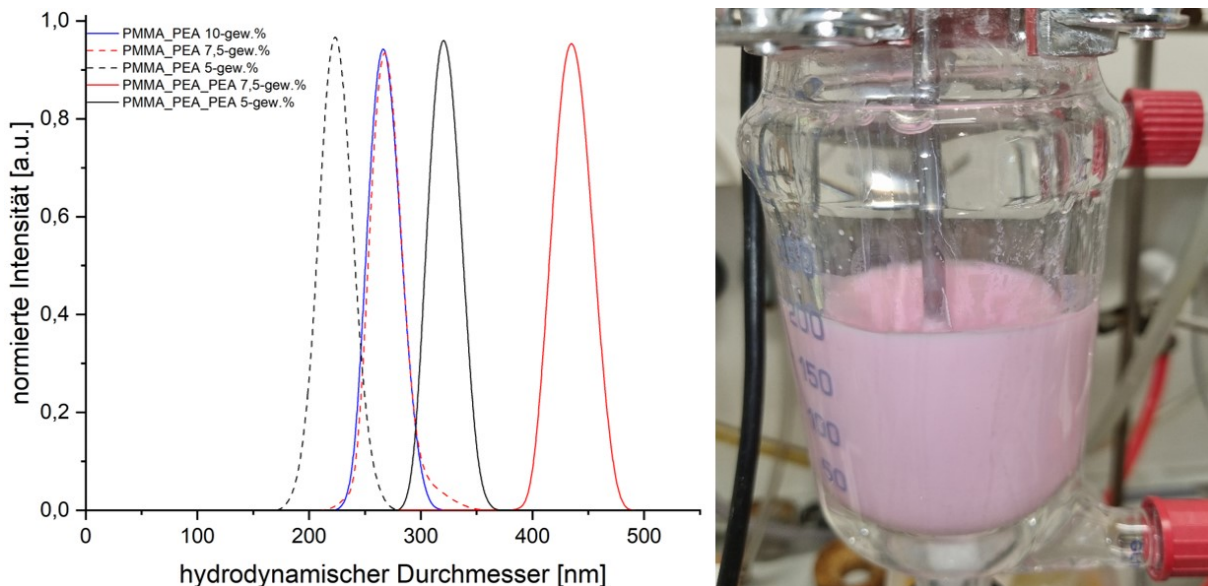


Abbildung 47: Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für fluoreszierende PMMA_PEA und gefütterte PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel (variierender Vernetzungsgrad 10-gew. %, 7,5-gew. % und 5-gew. % der PEA-Schale) (links). Außerdem eine Aufnahme der Dispersion im Reaktor mit 1-gew. % an Rhodamin B Methylacrylamid. Es resultiert eine Farbänderung der Dispersion vom typischen farblos zu pink (rechts).

Zur Einordnung der thermischen Eigenschaften wurden auch hier DSC-Messungen durchgeführt. Die gezeigten Glasübergangstemperaturen liegen im selben Bereich wie die der nicht fluoreszierenden Partikel. Das eigearbeitete Rhodamin B Methylacrylamid bringt also keine signifikante thermische Veränderung mit sich, was vor allem mit dem geringen Anteil des zugesetzten Monomers zu erklären ist (1-gew. % bezogen auf alle anderen eingesetzten Monomere). Die erfolgreich synthetisierten Partikel können nun in weiteren Synthesen verwendet werden, um die kationischen Oberflächenladungen zu generieren.

^{exo} Einpolymerisation vom Rhodamin B Methacrylamid

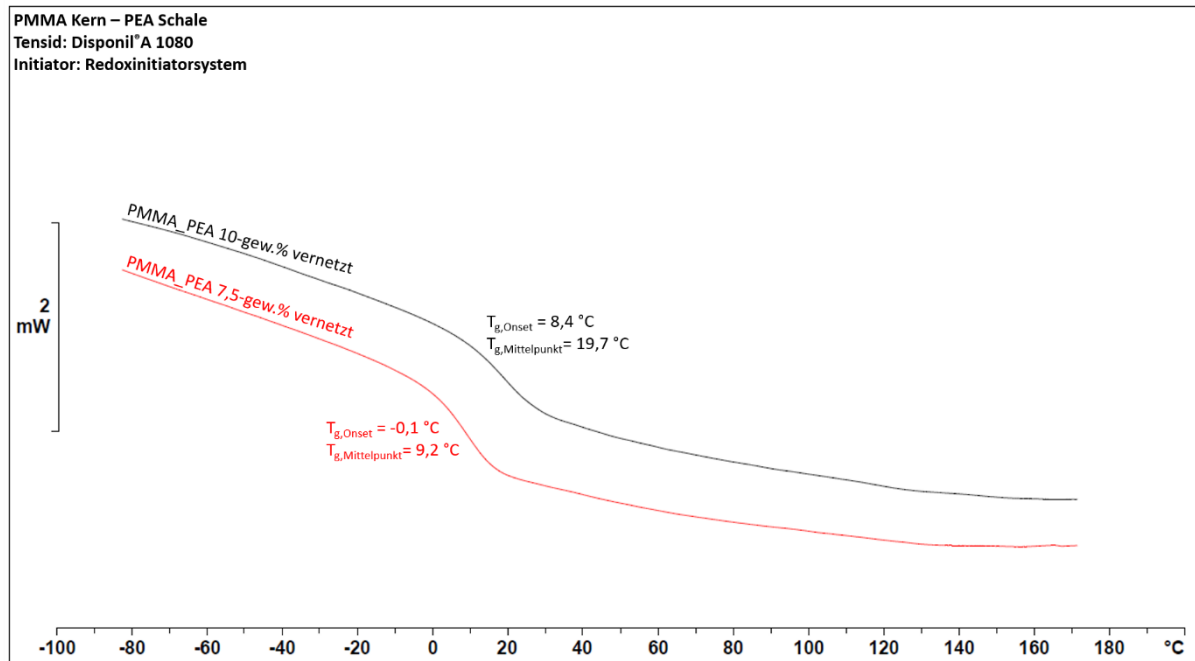
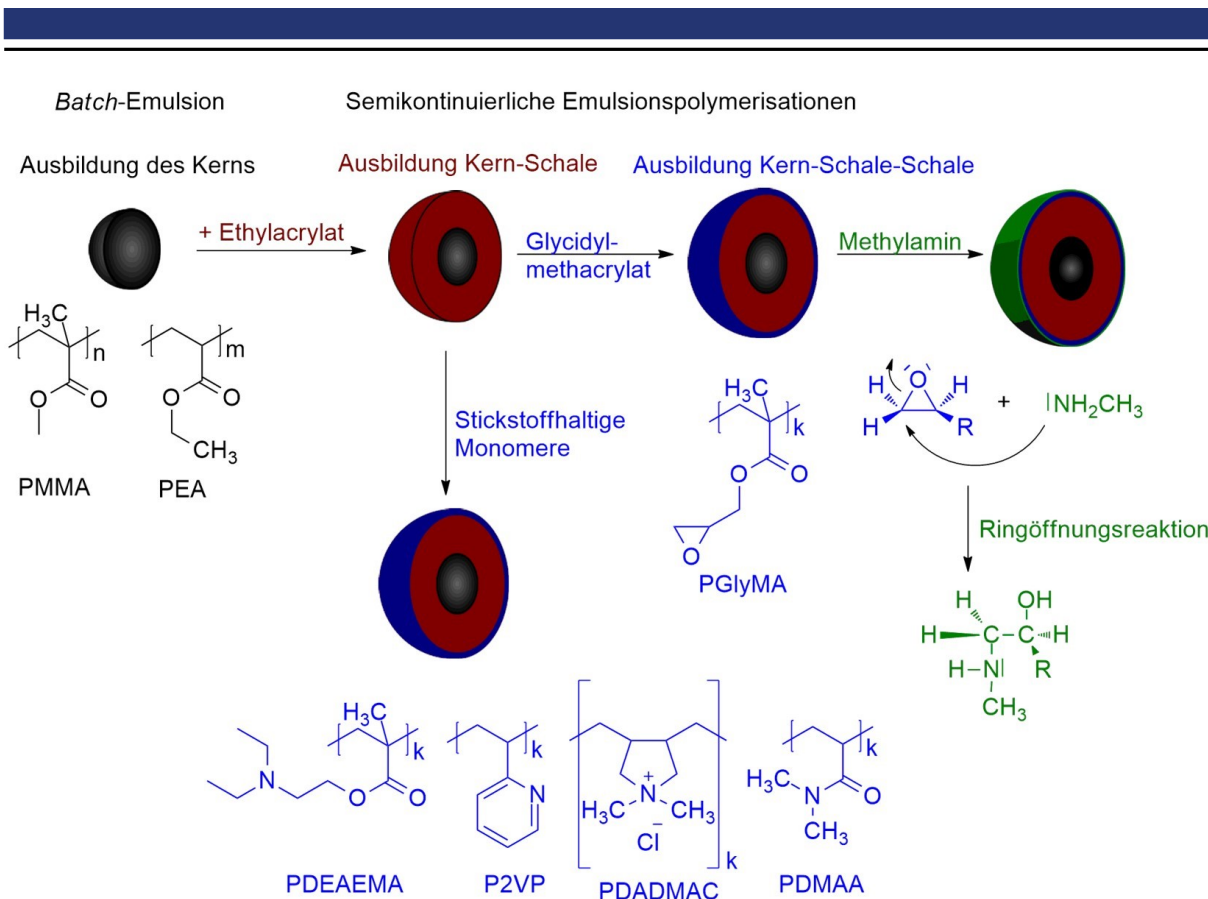


Abbildung 48: DSC-Thermogramme der vermessenen fluoreszierenden PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

4.2.4. Herstellung von Kern-Schale Partikel mit kationischen Oberflächenfunktionalitäten

Im weiteren Syntheseverlauf der vorliegenden Arbeit steht nun die Ausbildung der kationischen Oberflächenladungen der Kern-Schale Partikel im Fokus. In dem vorangegangenen Kapitel wurde bereits der volumetrische Hauptanteil der Partikel synthetisiert. Die elastomeren, sphärischen Kern-Schale Partikel mit variierendem Kern (hart PMMA oder weich PEA) und einer weichen PEA-Schale wurden bereits in verschiedenen Größenordnungen hergestellt. Die Ausbildung der kationischen Funktionalitäten kann durch verschiedene Synthesen realisiert werden. Zum einen kann es durch Aufpolymerisieren einer Glycidylmethacrylat-Schale mit nachfolgender Ringöffnungsreaktion durch ein Amin zu einer pH-abhängigen positiven Ladung der Partikel kommen. Zum anderen kann auch eine direkte Polymerisation eines stickstoffhaltigen Monomers realisiert werden, welches pH-abhängig positiv geladen ist. Im nachfolgenden Schema 12 sind die beiden verschiedenen Möglichkeiten zur Generierung der kationischen Oberflächenladung auf den Kern-Schale Partikeln dargestellt.



Schema 12: Schematische Darstellung für die möglichen Herangehensweisen zur Herstellung kationischer Oberflächenladungen auf den zuvor synthetisierten Kern-Schale Partikeln.

In den anschließenden Unterkapiteln werden die zwei vorgestellten Syntheserouten näher beleuchtet und die Ergebnisse der durchgeführten Emulsionspolymerisationen dargelegt und diskutiert.

4.2.5. Herstellung von Kern-Schale Partikeln mit einer GlyMA-Amin Schale

Zur Ausbildung der kationischen Oberflächenfunktionalitäten wurden die zuvor hergestellten PMMA_PEA bzw. PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit einer weiteren dünnen Schale aus 70- gew. % Glycidylmethacrylat verschalt. Der restliche Volumenanteil der Schale nahm das Monomer Ethylacrylat ein. Für die Synthese wurde die Kern-Schale Dispersion durch erneute Zugabe des Initiators reinitiiert, bevor es zur semikontinuierlichen Zugabe einer Monomeremulsion kam. Die genaue Versuchsdurchführung, sowie die Einwaagen der durchgeführten Polymerisationen finden sich im Experimentaltel im Kapitel 6.5.3. Zur Charakterisierung der Partikel wurden verschiedene Analysemethoden herangezogen. Die Auswertung wird nachfolgend detailliert an den 10-gew. % vernetzten PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln dargelegt und diskutiert. Die Ergebnisse der anderen durchgeführten Synthesen finden sich im Anhang ab Seite 246 wieder.

Im ersten Schritt der Emulsionspolymerisation wurde die PMMA_PEA Dispersion reinitiiert, bevor es zur Zugabe der Glycidylmethacrylat/Ethylacrylat Monomeremulsion gekommen ist. Nach zweistündigem Rühren wurde eine Probe der Emulsionspolymerisation gezogen, um das Wachstum der Schale mittels hydrodynamischen Durchmessers der Elastomerpartikel zu bestätigen. Der Graph in Abbildung 49 zeigt eine deutliche Verschiebung des Maximums zu größeren Durchmessern. Somit kann nach der Messung davon ausgegangen werden, dass die zugeführte Monomeremulsion am Partikel aufpolymerisiert werden konnte und somit der Partikel in der äußersten Schale eine Epoxid-Funktionalität trägt (vgl. Schema 12).

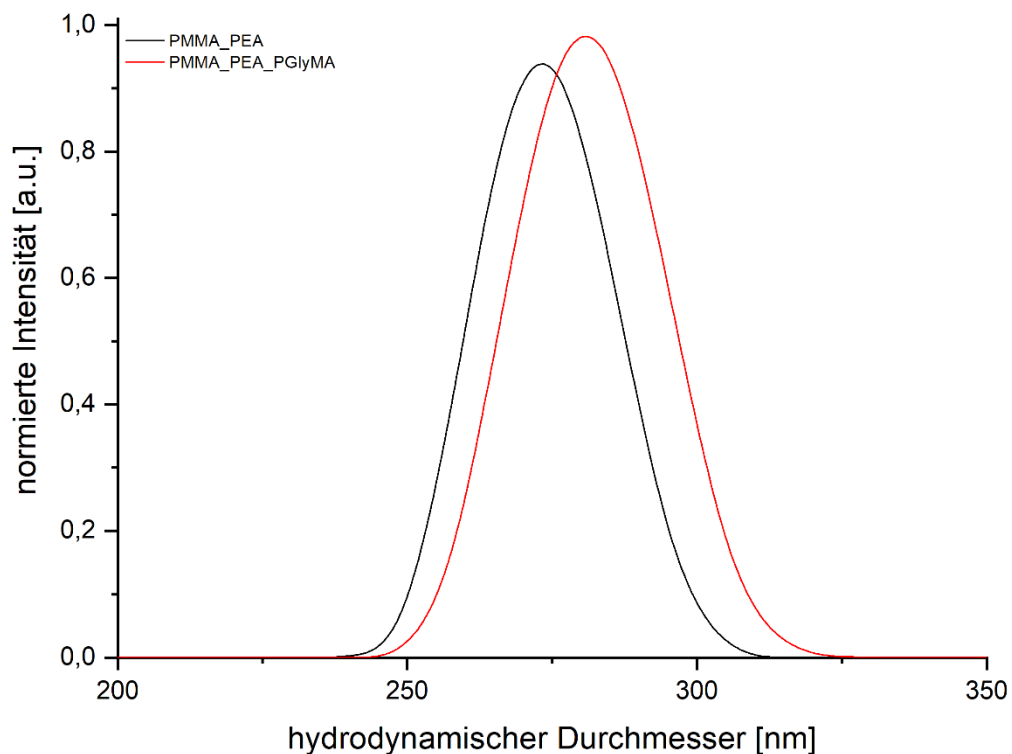


Abbildung 49: Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für PMMA_PEA und PMMA_PEA_PGlyMA Kern-Schale Partikel (10-gew.% vernetzte PEA-Schale).

Das Vorhandensein von Epoxidgruppen lässt sich durch den in der Literatur in Kapitel 3.4.1 eingeführten PREUSSMANN-Test beweisen. Dafür wird das PREUSSMANN-Reagenz mit der Emulsionsdispersion zur Reaktion gebracht. Befinden sich geschlossene Epoxidringe in der Partikelschale, reagieren diese mit dem Reagenz und es entsteht ein farbiger Komplex. Zum einen wurde die Emulsionsdispersion unverändert mit dem PREUSSMANN-Reagenz zur Reaktion gebracht. Zum anderen wurde die Dispersion durch Zentrifugieren zum Ausfallen gebracht und der Rückstand und Überstand der Probe ebenfalls mit dem PREUSSMANN-Reagenz untersucht. Durch diesen Schritt kann bestätigt werden, dass das positive Ergebnis des ersten Testes nicht vom Monomer, sondern vom Polymer in der Partikelschale resultiert. Denn auch frei in der

Dispersion vorhandenes Monomer an Glycidylmethacrylat führt zu einem verfälschten positiven Ergebnis der Farbreaktion und würde somit nicht zum Beweis dienen, dass der Partikel die Epoxideinheiten in der Schale trägt. Die Abbildung 50 stellt die Ergebnisse des PREUSSMANN-Tests, der unveränderten sowie der ausgefallenen Emulsion (Rückstand), ergänzend die des Überstandes, dar. Somit kann bestätigt werden, dass sich im Rückstand kein nicht umgesetztes Monomer mehr befindet.

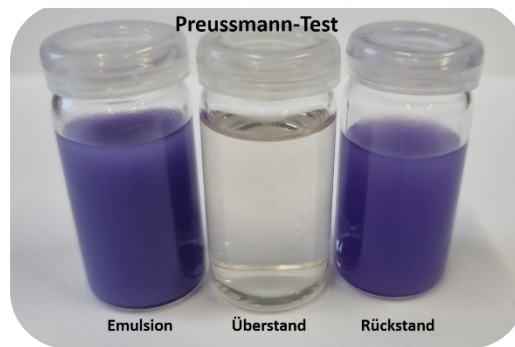
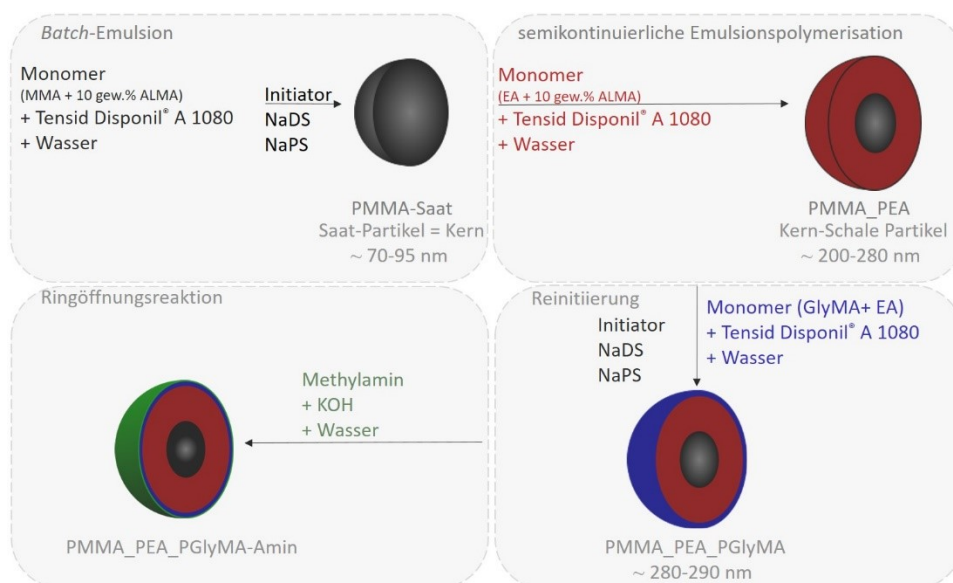


Abbildung 50: Durchgeführter PREUSSMANN-Test der unveränderten Emulsion (links), des Überstandes (Mitte) und des Rückstandes (rechts).

Durch den durchgeführten PREUSSMANN-Test lässt sich anhand der Farbreaktion bestätigen, dass sich die Epoxidgruppe auf der Schale der synthetisierten Partikel befindet und der positive PREUSSMANN-Test nicht von noch freiem Monomer ausgelöst wird. Nachfolgend wurden die Partikel basenkatalytisch mit Methylamin umgesetzt, wodurch es zur bereits in der Theorie beschriebenen Ringöffnungsreaktion kommt. In Schema 13 sind die durchgeführten Syntheseschritte detailliert dargestellt.



Schema 13: Reaktionsschema für die Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel mit Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil® A 1080.

Die stattgefunden Ringöffnungsreaktion lässt sich durch verschiedene Analysemethoden untersuchen. Zur Bestätigung, dass die hergestellten Partikel nach erfolgreicher Synthese pH-abhängige kationische Ladungen tragen, wurde sowohl von den Vorstufe-Partikeln PMMA_PEA, als auch vom Endprodukt PMMA_PEA_PGlyMA-Amin das Zetapotential der Oberfläche bestimmt.

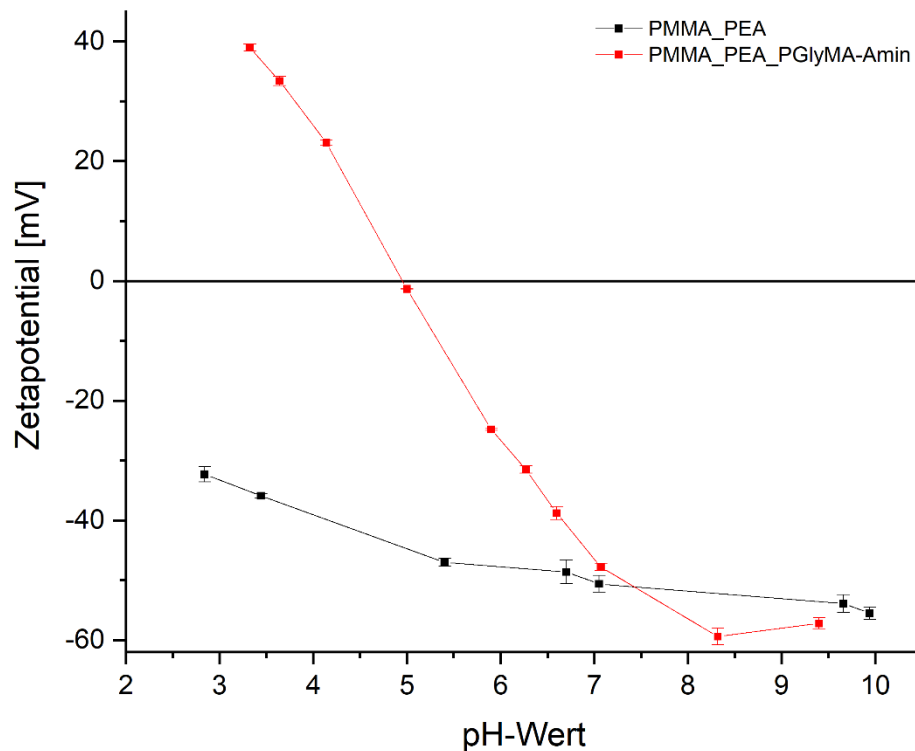


Abbildung 51: Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten PMMA_PEA und PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel (mit 10-gew. % vernetzter PEA-Schale).

Die durchgeführten Zetapotential-Messungen veranschaulichen das pH-abhängige Verhalten der hergestellten funktionellen Partikel. Während die PMMA_PEA Kern-Schale Partikel pH-Wert unabhängig ein stark negatives Zetapotential der Oberfläche aufweisen, liegt das Zetapotential mit den möglichen kationischen Oberflächenfunktionalitäten im Sauren ab einem pH-Wert von ca. 5 im positiven Bereich. Somit ist auch diese Analysemethode ein Beweis für die erfolgreiche Anbindung der kationischen Ladungen auf der Oberfläche der Elastomerpartikel.

Auch durch einen weiteren PREUSSMANN-Test lässt sich beweisen, dass nach einer Reaktionszeit von 24 h zwischen Epoxidring und Methylamin keine für das PREUSSMANN-Reagenz zugänglichen geschlossenen Epoxidringe mehr auf der Oberfläche vorliegen. Somit zeigt der durchgeführte Test keine Verfärbung an, da das PREUSSMANN-Reagenz keinen Farbkomplex bilden kann (vgl. Abbildung 52).



Abbildung 52: PREUSSMANN-Test nach 24 h Reaktionszeit zwischen den Epoxidgruppen der Polyglycidylmethacrylat-Einheit und dem zugesetzten Methylamin.

Um den Stickstoff in den Partikeln elementar nachzuweisen, wurden die hergestellten Partikel einer Elementaranalyse unterzogen. Dafür wurden die jeweiligen Dispersionen in THF gefällt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Das ausgefallene Polymer wurde anschließend mehrmals in Wasser aufgeschlemmt und in einer Zentrifuge (10.000 rpm mehrmals für 10 Minuten) gewaschen. Der Waschvorgang dient dazu jegliche Salze oder andere nicht an dem Partikel gebundene Substanzen zu entfernen. Das aufgereinigte Polymer wurde ein weiteres Mal über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet, ehe durch Doppelbestimmung jeweils 10 mg in der Elementaranalyse analysiert wurden. Der theoretische Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde in Massenprozent berechnet, um diese Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

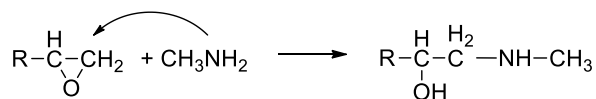
Tabelle 12: Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen an den mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Kern-Schale Partikeln PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (mit 10-gew. % vernetzter PEA-Schale). Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.

Untersuchtes Polymer	Gehalt Massenprozent N	Gehalt Massenprozent C	Gehalt Massenprozent H
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. % vernetzt) theo.	0,566	60,212	8,032
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. % vernetzt) exp.	0,258	59,390	8,039

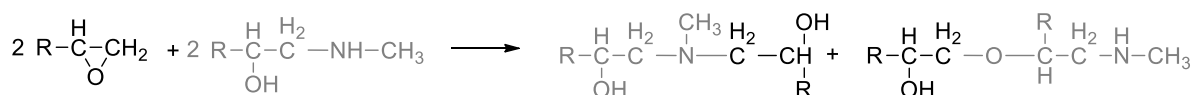
Für eine Emulsionspolymerisation theoretische Massenprozent zu errechnen geht immer mit einem Fehler einher, da bei der Reaktion nicht davon auszugehen ist, dass alle Reaktanden eins zu eins polymerisieren. Die theoretisch berechneten Werte in der Tabelle 12 gehen aber davon aus, dass alles an eingesetzten Monomeren zu dem zu untersuchenden Polymer umgesetzt wurde. Die theoretischen und experimentellen Werte von Kohlenstoff und Wasserstoff unter Berücksichtigung des Messfehlers liegen sehr nah beieinander. Auch Stickstoff kann in der zu

untersuchenden Polymerprobe detektiert werden. Doch liegt der experimentelle Wert ca. 45 % niedriger als der theoretisch errechnete Wert. Wie bereits in der Theorie dargestellt ist die entscheidende funktionelle Gruppe der Epoxidring des GlyMA-Monomers. Dieser kann durch ringöffnende Reaktion, aufgrund der Winkelspannung und der damit einhergehenden sehr hohen Reaktivität des Epoxidrings, mit einem Amin umgesetzt werden. Diese Reaktion wird in der Literatur als Aminolyse bezeichnet. Die bestimmten Massenprozent legen dar, dass nur jeder zweite Epoxidring der Glycidylmethacrylat-Einheit durch ein Methylamin-Molekül zur Ringöffnungsreaktion gebracht werden konnte. In diesem Zusammenhang ist bereits literaturbekannt, dass es zu verschiedenen Szenarien während der Reaktion eines Epoxidrings mit einem Amin in einer wässrigen Lösung kommen kann. Bei der Aminierung greift das Methylamin als Base nukleophil an dem weniger substituierten Kohlenstoff des Epoxidringes an, da diese Bindung für die angreifende Spezies sterisch besser zugänglich ist und öffnet diesen (a). Die entstandene Spezies trägt eine Hydroxyl- und eine NH-Einheit. Durch die labilen Protonen kann es zu verschiedenen Vernetzungsreaktionen kommen, bei denen es ebenfalls zur Öffnung weiterer Epoxidringe kommt (b). Auch eine Hydrolyse des Epoxidrings ist in wässriger Lösung möglich (c).^[126] Die angesprochenen möglichen Reaktionen sind im Schema 14 dargestellt.

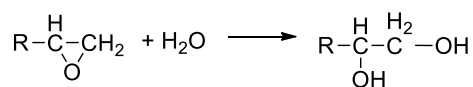
a.) Aminierung



b.) Vernetzungsreaktion



c.) Hydrolyse



Schema 14: Mögliche Reaktionen eines Epoxidringes mit Methylamin in wässriger Lösung. In Anlehnung an die Literatur.^[126]

Somit sind die gezeigten möglichen Nebenreaktionen (b und c) dafür verantwortlich, dass nicht jede Epoxideinheit mit einem Methylamin-Molekül zur Reaktion gebracht wird. Außerdem kann auch das in vielen durchgeführten Reaktionen als Basenkatalysator eingesetzte Kaliumhydroxid mit den Epoxidringen reagieren und diese zum Öffnen bringen. Des Weiteren ist bei der durchgeführten Synthese nicht davon auszugehen, dass alle Epoxidgruppen an der Oberfläche sitzen und somit zugänglich für das zugeführte Amin ist, da mit fortlaufender

Reaktion auch die Sterik im System zunimmt. Aus diesem Grund ist bei ringöffnenden Reaktionen davon auszugehen, dass nicht alle Epoxidgruppen der GlyMA-Kette geöffnet werden und noch ungeöffnete Ringe im Inneren der Schale vorliegen.

Dass aus der Dispersion gefällte, gewaschene und im Vakuumtrockenschrank getrocknete Polymer wurde nachfolgend via Fourier-Transform-IR-Spektroskopie analysiert. Der resultierte Graph wurde im Modus der Transmission geplottet (vgl. Abbildung 53).

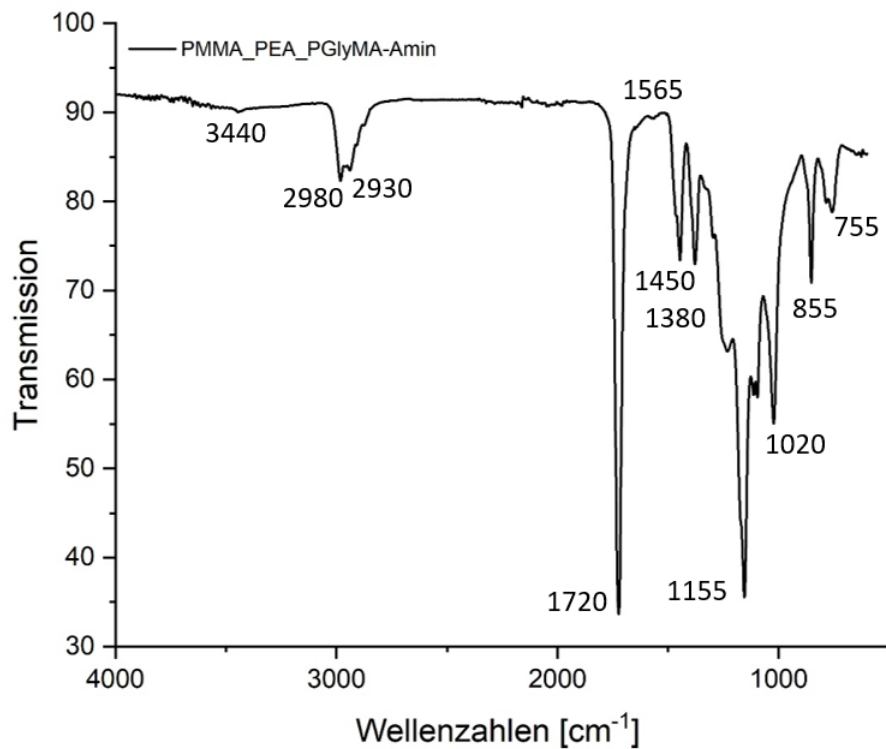


Abbildung 53: Aufgenommenes IR-Spektrum des gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale Partikel PMMA_PEA_PGlyMA-Amin.

Die zugeordneten charakteristischen Banden des IR-Spektrums werden in der Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Zuordnung der charakteristischen Banden des IR-Spektrums der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel.

Bande [cm ⁻¹]	Zugeordnete Gruppe und Schwingungen
3440	N-H Valenzschwingung
2980	C-H Valenzschwingung
2930	C-H Valenzschwingung
1720	C=O Valenzschwingung
1565	N-H Deformationsschwingung
1450	C-H Deformationsschwingung
1380	C-H sym. Deformationsschwingung
1155	C-O-C Valenzschwingung
1020	C-O Valenzschwingung
855	C-H Deformationsschwingung
755	-CH ₂ Deformationsschwingung

Die in der Tabelle 13 zugeordneten Banden zeigen die für die hergestellten funktionalisierten Kern-Schale Partikel erwarteten Schwingungen. Dadurch, dass durch die IR-Spektroskopie nur die Oberflächenladungen detektiert werden, ist es schwierig mit dieser Analysemethode den vorhandenen Stickstoff quantitativ nachzuweisen, da nicht davon auszugehen ist, dass alle Stickstoffatome für die Messung auf der Oberfläche zugänglich sind. Im oben gezeigten IR-Spektrum lassen sich kleine vorhandene Banden N-H Valenz- und Deformationsschwingungen zuordnen. Somit eignet sich diese Analysemethode ebenfalls als Bestätigung einer erfolgreichen Ringöffnungsreaktion mit einhergehender Anlagerung des Amins. Die weiteren Banden des IR-Spektrums sind charakteristisch für die im Partikel polymerisierten Monomere Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Glycidylmethacrylat. Auch hier ist davon auszugehen, dass nur die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche durch die Messungen zum Schwingen angeregt werden, somit werden nicht alle im Partikel vorhandenen Gruppen mittels IR-Analyse detektiert.

Um die sphärische Form und die Monodispersität der hergestellten Partikel bildlich darzustellen, wurden sowohl von den PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln als auch von dem letztlichen Endprodukt, den mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Partikeln, REM Aufnahmen aufgenommen. Mit den Aufnahmen in Abbildung 54 lässt sich eine erfolgreiche Synthese bestätigen.

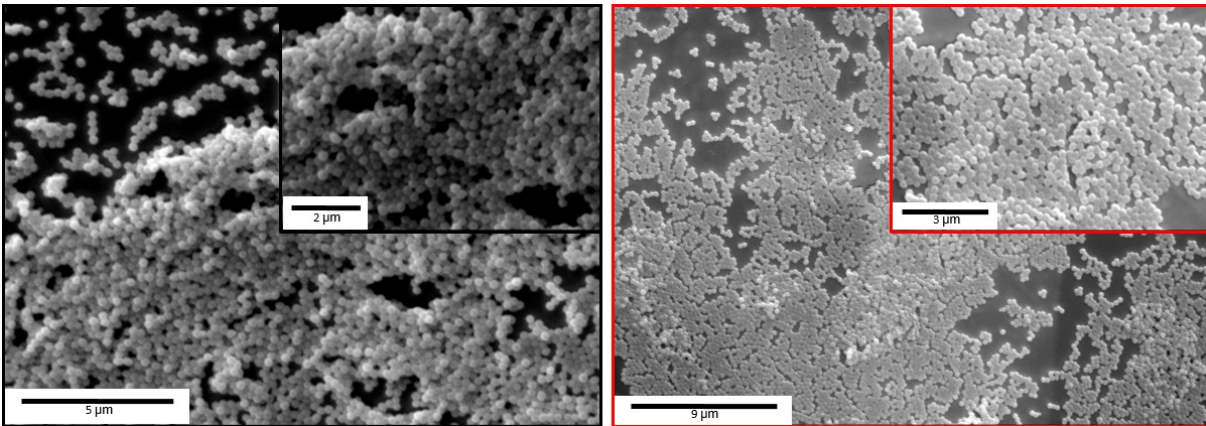


Abbildung 54: REM-Aufnahmen der hergestellten PMMA_PEA (10-gew. % vernetzte PEA-Schale; schwarz) und der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel (rot).

Bereits im vorangegangenen Kapitel wurden die thermischen Analysen der hergestellten Partikel detailliert diskutiert. Vollständigkeitshalber werden in der nachfolgenden Abbildung 55 die DSC-Thermogramme der hergestellten PMMA_PEA Kern-Schale Partikel und des Endproduktes dargestellt.

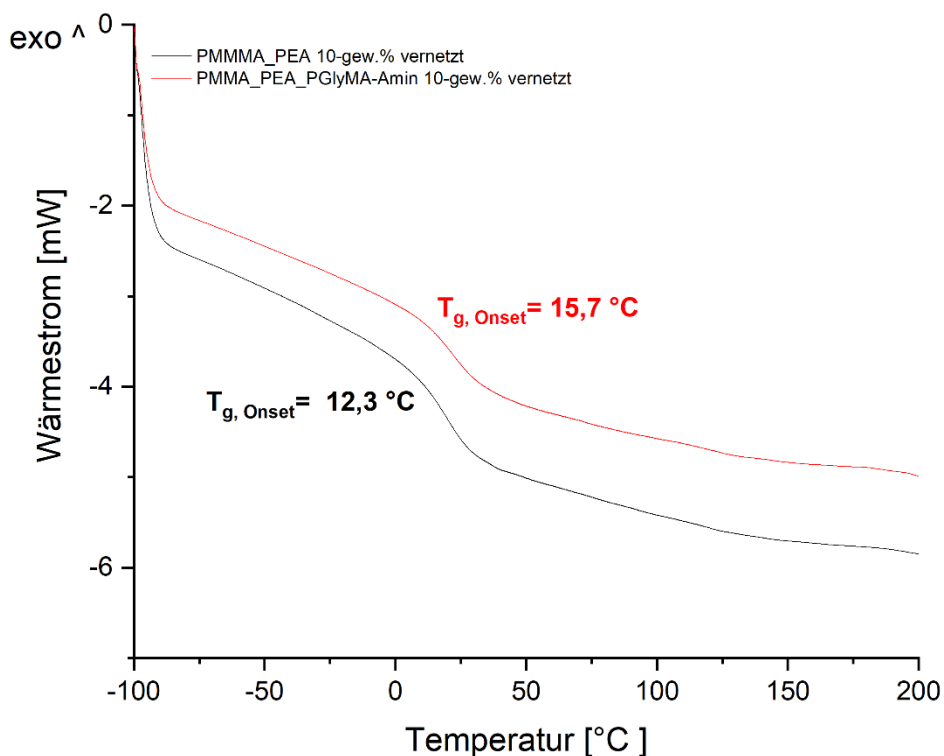


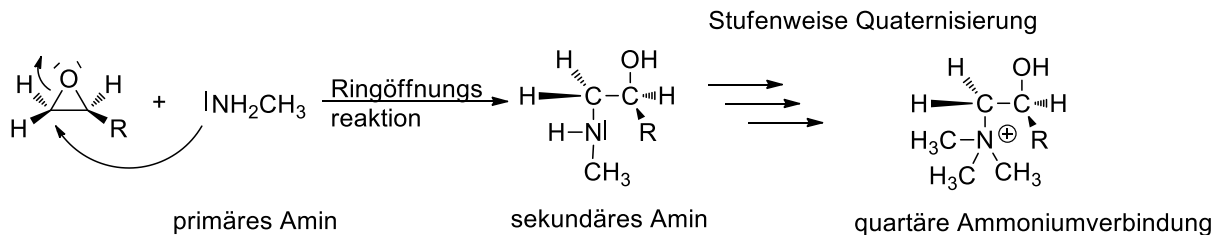
Abbildung 55: DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA Kern-Schale Partikel und des Endproduktes PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (mit einer 10-gew. % vernetzten PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -100 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Die DSC-Thermogramme stellen dar, dass durch das Aufpolymerisieren der Polyglycidylmethacrylat-Schale und der nachfolgenden Ringöffnungsreaktion des Epoxids mit Methylamin das thermische Verhalten der Partikel nicht signifikant beeinflusst wird. Die Glasübergangstemperatur liegt in beiden Fällen in einem ähnlichen Bereich. Da die T_g jedoch nah an der Raumtemperatur liegt und es Ziel dieser Arbeit ist, elastomere, also flexible Kern-Schale Partikel herzustellen, wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit der Vernetzungsgrad der PEA-Schale variiert, um die Flexibilität der Kern-Schale Partikel zu erhöhen (vgl. Kapitel 4.2.2).

Die Ergebnisse der weiteren durchgeführten Synthesen zum Generieren kationischer Oberflächenladungen sind im Anhang ab Seite 246 nachzuschlagen. Die durchgeführten Synthesen und deren Ergebnisse (Elementaranalyse, Zetapotentialmessungen und REM-Aufnahmen) decken sich mit den bereits getroffenen Aussagen. Somit konnten Kern-Schale Partikel mit pH-abhängiger kationischer GlyMA-Amin Schale hergestellt werden. Bei den Synthesen wurden verschiedenste PMMA_PEA Kern-Schale Partikel reinitiiert, um das elastische Verhalten der Partikel zu variieren. Es wurden PMMA_PEA Partikel mit einer 10-; 7,5- und 5-gew. % vernetzten Ethylacrylat-Schale mit Glycidylmethacrylat verschalt.

Quaternisierung der mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Kern-Schale Partikel

Die hergestellten, mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Kern-Schale Partikel sind, wie durch die Zetapotentialmessungen (vgl. Abbildung 51) bestätigt, pH-anhängig positiv geladen. Für die letztliche Endanwendung der hergestellten Partikel, als kationisch geladene Partikel, in den mit anionischen Ladungen ausgestatteten Cellulosefasern, wäre eine dauerhafte pH-unabhängige positive Ladung der Partikel vorteilhaft. Aufgrund dessen wurden die synthetisierten Partikel einer Quaternisierungs-Reaktion unterzogen. Ziel der durchgeführten Reaktion war es, das Stickstoffatom mit einer dauerhaften positiven Ladung auszustatten. Durch ein geeignetes Alkylierungsmittel reagiert ein Amin während der Quaternisierung zu einer quartären Ammoniumverbindung. Je nachdem welche Art von Amin eingesetzt wird, durchläuft die Reaktion bis zum Endprodukt mehrere Zwischenstufen (mögliche Zwischenprodukte sind sekundäres und tertiäres Amin). Als geeignetes Alkylierungsmittel einer solchen Reaktion ist bereits Methyljodid in der Literatur bekannt.^[285-287] Um eine vollständige Quaternisierung der Stickstoffatome zu erreichen wurde der Partikeldispersion mehrere Male Methyljodid zugeführt und die Dispersion über mehrere Tage gerührt. Das Schema 15 stellt die Reaktionsgleichung der durchgeführten Alkylierung dar.



Schema 15: Reaktionsgleichung der durchgeführten Quaternisierung an den zuvor hergestellten mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Kern-Schale Partikeln.

Zur Kontrolle der Reaktion wurden pH-Messungen und Zetapotentialmessungen durchgeführt. Die detaillierte Versuchsdurchführung ist im Experimentalteil ab Seite 194 zu finden.

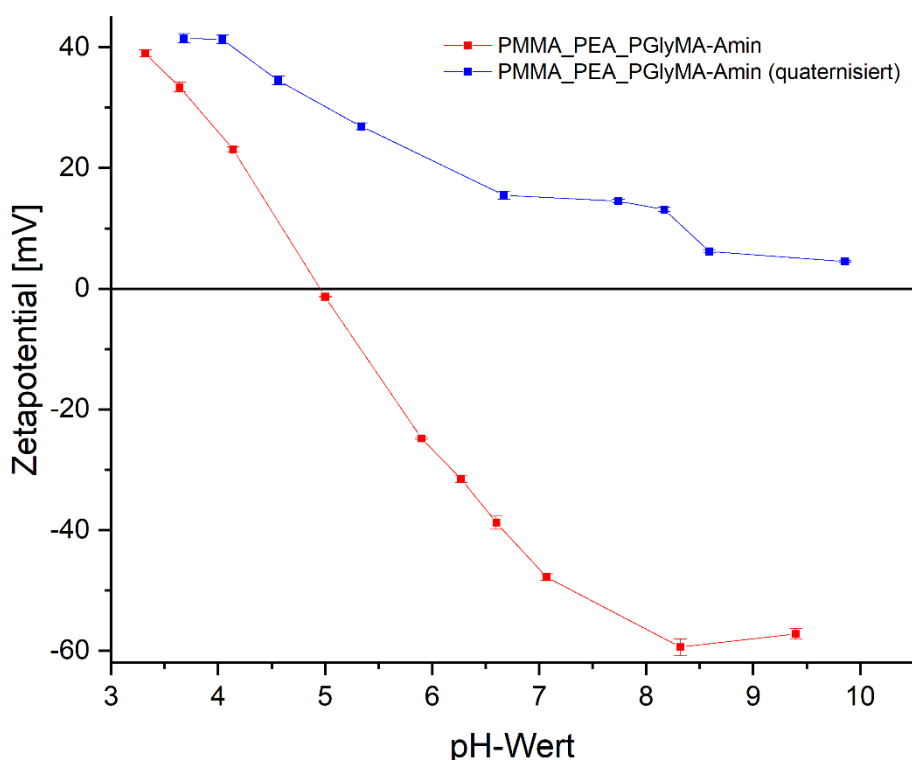


Abbildung 56: Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel vor und nach der durchgeführten Quaternisierung (mit 10-gew. % vernetzten PEA-Schale).

Die in Abbildung 56 gezeigten Graphen bestätigen eine erfolgreiche Quaternisierung des Stickstoffatoms an der Oberfläche der hergestellten Partikel. Die Partikel sind nach der durchgeführten Reaktion pH-unabhängig kationisch geladen, was die letztendliche Anwendung als Additiv bei der Papierherstellung erleichtert.

Auch die Partikel mit einem variierenden Vernetzungsgrad wurden nach selbiger Methode mit Amin-Funktionalitäten ausgestattet, ehe diese ebenfalls quaternisiert wurden. Die nachfolgende Abbildung 57 zeigt die Zeta-Graphen, sowohl vor als auch nach der durchgeführten

Quaternisierung (die Partikel weisen dabei unterschiedliche Größenordnungen von ca. 290 nm bzw. 470 nm auf). Auch die hier erhaltenen Ergebnisse sind deckungsgleich mit den zuvor getätigten und durch Zetapotentialmessungen bewiesenen Aussagen.

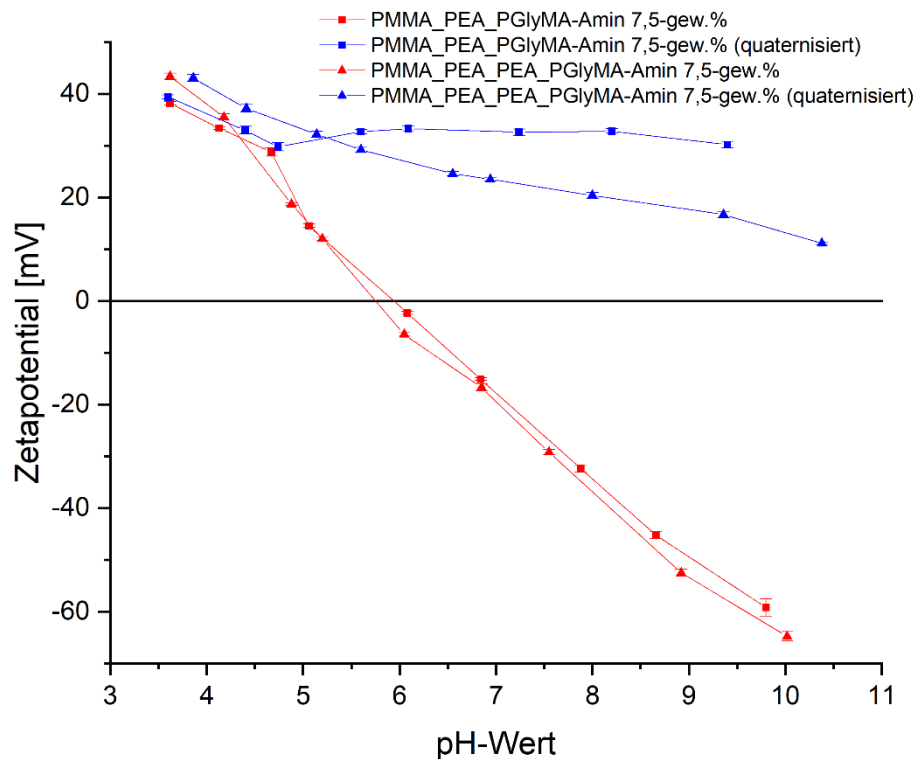


Abbildung 57: Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten PMMA_PEA_PEGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel vor und nach der durchgeführten Quaternisierung (mit 7,5-gew. % vernetzten PEA-Schale und mit variierender Partikelgröße).

In weiteren Synthesen wurde sich mit der Frage beschäftigt, inwieweit der große Überschuss an Zugabe des Alkylierungsmittel Methylidid nötig ist oder ob sich mit einer verlängerten Reaktionszeit, auch mit weniger Methylidid, positive Zetapotential-Werte der zu untersuchenden Partikel einstellen. Dazu wurden Partikel (PMMA_PEA 5-gew. % vernetzt) in zwei unterschiedlichen Größenordnungen (ca. 275 nm und ca. 440 nm) mit jeweils 50 Äq. Methylidid versetzt und über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionskontrolle wurden während der Reaktion regelmäßig Proben gezogen und diese mittels Zetapotentialmessungen untersucht (vgl. Tabelle 14 und Tabelle 15).

Tabelle 14: Zusammenfassung der Zetapotential-Werte der PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. %) Kern-Schale Partikel während der Reaktion mit 50 Äq. Methyljodid.

Reaktionszeit [h]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
24	7,08	3,5
48	6,88	10,2
72	6,50	21,2
168	6,83	24,8

Tabelle 15: Zusammenfassung der Zetapotential-Werte der PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. %) Kern-Schale Partikel während der Reaktion mit 50 Äq. Methyljodid.

Reaktionszeit [h]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
72	6,84	7,7
168	6,44	14,5

Die zusammengefassten Ergebnisse aus den Tabellen bestätigen, dass durch eine längere Reaktionszeit die Zetapotential-Werte während der Quaternisierung positiver werden. Somit ist zwar ein Überschuss an Methyljodid nötig um alle Stickstoffatome zu quaternisieren, jedoch ist keine weitere Zugabe an Alkylierungsmittel nötig. Schon die Verlängerung der Reaktionszeit führt zu den angestrebten positiven Werten.

Durch die in diesem Kapitel veranschaulichten Ergebnisse wird gezeigt, dass die hergestellten Kern-Schale Partikel mit pH abhängiger bzw. pH-unabhängiger kationischer Oberflächenladung als Additiv zur Herstellung neuartiger, funktionaler Prüfblätter geeignet sind.

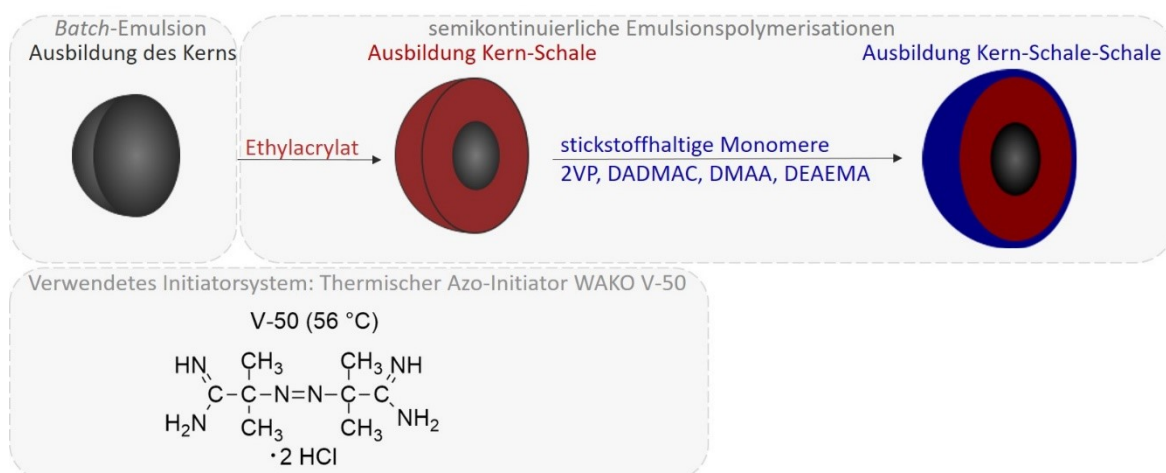
Herstellung von fluoreszierenden Kern-Schale Partikel mit GlyMA-Amin Schale

Auch die in Kapitel 4.2.3 hergestellten Kern-Schale Partikel mit einem Polymethylmethacrylat-Kern und einer fluoreszierenden Polyethylacrylat-Schale mit variierendem Vernetzungsgrad wurden, in weiteren Synthesen analog zu den hier im Kapitel beschriebenen Synthesen, eine Glycidylmethacrylat-Schale aufpolymerisiert, die in einer weiteren Ringöffnungsreaktion mit Amin-Funktionalitäten ausgestattet wurden. Die Versuchsdurchführungen der Synthesen sind im Experimentalteil ab Seite 200 nachzuschlagen. Da die durchgeführten Synthesen und die daraus resultierenden Ergebnisse deckungsgleich zu den vorangegangenen nicht fluoreszierenden Kern-Schale Partikeln sind, kommt es hier zu keiner weiteren detaillierten Auswertung. Der Vernetzungsgrad der Polyethylacrylat-Schale wurde zwischen 10-, 7,5- und 5-gew. % variiert, außerdem wurden jeweils Partikel in verschiedener Größenordnung hergestellt. Der Unterschied der Partikel ist letztlich nur der Anteil an Rhodamin B Acrylamid

in der zuvor aufpolymerisierten Ethylacrylat-Schale. Die Partikel wurden hergestellt, um dass die im weiteren Verlauf der Arbeit hergestellten Prüfblätter aufgrund der fluoreszierenden Wirkung der Partikel via Konfokalmikroskop analysiert werden können und die Partikel, welche als Additiv in den Prüfpapieren dienen, lokalisiert werden können. Die Ergebnisse aus den verschiedenen durchgeführten Analysen (Elementaranalyse, Zetapotentialmessungen und REM-Aufnahmen) können im Anhang ab Seite 249 nachgeschlagen werden. Die hergestellten fluoreszierenden Partikel wurden auch teilweise einer Quaternisierung unterzogen, welche auch durch Zetapotentialmessungen bestätigt werden konnte (vgl. Anhang Abbildung 111). Somit eignen sich die hier synthetisierten fluoreszierenden Kern-Schale Partikel zur Einarbeitung in die Cellulosefasern und nachfolgender Analyse via CLSM.

4.2.6. Herstellung weiterer Kern-Schale Partikel mit variierenden schaltbaren kationischen Schalen

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Syntheseroute (Glycidylmethacrylat + Methylamin) ist eine Möglichkeit kationische Oberflächenladungen auf die elastomeren Kern-Schale Partikel zu generieren. Eine weitere Idee ist, bereits stickstoffhaltige Monomere direkt in die äußerste Schale der Partikel während der Emulsionspolymerisation einzupolymerisieren. Durch das vorhandene freie Elektronenpaar am Stickstoff kann pH-abhängig eine kationische Ladung auf dem Partikel erzeugt werden. Während der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Monomere auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Dabei kamen die Monomere 2-Vinylpyridin (2VP), Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), *N,N* Dimethylacrylamid (DMAA) und 2-(*N,N*-Diethylamino) ethyl-methacrylat (DEAEMA) zum Einsatz. Die Ergebnisse der durchgeführten Synthesen werden im nachfolgenden Kapitel dargelegt und diskutiert. Das Schema 16 stellt das Reaktionsschema der durchgeführten Emulsionspolymerisationen dar.



Schema 16: Reaktionsschema für die Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln mit pH-(un)abhängigen kationischen Oberflächenladungen durch Einpolymerisieren stickstoffhaltiger Monomere.

Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln unter Verwendung des Monomers 2-Vinylpyridin

Bevor es zur Polymerisierung der äußeren 2-Vinylpyridin-Schale kommen kann wurden nach den in Kapitel 4.2 beschriebenen Synthese Kern-Schale Partikel mit Polymethylmethacrylat- bzw. Polyethylacrylat-Kern und Polyethylacrylat-Schale hergestellt, die für die kommenden Emulsionen reinitiiert wurden. Im Zuge der durchgeführten Emulsionen kam der thermische Initiator WAKO V-50 und das nichtionische Tensid Disponil®A 1080 zum Einsatz. Die detaillierten Durchführungen und Einwaagen sind dem Experimententeil ab Seite 206 zu entnehmen. Es wurden verschiedene Vorstufen an Kern-Schale Partikel mit einer 2-VP-Schale versehen. Die in Abbildung 58 dargestellten DLS-Graphen bestätigen die erfolgreiche Synthese

einer weiteren Schale auf die PEA_PEA (10-gew. % vernetzte PEA-Schale). Der hydrodynamische Durchmesser zeigt einen Shift zwischen Kern-Schale und Kern-Schale-Schale Partikel zu höheren Durchmessern. Somit ist davon auszugehen, dass eine funktionale 2-VP-Schale polymerisiert werden konnte. Auch die DLS-Ergebnisse weiterer durchgeführter Synthesen (5-gew. % vernetzte PEA-Schale und variierendem Kernmaterial) zeigen den erwarteten Anstieg des hydrodynamischen Volumens und sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 zusammengefasst.

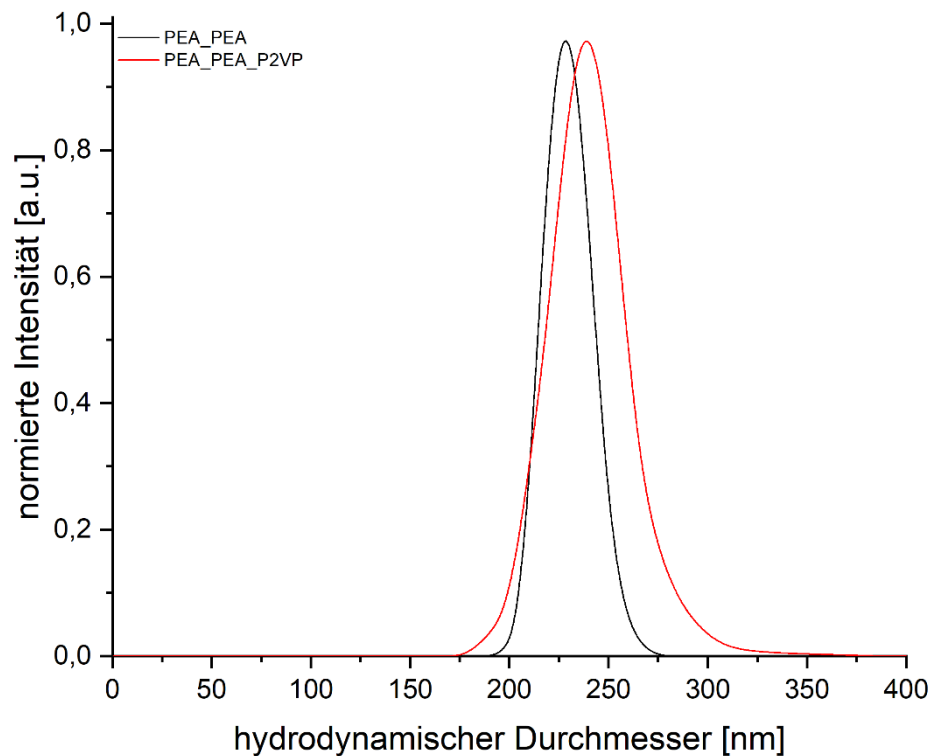


Abbildung 58: Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von PEA_PEA Kern-Schale und PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (10-gew % vernetzte PEA-Schale).

Tabelle 16: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (10-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA_PEA	$228,6 \pm 1,1$
PEA_PEA_P2VP	$239,4 \pm 2,6$

Tabelle 17: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PMMA_PEA_P2VP und gefütterte PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (5-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA	$312,1 \pm 3,9$
PMMA_PEA_P2VP	$316,5 \pm 4,1$
Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA_PEA_PEA	$317,9 \pm 2,2$
PEA_PEA_PEA_P2VP	$325,9 \pm 3,1$

Die in der Abbildung 59 dargestellten TEM-Aufnahmen von den hergestellten PEA_PEA Kern Schale Partikeln (schwarz) und den PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (rot) bestätigen, ergänzend zu den DLS-Messungen, dass sphärische Partikel generiert werden konnten. Jedoch veranschaulichen die Aufnahmen, dass bereits während der Synthese der Kern-Schale Partikel Sekundärnukleationen entstanden sind. Diese entstehen aufgrund der regelmäßigen Zugabe an neuem WAKO V-50 Initiator während der Polymerisation. Diese Zugaben waren wie bereits in Kapitel 4.2.1 angesprochen durch eine gebildete Monomer-Schicht auf der Dispersion nötig. Diese Sekundärnukleationen finden sich ebenfalls im Endprodukt, jedoch nur zu einem kleinen Anteil, der auch nicht durch die DLS-Messungen nachweisbar war.

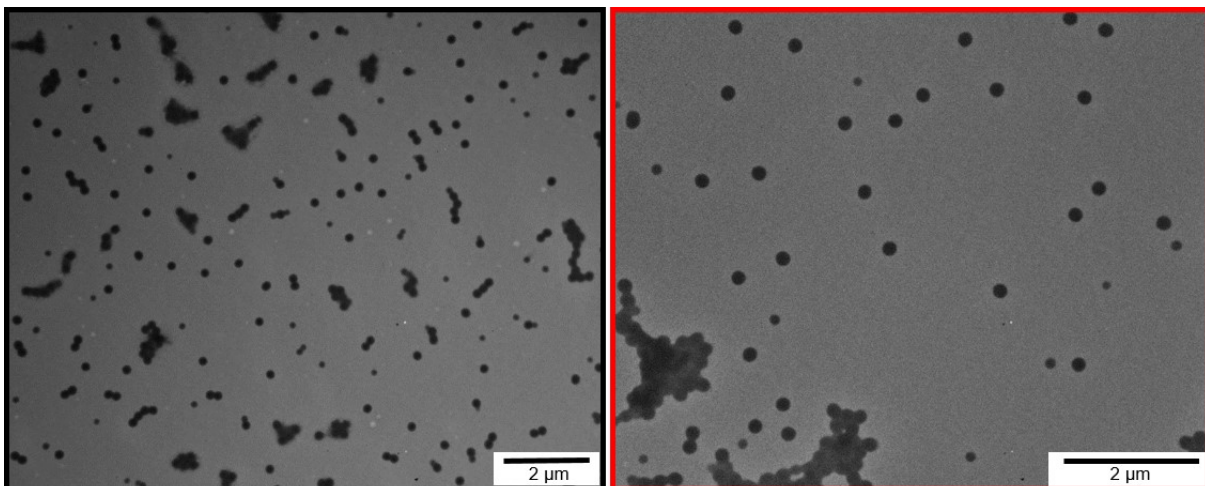


Abbildung 59: TEM-Aufnahmen der hergestellten Kern-Schale Partikel PEA_PEA (schwarz) und der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikeln PEA_PEA_P2VP (rot), jeweils mit 10-gew. % vernetzter PEA-Schale.

Durch Elementaranalysen sollten auch in diesem Fall die in den hergestellten Kern-Schale-Schale Partikeln vorhandenen Massenprozentanteile an Stickstoff bestimmt werden. Dazu wurde das Polymer in THF gefällt und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Das

ausgefallene Polymer wurde anschließend mehrmals in Wasser aufgeschlemmt und in einer Zentrifuge (10.000 rpm mehrmals für 10 Minuten) gewaschen. Der Waschvorgang dient dazu jegliche Salze oder andere nicht an dem Partikel gebundene Substanzen zu entfernen. Das aufgereinigte Polymer wurde ein weiteres Mal über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet, ehe durch Doppelbestimmung jeweils 10 mg in der Elementaranalyse analysiert wurden. Der theoretische Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde in Massenprozent berechnet, um diese Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Die resultierenden Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit Poly-2-Vinylpyridin Schalenmaterial mit variierendem Vernetzungsgrad (jeweils angegeben in Klammern) der PEA-Schale. Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.

Untersuchtes Polymer	Gehalt Massenprozent N	Gehalt Massenprozent C	Gehalt Massenprozent H
PEA_PEA_P2VP (10-gew. %) theo.	1,332	62,457	7,852
PEA_PEA_P2VP (10-gew. %) exp.	1,074	59,300	8,154
PMMA_PEA_P2VP (5-gew. %) theo.	1,332	62,201	7,854
PMMA_PEA_P2VP (5-gew. %) exp.	0,576	60,770	8,336
PEA_PEA_PEA_P2VP (5-gew. %) theo.	1,332	62,198	7,855
PEA_PEA_PEA_P2VP (5-gew. %) exp.	0,389	60,735	8,382

Die Ergebnisse aus den Elementaranalysen bestätigen das Vorhandensein von Stickstoffatomen in den hergestellten Partikeln. Jedoch stellt sich auch heraus, dass nicht alles an zugegebenem Monomer in die Schale einpolymerisiert werden konnte. Teile des zugegebenen Monomers scheinen nicht polymerisiert worden zu sein und liegen unpolymerisiert in der Dispersion vor. Um die charakteristischen Oberflächenladungen der Partikel zu bestimmen, wurden an dem zuvor aufgereinigten Polymer FT-IR Spektroskopie-Messungen durchgeführt (vgl. Abbildung 60). Das Spektrum zeigt, dass die Banden größtenteils deckungsgleich sind. Einzig durch ergänzende Banden zwischen 3500 bis 3250 cm^{-1} und um 1600 cm^{-1} unterschieden sich die IR-Spektren untereinander. Diese Banden können den N-H Deformations- und Valenzschwingungen des aufpolymerisierten Poly-2-Vinylpyridin zugeordnet werden.^[288] Die weiteren charakteristischen Banden sind mit in Tabelle 13 zugeordnet.

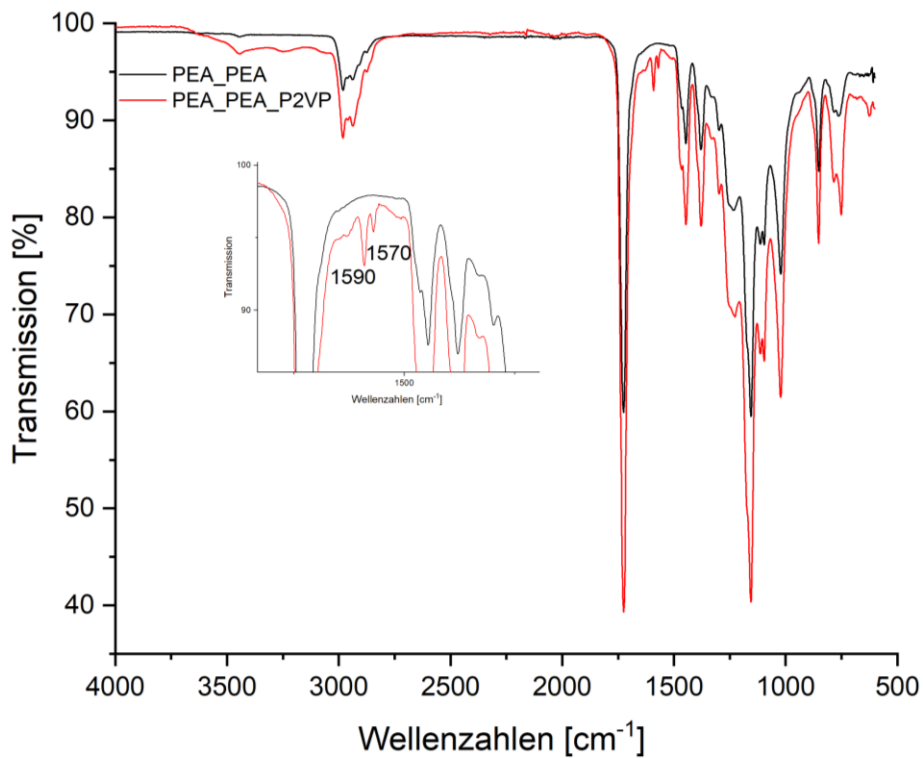


Abbildung 60: Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale Partikel PEA_PEA, im Vergleich dazu die PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikel.

Um die zugänglichen Oberflächenladungen zu detektieren wurden von den hergestellten Partikel-Dispersionen das Zetapotential bestimmt (vgl. Abbildung 61).

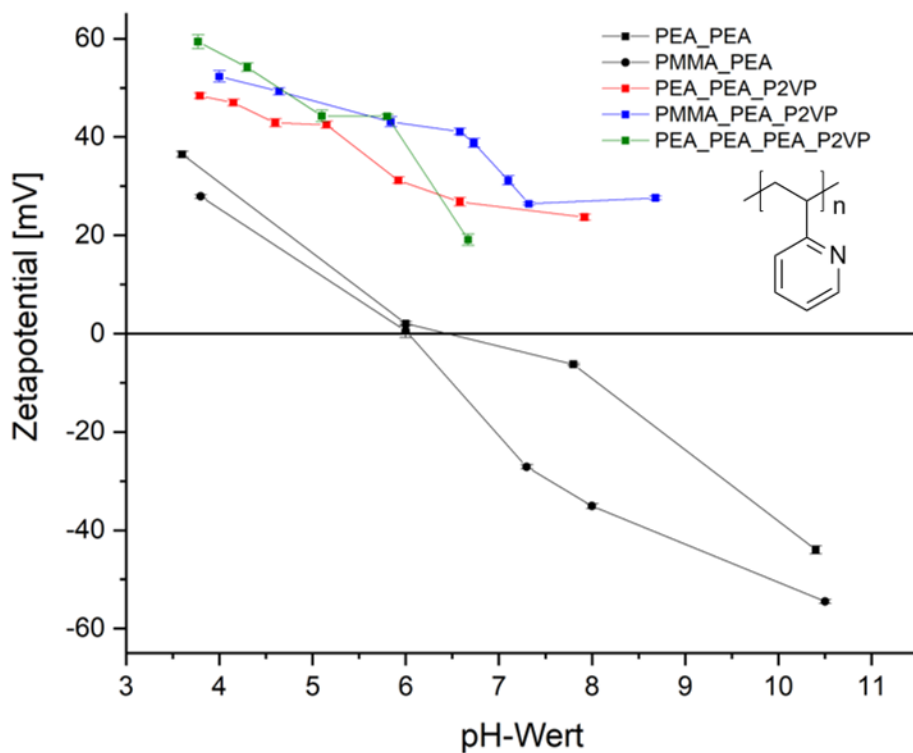


Abbildung 61: Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit einpolymerisiertem Poly-2-Vinylpyridin, sowie der Vorstufen PMMA_PEA bzw. PEA_PEA.

Die Ergebnisse aus den Zetapotentialmessungen bestätigen, dass durch das Einpolymerisieren des Monomers 2-Vinylpyridin in die äußerste Schale der hergestellten Partikel kationische Oberflächenladungen generiert werden konnten. Die Messungen der Vorstufen PMMA_PEA und PEA_PEA zeigen ebenfalls einen typischen pH-abhängigen Verlauf des Zetapotentials. Durch die Struktureigenschaften des verwendeten WAKO V-50 Initiators (besitzt Stickstoffatome in der Seitenkette vgl. Schema 16), resultiert ein positives Zetapotential im stark sauren Bereich. Das Zetapotential nimmt bei allen Messungen bei höheren pH-Werten ab, da die Protonen, die im sauren pH-Bereich an das freie Elektronenpaar gebunden sind, nach und nach an die zugegebene NaOH-Base abgegeben wird. Oberhalb eines pH-Wertes von ca. 9 waren die Dispersionen mit aufpolymerisierter P2VP-Schale nicht stabil, somit konnte kein Zetapotential gemessen werden. Alle vermessenen Ansätze weisen einen ähnlichen Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes auf. Aufgrund der Theorie dürften die 2-Vinylpyridin-Einheiten oberhalb eines pH-Wertes von ca. 5 nicht mehr positiv geladen sein und aufgrund dessen müsste ein negatives Zetapotential resultieren.^[289] In dem angesprochenen Bereich der Messungen sinkt das Zetapotential stark ab, bleibt jedoch positiv, was damit zusammenhängen kann, dass nicht alle funktionellen Gruppen für die Basenmoleküle zugänglich sind.

Weitere REM-Aufnahmen der synthetisierten Kern-Schale-Schale Partikel mit kationischen Oberflächenladungen durch das Polymer 2-Vinylpyridin sind im Anhang in Abbildung 113 dargestellt. Auch diese Aufnahmen gleichen sich mit den hier dargestellten.

Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln unter Verwendung des Monomers Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC)

In weiteren durchgeführten Synthesen sollte ein weiteres Monomer, was bereits vielerlei Anwendung in der Papierindustrie als Additiv findet, in die äußere Schale der zuvor hergestellten elastomeren Partikel einpolymerisiert werden.^[290] Dabei handelt es sich um das Monomer Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC). Die detaillierten Durchführungen und Einwaagen sind dem Experimenterteil ab Seite 207 zu entnehmen. Die Abbildung 62 fasst die Graphen der dynamischen Lichtstreuung der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel zusammen. In Tabelle 19 sind die Absolutwerte der DLS-Messungen zusammengetragen. Die Graphen bestätigen, dass es nach Zugabe der weiteren Monomeremulsion zu einem Zuwachs des hydrodynamischen Volumens der Partikel gekommen ist. Während der durchgeführten Reaktionen wurde der Anteil an DADMAC in der Monomeremulsion zwischen 20- und 40-gew. % variiert. Der restliche Teil der polymerisierten dünnen Schale wurde mit dem Monomer Ethylacrylat kompensiert.

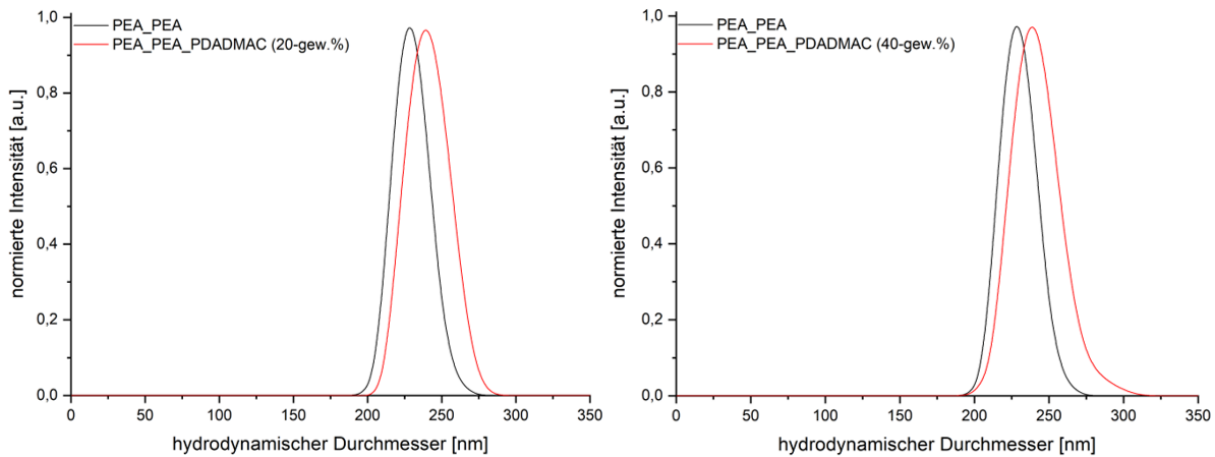


Abbildung 62: Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für PEA_PEA Kern-Schale Partikel und PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew % vernetzte PEA-Schale).

Tabelle 19: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser für PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA_PEA	$228,6 \pm 1,1$
PEA_PEA_PDADMAC (20-gew. %)	$238,8 \pm 2,2$
PEA_PEA_PDADMAC (40-gew. %)	$239,0 \pm 2,9$

Um zu bestätigen, dass die synthetisierten Kern-Schale-Schale Partikel eine pH-unabhängige Oberflächenladung aufweisen (da es sich um ein quartäres Stickstoffatom handelt) wurden von den hergestellten Dispersionen ebenfalls Zetapotentialmessungen zum Analysieren der Oberflächenladungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen werden in Abbildung 63 dargestellt.

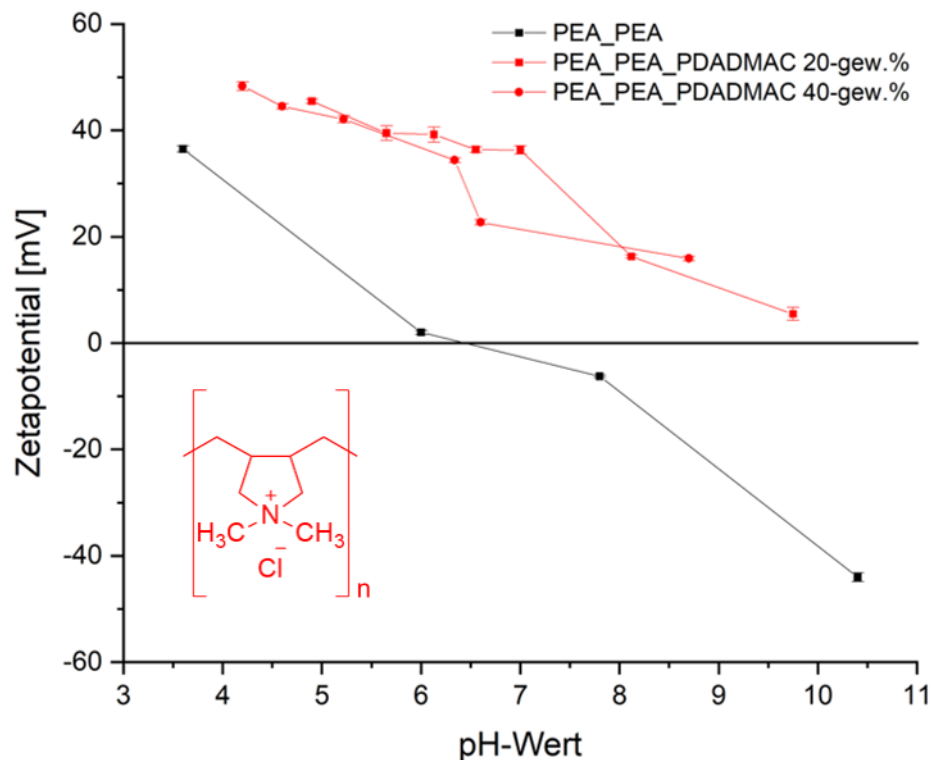


Abbildung 63: Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit einpolymerisiertem Polydiallyldimethylammoniumchlorid, sowie der Vorstufe PEA_PEA.

Der Verlauf der Graphen stimmt insoweit mit den Erwartungen überein, dass das Zetapotential in der kompletten vermessenen pH-Range positiv ist, was die kationischen Oberflächenladungen bestätigt. Jedoch scheint eine pH-Abhängigkeit im System vorzuliegen, die so nicht zu erklären ist. Da sich durch das vorhandene quartäre Stickstoffatom, ähnlich wie bei den quaternisierten Partikeln in der vorliegenden Arbeit, das Zetapotential mit Änderung des pH-Wertes nicht ändern sollte, sondern einen konstanten Wert annehmen sollte, scheinen hier weitere funktionelle Gruppen des verwendeten Initiators (WAKO V-50) eine Rolle zu spielen und im System das Zetapotential zu beeinflussen. Der dargestellte Graph der PEA_PEA Vorstufe bestätigt diese Vermutung, da hier das Zetapotential aufgrund des Initiators einen pH-abhängigen Verlauf zeigt.

Um den vorhandenen Stickstoff elementar in den synthetisierten Kern-Schale-Schale Partikeln nachzuweisen wurden Elementaranalysen durchgeführt. Das Polymer wurde analog zu den vorangegangenen Messungen aufgereinigt, um nicht kovalent an die Partikel gebundene Substanzen (z.B. Tensid oder nicht umgesetztes Monomer) zu entfernen. Die theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Anteile an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind in der nachfolgenden Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid Schalenmaterial (10-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.

Untersuchtes Polymer	Gehalt Massenprozent N	Gehalt Massenprozent C	Gehalt Massenprozent H
PEA_PEA_PDADMAC (20-gew. %) theo.	0,173	60,516	8,023
PEA_PEA_PDADMAC (20-gew. %) exp.	0,061	60,255	8,340
PEA_PEA_PDADMAC (40-gew. %) theo.	0,346	60,505	8,061
PEA_PEA_PDADMAC (40-gew. %) exp.	0,063	60,195	8,351

Die Elementaranalysen beweisen das Vorhandensein an Stickstoff im gefällten und gewaschenen Polymer. Jedoch bestätigt sich durch die Analysen, dass analog zu der 2-Vinylpyridin-Schale, nur wenige Polymerketten des funktionalen Polymers in das Schalenmaterial einpolymerisiert werden konnte. Die gemessenen Massenprozent an Stickstoff befinden sich an der Nachweisgrenze der Elementaranalyse und sind somit kritisch zu beurteilen. Im ersten Ansatz konnten ca. 35 % und im zweiten Ansatz ca. 18 % des eingesetzten Monomers zur Reaktion gebracht werden. Grund hierfür könnte sein, dass das Monomer wasserlöslich ist und somit die Monomermoleküle eher im hydrophilen Lösungsmittel verweilen, als in die Mizellen zu diffundieren um dort polymerisiert zu werden. Jedoch beweisen die zuvor durchgeführten Zetapotentialmessungen, dass auch dieser geringe Teil an PDADMAC in der äußersten Partikelschale ausreicht, um kationische Oberflächenladungen zu generieren. Die aufgenommenen FT-IR Spektren der Polymerpartikel sind im Anhang in Abbildung 114 nachzuschlagen. Da der Anteil an PDADMAC wie dargelegt sehr gering ist, ist ein Detektieren der funktionellen Gruppen bzw. deren charakteristische Banden via FT-IR Messungen nicht möglich. Die ebenfalls im Anhang (Abbildung 115) dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen die Herstellung sphärischer monodisperser Partikel.

Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln unter Verwendung des Monomers N,N-Dimethylacrylamid (DMAA)

In weiteren Emulsionspolymerisationen wurde geprüft, inwieweit das Monomer N,N-Dimethylacrylamid (DMAA) in die äußerste Schale der Partikel einpolymerisiert werden kann, um pH-abhängige kationische Oberflächenladungen auf der Partikeloberfläche auszubilden. Die hergestellten Partikeldispersionen wurden DLS-Messungen unterzogen, um die Zunahme des hydrodynamischen Volumens der Partikel zu bestätigen.

Tabelle 21: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser für PMMA_PEA_PDMAA Kern-Schale-Schale Partikel (7,5-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA	214,1 ± 2,3
PMMA_PEA_PDMAA	227,2 ± 2,1

Durch die in Tabelle 21 dargelegten hydrodynamischen Volumina lässt sich das Wachstum der Partikel bestätigen. Um durch weitere Analysenmethoden die erfolgreiche Synthese bestätigen zu können, wurde das aufgereinigte Polymer Elementaranalysen unterzogen. Die Ergebnisse dieser Analysen sind der Tabelle 22 zu entnehmen.

Tabelle 22: Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit Poly- *N,N*-Dimethylacrylamid Schalenmaterial (7,5-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.

Untersuchtes Polymer	Gehalt Massenprozent N	Gehalt Massenprozent C	Gehalt Massenprozent H
PMMA_PEA_PDMAA theo.	0,989	60,569	8,061
PMMA_PEA_PDMAA exp.	0,161	60,120	8,154

Die ermittelten Massenprozent an Stickstoff bestätigen das erfolgreiche Einpolymerisieren des Amids in die äußerste Schale der Partikel, jedoch zeigt sich ebenfalls, dass die experimentell bestimmten Werte des Stickstoffgehaltes um ein Vielfaches niedriger sind als die theoretisch bestimmten. Somit konnte nicht alles an dosiertem Monomer während der durchgeführten Emulsionspolymerisation zur Reaktion gebracht werden. Nur ca. 16 % des zugeführten Monomers ist letztlich im Partikel nachweisbar. Im aufgenommenen FT-IR Spektrum (vgl. Abbildung 64) lässt sich eine weitere charakteristische Bande identifizieren. Die Bande bei ca. 1640 cm^{-1} kann einer typischen C=O Amid-Valenzschwingung zugeordnet werden und weist somit auch auf vorhandenes Poly- *N,N*-Dimethylacrylamid in der Partikelschale hin.^[288]

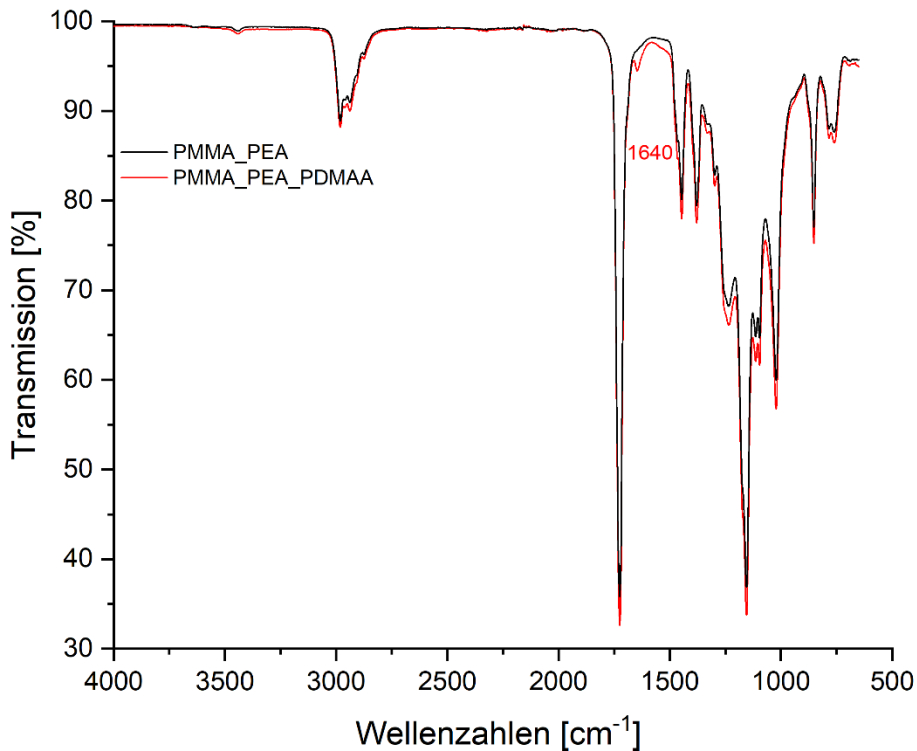


Abbildung 64: Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale Partikel PMMA_PEA im Vergleich dazu die PMMA_PEA_PDMAA Kern-Schale-Schale Partikel.

Inwieweit das Amid in der Lage ist kationische Oberflächenladungen zu generieren wurde anschließend mittels Zetapotentialmessungen analysiert. Der Graph in Abbildung 65 legt dar, dass das Amid vermeintlich trotz Mesomerie-Stabilisierung durch den benachbarten Carbonyl-Kohlenstoff in der Lage ist diese Ladungen am freien Elektronenpaar auszubilden. Jedoch ist es wahrscheinlicher, dass die positive Oberflächenladung durch Protonierung am Sauerstoffatom zustande kommt. Amide gelten als sehr reaktionsträge und reagieren in wässriger Lösung neutral. Mit vermehrter Zugabe an Base steigt der pH-Wert der untersuchten Partikeldispersion stetig an, was auch mit einer erwarteten Senkung des Zetapotentials korreliert.

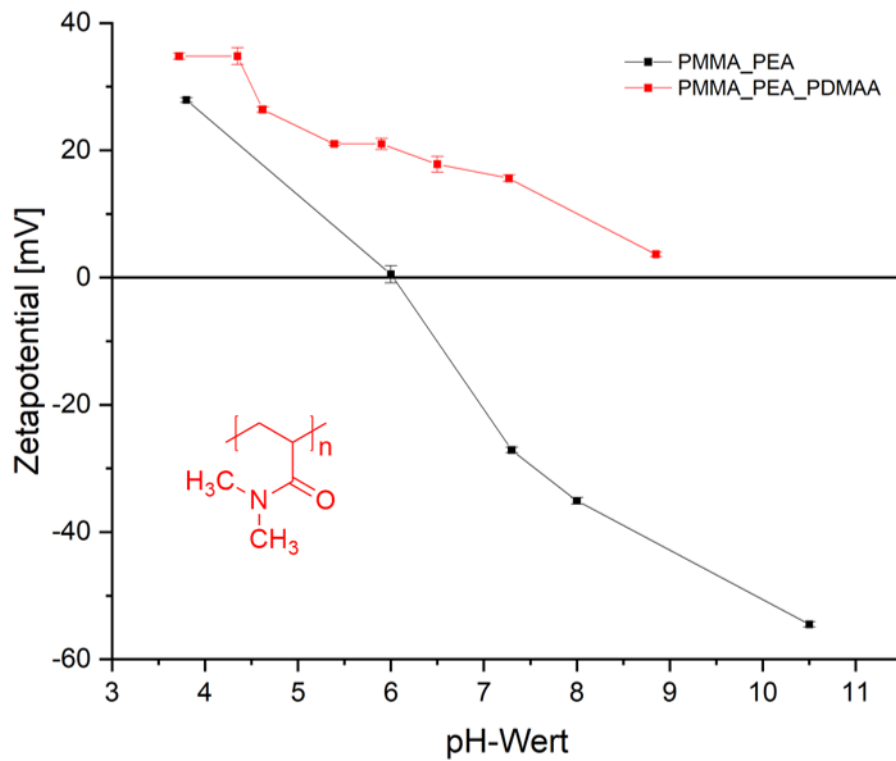


Abbildung 65: Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit einpolymerisiertem Poly-*N,N*-Dimethylacrylamid, sowie der Vorstufe PMMA_PEA.

Die in Abbildung 66 dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen die erfolgreiche Synthese sphärischer monodisperser Kern-Schale-Schale Partikel.

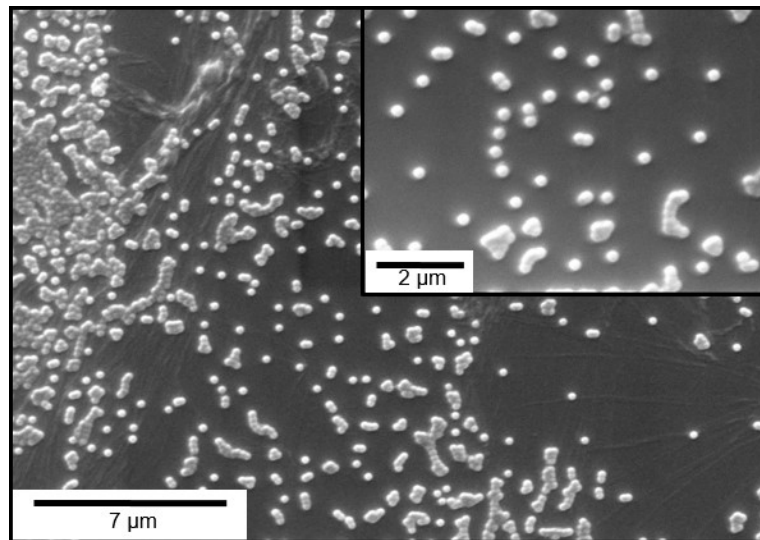


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel PMMA_PEA_PDMAA.

Mit fortschreitender Zeit wurde beobachtet, dass die hergestellten Partikeldispersionen mit den eingeführten Amid-Funktionalitäten nicht stabil sind und ausfallen. Grund hierfür könnte die Hydrolyse der Amid-Schale sein.

Um ausschließen zu können, dass der mittels durchgeführter Elementaranalysen nachgewiesene elementare Stickstoff in diesem Kapitel vom im Polymer befindlichen WAKO V-50 Initiator herrührt, wurden die Vorstufen ebenfalls mittels Elementaranalysen analysiert. In den Vorstufen PMMA_PEA bzw. PEA_PEA lässt sich durch Elementaranalyse kein signifikanter Anteil an Stickstoff nachweisen (ca. 0,05 Massenprozent Stickstoff). Somit ist davon auszugehen, dass der nachgewiesene Stickstoff von dem Aufpolymerisieren stickstoffhaltiger Monomere kommt.

Weitere Synthesen beschäftigten sich mit dem Einpolymerisieren des Monomers 2-(*N,N*-Diethylamino)ethyl-methacrylat (DEAEMA) in die Schale der Partikel. Hier konnte trotz Variieren der Reaktionsparameter (Initiatorsystem, Co-Monomer, pH-Wert und Salzkonzentration) keine stabile Dispersion hergestellt werden. Die Polymere fielen im Laufe der Emulsionspolymerisation durch ein nicht feststellbares Ungleichgewicht aus. Somit war eine Herstellung von Kern-Schale Partikeln mit DEAEMA als Schalenmaterial im Laufe der Arbeit nicht möglich.

4.2.7. Analyse der Partikel via AFM-Messungen

Adsorption von Poly-2-Vinylpyridin funktionalisierten Kern-Schale Partikeln auf Mica-Oberflächen

Durch Messungen an einem Rasterkraftmikroskop sollte die pH-abhängige Haftung und Verschiebbarkeit der zuvor synthetisierten Partikel auf verschiedenen Oberflächen analysiert werden.

Für die Messungen wurden die Kern-Schale Partikel mit dem Polyelektrolyten 2-Vinylpyridin in der äußersten Schale verwendet. Diese Dispersion wurde vor den AFM-Aufnahmen via DSC- und Zetapotential- Messungen analysiert. Der DSC-Graph zeigt eine Glasübergangstemperatur bei ca. 12 °C und ist im Anhang in Abbildung 116 dargestellt. Das Zetapotential wurde pH-abhängig in verdünnter Lösung bestimmt. Die Partikel zeigen zwischen einem pH-Wert von ca. 3,8 und 8 ein positives Zetapotential, was somit eine kationische Oberflächenladung der Partikel bestätigt. Der Wert des Zetapotentials nimmt mit steigendem pH-Wert ab, da mit einer Erhöhung in Richtung eines basischen pH-Wertes auch die positiven Ladungen am Partikel weniger werden. Bei Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) handelt es sich um ein stimuli-responsives Polymer, sowohl beim Monomer ($pK_s = 4,98$), als auch bei dem resultierenden Polymer ($pK_s = 4,5^{[291]}$) handelt es sich um eine Base bzw. Polybase. Somit ist das nukleophile Stickstoffatom bei einem pH-Wert unterhalb von ca. 5 in der Lage, ein Proton aufzunehmen. Das auch oberhalb von fünf gemessene, positive Zetapotential kann damit zusammenhängen, dass die kationischen Ladungen des Partikels an der Oberfläche für die Base schwer zugänglich sind und somit auch oberhalb des pK_s Wertes ein positives Zetapotential resultiert. Der Graph zeigt aber eindeutig einen großen Sprung des Zetapotentials im Bereich des pH-Wertes zwischen 5-6. Die Abbildung 67 stellt den Graphen des gemessenen Zetapotentials, der für die nachfolgenden AFM-Messungen verwendeten Dispersion in Abhängigkeit des pH-Wertes dar.

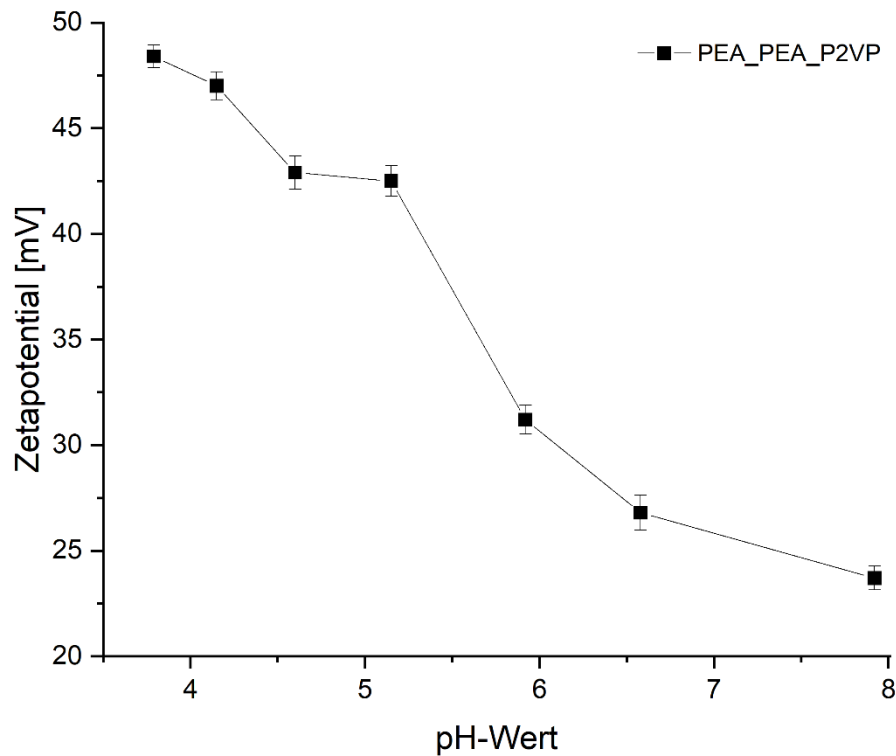


Abbildung 67: Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes von der Kern-Schale-Schale Dispersion PEA_PEA_P2VP.

Die kationischen Kolloidpartikel wurden auf eine negativ geladene Modelloberfläche (Mica) in verdünnter Lösung aufgebracht und am Messtag verschiedene pH-Lösungen darauf getropft. Dabei kam eine saure- (pH=1-2), eine neutrale- (pH= 7) und eine basische- (pH=12) Lösung zum Einsatz. Ziel der AFM-Messungen war es herauszufinden, in welchem System am meisten vertikale Kräfte aufgebracht werden müssen, um die Partikel entlang der Oberfläche zu bewegen. Die nachfolgende Abbildung zeigt den theoretischen Aufbau eines AFMs und die in dem System herrschenden Ladungen. Die verwendete SiO₂-Spitze weist einen isoelektrischen Punkt von 2,3 auf. Somit ist sie oberhalb eines pH-Wertes von 2,3 negativ und unterhalb positiv geladen. Die gewählte Mica-Oberfläche ist pH unabhängig negativ geladen.^[292] Das Zetapotential der verwendeten PEA_PEA_P2VP Partikel wurde wie eben gezeigt mittels eines Zetasizers bestimmt. Die verdünnte Dispersion war nur bis zu einem pH-Wert von ca. 8 stabil. Oberhalb dieses pH-Wertes konnte aufgrund des instabilen Systems kein Zetapotential bestimmt werden.

Atomkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope; AFM*)

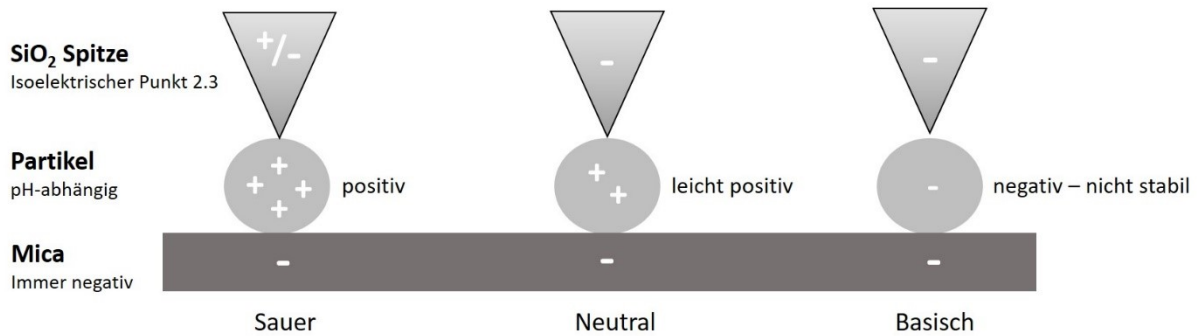


Abbildung 68: Schaubild der vorherrschenden Ladungen der einzelnen Komponenten während der Messungen am Rasterkraftmikroskop.

Die Auswertung der Messungen in der Abbildung 69 zeigt, dass die Partikel bei einem neutralen pH-Wert eine große Ortsbeharrung aufweisen. Es zeigt sich, dass die meiste Anzahl an Partikel bei unter 60 nN an ihrem Platz haften bleiben und es zu keiner Verschiebung kommt. Wohingegen im sauren Bereich bereits bei geringeren vertikalen Kräften (bis ca. 30 nN) die Partikel auf der Oberfläche verschoben werden. Die Messungen zeigen außerdem, dass es im Bereich eines basischen pH-Wertes zu keiner signifikanten Anhaftung der Partikel auf der Oberfläche gekommen ist. Die Partikel lassen sich bereits bei sehr geringen Kräften auf der Oberfläche verschieben. Das bestätigt die Vermutung, dass die negative Mica Oberfläche die gleichnamigen Partikelladungen abstößt. In der Theorie wäre die Vermutung, dass die Partikel bei einem sauren pH-Wert aufgrund des größten Zetapotentials die meiste vertikale Kraft benötigen, um auf der Modelloberfläche verschoben zu werden. Diese Vermutung kann durch die durchgeführten Messungen nicht bestätigt werden. Dies kann mit dem isoelektrischen Punkt der SiO₂-Spitze zusammenhängen. Da die Spitze unterhalb eines pH-Wertes von 2,3 positiv geladen ist, kann dies einen Einfluss auf die ebenfalls positiv geladenen Elastomerpartikel nehmen. Alles in allem bestätigen die Messungen, dass die Partikel in der Lage sind sich auf einer negativen Modelloberfläche anzuhafte und sich erst durch eine angelegte vertikale Kraft verschieben lassen, sonst aber eine recht große Ortsbeharrung aufweisen.

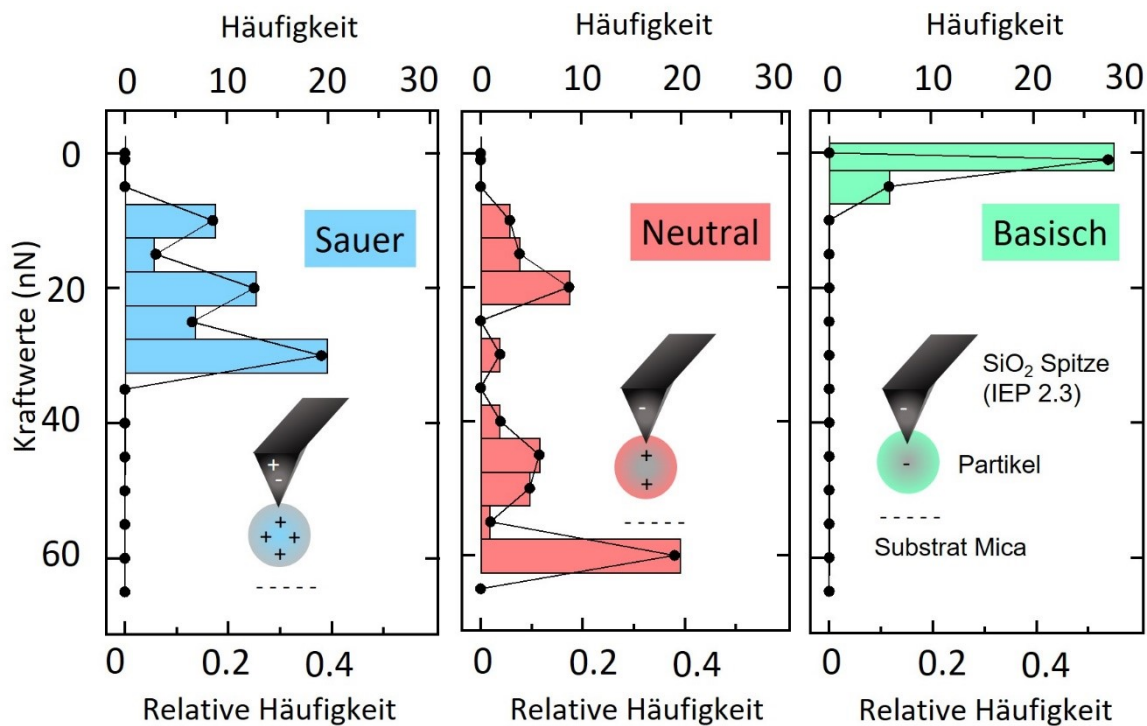


Abbildung 69: Auswertung der durchgeführten pH-abhängigen AFM-Messungen. Die Graphen zeigen auf den x-Achsen die (relativen)-Häufigkeiten und auf der y-Achse die jeweiligen angewendeten Kraftwerte. Zur Übersicht sind die vorherrschenden Ladungen der einzelnen Komponenten während der Messungen am Rasterkraftmikroskop dargestellt.

Beispielhaft zeigt die nachfolgende Abbildung 70 die aufgenommenen AFM-Aufnahmen bei einem sauren pH-Wert und einer angelegten vertikalen Kraft von 20 bzw. 30 nN. Mit dem linken Bild lässt sich die Haftung der Partikel auf der Oberfläche bestätigen, das Rechte zeigt, dass die Partikel bei einer Kraft von 30 nN anfangen sich auf der Modelloberfläche zu verschieben, es zeigen sich deutliche Rollspuren auf den aufgenommenen AFM-Bildern.

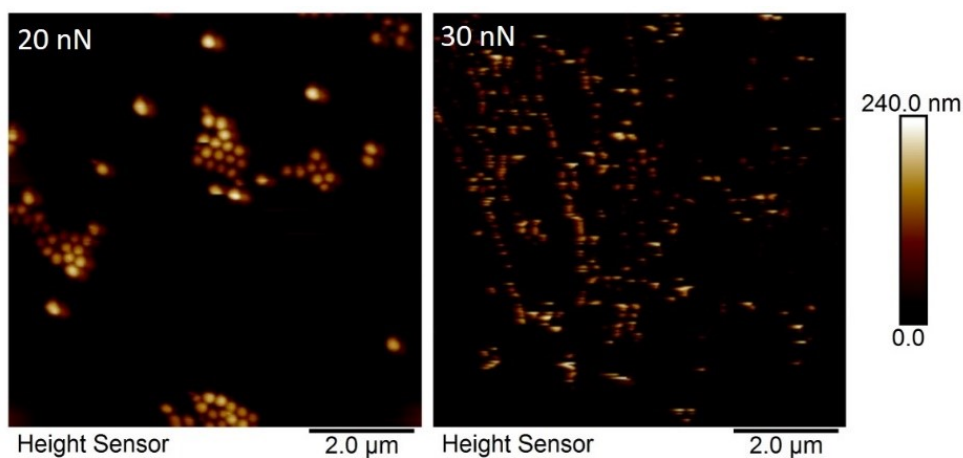


Abbildung 70: AFM-Aufnahmen von PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln auf einer Mica-Modelloberfläche. Die Partikel sind vertikalen Kräften von 20 bzw. 30 nN ausgesetzt.

Adsorption und Desorption von Amin funktionalisierten Kern-Schale Partikeln auf mit reiner Cellulose präparierten Silicawafern

Durch weitere AFM-Messungen sollte die Adsorption bzw. Desorption von funktionalisierten Kern-Schale Partikeln, auf mit reiner Cellulose präparierten Silicawafer, analysiert werden. Die dabei in Betracht gezogenen Partikel trugen in der äußeren Schale pH-abhängige kationische Amin-Funktionalitäten und wurden vor den AFM-Aufnahmen via DSC- und Zetapotential-Messungen analysiert. Die Zetapotentialmessungen dienten dazu, die Partikelladungen in Abhängigkeit des pH-Wertes festzustellen und sind im nachfolgenden untenstehenden Graph dargestellt. Der DSC-Graph zeigt eine Glasübergangstemperatur bei ca. 15 °C und ist im Anhang in Abbildung 116 dargestellt.

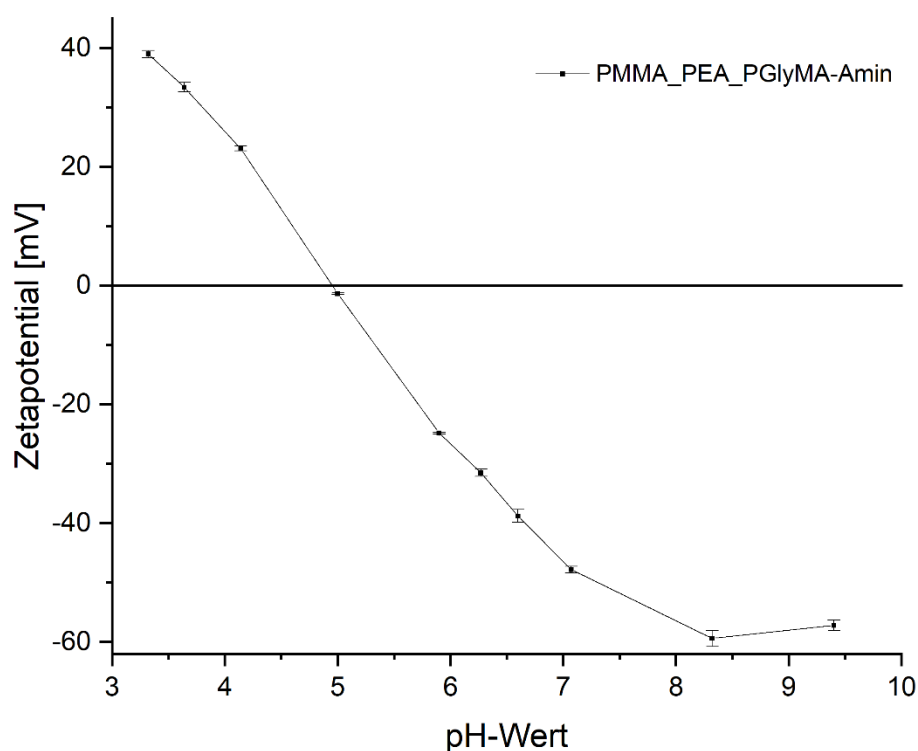


Abbildung 71: Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes von der Kern-Schale-Schale Dispersion PMMA_PEA_PGlyMA-Amin

Der Graph in Abbildung 71 zeigt, dass die Partikel bei einem sauren pH-Wert zwischen ca. 3 und 5 eine kationische Ladung auf ihrer Oberfläche tragen. Somit wurde die Adsorption der Partikel bei den pH-Werten 2, 3 und 4 durch *dip-coating* mit der Cellulose analysiert. Die nachfolgende Abbildung 72 stellt die nach dem *dip-coating* Prozess aufgenommenen AFM-Messungen mit variierendem pH-Wert und konstanter Konzentration von 1 g/L der Partikeldispersion dar. Es zeigt sich, dass bei allen gezeigten pH-Werten eine große Anzahl an einheitlichen Kern-Schale Partikeln auf der anionischen Oberfläche adsorbiert werden konnten.

Die AFM-Messungen lassen vermuten, dass es bei einer erhöhten Ladungsdichte an kationischer Ladung (also bei einem niedrigeren pH-Wert), zur Abstoßung zwischen den Partikeln kommt. Die Aufnahme bei pH-Wert 4 stellt im Gegensatz zu den anderen Aufnahmen eine zunehmende Agglomeration dar, wohingegen bei niedrigerem pH-Wert die Partikel mehr vereinzelt vorliegen. Die bestimmte Partikeldichte liegt bei den durchgeführten Messungen in einen ähnlichen Bereich. Somit lässt sich kein großer Einfluss des pH-Wertes auf die Partikeldichte in der untersuchten pH-Range feststellen. Die Messungen bei pH-Wert 4 weisen eine minimal erhöhte Partikeldichte auf, was aber auch durch die Agglomeration erklärt werden kann.

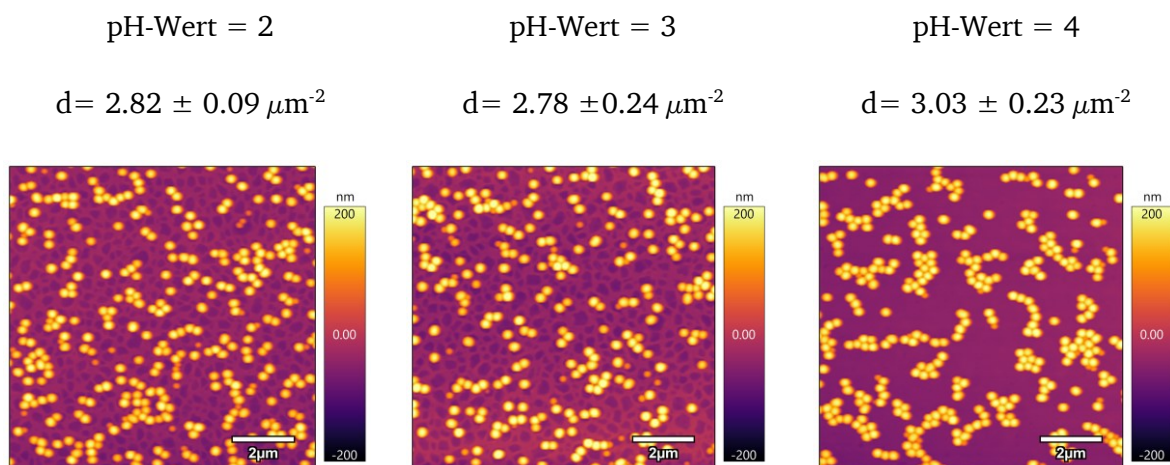


Abbildung 72: AFM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikeln adsorbiert auf einer anionischen Cellulose-Oberfläche. Die Messungen wurden bei konstanter Konzentration der Partikeldispersion von 1 g/L und einem variierendem pH-Wert durchgeführt. In der Abbildung sind außerdem die bestimmten Partikeldichten angegeben.

In nachfolgenden Messungen wurden weitere Partikellösungen mit unterschiedlicher Konzentration angesetzt, um diese auf ihre Adsorptionsfähigkeit bei einen konstanten pH-Wert von 3 zu analysieren. Die Abbildung 73 fasst die dabei entstandenen Ergebnisse zusammen.

Konzentration 0,1 g/L

$$d = 0.31 \pm 0.04 \mu\text{m}^{-2}$$

Konzentration 1 g/L

$$d = 2.78 \pm 0.24 \mu\text{m}^{-2}$$

Konzentration 5 g/L

$$d = 4.25 \pm 0.11 \mu\text{m}^{-2}$$

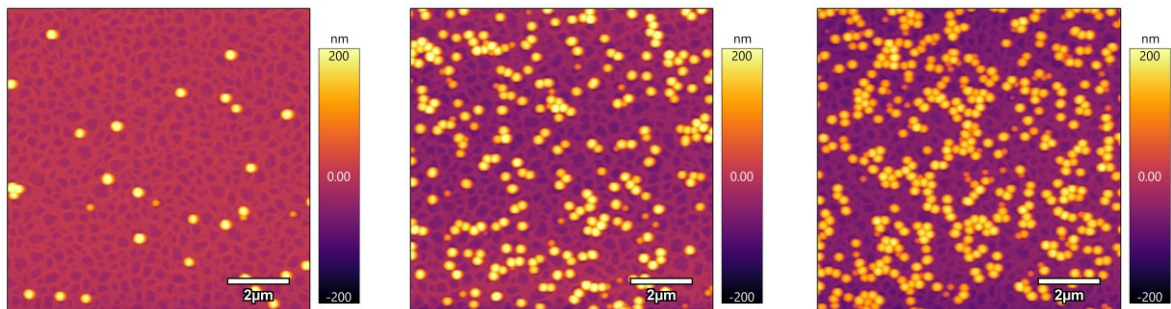
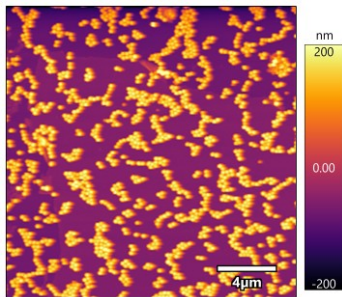


Abbildung 73: AFM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikeln adsorbiert auf einer anionischen Cellulose-Oberfläche. Die Messungen wurden bei konstantem pH-Wert von 3 und einer variierenden Konzentration der Partikeldispersion durchgeführt. In der Abbildung sind außerdem die bestimmten Partikeldichten angegeben.

Dabei zeigt sich, dass mit einer steigenden Konzentration auch eine erhöhte Partikeldichte resultiert. Mehr Partikel in der Dispersion führen dazu, dass die Partikel schneller an die anionische Oberfläche adsorbieren können. Dabei stellt sich die Frage, ob es bei Erhöhung der Adsorptionszeit bei einer geringeren Konzentration zu vermehrten Adsorptionen von Partikel kommt oder ob die Partikelkonzentration generell nicht ausreicht, um mehr Kern-Schale Partikel auf die Oberfläche zu adsorbieren. Dieser Frage könnte in weiteren Analysen nachgegangen werden. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Ladungsdichte auf den Partikeln ausreicht, um Partikel auf die negativ geladene Cellulose-Oberfläche zu adsorbieren. Die Partikel behalten ihre sphärische Form auch auf der Oberfläche während des beschriebenen Adsorptionsprozesses bei.

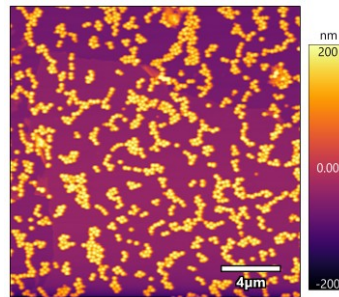
In weiteren Messungen wurde sich mit der Frage auseinandergesetzt, inwieweit es durch Waschschriffe zur Desorption der Kern-Schale Partikel auf der anionischen Oberfläche kommen kann. Dazu wurde im ersten Schritt Silicawafer mit einer Cellulose-Modelloberfläche ausgestattet, bevor die Partikel bei einem pH-Wert von 3 adsorbiert wurden und AFM-Aufnahmen gemacht wurden (1). Der Silicawafer wurde anschließend zweimal in einer pH 3 MilliQ Wasser-Lösung für 5 Minuten gewaschen, getrocknet und jeweils via AFM-Aufnahmen an selbiger Stelle wie zuvor analysiert (2) und (3). Ein letzter Waschvorgang wurde bei einem pH-Wert von 5 durchgeführt (5 min) (4). Die nachfolgende Abbildung 74 fasst die AFM-Aufnahmen zusammen.

Vor Waschvorgang (1)



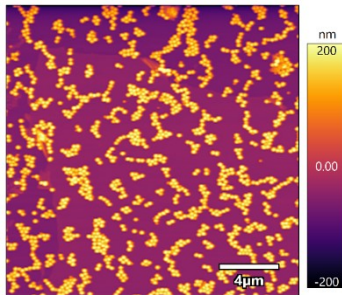
Nach einmaligem
Waschvorgang bei pH 3

(2)



Nach zweimaligem
Waschvorgang bei pH 3

(3)



Nach Waschvorgang bei
pH 5 (4)

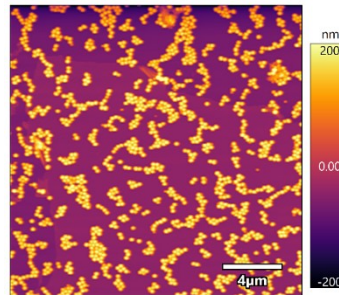


Abbildung 74: AFM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikeln adsorbiert auf einer anionischen Cellulose-Oberfläche mit nachfolgenden durchgeführten Waschvorgängen zur Analyse einer möglichen Desorption der Partikel.

Es kann durch die Aufnahmen festgestellt werden, dass keine sichtbare Desorption aufgrund der durchgeführten Waschschrte eingeleitet wurde. Die funktionalisierten Kern-Schale Partikel bleiben unabhängig von der Anzahl der Waschvorgänge, wie auch der verwendeten pH-Werte auf der Modelloberfläche kleben.

4.3. Analyse und Modifizierung von Baumwolllinters

Die im Laufe der vorliegenden Arbeit verwendeten Baumwolllinters wurden kommerziell erworben. Die fasertypischen Parameter können der Tabelle 34 auf Seite 162 entnommen werden. Im Laufe des nachfolgenden Kapitels wurden die Modifikationen der Baumwolllinters sowohl durch chemische Oxidation, als auch durch Mahlungs- und Fraktionierungsarbeiten beschrieben. Aufgrund dessen, dass die Fasern jedoch auch unmodifiziert, d.h. ohne weitere Vorbereitung zur Herstellung von Prüfblättern verwendet wurde, werden beginnend die unmodifizierten BWLs analysiert.

4.3.1. Analyse von herkömmlichen Baumwolllinters

Aufgrund der chemischen Struktur von Cellulose (vgl. Kapitel 3.6.1) besitzen die verwendeten Baumwolllinters pH- abhängige anionische Oberflächenladungen. Da diese Ladungen essentiell wichtig bei der Herstellung der neuartigen Prüfblätter, im Zuge der vorliegenden Arbeit, sind wurde diese durch geeignete Zetapotential-Messungen untersucht. In der Literatur sind bereits ähnliche Messungen an handelsüblichen BWLs durchgeführt worden (vgl. Kapitel 3.9.1). Da das Oberflächenpotential bei den durchgeführten Messungen abhängig von pH-Wert und der Leitfähigkeit der zu analysierenden Probe ist, wurden die Messungen bei variierendem pH-Wert und einer konstanten Leitfähigkeit von ca. 2 mS/cm durchgeführt. Vor den jeweiligen Messungen wurden ca. 20 mg Faserstoff aus den kommerziell erworbenen BWL-Platten abgewogen und in 10 mL dest. Wasser suspendiert, ehe der pH-Wert mit einer pH-Elektrode und die Leitfähigkeit mit einer Leitfähigkeitselektrode bestimmt wurde. Zum Einstellen der beiden Parameter wurden 1 M HCl bzw. 1 M NaOH-Maßlösungen verwendet. Die jeweilige Messzeit wurde auf 90 Minuten festgelegt und abschließend der Mittelwert aller Messwerte für das resultierende Oberflächen-Zetapotential gebildet. Abbildung 75 stellt die Messwerte der durchgeführten Messungen graphisch dar.

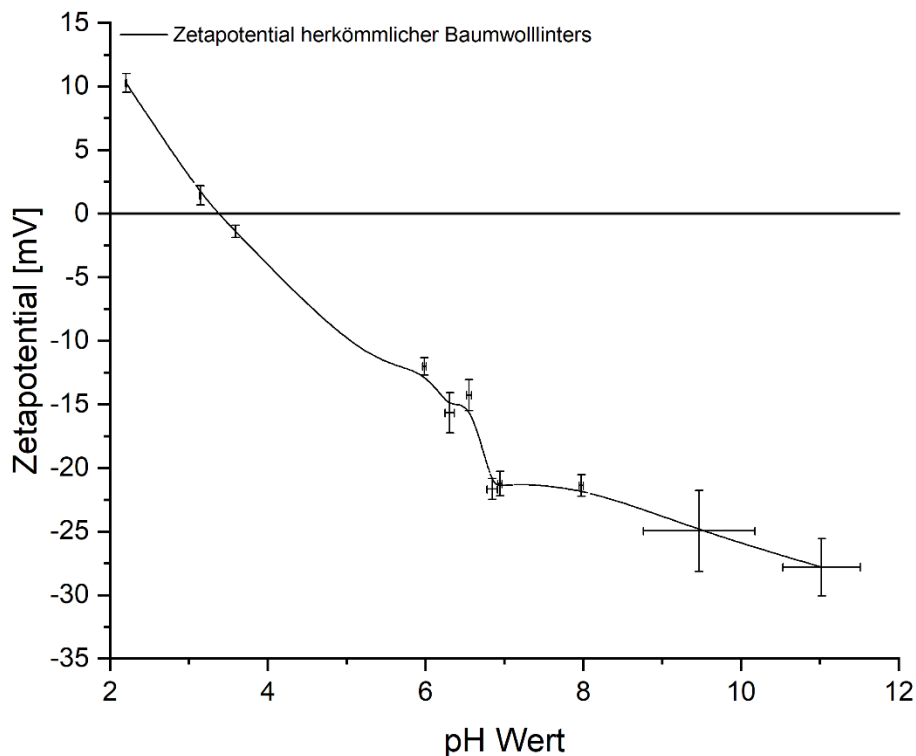


Abbildung 75: Zetapotentialmessungen der Baumwollinters-Suspension als Funktion des pH-Wertes bei einer konstanten Leitfähigkeit von 2 mS/cm.

Die durchgeführten Messungen zeigten, dass das Zetapotential kontinuierlich mit Zunahme des pH-Wertes abnimmt. Grund für die Abnahme des Potentials ist die Deprotonierung der Carboxylgruppen des zu untersuchenden Zellstoffs. Der Verlauf des Graphen korreliert mit dem in Kapitel 3.9.1 dargestellten Verlauf an Literaturwerten.^[260] Die Absolutwerte der vermessenen BWLs liegen in einem ähnlichen Bereich, wie die zum Vergleich herangezogenen Messungen. Beim neutralem pH-Wert stellt sich im Rahmen der gemessenen Fehler, ein nicht mehr stark schwankendes Zetapotential ein. In diesem Messbereich sind alle zugänglichen Carboxylgruppen bereits deprotoniert. Die Messungen im basischen pH-Wert Bereich stellen wiederum ein enormes Schwanken, sowohl des gemessenen pH-Wertes, als auch des resultierenden Zetapotentials dar. Es lässt sich vermuten, dass in diesem pH-Wert Bereich neue nicht bereits zugängliche funktionelle Gruppe der Cellulose im Zuge der Messungen detektiert werden, die zu einem niedrigeren Zetapotential beitragen. Eventuell kommt es hier bereits zu Deprotonierung vorhandener Hydroxylgruppen der Glucose-Einheiten der Cellulose.

Zur Verbildlichung der verwendeten Baumwollinters wurden Rasterelektronenaufnahmen, der erst suspendierten, dann getrockneten Baumwollinters angefertigt. In Abbildung 76 sind die REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen zusammengetragen.

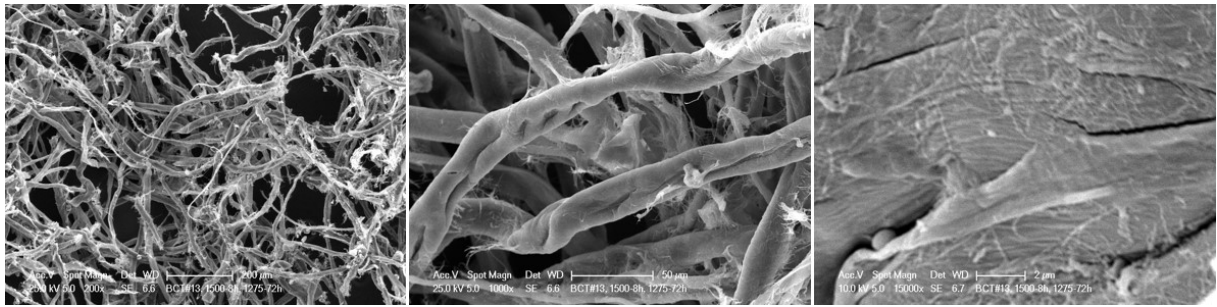


Abbildung 76: REM-Aufnahmen der verwendeten Baumwollinters bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die Aufnahmen bestätigen den erwarteten hierarchischen Aufbau von Cellulosefasern in Makro- und Mikrofibrillen. Die auf der Oberfläche befindlichen funktionellen Gruppen der BWLs wurden mittels FT-IR Spektroskopie analysiert. In Abbildung 77 ist der Graph der durchgeführten IR-Messung dargestellt. Alle charakteristischen Banden wurden unter Zuhilfenahme der Literatur den vorhandenen Gruppen der Cellulose in Tabelle 23 zugeordnet. [262-263, 288]

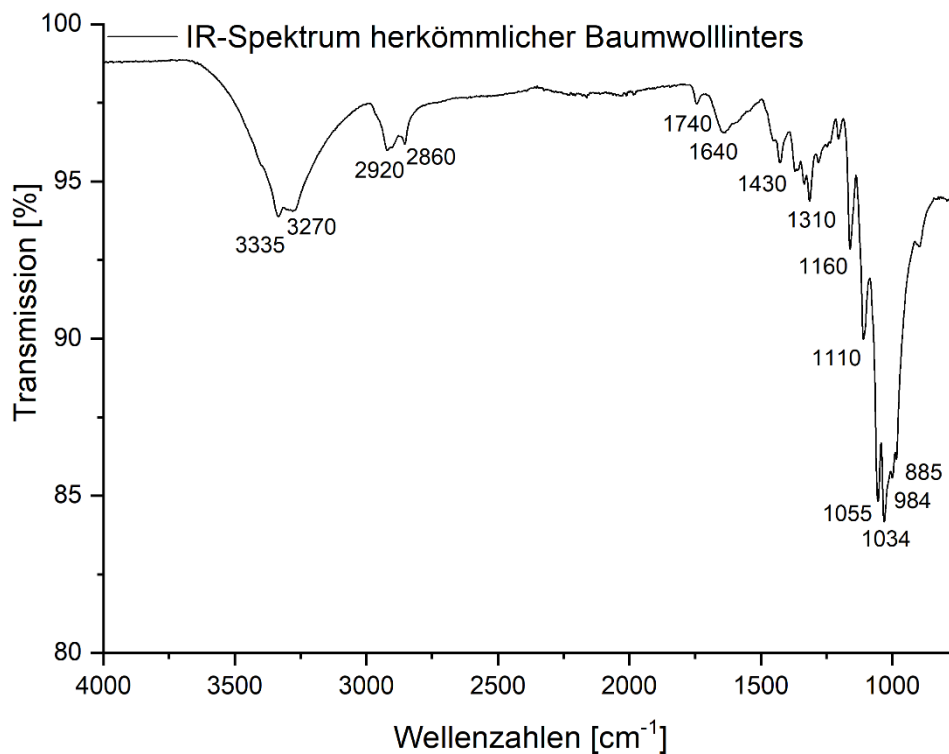


Abbildung 77: Aufgenommenes IR-Spektrum der herkömmlichen verwendeten Baumwollinters.

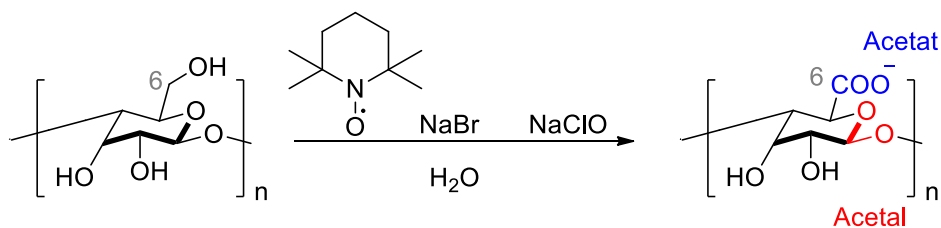
Tabelle 23: Zuordnung der charakteristischen Banden des IR-Spektrums der verwendeten herkömmlichen Baumwolllinters.

Bande [cm⁻¹]	Zugeordnete Gruppe und Schwingungen
3335	O-H Brücken
3280	O-H Brücken
2920	C-H Valenzschwingung
2860	C-H Valenzschwingung
1740	C=O Valenzschwingung
1640	H-O-H Adsorptionswasser
1430	C-H Deformationsschwingung
1310	O-H Deformationsschwingung
1160	C-O-C Valenzschwingung
1110-1034	C-O Valenzschwingung
984	C-H Deformationsschwingung
885	-CH ₂ Deformationsschwingung

Herkömmliche Faserstoffe, wie die hier verwendeten Baumwolllinters können durch Faserbehandlungsmethoden, wie z.B. Fraktionierungen oder Mahlungen ihre Parameter, wie Faserlänge oder Faserdurchmesser verändern. Auch die Oberflächeneigenschaften, wie die Zugänglichkeiten der Ladungen an der Oberfläche können durch die genannten Behandlungsmethoden beeinflusst und verändert werden. Aus diesem Grund werden auch die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten BWLs Mahlungs-Prozesse und nachfolgenden Fraktionierungen des gemahlten bzw. herkömmlichen Faserstoffs unterzogen, um den resultierenden Faserstoff chemisch zu analysieren und zu modifizieren. Die fasertypischen Parameter wurden an einem FS5-Gerät bestimmt. Die Durchführungen und Analyseergebnisse sind in Kapitel 6.9 zusammengefasst. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Faserlängen des verwendeten Faserstoffs durch die durchgeführten Mahlungs- und Fraktionierungsarbeiten reduziert werden können (Lc(n) von 1,0 mm bzw. 1,3 mm bis hin zu ca. 0,3 mm). Da sich mit Veränderung der Faserlänge auch die mechanischen Eigenschaften der Fasern ändern ist der Aspekt der veränderbaren Faserlänge ein Faktor für die vorliegende Arbeit. Inwieweit sich die gemahlten und fraktionierten Fasern für eine Oxidation eignen wird im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

4.3.2. Oxidation von Baumwolllinters

Durch eine gezielte Oxidation der C₆-OH Gruppe der Cellulose sollen die anionischen Carboxyl-Funktionalitäten im Faserstoff erhöht werden. Ziel der durchgeführten TEMPO-Oxidation ist es letztendlich, dass die zuvor synthetisierten kationischen Elastomerpartikel durch die erhöhte anionische Ladungsdichte vermehrt mit den Fasern in Wechselwirkung treten und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Faserfragmenten ersetzen. Die entstehenden elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (eingesetzt als Polyelektrolyten) und der entgegengesetzten geladenen Oberfläche sind wichtig für die gewollte Adsorption. Beeinflusst wird eine solch durchgeführte Adsorption von mehreren Parametern. Vor allem die Ladungsdichte des eingesetzten Polyelektrolyten, wie auch die Ladungsdichte der verwendeten Oberfläche spielen wohl die wichtigste Rolle.^[293-294] Aber auch die Elektrolytkonzentration und der pH-Wert sind ebenfalls wichtige Faktoren bei der Adsorption.^[295] In den durchgeführten Arbeiten wird sich mit der Frage auseinandergesetzt, inwieweit sich oxidierte Fasern für die Herstellung der neuartigen Papiere im Zuge dieser Arbeit eignen. Nachfolgend wird die TEMPO-Oxidation schematisch dargestellt. Die theoretischen Hintergründe der Reaktion wurden bereits in Kapitel 3.6.1 detailliert dargestellt.



Schema 17: Reaktionsgleichung der gezielten Oxidation der C₆-OH Gruppe der Cellulose.

Es wurden verschiedene Faserstoffe oxidiert, herkömmliche BWLs, gemahlene und fraktionierte F200 Fasern und die über die Firma WEIDMANN bezogenen mikrofibrillierten Fasern. Die detaillierte Durchführung der Oxidationen ist im Experimententeil ab Seite 210 zusammengefasst. Um eine erfolgreiche Synthese zu belegen wurden die oxidierten Fasern nach beendeter Reaktion und Aufreinigung analysiert. Zur Analyse wurden Polyelektrolyttitrationen nach der über Nacht Adsorption von PolyDADMAC, Leitfähigkeitstiration zum Bestimmen der Carboxyl-Einheiten und IR-Spektren zur Detektion von funktionellen Gruppen durchgeführt. Nachfolgend wird detailliert die Auswertung der Oxidation von herkömmlichen BWL dargelegt. Die Polyelektrolyttitrationen wurde erstmals 1952 von TERAYAMA et al. veröffentlicht. Sie beruht auf der stöchiometrischen Reaktion zwischen einer positiv und einer negativ geladenen Spezies (hier: Verwendung geladener Polymere).^[296] Für die Polyelektrolyttitrationen wurden sowohl oxidierte als auch nicht oxidierte Baumwolllinters mit einer definierten Menge an kommerziell

erworbenem PDADMAC über Nacht auf eine Schüttelplatte gestellt. Ziel dieser Messungen war es qualitativ zu beweisen, dass die oxidierten Baumwollinters mehr Polymer auf der Faseroberfläche adsorbieren als die herkömmlichen Baumwollinters. Dafür wurde der Überstand der Faserstoffproben mit einem anionischen Polymer am nächsten Tag gegentitriert. Je mehr kationisches Polymer von den anionischen Fasern adsorbiert wurde, umso weniger davon befindet sich am Folgetag im Überstand und umso weniger anionisches Polymer muss bei der Polyelektrolyttitration verbraucht werden, um den Überstand zu neutralisieren. In Abbildung 78 sind die Graphen der Polyelektrolyttitrationen der oxidierten und herkömmlichen Baumwollinters gegenübergestellt (Mittelwert der jeweiligen Doppelbestimmung). Als anionisches Titrimittel diente eine käuflich erworbene Kaliumpolyvinylsulfat-Lösung.

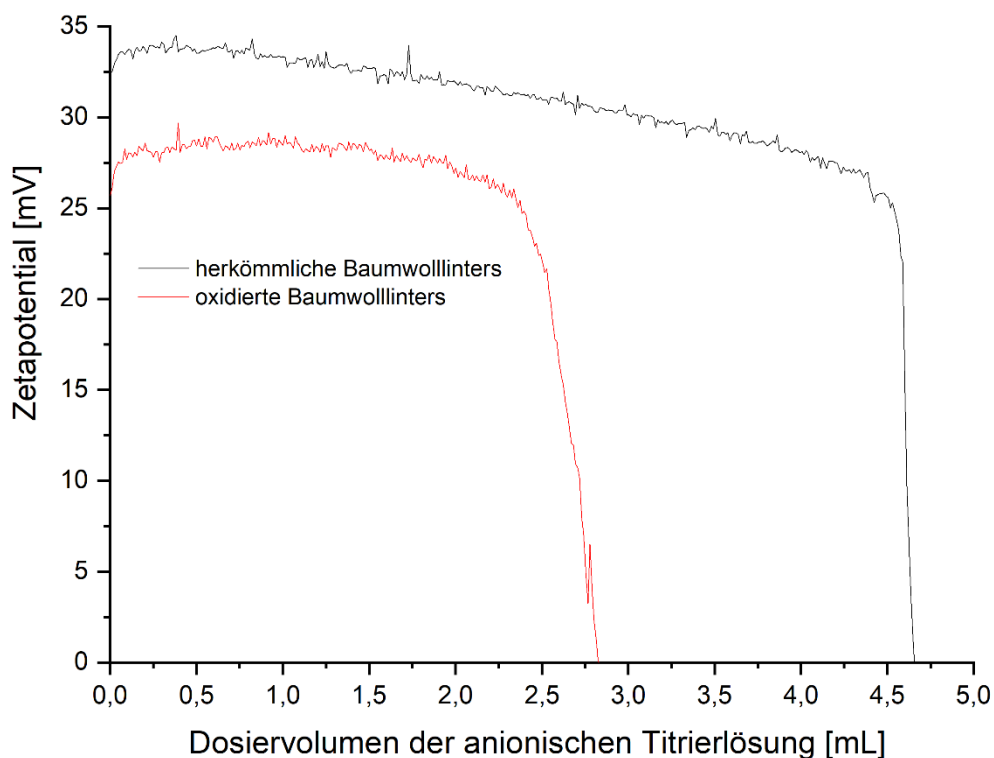


Abbildung 78: Graph der durchgeführten Polyelektrolyttitration. Das noch vorhandene nicht an die Fasern adsorbierte PDADMAC im Überstand wurde mit einer anionischen Kaliumpolyvinylsulfat-Lösung gegentitriert.

Die Messungen bestätigen, dass zur Neutralisation des Überstands der oxidierten Fasern weniger anionische PPVS-Lösung verbraucht wird, als bei dem Überstand der herkömmlichen Baumwollinter-Fasern. Damit bekräftigen die Messungen die Vermutung, dass von den oxidierten Fasern mehr PDADMAC-Moleküle absorbiert werden konnten und somit weniger im Überstand vorhanden ist. Daraus folgt, dass weniger anionische Lösung verwendet werden muss, um die Lösung zu neutralisieren. Aufgrund dessen, dass die Absolutwerte des Zetapotentials u.a. auch vom pH-Wert und der Leitfähigkeit der zu untersuchenden Lösung

abhängig sind, können über diese Messungen keine weiteren Aussagen getroffen werden. Während der vorgestellten Polyelektrolyttitration werden nur die für das Polymer zugänglichen Ladungen detektiert. Um jedoch die Gesamtladungen an Carboxyl-Einheiten zu bestimmen wurden konduktometrische Titrationsmessungen (auch bekannt als Leitfähigkeitstirationen) durchgeführt. Das Prinzip dieser Analysemethode beruht darauf, dass während der Titration, Ionen durch andere Ionen ersetzt werden. Die verwendeten Ionen unterscheiden sich signifikant in ihrer ionischen Leitfähigkeit bzw. in ihrer Mobilität.^[297] Durch den in der Lösung stattfindenden Austauschprozess der Ionen variiert die Leitfähigkeit der Lösung während der Titration. Aufgrund dessen, dass während der Leitfähigkeitstiration, die Titration mit Natronlauge und nicht wie bei der Polyelektrolyttitration, mit einem Polyelektrolyten durchgeführt wird, können mögliche Diffusionsprozesse vernachlässigt werden und es werden alle Carboxyl-Gruppen nachgewiesen. In der vorliegenden Arbeit wurde der jeweiligen Fasersuspension zur Bestimmung der Konzentration an Carboxylgruppen (gilt als schwache Säure) zunächst eine starke Säure (Salzsäure) zugesetzt, um alle Carboxylate zu protonieren, um diese dann mit einer starken Base (Natronlauge) zu titrieren.^[298] Wird die Leitfähigkeit als Funktion des zugegebenen Volumens an Titriermittel aufgetragen, kann graphisch der Äquivalenzpunkt ermittelt werden. Die vorgestellte Leitfähigkeitstiration wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit sowohl an herkömmlichen als auch an oxidierten Baumwollinters in Doppelbestimmung durchgeführt. Die resultierenden Graphen sind im Anhang ab Seite 256 dargelegt, die nachfolgende Abbildung 79 stellt beispielhaft den Graphen einer konduktometrischen Titration dar. Aus den jeweiligen Graphen lassen sich durch mathematische Bestimmung der Wendepunkte der Carboxylat-Gehalt des jeweiligen Faserstoffes bestimmen (Differenz der bestimmten linearen Bereiche).

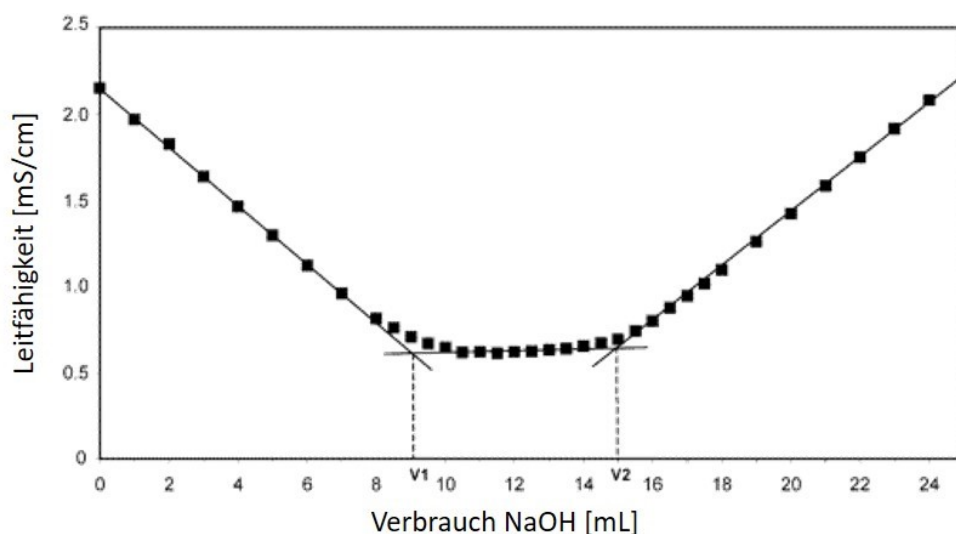


Abbildung 79: Typischer Verlauf einer konduktometrischen Titrationskurve einer oxidierten Cellulose. Abbildung von PEREZ et al. mit Genehmigung von ACS Publications.^[298]

Der Verlauf des Graphen während der Titration ist wie folgt zu erklären: zu Beginn neutralisiert die zugeführte Base (NaOH) die starke Säure (HCl). Die Leitfähigkeit nimmt in diesem Bereich ab, da die hochbeweglichen Wasserstoff-Ionen der Salzsäure mit den Hydroxid-Ionen der Base (NaOH) zu Wasser und NaCl-Salz reagieren. Die Abnahme der Leitfähigkeit setzt sich bis zu einem Tiefpunkt fort (V1). Ab diesem Wendepunkt reagieren nun die schwachen Säuregruppen der Cellulose mit dem zugeführten NaOH, da die Salzsäure bereits komplett neutralisiert als Wasser und Natriumchlorid-Salz vorliegt. In diesem Bereich wird keine signifikante Änderung der Leitfähigkeit detektiert, da die Dissoziation der schwachen Säuregruppen langsamer und schwächer verläuft. Ein weiterer Wendepunkt wird erreicht, wenn alle Carboxyl-Gruppen der Cellulose neutralisiert sind (V2). Ab diesem Zeitpunkt steigt die Leitfähigkeit wieder stetig an, da bewegliche OH⁻-Ionen zur Salzlösung hinzugegeben werden, die nicht mehr für eine Neutralisationsreaktion verbraucht werden und somit in der Lösung zurückbleiben.^[265] Die errechneten Carboxylat-Gehalte aus den durchgeführten Leitfähigkeitstitrationsen sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Mathematisch bestimmte Konzentration an Carboxygruppen der Baumwollinters vor und nach der Oxidation (bestimmt durch Leitfähigkeitstitrationsen).

Verwendeter Zellstoff	Mittelwert c_{COOH} [mmol/g]
herkömmliche BWL	0,0537
oxidierte BWL (4 h; 5 mmol NaClO pro Gramm Cellulose)	1,0193

Die resultierten Ergebnisse liegen in einem ähnlichen Bereich wie die bereits von SAITO et al. publizierten Werte (0,019 mmol/g für original Cellulose I und 0,743 mmol/g für 24 h oxidierte Cellulose I)^[183, 188]. Da jeder verwendete Zellstoff unterschiedlich gewonnen und verarbeitet wird sind die Werte der Säuregruppen nicht übereinstimmend. Außerdem ist die Reaktionszeit und die Menge an zugesetztem Natriumhypochlorid pro Gramm Cellulose entscheidend bei der TEMPO-Oxidation.^[187, 265]

Zur weiteren Analyse der oxidierten Fasern wurde ein FT-IR Spektrum der oxidierten Fasern aufgenommen und dem Spektrum der herkömmlichen BWLs gegenübergestellt (vgl. Abbildung 80).

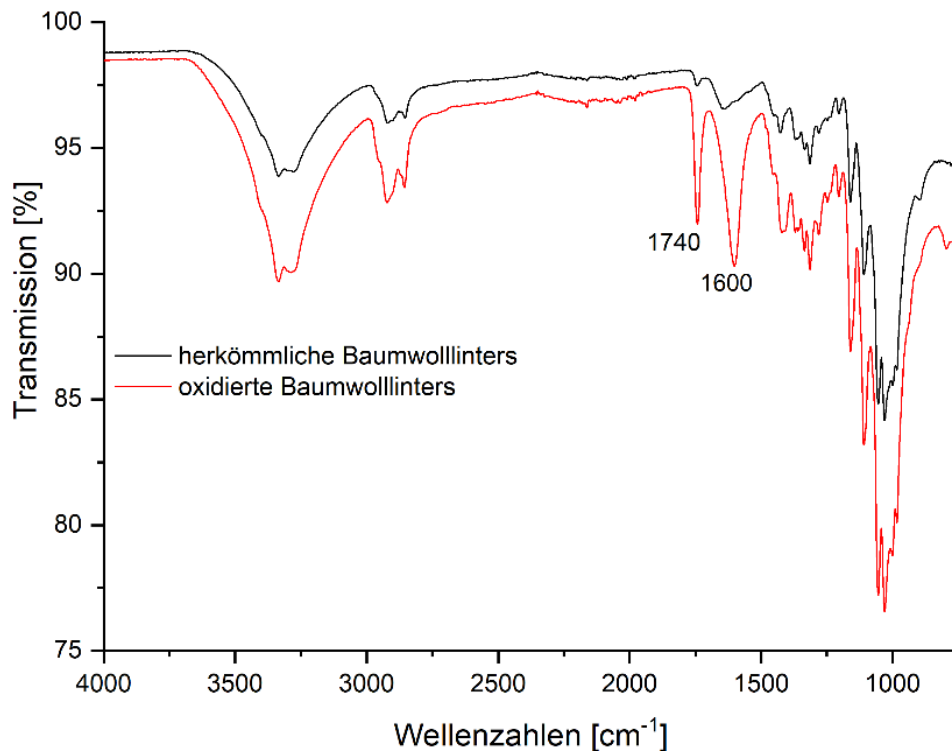


Abbildung 80: Aufgenommene IR-Spektren der herkömmlichen und oxidierten Baumwollintere-Fasern.

Die Graphen stellen eine enorme Intensitätssteigerung der Banden bei 1740 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} dar. Dabei ist die erste Bande der C=O Valenzschwingung zuzuordnen, die von der gesättigten Carboxyl-Gruppe ausgelöst wird.^[298-299] Die Bande lässt sich nach HESSE et al. Carboxylat-Ionen zuordnen.^[288] Die Banden der C-O Schwingungen (im Bereich im 1100 cm^{-1}) aus dem Cellulose-Rückgrat bleiben unverändert, was die selektive Oxidation des C_6 bestätigt.^[265] Somit bestätigt auch diese Analysemethode die erfolgreiche Oxidation der Baumwollintere.

Zur Bestimmung der Oberflächenladungen des oxidierten Faserstoffs wurden Zetapotentialmessungen bei konstanter Leitfähigkeit (2 und $0,8\text{ mS/cm}$) und variierendem pH-Wert durchgeführt. Für die Messungen wurden 20 mg oxidierte Faserstoff in 10 mL dest. Wasser suspendiert, ehe der pH-Wert und die Leitfähigkeit mit einer jeweiligen spezifischen Elektrode eingestellt wurde. Jede Messung wurde 90 Minuten durchgeführt und für die graphische Darstellung der Mittelwert der Messung herangezogen. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 81 dargestellt.

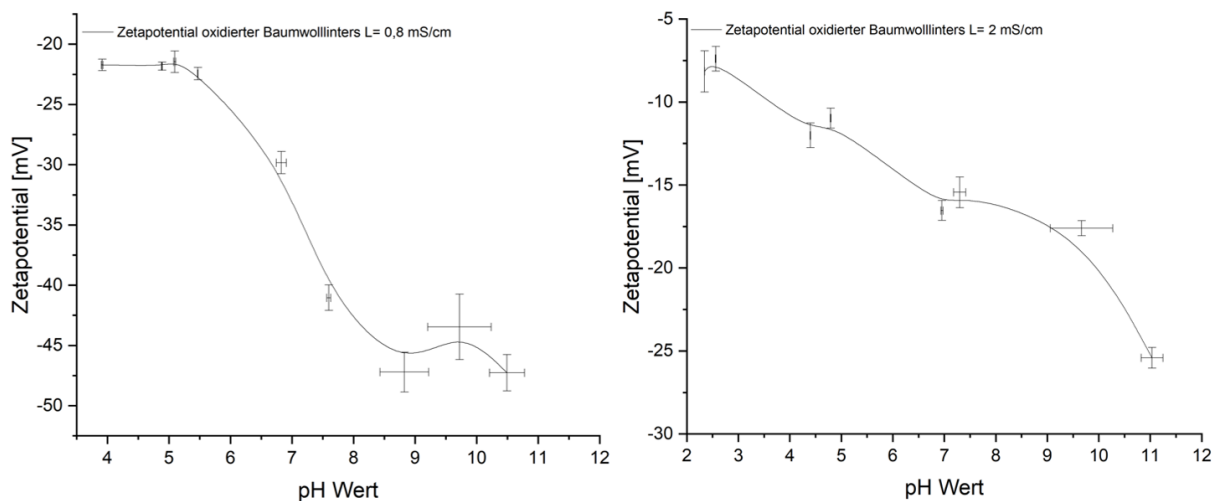


Abbildung 81: Zetapotentialmessungen der oxidierten Baumwollinters-Suspensionen als Funktion des pH-Wertes bei einer konstanten Leitfähigkeit von links 0,8 mS/cm und rechts 2 mS/cm.

Der Verlauf des Zetapotentials der oxidierten Baumwollinters ist mit dem der herkömmlichen zu vergleichen (Abbildung 75). Das stetig sinkende Zetapotential in Korrelation mit dem steigendem pH-Wert wird durch die Deprotonierung der Carboxygruppen ausgelöst. Die Absolutwerte der Zetamessungen liegen in der untersuchten pH-Wert Range zu keiner Zeit im positiven Bereich. Ähnlich wie bei den herkömmlichen BWLs gestalten sich die Messungen im basischen pH-Wert Bereich schwierig. Hier kommt es zu starken Schwankungen des pH-Wertes und der resultierenden Oberflächenladung. Auch in diesem Fall decken sich die Ergebnisse mit denen der herkömmlichen Baumwollinters. Durch das Absenken des pH-Wertes könnten vorher nicht zugängliche funktionelle Gruppen detektiert werden. Außerdem ist die Deprotonierung der Hydroxy-Gruppen der Cellulose möglich. Auch mit diesen Messungen bestätigt sich, dass die Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe enorm die Absolutwerte beeinflusst (vgl. Abbildung 26).^[260]

Nicht nur die unveränderten, käuflich erworbenen Baumwollinters wurden einer TEMPO-Oxidation unterzogen, auch modifizierte Fasern wurden oxidiert. Dabei wurden zum einen die gemahlene und fraktionierten F200 Baumwollinters und die von der Firma WEIDMANN erhaltenen mikrofibrillierten Fasern oxidiert. Die genauen Einwaagen der durchgeführten Synthesen können dem Experimenterteil ab Seite 213 entnommen werden. Auch diese Fasern wurden nach beendeter Reaktion und Aufarbeitung mittels Polyelektrolyttitration und Leitfähigkeitstitration analysiert. Die Ergebnisse der Polyelektrolyttitrationen sind im Anhang in Abbildung 117 und Abbildung 118 zusammengefasst. Die Analyse bestätigt die bereits getroffenen Aussagen in diesem Kapitel und werden nicht noch einmal separat diskutiert. Auch die Ergebnisse der Leitfähigkeitstitrationen decken sich mit denen hier diskutierten. In der

nachfolgenden Tabelle 25 sind die mathematisch bestimmten Konzentrationswerte der vorhandenen Carboxygruppen der jeweils verwendeten Fasern zusammengefasst.

Tabelle 25: Mathematisch bestimmte Konzentration an Carboxygruppen in den gemahlene und fraktionierten F200 BWLs sowie der mikrofibrillierten Fasern vor und nach der Oxidation (bestimmt durch Leitfähigkeitstitrationen).

Verwendeter Zellstoff	Mittelwert c_{COOH} [mmol/g]
gemahlene und fraktionierte F200	0,0252
oxidierte gemahlene und fraktionierte F200 (4 h; 5 mmol NaClO pro Gramm Cellulose)	1,2100
mikrofibrillierte Fasern	0,1227
oxidierte Mikrofibrillierte Fasern (4 h; 5 mmol NaClO pro Gramm Cellulose)	1,0799

Die bestimmten Konzentrationen zeigen, dass durch die TEMPO-Oxidation die Konzentration bei beiden verwendeten Zellstoffen enorm erhöht werden konnte. Durch diese Analysen ist von einer erfolgreichen Oxidation auszugehen. Die Ergebnisse der gemahlene und fraktionierten Cellulose lassen vermuten, dass die Oberflächengruppen durch die Modifizierungsprozesse (Mahlung und Fraktionierung) für die Oxidation nun etwas besser zugänglich sind. Die mikrofibrillierten Fasern der Firma WEIDMANN weisen bereits vor der Oxidation einen höheren Anteil an Carboxy-Gruppen auf. Aber auch diese Konzentration konnte durch die TEMPO-Oxidation enorm gesteigert werden. Die nachfolgenden REM Bilder zeigen, dass das Rühren während der Oxidation und die damit verbundene mechanische Reibung dazu führt, dass die kleineren Faserfragmente von der Cellulose-Faser abgetrennt werden und die Faser dadurch optisch glatter wirkt. Weitere Veränderung sind anhand der REM-Bilder nicht festzustellen. Die Aufnahme der mikrofibrillierten Fasern bestätigt die starke Zunahme der Oberfläche durch die Mikrofibrillierung. Die Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskops reicht nicht für die Auflösung der mikrofibrillierten Fasern aus, ein scharfes Bild der oxidierten mikrofibrillierten Fasern war nicht möglich.

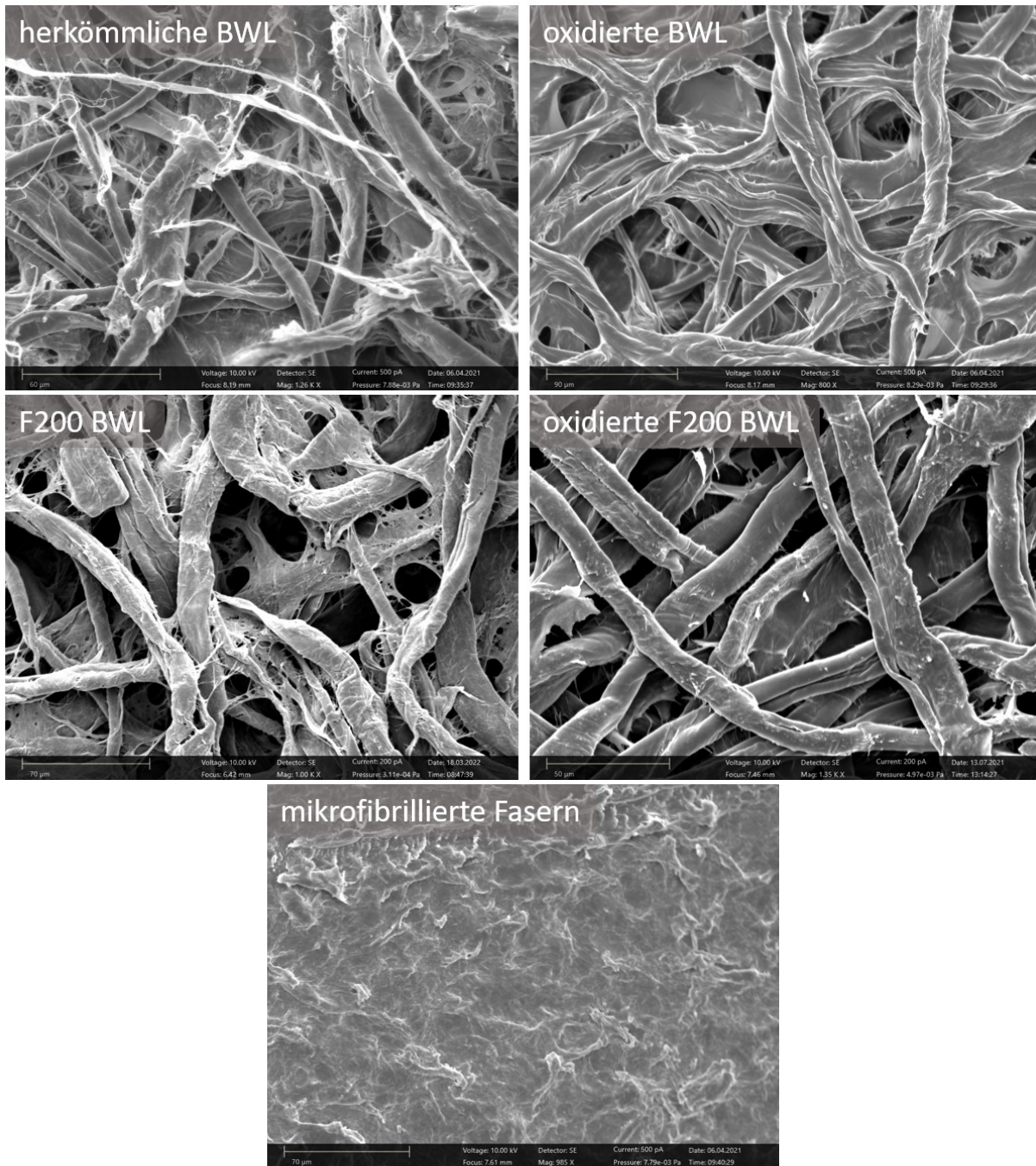


Abbildung 82: REM-Aufnahmen der verwendeten Faserstoffe vor und nach der TEMPO-Oxidation (Oben = herkömmliche BWLs; Mitte= F200 BWLs und Unten= mikrofibrillierte Fasern).

4.3.3. Thermische Analyse des verwendeten Fasermaterials

Es stellt sich die Frage, inwieweit sich die im vorherigen Kapitel vorgestellte und diskutierte gezielte TEMPO-Oxidation des C₆ des Cellulose Moleküls auf das thermische Verhalten der Cellulosefasern auswirkt. Für die nachfolgenden thermischen Untersuchungen wurden zum einen aus den Faserplatten suspendierte herkömmliche und zum anderen teilweise C₆-carboxylierte Cellulose Baumwollinters mit einem Carboxylat-Gehalt von 1,02 mmol/g untersucht. In der nachfolgenden Abbildung 83 sind die thermogravimetrischen Analysen der Baumwollinters vor und nach der Oxidation zusammengefasst.

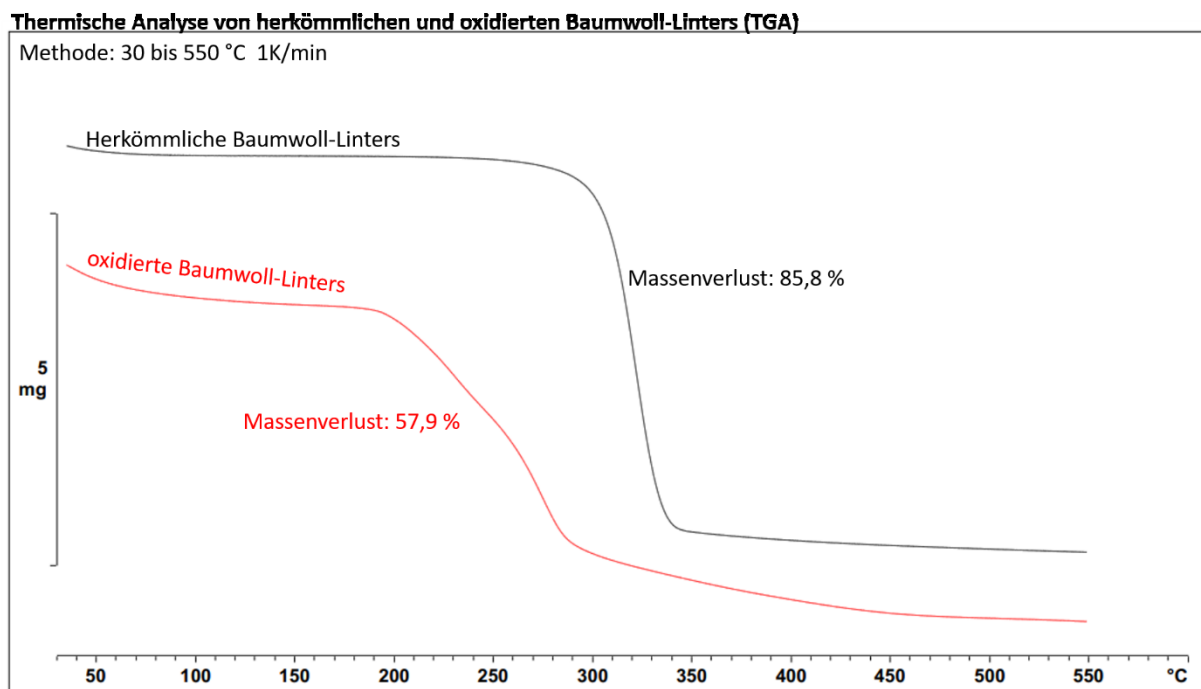


Abbildung 83: TGA-Messungen der herkömmlichen Baumwollinters vor und nach der durchgeführten Oxidation. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einem Temperaturprogramm von Raumtemperatur bis 600 °C und einer Heizrate von 1 K/min.

Der Vergleich der Graphen zeigt, dass die Zersetzungstemperatur der oxidierten Fasern im Gegensatz zu den ursprünglichen deutlich niedriger liegt. Die oxidierten Fasern zersetzen sich bereits bei einer Temperatur von ca. 190 °C, wohingegen die Zersetzung der ursprünglichen Cellulosefasern erst bei ca. 280 °C einsetzt. Grund hierfür sind wahrscheinlich die gebildeten Natriumcarboxylat-Gruppen aus den primären C₆-Hydroxylgruppen der Cellulose.^[300-301] Selbige Beobachtung machte bereits FUKUZUMI et al. im Jahr 2010. Auch in seinen Arbeiten zersetzen sich die oxidierten Fasern wesentlich früher.^[302] BRITTO et al. berichtete 2009, dass sich Carboxymethylcellulose aufgrund der Decarbonisierung der Natrium-Carboxylgruppen bei niedrigeren Temperaturen als ursprüngliche Cellulose abbaut.^[300]

Die Ergebnisse der durchgeführten TGA-Messungen decken sich also mit denen der Literatur.^[303] Zu allererst zersetzen sich die oxidierten Anteile der Cellulose, bevor sich die nicht für die Oxidation zugänglichen und somit von der Oxidation unangetasteten Anteile zersetzen. In der Literatur wurde sich bereits in vielen Arbeiten damit beschäftigt, welche Hydroxyl-Gruppen oxidiert werden. Es wird bewiesen, dass die Oxidation hauptsächlich an den kristallinen Mikrofibrillen-Oberflächen der Cellulose und nicht im Inneren der Mikrofibrille stattfindet.^[304-306] Um weitere mögliche thermische Veränderungen der Baumwollinters vor und nach der Oxidation herauszufinden wurden dynamische Differenzkalorimetrie Messungen, sowohl der ursprünglichen als auch der oxidierten Cellulosefasern durchgeführt (vgl. Abbildung 84).

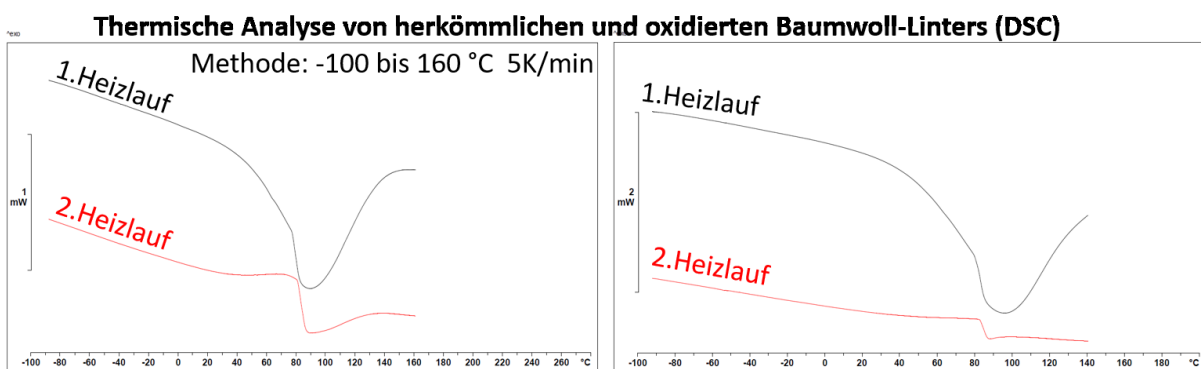


Abbildung 84: DSC-Thermogramme der vermessenen Baumwollinters vor (links) und nach der durchgeführten Oxidation (rechts). Die dargestellte Kurve entspricht dem ersten und zweiten Heizlauf von -100 °C bis ca. 160 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 5 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Da bereits bei 190 °C, wie durch die TGA gezeigt, die Zersetzung der oxidierten Baumwollinters beginnt wurde die DSC-Messmethode diesem Wert angepasst. Aus den oben dargestellten DSC-Kurven lassen sich keine weiteren thermischen Übergänge der vermessenen Baumwollinters erkennen. Der starke endotherme Prozess der bei ca. 80 °C einsetzt ist typisch für solche Faserstoffproben. In diesem Bereich kommt es zum Verlust der absorbierten Wassermoleküle, welches sich durch Wasserstoffbrückenbindungen an den Zellstoff angelagert hat.^[307] Auch im 2. Heizlauf ist dieser endotherme Prozess in geminderter Form weiterhin vorhanden, da sich vermutlich noch Restwasser an den Fasern befindet. Die DSC-Messungen zeigen, dass sogar durch eine Erwärmung bis ca. 160 ° keine absolut trockene Cellulose resultiert, eine kleine Menge Wasser scheint sehr stark an die Cellulosefasern gebunden zu sein. Die chemische Veränderung der Hydroxylgruppen der Cellulose in Natriumcarboxylat-Gruppen scheint nur mit einer geringeren thermischen Stabilität einher zu gehen. Um dies durch weitere Messungen zu bestätigen wurden an den Faserproben temperaturmodulierte DSC-Messungen, die sogenannten TOPEM[®]-Messungen, durchgeführt.

Während solcher Messungen werden die Proben einem nichtlinearen Temperaturprofil unterworfen. Daraus folgt, dass die Ergebnisse der Messungen die Identifizierung reversierender und nicht reversierender Veränderung der Probe ermöglichen.^[308] Ziel der Messungen war es mögliche weitere thermische Veränderungen der Faserproben nach der TEMPO-Oxidation herauszufinden. In Abbildung 85 sind die Ergebnisse der TOPEM®-Messungen zusammengefasst.

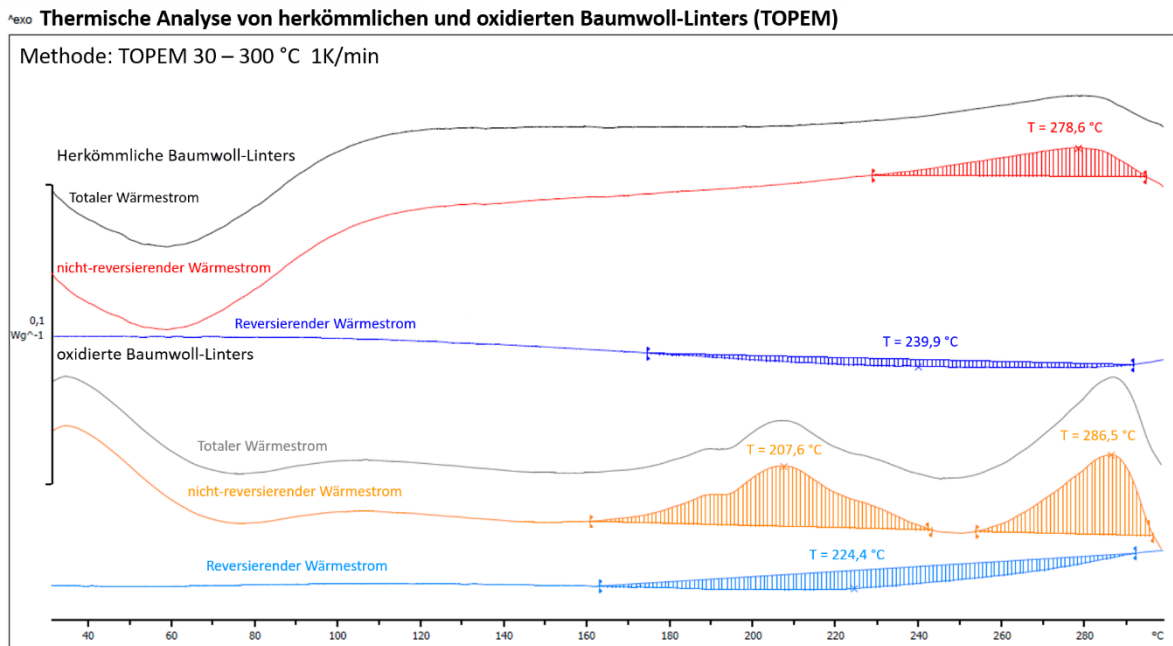


Abbildung 85: DSC-Thermogramme der durchgeführten TOPEM®-Messungen an Baumwolllinters vor (oben) und nach der durchgeführten Oxidation (unten). Die dargestellten Kurven entsprechen dem jeweiligen gesamten Wärmestrom der Probe (schwarz und grau), sowie dem aufgetrennten Gesamtwärmestrom in zwei Teilströme: den reversierenden (sensible Wärme) und den nicht reversierenden (latente Wärme) Wärmestrom von 30 °C bis 300 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt, mit einer Heizrate von 1 K/min, exotherme Vorgänge werden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt.

Durch die Messungen lassen sich die bereits getroffenen Aussagen aus TGA- und DSC-Messungen bestätigen. Im jeweiligen nicht reversiblen Wärmestrom des vermessenen Faserstoffs ist bei ca. 60 °C anfangend, die endotherme Verdampfung der absorbierten Wassermoleküle zu erkennen (vgl. Abbildung 84). Auch die durch die TGA-Messungen gezeigte frühere Zersetzung des oxidierten Faserstoffs zeigt sich im nicht reversierenden Wärmestrom durch eine einsetzende exotherme Zersetzung bereits bei 160 °C der oxidierten Fasern, wohingegen sich die herkömmlichen Cellulosefasern erst bei ca. 220 °C beginnen zu zersetzen (vgl. Abbildung 83). Typische Phasenübergänge, wie die Glasübergangstemperaturen von Polymeren lassen sich durch Analyse des reversierenden Wärmestroms identifizieren. Die resultierenden, reversierenden Wärmeströme der untersuchten Cellulose, lassen auf eine T_g zwischen 220-250 °C deuten. Eine solch hohe Glasübergangstemperatur von trockener

Cellulose, die im Bereich der Zersetzungstemperatur lag, wurde bereits in der Literatur durch einige Arbeiten gezeigt.^[309-310] Außerdem wird in der Literatur beschrieben, dass sowohl der Wassergehalt^[311], als auch die Kristallinität des Cellulose-Polymers einen Einfluss auf das thermische Verhalten und die Glasübergangstemperatur hat. CIOLACU et al. zeigte 2006, dass je niedriger die Kristallinität des Cellulose-Polymers ist, desto geringer ist seine thermische Stabilität.^[312] Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermischen Analysen lässt sich erkennen, dass keine Kristallisation vorliegt und somit auch keine Veränderung der Kristallinität der Cellulose-Ketten identifiziert werden konnte (DSC-Thermogramme zeigen keine exotherme Kristallisation im aufgenommenen Temperaturbereich). Allerdings wurde bereits in der Literatur durch Röntgendiffraktometrie-Messungen bestätigt, dass durch die durchgeführte Oxidation der Cellulose die Kristallinität nahezu unverändert bleibt.^[183, 185, 188]

Generell sind die thermischen Übergänge der Cellulose aufgrund der supramolekularen Struktur sehr komplex und werden in der vorliegenden Arbeit nicht weiter ausgeführt. Inwieweit sich das gezeigte veränderte thermische Verhalten (frühere Zersetzung) der oxidierten Baumwollinters auf den in dieser Arbeit angestrebten Verwendungszweck auswirkt wird sich in den nächsten Kapiteln herausstellen.

4.4. Herstellung neuartiger, funktionaler Prüfpapiere

Im Zuge der vorliegenden Arbeit kam es abschließend zur Herstellung von Prüfblättern mit einem Durchmesser von ca. 2,5 cm. Die Prüfblätter wurden mit Hilfe einer Nachkonstruktion im Kleinformat des bekannten RAPID-KÖTHEN Blattbildners hergestellt. In Abbildung 102 im Experimentalteil sind die Bestandteile dargestellt, außerdem befinden sich auch die Versuchsdurchführungen zur Herstellung der Prüfpapiere im Experimentalteil ab Seite 216.

4.4.1. Herstellung von Nullblättern

Zur Herstellung von Prüfblättern ohne Zugabe von Additiv (sog. Nullblätter) wurden zwei verschiedene Methoden angewandt. Zum einen wurde die gewünschte Fasermenge aus einer zuvor hergestellten Fasersuspension abgewogen und zum anderen erfolgte das Abwiegen direkt aus den getrockneten BWL-Faserplatten, die nachfolgend in dest. Wasser suspendiert wurden. Die Ergebnisse der hergestellten Nullblätter mittels dieser Methoden sind im nachfolgenden Kapitel dargestellt. Außerdem werden die resultierenden Ergebnisse diskutiert und die Methoden miteinander verglichen.

Um eine Vergleichbarkeit der hergestellten Prüfblätter zu garantieren war das Ziel, Prüfblätter mit einem einheitlichen Flächengewicht herzustellen. Die theoretisch angestrebten Parameter der Nullblätter sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Da es sich um einen einheitlichen Kreis handelt wird die Fläche der Prüfblätter über folgende Formel (13) berechnet.

$$A = \pi \cdot r^2 \quad (13)$$

Tabelle 26: Zusammenfassung der theoretisch angestrebten Parameter für die herzustellenden Nullblätter mit der herkömmlichen Baumwollinters-Fasersuspension bzw. den getrockneten BWL-Faserplatten.

Durchmesser	Radius	Fläche	Flächengewicht	Masse Blatt
[m]	[m]	[cm ²]	[g/m ²]	[mg]
0,0250	0,0125	0,0049	80,0000	39,2699

Unter Anwendung der beiden Methoden wurden mehrere Nullblätter hergestellt und nach Trocknung über Nacht ausgewogen. Die Absolutwerte der hergestellten Nullblätter sind im Anhang in Tabelle 91 und Tabelle 92 zusammengetragen. In Abbildung 86 sind jeweils die Mittelwerte des resultierten Flächengewichtes und deren Standardabweichung dargestellt.

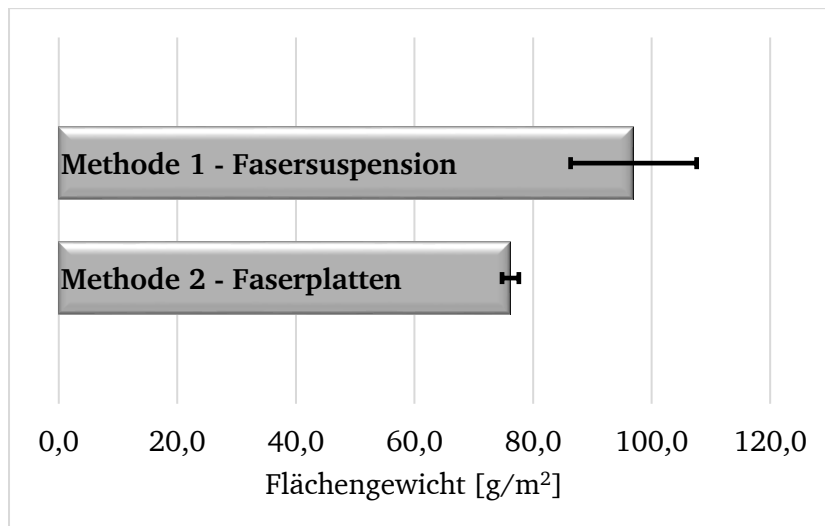


Abbildung 86: Auftragung des Flächengewichtes (Mittelwert aus 20 Prüflättern (Methode 1) und 14 Prüflättern (Methode 2)) und der Standardabweichung der hergestellten Nullblätter aus den herkömmlichen Baumwollinters-Fasern nach Methode 1 und Methode 2.

Die dargelegten Ergebnisse suggerieren, dass es trotz des Anstrebens eines Flächengewichtes von 80 g/m^2 bei Methode 1 zu großen Abweichungen kommt. Die resultierenden Flächengewichte der hergestellten Prüflätter liegen alle oberhalb des gewünschten Gewichts. Grund hierfür ist die Inhomogenität der Fasersuspension. Trotz Rührung ist es schwierig eine exakt gleiche Menge an Fasern, mittels einer Einweg-Pipette abzuwiegen. Bei Methode 2 hingegen liegen die Flächengewichte zwar leicht unterhalb der 80 g/m^2 , jedoch können hier sehr einheitliche Prüflätter hergestellt werden. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass Methode 2 zur Herstellung vergleichbarer Papiere geeigneter ist als Methode 1. Die in der nachfolgenden Abbildung 87 dargestellten REM-Aufnahmen der Oberfläche der Nullblätter machen deutlich, dass die verschieden angewendeten Methoden zur Herstellung der Prüflätter keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des Faser-Konstruktes haben. Es sind keine bildlichen Unterschiede festzustellen.

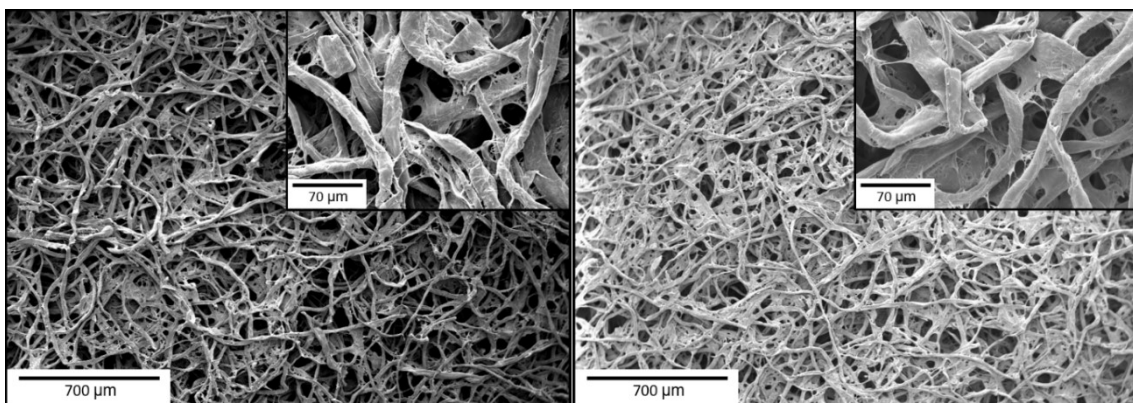


Abbildung 87: REM-Aufnahmen der hergestellten Nullblätter; links: aus Fasersuspension – rechts: aus BWL-Faserplatten. Jeweils 100 – und 1.000 -fache Vergrößerung.

Um den Einfluss des pH-Wertes festzustellen, wurden nach Methode 2 Fasern in dest. Wasser suspendiert und bei pH-Wert 2 über Nacht stehen gelassen, bevor am nächsten Tag ein Nullblatt generiert wurde.

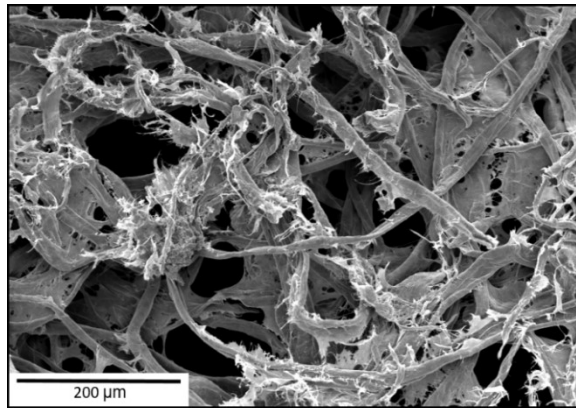


Abbildung 88: REM-Aufnahme des hergestellten Nullblattes aus BWL-Faserplatten bei einem pH-Wert von 2.

Die REM-Aufnahmen bestätigen, dass der pH-Wert einen Einfluss auf die Baumwollintersfasern hat. Im Gegensatz zu den bei neutralem pH-Wert hergestellten Nullblättern, weisen diese ein Ausfransen der Fasern auf. In der Literatur wird dieser mögliche saure, sowie auch basische hydrolytische Abbau der Cellulose bereits beschrieben. Durch die Säure werden die glykosidischen Bindungen zwischen den Ketten „zerschnitten“ und der Polymerisationsgrad sinkt dabei erheblich. Die beschriebenen Bindungsspaltungen haben wiederum einen negativen Einfluss auf die Zugfestigkeit der Cellulose-Fibrillen, da die Kraftübertragung durch das Minimieren der Kettenlängen gehemmt wird.^[203] Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Cellulosefasern sauren und basischen pH-Werten nicht über einen längeren Zeitraum ausgesetzt werden sollten, da sonst die Faserstruktur eine Beschädigung davonträgt.

Auch aus den in Kapitel 4.3.2 oxidierten Baumwollinters wurden nach Methode 1 (da eine Trocknung Einfluss auf die oxidierten Fasern nimmt) Nullblätter hergestellt. Dazu wurde die gewünschte Menge an Fasersuspension abgewogen und für eine Stunde beim jeweiligen pH-Wert (Range pH-Wert 3-10) gerührt (400 rpm), bevor mittels Mini-RAPID-KÖTHEN ein Prüfpapier hergestellt wurde.

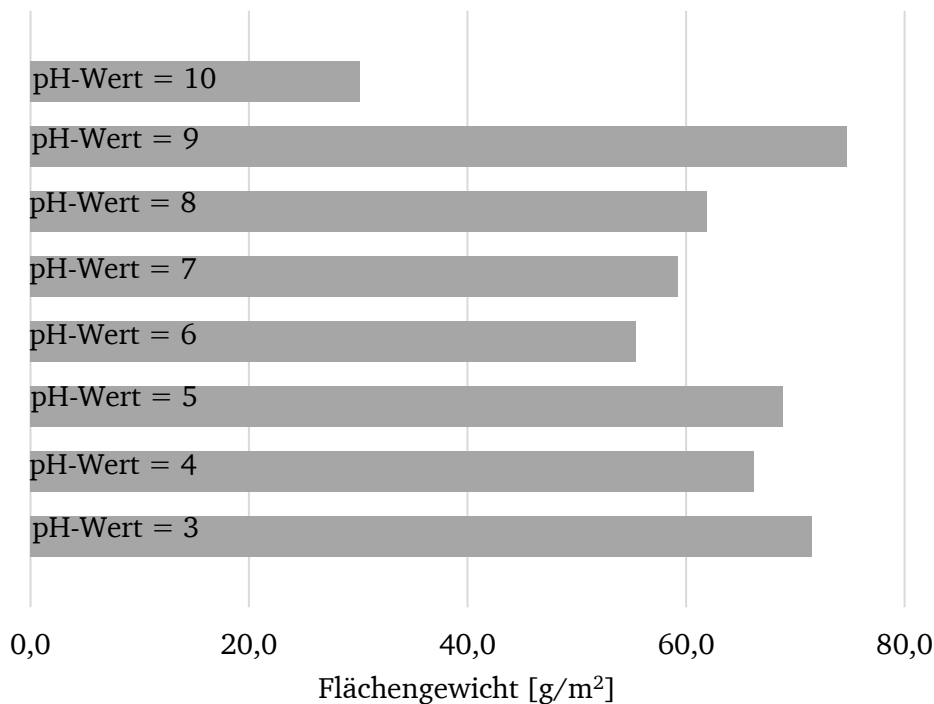


Abbildung 89: Balkendiagramm der erreichten Flächengewichte der hergestellten Nullblätter aus der oxidierten BWL-Fasersuspension mit variierendem pH-Wert.

Die resultierenden Flächengewichte weisen ähnlich wie bei den zuvor hergestellten Prüfblättern vom ideal Flächengewicht von 80 g/m^2 ab, liegen aber hier anders als dort, unterhalb und nicht oberhalb des idealen Flächengewichtes. Die Fasersuspension unterscheidet sich aufgrund der Rührung während der Oxidation erheblich von der, der nicht oxidierten Fasern. Aufgrund des mechanischen Abriebs während des Oxidationsprozesses infolge des Flügelrührers ist die gewünschte Menge an Fasersuspension durch eine Einweg-Pipette, aufgrund der kleineren Faser-Fragmente homogener aufzuziehen. Dadurch resultiert, dass die Werte des Flächengewichtes generell in einem ähnlicheren Bereich, als bei der nicht oxidierten Fasersuspension liegen. Einzig das hergestellte Papier, bei einem pH-Wert von 10, weist ein sehr geringes Flächengewicht auf. Dieser erhebliche Massenverlust könnte durch die basische Hydrolyse und somit der Depolymerisation der Cellulose-Ketten (s.o.) eingetreten sein.^[203] Viele Arbeiten berichten bereits, dass es bei TEMPO-oxidierten Fasern durch mechanische Behandlungen (z.B. rühren oder zentrifugieren) zu Beschädigungen bis hin zur Auflösung der oxidierten Cellulosefasern kommen kann.^[184] Hier ist von morphologischen Veränderungen der Cellulosefasern während der Oxidation die Rede. Mit fortlaufender Synthesedauer kommt es zur Fibrillation von langen Fasern und zur Bildung kürzerer Fragmente bzw. feiner Partikel.^[183] Die hier beschriebene Veränderung der Faserstruktur zeigt sich auch bei den im Zuge dieser

Arbeiten hergestellten Nullblättern aus zuvor oxidierten BWLs. Um die Fibrillierung der Fasern nachzuvollziehen wurden von den hergestellten Nullblättern REM-Aufnahmen angefertigt.

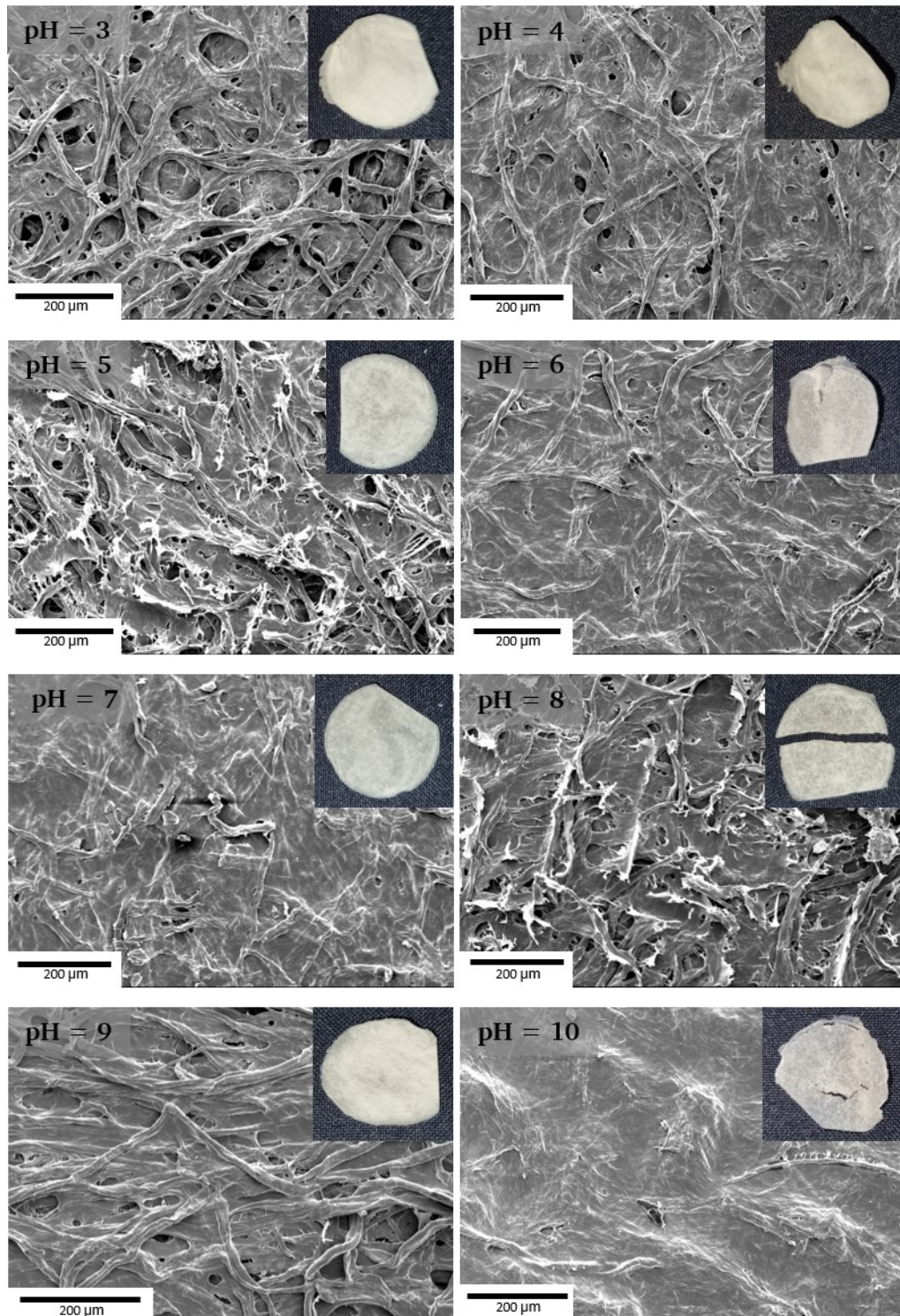


Abbildung 90: REM-Aufnahmen der hergestellten Nullblätter aus der oxidierten BWL-Fasersuspension mit variierendem pH-Wert.

Die aufgenommenen REM-Aufnahmen bestätigen die Vergrößerung der Oberfläche durch die einsetzende Fibrillierung während des Rührprozesses. Im Vergleich zu den Nullblättern aus herkömmlichen BWLs zeigt sich die Oberfläche hier als geschlossener Faserfließ (verstärkt bei pH-Wert 10). Auch wird das Ausfransen der Enden der Cellulosefasern ebenfalls bestätigt, primär bei pH 8 und pH 6 ist diese Veränderung bildlich zu erkennen. Der Massenverlust innerhalb des Blattbildungsprozesses, hauptsächlich bei einem pH von 10, kommt ebenfalls durch die angesprochene Zerkleinerung bzw. Auflösung der oxidierten Cellulosefasern in kleinere Fragmente, die das Siebmaterial des Mini-RAPID-KÖTHENS passieren können und somit nicht am Blattbildungsprozess teilnehmen.

Die diskutierten Veränderungen der Fasern nach der Oxidation haben ebenfalls einen Einfluss auf die Optik und Haptik der hergestellten Prüfpapiere. Sie weisen einen starken folienartigen Charakter auf, sind gewellt, brüchig und sehr spröde. Wie in der Aufnahme bei pH 8 zu sehen, können sie durch Anlegen leichter mechanischer Kraft zerbrochen werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse eignen sich die oxidierten BWLs nicht zur Herstellung der in dieser Arbeit angestrebten flexibleren Papiere. Eventuell könnte durch Anpassung des Oxidationsprozesses die Faserstruktur der BWLs aufrecht gehalten werden, um sie für die Anwendung in elastischen Papieren brauchbarer zu machen.

4.4.2. Herstellung von Prüfpapieren mit Additiv

Um das angestrebte Konzept der vorliegenden Arbeit zu bestätigen, wurden im nächsten Schritt Prüfblätter mit den zuvor hergestellten Kern-Schale Partikel als Additiv hergestellt. Dabei kam es zur Verwendung der herkömmlichen BWLs, da die oxidierten BWLs aufgrund ihrer resultierenden Haptik und Optik nach der Oxidation nicht geeignet sind (vgl. Kapitel 4.4.1). Während des Blattbildungsprozesses gibt es viele Parameter die variiert werden können und die letztlich Einfluss auf die Eigenschaften des Prüfpapieres nehmen. Generell ist hier entscheidend, wie viel Gewichtsprozent an Additiv in Bezug auf die Fasermenge zu gesetzt wird. Außerdem kann zum Beispiel die Adsorptionszeit zwischen Cellulosefasern und zugesetzten Additiv verändert werden. Die Suspension kann aber auch z.B. auf einer Schüttelplatte über Nacht geschüttelt werden, um den Adsorptionsvorgang eventuell zu optimieren. Auch hat der Trocknungsprozess eine entscheidende Rolle für die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Prüfpapiere. Im nachfolgenden Kapitel werden die angesprochenen Parameter während des Blattbildungsprozesses der hergestellten Prüfblätter näher beleuchtet und diskutiert. Die Versuchsdurchführungen finden sich im Experimentalteil ab Seite 214.

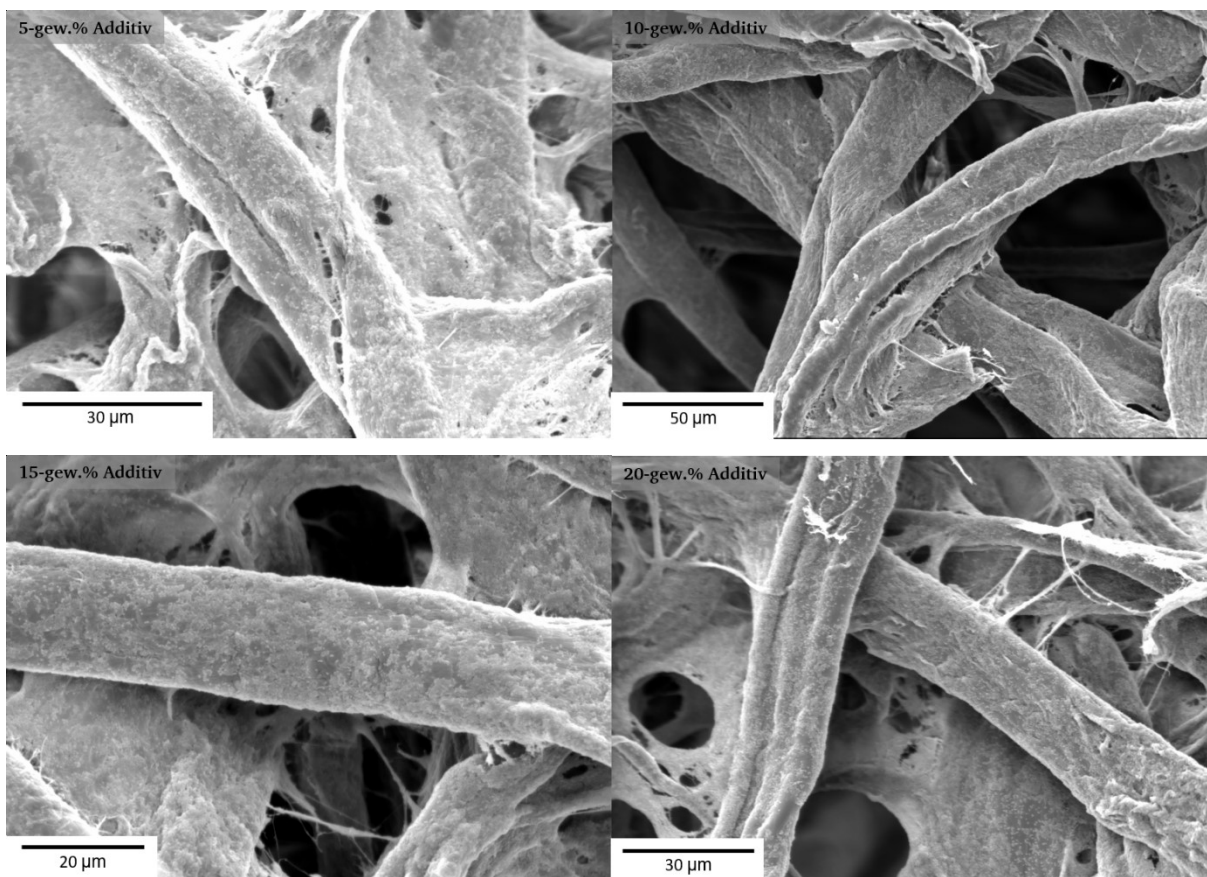
Herstellung von Prüfpapieren aus einer BWL-Fasersuspension und quaternisierten Kern-Schale Partikeln (PMMA_PEA_PGlyMA-Amin 5-gew. % vernetzt; d= 275 nm)

Um die elektrostatischen Wechselwirkungen der anionischen Cellulosefasern mit den kationischen Partikeln zu bestätigen wurden Prüflätter mit unterschiedlicher Additivmenge hergestellt. Ziel war es eine Maximalbelegung der Partikel auf der Oberfläche zu generieren, um das Optimum an mechanischer Veränderung zu gewährleisten. Um den Einfluss des pH- Wertes vernachlässigen zu können, kam es zur Verwendung von pH-unabhängig kationisch geladenen Partikeln (vgl. Zetapotential-Werte in Tabelle 14). Sowohl die verwendete Partikeldispersion, als auch die Fasersuspension wiesen einen neutralen pH-Wert von ca. 7 auf. Nach Zugabe der Dispersion zur Fasersuspension wurde das Gemisch für kurze Zeit mit einem Rührfisch gerührt, ehe die Prüflätter hergestellt wurden. Es wurden jeweils zwei Prüflätter mit identischer Menge an Additiv produziert. Dabei wurde zwischen 5-; 10-; 15-; 20-; 30- und 50-gew. % Zugabe (bezogen auf die Fasermenge) an Additiv variiert. Um die Blätter möglichst miteinander vergleichen zu können wurde versucht, bei jedem Ansatz dieselbe Menge an Fasersuspension abzuwiegen. In Tabelle 27 sind die theoretischen und experimentell erhalten Massen der Prüflätter zusammengefasst.

Tabelle 27: Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen der hergestellten Prüflätter unter Verwendung einer BWL-Fasersuspension (Methode 1) und quaternisierten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt; d= 275 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln.

m _{FS} [g]	m _{theo.} Additiv [mg]	m _{theo.} Papier [mg]	m _{exp.} Papier [mg]	Abweichung [%]
5,52	1,96 _{5-gew. %}	41,23	44,40	7,13
5,52	1,96 _{5-gew. %}	41,23	51,00	15,30
5,52	3,93 _{10-gew. %}	43,20	53,20	18,80
5,53	3,93 _{10-gew. %}	43,20	63,30	31,76
5,54	5,89 _{15-gew. %}	45,16	50,60	10,75
5,54	5,89 _{15-gew. %}	45,16	42,30	6,33
5,50	7,85 _{20-gew. %}	47,12	46,40	1,53
5,48	7,85 _{20-gew. %}	47,12	50,30	6,31
5,58	11,78 _{30-gew. %}	51,05	55,10	7,34
5,47	11,78 _{30-gew. %}	51,05	57,60	11,37
5,51	19,63 _{50-gew. %}	58,90	53,90	8,50
5,60	19,63 _{50-gew. %}	58,90	54,50	7,48

Die bestimmten Massen aus der Tabelle 27 bestätigen, die bereits bei den vorherigen hergestellten Nullblättern gezogenen Erkenntnisse. Aufgrund der Inhomogenität der Fasersuspension resultiert eine enorme Abweichung der Massen. Da nicht sichergestellt werden kann, ob die Abweichung aufgrund der schwankenden Faserlänge oder von nicht komplett adsorbierten Partikeln hervorgehen, kann durch die hergestellten Prüfblätter keine verlässliche Aussage darüber getroffen werden, wie viel Prozent der zugegebenen Partikel adsorbiert werden konnten. Hier könnten eventuell der nach dem Blattbildungsprozess übrig gebliebene flüssige Rückstand durch eine geeignete Polyelektrolyttitration gegenitiert werden, um einen Aufschluss darüber zu erhalten, wie viel nicht umgesetztes Additiv sich noch im Rückstand befindet. Um trotzdem einen Eindruck davon zu bekommen, inwieweit die Partikel an den Cellulosefasern haften, wurden REM-Aufnahmen der hergestellten Papiere aufgenommen.



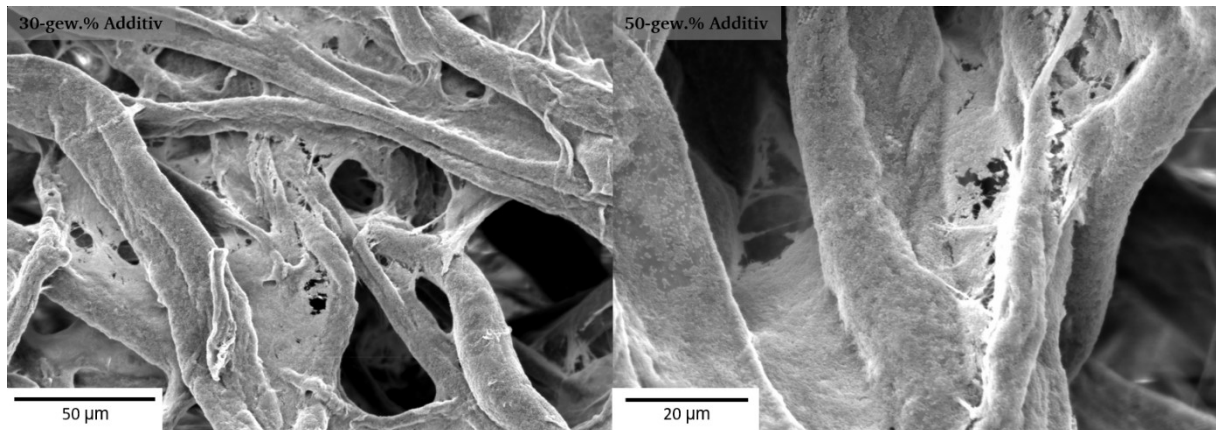


Abbildung 91: REM-Aufnahmen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung einer BWL-Fasersuspension und quaternisierten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt, $d=275\text{ nm}$) Kern-Schale-Schale Partikeln.

Die REM-Aufnahmen aus Abbildung 91 bestätigen das angestrebte Konzept, dass die hergestellten Partikel als Additiv auf die Cellulosefaser-Oberfläche durch elektrostatische Wechselwirkungen adsorbiert werden konnten. Die REM-Aufnahmen vermitteln den Eindruck, dass die Oberfläche mit zunehmender Zugabe an Additiv bedeckter ist. Diese Vermutung müsste durch weitere Analysen und weitere Prüfblätter bestätigt werden.

Herstellung von Prüfpapieren aus BWL-Faserplatten und Kern-Schale Partikeln (PMMA_PEA_PGlyMA-Amin 7,5-gew. % vernetzt; $d=290\text{ nm}$ und PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin 7,5-gew. % vernetzt; $d=470\text{ nm}$)

Um die gezeigten Massenabweichungen minimieren zu können und lokalisieren zu können wurden weitere Prüfblätter nach Methode 2 (d.h. Cellulosefasern direkt aus den BWL-Faserplatten) hergestellt. Dafür kamen Partikel mit einer pH-abhängigen kationischen Amin-Funktionalität im Schalenmaterial zum Einsatz. Die verwendeten Partikel wiesen ein hydrodynamisches Volumen von 290 nm bzw. 470 nm auf. Außerdem wurde untersucht, ob es durch Verlängerung der Adsorptionszeit von ein paar Minuten bis hin zu über Nacht schütteln, zu einer Steigerung an adsorbierten Partikeln kommt. Den Cellulosefasern wurden 30- bzw. 50-gew. % Additiv zugesetzt. Der pH-Wert der Fasersuspension war annähernd neutral (pH-Wert 6-7). Die jeweilige Emulsion wurde mit einem starken sauren pH-Wert (pH-Wert ca. 2) zugegeben, wodurch ein pH-Wert des Faser-Emulsions-Gemisches von ca. 4 resultierte. In Tabelle 28 und Tabelle 29 sind die resultierenden Massen der hergestellten Prüfpapiere zusammengefasst. Im Anhang in Abbildung 109 sind die pH-abhängigen Zetapotentialmessungen der verwendeten Partikel dargestellt.

Tabelle 28: Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung von BWL-Faserplatten und PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. % vernetzt; d= 290 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln. Während des Herstellungsprozesses kam es zur Variation der Adsorptionszeit (entweder wenige Minuten oder 24 h). Zugabe an Additiv 30- bzw. 50-gew. %.

Prüfpapier	m _{Faser} [mg]	m _{theo. Additiv} [mg]	m _{theo. Papier} [mg]	m _{exp. Papier} [mg]	Abweichung [%]
1 _{direkt}	39,40	11,78 _{30-gew. %}	51,18	42,00	17,94
2 _{direkt}	40,20	11,78 _{30-gew. %}	51,98	43,60	16,12
3 _{direkt}	40,10	19,63 _{50-gew. %}	59,73	46,00	22,99
4 _{direkt}	40,10	19,63 _{50-gew. %}	59,73	44,90	24,83
5 _{24h}	39,80	11,78 _{30-gew. %}	51,58	40,10	22,26
6 _{24h}	39,80	11,78 _{30-gew. %}	51,58	40,50	21,48
7 _{24h}	39,90	19,63 _{50-gew. %}	59,53	46,60	21,73
8 _{24h}	39,70	19,63 _{50-gew. %}	59,33	46,80	21,13

Tabelle 29: Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung von BWL-Faserplatten und PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. % vernetzt; d= 470 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln. Während des Herstellungsprozesses kam es zur Variation der Adsorptionszeit (entweder wenige Minuten oder 24 h). Zugabe an Additiv 30- bzw. 50-gew. %.

Prüfpapier	m _{Faser} [mg]	m _{theo. Additiv} [mg]	m _{theo. Papier} [mg]	m _{exp. Papier} [mg]	Abweichung [%]
1 _{direkt}	40,40	11,78 _{30-gew. %}	52,18	46,00	11,85
2 _{direkt}	39,60	11,78 _{30-gew. %}	51,38	45,50	12,42
3 _{direkt}	40,10	19,63 _{50-gew. %}	59,73	46,80	21,65
4 _{direkt}	40,60	19,63 _{50-gew. %}	60,23	49,20	18,32
5 _{24h}	40,00	11,78 _{30-gew. %}	51,78	45,10	12,90
6 _{24h}	40,00	11,78 _{30-gew. %}	51,78	45,80	11,55
7 _{24h}	39,40	19,63 _{50-gew. %}	59,03	49,80	15,64
8 _{24h}	39,40	19,63 _{50-gew. %}	59,03	50,00	15,30

Die zusammengefassten Massen aus den Tabellen zeigen eine gemittelte Abweichung von ca. 21 % für die zugesetzten 290 nm Partikel und eine von ca. 15 % für die 470 nm Partikel. Dieser festgestellte Trend lässt vermuten, dass Partikel mit einem höheren hydrodynamischen Volumen wirksamer an die Cellulosefasern adsorbiert werden. Durch die vorherigen hergestellten Referenzblätter (vgl. Kapitel 4.4.1) kann angenommen werden, dass der primäre Anteil der prozentuellen Abweichung des Idealgewichtes der hergestellten Prüfblätter vom

zugewetzten Additiv resultiert. Während der Herstellung der Referenzblätter nach Methode 2 kam es nur zu einer Abweichung von ca. 5 %. Somit kann angenommen werden, dass ein Teil des zugewetzten Additivs nicht an die Fasern adsorbiert wird. Bei Betrachtung der Abweichungen sollte nicht unerwähnt bleiben, dass es auch während der volumetrischen Zugabe des Additivs zu Diskrepanzen kommen kann. Durch die hergestellten Prüfblätter lässt sich ebenfalls vermuten, dass die Adsorptionszeit keinen Einfluss auf die Menge an adsorbiertem Additiv nimmt. Die bestimmten Abweichungen liegen in einem ähnlichen Bereich. Da es das Ziel der hergestellten Prüfblätter war, eine mögliche Maximalbelegung der Partikel auf der Faser generieren zu können, wurden die jeweiligen Partikeldispersionen in einem so hohen Gewichtsanteil zugefügt. Jedoch bestätigt sich durch die festgestellten Differenzen zwischen Idealblatt und experimentell hergestellten Prüfpapier, dass die Fasern nur in einem gewissen Maße Additiv aufnehmen können. Um hier eine genauere Aussage treffen zu können, müssten Polyelektrolyt-Rücktitrationen durchgeführt werden und Papiere unter DIN-Norm hergestellt werden. Zur bildgebenden Analyse wurden von den hergestellten Prüfpapieren REM-Aufnahmen erstellt.

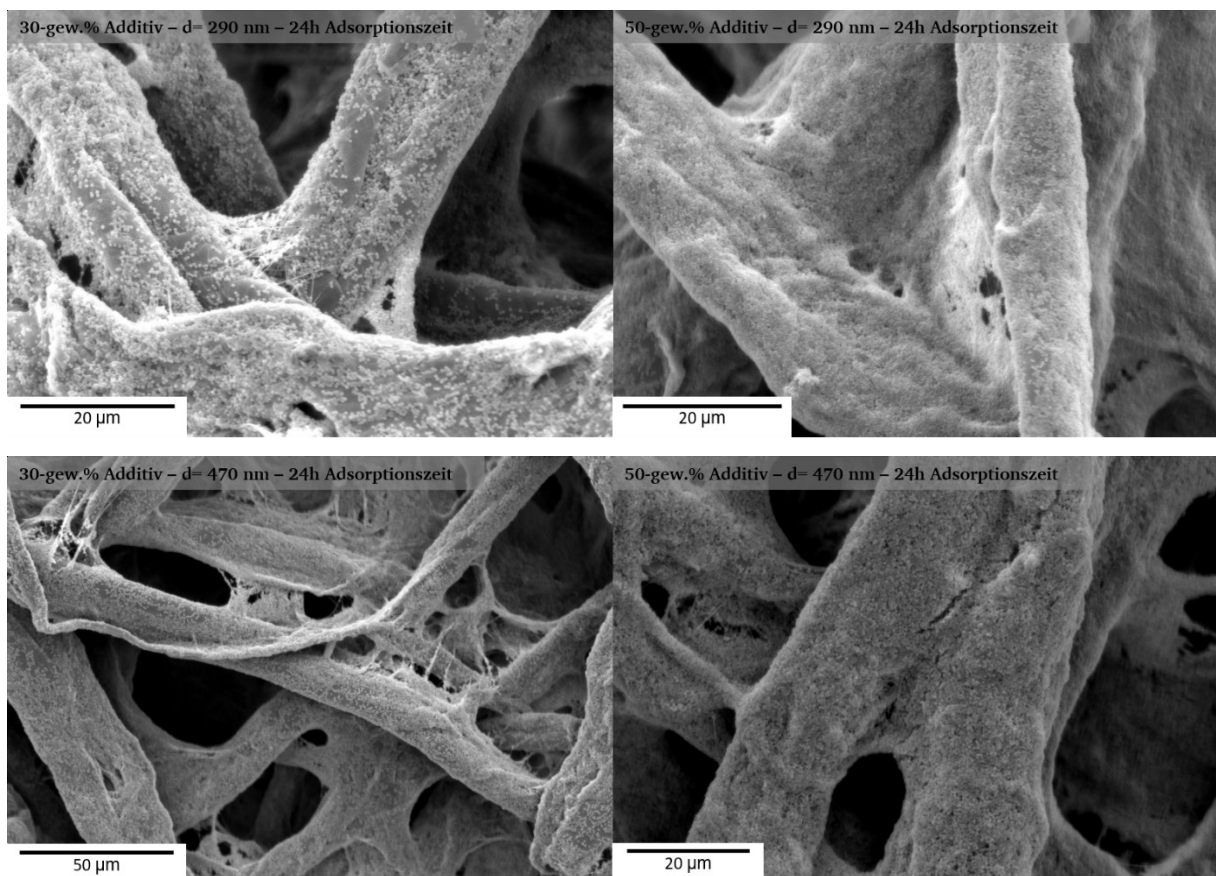


Abbildung 92: REM-Aufnahmen der hergestellten Prüfblätter aus BWL-Faserplatten und 30- bzw. 50-gew. % Additiv (Variation des hydrodynamischen Volumens oben $d= 270$ nm; unten $d= 470$ nm). Die Adsorptionszeit wurde auf jeweils 24 h festgelegt.

Durch die REM-Aufnahmen lässt sich bestätigen, dass durch eine erhöhte Zugabe an Additiv mehr Celluloseoberfläche mit Kern-Schale Partikeln bedeckt ist. Um genauere Aussagen treffen zu können müssten weitere Analysen durchgeführt werden. Zusammenfassend lässt sich durch die hergestellten Prüfblätter das angestrebte Konzept, durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Partikel und Cellulosefasern neuartige Papiere herzustellen, bestätigen.

Im Laufe der Arbeit wurden auch die Herstellung weiterer Prüfblätter unter Verwendung anderer Partikeldispersionen angestrebt. Dafür wurden die suspendierten Cellulosefasern nach Zugabe der jeweiligen Faserdispersion als Additiv über Nacht auf dem Schüttler bei 200 rpm geschüttelt. Es kamen sowohl Kern-Schale Partikel mit P2VP, PDMAA und PDADMAC Schale zum Einsatz. Am jeweiligen darauffolgenden Tag konnte festgestellt werden, dass die jeweilige Partikeldispersion nicht stabil waren und ausgefallen sind. Trotz alledem wurden Papiere produziert und via REM-Aufnahmen analysiert (vgl. Abbildung 93).

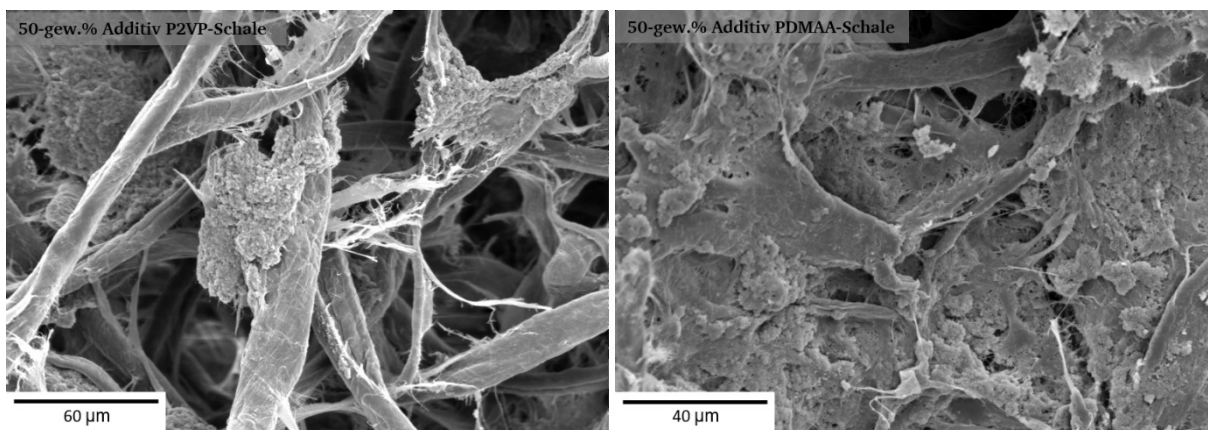


Abbildung 93: Beispielhafte Darstellung der aufgenommenen REM-Aufnahmen von hergestellten Prüfblättern mit variierendem Schalenmaterial der verwendeten Partikel.

Die Aufnahmen bestätigten die Instabilität der Dispersionen. Vereinzelt lassen sich adsorbierte Partikel auf den Fasern lokalisieren, jedoch ist der größte Teil der Partikel ausgefallen und liegt als Polymer vor. Hier könnte vor allem der pH-Wert eine entscheidende Rolle bei der Stabilitätsbewertung der Partikeldispersionen spielen. Um das angewendete Konzept um die Partikel zu erweitern, müssten weiterführende Versuche durchgeführt werden und die Einflussfaktoren auf die Stabilität der Dispersionen untersucht werden.

Die in diesem Kapitel hergestellten Prüfpapiere wurden aus Cellulosefasern aus herkömmlichen Baumwolllinters hergestellt. Auch im Bereich Cellulosefasern gibt es enorm viele Parameter, die Einfluss auf die Eigenschaften der Fasern haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits die möglichen Fraktionierungs- und Mahlungs-Prozesse vorgestellt. Die mittels dieser Prozesse

modifizierten Linters wurden aufgrund von Zeitmangel im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Blattbildungsprozess verwendet.

4.4.3. Analyse der hergestellten Prüfpapiere mittels Konfokalmikroskop

Durch die im vorherigen Kapitel dargestellten REM-Aufnahmen lässt sich die Oberfläche der hergestellten Prüfpapiere analysieren, jedoch ist zum Nachweis der Homogenität eine Analyse der Querschnitte der Prüfpapiere nötig. Dazu eignen sich Aufnahmen mit einem sogenannten Konfokalmikroskop. Bei diesem speziellen Lichtmikroskop sind fluoreszierende Proben notwendig. Um die Cellulosefasern und das Polymer unter dem CLSM einzeln sichtbar zu machen, sind bei verschiedenen Wellenlängen anzuregende Farbstoffe nötig. Um die fluoreszierende Wirkung der hergestellten Polymerpartikel zu gewährleisten, wurde das Monomer Rhodamin B Methacrylamid (RhBMA) in die Ethylacrylat-Schale der Partikel einpolymerisiert (vgl. Kapitel 4.2.3).^[119] Die Cellulosefasern hingegen wurden in eine Calcofluor-Weiß Lösung getränkt. Der blau fluoreszierende Farbstoff auf Basis eines Diaminostilbens eignet sich besonders für die Anfärbung von Cellulosefasern.^[313-314] Die BWL-Fasern wurden vor dem Blattbildungsprozess in einer Calcofluor-Weiß Lösung eingelegt, bevor die Polymerdispersion (PMMA_PEA_PGlyMA-Amin $d = 280 \text{ nm}$ bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin $d = 490 \text{ nm}$ jeweils 7,5-gew. % vernetzt) hinzugegeben wurde und das Ganze über Nacht bei 200 rpm auf einen Schüttler gestellt wurde. Nach dem Blattbildungsprozess wurde das hergestellte Prüfpapier mit dest. Wasser mehrere Male gewaschen, um nicht angebundenes Calcofluor-Weiß zu entfernen. Nach der Trocknung des Papiers wurde es in ein Epoxidharz eingebettet und nach Aushärtung in $120 \mu\text{m}$ dünne Proben geschnitten (genaue Handhabung siehe Kapitel 6.3). Zur Bildgebung wurden zwei Laser verwendet, die die beiden verwendeten Fluorophore bei 405 und 552 nm anregen. Die Emission der Farbstoffe wurde zwischen 420 und 470 bzw. 575 und 630 nm für die beiden Farbstoffe gemessen. Es wurden CLSM-Aufnahmen von hergestellten Prüfpapieren mit Emulsionspartikeln zweier unterschiedlicher Größenordnungen gemacht. In Abbildung 94 sind die resultierenden CLSM-Aufnahmen dargestellt.

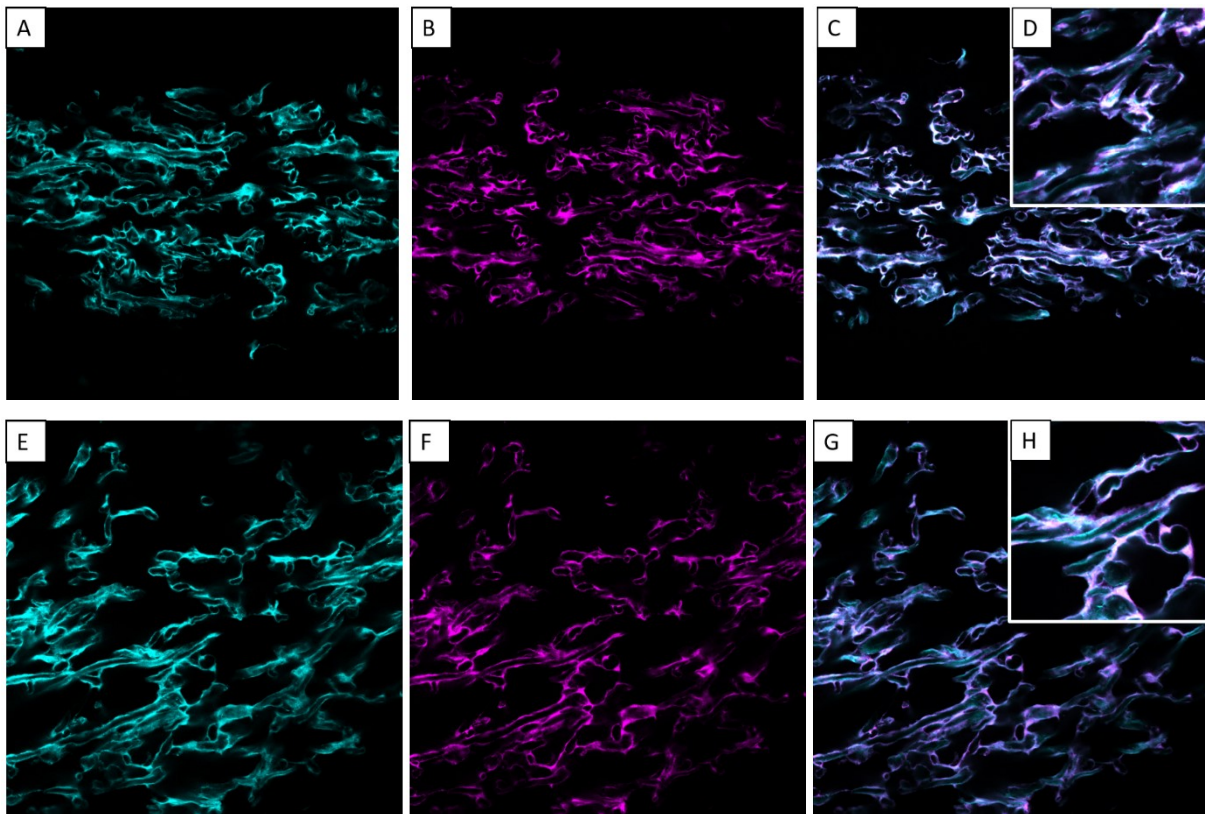


Abbildung 94: Konfokalmikroskop-Aufnahmen der hergestellten Prüfblätter. Bestehend aus herkömmlichen Baumwollinters-Fasern und mit kationischen Oberflächenladungen ausgestatteten elastomeren Kern-Schale Partikeln. A-D mit Partikeln in der Größenordnung von ca. 250 nm und E-H mit Partikeln in der Größenordnung ca. 500 nm. A und E stellt die mit Calcofluor-White angefärbten fluoreszierenden Cellulosefasern, B und F die fluoreszierenden RhBMA-Partikel und C und G beide fluoreszierenden Kanäle überlagert dar (D und H zeigt eine Vergrößerung der Überlagerung).

Die CLSM-Aufnahmen bestätigen, dass nicht nur auf der Oberfläche der Prüfblätter Partikel absorbiert werden konnten, sondern auch an den restlichen Faserschichten im Querschnitt an den Faserzellwänden Partikel haften, die die Cellulosefasern ummanteln. Die Aufnahmen zeigen, dass die Kanäle der Cellulosefasern und der Kern-Schale Partikel fast eine deckungsgleiche fluoreszierende Wirkung auslösen, was die These unterstützt, dass die Partikel in einer Maximalbelegung an die Cellulose-Fasern absorbiert werden konnten. Die jeweiligen Vergrößerungen veranschaulichen, dass die Partikel nicht in die Faser-Fibrillen reindiffundieren. Sowohl die ca. 500 nm als auch die ca. 300 nm Kern-Schale Partikel haften deutlich an der äußeren Zellwand der Faser. Die CLSM-Aufnahmen demonstrieren, dass die einzelnen Cellulosefasern weiter voneinander entfernt sind, wie die Cellulosefasern bei üblichen Prüfblättern, welche an einer RAPID-KÖTHEN Blattbildungsanlage im Labormaßstab hergestellt wurden. Grund hierfür ist die variierende Trocknung des Faserfließ. Üblicherweise werden Laborpapiere bei einem Unterdruck von ca. -0,6 bar bei 93 °C für 10 Minuten zwischen zwei Heizplatten getrocknet, die in der vorliegenden Arbeit hergestellten Prüfpapiere wurden jedoch lediglich in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Aufgrund dessen, dass die

hergestellten Prüfblätter somit keinem starken Druck ausgesetzt sind, ziehen sie sich nicht wie bei üblichen Laborblättern zu ihrem Faserkonstrukt zusammen. Das Verhaken der Kettenmoleküle nach Verdampfung des Hydratwassers ist somit gehemmt.

4.4.4. Mechanische Analyse der hergestellten Prüfpapiere

Die im Zuge der vorliegenden Arbeit hergestellten Prüfpapiere wurden abschließend mechanischen Analysen unterzogen. Zum Einsatz kamen dabei zum einen dynamisch-mechanische-(thermische) Analysen (DM(T)A) und zum anderen Zug-Dehnungsexperimente. Für die jeweiligen Analysen wurden die Prüfpapiere in ca. 25 mm lange und 5 mm breite Streifen mit einer Trapezklinge geschnitten. Die jeweiligen Analysen wurden sowohl an hergestellten Papieren mit Additiv als auch als Referenz an Nullpapieren durchgeführt. Als Additiv werden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad und hydrodynamischen Volumen verwendet.

Auswertung der dynamisch-mechanischen-Analysen

Um die linear mechanischen Eigenschaften der Prüfpapiere zu analysieren wurden sowohl von einem Referenzpapier (hergestellt aus herkömmlichen Baumwolllinters) und einem Prüfpapier mit Additiv versetzt (herkömmliche BWLs + PMMA_PEA_PGlyMA-Amin 5-gew. % vernetzt $d=275$ nm) dynamisch-mechanische Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Aus den zuvor hergestellten Papieren wurden jeweils 2 Streifen geschnitten, um eine Doppelbestimmung durchführen zu können. Um eine Vergleichbarkeit herzustellen wurde versucht die gleiche Menge an Fasern zur Papierherstellung zu verwenden. Aufgrund dessen wurde ein ähnliches Gewicht an Fasersuspension (FS) eingewogen. Das optimale Gewicht eines Referenzpapiers wurde bereits in Tabelle 26 mit 39,27 mg bei einem Flächengewicht von 80 g/m^2 festgelegt. Dem Prüfpapier wurden 30-gew. % Partikelmenge zugefügt, um eine Maximalbelegung an Partikel auf den Cellulosefasern zu erhalten.

Tabelle 30: Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen von den für die dynamisch-mechanische Analyse hergestellten Referenz- und Prüfpapieren (Herstellung nach Methode 1 aus einer BWL-Fasersuspension), unter Verwendung von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt; $d=275$ nm) Kern-Schale Partikeln.

Hergestelltes Prüfpapier	m_{FS} [g]	$m_{Additiv}$ [mg]	$m_{theo. Papier}$ [mg]	$m_{exp. Papier}$ [mg]	Abweichung [%]
Referenzpapier	5,50	-	39,27	42,20	6,94
Prüfpapier	5,52	11,78 _{30-gew. %}	51,05	46,0	9,89

Wie bereits diskutiert weichen auch hier die experimentell erreichten Massen der hergestellten Papiere von den theoretisch angestrebten Werten ab. Das ist primär mit der Inhomogenität der Fasersuspension zu begründen. Aufgrund dessen kann auch hier keine Aussage getroffen werden, welche Menge an Polymerpartikel an die Cellulosefasern adsorbiert werden konnte. Durch die aufgenommenen REM-Aufnahmen der Probe ist von einer Maximalbelegung auszugehen, da die Faser annähernd komplett mit Partikel bedeckt ist (vgl. Abbildung 95).

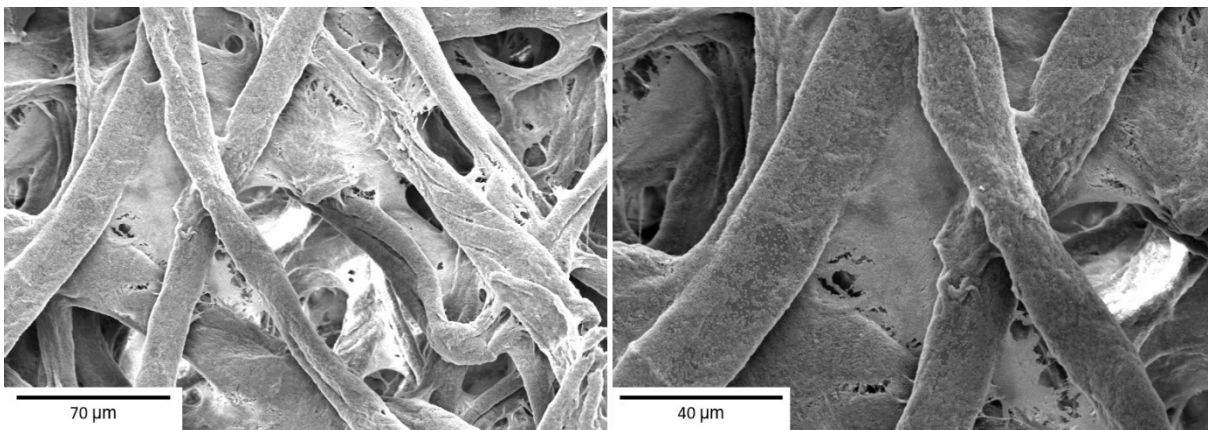


Abbildung 95: REM-Aufnahme des mittels dynamisch-mechanischer Analyse vermessenen Prüfpapiers mit 30-gew. % zugesetzten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt; $d=275$ nm) Kern-Schale Partikeln.

In der nachfolgenden Abbildung 96 sind die Graphen der durchgeführten Analysen dargestellt. Es zeigt sich, dass bei Raumtemperatur sowohl die Werte des Speicher- als auch des Verlustmoduls der Prüfpapiere mit Additiv oberhalb der Werte des vermessenen Referenzpapiers liegen. Das Speichermodul sinkt beim Prüfpapier mit zunehmender Messdauer, wohingegen es beim Referenzpapier annähernd konstant und eher gegen Ende steigt. Das Verlustmodul demonstriert bei beiden Proben einen ähnlichen Verlauf und steigt während der Messdauer stetig an. Da es sich bei den Messungen nur um eine kurze Sequenz handelt, ist der Verlauf der Kurven durch weitere DMT-Analysen zu bestätigen. Aussagekräftig ist, dass die Werte des Prüfpapiers mit Additiv oberhalb der Referenz liegen und somit die durchgeführten Messungen bei Raumtemperatur eine Versteifung des Systems, bei Zugabe der hergestellten Partikel, darstellen. Das entstandene Faserkonstrukt lässt sich als Netzwerk mit partiell vorhandenen elastischen Partikeln beschreiben.

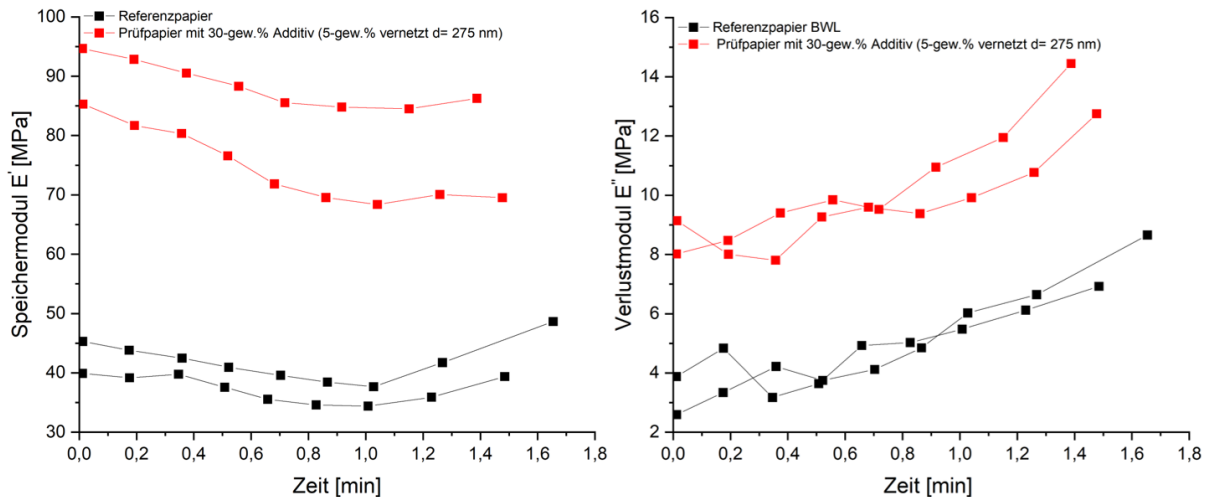


Abbildung 96: DMA-Kurven (Speicher- bzw. Verlustmodul aufgetragen gegen die Zeit) eines Referenzpapiers und eines Prüfpapiers mit Additiv (jeweils in Doppelbestimmung). Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

Auswertung der dynamisch-mechanisch-thermische Analysen (DMTA)

Um das linear mechanische thermische Verhalten der hergestellten Prüfpapiere zu analysieren wurden DMT-Analysen durchgeführt. Dafür wurden zum einen Papiere, die über Methode 1 durch Abwiegen der Fasersuspension hergestellt wurden und zum anderen Papiere die über Methode 2, bei der die Fasermenge direkt aus den Faserplatten abgewogen wurde, vermessen. In den nachfolgenden Tabellen sind die Massen der hergestellten Prüfpapiere zusammengefasst. Beim Prüfpapier 1 kamen 5-gew. % vernetzte und quaternisierte PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit $d = 275 \text{ nm}$ (siehe DMA), bei Prüfpapier 2 7,5-gew. % vernetzte PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit $d = 290 \text{ nm}$ und bei Prüfpapier 3 7,5-gew. % vernetzte PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit $d = 470 \text{ nm}$ zum Einsatz. Jedes hergestellte Prüfpapier wurde durch Einfachbestimmung in einem Temperaturbereich von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $180 \text{ }^\circ\text{C}$ vermessen mit einer Heizrate von $2\text{K}/\text{min}$.

Tabelle 31: Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen von dem für die dynamisch-mechanische Analyse hergestellten Referenz- und Prüfpapier (Herstellung nach Methode 1 aus Fasersuspension mit 30-gew. % Additiv (5-gew. % vernetzte und quaternisierte PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit $d = 275 \text{ nm}$) – direkte Herstellung).

	m_{FS}	m_{Additiv}	$m_{\text{theo. Papier}}$	$m_{\text{exp. Papier}}$	Abweichung
	[g]	[mg]	[mg]	[mg]	[%]
Referenzpapier	5,55	-	39,27	43,7	10,14
Prüfpapier 1	5,47	11,78 _{30-gew. %}	51,05	57,60	11,37

Tabelle 32: Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen von dem für die dynamisch-mechanische Analyse hergestellten Referenz- und Prüfpapier (Herstellung nach Methode 2 aus BWL-Faserplatten mit 50-gew. %Additiv (Prüfpapier 2 7,5-gew. % vernetzte PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit $d=290$ nm und bei Prüfpapier 3 7,5-gew. % vernetzte PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit $d=470$ nm) – direkte Herstellung).

	m_{Fasern} [g]	m_{Additiv} [mg]	$m_{\text{theo. Papier}}$ [mg]	$m_{\text{exp. Papier}}$ [mg]	Abweichung [%]
Prüfpapier 2	40,10	19,66 _{50-gew. %}	59,76	44,90	24,87
Prüfpapier 3	40,10	19,31 _{50-gew. %}	59,42	46,8	21,24

Die gezeigten Massen der hergestellten Prüflätter bestätigt die bereits getroffenen Aussagen, dass es hauptsächlich bei Methode 1, abwiegen der Fasersuspension, Abweichungen in der Fasermasse gibt (vgl. Kapitel 4.4.1). Es kann keine Aussage dazu getroffen werden, ob die Abweichung bei Prüfpapier 1 von einem Fehler der Fasermenge oder der nicht vollständigen Adsorption der Partikel, aufgrund eines vorliegenden Überschusses resultiert. Bei Prüfpapier 2 und 3 ist davon auszugehen, da die Nullblätter der Methode 2 nur einen geringen Fehler der Masse aufweisen, dass die Abweichung primär durch die nicht vollständige Adsorption der Partikel herrührt. Die Cellulosefasern sind nicht in der Lage mehr Partikel auf ihrer Oberfläche zu adsorbieren. Um eine klare Aussage darüber treffen zu können müsste der Überstand nach dem Blattbildungsprozess mittels Polyelektrolyttitration gegentitriert werden, um eine Auskunft über die noch vorhandenen kationischen Kern-Schale Partikel treffen zu können. In der nachfolgenden Abbildung 97 sind die Graphen der durchgeführten DMT-Analysen dargestellt.

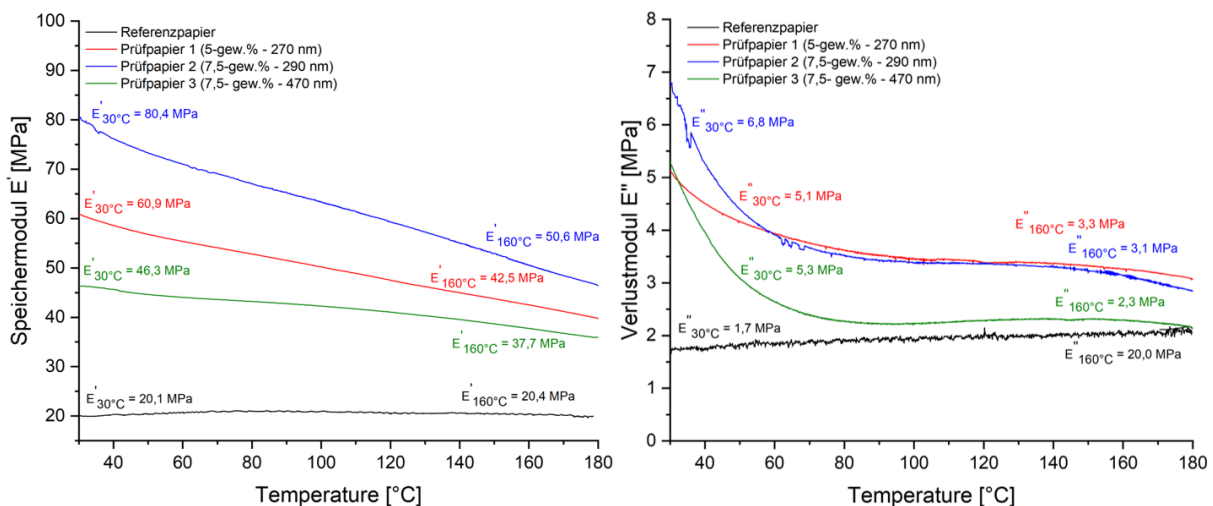


Abbildung 97: DMTA-Kurven (Speicher- bzw. Verlustmodul aufgetragen gegen die Temperatur) von einem Referenzpapier und von Prüfpapieren mit Additiv. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 180 °C durchgeführt (Heizrate 2K/min). Die Zahlen in Klammern stehen für den Vernetzungsgrad bzw. für die Größe der verwendeten Partikel.

Die DMTA-Kurven zeigen, dass die zugegebenen elastomeren Kern-Schale Partikel einen enormen Einfluss auf das thermische Verhalten der hergestellten neuartigen Prüfpapiere hat. Die Graphen zeigen eine Reproduzierbarkeit der viskoelastischen Reaktion der hergestellten Prüfblätter. Durch die Messungen bestätigen sich die bereits nach den DM-Analysen getroffenen Aussagen. Die mit Additiv zugesetzten Prüfpapiere besitzen sowohl ein höheres Speicher- als auch ein höheres Verlustmodul im Vergleich zum Referenzblatt. Interessant ist der unterschiedliche Verlauf der Graphen. Die DMT-Analysen stellen dar, dass sowohl das Speicher- als auch Verlustmodul des Referenzblattes keinen temperaturabhängigen Verlauf aufweist. Jedoch zeigt sich bei den Prüfblättern eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Module. Durch die Messungen wird belegt, dass die Cellulosefasern in den neuartigen Prüfblättern eine signifikant andere Rolle annehmen. Die mechanische Antwort des Materials ist deutlich durch die zugesetzten elastomeren Kern-Schale Partikel dominiert. Es hat den Anschein, da die Module sinken, dass die Papierfasern durch weniger Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden und die einzelnen Cellulosefasern durch Partikel miteinander verknüpft sind (vgl. REM Aufnahmen Abbildung 95). Mehr vorhandene Wsbb führen generell zu einer Kettenversteifung des Systems.^[315] In der Literatur wird das Absinken der Module bei Erhöhung der Temperatur durch die aufkommende höhere Polymerkettenmobilität beschrieben.^[272] Da es sich bei Cellulose ebenfalls um ein Polymer handelt, sollte auch schon beim Referenzpapier eine Temperaturabhängigkeit messbar sein. Jedoch zeigt das vermessene Referenzpapier diese nicht. Durch die nicht stattfindende Trocknung unter Druck könnte der weitere Abstand zwischen den Fasern und noch vorhandenes Hydratwasser eine Rolle spielen (vgl. Kapitel 4.4.3). Um eine Aussage über die Elastizität der hergestellten Prüfblätter zu treffen, werden die Absolutwerte der gemessenen Speichermodule miteinander verglichen. Die Analysen stellen dar, dass größere Partikel im System zu einem geringeren Speichermodul und somit zu einer höheren Elastizität des Systems führen. Das Additiv das den Prüfpapieren 2 und 3 zugesetzt wurde unterschiedet sich in der chemischen Zusammensetzung nicht – die Partikel weisen nur einen unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmesser auf. Außerdem wird die Elastizität auch durch einen geringeren Vernetzungsgrad der Kern-Schale Partikel erhöht, was durch den Vergleich der Prüfblätter 1 und 2 bewiesen werden kann. Die getätigten Aussagen müssten durch weitere DMTA Messungen auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft werden. Außerdem wäre es interessant auch Additive mit hydrodynamischen Volumina im Mikrometerbereich den Cellulosefasern zuzusetzen, um eventuell die Elastizität der Prüfpapiere weiter zu erhöhen.

Auswertung der Zug-Dehnungsversuche

Um den Elastizitätsmodul des Referenzmaterials und der mit Additiv zugesetzten Prüfpapiere zu bestimmen wurden Zug-Dehnungsversuche an einer Zugprüfmaschine durchgeführt. Dazu wurden jeweils 5 Referenzpapiere und jeweils 5 Prüflätter mit 290 nm bzw. 470 nm Kern-Schale Partikel (PMMA_PEA_PGlyMA-Amin $d = 290$ nm bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin $d = 470$ nm jeweils 7,5-gew. % vernetzt) nach Methode 2 (Cellulosefasern direkt aus Faserplatten) hergestellt. Die Fasern wurden aus den Faserplatten abgewogen, in Wasser suspendiert und mit der jeweiligen Menge an Additiv über Nacht bei 200 rpm geschüttelt, bevor es zur Blattbildung kam. Anschließend wurde nach der Trocknung der Papiere aus jedem Papier 2 Streifen (ca. 25 mm lange und 5 mm breite) mit einer Trapezklinge zurechtgeschnitten. Die Streifen wurden an der Zug-Dehnungsmaschine bis zum Riss der Streifen analysiert. Ziel war es über das Spannung-Dehnungs Verhältnis den E-Modul der verschiedenen Proben zu bestimmen. Um die Reproduzierbarkeit der Werte annähernd zu gewährleisten wurden mehrere Streifen vermessen. Wie in den vorherigen Kapiteln diskutiert ist es schwierig einheitliche Papiere herzustellen. Die genauen Massen der verwendeten Prüfpapiere für die Zugversuche sind im Anhang in Tabelle 94 zusammengefasst. Die nachfolgende Abbildung 98 stellt die Flächengewichte der verwendeten Prüfpapiere gegenüber. Für die hergestellten zu untersuchenden Proben wurde immer dieselbe Menge an Cellulosefasern eingewogen, den Prüfpapieren mit Additiv wurden 50-gew. % Kern-Schale Partikel in Bezug auf das Fasergewicht zugesetzt, um eine Maximalbelegung der Partikel auf den Cellulosefasern generieren zu könne.

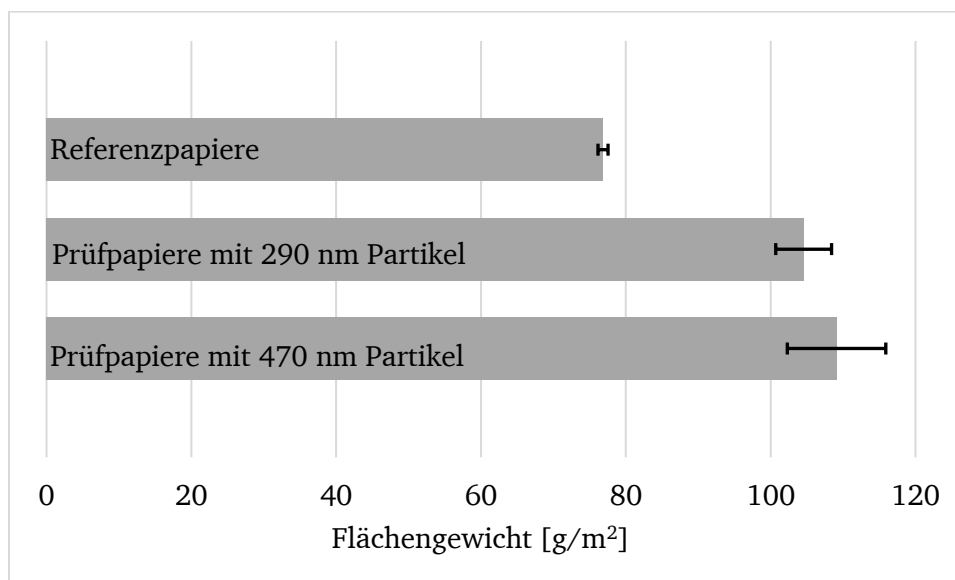


Abbildung 98: Balkendiagramm der erreichten Flächengewichte der hergestellten Referenzblätter und der Prüfpapiere mit zugesetztem Additiv (mit Variation der Partikelgröße).

Die Werte der resultierenden Flächengewichte beweisen einmal mehr, dass die Herstellung exakt deckungsgleicher Prüfpapiere nicht möglich ist. Bevor die Prüfpapiere mittels Zug-Dehnungsmessungen analysiert wurden, wurden REM-Aufnahmen angefertigt, um bildlich zu bestätigen, dass von einer Maximalbelegung an Partikeln auf den Cellulosefasern ausgegangen werden kann. Die REM-Aufnahmen befinden sich im Anhang in Abbildung 126. Auch die Zug-Dehnungsgraphen der vermessenen Streifen der jeweiligen Papiere sind im Anhang in Abbildung 127, Abbildung 128 und Abbildung 129 zusammengetragen. Aus den Messungen wird dem linear-elastischen Anfangsbereich unter Zuhilfenahme des HOOKSCHEN Gesetzes die Elastizitätsmodule der Proben bestimmt. Die resultierenden E-Module sind im Balkendiagramm in Abbildung 99 dargestellt. In Tabelle 33 sind die bestimmten Mittelwerte und die jeweilige Standardabweichung zusammengefasst.

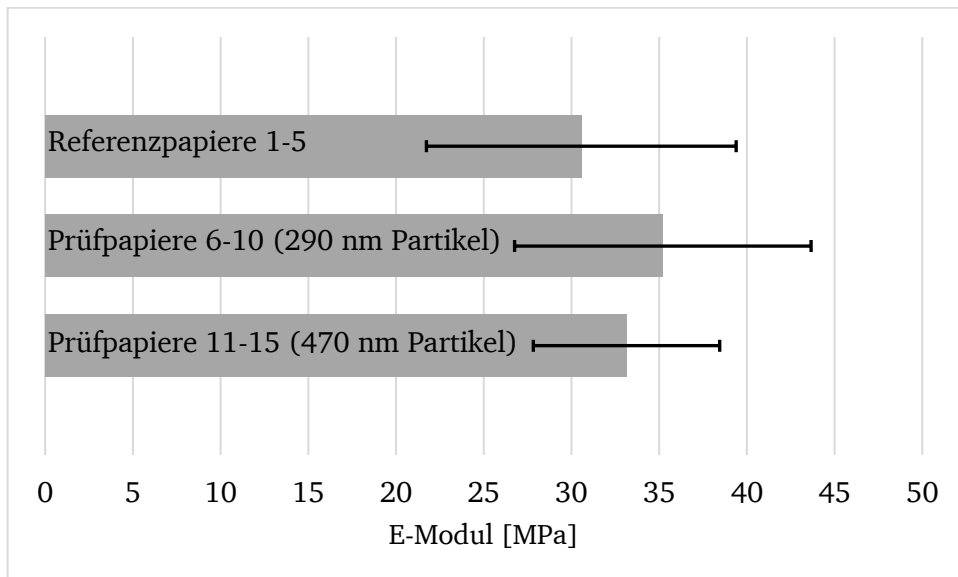


Abbildung 99: Balkendiagramm der bestimmten E-Module aus den Zug-Dehnungs-Experimenten.

Tabelle 33: Zusammenfassung der bestimmten Mittelwerte der E-Module mit berechneter Standardabweichung.

	\bar{E} [MPa]
Referenzpapier 1-5	30,56 ± 8,83
Prüfpapier 6-10	35,21 ± 8,45
Prüfpapiere 11-15	33,14 ± 5,31

Die E-Module der einzeln vermessenen Papierstreifen finden sich im Anhang auf Seite 270. Die Ergebnisse aus den Zug-Dehnungsexperimenten zeigen, dass es schwierig ist, eine Aussage über die Elastizitätsmodule der Proben zu treffen. Durch die Inhomogenität der Proben resultiert ein

großer Fehler, der die genauere Interpretation der Werte unmöglich macht. Der Trend der Messungen bestätigt, dass die Werte des E-Moduls der Prüfpapiere mit Additiv, wie bereits bei den DM(T)-Analysen, oberhalb der vermessenen Referenzpapiere liegt. Außerdem wird auch hier ein kleineres E-Modul bestimmt bei der Verwendung von größeren Partikeln (chemische Zusammensetzung gleich). Die Ergebnisse machen deutlich, dass diese Analyseverfahren für die in dieser Arbeit hergestellten Probengeometrien nicht geeignet ist. Zusammenfassend kann durch die durchgeführten mechanischen Analysen der hergestellten Prüfpapiere bestätigt werden, dass die zugesetzten Kern-Schale Partikel einen Einfluss auf das mechanische Verhalten hat. Um die gemachten Aussagen zu bekräftigen sollten durch weitere Arbeiten Prüfpapiere unter Normbedingungen hergestellt werden, um jegliche Einflussfaktoren während dem Blattbildungsprozess und der Probengeometrie ausschließen zu können und Messergebnisse mit einem geringeren Fehler generieren zu können.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die grundsätzliche Machbarkeit, elastomere Polymerkomponenten herzustellen und diese als Additiv bei der Herstellung neuartiger, funktionaler Papiere einzusetzen, untersucht.

Dafür wurden in ersten Synthesen durch anionische Polymerisationen gezeigt, dass die generelle Herstellung von Blockcopolymeren als mögliche polymere Additive möglich ist. Die Synthesen zur Herstellung von Blockcopolymeren aus den Polymeren Polyisopren und Poly-2-Vinylpyridin mit variierenden Volumenanteilen und Molekulargewichten, welche über drei verschiedene Syntheserouten in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden, war sehr erfolgreich. Die hergestellten Mizellen müssten in ergänzenden Versuchen auf ihr Potential als Additiv in Cellulosefasern untersucht werden. Auch können durch weitere Variationen der anionischen Polymerisationen weitere mögliche modifizierte Additive hergestellt werden. Dabei ist ergänzenden Studien im Bereich der anionischen Polymerisation keine Grenzen gesetzt.

Das Hauptaugenmerk der Arbeit lag allerdings auf der Synthese maßgeschneiderte Elastomerpartikel in Emulsion, welche durch kollektive elektrostatische Wechselwirkungen an zuvor charakterisierte Baumwolllinter angehaftet wurden.

Dabei wurden im synthetischen Teil der Arbeit mit Hilfe der radikalischen Polymerisation in *starved-feed* Emulsionspolymerisationen elastomere, kolloidale Kern-Schale Partikel hergestellt. Während der durchgeführten Polymerisationen wurden vor allem verschiedene Initiatorsysteme und neutrale Tenside auf ihre Performance hin geprüft. Es konnten Kern-Schale Partikel mit einem Redoxinitiatorsystem und dem thermischen Initiator WAKO V-50 unter Verwendung des neutralen Tensids Disponil® A 1080 generiert werden. Außerdem wurde sich auf die Variation des Vernetzungsgrades und der Größe der Partikel fokussiert, womit Partikel verschiedenster Größen im Nanometerbereich und variierender chemischer Zusammensetzung hergestellt werden konnten. Durch Variation der prozentualen Vernetzung mit dem Monomer Allylmethacrylat konnten die Glasübergangstemperaturen der hergestellten Kern-Schale Partikel variiert werden (bestehend aus einem Polymethylmethacrylat oder Polyethylacrylat-Kern und einer Polyethylacrylat-Schale) und somit die Elastizität der Partikel verändert werden.

Für das angestrebte Ziel, einer kationischen Oberflächenladung der hergestellten Partikel, wurden erfolgreich verschiedenste Monomere (2VP, DADMAC, DMAA) in die äußere Schale der Kern-Schale Partikel einpolymerisiert. Die hergestellten Partikel wurden durch eine Vielzahl an Analysemethoden charakterisiert, um die kovalente Anbindung der funktionalen Monomere zu bestätigen.

In einer weiteren Syntheseroute wurde sich intensiv mit dem Monomer Glycidylmethacrylat auseinandergesetzt und dessen Epoxidfunktionalität für das Generieren pH-abhängiger kationischer Oberflächenladungen genutzt. Dafür wurde die Epoxideinheit zur Ausbildung dieser Ladungen mit einem Amin zur Reaktion gebracht. Eine anschließende Quaternisierung des Stickstoffatoms desamins konnte ebenfalls erfolgreich realisiert werden, sodass eine pH-unabhängige Ladung aufgebaut werden konnte. Die Elastizität der synthetisierten Partikel wurde anhand von thermischen Analysen bestätigt. Außerdem konnte ein fluoreszierendes Monomer RhBMA erfolgreich einpolymerisiert werden, sodass die Partikel auch für CLSM Messungen geeignet waren. Durch AFM-Messungen konnten zum einen die enorme Ortsbeharrung der Partikel auf einer negativ geladenen Mica-Oberfläche bewiesen und zum anderen die irreversible Adsorptionsfähigkeit der kationischen Kern-Schale Partikel auf einer Cellulose-Modelloberfläche bestätigt werden.

Des Weiteren wurde im zweiten Teil der Arbeit die Möglichkeiten geprüft, inwieweit die zuvor synthetisierten Additive bei der Herstellung neuartiger, funktionale Prüfpapiere Anwendung finden können. Abschließend wurden die hergestellten Prüfpapiere durch mechanische Analysen charakterisiert um einen Eindruck zu gewinnen, inwieweit sich die Eigenschaften durch den Zusatz an Additiv im Faserverbund verändern.

Für die Herstellung der Prüfpapiere wurden herkömmliche Baumwolllinter verwendet, die zu Beginn mittels Zetapotentialmessungen auf ihre anionischen Oberflächenladungen untersucht wurden. Im Weiteren wurden neuartige, funktionale Prüfblätter mit und ohne Zugabe von den zuvor hergestellten Kern-Schale Partikeln als Additiv hergestellt. Bei der Herstellung der Nullblätter fanden zwei unterschiedliche Methoden Anwendung. Durch die Analyse der hergestellten Nullblätter konnte gezeigt werden, dass es durch das Abwiegen der Fasern direkt aus den Faserplatten zu einer geringeren Abweichung des angestrebten Flächengewichtes der Prüfblätter kommt. Die Abweichung lag bei dieser Methode 2 bei ca. 1-8 %. Bei den hergestellten Nullblättern nach Methode 1 (Abwiegen der Fasern aus einer hergestellten Fasersuspension) hingegen wurden Abweichungen bis hin zu 30 % festgestellt. Somit wurde Methode 2 als geeignetere Methode zur Herstellung homogener Prüfpapiere bestimmt. Der Fokus der hergestellten Prüfpapiere lag darin zu zeigen, dass eine Maximalbelegung der Partikel auf der Celluloseoberfläche realisierbar ist. Das angestrebte Konzept, der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Additiv und Cellulosefasern, konnte durch die vorliegende Arbeit bestätigt werden. Durch die bildgebenden Analysemethoden REM und CLSM konnten die Additive im fertigen Prüfpapier nachgewiesen werden. In ergänzenden Arbeiten müsste genauer untersucht werden, wieviel Gewichtsprozent an Additiv zu einer kompletten Beschichtung der Cellulosefaser führen würde. Dazu sollten die Aussagen nicht nur durch

bildgebende Analysen (REM, CLSM) bestätigt werden, sondern auch durch quantitative Rücktitrationen der zugeführten Additive belegt werden. Durch die dynamisch mechanischen Analysen konnte bestätigt werden, dass das zugeführte Additiv einen Einfluss auf das thermische Verhalten der hergestellten Prüfpapiere nimmt. Es zeigte sich, dass sowohl das Speicher- als auch das Verlustmodul oberhalb der Referenzwerte liegt. Außerdem liegen auch die durch die durchgeführten Zug-Dehnungs-Versuche bestimmten Elastizitätsmodule mit zugeführtem Additiv oberhalb der vermessenen Referenzpapiere.

Zu den eigenschaftsbestimmenden Faktoren eines Faserstoffs zählen u.a. die Faserlänge und die Oberflächenladung. Diese beiden wichtigen Faktoren wurden innerhalb der vorliegenden Arbeit variiert. Durch Mahlungs- und Fraktionierungsprozesse herkömmlicher Baumwollinters wurde die Faserlänge minimiert und die Oberflächenbeschaffenheit verändert. Ebenso wurde die F200 Fraktion von BWLs, mikrofibrillierte Fasern und auch herkömmliche Baumwollinters chemisch modifiziert, indem eine selektive Oxidation der primären C₆-Hydroxylgruppe der Cellulose durch katalytische Oxidation mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO)-Radikal durchgeführt wurde. Durch diese Modifikation konnten die anionischen Oberflächenladungen der Cellulosefasern signifikant gesteigert werden. Da sich die unter den angewandten Syntheseparameter oxidierten Fasern jedoch aufgrund ihrer Optik und Haptik nicht für die angestrebten Prüfpapiere eignen, sollte durch weitere abgewandelte Synthesen die Brauchbarkeit der Fasern eventuell erhöht werden. Durch die Verwendung anderer Faserstoffe bzw. Fasern kleinerer Faserfragmente könnte der doch recht große Größenunterschied zwischen Faser und Partikel, der in der Arbeit hergestellten Prüfpapiere, ausgeglichen werden. Ergänzend wäre es interessant Elastomerpartikel in der Mikrometer-Größenordnung, durch z.B. Suspensionspolymerisationen herzustellen, um den Einflussfaktor der Partikel auf die Cellulosefasern zu erhöhen. Aufgrund dessen, dass in der vorliegenden Arbeit mit Partikeln im Nanometerbereich gearbeitet wurde, sind die Veränderungen durch Zugabe der Kern-Schale Partikel als Additiv nur schwer zu analysieren. Die Festigkeit von Papieren kommt im Wesentlichen durch die Faser-Faser Bindungen und deren resultierenden Wasserstoffbrückenbindungen zustande, diese konnten durch die Zugabe der Additive und den Trocknungsprozess gehemmt werden. Allerdings birgt auch hier der Einfluss von größeren Partikeln ein hohes Potential. Da der angewendete Trocknungsprozess auch einen enormen Einfluss auf die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen nimmt sollten auch hier ergänzende Versuche weiteren Aufschluss über diesen Einflussfaktor bringen. Um die Aussagen über die hergestellten Prüfpapiere aus der vorliegenden Arbeit bestätigen zu können, müssten weitere homogenere Prüfpapiere mittels des etablierten Verfahrens der Blattbildung an der RAPID-KÖTHEN Blattbildungsanlage unter DIN-Norm hergestellt werden. Außerdem sollte sich in

ergänzenden Arbeiten primär mit der Orientierung der Porenstruktur infolge der Dehnung der elastischen Papiere auseinandergesetzt werden. Dazu könnten mit einer Zug-Dehnungsapparatur in Kombination mit einem Rasterkraftmikroskop spannungsfreie und auch unter verschiedenen ausgeprägten Dehnungen Aussagen über die Deformation der zugeführten Kern-Schale Partikel als auch über die Faserorientierung der Cellulosefasern getroffen werden.

Durch die durchgeführten experimentellen Arbeiten konnte das angestrebte Konzept bestätigt werden. Es konnten polymerbasierte Komponenten synthetisiert werden die in Kombination mit herkömmlichen Cellulosefasern ein Papiernetzwerk bilden. Somit dienen die Erkenntnisse aus der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung neuartiger, konkurrenzfähiger Produkte auf Basis des bekanntesten Biopolymers Cellulose, um reine Kunststoffprodukte kontinuierlich zu verbannen und eine nachhaltigere Welt anzustreben. Auf Basis dieser Arbeit kann daher ein Zugang zu hoch funktionalen Papieren gewonnen werden. In ergänzenden Arbeiten ist auch eine Verwendung von Biomonomeren (bspw. Myrcen) oder abbaubaren Polymeren für die Herstellung geeigneter Kopplungselemente denkbar.

6. Experimenteller Teil

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Emulsionspolymerisationen wurden in einem 1 L bzw. 250 mL Doppelwandreaktor unter Stickstoffatmosphäre und Zuhilfenahme eines Thermostates (90 °C Einstellung) durchgeführt. Die gezeigten anionischen Polymerisationen wurden unter Schlenk-Bedingungen an einer Hochvakuumlinie vorbereitet und in einer Glovebox der Firma BRAUN durchgeführt.

6.1. Verwendete Chemikalien

Für die durchgeführten Polymerisationen in dieser Arbeit wurden die Monomere Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Isopren und 2-Vinylpyridin verwendet. Diese wurden von der Firma ACROS ORGANICS bezogen. Die verwendeten Monomere Diallyldimethylammoniumchlorid (65 wt.- % in Wasser) und *N,N*-Dimethylacrylamid wurden von der Firma SIGMA-ALDRICH gestellt. Alle verwendeten Monomere wurden über basisches Aluminiumoxid (ACROS ORGANICS) entstabilisiert und so für die Emulsionspolymerisation vorbereitet. Als Tenside wurden Natriumdodecylsulfat (SIGMA-ALDRICH), DOWFAX 2A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), Triton X-405 (SIGMA-ALDRICH) und Disponil®A 1080 (BASF) verwendet. Als Initiatoren kamen zum einen der thermische Initiator 2,2'-Azobis[2-methylpropionamidin]dihydrochlorid (FUJIFILM WAKO) und zum anderen das Redoxsystem aus Natriumdisulfit (MERCK KGAA) und Natriumpersulfat (SIGMA-ALDRICH) zum Einsatz. Für die Oxidation der Cellulosefasern wurde eine Natriumhypochloritlösung (12 % Chlor) der Firma ROTH verwendet. Zur Bestimmung des Chloranteils wurde diese Lösung vor der Verwendung gegentitriert (vgl. Kapitel 6.8).

Die weiteren verwendeten Reagenzien (z.B. Säuren bzw. Basen) und Lösungsmittel wurden von den Anbietern ROTH, FISHER SCIENTIFIC, SIGMA-ALDRICH, ACROS ORGANICS, und VWR bezogen und, wenn nicht anders beschrieben, direkt ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt.

6.2. Verwendeter Faserstoff

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Faserstoff handelt es sich um Baumwollinters, die in gepressten Faserplatten von der Firma EIFELTOR MÜHLE aus Rheinbach bezogen wurden. Diese wurden am Institut für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik (PMV) in Darmstadt analysiert. Die faserstypischen Parameter sind für die verwendeten Baumwollinters in der folgenden Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Fasertypische Parameter der verwendeten Baumwolllinters.

Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Faserbreite [μm]	Krümmung [%]	Fibrillation [%]
0,547	1,010	1,564	23,667	17,353	1,345

Die oben genannten Baumwolllinters wurden im Rahmen dieser Arbeit gemahlen und fraktioniert. Die Vorgehensweise wird genauer in Kapitel 6.9 beschrieben.

Die verwendete mikrofibrillierte Cellulose (Celova[®]M250R-G) wurde als Muster von der Firma WEIDMANN bezogen. Dabei handelt es sich um eine weiße, gelartige Masse (3- gew. % Faserstoff), mit einer von der Firma angegeben Partikellänge von 8-10 μm .

6.3. Analytische Methoden

Nachfolgend werden alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden detailliert beschrieben und die dazugehörigen verwendeten Softwaretools genannt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers der hergestellten Partikel wurden dynamische Lichtstreuungsmessungen durchgeführt. Diese fanden in einem Zetasizer Nano series ZS90 der Firma MALVERN statt. Für die Messungen wurden die Emulsionen stark mit dest. Wasser verdünnt und in eine Einweg-PMMA-Küvette überführt. Die Messungen fanden bei einer Temperatur von 25 °C, bei einem Einfallwinkel von 90 °C, statt. Jede Probe wurde in fünf Messdurchläufen, mit je fünfzehn Messungen, mit einer Dauer von jeweils zehn Sekunden vermessen und gemittelt. Zur Aufnahme der Messungen diente die Zetasizer Software 8.01.4906. Brechungsindex: PMMA 1,491; PEA 1,467.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden mit einem EVO 10 der Firma ZEISS bei einer Betriebsspannung von 10 kV aufgenommen. Zur Bilddarstellung wurden die Softwaretools SmartSEM Interface V6.06 und SmartSEM Touch V2.01 verwendet. Zur Präparierung der Partikelproben wurden Kupfernetze der Firma PLANO verwendet, auf welche vorher ein Film aus Nitrocellulose aufgetragen wurde. Die Emulsionen wurden extrem verdünnt, bevor sie auf die Netze aufgetragen und anschließend eingetrocknet wurden. Die Prüfblätter wurden ohne weitere Vorbereitung auf die REM-Teller geklebt. Für die Messungen wurden die Proben mit 10 bzw. 15 nm Platin/Palladium Legierung unter Verwendung eines CRESSINGTON Turbo Sputter Coater 208HR beschichtet.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die TEM-Messungen wurden mit einem EM 10 Elektronenmikroskop der Firma ZEISS bei 60 kV durchgeführt. Die gezeigten Bilder wurden mit einer Slow-Scan-CCD-Kamera von TRÖNDLE aufgenommen. Die Kamerasteuerung wurde mithilfe der ImageSP-Software von TRS computergestützt durchgeführt. Zur Präparierung der Partikelproben wurden Kupfernetze der Firma PLANO verwendet, auf welche vorher ein Film aus Nitrocellulose aufgetragen wurde. Vor der Präparierung der Proben wurden die Emulsionen extrem verdünnt. (3 Tropfen auf 50 mL dest. Wasser).

Fourier-Transform-Infrarotspektroskop (FT-IR)

Die gezeigten IR-Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer (Spectrum 3) der Firma PERKIN ELMER aufgenommen. Die hergestellten Polymere wurden vor den Messungen in Methanol gefällt und mehrere Male mit Wasser in einer Zentrifuge gewaschen. Zur Auswertung der Spektren diente die Software Spectrum IR.

Elementaranalyse (EA)

Die aufgeführten Elementaranalysen wurden an einem Gerät VarioEL III CHN der Firma ELEMENTAR durchgeführt. Dazu wurden für jede Messung ca. 10 mg Probe verwendet. Die Standardabweichung ist mit kleiner als 0,1 %abs angegeben.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Polymere wurden DSC-Messungen durchgeführt. Für die Messungen wurden ca. 10 mg der zu untersuchenden Probe in einen 40 μ L Aluminiumtiegel eingewogen. Durchgeführt wurden die Messungen in einem DSC-1 Gerät der Firma METTLER TOLEDO. Dabei wurde in einem Temperaturbereich von -100 °C bis maximal 200 °C mit einer Heizrate von 20 K pro Minute unter Stickstoff gearbeitet. Die Glasübergangstemperaturen wurden durch Bestimmung der Wendepunkte mit der STAR^e Software ausgewertet. Die Baumwolllinters wurden ebenfalls durch DSC-Messungen analysiert. Diese wurden in einem Temperaturbereich von -100 °C bis 160 °C mit einer Heizrate von 5 K pro Minute vermessen. Außerdem wurden Temperatur-modulierte DSC TOPEM[®] Messungen von den herkömmlichen und oxidierten Baumwolllinters durchgeführt. Dabei wurde im Temperaturbereich von 30 °C bis 300 °C mit einer Heizrate von 1 K pro Minute ($\pm 0,5$ K; 10-15 Sekunden) gemessen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem TGA-1 Modul der Firma METTLER TOLEDO durchgeführt. Die Messungen fanden in einem tarierten 100 μL Einweg-Aluminium Tiegel statt. Die Baumwollinters-Proben wurden bei einer Heizrate von 1 K/min unter kontinuierlicher Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur 30 °C bis 550 °C gemessen. Die Auswertung der Messungen erfolgte unter Zuhilfenahme der STAR^e-Software.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die gezeigten ¹H-NMR-Spektren wurden in einem BRUKER DRX 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 300 MHz gemessen. Als Referenzsubstanz für die chemischen Verschiebungen (in ppm) wurde als Lösungsmittel deuteriertes Chloroform verwendet. Ausgewertet wurden die aufgenommenen Spektren mit dem Programm MestreNova.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Bei den GPC-Messungen der hergestellten Polymere via anionischer Polymerisation diente eine Anlage der Firma POLYMER STANDARD SERVICE (PSS) mit THF als mobile Phase (Flussrate 1 mL min⁻¹). Die Proben wiesen eine Polymerkonzentration von 1 mg/mL auf. Als Säule wurde ein SDV-Säulenset verwendet, eingestellt von PSS (SDV 10³, SDV 10⁵, SDV 10⁶) bei der die Kalibrierung mit Polystyrol-Standards (von POLYMER STANDARD SERVICE, Mainz) durchgeführt wurde. Als Detektor dient der Brechungsindexdetektor (RID). Zur Datenerfassung und Auswertung der Messungen wurde PSS WinGPC® UniChrom 8.20 eingesetzt.

Zetapotentialmessungen

Die Zetapotentialmessungen wurden zum einen am STABINO[®] der Firma PARTICLE METRIX und zum anderen am Zetasizer Nano series ZS90 der Firma MALVERN durchgeführt. Die verwendeten Softwares zur Auswertung der Messungen sind Stabino Control Version 2.04.04 bzw. die Zetasizer Software.

Leitfähigkeitstitrationen

Die gezeigten Leitfähigkeitstitrationen wurden an einem 905 Titrando mit einem 856 Leitfähigkeitsmodul und einem 801 Rührer der Firma METROHM durchgeführt. Zur Darstellung der Messungen diente die Software tiamo 2.5.

Konfokalmikroskop (CLSM)

Die gezeigten Konfokalmikroskop-Aufnahmen wurden am TCS SP8 der Firma LEICA aufgenommen. Dieses verfügt über verschiedene Laser (405 nm, 488 nm, 552 nm und 633 nm). Als Objektiv diente eine 63-er Vergrößerung (*water immersion*). Zur Bilddarstellung wurde die Software Leica Applikation Suite X verwendet. Zur Darstellung der Polymerpartikel wurde das Rhodamin B Acrylamid als Fluorophor in die Partikelschale einpolymerisiert. Die Cellulosefasern wurden mit blau fluoreszierenden Calcofluor-Weiß Lösung angefärbt. Eine Einbettung der Papierquerschnitte erfolgte in einem kommerziellen Polyurethansystem: 1. Herstellung einer Mischung aus 100 g Albodur 956 VP und 50 mg TIB-KAT 318 (Speed Mixer für 4 min. bei 1800 U/min mischen). 2. Mischen von 7 g Desmodur 3200 und 7 g der zuvor hergestellten Mischung (jeweils 7 g reichen für ca. drei einzubettenden Proben; Speed Mixer für 4 min., 30 mbar und 1600 U/min). Probe anschließend über Nacht in der 2. Mischung bei RT aushärten lassen. Abschließend die Proben an einem Mikrotom in ca. 120 μm -Scheiben schneiden.^[268]

Zug-Dehnungsversuche

Die mechanischen Eigenschaften der Proben wurden mit einer Universalprüfmaschine Zwick 1478 (ZWICKROELL GmbH, Ulm, Deutschland) geprüft. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (22°C) mit einem Kraftaufnehmer von 20 N, einer Traversegeschwindigkeit von 1 mm/min für die E-Modul-Bestimmung und 50 mm/min für den Rest der Messung, mit einer Vorspannung von 0,1 MPa durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen wurde die testXpert II Software eingesetzt. Die Messungen wurden am Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht von Dr. Prokopios Georgopoulos in der Abteilung Polymertechnologie durchgeführt.

Rasterkraftmikroskop (AFM)

Die Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen wurden zum einen von Dr. Julia Auernhammer (Arbeitsgruppe AK Stark TU-Darmstadt) durchgeführt. Dafür wurden 150 μL der stark verdünnten Emulsionslösung (2 Tropfen auf 50 mL dest. Wasser) auf eine negativ geladene Modelloberfläche (Mica) aufgebracht, über Nacht eingetrocknet und am Messtag die jeweiligen unterschiedlichen pH-Lösungen aufgebracht. Die Messungen fanden an einem AFM der Firma BRUKER statt (Scan-Parameter: 10 μm Scan Size; 0,5 Hz; 256*256 Pixel; Amplitude 300 nm; $k=1,08$ N/m). Bei den Messungen wurden die vertikalen Kräfte variiert (Kraftwerte in nN), um die pH-abhängige Haftung bzw. Verschiebung der Partikel zu analysieren.

Zum anderen wurden Messungen von Cassia Lux (Arbeitsgruppe AK Klitzing TU-Darmstadt) durchgeführt. Dabei wurden die verdünnten Emulsionslösungen durch *Dip-Coating* auf mit reiner Cellulose präparierte Silicawafeln (detaillierte Herstellung in Kapitel 6.7) aufgetragen

und mittels AFM-Messungen bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationen die Adsorption bzw. Desorption der hergestellten funktionalen Partikel analysiert. Die Messungen fanden an einem MFP3D Standalone AFM der Firma ASYLUM RESEARCH statt. Die verdünnten Partikellösungen verschiedener Konzentrationen wurden durch die Verwendung von MilliQ-Wasser hergestellt. Durch die Zugabe von HCl bzw. NaOH wurden die variierenden pH-Werte eingestellt. Für die Adsorptions-Messungen wurden anschließend die zuvor mit TMSO präparierten Silicawafer für 15 Minuten in die jeweiligen Partikellösungen gedippt und abschließend für 5 Minuten in dest. Wasser mit selbigem pH-Wert abgespült.

Alle weiteren Präparationen für die durchgeführten AFM-Messungen sind im Kapitel 4.2.7 bereits dargelegt worden.

Dynamisch-mechanische-(thermische) Analyse (DM(T)A)

Um die linear mechanischen Eigenschaften der Proben zu bestimmen, wurden dynamisch-mechanischen Analysen (DMA) bzw. dynamisch-mechanischen thermische Analysen (DMTA) durchgeführt (Gerät Q800 von TA INSTRUMENTS). Der Prüfkörper wurde einer sinusförmigen, wechselnden, mechanischen Beanspruchung mit konstanter Frequenz und konstanter Amplitude (DMA) und einer sinusförmigen Anregung im Frequenzbereich von 1 Hz (DMTA) ausgesetzt. Die DM-Analysen wurden bei Raumtemperatur, die DMT-Analysen im Temperaturbereich von 30 bis 180 °C mit einer Heizrate von 2 K pro Minute unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Zur Bestimmung der Probengeometrie wurde eine Mikrometerschraube verwendet, die mit eingestelltem Drehmoment des Gerätes die Dicke der Probe vor der Messung bestimmt hat. Die Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in Darmstadt von Dipl.-Ing. (Phys.) Harald Oehler durchgeführt.

6.4. Anionische Polymerisationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden elastomere Blockcopolymere via anionischer Polymerisation hergestellt. Für die durchgeführten Polymerisationen ist es notwendig, dass komplett unter Ausschluss von Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid gearbeitet wird. Aufgrund dessen wurden die zu verwendenden Reagenzien und Monomere vor der Verwendung von möglichen Verunreinigungen befreit. Bezogen wurden die verwendeten Chemikalien von den Firmen FISHER, SIGMA-ALDRICH, ABCR und ACROS ORGANICS. Die Aufreinigungen wurden unter Schlenk-Bedingungen an einer Hochvakuumlínie (HVL) durchgeführt. Die Polymerisationen finden in einer *glovebox* der Firma BRAUN (Unilab System) statt.

6.4.1. Vorbereitung der verwendeten Monomere und Reagenzien

Monomere

Die verwendeten Monomere (Isopren und 2-Vinylpyridin) werden vor der Verwendung jeweils in einem Vorratskolben über CaH_2 vorgetrocknet. Unter Verwendung der Cryo-Technik werden die Monomere entgast und anschließend mehrmals über Trioctylaluminium (Lösung in Hexan) aufgereinigt und überkondensiert. Bis zur Verwendung werden die Monomere unter inerten Bedingungen bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ in der *Glovebox* gelagert.

Lösungsmittel

Das Lösungsmittel THF wird an der Hochvakuumlínie durch Cryo-Technik in einem Vorratskolben entgast. Durch Zugabe von *n*-BuLi und 1,1-Diphenylethylen (DPE) wird das Lösungsmittel aufgereinigt, sodass eine intensive Rotfärbung bestehen bleibt. Das Lösungsmittel Cyclohexan wird ebenfalls an der Hochvakuumlínie im Vorratskolben durch die Zugabe von DPE und *sec*-BuLi getrocknet und entgast, bevor sie in eine zuvor ausgeheizte Ampulle überkondensiert werden.

Lithiumchlorid

Das Lithiumchlorid wird in einem ausgeheizten Rundkolben mit Rührfisch vorgelegt und vorsichtig ausgeheizt. Anschließend wird trockenes THF und *sec*-BuLi unter Schlenkbedingungen zugegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt. Unter Vakuum wird an der HVL das THF entfernt und das Lithiumchlorid ein weiteres Mal ausgeheizt. Der Rundkolben wird mit Stickstoff geflutet, ehe der gelb-orangefarbene Feststoff zur Lagerung in die *Glovebox* eingeschleust wird.

1,1'-Diphenylethylen (DPE)

Das DPE wird in eine ausgeheizte Ampulle vorgelegt und durch die Zugabe von *sec*-BuLi über Nacht austitriert. Das austitrierte DPE wird vorsichtig entgast und an der HVL unter Zuhilfenahme einer Henkelampulle überkondensiert.

Methanol

Das Methanol wird in eine Ampulle mit Molsieb überführt, vorsichtig entgast und über Nacht gerührt. Abschließend wird das Methanol überkondensiert und in der *Glovebox* gelagert.

6.4.2. Herstellung von Polyisopren-*b*-Poly-2-vinylpyridin Blockcopolymeren

Für die Herstellung von Polyisopren-*b*-Poly-2-vinylpyridin (PI-*b*-P2VP) Blockcopolymeren wurden verschiedene Varianten, die sich im verwendeten Lösungsmittel und in der Durchführung unterscheiden, durchgeführt. Nachfolgend sind die drei verschiedenen Synthesevorschriften detailliert dargelegt. Die genauen Einwaagen sind in Tabellen zusammengefasst.

Variante 1

Eine Ampulle wird unter Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen werden ca. 40 mL getrocknetes Cyclohexan einkondensiert. Die folgenden Schritte finden in einer *glovebox* statt. Das erste Monomer Isopren wird in der Ampulle vorgelegt und durch schnelle Zugabe des Initiators *sec*-BuLi wird die Polymerisation gestartet. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor am nächsten Tag zur Charakterisierung des PI-Blockes eine Probe von 2 ml entnommen und diese durch Zugabe von einem Tropfen MeOH terminiert wird. Anschließend werden die lebenden PI-Ketten mit 1,1'-Diphenylethylen (DPE) versetzt und ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Ampulle wird aus der *glovebox* ausgeschleust und an die Hochvakuumlinie gehängt. Das Lösungsmittel wird bis auf ca. 5 mL in die Kühlfalle der HVL gezogen, bevor die Ampulle wieder in die *glovebox* eingeschleust wird. In der *glovebox* werden auf die noch lebenden Ketten 40 mL getrocknetes und austitriertes THF gegeben (mit LiCl-Stammlösung versetzt), bevor die Lösung in der *Coldwell* für 1 h auf -78 °C (Kryostat auf -80 °C) temperiert wird. Daraufhin wird das im Gefrierschrank vorgekühlte 2-VP zu den noch lebenden PI-Ketten gegeben. Die Polymerisation wird bei -78 °C für ca. 3 h bzw. über Nacht gerührt, bevor die lebenden Ketten mit Methanol terminiert werden. Das Polymer wird in der 10-fachen Menge Wasser gefällt, gewaschen und an der Hochvakuumlinie getrocknet.

Synthese eines Diblockpolymers (1575 mg) aus Polyisopren (PI) und Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) mit einem Gesamtmolekulargewicht von 50 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer.

Tabelle 35: Einwaagen für die Herstellung eines PI-*b*-P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 50 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer (Variante 1).

Reagenz	M [g/mol]	ρ bzw. c	m [mg]	n [mmol]	V [μ L]	Äq.
Isopren	68,12	0,68 g/mL	700	10,28	1,03 mL	326
2-VP	105,14	0,977 g/mL	875	8,32	0,90 mL	264
sec-BuLi	-	1,3 M	-	0,0315	24,23	1
LiCl	42,39	0,91 g/mL	13,35	0,315	-	10
DPE	180,25	1,021 g/mL	-	0,063	11,12	2

Synthese eines Diblockpolymers (2250 mg) aus Polyisopren (PI) und Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer.

Tabelle 36: Einwaagen für die Herstellung eines PI-*b*-P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer (Variante 1).

Reagenz	M [g/mol]	ρ bzw. c	m [mg]	n [mmol]	V [μ L]	Äq.
Isopren	68,12	0,68 g/mL	1000	14,68	1,47 mL	652
2-VP	105,14	0,977 g/mL	1250	11,89	1,28 mL	528
sec-BuLi	-	1,3 M	-	0,0225	17,31	1
LiCl	42,39	0,91 g/mL	9,54	0,225	-	10
DPE	180,25	1,021 g/mL	-	0,045	7,94	2

Variante 2

Eine Ampulle wird unter Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen werden ca. 15 mL getrocknetes Cyclohexan einkondensiert. Die folgenden Schritte finden in einer *glovebox* statt. Das erste Monomer Isopren wird in der Ampulle vorgelegt und durch schnelle Zugabe des

Initiators *sec*-BuLi wird die Polymerisation gestartet. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor am nächsten Tag zur Charakterisierung des PI-Blockes eine Probe von 2 ml entnommen und diese durch Zugabe von einem Tropfen MeOH terminiert wird. Anschließend werden die lebenden PI-Ketten mit 1,1'-Diphenylethylen (DPE) versetzt und ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor auf die noch lebenden Ketten 40 mL getrocknetes und austitriertes THF (mit LiCl-Stammlösung versetzt) gegeben wird und die Lösung in der *Coldwell* für 1 h auf -78 °C (Kryostat auf -80 °C) temperiert wird. Daraufhin wird das im Gefrierschrank vorgekühlte 2-VP zu den noch lebenden PI-Ketten gegeben. Die Polymerisation wird bei -78 °C über Nacht gerührt, bevor die lebenden Ketten mit Methanol terminiert werden. Das Polymer wird in der 10-fachen Menge Wasser gefällt, gewaschen und an der Hochvakuumlíne getrocknet.

Synthese eines Diblockpolymers (2250 mg) aus Polyisopren (PI) und Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer.

Tabelle 37: Einwaagen für die Herstellung eines PI-*b*-P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer (Variante 2).

Reagenz	M [g/mol]	ρ bzw. c	m [mg]	n [mmol]	V [μ L]	Äq.
Isopren	68,12	0,68 g/mL	1000	14,68	1,47 mL	652
2-VP	105,14	0,977 g/mL	1250	11,89	1,28 mL	528
<i>sec</i> -BuLi	-	1,3 M	-	0,0225	17,31	1
LiCl	42,39	0,91 g/mL	9,54	0,225	-	10
DPE	180,25	1,021 g/mL	-	0,045	7,94	2

Variante 3

Eine Ampulle wird unter Vakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen werden ca. 60 mL über DPHLi getrocknetes THF einkondensiert. Die folgenden Schritte finden in einer *glovebox* statt. Das THF wird mit einer LiCl-Stammlösung versetzt und mit ca. 20 μ L *sec*-BuLi austitriert und über Nacht gerührt, ehe das erste Monomer Isopren vorgelegt wird. Durch schnelle Zugabe des Initiators *sec*-BuLi wird die Polymerisation gestartet. Nach 30 min wird zur Charakterisierung des PI-Blockes eine Probe von 2 ml entnommen und diese durch Zugabe von einem Tropfen MeOH terminiert. Anschließend werden die lebenden PI-Ketten mit 1,1'-Diphenylethylen

(DPE) versetzt und 45 min. bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung in der *Coldwell* für 1 h auf -78 °C (Kryostat auf -80 °C) temperiert wird. Daraufhin wird das im Gefrierschrank vorgekühlte 2-VP zu den noch lebenden Ketten gegeben. Die Polymerisation wird bei -78 °C für ca. 3 h gerührt, bevor die lebenden Ketten mit Methanol terminiert werden. Das Polymer wird in der 10-fachen Menge Wasser gefällt, gewaschen und an der Hochvakuumlinie getrocknet.

Synthese eines Diblockpolymers (1575 mg) aus Polyisopren (PI) und Poly-2-Vinylpyridin (P2VP) mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von 80 % PI und 20 % P2VP.

Abbildung 100: Einwaagen für die Herstellung eines PI-*b*-P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von 80 % Polyisopren und 20 % Poly-2-Vinylpyridin Polymer (Variante 3).

Reagenz	M [g/mol]	ρ bzw. c	m [mg]	n [mmol]	V [μ L]	Äq.
Isopren	68,12	0,68 g/mL	1200	17,62	1,76 mL	1118
2-VP	105,14	0,977 g/mL	0,375	3,57	0,38 mL	226
sec-BuLi	-	1,3 M	-	0,01575	12,12	1
LiCl	42,39	0,91 g/mL	13,35	0,315	-	20
DPE	180,25	1,021 g/mL	-	0,0315	5,56	2

Herstellung der Mizellen-Lösungen

Zur Herstellung der Mizellen-Lösungen aus den synthetisierten Blockcopolymeren wurde eine 0,1 gew. % Lösung hergestellt. Dazu wurden 2 mg des Polymers in 0,4 g THF gelöst, bevor bei kontinuierlicher Rührung langsam 1,6 g Ethanol mit einer Spritze tropfenweise hinzugefügt wurde.^[68]

6.5. Synthesevorschriften der Emulsionspolymerisationen

6.5.1. Allgemeine Synthesevorschrift für Kern-Schale Partikel über eine *starved-feed* Emulsionspolymerisation

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Emulsionspolymerisationen für die Herstellung von PMMA_PEA bzw. PEA_PEA Kern-Schale Partikeln werden in einem 1 L Doppelwandreaktor unter Stickstoffatmosphäre, mit aufgesetztem Rückflusskühler, Flügelrührer und unter Zuhilfenahme eines Thermostats (90 °C Einstellung) durchgeführt. Zu Beginn wird die Vorlage bestehend aus dem Saatmonomer (MMA oder EA), Vernetzer (ALMA), Tensid und entgastem Wasser in einem 500 mL Erlenmeyerkolben eingewogen und durchmischt. Das jeweilige Initiatorsystem wird in Schnappdeckelgläschen (im Falle des thermischen Initiatorsystems in einem bzw. in drei im Falle des Redoxinitiatorsystems) eingewogen und in jeweils 5 mL Wasser gelöst. Die Vorlage wird vollständig in den vortemperierten Reaktor gegeben. Anschließend wird sofort der Initiator zugegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten gerührt (nach ca. 20 Minuten erfolgt eine Trübung). Die jeweilige Monomeremulsion ME1 (bestehend aus Schalenmonomer (EA), Vernetzer (ALMA), Tensid und entgastem Wasser) wird in einem weiteren Erlenmeyerkolben eingewogen und mittels eines Ultraschallfingers homogenisiert. Nachfolgend wird die ME1 mittels einer Hubkolbenpumpe kontinuierlich zu der Vorlage im Reaktor zudosiert. Zur Kontrolle des Partikeldurchmessers werden während der Emulsionspolymerisation regelmäßig kleine Proben über den Auslass entnommen und mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert. Nach beendeter Dosierung der ersten Monomeremulsion ist eine weitere Zugabe von Monomer, analog zur ME1, möglich. Nach vollständiger Zugabe aller Monomeremulsionen wird die Dispersion eine weitere Stunde im Reaktor gerührt, ehe sie über einen Filter in eine PP-Flasche abgelassen wird. Im Zuge der hergestellten Kern-Schale Partikeln kam es zur Variation des verwendeten Initiatorsystems, des Tensids und des Vernetzungsgrades der Partikel. Die genauen Einwaagen der durchgeführten Reaktionen sind in den nachfolgenden Tabellen dargelegt.

Hergestellte Partikel: PMMA_PEA und PEA_PEA

Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel im Standardsystem (Redoxinitiatorsystem, anionische Tenside)

Tabelle 38: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln im Standardsystem (Redoxinitiator, anionische Tenside).

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	SDS	0,050
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,5 mL/min zugeben)	Dowfax 2A1	0,210
	SDS	0,328
	dest. Wasser	81,800
	KOH	0,360
	entstab. EA	63,000
	entstab. ALMA	7,000

Feststoffgehalt 11,0 %

Tabelle 39: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid IGEPAL®CO 520.

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	IGEPAL®CO 520	0,076
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	IGEPAL®CO 520	0,750
	dest. Wasser	81,800
	KOH	0,360
	entstab. EA	63,000
	entstab. ALMA	7,000
Monomeremulsion (ME 2) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	IGEPAL®CO 520	0,400
	dest. Wasser	41,000
	KOH	0,180
	entstab. EA	31,500
	entstab. ALMA	3,500

Tabelle 40: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PMMA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid IGEPAL®CO 520.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	101,4 ± 1,1
PMMA_PEA 1h	138,1 ± 1,2
PMMA_PEA 3h	192,1 ± 2,6
PMMA_PEA 4,5h	224,9 ± 2,2
PMMA_PEA 6h	226,5 ± 1,3
PMMA_PEA 7h	224,5 ± 5,8

Tabelle 41: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA Kern-Partikeln mit doppelter Menge an neutralen Tensid IGEPAL®CO 520.

PMMA-Saat	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	IGEPAL®CO 520	0,153
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050

Tabelle 42: Mit Hilfe von einer DLS-Messung ermittelte Durchmesser für PMMA Saat Partikel, hergestellt mit der doppelten Menge an neutralem Tensid IGEPAL®CO 520.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	129,3 ± 0,8

Tabelle 43: Einwaagen für die Herstellung von PMMA Saatlacties und PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln unter Verwendung des neutralen Tensids Tween 80.

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Tween 80	*Variation
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050

* I 0,150 g; II 0,076 g; III 0,057 g; IV 0,038 g; V 0,028 g

Auf Ansatz V wurde eine EA-Schale aufpolymerisiert

Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 1,0 mL/min zugeben)	Tween 80	0,492
	dest. Wasser	163,600
	KOH	0,720
	entstab. EA	126,000
	entstab. ALMA	14,000

Feststoffgehalt 2,9 %

Tabelle 44: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PMMA Saat Partikel und PMMA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit einer variierten Menge an neutralen Tensid Tween 80.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat I	41,5 ± 0,1
PMMA Saat II	46,5 ± 0,2
PMMA Saat III	55,1 ± 0,3
PMMA Saat IV	56,7 ± 0,4
PMMA Saat V	49,0 ± 0,3
PMMA_PEA V 1h	103,3 ± 0,7
PMMA_PEA V 3h	147,7 ± 0,8
PMMA_PEA V 4,5h	176,1 ± 1,8
PMMA_PEA V 5,5h	179,8 ± 2,7
PMMA_PEA V 6,5h	178,7 ± 2,0

Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080

Tabelle 45: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080.

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil® A 1080	0,020
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil® A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	63,000
	entstab. ALMA	7,000
Monomeremulsion (ME 2) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil® A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	63,000
	entstab. ALMA	7,000

Feststoffgehalt 7,3 % bzw. 6,2 %

Variation des Kerns durch Einsatz von Ethylacrylat

Tabelle 46: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	0,053
	dest. Wasser	280,000
	entstab. EA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,6 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,300
	dest. Wasser	61,000
	KOH	0,270
	entstab. EA	46,800
	entstab. ALMA	5,200

Feststoffgehalt 12,9 %

Tabelle 47: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PEA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA Saat	91,4 ± 0,9
PEA_PEA 2h	201,4 ± 2,8
PEA_PEA 4h	244,3 ± 1,5
PEA_PEA Ende	252,0 ± 5,3

Variation des Vernetzungsgrades

Tabelle 48: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

PMMA_PEA/ PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	MMA 0,020 od. EA 0,053
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA bzw. EA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050
Monomeremulsion (ME 1) 7,5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	64,750
	entstab. ALMA	5,250
Monomeremulsion (ME 1) 5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	66,500
	entstab. ALMA	3,500
Monomeremulsion (ME 1) 2,5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	68,250
	entstab. ALMA	1,750
Monomeremulsion (ME 1) 1,25-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	69,125
	entstab. ALMA	0,875

Tabelle 49: Detaillierte Zusammenfassung der mit Hilfe von DLS-Messungen bestimmten hydrodynamischen Durchmesser von PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale bestimmt, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

Partikelstufe 7,5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	$92,9 \pm 0,7$
PMMA_PEA 2h	$221,1 \pm 2,5$
PMMA_PEA 4h	$274,7 \pm 5,1$
PMMA_PEA Ende	$286,0 \pm 3,8$

Feststoffgehalt 14,1 %

Partikelstufe 5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]	Partikelstufe 5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	$94,0 \pm 0,6$	PEA Saat	$91,9 \pm 1,0$
PMMA_PEA 1,5h	$192,1 \pm 2,2$	PEA_PEA 4h	$266,5 \pm 1,6$
PMMA_PEA 3h	$236,9 \pm 1,8$	PEA_PEA Ende	$284,1 \pm 1,1$
PMMA_PEA Ende	$271,6 \pm 1,8$		

Feststoffgehalt 15 %

Feststoffgehalt 5,5 %

Partikelstufe 2,5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	$94,5 \pm 1,3$
PMMA_PEA 3,5h	$251,2 \pm 2,8$
PMMA_PEA Ende	$272,9 \pm 1,6$

Feststoffgehalt 15,3 %

Partikelstufe 1,25-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	$92,1 \pm 0,6$
PMMA_PEA Ende	$257,2 \pm 2,5$

Feststoffgehalt 15,5 %

Variation des Initiators und Herstellung weiterer PMMA_PEA und PEA_PEA Partikel

Tabelle 50: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	0,060
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,340
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,5 mL/min (30 min. dann 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	entstab. EA	63,000
	entstab. ALMA	7,000
Monomeremulsion (ME 2) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,200
	dest. Wasser	41,000
	entstab. EA	31,500
	entstab. ALMA	3,500

Feststoffgehalt 13,7 %

Bei jeder Probenentnahme wurden dem System 40 mg WAKO V-50 gelöst in 1 mL zugegeben.

Tabelle 51: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PMMA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA Saat	73,0 ± 0,8
PMMA_PEA 1,5h	124,7 ± 0,8
PMMA_PEA 3,5h	157,1 ± 2,6
PMMA_PEA 5,5h	179,2 ± 1,9
PMMA_PEA Ende	201,8 ± 2,2

Tabelle 52: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	0,040
	dest. Wasser	280,000
	entstab. EA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,570
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	entstab. EA	63,500
	entstab. ALMA	7,000
Monomeremulsion (ME 2) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,200
	dest. Wasser	41,000
	entstab. EA	31,500
	entstab. ALMA	3,500

Feststoffgehalt 9,8 %

Nach 3h und 4,5h Dosierung wurden dem System 50 mg WAKO V-50 gelöst in 1 mL zugegeben.

Tabelle 53: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PEA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA Saat	74,0 ± 0,7
PEA_PEA 2h	152,6 ± 0,9
PEA_PEA 4h	188,8 ± 1,4
PEA_PEA Ende	210,4 ± 3,4

Tabelle 54: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA (7,5 gew. % vernetzter EA-Schale) Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	0,060
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,340
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,5 mL/min (30 min) dann 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	entstab. EA	64,750
	entstab. ALMA	5,250
Monomeremulsion (ME 2) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,200
	dest. Wasser	41,000
	entstab. EA	32,375
	entstab. ALMA	2,625

Feststoffgehalt PMMA_PEA 14,8 %

Bei jeder Probenentnahme wurden dem System 50 mg WAKO V-50 gelöst in 1 mL zugegeben.

Tabelle 55: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA bzw. PEA_PEA (5 gew. % vernetzter EA-Schale) Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

PMMA_PEA/ PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	0,040
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA bzw. EA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,570
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,5 mL/min (30 min) dann 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	entstab. EA	66,500
	entstab. ALMA	3,500
Monomeremulsion (ME 2) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,200
	dest. Wasser	41,000
	entstab. EA	33,250
	entstab. ALMA	1,750

Feststoffgehalt PMMA_PEA 17,9 %; PEA_PEA 19,2 %

Bei jeder Probenentnahme wurden dem System 50 mg WAKO V-50 gelöst in 1 mL zugegeben.

Herstellung von fluoreszierender Kern-Schale Partikel mit Rhodamin B Methacrylamid

Tabelle 56: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA (10-; 7,5- und 5 gew. % vernetzter EA-Schale) Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.

PMMA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen, schwenken und in Reaktor vorlegen)	Disponil®A 1080	0,020
	dest. Wasser	280,000
	entstab. MMA	3,600
	entstab. ALMA	0,400
Initiierung (jeweils in ca. 5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,050
	Natriumpersulfat	0,300
	Natriumdisulfit	0,050
Monomeremulsion (ME 1) 10-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	63,000
	entstab. ALMA	7,000
	Rhodamin B Methacrylamid 1 %	0,700
Monomeremulsion (ME 1) 7,5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	64,750
	entstab. ALMA	5,250
	Rhodamin B Methacrylamid 1 %	0,700
Monomeremulsion (ME 1) 5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,7 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,400
	dest. Wasser	82,000
	KOH	0,360
	entstab. EA	66,500
	entstab. ALMA	3,500
	Rhodamin B Methacrylamid 1 %	0,700

Feststoffgehalt PMMA_PEA 10-gew. % 14,8 %

Feststoffgehalt PMMA_PEA 7,5-gew. % 13,2 %

Feststoffgehalt PMMA_PEA 5-gew. % 10,0 %

Tabelle 57: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für fluoreszierende PMMA_PEA Kern-Schale Partikel (10-; 7,5-; 5-gew. %), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.

Partikelstufe 10-gew. %	d_(DLS) [nm]
PMMA Saat	96,9 ± 0,7
PMMA_PEA 1h	176,3 ± 2,0
PMMA_PEA 2h	240,4 ± 2,8
PMMA_PEA Ende	265,6 ± 2,5
Partikelstufe 7,5-gew. %	d_(DLS) [nm]
PMMA Saat	92,7 ± 0,3
PMMA_PEA 2h	205,0 ± 4,6
PMMA_PEA 4h	254,2 ± 4,9
PMMA_PEA Ende	269,5 ± 4,9
Partikelstufe 5-gew. %	d_(DLS) [nm]
PMMA Saat	85,7 ± 1,0
PMMA_PEA 2h	188,3 ± 2,3
PMMA_PEA 5h	223,9 ± 2,1
PMMA_PEA Ende	224,4 ± 1,2

6.5.2. Allgemeine Synthesevorschrift für eine Reinitiierung von Kern-Schale Partikeln

Zum weiteren Partikelwachstum der Polyethylacrylat-Schale ist eine Reinitiierung der jeweiligen Kern-Schale Partikeldispersion (PMMA_PEA, PEA_PEA) möglich. Dazu wird die jeweilige Masse an Partikel eingewogen und in den vortemperierten 250 mL Doppelwandreaktor überführt. Dieser ist wie bei jeder durchgeführten Emulsionspolymerisation unter Stickstoffatmosphäre, mit aufgesetzten Rückflusskühler, Flügelrührer und einem Thermostat ausgestattet. Durch Zugabe des Initiatorsystems wird die Reinitiierung gestartet. Die Dispersion wird für 30 Minuten gerührt, ehe weitere Monomeremulsionen kontinuierlich zudosiert werden können. Analog zu der vorherigen Synthesevorschrift wird die Emulsionspolymerisation nach vollständiger Dosierung beendet, abgelassen und mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert. Auch bei diesen Synthesen kam es zur Variation des verwendeten Initiatorsystems, des Tensids und des Vernetzungsgrades der Partikel. Die genauen Einwaagen der durchgeführten Reaktionen sind in den nachfolgenden Tabellen dargelegt.

Hergestellte Partikel: PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA

Variation der Partikelgröße durch Reinitiierung der PMMA_PEA Partikel

Tabelle 58: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit neutralen Tensid Disponil® A 1080 und Redoxinitiator.

PMMA_PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	144,85
	PMMA_PEA	
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) Ansatz I (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil® A 1080	0,086
	dest. Wasser	17,600
	KOH	0,077
	entstab. EA	13,500
	entstab. ALMA	1,500
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil® A 1080	0,168

Ansatz II	dest. Wasser	34,500
(Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	KOH	0,150
	entstab. EA	27,000
	entstab. ALMA	3,000

Feststoffgehalt Ansatz I 12,5 %

Feststoffgehalt Ansatz II 10,0 %

Variation des Kerns durch Einsatz von Ethylacrylat

Tabelle 59: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.

PEA_PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 70 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	69,70
	PEA_PEA	
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil®A 1080	0,137
Ansatz I (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	28,000
	KOH	0,125
	entstab. EA	21,600
	entstab. ALMA	2,400

Tabelle 60: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für gefütterte PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.

Partikelstufe	$d_{(DLS)}$ [nm]
PEA_PEA_PEA 2,5h	325,2 ± 5,7
PEA_PEA_PEA 4,5h	377,4 ± 2,2
PEA_PEA_PEA Ende	396,0 ± 4,1

Variation des Vernetzungsgrades

Tabelle 61: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.

7,5-gew. % PMMA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 64 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA	64,00
5-gew. % PMMA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 60 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA	59,90
2,5-gew. % PMMA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 68 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA	59,00
1,25-gew. % PMMA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 60 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA	57,90
5-gew. % PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PEA_PEA	163,50
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil®A 1080	0,200

7,5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	41,000
	KOH	0,180
	entstab. EA	32,375
	entstab. ALMA	2,625
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil® A 1080	0,140
5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	28,700
	KOH	0,260
	entstab. EA	23,275
	entstab. ALMA	1,225
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil® A 1080	0,200
2,5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	41,000
	KOH	0,180
	entstab. EA	34,125
	entstab. ALMA	0,875
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil® A 1080	0,158
1,25-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	32,400
	KOH	0,140
	entstab. EA	27,300
	entstab. ALMA	0,350

Tabelle 62: Detaillierte Zusammenfassung der mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelten hydrodynamischen Durchmesser für gefütterte PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.

Partikelstufe 7,5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA_PEA 2h	392,5 ± 8
PMMA_PEA_PEA 4h	409,6 ± 22,4
PMMA_PEA_PEA Ende	459,4 ± 9,5

Feststoffgehalt 18,6 %

Partikelstufe 5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]	Partikelstufe 5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA_PEA 2,5h	357,9 ± 5,7	PEA_PEA_PEA 2h	314,8 ± 2,9
PMMA_PEA_PEA 5h	435,0 ± 15,2	PEA_PEA_PEA 4h	318,3 ± 5,1
PMMA_PEA_PEA Ende	436,5 ± 4,0	PEA_PEA_PEA Ende	345,2 ± 7,6

Feststoffgehalt 19,1 %

Feststoffgehalt 9,3 %

Partikelstufe 2,5-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA_PEA 2h	340,6 ± 2,1
PMMA_PEA_PEA 4,5h	399,3 ± 7,0
PMMA_PEA_PEA Ende	379,9 ± 5,5

Feststoffgehalt 15,3 %

Partikelstufe 1,25-gew. %	$d_{(DLS)}$ [nm]
PMMA_PEA_PEA 2h	266,9 ± 4,8
PMMA_PEA_PEA 4h	312,3 ± 2,9
PMMA_PEA_PEA Ende	365,9 ± 2,8

Feststoffgehalt 18,6 %

Variation des Initiators und Herstellung weiterer PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Partikeln

Tabelle 63: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit neutralen Tensid Disponil®A 1080 und thermischen Initiator WAKO V-50.

PEA_PEA_PEA	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 70 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	46,8
	PEA_PEA	
Initiierung (in ca. 2 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,160
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil®A 1080	0,200
Ansatz I (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	41,000
	entstab. EA	33,250
	entstab. ALMA	1,750

Feststoffgehalt 20,2 %

Bei jeder Probenentnahme wurden dem System 25 mg WAKO V-50 gelöst in 1 mL zugegeben.

Herstellung von fluoreszierender gefütterter Kern-Schale Partikel mit Rhodamin B Methacrylamid

Tabelle 64: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von fluoreszierenden gefütterten PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiator.

7,5-gew. %	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 70 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA	68,00
5-gew. %	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA	90,40
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil®A 1080	0,200
7,5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	41,000
	KOH	0,180
	entstab. EA	32,375
	entstab. ALMA	2,625
	Rhodamin B Methacrylamid 1%	0,350
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil®A 1080	0,150
5-gew. % (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	dest. Wasser	31,160
	KOH	0,140
	entstab. EA	25,270
	entstab. ALMA	1,330
	Rhodamin B Methacrylamid 1%	0,266

Tabelle 65: Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für fluoreszierende gefütterte PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel (7,5- und 5-gew. %), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiator.

Partikelstufe 7,5-gew. %	d _(DLS) [nm]	Partikelstufe 5-gew. %	d _(DLS) [nm]
PMMA_PEA_PEA 2h	392,5 ± 5,5	PMMA_PEA_PEA 2h	286,5 ± 3,3
PMMA_PEA_PEA 4h	486,3 ± 41,7	PMMA_PEA_PEA 4h	297,4 ± 5,1
PMMA_PEA_PEA Ende	515,7 ± 23,4	PMMA_PEA_PEA Ende	321,6 ± 3,1

6.5.3. Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung von Kolloidpartikeln mit Glycidylmethacrylat-Schale und weitere Reaktion mit Methylamin

Für die Herstellung elastomerer Kern-Schale-Kolloidpartikeln mit kationischen Oberflächenladungen werden die zuvor hergestellten Partikel mit PMMA bzw. PEA Kern und einer oder mehreren PEA Schalen reinitiiert. Dazu wird die jeweilige Masse an Partikel eingewogen und in den vortemperierten 250 mL Doppelwandreaktor überführt. Dieser ist wie bei jeder durchgeführten Emulsionspolymerisation unter Stickstoffatmosphäre, mit aufgesetztem Rückflusskühler, Flügelrührer und einem Thermostat ausgestattet. Durch Zugabe des Initiatorsystems wird die Reinitiiierung gestartet. Die Dispersion wird für 30 Minuten gerührt, ehe die Monomeremulsion (bestehend aus den Monomeren Ethylacrylat und Glycidylmethacrylat) kontinuierlich zudosiert werden kann. Die Partikeldispersion wird für 1,5 Stunden weitergerührt, bevor eine Probe entnommen wird und mittels PREUSSMANN Reagenz (4-(4-nitrobenzyl) pyridin) analysiert wird. Dazu werden zwei Spatelspitzen PREUSSMANN Reagenz in ca. 5 mL Isopropanol gelöst und mit 3-4 Tropfen Ammoniak versetzt, ehe ca. 1-2 mL der zu untersuchenden Emulsion zugegeben werden. Die Probe wird mehrere Stunden gerührt und der Farbverlauf beobachtet. Die restliche Emulsion wird über einen Filter in einen Dreihalskolben mit Rührfisch und Rückflusskühler abgelassen. Die Dispersion wird mittels eines Ölbad es weiter auf ca. 90 °C temperiert. Unter Zuhilfenahme einer Spritze wird Methylamin (40 wt.- % in Wasser) tropfenweise zugeführt und die Reaktion über Nacht weitergerührt (Teilweise wurde die Kern-Schale Dispersion nach Zugabe der ME 1 halbiert und in zwei verschiedene Dreihalskolben überführt, bevor das Methylamin bzw. das Methylamin/KOH Gemisch zu getropft wurde). Am nächsten Tag wird die Emulsion über ein Filter in eine PP-Flasche überführt und zur weiteren Verwendung gelagert. Die genauen Einwaagen sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Hergestellte Partikel: PMMA_PEA_PGlyMA-Amin; PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin und PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin

Herstellung von Partikeln mit Glycidylmethacrylat-Schale mit Variation der Größe und des Vernetzungsgrades der Schale

Tabelle 66: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 75 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 12,1 %)	73,3
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,036
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion (KOH lösen in 2 mL H ₂ O)	KOH	0,340
	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,760

Tabelle 67: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 55 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion PMMA_PEA_PEA FSG: 16,3 %	55,3
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit Natriumpersulfat Natriumdisulfit	0,012 0,138 0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil® A 1080 dest. Wasser entstab. EA entstab. GlyMA	0,025 1,160 0,300 0,700
Ringöffnungsreaktion (KOH lösen in 2 mL H ₂ O)	KOH Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,140 0,380
Ringöffnungsreaktion	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,760

Tabelle 68: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 7,5-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 14,1 %	63,8
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 100 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA_PEA FSG: 17,5 %	48,5
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,025
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	1,520

Tabelle 69: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 5-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 60 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 15,0 %	59,9
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 100 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA_PEA FSG: 19,1 %	47,2
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil® A 1080	0,025
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion (KOH lösen in 2 mL H ₂ O)	KOH	0,140
	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,380
Ringöffnungsreaktion	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,760

Herstellung von Partikeln mit Glycidylmethacrylat-Schale mit Variation des Partikelkerns

Tabelle 70: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PEA_PEA_PGlyMA und gefütterten PEA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PEA_PEA	100,3
	FSG: 9,0 %	
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 100 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PEA_PEA_PEA	59,6
	FSG: 15,1 %	
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,025
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion (KOH lösen in 2 mL H ₂ O)	KOH	0,140
	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,380
Ringöffnungsreaktion	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,760

Herstellung von fluoreszierenden Partikeln mit Glycidylmethacrylat-Schale mit Variation der Größe und des Vernetzungsgrades der Schale

Tabelle 71: Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 75 g dest. Wasser in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion PMMA_PEA FSG: 14,8 %)	60,7
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,025
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion (KOH lösen in 2 mL H ₂ O)	KOH	0,340
	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,760

Tabelle 72: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 7,5-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 13,2 %	68,1
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 100 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA_PEA FSG: 15,1 %	51,5
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080	0,025
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	1,520

Tabelle 73: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 5-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 10,0 %	90,3
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 60 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA_PEA FSG: 15,4 %	58,6
Initiierung (jeweils in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	Natriumdisulfit	0,012
	Natriumpersulfat	0,138
	Natriumdisulfit	0,012
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil® A 1080	0,025
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. GlyMA	0,700
Ringöffnungsreaktion (KOH lösen in 2 mL H ₂ O)	KOH	0,140
	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,380
Ringöffnungsreaktion	Methylamin 40 wt.- % in Wasser	0,760

Quaternisierung der hergestellten kationischen Kern-Schale Partikel

Zur Quaternisierung der hergestellten Partikel wird die verwendete Emulsion eingewogen und mittels pH-Elektrode der pH-Wert bestimmt. Über eine EPPENDORF-Pipette werden nachfolgend tropfenweise die jeweiligen Äquivalente an reinem Methyljodid zugegeben. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Zetapotential einer verdünnten Probe (50 μ L Emulsion auf 5 mL dest. Wasser) bestimmt wird. Wurde nach der ersten Reaktion keine komplette Quaternisierung erreicht, wurde der pH-Wert mit der Zugabe von Triethylamin basisch eingestellt und weitere Äquivalente an reinem Methyljodid zur Reaktionslösung gegeben, um die Quaternisierung zu vervollständigen. Die genauen Reaktionszeiten und zugegebenen Äquivalente sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 74: Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Partikel (10-gew. % vernetzte PEA_Schale).

	Substanz	Einwaage [μ L]
5 g PMMA_PEA_PGlyMA_Amin (10-gew. %) Partikeldispersion	Methyljodid 100 Äq.	1022
	Triethylamin 1 Äq.	23

Um eine vollständige Quaternisierung des Stickstoffatoms zu erreichen wurden zu 5 g der Partikeldispersion dreimal in Folge nach mehreren Tagen Rühren, weiteres Methyljodid und Triethylamin zugegeben (Einwaage jeweils gleichbleibend).

Tabelle 75: Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (7,5-gew. % vernetzte PEA_Schale).

	Substanz	Einwaage [μ L]
5 g PMMA_PEA_PGlyMA_Amin (7,5-gew. %) Partikeldispersion	Methyljodid 100 Äq.	2395
	Triethylamin 1 Äq.	53
5 g PMMA_PEA_PEA_PGlyMA_Amin (7,5-gew. %) Partikeldispersion	Methyljodid 100 Äq.	1022
	Triethylamin 1 Äq.	23

Um eine vollständige Quaternisierung des Stickstoffatoms zu erreichen wurden den Partikeldispersionen zweimal in Folge nach mehreren Tagen Rühren, weiteres Methyljodid und Triethylamin zugegeben (Einwaage jeweils gleichbleibend).

Tabelle 76: Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (5-gew. % vernetzte PEA_Schale).

	Substanz	Einwaage [μL]
5 g PMMA_PEA_PGlyMA_Amin (5-gew. %) Partikeldispersion	Methyljodid 50 Äq.	639
5 g PMMA_PEA_PEA_PGlyMA_Amin (5-gew. %) Partikeldispersion	Methyljodid 50 Äq.	511

Quaternisierung der hergestellten fluoreszierenden kationischen Kern-Schale Partikel

Die Durchführung der Quaternisierung der fluoreszierenden kationischen Kern-Schale Partikel wird identisch zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Reaktionen durchgeführt. Die Einwaagen der Reaktionen können den nachfolgenden Tabellen entnommen werden.

Tabelle 77: Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew. % vernetzte PEA_Schale).

	Substanz	Einwaage [μL]
5 g PMMA_PEA_PGlyMA_Amin (10-gew. %) Partikeldispersion	Methyljodid 100 Äq.	1022
	Triethylamin 1 Äq.	23

Um eine vollständige Quaternisierung des Stickstoffatoms zu erreichen wurden der Partikeldispersion dreimal in Folge nach mehreren Tagen Rühren, weiteres Methyljodid und Triethylamin zugegeben (Einwaage jeweils gleichbleibend).

Tabelle 78: Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (7,5-gew. % vernetzte PEA_Schale).

	Substanz	Einwaage [μL]
5 g PMMA_PEA_PGlyMA_Amin (7,5-gew. %) Partikeldispersion	Methyliodid 100 Äq.	2190
	Triethylamin 1 Äq.	49
5 g PMMA_PEA_PEA_PGlyMA_Amin (7,5-gew. %) Partikeldispersion	Methyliodid 100 Äq.	1022
	Triethylamin 1 Äq.	23

Um eine vollständige Quaternisierung des Stickstoffatoms zu erreichen wurden den Partikeldispersionen zweimal in Folge nach mehreren Tagen Rühren, weiteres Methyliodid und Triethylamin zugegeben (Einwaage jeweils gleichbleibend).

6.5.4. Allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung von Kolloidpartikeln mit kationisch schaltbarer Schale

Für die Herstellung elastomerer Kern-Schale-Kolloidpartikeln mit kationischen Oberflächengruppen werden die zuvor hergestellten Partikel mit PMMA bzw. PEA Kern und einer oder mehreren PEA Schalen reinitiiert. Die Synthesen werden analog zu den Reinitierungen in Kapitel 6.5.2 durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Monomere aus der Gruppe der Polyelektrolyte verwendet: Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC), 2-Vinylpyridin (2VP), *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAA) und 2-(*N,N*-Diethylamino)ethylmethacrylat (DEAEMA). Als Comonomer in der Schale dient Ethylacrylat. Bei den durchgeführten Synthesen kam es zur Variation des Initiatorsystems, Tensids, Vernetzungsgrad und dem Kern-Schale Verhältnis. Die genauen Einwaagen sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Hergestellte Partikel: PEA_PEA_P2VP, PMMA_PEA_P2VP, PEA_PEA_PEA_P2VP, PEA_PEA_PDADMAC; PMMA_PEA_PAA

Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln mit kationisch schaltbarer Schalen und variierendem Kern bzw. Vernetzungsgrad der PEA-Schale (P2VP)

Tabelle 79: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PEA_PEA_P2VP, PMMA_PEA_P2VP und gefütterten PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % bzw. 5-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage I	Kern-Schale Dispersion	
(einwiegen und verdünnt mit 70 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	PEA_PEA FSG: 17,6 %	45,4
Vorlage II	Kern-Schale Dispersion	
(einwiegen und verdünnt mit 70 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	PMMA_PEA FSG: 17,9 %	44,7
Vorlage III	Kern-Schale Dispersion	
(einwiegen und verdünnt mit 100 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	PEA_PEA_PEA FSG: 20,2 %	40,0
Initiierung		
(in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,160
Monomeremulsion (ME 1)	Disponil®A 1080	0,100
(Einwiegen, emulgieren und mit einer	dest. Wasser	2,320

Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	entstab. EA	1,000
	entstab. 2VP	1,000

Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln mit kationisch schaltbarer-Schale (PDADMAC)

Tabelle 80: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 51 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion PEA_PEA FSG: 17,6 %	51,1
Initiierung (in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,160
Monomeremulsion I (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080 dest. Wasser entstab. EA entstab. DADMAC 65 % in H ₂ O	0,050 1,160 0,800 0,310
Monomeremulsion II (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil®A 1080 dest. Wasser entstab. EA entstab. DADMAC 65 % in H ₂ O	0,050 1,160 0,600 0,620

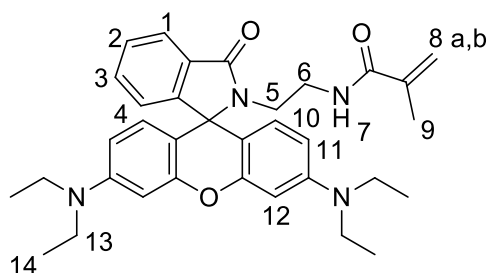
Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln mit kationisch schaltbarer Schale (PDMAA)

Tabelle 81: Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PMMA_PEA_PDMAA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).

	Substanz	Einwaage [g]
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 70 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 15,7 %	57,3
Vorlage (einwiegen und verdünnt mit 60 g dest. H ₂ O in Reaktor vorlegen)	Kern-Schale Dispersion	
	PMMA_PEA FSG: 14,8 %	60,8
Initiierung (in ca. 1,5 mL Wasser lösen und direkt zugeben)	WAKO V-50	0,160
Monomeremulsion (ME 1) (Einwiegen, emulgieren und mit einer Zutropfgeschwindigkeit von 0,2 mL/min zugeben)	Disponil [®] A 1080	0,050
	dest. Wasser	1,160
	entstab. EA	0,300
	entstab. DMAA	0,700

Zur Analyse aller hergestellten Partikel wurden mehrere mL der Dispersionen in Methanol gefällt und über Nacht im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet. Anschließend wurden die Partikel mehrere Male in einer Zentrifuge bei 10.000 rpm für 10 Minuten in dest. Wasser gewaschen, bevor sie eine weitere Nacht im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet werden. Die so aufgereinigten Partikel wurden für die Analysen (IR-Spektroskopie, Elementaranalyse) verwendet.

6.6. Synthese von Rhodamin B Methacrylamid



Das Rhodamin B Methacrylamid wird in Anlehnung an die Literatur in einer Zwei-Stufenreaktion hergestellt. ^[316-317]

Erster Schritt: Synthese von Rhodamin B Amin

Zu Anfang werden 4,80 g (10 mmol) Rhodamin B in 30 mL Ethanol gelöst. Nachfolgend werden 5 mL Ethylendiamin tropfenweise zugegeben und über Nacht unter Reflux gerührt, bis die Lösung ihre rote Färbung verliert. Die Lösung wird am nächsten Tag abgekühlt und am Rotationsverdampfer eingengt. Weiterhin werden 20 mL destilliertes Wasser zugegeben und mit Dichlormethan (2 mal 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit dest. Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Abschließend wird das Lösungsmittel abrotiert und das Produkt, als pinker Feststoff, im Vakuum über Nacht getrocknet.

Zweiter Schritt: Synthese von Rhodamin B Acrylamid

Es werden 4,15 g (8,6 mmol) des zuvor hergestellten Rhodamin B Amin in 30 mL Dichlormethan gelöst und unter inert-Bedingungen, unter Rühren mit 2,9 mL (20,6 mmol) Triethylamin, versetzt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,7 mL (17,2 mmol) Methacrylsäurechlorid gelöst in 10 mL Dichlormethan unter Kühlung dem Reaktionskolben tropfenweise über eine Zeit von 1 h zudosiert. Nach der Dosierung wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und weitere 18 h gerührt. Die Mischung wird anschließend mit dest. Wasser (8-mal, 50 mL), mit gesättigter NaCO₃-Lösung (3 mal, 50 mL) und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Abschließend werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Es entsteht ein roter Feststoff, welcher über mehrere Tage im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird. Zur Charakterisierung des Feststoffes wird ein ¹H-NMR Spektrum im Lösungsmittel Chloroform aufgenommen.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ in ppm: 7,90 H₁; 7,44 H_{2,3}; 7,14 H₇; 7,05 H₄; 6,40-6,35 H_{10,12}; 6,26 H₁₁; 5,75 H_{8a}; 5,28 H_{8b}, 3,32 H_{5,13}; 3,04 H₆; 1,96 H₉; 1,15 H₁₄

Das hergestellte Rhodamin B Acrylamid kann mit in die Ethylacrylat-Schale der gezeigten Kolloidpartikel einpolymerisiert werden. Durch die damit einhergehende Anfärbung der Partikel lassen sich diese im Nachgang mittels Konfokalmikroskop analysieren. Das Rhodamin B Acrylamid dient in diesem Fall als Fluorophor.

6.7. Herstellung der Cellulose-Modelloberfläche im Zuge der AFM-Messungen

Die für die AFM-Messungen hergestellten Cellulose-Modelloberflächen auf Siliziumwafern wurden von Cassia Lux (AK Klitzing- TU Darmstadt) hergestellt. Im ersten Schritt kam es zur Herstellung von Trimethylsilylcellulose (TMSC) auf den Siliziumwafern. Dafür werden unter inerten Bedingungen 20 mL Dimethylacetamid (wasserfrei) mit 0,5 g mikrokristalliner Cellulose suspendiert und für 1 h bei 150 °C gerührt. Daraufhin wird die Lösung auf 100 °C abgekühlt und 1,5 g Lithiumchlorid hinzugefügt und für 5 min weitergerührt. Anschließend wird die Suspension über 2 h langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sie viskoser und durchsichtig wird. Die Lösung wird ein weiteres Mal auf 80 °C erhitzt und es werden 2 mL Hexamethyldisilazan (HMDS) über 1 h zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird die Suspension wieder abgekühlt und 4 ml Methanol hinzugegeben. Abschließend wird das Produkt über Nacht ausgefällt, ehe es abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuumofen bei 60 °C getrocknet wird. Zur weiteren Verwendung der TMSC wird eine 5 g/L Lösung in THF angesetzt. Die Siliziumwafer werden auf 1,5 x 1,5 cm² zugeschnitten und mittels Piranha-Lösung (3:1 Schwefelsäure: Wasserstoffperoxid) für 30 min geätzt. Durch *Spin-Coating* wird die TMSC-Lösung mit 1000 rpm auf die Wafer aufgebracht. Um die reine Cellulose auf den Wafern zu erhalten, werden die Wafer über eine konzentrierte Salzsäureatmosphäre gehalten, wodurch sich die flüchtige Trimethylsilyl-Gruppe abspaltet und die reine Cellulose auf den Wafern zurückbleibt.

6.8. Fasermodifizierung durch TEMPO-Oxidation

Zur Oxidation von herkömmlichen Baumwolllinters wird u.a. Natriumhypochlorit verwendet. Vor jeder Oxidation muss die tatsächliche Konzentration an Hypochlorit in der vorhandenen Lösung mittels Titration bestimmt werden. Dies erfolgt durch eine Redox Titration mit Natriumthiosulfat.^[172, 318] Es wird 1 mL der Natriumhypochloritlösung (NaClO) in einem 50 mL Erlenmeyerkolben vorgelegt. Anschließend werden 0,3 g Kaliumiodid in 6 mL dest. Wasser gelöst und ebenfalls in den Erlenmeyerkolben überführt. Die Lösung wird mit 0,5 mL 25 %iger Salzsäure angesäuert, bevor die NaClO-Lösung mit einer 0,1 M Natriumthiosulfat-Lösung

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) gegentitriert wird, bis eine leichte gelbliche Färbung eintritt. Dann werden 0,2 mL einer Zinkiodidlösung mit Stärke zugegeben und die Titration, bis die auftretende blauschwarze Färbung verschwindet, fortgesetzt. Alle Volumina während der Titration werden mit einer EPPENDORF-Pipette pipettiert. Die beschriebene Titration wird dreimal durchgeführt. Dabei werden im Mittel 22,0 mL Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Somit befindet sich in der zu verwendeten Natriumhypochloridlösung der Firma ROTH ca. 8,2 % freies Chlor.

Für die Oxidation werden 30 g der Baumwolllinters aus den Faserplatten in kleine Schnipsel zerrissen und über Nacht in ca. 2,5 L dest. Wasser eingelegt. Am nächsten Tag wird die Fasersuspension in einen Desintegrator AG 04 der Firma ESTANIT gegeben und mit 75.000 Umdrehungen aufgeschlagen. Die homogene Fasersuspension wird anschließend in einen mit Flügelrührer (Rührgeschwindigkeit 350 rpm) und pH-Elektrode ausgestatteten 5 L Reaktor überführt (siehe Abbildung 101) und auf ein Gesamtvolumen von 3 L mit dest. Wasser aufgefüllt. Die weiteren Reaktionsschritte werden in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.^[181, 183-185, 194]

Es werden 0,47 g 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (3 mmol; 1 Äq.) durch einen Trichter in den Reaktor gegeben. Da sich das TEMPO nicht auf Anhieb löst wird die Suspension für ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend folgt die Zugabe von 3,1 g (30 mmol; 10 Äq.) Natriumbromid. Durch Zugabe von 136,36 g NaClO (150 mmol; 50 Äq.; 5 mmol NaClO pro Gramm Cellulose) färbt sich die Fasersuspension gelb und die Oxidation der Baumwolllinters wird gestartet. Die Fasersuspension wird bei Raumtemperatur weitergerührt und der pH-Wert durch Zugabe von 0,5 M NaCl bei 10 gehalten (pH-Wert wird kontinuierlich durch eine vorhandene pH-Elektrode gemessen). Wenn keine Base mehr verbraucht wird, wird die Oxidation für beendet erklärt (Reaktionszeit ca. 4 h). Durch Zugabe von Ethanol wird das noch reaktive Natriumhypochlorit gequenchet. Die Fasersuspension wird durch den Auslass abgelassen und unter Zuhilfenahme einer Zentrifuge werden die Fasern 4-mal mit 4700 rpm für 10 min gewaschen, bevor sie bis zum weiteren Gebrauch in einem Kühlschrank bei 4 °C in einer PP-Flasche gelagert werden.

Die beschriebene Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrere Male an herkömmlichen Baumwolllinters, gemahlene und fraktionierte Baumwolllinters und mikrofibrillierter Cellulose durchgeführt. Die genauen Einwaagen der Oxidationen sind in Tabelle 82 zusammengetragen. Die entstandenen Carboxylat-Einheiten wurden anschließend mittels Leitfähigkeitstiteration bestimmt. Die Zugänglichkeit der Gruppen wurde durch Reaktion mit PDADMAC untersucht.



Abbildung 101: Beispielhafter Aufbau des 5 L Reaktors für die TEMPO-Oxidation von Baumwolllinters.

Für die angesprochenen Analysen wird ein Teil Fasersuspension über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet.

Tabelle 82: Einwaagen der durchgeführten TEMPO-Oxidationen.

Verwendeter Faserstoff	Baumwollinters
Masse Faserstoff [g]	30
Gesamtvolumen Wasser [L]	3-3,5
TEMPO [mmol]	3
Natriumbromid [mmol]	30
Natriumhypochlorit [mmol]	150
Ethanol [mL]	50
Verwendeter Faserstoff	Mikrofibrillierte Cellulose Celova®
Masse Faserstoff [g]	10
Gesamtvolumen Wasser [L]	1
TEMPO [mmol]	1
Natriumbromid [mmol]	10
Natriumhypochlorit [mmol]	50
Ethanol [mL]	25
Verwendeter Faserstoff	BWL 200 kWh/t F200
Masse Faserstoff [g]	30
Gesamtvolumen Wasser [L]	3-3,5
TEMPO [mmol]	3
Natriumbromid [mmol]	30
Natriumhypochlorit [mmol]	150
Ethanol [mL]	50

Polyelektrolyttitration nach Adsorption über Nacht von PolyDADMAC^[318]

Die quantitative Bestimmung der Zugänglichkeit der Oberflächenladungen wird durch Messung des Strömungspotentials nach der Adsorption mit dem kationischen Polyelektrolyten (PolyDADMAC) bestimmt. Dabei wird mit einem anionischen Polymer (Polyvinylsulfat) gegentitriert. Zu Anfang werden 20 mg der oxidierten Fasern abgewogen und mit 10 mL Milli-Q Wasser suspendiert (unter Verwendung eines VORTEX-Schüttlers). Anschließend werden 15 mL einer PolyDADMAC-Lösung (fertige Maßlösung 0,0025 N der Firma WAKO) hinzugefügt. Das Faser-Polymer Gemisch wird über Nacht auf eine Rotationsplatte gestellt,

sodass das Polymer von den Oberflächenladungen adsorbiert werden kann. Zur Bestimmung des nicht adsorbierten PDADMAC werden am nächsten Tag 8 mL vom Überstand mit einer Kalium-Polyvinylsulfat-Lösung (fertige Maßlösung 0,0025 N der Firma WAKO) gegentitriert. Für ein aussagekräftiges Ergebnis wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt und bei jedem Ansatz zweimal der Überstand gegentitriert. Analog zu den oxidierten Fasern werden die herkömmlichen, nicht modifizierten Baumwolllinters, analysiert.

Leitfähigkeitstitation

Zur Bestimmung der Gesamtanzahl an Carboxyl-Gruppen werden Leitfähigkeitstitionen durchgeführt. Am Anfang muss aufgrund dessen, dass sich im NaOH gelöstes CO₂ befindet, ein Blindwert bestimmt werden, der im Nachgang von den nachfolgenden bestimmten Werten abgezogen wird. Dazu werden in einem Becherglas 60 mL Milli-Q Wasser, 5 mL 0,01 M NaCl-Maßlösung und 1 mL 0,1 M HCl-Maßlösung gemischt. Die Leitfähigkeitstitation wird mit einer 0,01 M NaOH-Maßlösung durchgeführt. Nach Bestimmung des Blindwertes in der Maßlösung kommt es zur Dreifachbestimmung der oxidierten Fasern. Dazu werden ca. 50 mg getrocknete Fasern eingewogen und mit 55 mL Milli-Q Wasser suspendiert (KPG-Rührer). Nachfolgend werden 5 mL 0,01 M NaCl-Maßlösung und 1 mL 0,1 M HCl-Maßlösung hinzugefügt. Die Leitfähigkeitstitation wird mit einer 0,01 M NaOH-Maßlösung durchgeführt. Zum Vergleich werden die beschriebenen Messungen auch mit herkömmlichen nicht modifizierten Baumwolllinters durchgeführt (ca. 150 mg auf 200 mL Milli-Q Wasser (Doppelbestimmung)).

6.9. Mahlungs- und Fraktionierungsprozess der herkömmlichen Baumwolllinters

Die kommerziell erworbenen Baumwolllinters wurden am Institut für Papierfabrikation und mechanische Verfahrenstechnik (kurz: PMV) gemahlen und fraktioniert. Die erhaltenen Fasern wurden anschließend mittels eines Faseranalysegerätes (FS5) analysiert. Das Gerät erstellt einen Bericht über Faserdimensionen (Lange, Breite), Feinstoffanteil, Krümmung, sowie zahlreiche weitere Werte. Die Mahlung der Baumwolllinters wurde in einem Mahlgerät der Firma VOITH (Laborrefiner LR 40 mit der Mahlgarnitur 3-1,6-60, spezifische Kantenbelastung 0,7 J/m) durchgeführt. Der Zellstoff wurde zunächst fünf Minuten desintegriert, zwei Minuten im Wasser gequollen und anschließend fünf Minuten im Kreis gefahren. Während der Mahlung wurden an 6 Mahlpunkten, bei verschiedenen Mahlenergien, Proben genommen (0 kWh/t, 15 kWh/t, 50 kWh/t, 100 kWh/t, 150 kWh/t und 200 kWh/t) und mittels FS5 Messungen analysiert. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 83 zusammengefasst. Bis zur Weiterverwendung werden die Fasern im Kühlhaus am PMV gelagert.

Tabelle 83: Ergebnisse der FS5-Messungen der bei der Faserstoff-Mahlung entnommenen Proben.

Vermessene Probe	Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Faserbreite [μm]	Krümmung [%]	Fibrillation [%]
BWL 0 kWh/t	0,576	1,056	1,621	23,730	17,758	1,295
BWL 15 kWh/t	0,581	1,056	1,610	23,82	15,660	1,370
BWL 50 kWh/t	0,547	0,995	1,500	23,975	14,245	1,638
BWL 100 kWh/t	0,520	0,936	1,410	24,302	13,092	1,928
BWL 150 kWh/t	0,481	0,865	1,290	24,377	11,350	2,390
BWL 200 kWh/t	0,455	0,803	1,190	24,463	11,220	2,630

Sowohl die kommerziell erworbenen, als auch die gemahlten Baumwollinters wurden an einer Fraktionierungsanlage McNett der Firma BAUER fraktioniert. Dabei wurden in das Gerät verschiedene Siebe mit unterschiedlicher Maschenweite, von grob nach fein, eingebaut. Die Maschenweiten sind in Tabelle 84 zusammengefasst.

Tabelle 84: Maschenweite der verwendeten Siebe bei den durchgeführten Fraktionierungen.

Siebbezeichnung	Maschenweite [mm]
F30	0,595
F50	0,297
F100	0,149
F200	0,074

Auch die fraktionierten Fasern wurden mittels FS5 Messungen analysiert. In Tabelle 85 sind die Daten für die zuvor gemahlten (BWL 200 kWh/t), in Tabelle 86 für die ungemahlten Baumwollinters zusammengefasst.

Tabelle 85: Ergebnisse der FS5-Messungen der gemahlten 200 kWh/t und anschließenden fraktionierten Baumwollinters (je nach verwendetem Sieb).

Probe 200 kWh/t	Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Faserbreite [μm]	Krümmung [%]	Fibrillation [%]
F30	1,040	1,687	2,004	27,127	15,547	2,197
F50	0,931	1,195	1,343	25,557	13,507	1,797
F100	0,635	0,745	0,840	24,367	10,457	1,510
F200	0,329	0,388	0,452	21,580	7,737	1,703

Tabelle 86: Ergebnisse der F55-Messungen der ungemahlene, fraktionierten Baumwollinters (je nach verwendetem Sieb).

Probe ungemahlen	Lc(n) [mm]	Lc(l) [mm]	Lc(w) [mm]	Faserbreite [μm]	Krümmung [%]	Fibrillation [%]
F30	1,298	1,707	1,975	24,625	20,375	0,900
F50	0,993	1,184	1,322	23,778	18,792	0,828
F100	0,659	0,765	0,862	23,448	14,810	0,820
F200	0,338	0,399	0,468	21,668	10,255	1,035

Die jeweiligen Fraktionen wurden jeweils über Nacht in einem Filterpapier in einem Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. 30 g der kleinsten Fraktion (F200), der zuvor gemahlene Baumwollinters wurde ebenfalls wie im vorangegangenen Kapitel 6.8 beschrieben oxidiert.

6.10. Herstellung von Prüfblättern mit Mini-RAPID-KÖTHEN Apparat

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Prüfblätter wurden an einer Mini-RAPID-KÖTHEN Apparat (konstruiert von Joanna Mikolei AK Prof. Annette Andrieu-Brunsen– TU Darmstadt) hergestellt. Der Aufbau der Mini-Blattbildungsanlage ist von der Theorie angelegt an den des herkömmlichen RAPID-KÖTHEN Blattbildner. Die Apparat besteht aus einer Füllkammer (abnehmbaren Zylinder) und einem Sieb (Maschenweite 60-65 μm). Der Mini-Blattbilder lässt sich durch eine Gummidichtung auf eine herkömmliche Saugflasche aufsetzen und an eine Vakuumflasche anschließen (vgl. Abbildung 102).



Abbildung 102: Bestandteile des konstruierten Mini-RAPID-KÖTHEN, sowie der Aufbau der Apparat, der resultierende Faservlies und das letztlich hergestellte Prüfpapier.

Herstellung von Nullblättern aus herkömmlicher Baumwollinters-Fasersuspensionen oder getrockneten Faserplatten

Methode 1: Für die Herstellung der Fasersuspension werden aus den gekauften BWL-Faserplatten 30 g kleine Schnipsel (Größe ca. 3 auf 3 cm) gerissen und über Nacht in ca. 2,5-3 L dest. Wasser eingeweicht. Am nächsten Tag wird die Fasersuspension in einen Desintegrator AG 04 der Firma ESTANT gegeben und mit 75.000 Umdrehungen aufgeschlagen. Die homogene Fasersuspension wird anschließend in eine PET-Flasche überführt und mittels eines Rührfisches gerührt (300 rpm). Mittels einer abgeschnittenen Einweg-Pipette wird die Menge an Fasersuspension in ein Becherglas abgewogen und mit ca. 30-40 mL dest. Wasser verdünnt. Die verdünnte Fasersuspension wird anschließend mit Schwung in die Mini-RAPID-KÖTHEN Apparatur gegeben und anschließend das dest. Wasser, durch das Anlegen von Unterdruck, abgepumpt. Der entstandene Faserfließ wird auf dem Sieb für mehrere Minuten im Luftstrom getrocknet, ehe das fertige Papier in ein großes Schnappdeckelglas überführt wird und über Nacht bei 90 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird. Am nächsten Tag wird das Trockengewicht der hergestellten Prüfblätter bestimmt.

Methode 2: Die gewünschte Menge an BWL-Fasern (ca. 40 mg) wird direkt aus den BWL-Faserplatten abgewogen und in 5 mL dest. Wasser über Nacht eingeweicht. Zur Homogenisierung der Fasern wird das Gemisch für mehrere Stunden auf einem VORTEX-Mischer auf höchster Stufe geschüttelt. Anschließend wird die Fasersuspension mittels eines Spatels auf das Sieb des Mini-RAPID-KÖTHENS überführt, ehe der Faserfließ für mehrere Minuten im Luftstrom getrocknet wird. Abschließend wird das fertige Papier in ein großes Schnappdeckelglas überführt und über Nacht bei 90 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Am nächsten Tag wird das Trockengewicht der hergestellten Prüfblätter bestimmt.

Herstellung von Nullblättern aus oxidiertem Fasersuspension nach Methode 1

Die Nullblätter aus oxidierten Baumwollinters-Fasern wurden analog zu dem oben unter Methode 1 dargelegten Verfahren hergestellt. Die gewünschte abgewogene Fasersuspension wird für 1 h mit 400 rpm beim entsprechenden pH-Wert gerührt, bevor das Prüfpapier hergestellt wird.

Allgemeine Versuchsvorschrift für die Herstellung von Prüfpapieren mit zugesetztem Additiv

Das Vorgehen des Papierherstellungsprozesses für die Herstellung von Prüfblättern mit zugesetztem Additiv am vorgestellten Mini-RAPID-KÖTHEN lässt sich in verschiedene Teilschritte aufteilen. Zu allererst wird die verwendete Fasersuspension (Herstellung siehe Nullblätter Methode 1) in einem Becherglas o.ä. abgewogen. Es ist auch möglich, um die genaue Masse

des verwendeten Faserstoffs zu wissen, getrocknete Fasern abzuwiegen und im nächsten Schritt durch Zugabe von dest. Wasser eine Fasersuspension herzustellen (Herstellung siehe Nullblätter Methode 2). Im nächsten Schritt wird die Menge an Emulsionspolymerisation durch eine EPPENDORF-Pipette volumetrisch hinzugegeben. Das Emulsion-Faser-Gemisch wird nachfolgend entweder kurz oder über Nacht geschüttelt, bevor es langsam in den Zylinder des RAPID-KÖTHEN geschüttet bzw. mit einer Pipette auf das Siebmaterial aufgebracht wird. Nach beendeter Zugabe wird die Vakuumpumpe angeschaltet und das Wasser durch den angelegten Unterdruck abgesaugt. Der entstandene Faserfließ wird mehrere Minuten im Unterdruck getrocknet, bevor es händisch abgenommen wird und in einem Schnappdeckelglas über Nacht bei 90 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird. Am nächsten Tag wird das Trockengewicht der hergestellten Prüfblätter bestimmt. Im Laufe des Blattbildungsprozesses werden die pH-Werte der Fasersuspension, sowie der verwendeten Partikeldispersion bestimmt und ggf. variiert.

7. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Die Verpackungsindustrie ist im Wandel der Zeit angekommen. Immer mehr Plastikverpackungen werden durch alternative Papierverbunde ersetzt.^[3] ... 1
- Abbildung 2:** Darstellung einiger gängiger Monomere für die anionische Polymerisation ((A) Styrole; (B) Methacrylate; (C) 2-Vinylpyridine; (D) Diene). 10
- Abbildung 3:** Strukturformel der gängigen Alkylolithiumverbindungen zur Verwendung als Initiator bei einer anionischen Polymerisation. links: *n*-Butyllithium; rechts: *sec*-Butyllithium..... 11
- Abbildung 4:** FOUSS-WINSTEIN Gleichgewicht des Dissoziationsgrades von Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln. In Anlehnung an die Literatur.^[25] 11
- Abbildung 5:** Mögliche Mikrostrukturen bei der anionischen Polymerisation von Isopren mit *n*-BuLi. 12
- Abbildung 6:** Darstellung der drei Teilschritte der anionischen Polymerisation zur kinetischen Beschreibung. I ist der Initiator, M bezeichnet die Monomere, k die Geschwindigkeitskonstanten, P die aktive Kette und HX das Abbruchreagenz. 13
- Abbildung 7:** Auftragung des Umsatzes gegen die Zeit am Beispiel einer anionischen Polymerisation von Polymethylmethacrylatcäsium in THF bei -78 °C ([M] Monomerkonzentration; von LÖHR et al. mit Genehmigung von JOHN WILEY and SONS).^[34] 14
- Abbildung 8:** Zusammenfassung möglicher Architekturen bei der Synthese von Blockcopolymeren. Dargestellt sind hier lineare, zyklische und verzweigte Systeme. In Anlehnung an die Literatur.^[38] 16
- Abbildung 9:** Schematische Darstellung möglicher mizellarer Morphologien eines amphiphilen Blockcopolymers hier am Beispiel PB-*b*-PEO in Wasser (1 wt.-%). (A) lamellare Mizellen (Vesikel); (B) zylindrische Mizellen; (C) sphärische Mizellen. Die Mikrostrukturaufnahmen wurden an einem Cryo-TEM aufgenommen (Cryo-TEM Aufnahmen von BATES et al. mit Genehmigung von THE AMERICAN ASSOCIATION FOR ADVANCEMENT OF SCIENCE^[56]; Abbildungen von HOLDER et al. mit Genehmigung von ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY^[66])..... 18
- Abbildung 10:** Selbstanordnung eines amphiphilen AB-Blockcopolymers in einer wässrigen Lösung. Das hydrophobe Blocksegment bildet den Kern und das hydrophile Blocksegment die Schale der sphärischen Mizelle. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.^[72]..... 19
- Abbildung 11:** Mögliche Partikeldurchmesser bei der Anwendung verschiedenster Polymerisationsmethoden in heterogener Phase.^[79-80] 20
- Abbildung 12:** Schematische Darstellung einer Emulsionspolymerisation nach HARKINS.^[86-87] 24
- Abbildung 13:** Zeitlicher Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit. Die X-Achse ist unterteilt in die drei Phasen der Emulsionspolymerisation: Nukleationsphase (I), Wachstumsphase (II) und Verarmungsphase (III). In Anlehnung an die Literatur.^[94] 25

Abbildung 14:	Mögliche Partikelmorphologin die durch eine zwei oder mehrstufige Emulsionspolymerisation hergestellt werden können. In Anlehnung an die Literatur. ^[101]	26
Abbildung 15:	Messprozess während einer dynamischen Lichtstreuung. (A) typischer Aufbau einer DLS, (B) resultierender Graph der zeitaufgelösten Messung von Streulichtsignalen bzw. von der Streuintensität, (C) aufgetragene Autokorrelation gegen die Zeit, (D) letzte Bestimmung des hydrodynamischen Radius der zu untersuchenden Partikel. Abbildung von MISCONO et al. mit Genehmigung von SPRINGER Nature. ^[134]	30
Abbildung 16:	Molekulare Struktur von Cellulose (n= DP, <i>degree of polymerization</i> ; Polymerisationsgrad). In Anlehnung an die Literatur. ^[151, 153]	33
Abbildung 17:	Intra- (grün) und intermolekulare (rot) Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose I. In Anlehnung an die Literatur. ^[151]	34
Abbildung 18:	TEM-Aufnahmen von A.) MFC (von WAGBERG et al. mit Genehmigung von ACS Publications) ^[163] und B.) NCC (von FLEMING et al. mit Genehmigung von ACS Publications) ^[171] . Außerdem REM-Aufnahme von BNC C.) (von KLEMM et al. mit Genehmigung von JOHN WILEY and SONS). ^[146]	35
Abbildung 19:	Das Cellulosefasernetzwerk auf molekularer Ebene. In Anlehnung an die Literatur. ^[172]	35
Abbildung 20:	Prozentuale Aufteilung des Rohmaterialverbrauchs bei der Papierherstellung in 2021. In Anlehnung an die Literatur. ^[8]	38
Abbildung 21:	Laborblattbildungsgerät (RAPID-KÖTHEN BB3, AK Biesalski- TU Darmstadt) der Firma ESTANIT GmbH.....	40
Abbildung 22:	Typische Polyelektrolyte die in der Papierindustrie zur Anwendung kommen. a.) Polyvinylamin (PVAm); b.) Polyacrylamid (PAM); c.) Polydiallyldimethylammonium-chlorid (PDADMAC); d.) Polyethylenimin (PEI).....	41
Abbildung 23:	Darstellung der Wirkungsmechanismen von kationischen Additiven. Links: Mosaikhafte; rechts: Brückenbildung. In Anlehnung an die Literatur. ^[203] ..	42
Abbildung 24:	Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Modellfaser. In Anlehnung an die Literatur. ^[232]	45
Abbildung 25:	Verlauf des Potentials eines geladenen Partikels in Abhängigkeit des Oberflächenabstandes. In Anlehnung an die Literatur. ^[256]	48
Abbildung 26:	Resultierende Graphen durch Strömungspotentialmessungen an Baumwolllinters bei variierendem pH-Wert und unterschiedlicher Leitfähigkeit. Werte entnommen aus der Literatur. ^[260]	49
Abbildung 27:	Beispielhafte Darstellung der charakteristischen Farbgebung der verschiedenen anionischen Kettenenden der durchgeführten anionischen Polymerisation nach Variante 1 und 2.	52

Abbildung 28:	GPC-Graphen der hergestellten Polymere nach Variante 1 (links $M_{n,theo.}50.000$; rechts $M_{n,theo.}100.000$ jeweils Volumenverhältnis 50 %). Die Polymere wurden gegen einen Polystyrolstandard vermessen (RI-Detektor)..	53
Abbildung 29:	GPC-Graphen der hergestellten Polymere nach Variante 2 links $M_{n,theo.}100.000$ Volumenverhältnis 50 %; rechts Variante 3 $M_{n,theo.}100.000$ Volumenverhältnis 80 % Polyisopren, 20 % Poly-2-Vinylpyridin). Die Polymere wurden gegen einen Polystyrolstandard vermessen (RI-Detektor)..	54
Abbildung 30:	1H -NMR Spektrum des hergestellten $PI_{1023-b-P2VP}_{161}$ nach Variante 3 gelöst in deuteriertem Chloroform.	56
Abbildung 31:	DSC-Thermogramme der vermessen $PI-b-P2VP$ Blockcopolymer (links: schwarz = Variante 1; rot = Variante 2; rechts: schwarz = Variante 3). Die dargestellten Kurven entsprechen den jeweiligen zweiten Heizläufen von -100 °C bis ca. 160 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.....	58
Abbildung 32:	Herstellung der Mizellen aus dem zuvor durch anionische Polymerisation hergestelltem elastomeren Blockcopolymer $PI-b-P2VP$. Durchführung in Anlehnung an die Literatur. ^[68]	59
Abbildung 33:	TEM-Aufnahmen der hergestellten Mizellen aus dem Blockcopolymer $PI-b-P2VP$ (links 5.000-fache rechts 16.000-fache Vergrößerung).	59
Abbildung 34:	DLS-Graphen (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) der hergestellten PMMA_PEA Kern-Schale Partikel im Standardsystem mit Redoxinitiator und anionischem Tensid.	62
Abbildung 35:	Strukturformeln möglicher neutraler Tenside zur Verwendung bei einer Emulsionspolymerisation. (1) IGEPAL [®] CO-520, (2) Triton X-100, (3) Disponil [®] A 1080, (4) Tween 80.	63
Abbildung 36:	DLS-Graphen (links) und REM-Aufnahmen (rechts) der fertig hergestellten PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil [®] A 1080.	65
Abbildung 37:	REM-Aufnahmen der gefütterten Kern-Schale PMMA_PEA Partikel (links Ansatz I: 7.000-fache Vergrößerung; rechts Ansatz II: 12.000-fache Vergrößerung).	67
Abbildung 38:	Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für PEA_PEA und gefütterte PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel (oben). REM-Aufnahmen der fertiggestellten Partikel (schwarz PEA_PEA; gelb PEA_PEA_PEA).....	68
Abbildung 39:	Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für die unter Verwendung eines thermischen Initiators hergestellten PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikel (10-gew.% vernetzte PEA-Schale) (oben). TEM-Aufnahmen der fertiggestellten Partikel (grün PMMA_PEA; schwarz PEA_PEA).....	72

- Abbildung 40:** DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA bzw. PEA_PEA Kern-Schale Partikel (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50). Sowohl der Kern als auch die PEA-Schalen sind 10-gew. % mit ALMA vernetzt. Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. ..
..... 74
- Abbildung 41:** DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. 75
- Abbildung 42:** DSC-Thermogramme der vermessenen PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. 76
- Abbildung 43:** DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 180 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. 78
- Abbildung 44:** DSC-Thermogramme der vermessenen PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. 79
- Abbildung 45:** DSC-Thermogramm der vermessenen PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit verschiedenem Initiator (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. 80
- Abbildung 46:** Strukturformel von Rhodamin B Methacylamid, welches zum Erhalt fluoreszierender Wirkung in die Kern-Schale Partikel einpolymerisiert wird. .
..... 81

Abbildung 47:	Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für fluoreszierende PMMA_PEA und gefütterte PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel (variierender Vernetzungsgrad 10-gew. %, 7,5-gew. % und 5-gew. % der PEA-Schale) (links). Außerdem eine Aufnahme der Dispersion im Reaktor mit 1-gew. % an Rhodamin B Methylacrylamid. Es resultiert eine Farbänderung der Dispersion vom typischen farblos zu pink (rechts).....	82
Abbildung 48:	DSC-Thermogramme der vermessenen fluoreszierenden PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad des PEA-Schalenmaterials (hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -80 °C bis ca. 170 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.....	83
Abbildung 49:	Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für PMMA_PEA und PMMA_PEA_PGlyMA Kern-Schale Partikel (10-gew.% vernetzte PEA-Schale).....	85
Abbildung 50:	Durchgeführter PREUSSMANN-Test der unveränderten Emulsion (links), des Überstands (Mitte) und des Rückstandes (rechts).	86
Abbildung 51:	Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten PMMA_PEA und PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel (mit 10-gew. % vernetzter PEA-Schale).	87
Abbildung 52:	PREUSSMANN-Test nach 24 h Reaktionszeit zwischen den Epoxidgruppen der Polyglycidylmethacrylat-Einheit und dem zugesetzten Methylamin.	88
Abbildung 53:	Aufgenommenes IR-Spektrum des gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale Partikel PMMA_PEA_PGlyMA-Amin.	90
Abbildung 54:	REM-Aufnahmen der hergestellten PMMA_PEA (10-gew. % vernetzte PEA-Schale; schwarz) und der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel (rot).....	92
Abbildung 55:	DSC-Thermogramme der vermessenen PMMA_PEA Kern-Schale Partikel und des Endproduktes PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (mit einer 10-gew. % vernetzten PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem). Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -100 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden. ...	92
Abbildung 56:	Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel vor und nach der durchgeführten Quaternisierung (mit 10-gew. % vernetzten PEA-Schale).	94
Abbildung 57:	Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel vor und nach der durchgeführten Quaternisierung (mit 7,5-gew. % vernetzten PEA-Schale und mit variierender Partikelgröße).....	95

Abbildung 58:	Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers von PEA_PEA Kern-Schale und PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (10-gew % vernetzte PEA-Schale).....	99
Abbildung 59:	TEM-Aufnahmen der hergestellten Kern-Schale Partikel PEA_PEA (schwarz) und der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikeln PEA_PEA_P2VP (rot), jeweils mit 10-gew. % vernetzter PEA-Schale.	100
Abbildung 60:	Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale Partikel PEA_PEA, im Vergleich dazu die PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikel.	102
Abbildung 61:	Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit einpolymerisiertem Poly-2-Vinylpyridin, sowie der Vorstufen PMMA_PEA bzw. PEA_PEA.	102
Abbildung 62:	Graphen der dynamischen Lichtstreuung zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers für PEA_PEA Kern-Schale Partikel und PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew % vernetzte PEA-Schale).....	104
Abbildung 63:	Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit einpolymerisiertem Polydiallyldimethylammoniumchlorid, sowie der Vorstufe PEA_PEA.	105
Abbildung 64:	Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale Partikel PMMA_PEA im Vergleich dazu die PMMA_PEA_PDMAA Kern-Schale-Schale Partikel.....	108
Abbildung 65:	Graphen des bestimmten Oberflächen-Zetapotentials der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit einpolymerisierten Poly- <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid, sowie der Vorstufe PMMA_PEA.	109
Abbildung 66:	REM-Aufnahmen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel PMMA_PEA_PDMAA.	109
Abbildung 67:	Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes von der Kern-Schale-Schale Dispersion PEA_PEA_P2VP.....	112
Abbildung 68:	Schaubild der vorherrschenden Ladungen der einzelnen Komponenten während der Messungen am Rasterkraftmikroskop.....	113
Abbildung 69:	Auswertung der durchgeführten pH-abhängigen AFM-Messungen. Die Graphen zeigen auf den x-Achsen die (relativen)-Häufigkeiten und auf der y-Achse die jeweiligen angewendeten Kraftwerte. Zur Übersicht sind die vorherrschenden Ladungen der einzelnen Komponenten während der Messungen am Rasterkraftmikroskop dargestellt.	114
Abbildung 70:	AFM-Aufnahmen von PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln auf einer Mica-Modelloberfläche. Die Partikel sind vertikalen Kräften von 20 bzw. 30 nN ausgesetzt.....	114
Abbildung 71:	Messung des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes von der Kern-Schale-Schale Dispersion PMMA_PEA_PGlyMA-Amin.....	115

Abbildung 72:	AFM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikeln adsorbiert auf einer anionischen Cellulose-Oberfläche. Die Messungen wurden bei konstanter Konzentration der Partikeldispersion von 1 g/L und einem variierendem pH-Wert durchgeführt. In der Abbildung sind außerdem die bestimmten Partikeldichten angegeben.....	116
Abbildung 73:	AFM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikeln adsorbiert auf einer anionischen Cellulose-Oberfläche. Die Messungen wurden bei konstantem pH-Wert von 3 und einer variierenden Konzentration der Partikeldispersion durchgeführt. In der Abbildung sind außerdem die bestimmten Partikeldichten angegeben.....	117
Abbildung 74:	AFM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikeln adsorbiert auf einer anionischen Cellulose-Oberfläche mit nachfolgenden durchgeführten Waschvorgängen zur Analyse einer möglichen Desorption der Partikel.	118
Abbildung 75:	Zetapotentialmessungen der Baumwollinters-Suspension als Funktion des pH-Wertes bei einer konstanten Leitfähigkeit von 2 mS/cm.	120
Abbildung 76:	REM-Aufnahmen der verwendeten Baumwollinters bei verschiedenen Vergrößerungen.....	121
Abbildung 77:	Aufgenommenes IR-Spektrum der herkömmlichen verwendeten Baumwollinters.....	121
Abbildung 78:	Graph der durchgeführten Polyelektrolyttitration. Das noch vorhandene nicht an die Fasern adsorbierte PDADMAC im Überstand wurde mit einer anionischen Kaliumpolyvinylsulfat-Lösung gegentitriert.	124
Abbildung 79:	Typischer Verlauf einer konduktometrischen Titrationskurve einer oxidierten Cellulose. Abbildung von PEREZ et al. mit Genehmigung von ACS Publications. ^[298]	125
Abbildung 80:	Aufgenommene IR-Spektren der herkömmlichen und oxidierten Baumwollinters-Fasern.....	127
Abbildung 81:	Zetapotentialmessungen der oxidierten Baumwollinters-Suspensionen als Funktion des pH-Wertes bei einer konstanten Leitfähigkeit von links 0,8 mS/cm und rechts 2 mS/cm.....	128
Abbildung 82:	REM-Aufnahmen der verwendeten Faserstoffe vor und nach der TEMPO-Oxidation (Oben = herkömmliche BWLs; Mitte= F200 BWLs und Unten= mikrofibrillierte Fasern).	130
Abbildung 83:	TGA-Messungen der herkömmlichen Baumwollinters vor und nach der durchgeführten Oxidation. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einem Temperaturprogramm von Raumtemperatur bis 600 °C und einer Heizrate von 1 K/min.....	131
Abbildung 84:	DSC-Thermogramme der vermessenen Baumwollinters vor (links) und nach der durchgeführten Oxidation (rechts). Die dargestellte Kurve entspricht dem ersten und zweiten Heizlauf von -100 °C bis ca. 160 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 5 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.	132

- Abbildung 85:** DSC-Thermogramme der durchgeführten TOPEM®-Messungen an Baumwolllinters vor (oben) und nach der durchgeführten Oxidation (unten). Die dargestellten Kurven entsprechen dem jeweiligen gesamten Wärmestrom der Probe (schwarz und grau), sowie dem aufgetrennten Gesamtwärmestrom in zwei Teilströme: den reversierenden (sensible Wärme) und den nicht reversierenden (latente Wärme) Wärmestrom von 30 °C bis 300 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt, mit einer Heizrate von 1 K/min, exotherme Vorgänge werden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt. 133
- Abbildung 86:** Auftragung des Flächengewichtes (Mittelwert aus 20 Prüfblättern (Methode 1) und 14 Prüfblättern (Methode 2)) und der Standardabweichung der hergestellten Nullblätter aus den herkömmlichen Baumwolllinters-Fasern nach Methode 1 und Methode 2. 136
- Abbildung 87:** REM-Aufnahmen der hergestellten Nullblätter; links: aus Fasersuspension – rechts: aus BWL-Faserplatten. Jeweils 100 – und 1.000 - fache Vergrößerung. 136
- Abbildung 88:** REM-Aufnahme des hergestellten Nullblattes aus BWL-Faserplatten bei einem pH-Wert von 2. 137
- Abbildung 89:** Balkendiagramm der erreichten Flächengewichte der hergestellten Nullblätter aus der oxidierten BWL-Fasersuspension mit variierendem pH-Wert. 138
- Abbildung 90:** REM-Aufnahmen der hergestellten Nullblätter aus der oxidierten BWL-Fasersuspension mit variierendem pH-Wert. 139
- Abbildung 91:** REM-Aufnahmen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung einer BWL-Fasersuspension und quaternisierten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt, d= 275 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln. 143
- Abbildung 92:** REM-Aufnahmen der hergestellten Prüfblätter aus BWL-Faserplatten und 30- bzw. 50-gew. % Additiv (Variation des hydrodynamischen Volumens oben d= 270 nm; unten d= 470 nm). Die Adsorptionszeit wurde auf jeweils 24 h festgelegt. 145
- Abbildung 93:** Beispielhafte Darstellung der aufgenommenen REM-Aufnahmen von hergestellten Prüfblättern mit variierendem Schalenmaterial der verwendeten Partikel. 146
- Abbildung 94:** Konfokalmikroskop-Aufnahmen der hergestellten Prüfblätter. Bestehend aus herkömmlichen Baumwolllinters-Fasern und mit kationischen Oberflächenladungen ausgestatteten elastomeren Kern-Schale Partikeln. A-D mit Partikeln in der Größenordnung von ca. 250 nm und E-H mit Partikeln in der Größenordnung ca. 500 nm. A und E stellt die mit Calcofluor-White angefärbten fluoreszierenden Cellulosefasern, B und F die fluoreszierenden RhBMA-Partikel und C und G beide fluoreszierenden Kanäle überlagert dar (D und H zeigt eine Vergrößerung der Überlagerung). 148
- Abbildung 95:** REM-Aufnahme des mittels dynamisch-mechanischer Analyse vermessenen Prüfpapiers mit 30-gew. % zugesetzten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt; d=275 nm) Kern-Schale Partikeln. 150

Abbildung 96:	DMA-Kurven (Speicher- bzw. Verlustmodul aufgetragen gegen die Zeit) eines Referenzpapiers und eines Prüfpapiers mit Additiv (jeweils in Doppelbestimmung). Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. . 151
Abbildung 97:	DMTA-Kurven (Speicher- bzw. Verlustmodul aufgetragen gegen die Temperatur) von einem Referenzpapier und von Prüfpapieren mit Additiv. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 180 °C durchgeführt (Heizrate 2K/min). Die Zahlen in Klammern stehen für den Vernetzungsgrad bzw. für die Größe der verwendeten Partikel.. 152
Abbildung 98:	Balkendiagramm der erreichten Flächengewichte der hergestellten Referenzblätter und der Prüfpapiere mit zugesetztem Additiv (mit Variation der Partikelgröße)..... 154
Abbildung 99:	Balkendiagramm der bestimmten E-Module aus den Zug-Dehnungs-Experimenten..... 155
Abbildung 100:	Einwaagen für die Herstellung eines PI- <i>b</i> -P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von 80 % Polyisopren und 20 % Poly-2-Vinylpyridin Polymer (Variante 3). ... 171
Abbildung 101:	Beispielhafter Aufbau des 5 L Reaktors für die TEMPO-Oxidation von Baumwolllinters..... 212
Abbildung 102:	Bestandteile des konstruierten Mini-RAPID-KÖTHEN, sowie der Aufbau der Apparatur, der resultierende Faservlies und das letztlich hergestellte Prüfpapier..... 216
Abbildung 103:	¹ H-NMR Spektren der hergestellten PI- <i>b</i> -P2VP Blockcopolymeren nach Variante 1 und Variante 2 gelöst in deuteriertem Chloroform..... 241
Abbildung 104:	REM-Aufnahmen von PMMA_PEA, gefütterten PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem..... 243
Abbildung 105:	REM-Aufnahmen von PMMA_PEA, PEA_PEA und gefütterten PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50. 244
Abbildung 106:	¹ H-NMR Spektrum des hergestellten Rhodamin B Acrylamid in deuteriertem Chloroform. 244
Abbildung 107:	REM-Aufnahmen von fluoreszierenden PMMA_PEA und gefütterten PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem..... 245
Abbildung 108:	REM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PGlyMA-Amin und gefütterte PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem..... 248

Abbildung 109: Zetapotentialmessungen der hergestellten mit Amin funktionalisierten Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale und unterschiedlichem Kernmaterial.....	249
Abbildung 110: REM-Aufnahmen von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin und gefütterte PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem.	250
Abbildung 111: Zetapotentialmessungen der hergestellten fluoreszierenden mit Amin funktionalisierten Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale (oben vor Quaternisierung; unten nach erfolgreicher Quaternisierung).....	251
Abbildung 112: Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale-Schale Partikel PMMA_PEA_P2VP und PEA_PEA_PEA_P2VP.....	252
Abbildung 113: REM-Aufnahmen der hergestellten PMMA_PEA_P2VP und PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikel.....	252
Abbildung 114: Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale-Schale Partikel PEA_PEA_PDADMAC.	253
Abbildung 115: REM-Aufnahmen der hergestellten PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel.	253
Abbildung 116: DSC-Thermogramme der mittels AFM-Messungen untersuchten PEA_PEA_P2VP und PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel. Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -100 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.	254
Abbildung 117: Graph der durchgeführten Polyelektrolyttitration nach über Nacht Adsorption mit PDADMAC an gemahlenen und fraktionierten F200 Baumwollinters vor und nach der TEMPO-Oxidation.....	255
Abbildung 118: Graph der durchgeführten Polyelektrolyttitration nach über Nacht Adsorption mit PDADMAC an mikrofibrillierten Cellulosefasern der Firma WEIDMANN vor und nach der TEMPO-Oxidation.....	255
Abbildung 119: Leitfähigkeitstitrationskurve des bestimmten Blindwertes.....	256
Abbildung 120: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten herkömmlichen Baumwollinters (Doppelbestimmung).	257
Abbildung 121: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten oxidierten Baumwollinters (Dreifachbestimmung).	259
Abbildung 122: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten gemahlenen und fraktionierten F200 Baumwollinters (Dreifachbestimmung).	260
Abbildung 123: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten oxidierten, gemahlenen und fraktionierten F200 Baumwollinters (Doppelbestimmung).	261
Abbildung 124: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten mikrofibrillierten Fasern (Doppelbestimmung).	262

Abbildung 125: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten oxidierten mikrofibrillierten Fasern (Dreifachbestimmung).....	264
Abbildung 126: REM-Aufnahmen der Prüfpapiere 6 und 11 die mit Zug-Dehnungsexperimenten analysiert wurden.....	267
Abbildung 127: Zug-Dehnungsdiagramm der Referenzpapiere 1-5 (1 und 2 in Einfachbestimmung, ansonsten Doppelbestimmung).....	268
Abbildung 128: Zug-Dehnungsdiagramm der Prüfpapiere 6-10 mit zugesetzten 290 nm Partikel als Additiv (in Doppelbestimmung – Prüfpapier 8 wurde nur in Einfachbestimmung in die Berechnung mit einbezogen).	268
Abbildung 129: Zug-Dehnungsdiagramm der Prüfpapiere 11-15 mit zugesetzten 470 nm Partikel als Additiv (in Doppelbestimmung).....	269

8. Verzeichnis der Schemata

- Schema 1:** Schematische Darstellung des in dieser Arbeit vorherrschenden Zieles. Die Herstellung von neuartigen Papieren auf Basis von herkömmlichen Cellulosefasern durch die Zugabe von elastomeren, kolloidalen Additiven... 6
- Schema 2:** Mögliche Verfahren zur Herstellung von makromolekularen Verbindungen (Polymere). In Anlehnung an die Literatur.^[11] 7
- Schema 3:** Schematische Darstellung zur Bildung der aktiven Radikalspezies für die Initiierung der Emulsionspolymerisation durch ein Redoxinitiatorsystem (hier: Natriumdisulfit und Natriumpersulfat). In Anlehnung an die Literatur.^[81] 21
- Schema 4:** Darstellung der Teilschritte der radikalischen Polymerisation zur kinetischen Beschreibung. I ist der Initiator, i die Anzahl an Radikale $R \cdot$, M bezeichnet die Monomere, k die Geschwindigkeitskonstanten und P \cdot die wachsenden Kettenradikale mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden.^[83] 22
- Schema 5:** Reaktionsmechanismus einer ringöffnenden Reaktion eines Epoxids mit einem primären Amin. In Anlehnung an die Literatur.^[123] 28
- Schema 6:** Reaktion von 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (NBP PREUSSMANN-Reagenz) mit einem Epoxid. In Anlehnung an die Literatur.^[117] 29
- Schema 7:** Mögliche chemische Modifizierungen von Cellulose I. a.) Carboxymethylierung b.) Katalytische Oxidation mit TEMPO/NaBr/NaClO in Wasser bei pH 10-11. In Anlehnung an die Literatur.^[186-187] 37
- Schema 8:** Reaktionsschema der durchgeführten anionischen Polymerisationen zur Herstellung von PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren. Die Syntheseparameter wie Lösungsmittel und Reaktionszeit wurden innerhalb der durchgeführten Synthesen variiert. 51
- Schema 9:** Reaktionsschema für die Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel im Standardverfahren mit Redoxinitiator und anionischen Tensiden. 61
- Schema 10:** Reaktionsschema für die Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikel mit Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil[®] A 1080. 64
- Schema 11:** Schematische Darstellung des Radikalbildungsmechanismus von Azo-Polymerisationsinitiatoren und Strukturformel möglicher Azo-Initiatoren zur Verwendung während Emulsionspolymerisationen (Blau: VA-086 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid]; Rot: V-50 2,2'-Azobis(2-methylpropionamide)dihydrochlorid; Grün: VA-044 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid) (die spezifische Zersetzungstemperatur ist jeweils in Klammern angegeben).^[282] 71
- Schema 12:** Schematische Darstellung für die möglichen Herangehensweisen zur Herstellung kationischer Oberflächenladungen auf den zuvor synthetisierten Kern-Schale Partikeln. 84
- Schema 13:** Reaktionsschema für die Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel mit Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil[®] A 1080. 86

Schema 14:	Mögliche Reaktionen eines Epoxidringes mit Methylamin in wässriger Lösung. In Anlehnung an die Literatur. ^[126]	89
Schema 15:	Reaktionsgleichung der durchgeführten Quaternisierung an den zuvor hergestellten mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Kern-Schale Partikeln.	94
Schema 16:	Reaktionsschema für die Herstellung von Kern-Schale-Schale Partikeln mit pH-(un)abhängigen kationischen Oberflächenladungen durch Einpolymerisieren stickstoffhaltiger Monomere.	98
Schema 17:	Reaktionsgleichung der gezielten Oxidation der C ₆ -OH Gruppe der Cellulose.	123

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung der verschieden durchgeführten Variationen der anionischen Polymerisation zur Herstellung der Blockcopolymer PI- <i>b</i> -P2VP. 52
Tabelle 2:	Prozentuale Anteile der hergestellten Verknüpfungen von Polyisopren im Zuge der Herstellung von PI- <i>b</i> -P2VP Blockcopolymeren..... 57
Tabelle 3:	Zusammenfassung der theoretisch festgelegten und aus den NMR-Signalen errechneten Stoffmengen, Gewichts- und Volumenanteile des hergestellten Polyisopren-Blocks. 57
Tabelle 4:	Aus den DLS-Messungen und dem TEM-Aufnahmen ermittelte hydrodynamische Durchmesser der hergestellten Kern-Schale Partikel PMMA_PEA..... 62
Tabelle 5:	Ermittelte hydrodynamische Durchmesser mit Hilfe von DLS-Messungen für PMMA_PEA Partikel hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil®A 1080. 65
Tabelle 6:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von gefütterten PMMA_PEA Partikeln hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil®A 1080..... 66
Tabelle 7:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Endprodukte: PMMA_PEA und gefütterte PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil®A 1080..... 69
Tabelle 8:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Endprodukte: PEA_PEA und gefütterte PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit 5-gew. % vernetzten PEA-Schale, hergestellt mit dem Redoxinitiatorsystem und dem neutralen Tensid Disponil®A 1080. 70
Tabelle 9:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln (7,5-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die Partikel wurden mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50 hergestellt. 73
Tabelle 10:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikeln (5-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die Partikel wurden mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50 hergestellt..... 73
Tabelle 11:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln (5 gew. % vernetzte PEA-Schale). Die Partikel wurden mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50 hergestellt. 77
Tabelle 12:	Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen an den mit Amin-Funktionalitäten ausgestatteten Kern-Schale Partikeln PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (mit 10-gew. % vernetzter PEA-Schale). Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt..... 88

Tabelle 13:	Zuordnung der charakteristischen Banden des IR-Spektrums der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale Partikel.	91
Tabelle 14:	Zusammenfassung der Zetapotential-Werte der PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. %) Kern-Schale Partikel während der Reaktion mit 50 Äq. Methyljodid.	96
Tabelle 15:	Zusammenfassung der Zetapotential-Werte der PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. %) Kern-Schale Partikel während der Reaktion mit 50 Äq. Methyljodid.	96
Tabelle 16:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (10-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.	99
Tabelle 17:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser von PMMA_PEA_P2VP und gefütterte PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (5-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.	100
Tabelle 18:	Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit Poly-2-Vinylpyridin Schalenmaterial mit variierendem Vernetzungsgrad (jeweils angegeben in Klammern) der PEA-Schale. Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.	101
Tabelle 19:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser für PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.	104
Tabelle 20:	Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid Schalenmaterial (10-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.	106
Tabelle 21:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte hydrodynamische Durchmesser für PMMA_PEA_PDMAA Kern-Schale-Schale Partikel (7,5-gew. % vernetzte PEA-Schale), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.	107
Tabelle 22:	Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten Kern-Schale-Schale Partikel mit Poly- N,N-Dimethylacrylamid Schalenmaterial (7,5-gew. % vernetzte PEA-Schale). Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.	107
Tabelle 23:	Zuordnung der charakteristischen Banden des IR-Spektrums der verwendeten herkömmlichen Baumwolllinters.	122
Tabelle 24:	Mathematisch bestimmte Konzentration an Carboxygruppen der Baumwolllinters vor und nach der Oxidation (bestimmt durch Leitfähigkeitstitrations).	126

Tabelle 25:	Mathematisch bestimmte Konzentration an Carboxygruppen in den gemahlenden und fraktionierten F200 BWLs sowie der mikrofabrierten Fasern vor und nach der Oxidation (bestimmt durch Leitfähigkeitstirationen)..... 129
Tabelle 26:	Zusammenfassung der theoretisch angestrebten Parameter für die herzustellenden Nullblätter mit der herkömmlichen Baumwollinters-Fasersuspension bzw. den getrockneten BWL-Faserplatten..... 135
Tabelle 27:	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung einer BWL-Fasersuspension (Methode 1) und quaternisierten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt; d= 275 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln. 141
Tabelle 28:	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung von BWL-Faserplatten und PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. % vernetzt; d= 290 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln. Während des Herstellungsprozesses kam es zur Variation der Adsorptionszeit (entweder wenige Minuten oder 24 h). Zugabe an Additiv 30- bzw. 50-gew. %..... 144
Tabelle 29:	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen der hergestellten Prüfblätter unter Verwendung von BWL-Faserplatten und PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. % vernetzt; d= 470 nm) Kern-Schale-Schale Partikeln. Während des Herstellungsprozesses kam es zur Variation der Adsorptionszeit (entweder wenige Minuten oder 24 h). Zugabe an Additiv 30- bzw. 50-gew. %..... 144
Tabelle 30:	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen von den für die dynamisch-mechanische Analyse hergestellten Referenz- und Prüfpapieren (Herstellung nach Methode 1 aus einer BWL-Fasersuspension), unter Verwendung von PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. % vernetzt; d=275 nm) Kern-Schale Partikeln..... 149
Tabelle 31:	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen von dem für die dynamisch-mechanische Analyse hergestellten Referenz- und Prüfpapier (Herstellung nach Methode 1 aus Fasersuspension mit 30-gew. % Additiv (5-gew. % vernetzte und quaternisierte PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit d= 275 nm) – direkte Herstellung). 151
Tabelle 32:	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Massen von dem für die dynamisch-mechanische Analyse hergestellten Referenz- und Prüfpapier (Herstellung nach Methode 2 aus BWL-Faserplatten mit 50-gew. %Additiv (Prüfpapier 2 7,5-gew. % vernetzte PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit d= 290 nm und bei Prüfpapier 3 7,5-gew. % vernetzte PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit d= 470 nm) – direkte Herstellung)..... 152
Tabelle 33:	Zusammenfassung der bestimmten Mittelwerte der E-Module mit berechneter Standardabweichung..... 155
Tabelle 34:	Fasertypische Parameter der verwendeten Baumwollinters..... 162
Tabelle 35:	Einwaagen für die Herstellung eines PI-b-P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 50 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer (Variante 1)..... 169

Tabelle 36:	Einwaagen für die Herstellung eines PI- <i>b</i> -P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer (Variante 1).	169
Tabelle 37:	Einwaagen für die Herstellung eines PI- <i>b</i> -P2VP Diblockpolymer mit einem Gesamtmolekulargewicht von 100 000 g/mol und einem Volumenanteil von jeweils 50 % je Polymer (Variante 2).	170
Tabelle 38:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln im Standardsystem (Redoxinitiator, anionische Tenside).....	173
Tabelle 39:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid IGEPAL®CO 520.....	174
Tabelle 40:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PMMA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid IGEPAL®CO 520... ..	174
Tabelle 41:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA Kern-Partikeln mit doppelter Menge an neutralen Tensid IGEPAL®CO 520.....	175
Tabelle 42:	Mit Hilfe von einer DLS-Messung ermittelte Durchmesser für PMMA Saat Partikel, hergestellt mit der doppelten Menge an neutralem Tensid IGEPAL®CO 520.....	175
Tabelle 43:	Einwaagen für die Herstellung von PMMA Saatlacties und PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln unter Verwendung des neutralen Tensids Tween 80.....	176
Tabelle 44:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PMMA Saat Partikel und PMMA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit einer variierten Menge an neutralen Tensid Tween 80.	176
Tabelle 45:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.	177
Tabelle 46:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.....	178
Tabelle 47:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PEA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080... ..	178
Tabelle 48:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.....	179
Tabelle 49:	Detaillierte Zusammenfassung der mit Hilfe von DLS-Messungen bestimmten hydrodynamischen Durchmesser von PMMA_PEA und PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale bestimmt, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.	180
Tabelle 50:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.	181
Tabelle 51:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PMMA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.....	181

Tabelle 52:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.....	182
Tabelle 53:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für PEA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.....	182
Tabelle 54:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA (7,5 gew. % vernetzter EA-Schale) Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.....	183
Tabelle 55:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA bzw. PEA_PEA (5 gew. % vernetzter EA-Schale) Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.....	184
Tabelle 56:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA (10-; 7,5- und 5 gew. % vernetzter EA-Schale) Kern-Schale Partikeln mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.....	185
Tabelle 57:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für fluoreszierende PMMA_PEA Kern-Schale Partikel (10-; 7,5-; 5-gew. %), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.....	186
Tabelle 58:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.....	187
Tabelle 59:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.....	188
Tabelle 60:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für gefütterte PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.....	188
Tabelle 61:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und Redoxinitiator.....	189
Tabelle 62:	Detaillierte Zusammenfassung der mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelten hydrodynamischen Durchmesser für gefütterte PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080.....	191
Tabelle 63:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit neutralen Tensid Disponil®A 1080 und thermischen Initiator WAKO V-50.....	192
Tabelle 64:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von fluoreszierenden gefütterten PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiator.....	193

Tabelle 65:	Mit Hilfe von DLS-Messungen ermittelte Durchmesser für fluoreszierende gefütterte PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikel (7,5- und 5-gew. %), hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiator.	194
Tabelle 66:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).	195
Tabelle 67:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).	196
Tabelle 68:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 7,5-gew. % vernetzt mit ALMA).	197
Tabelle 69:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 5-gew. % vernetzt mit ALMA).	198
Tabelle 70:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PEA_PEA_PGlyMA und gefütterten PEA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).	199
Tabelle 71:	Einwaagen der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA).	200
Tabelle 72:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 7,5-gew. % vernetzt mit ALMA).	201
Tabelle 73:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA und gefütterten PMMA_PEA_PEA_PGlyMA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 5-gew. % vernetzt mit ALMA).	202
Tabelle 74:	Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew. % vernetzte PEA_Schale).	203
Tabelle 75:	Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (7,5-gew. % vernetzte PEA_Schale).	203
Tabelle 76:	Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (5-gew. % vernetzte PEA_Schale).	204
Tabelle 77:	Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (10-gew. % vernetzte PEA_Schale).	204

Tabelle 78:	Einwaagen für die Quaternisierung der zuvor hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel (7,5-gew. % vernetzte PEA_Schale)..... 205
Tabelle 79:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PEA_PEA_P2VP, PMMA_PEA_P2VP und gefütterten PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % bzw. 5-gew. % vernetzt mit ALMA). 206
Tabelle 80:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA)..... 207
Tabelle 81:	Einwaagen der Emulsionspolymerisationen zur Herstellung von PMMA_PEA_PDMAA Kern-Schale-Schale Partikeln (PEA-Schale 10-gew. % vernetzt mit ALMA)..... 208
Tabelle 82:	Einwaagen der durchgeführten TEMPO-Oxidationen..... 213
Tabelle 83:	Ergebnisse der FS5-Messungen der bei der Faserstoff-Mahlung entnommenen Proben. 215
Tabelle 84:	Maschenweite der verwendeten Siebe bei den durchgeführten Fraktionierungen..... 215
Tabelle 85:	Ergebnisse der FS5-Messungen der gemahlten 200 kWh/t und anschließenden fraktionierten Baumwollinters (je nach verwendetem Sieb). 215
Tabelle 86:	Ergebnisse der FS5-Messungen der ungemahlten, fraktionierten Baumwollinters (je nach verwendetem Sieb)..... 216
Tabelle 87:	Bestimmte Molekulargewichte und Polydispersitäten für die mittels anionischer Polymerisation hergestellten Diblockcopolymeren aus Polyisopren und Poly-2-Vinylpyridin. Die Werte wurden mittels GPC-Analysen gegen einen Polystyrolstandard bestimmt..... 240
Tabelle 88:	Zusammenfassung der bestimmten Durchmesser der hergestellten Mizellen aus den aufgenommenen TEM-Aufnahmen. 242
Tabelle 89:	Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin; PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad (jeweils angegeben in Klammern) der PEA-Schale. Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt..... 246
Tabelle 90:	Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad (jeweils angegeben in Klammern) der PEA-Schale. Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt. .. 249
Tabelle 91:	Zusammenfassung der resultierenden Absolutwerte bei der Herstellung von Nullblättern aus einer BWL-Fasersuspension (Methode 1)..... 265

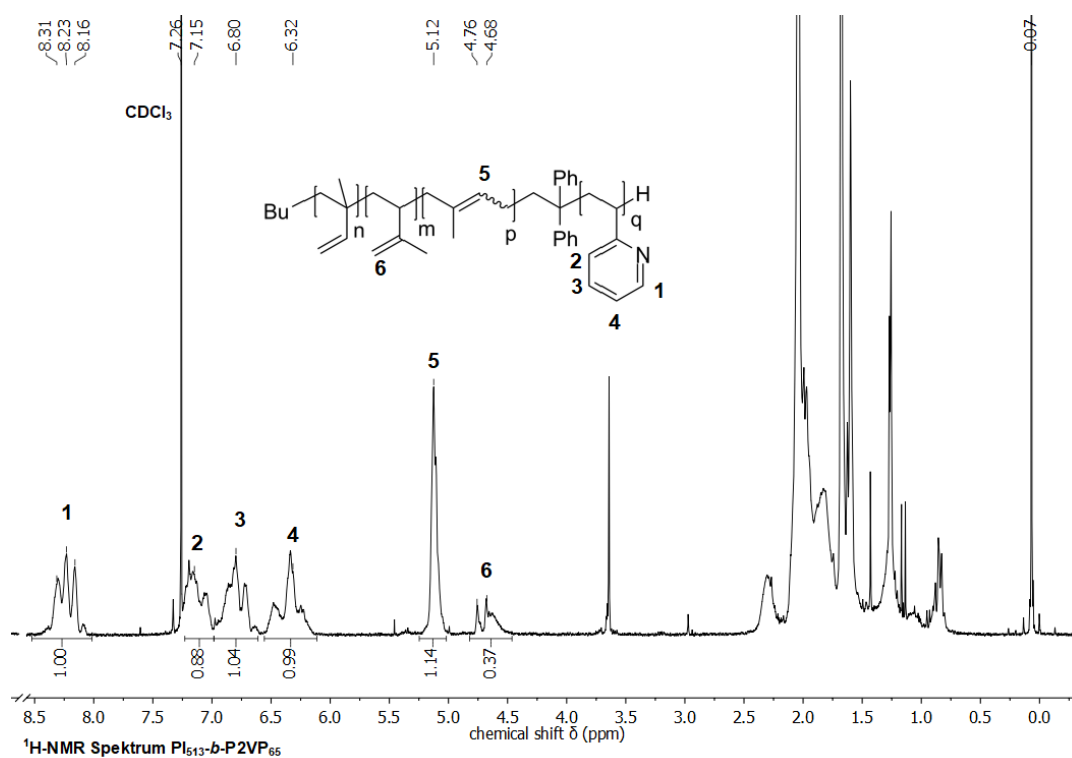
Tabelle 92:	Zusammenfassung der resultierenden Absolutwerte bei der Herstellung von Nullblättern aus den BWL-Faserplatten (Methode 2).....	266
Tabelle 93:	Zusammenfassung der resultierenden Absolutwerte bei der Herstellung von Nullblättern aus einer oxidierten BWL-Fasersuspension (Methode 1).....	266
Tabelle 94:	Zusammenfassung der theoretisch und experimentellen Massen von den für die Zug-Dehnungs Experimente hergestellten Referenz- und Prüfpapieren (Herstellung nach Methode 2).	267
Tabelle 95:	Zusammenfassung der aus den Zug-Dehnungsexperimenten bestimmten E-Module der hergestellten Papiere.	270

10. Anhang

Anionische Polymerisation

Tabelle 87: Bestimmte Molekulargewichte und Polydispersitäten für die mittels anionischer Polymerisation hergestellten Diblockcopolymeren aus Polyisopren und Poly-2-Vinylpyridin. Die Werte wurden mittels GPC-Analysen gegen einen Polystyrolstandard bestimmt.

Polymer	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}
PI ₅₁₃	34.930	35.620	1,02
PI ₅₁₃ - <i>b</i> -P2VP ₆₅	41.750	47.870	1,15
PI ₁₀₃₈	70.730	74.280	1,05
PI ₁₀₃₈ - <i>b</i> -P2VP ₃₃₆	106.100	123.800	1,17
PI ₉₁₂	62.140	68.290	1,10
PI ₉₁₂ - <i>b</i> -P2VP ₂₁₅	84.760	117.070	1,38
PI ₁₀₂₃	69.680	74.540	1,07
PI ₁₀₂₃ - <i>b</i> -P2VP ₁₆₁	86.560	92.420	1,07



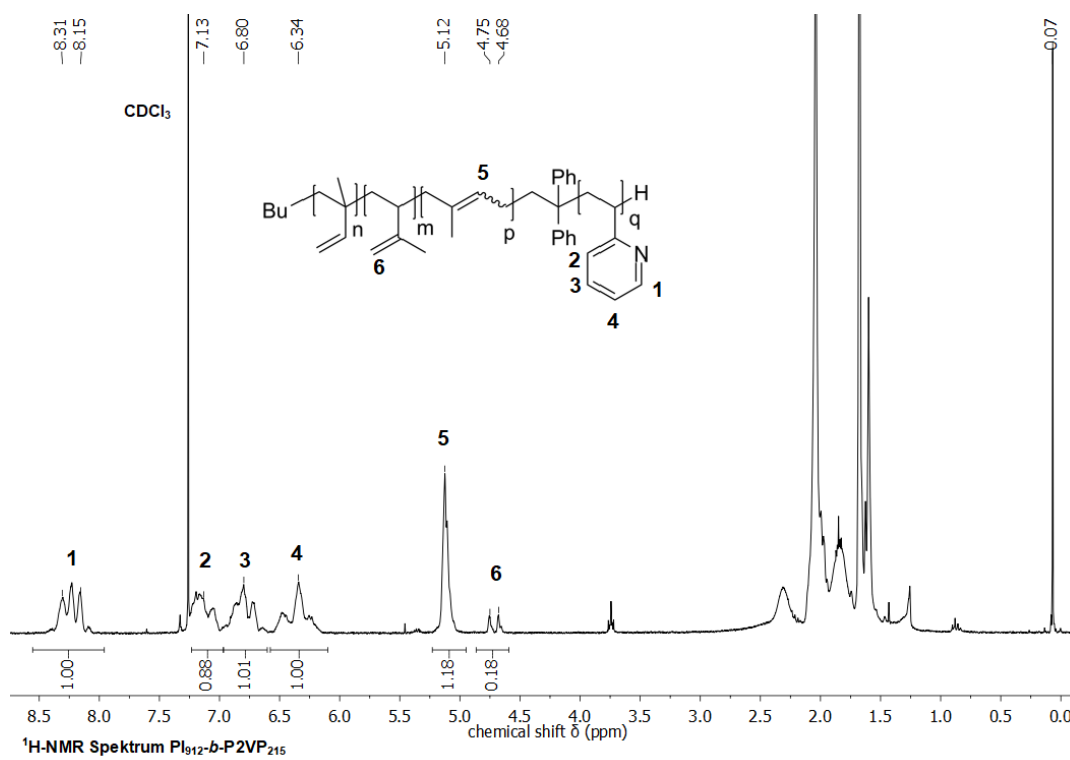
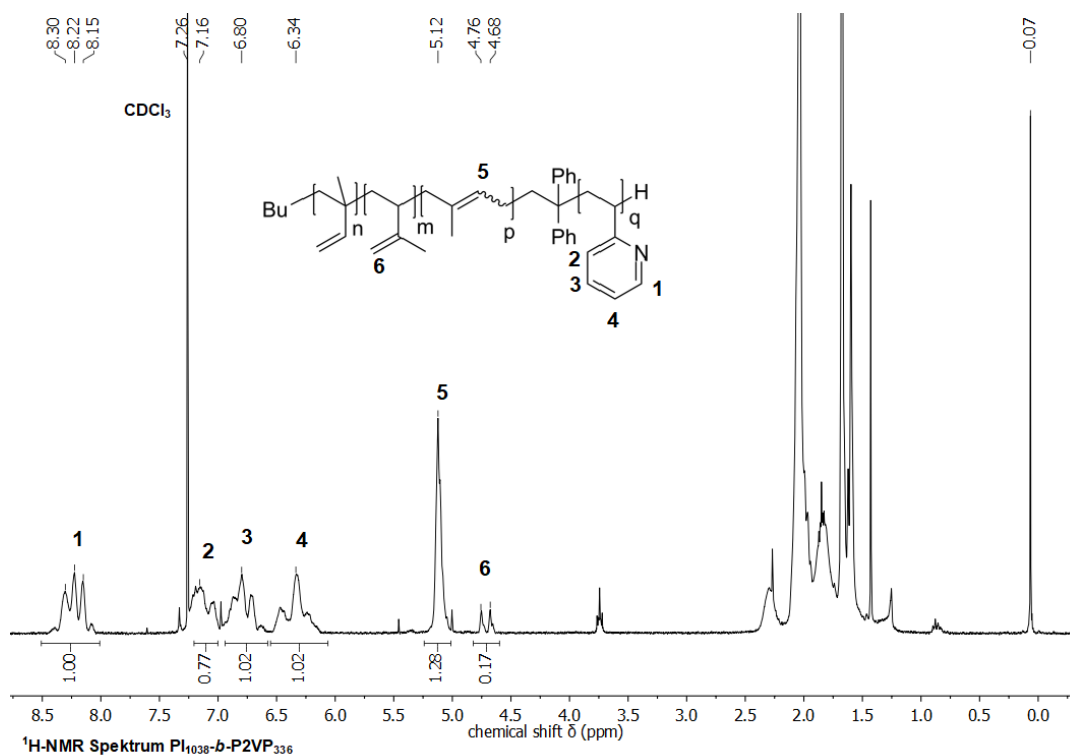


Abbildung 103: ¹H-NMR Spektren der hergestellten PI-*b*-P2VP Blockcopolymeren nach Variante 1 und Variante 2 gelöst in deuteriertem Chloroform.

Tabelle 88: Zusammenfassung der bestimmten Durchmesser der hergestellten Mizellen aus den aufgenommenen TEM-Aufnahmen.

Hergestellte Mizelle	Durchmesser [nm]
1	235.25
2	233.00
3	238.39
4	227.83
5	223.35
6	221.49
7	228.84
8	233.65
9	229.85
10	232.64
Mittelwert	230.43

Emulsionspolymerisation

REM-Bilder: Variation des Vernetzungsgrades (Redoxinitiator)

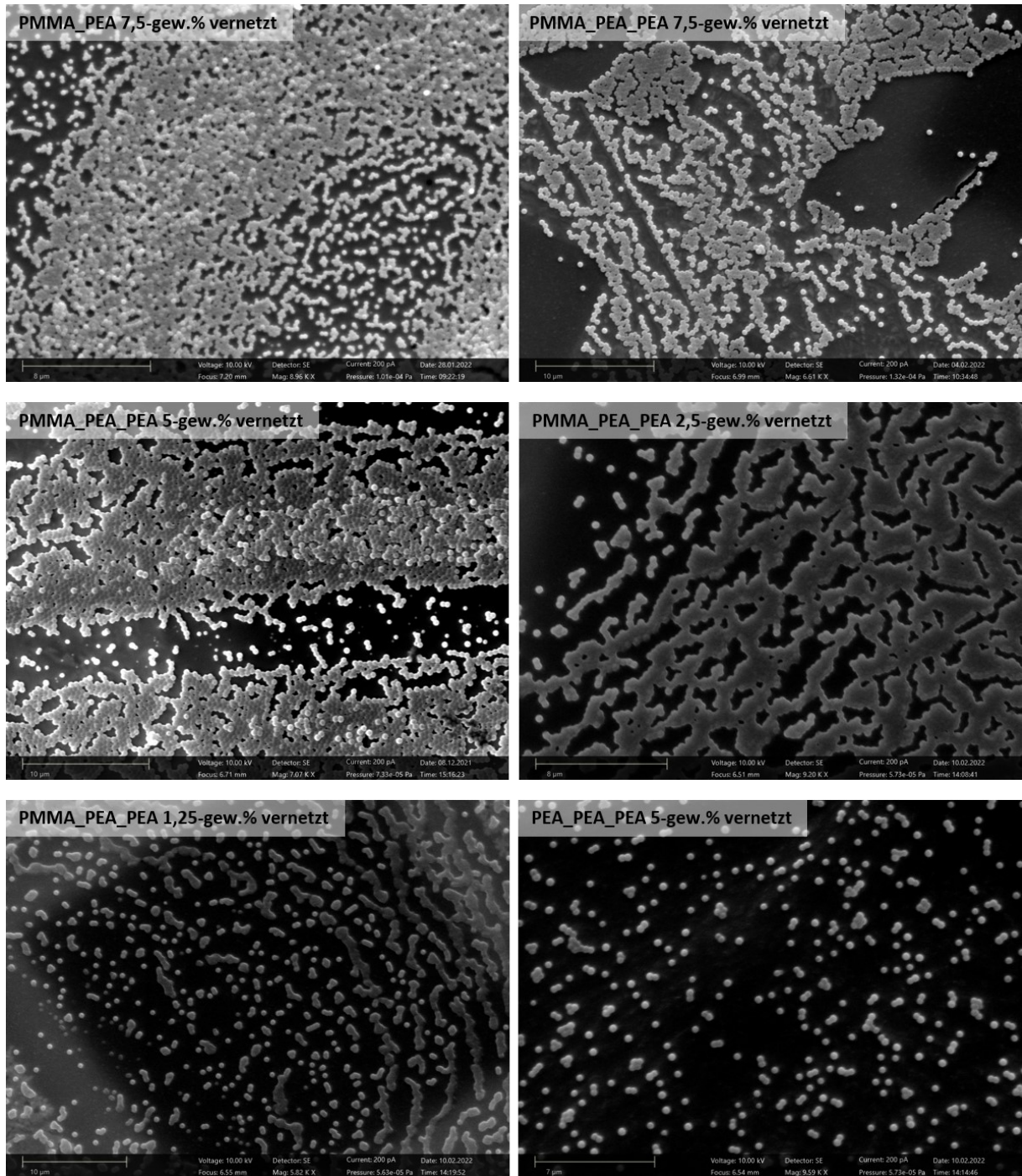


Abbildung 104: REM-Aufnahmen von PMMA_PEA, gefütterten PMMA_PEA_PEA und PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem.

REM-Bilder: Variation des Vernetzungsgrades (thermischer Initiator)

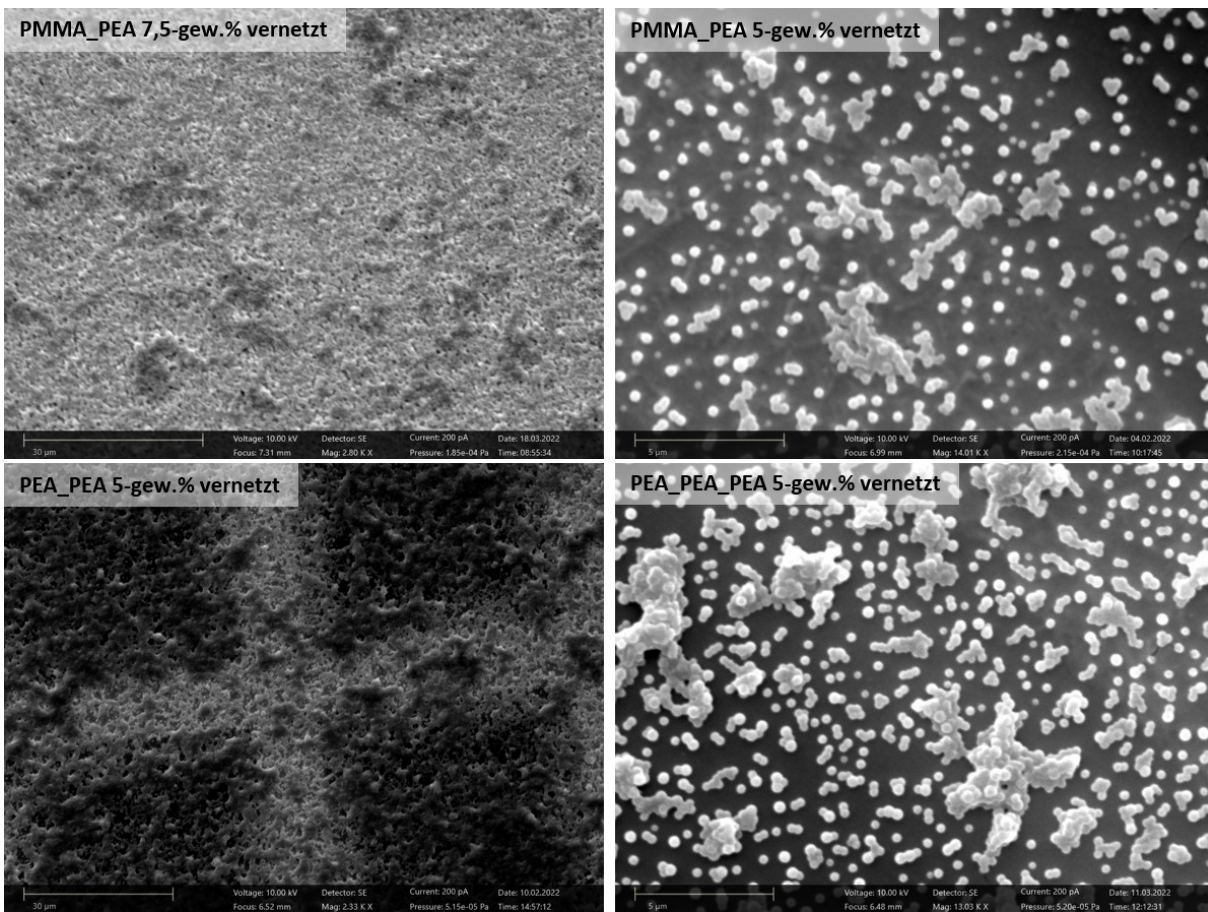


Abbildung 105: REM-Aufnahmen von PMMA_PEA, PEA_PEA und gefütterten PEA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem thermischen Initiator WAKO V-50.

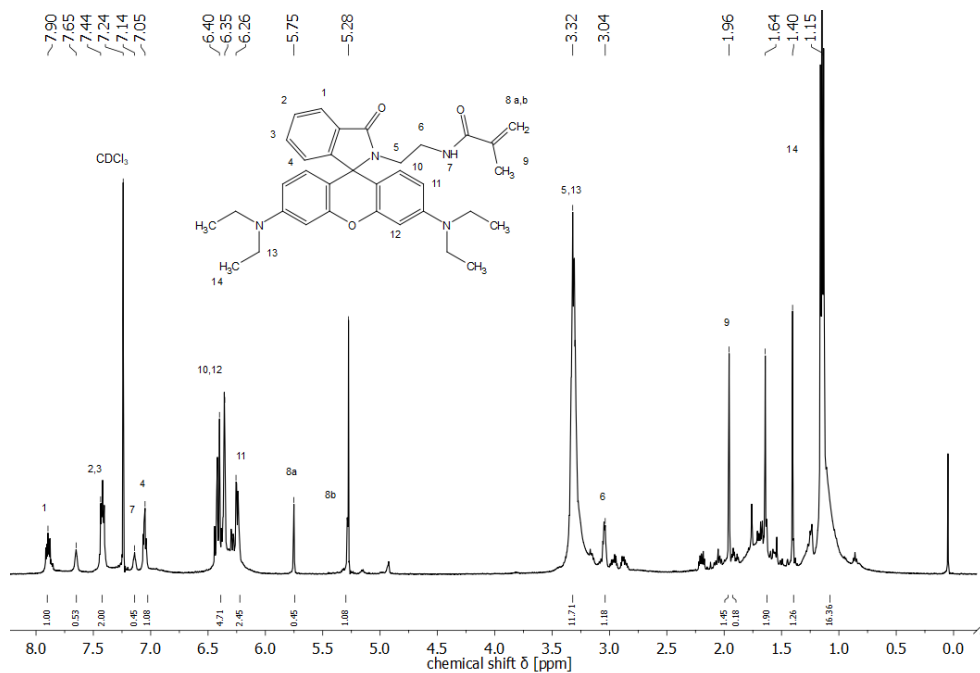


Abbildung 106: ¹H-NMR Spektrum des hergestellten Rhodamin B Acrylamid in deuteriertem Chloroform.

REM-Bilder: Variation des Vernetzungsgrades (fluoreszierende Partikel)

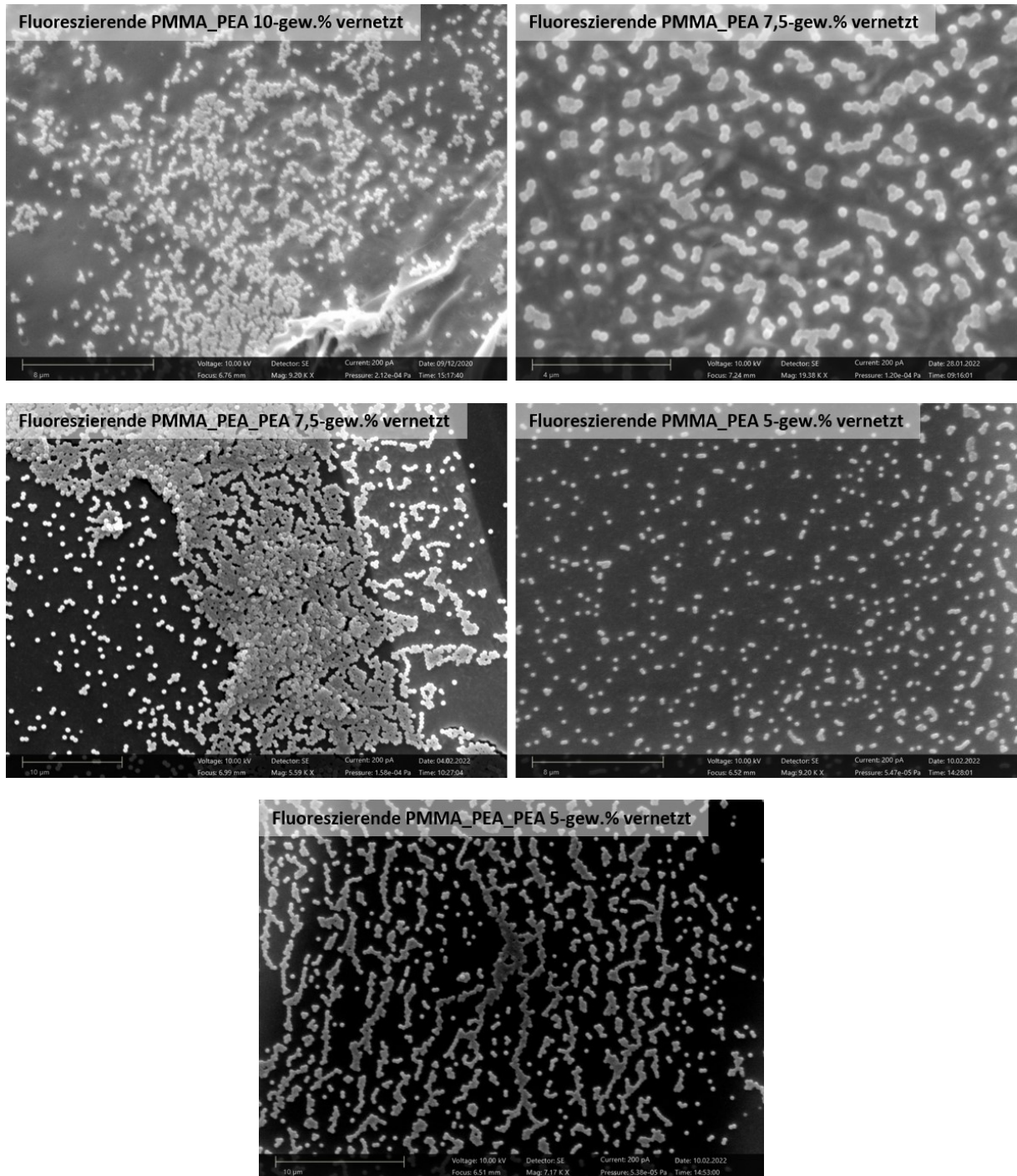


Abbildung 107: REM-Aufnahmen von fluoreszierenden PMMA_PEA und gefütterten PMMA_PEA_PEA Kern-Schale Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem.

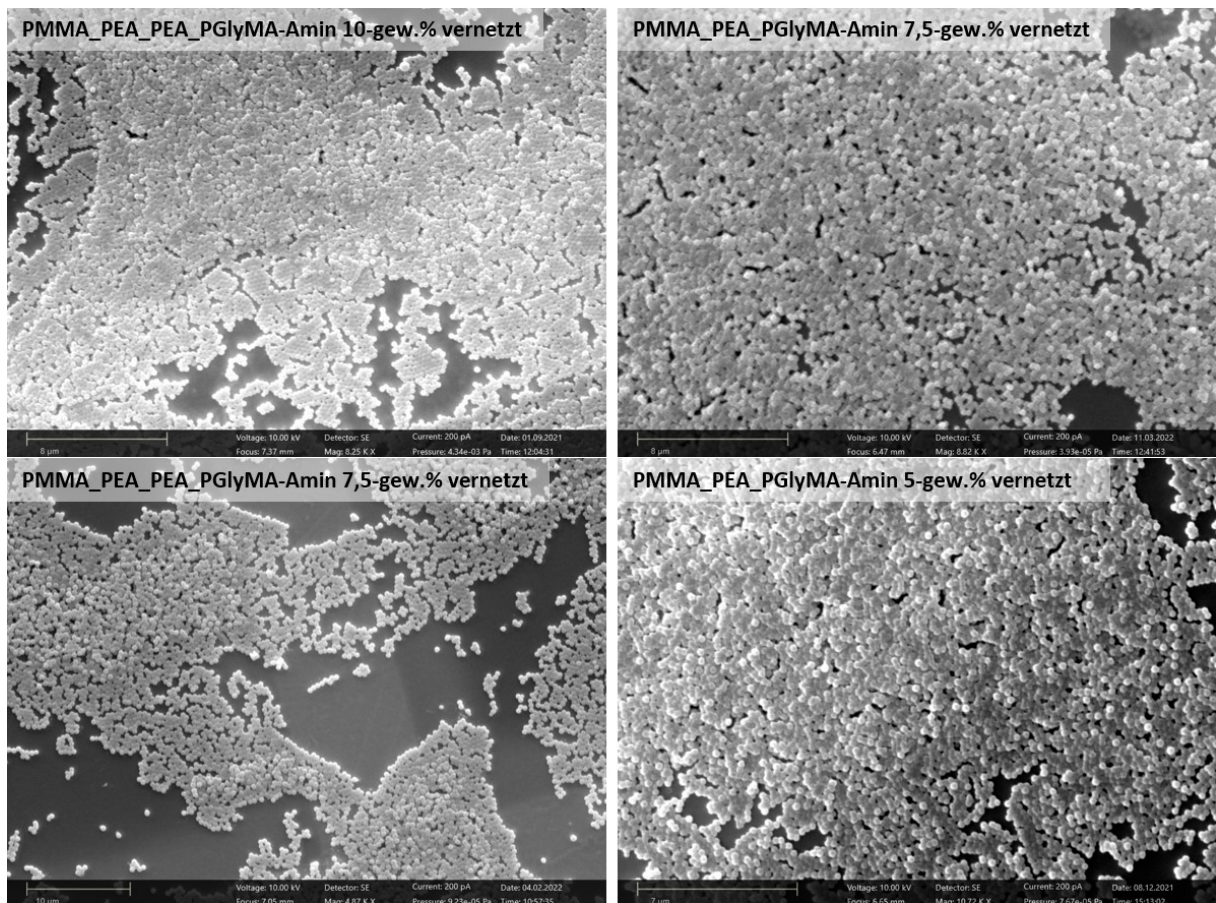
Anhang der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin; PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PGlyMA-Amin und PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale

Tabelle 89: Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten PMMA_PEA_PGlyMA-Amin; PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PGlyMA-Amin; PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad (jeweils angegeben in Klammern) der PEA-Schale. Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.

Untersuchtes Polymer	Gehalt Massenprozent N	Gehalt Massenprozent C	Gehalt Massenprozent H
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. %) theo.	0,566	60,212	8,032
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin I (10-gew. %) exp.	0,088	59,300	8,154
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin II (10-gew. %) exp.	0,157	59,485	8,198
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5- gew. %) theo.	0,566	60,070	8,033
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5- gew. %) exp.	0,315	59,225	8,113
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. %) theo.	0,566	60,070	8,033
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. %) exp.	0,243	59,485	8,194
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5- gew. %) theo.	0,566	59,929	8,034
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin I (5- gew. %) exp.	0,185	59,405	8,365
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin II (5- gew. %) exp.	0,229	59,410	8,353
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. %) theo.	0,566	59,929	8,034
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin I (5-gew. %) exp.	0,085	59,305	7,945
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin II (5-gew. %) exp.	0,124	58,980	7,974

PEA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. %) theo.	0,566	60,212	8,032
PEA_PEA_PGlyMA-Amin I (10-gew. %) exp.	0,259	59,475	8,133
PEA_PEA_PGlyMA-Amin II (10-gew. %) exp.	0,310	58,655	8,054
PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. %) theo.	0,566	60,212	8,032
PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin I (10-gew. %) exp.	0,144	59,560	8,250
PEA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin II (10-gew. %) exp.	0,183	58,925	8,238

REM Bilder: Mit Amin funktionalisierte Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad



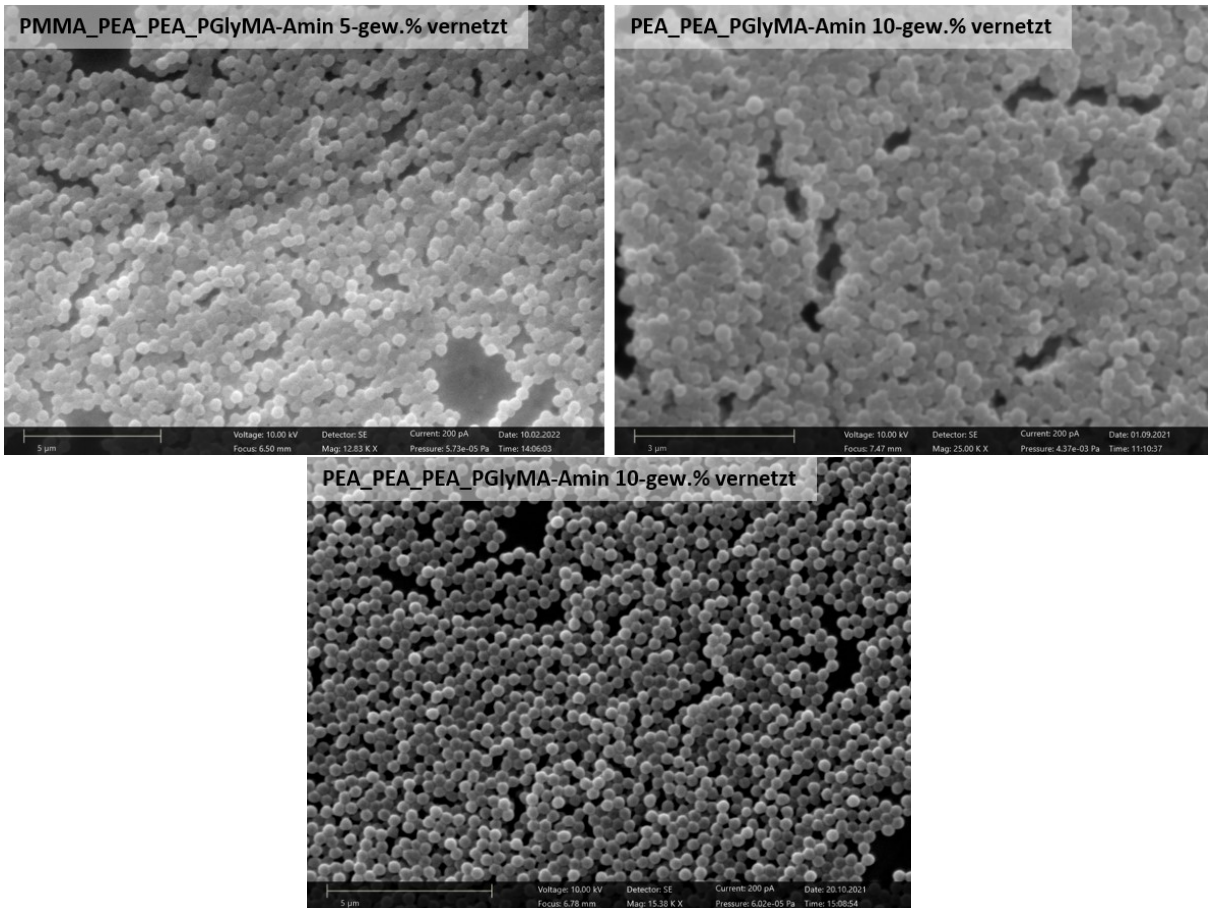
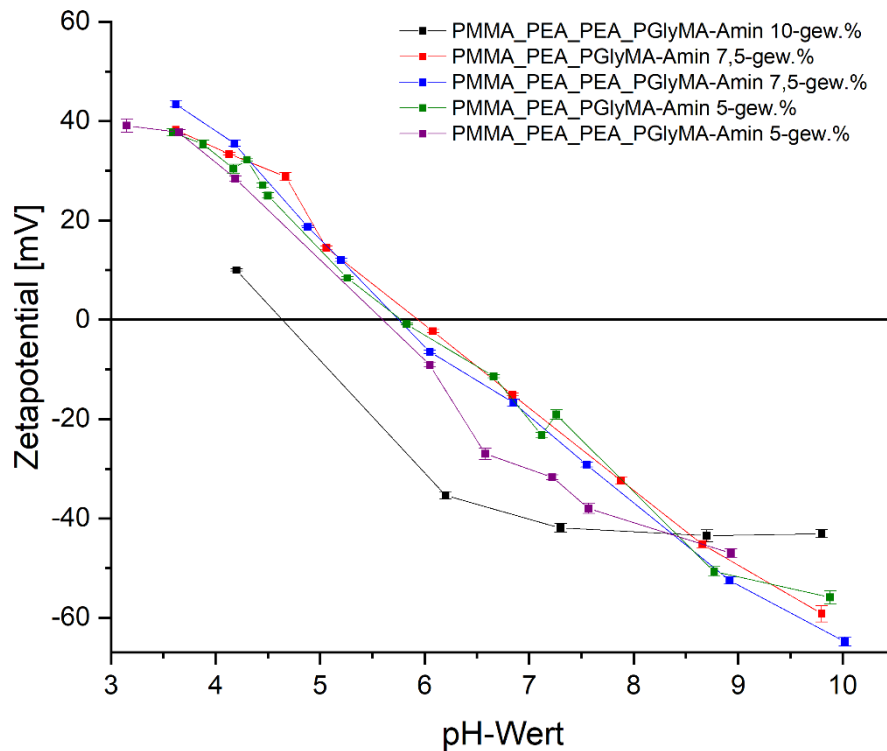


Abbildung 108: REM-Aufnahmen von PMMA_PEA_PEGlyMA-Amin; PEA_PEA_PEGlyMA-Amin und gefütterte PMMA_PEA_PEA_PEGlyMA-Amin; PEA_PEA_PEA_PEGlyMA-Amin Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil® A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem.



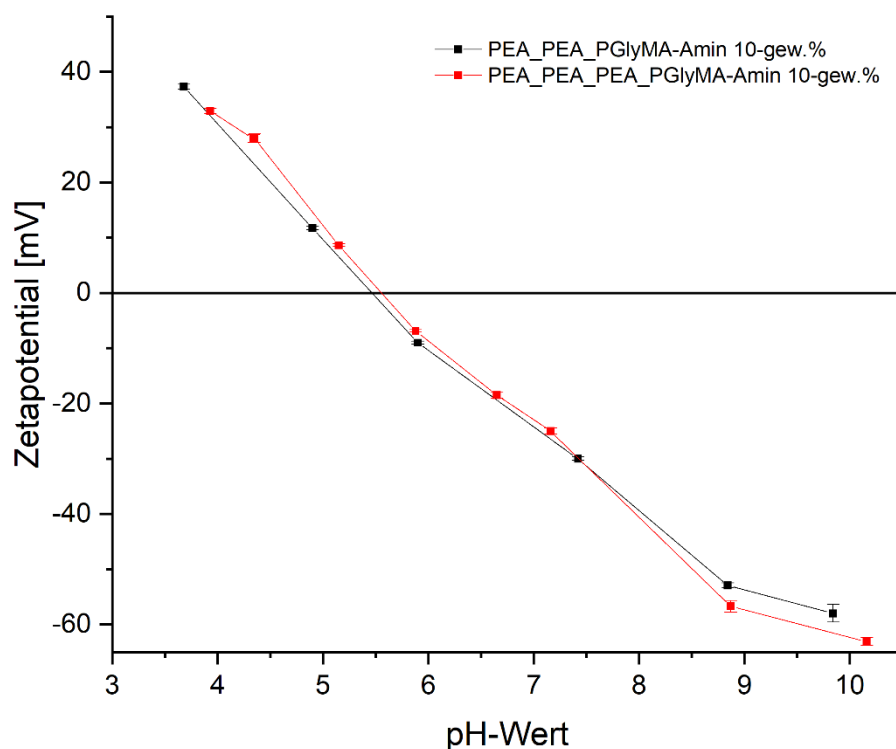


Abbildung 109: Zetapotentialmessungen der hergestellten mit Amin funktionalisierten Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale und unterschiedlichem Kernmaterial.

Anhang der hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin und PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale

Tabelle 90: Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Elementaranalysen der hergestellten fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin bzw. PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad (jeweils angegeben in Klammern) der PEA-Schale. Die gegenübergestellten Messwerte wurden theoretisch berechnet und experimentell bestimmt.

Untersuchtes Polymer	Gehalt Massenprozent N	Gehalt Massenprozent C	Gehalt Massenprozent H
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. %) theo.	0,566	60,212	8,032
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (10-gew. %) exp.	0,220	58,945	8,254
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. %) theo.	0,566	60,070	8,033
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. %) exp.	0,274	59,615	8,183
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. %) theo.	0,566	60,068	8,033

PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (7,5-gew. %) exp.	0,167	59,805	8,164
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin (5- gew. %) theo.	0,566	59,929	8,034
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin I(5- gew. %) exp.	0,141	59,555	7,836
PMMA_PEA_PGlyMA-Amin II(5- gew. %) exp.	0,178	59,485	7,866
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin (5-gew. %) theo.	0,566	59,929	8,034
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin I (5-gew. %) exp.	0,231	59,110	7,851
PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin II (5-gew. %) exp.	0,279	59,265	7,829

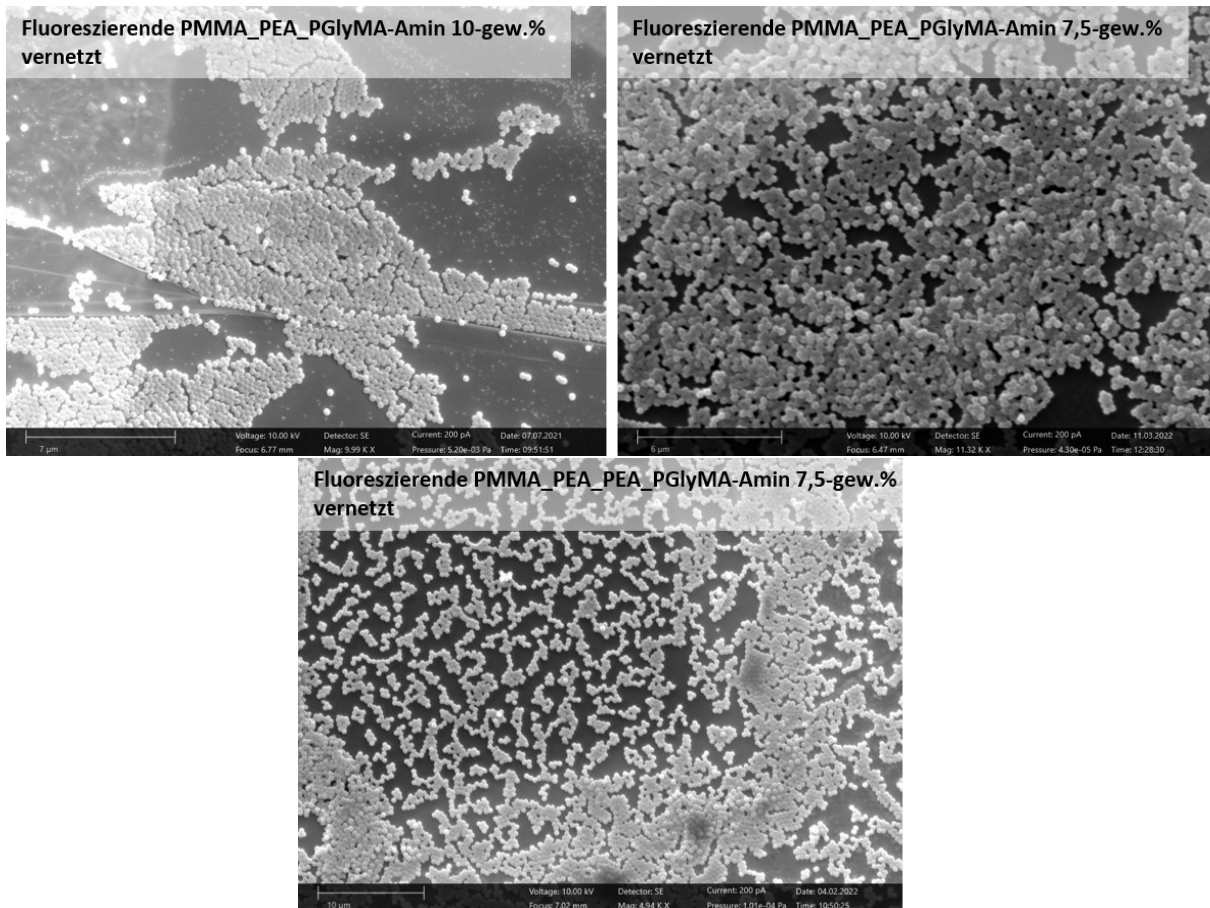


Abbildung 110: REM-Aufnahmen von fluoreszierenden PMMA_PEA_PGlyMA-Amin und gefütterte PMMA_PEA_PEA_PGlyMA-Amin Partikeln mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale, hergestellt mit dem neutralen Tensid Disponil®A 1080 und dem Redoxinitiatorsystem.

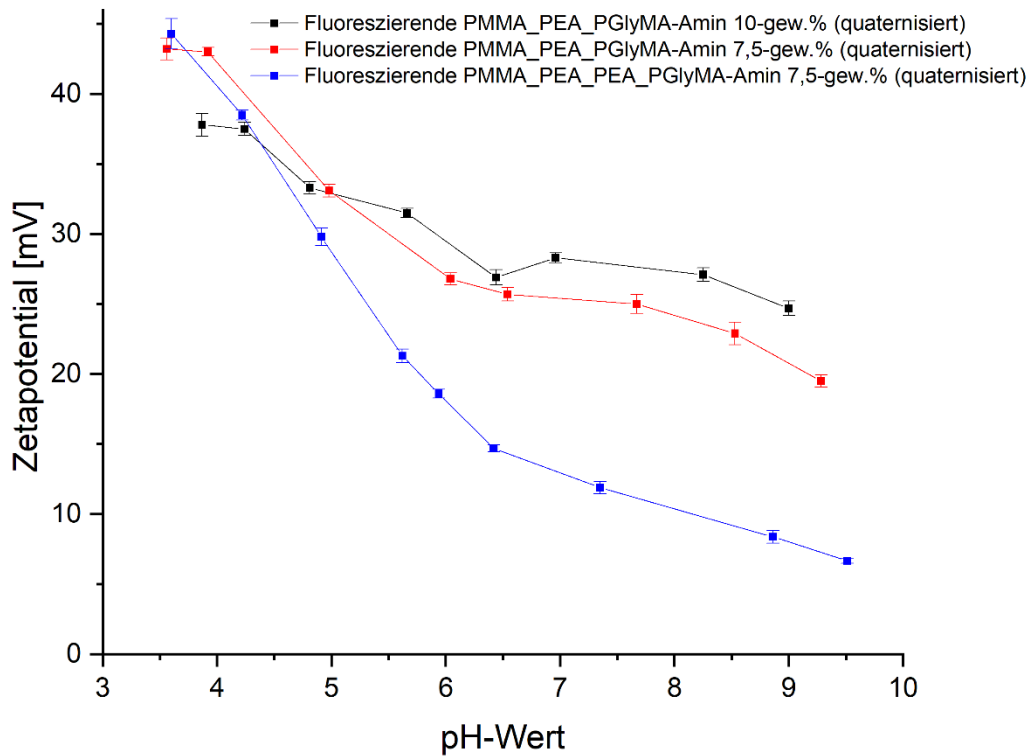
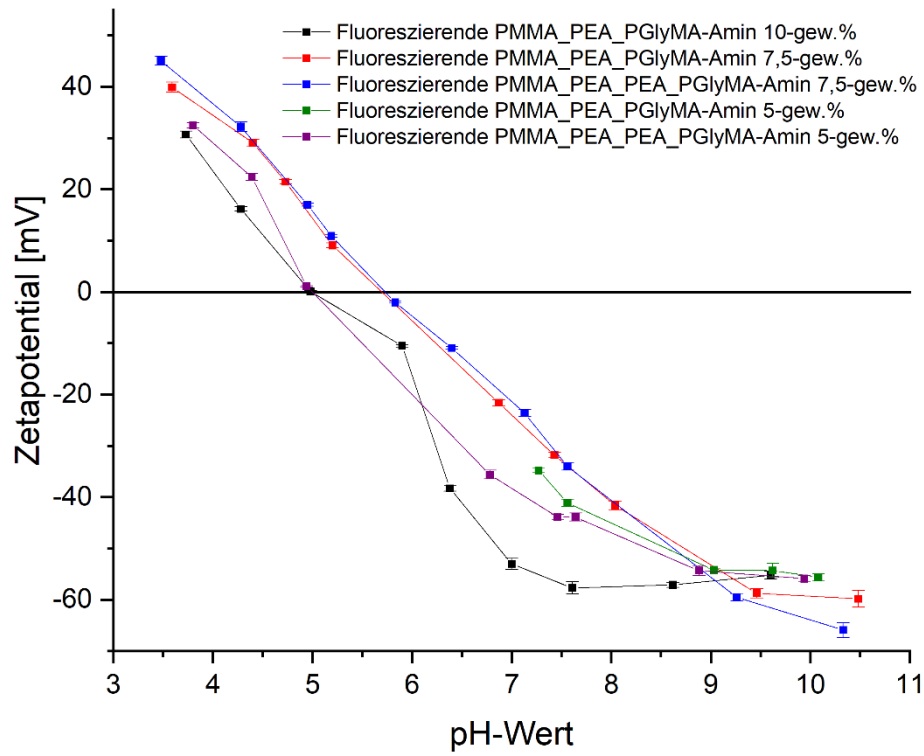


Abbildung 111: Zetapotentialmessungen der hergestellten fluoreszierenden mit Amin funktionalisierten Kern-Schale Partikel mit variierendem Vernetzungsgrad der PEA-Schale (oben vor Quaternisierung; unten nach erfolgreicher Quaternisierung).

Anhang zu den hergestellten PEA_PEA_P2VP, PMMA_PEA_P2VP und PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikel

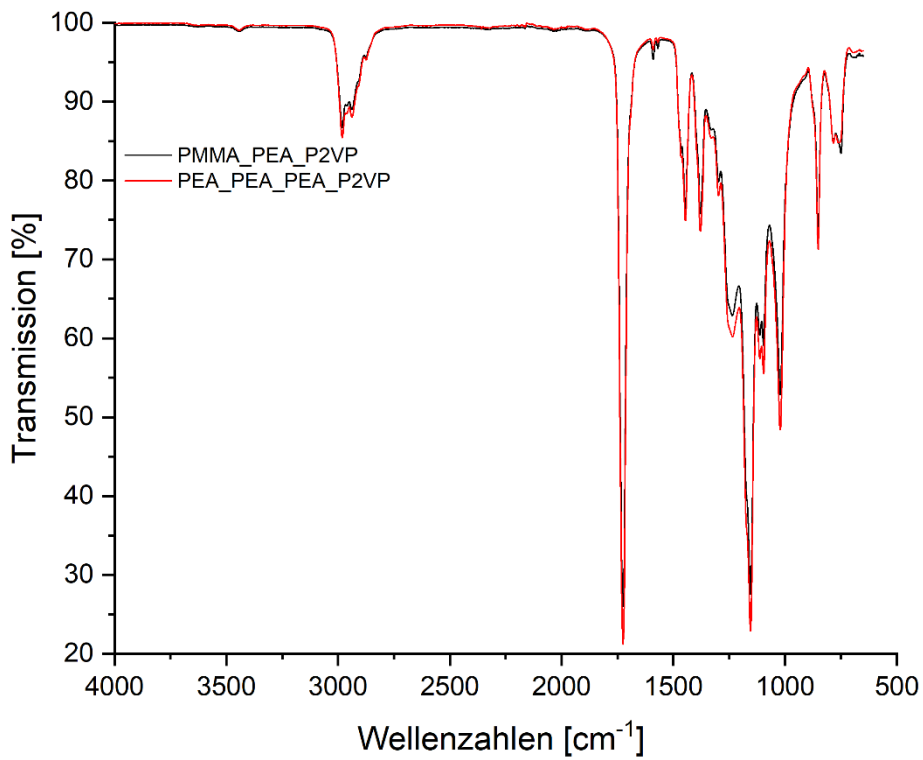


Abbildung 112: Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale-Schale Partikel PMMA_PEA_P2VP und PEA_PEA_PEA_P2VP.

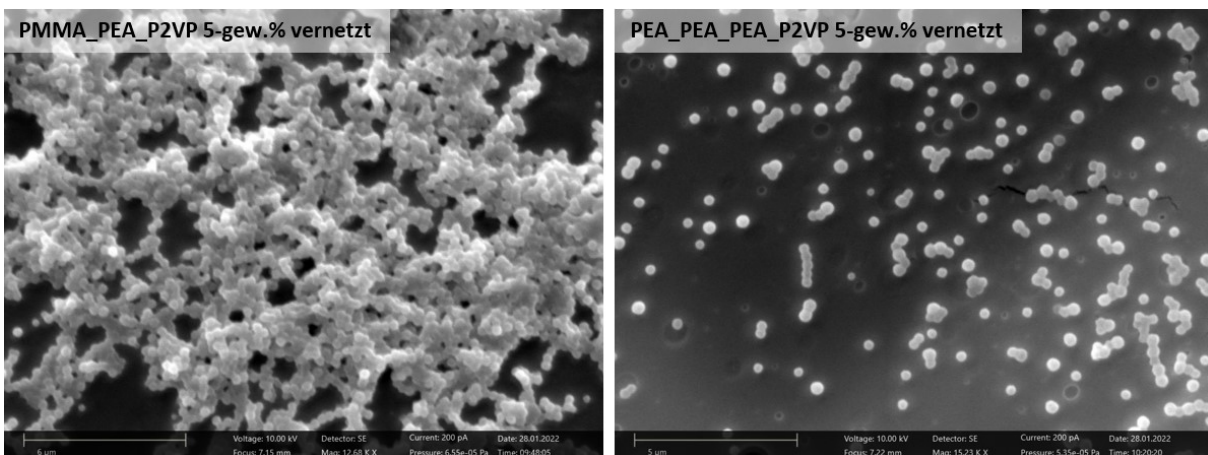


Abbildung 113: REM-Aufnahmen der hergestellten PMMA_PEA_P2VP und PEA_PEA_PEA_P2VP Kern-Schale-Schale Partikel.

Anhang zu den hergestellten PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel

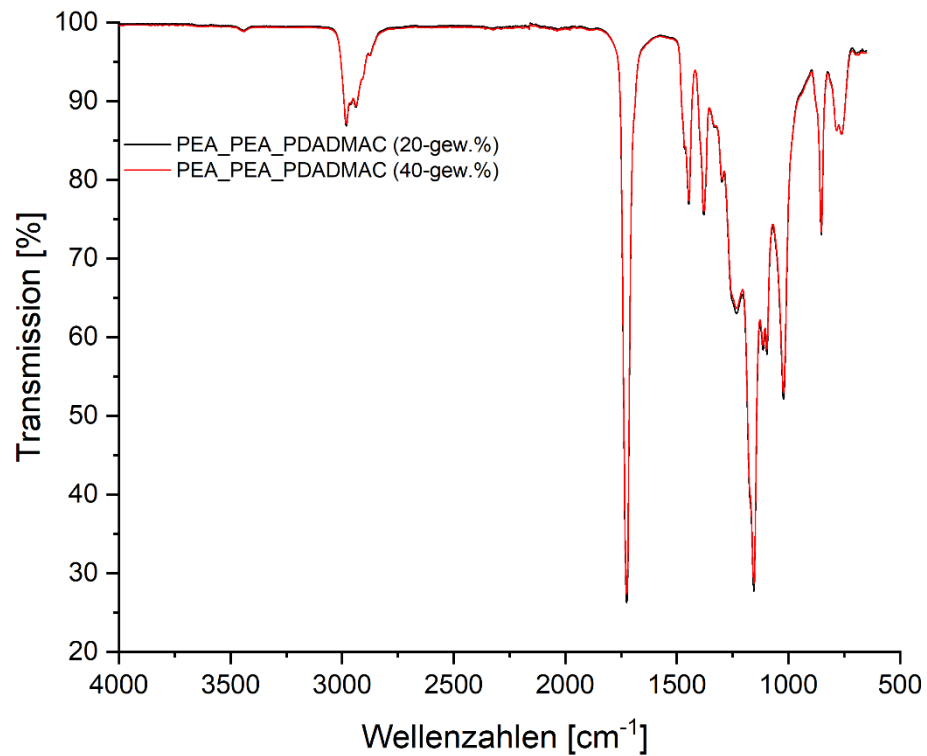


Abbildung 114: Aufgenommenes IR-Spektrum der gefällten, gewaschenen und getrockneten Kern-Schale-Schale Partikel PEA_PEA_PDADMAC.

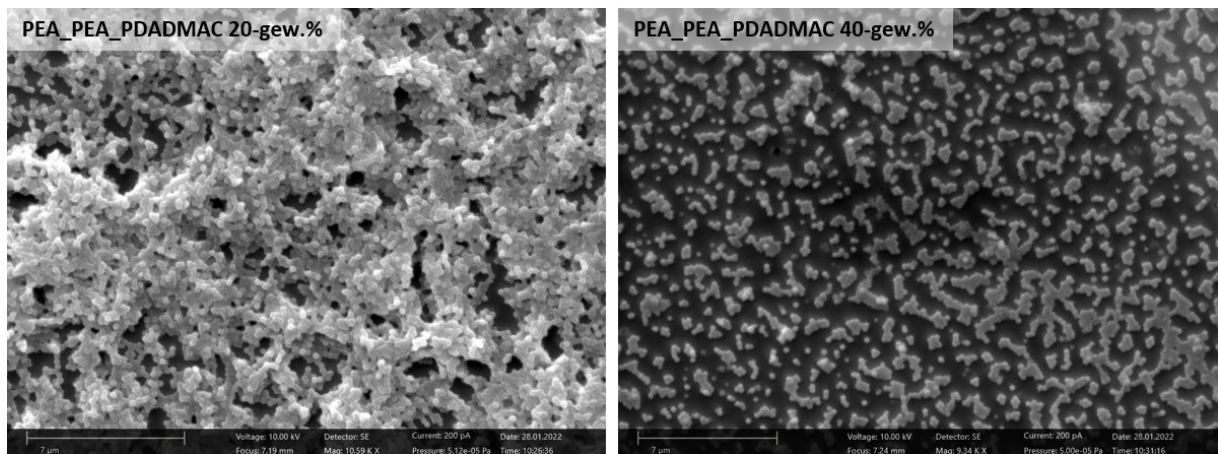


Abbildung 115: REM-Aufnahmen der hergestellten PEA_PEA_PDADMAC Kern-Schale-Schale Partikel.

Thermische Analyse der mittels AFM-Messungen untersuchten Partikel

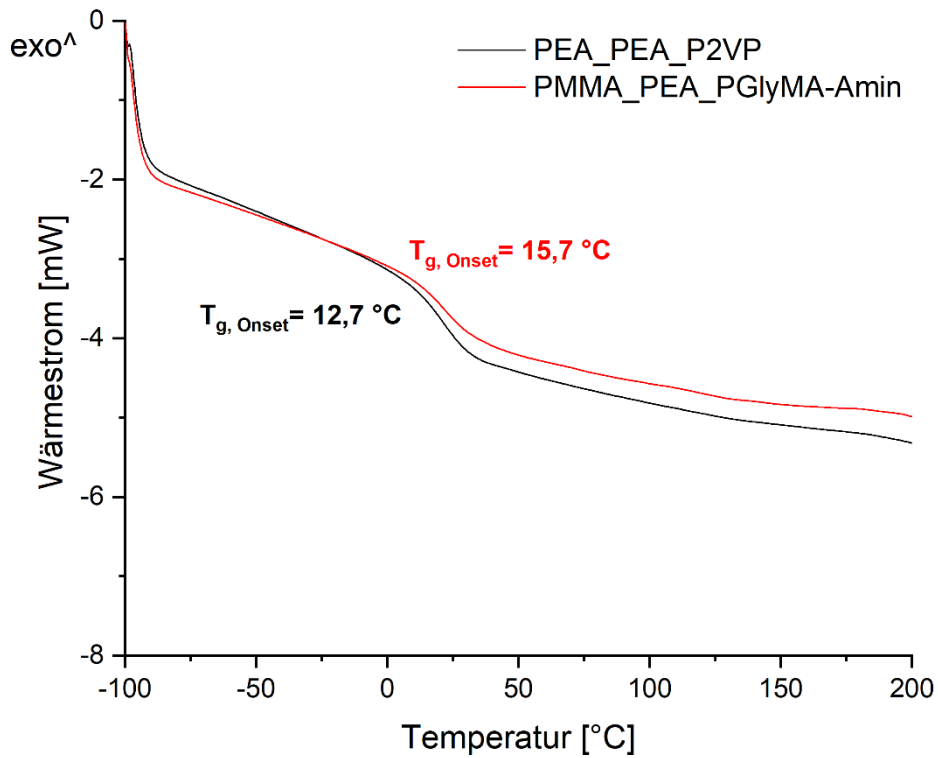


Abbildung 116: DSC-Thermogramme der mittels AFM-Messungen untersuchten PEA_PEA_P2VP und PMMA_PEA_PGlyMA-Amin Kern-Schale-Schale Partikel. Die dargestellte Kurve entspricht dem zweiten Heizlauf von -100 °C bis ca. 200 °C. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt mit einer Heizrate von 20 K/min, exotherme Vorgänge würden als positive Peaks im Thermogramm dargestellt werden.

Cellulosefasern

Graphen der durchgeführten Polyelektrolyttitration nach über Nacht Adsorption mit PDADMAC

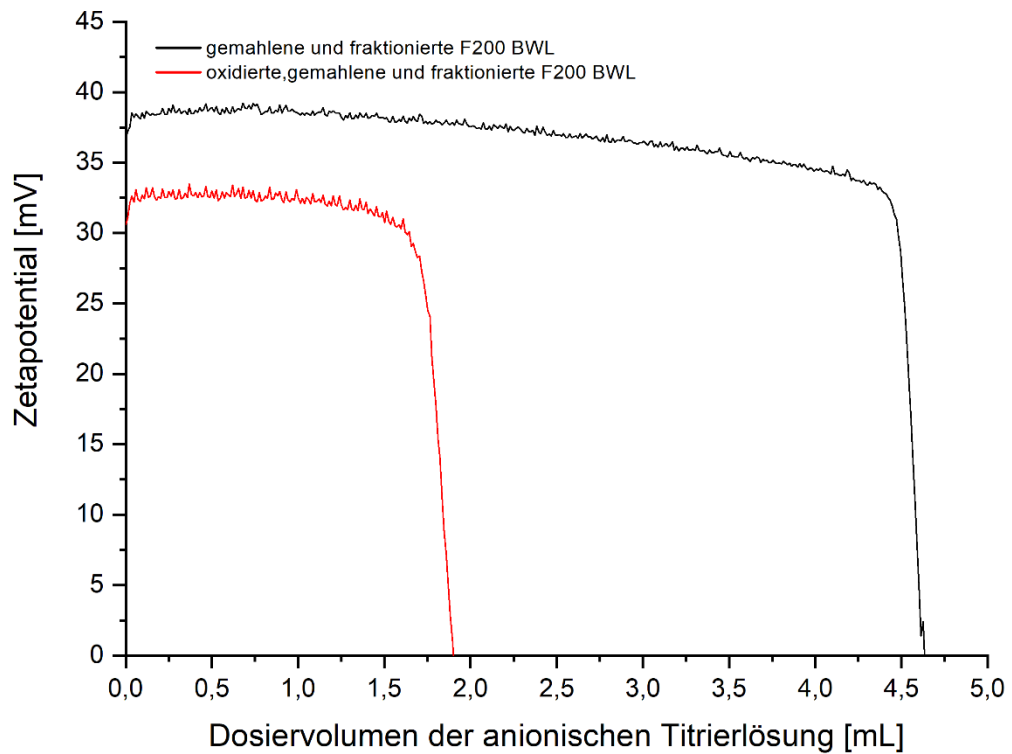


Abbildung 117: Graph der durchgeführten Polyelektrolyttitration nach über Nacht Adsorption mit PDADMAC an gemahlene und fraktionierte F200 Baumwollinters vor und nach der TEMPO-Oxidation.

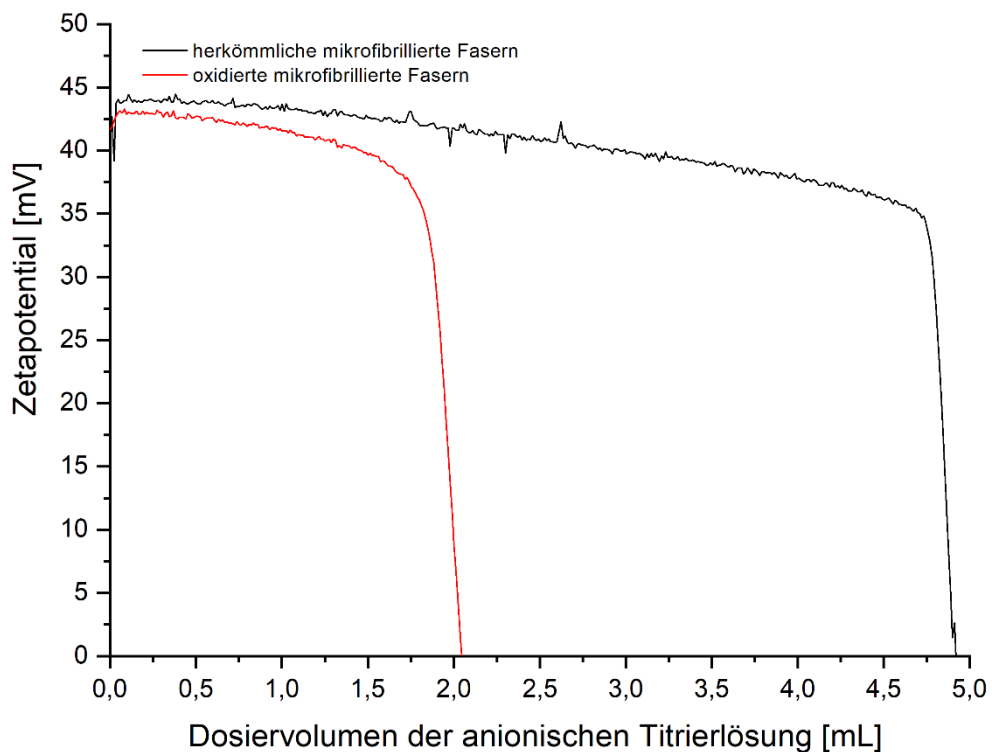


Abbildung 118: Graph der durchgeführten Polyelektrolyttitration nach über Nacht Adsorption mit PDADMAC an mikrofabrillierten Cellulosefasern der Firma WEIDMANN vor und nach der TEMPO-Oxidation.

Graphen der durchgeführten Leitfähigkeitstirration

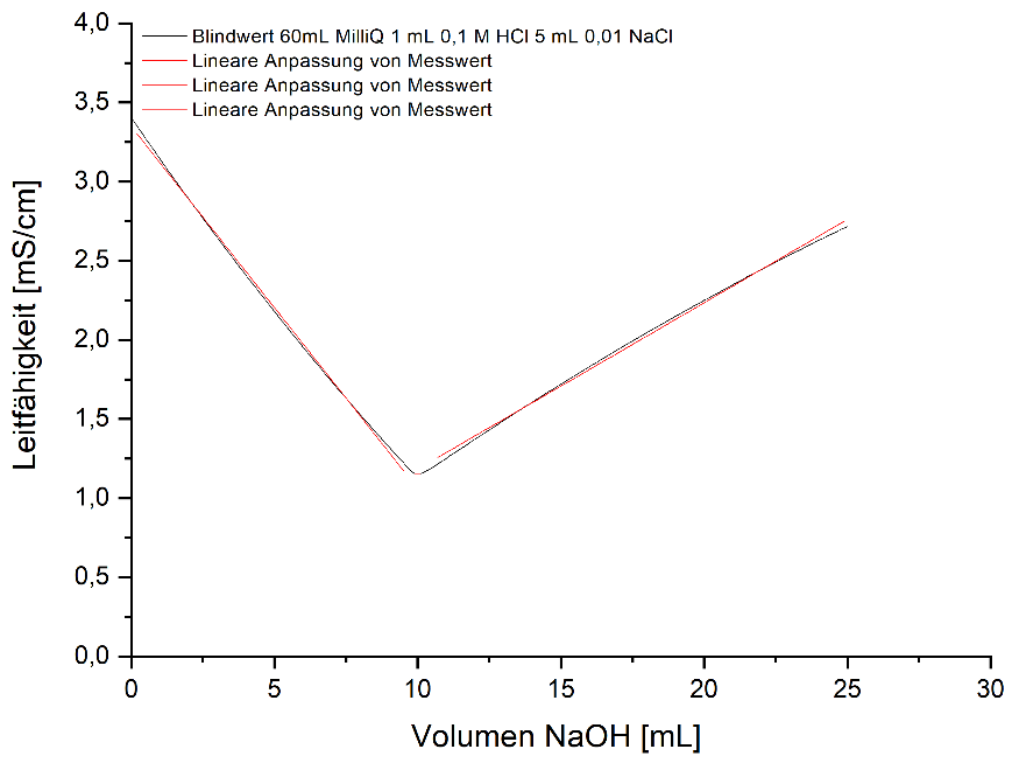


Abbildung 119: Leitfähigkeitstirrationkurve des bestimmten Blindwertes.

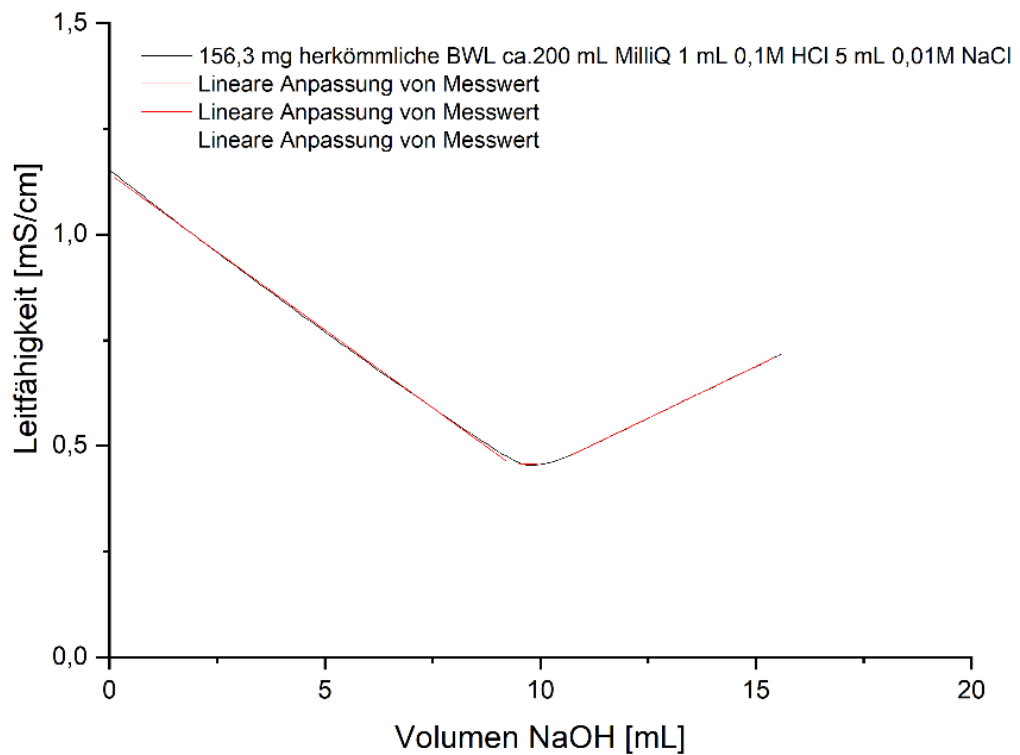
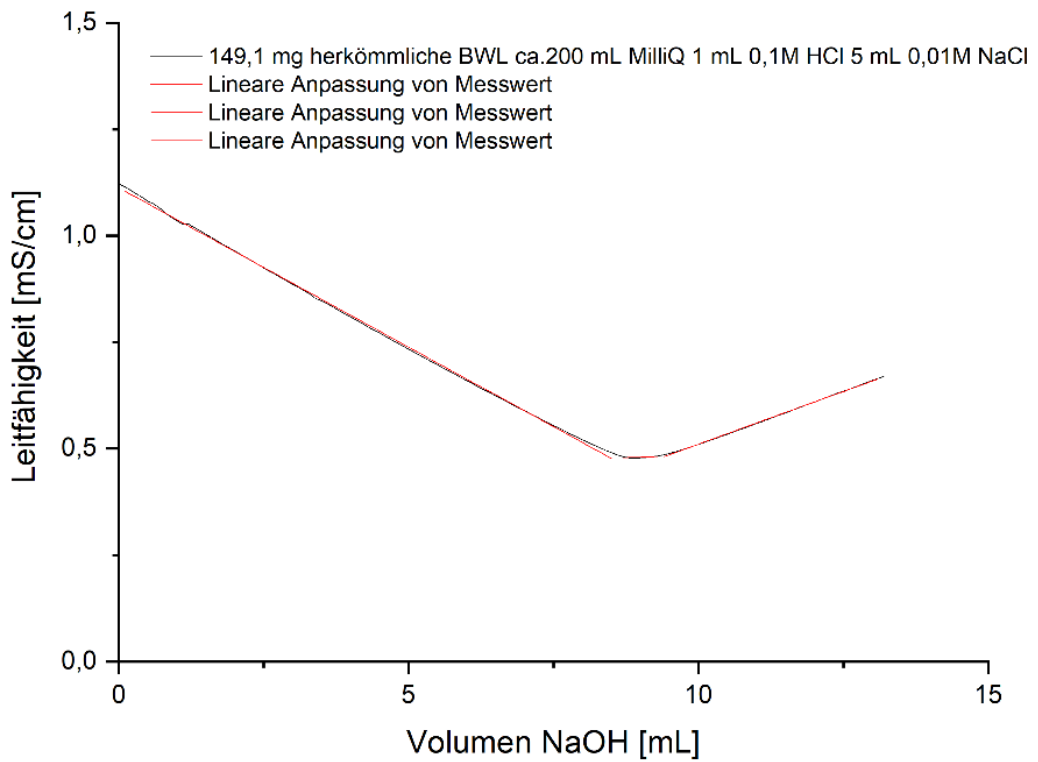
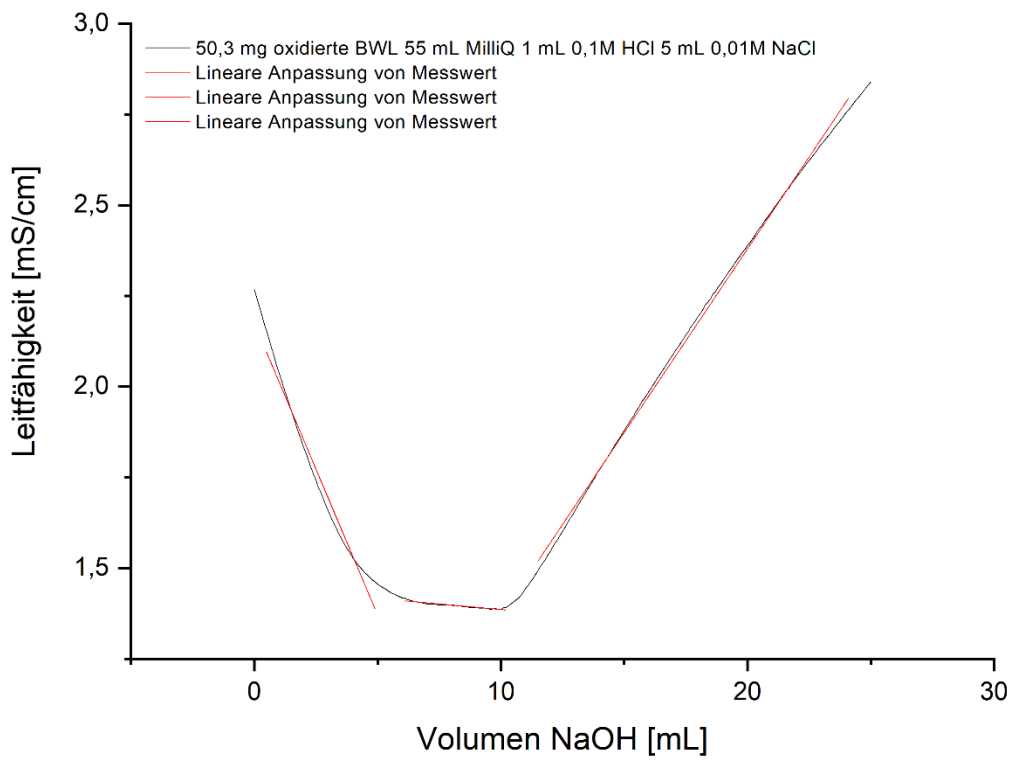
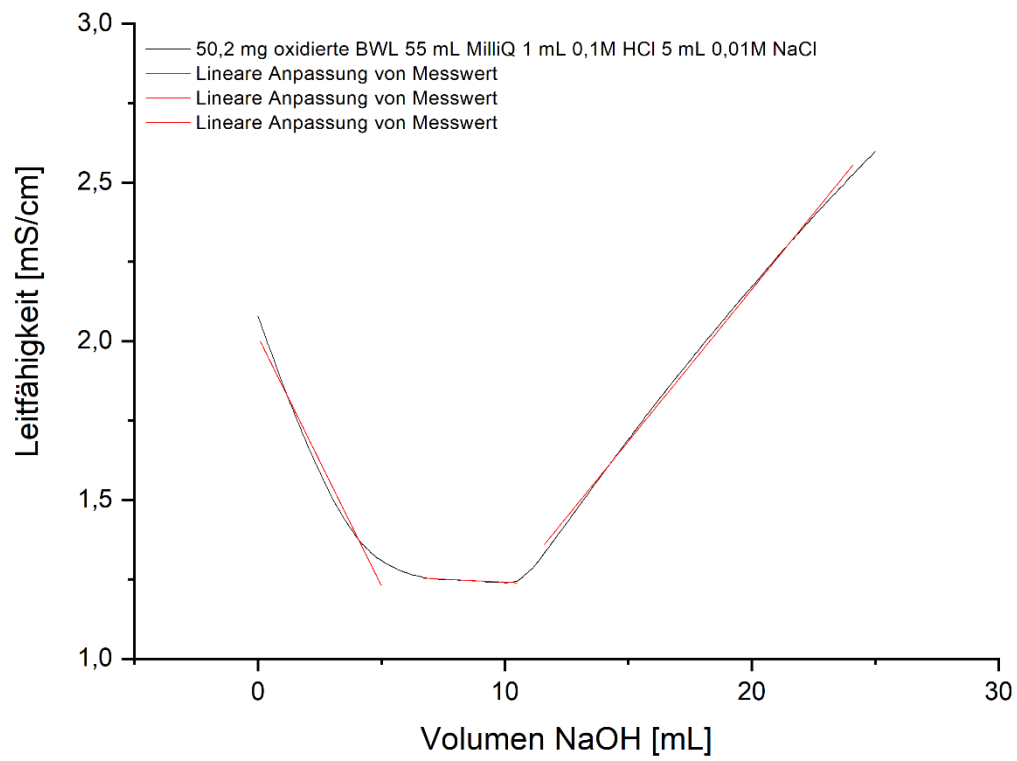


Abbildung 120: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten herkömmlichen Baumwollinters (Doppelbestimmung).



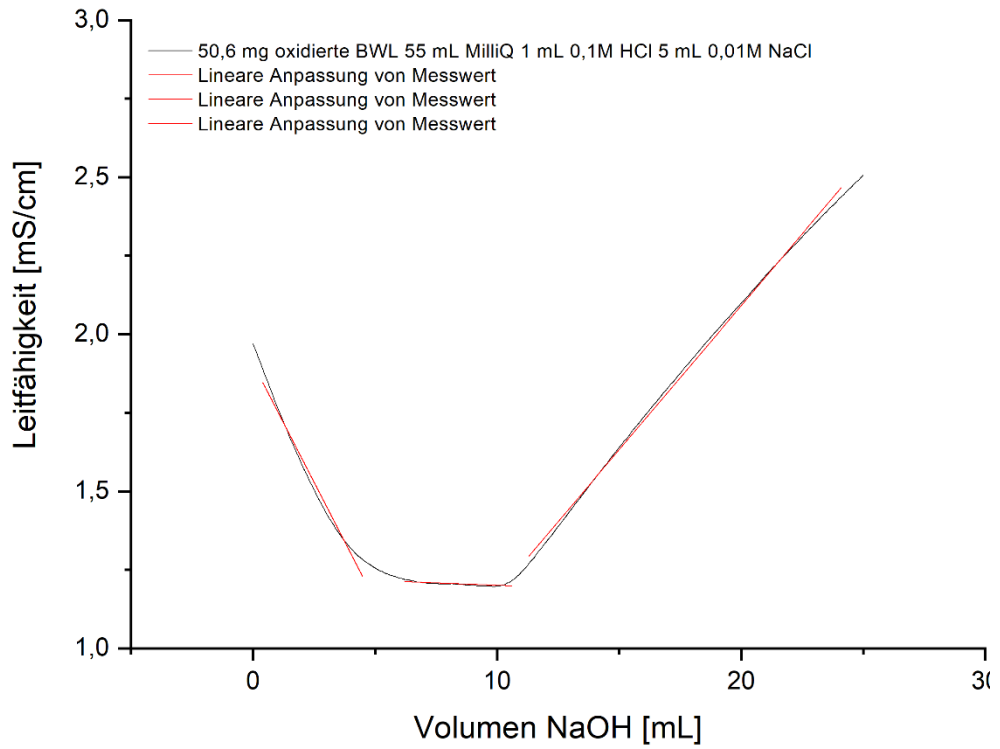
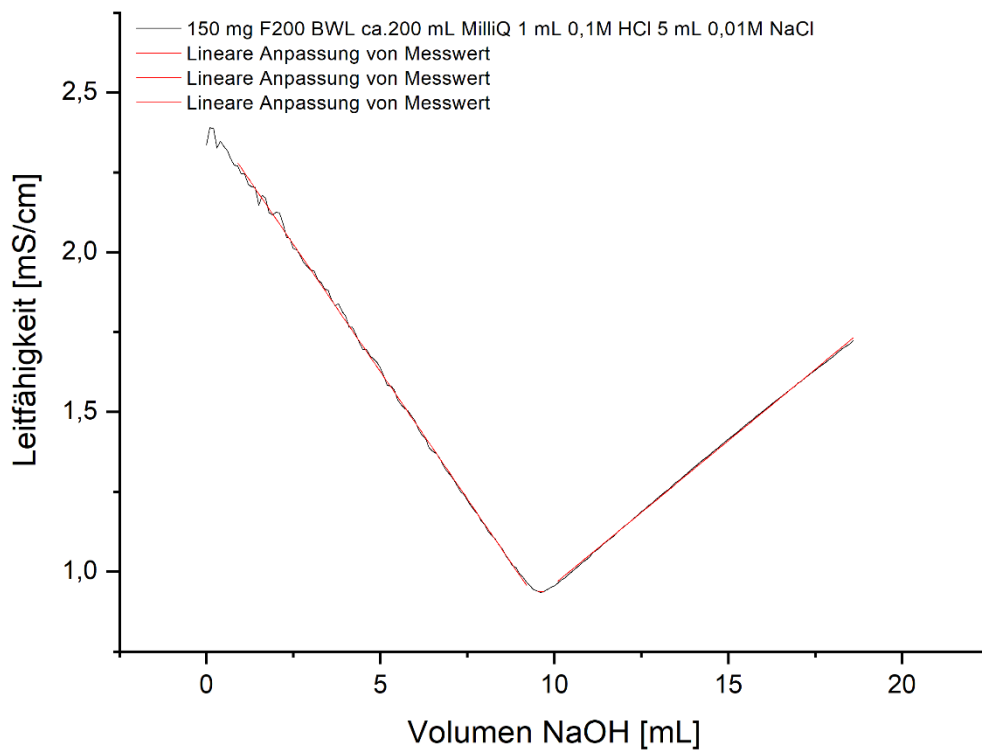


Abbildung 121: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten oxidierten Baumwollinters (Dreifachbestimmung).



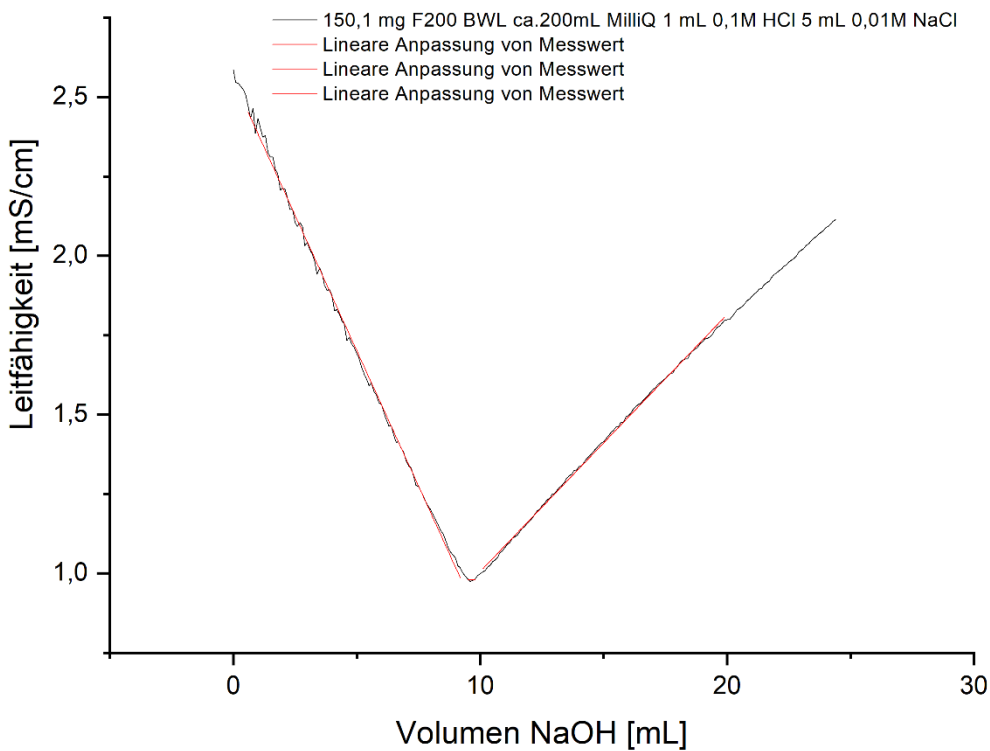
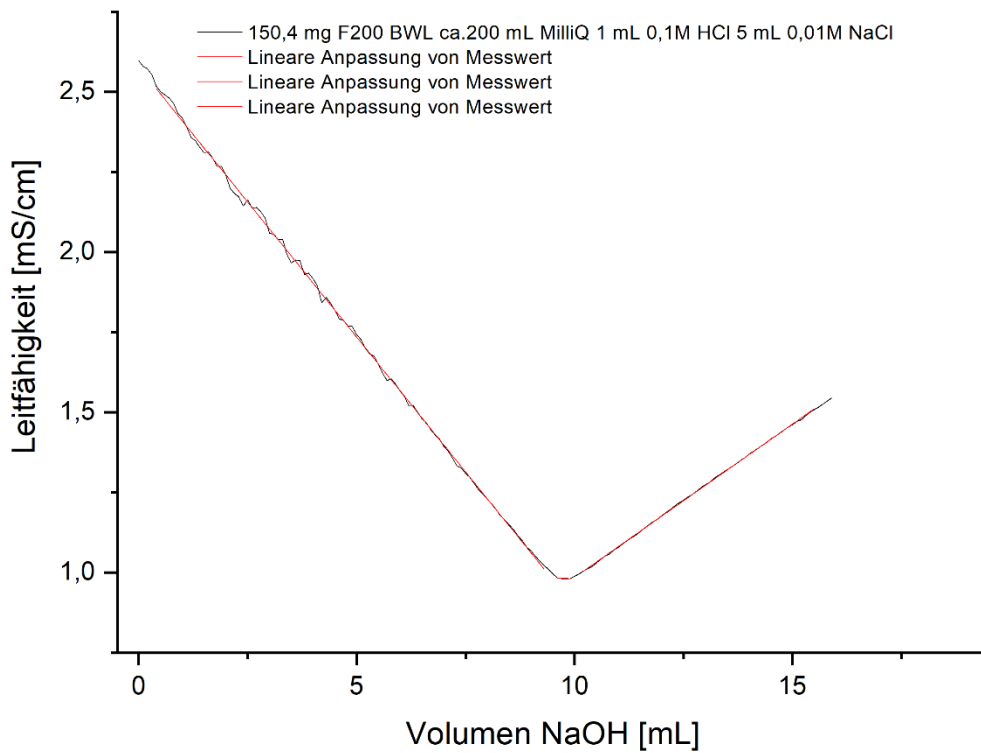


Abbildung 122: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten gemahlene und fraktionierten F200 Baumwollinters (Dreifachbestimmung).

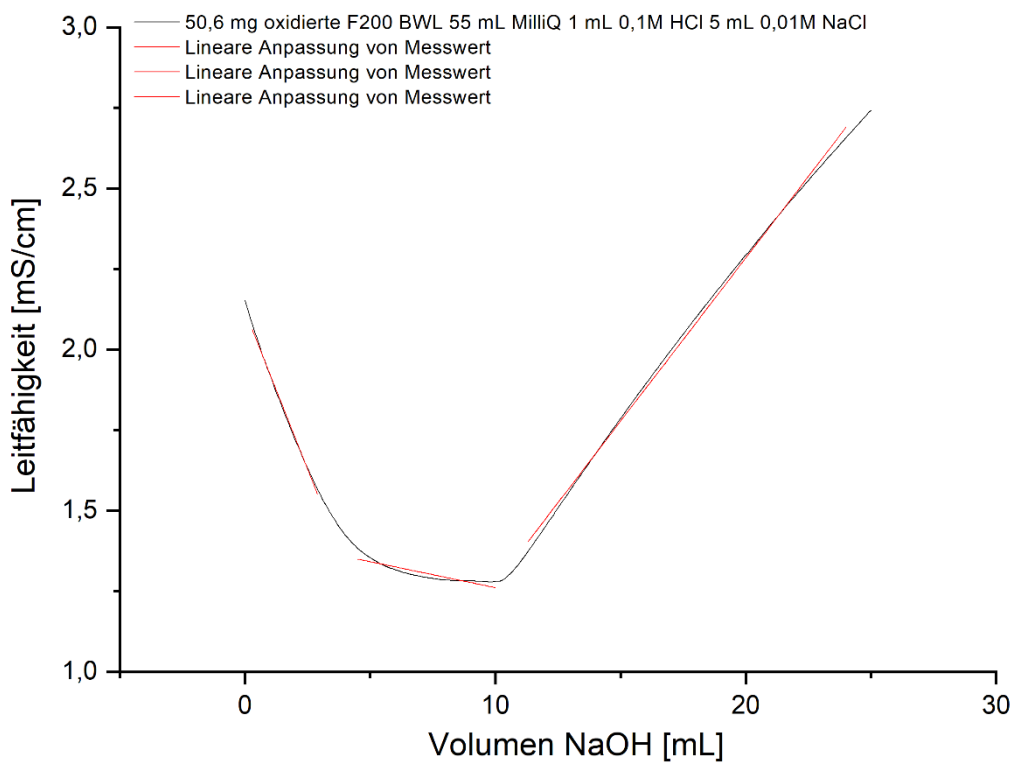
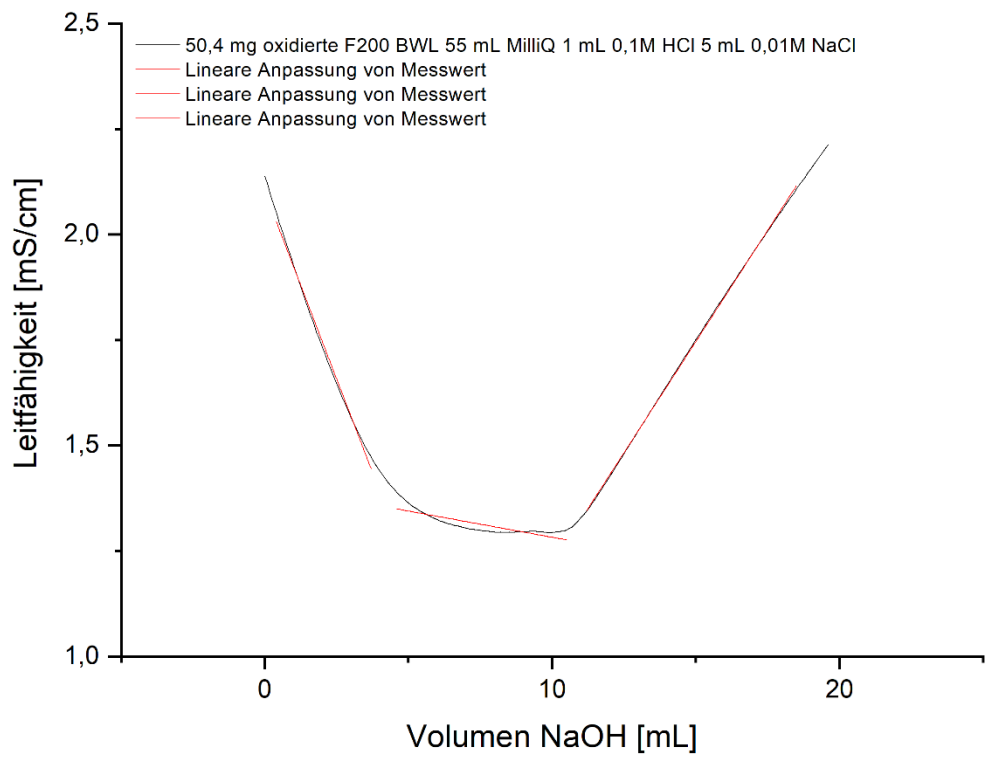


Abbildung 123: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten oxidierten, gemahlene und fraktionierten F200 Baumwollinters (Doppelbestimmung).

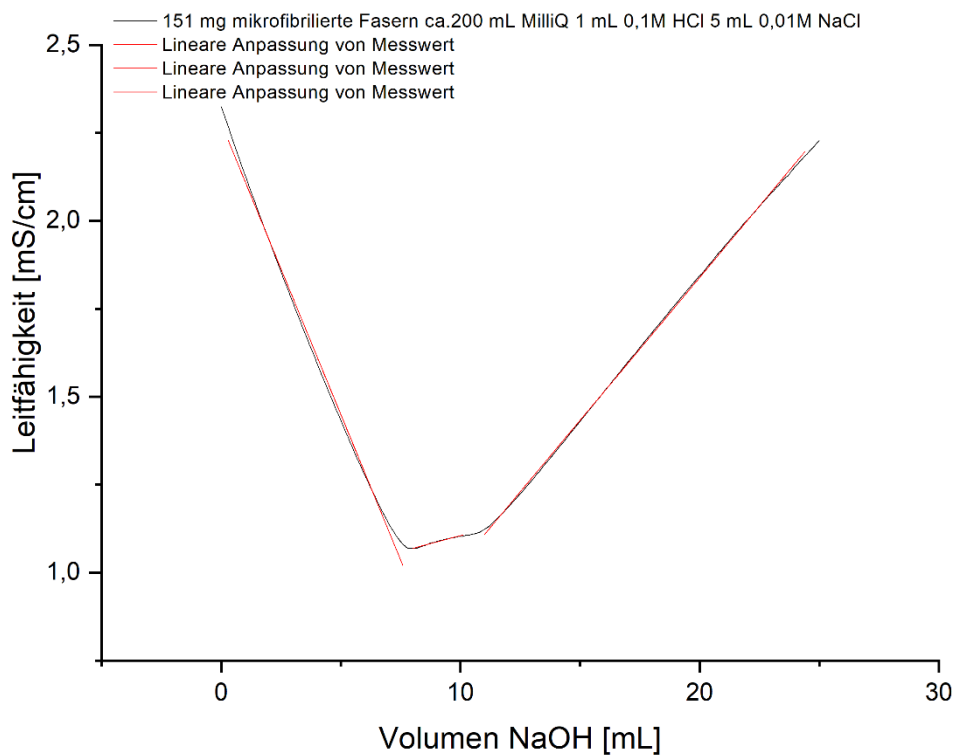
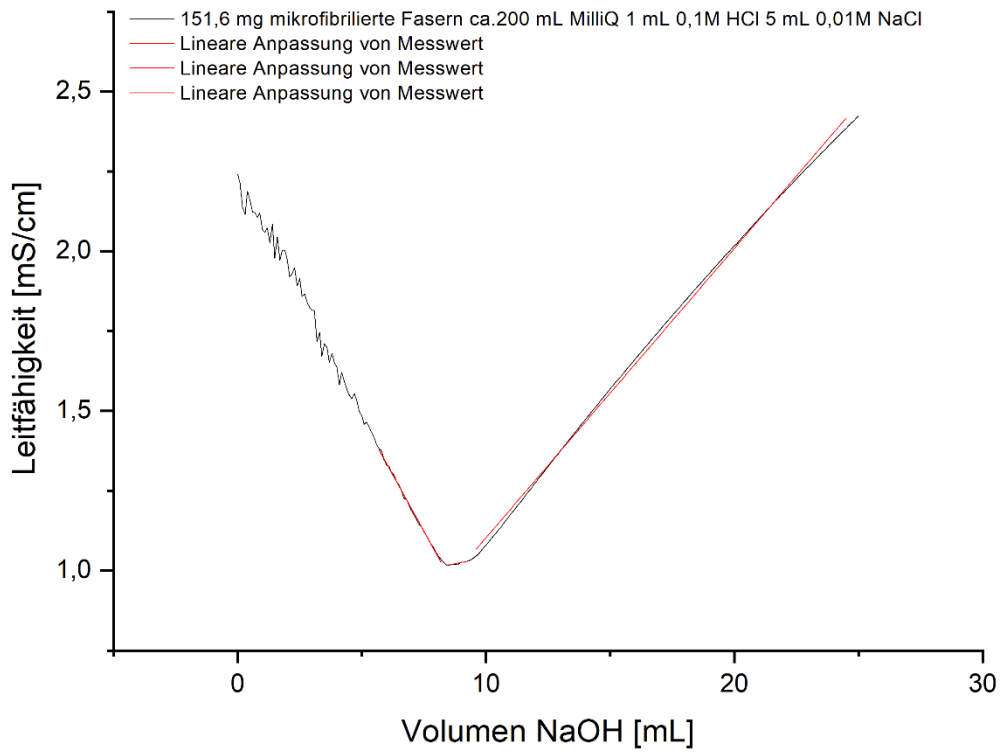
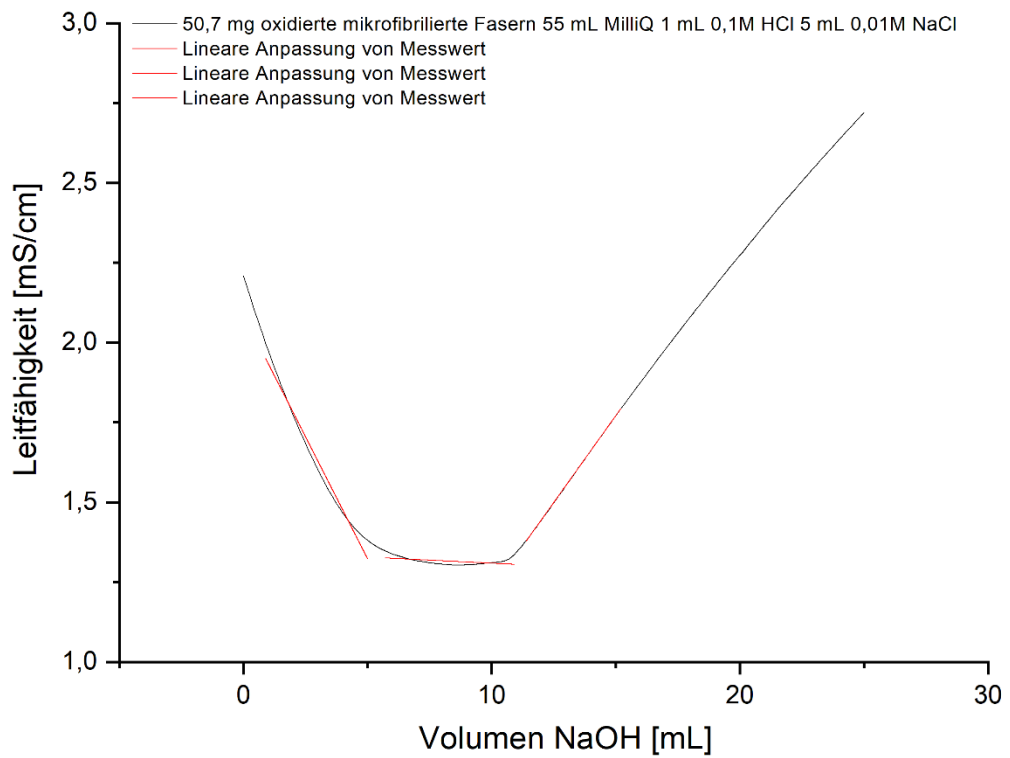
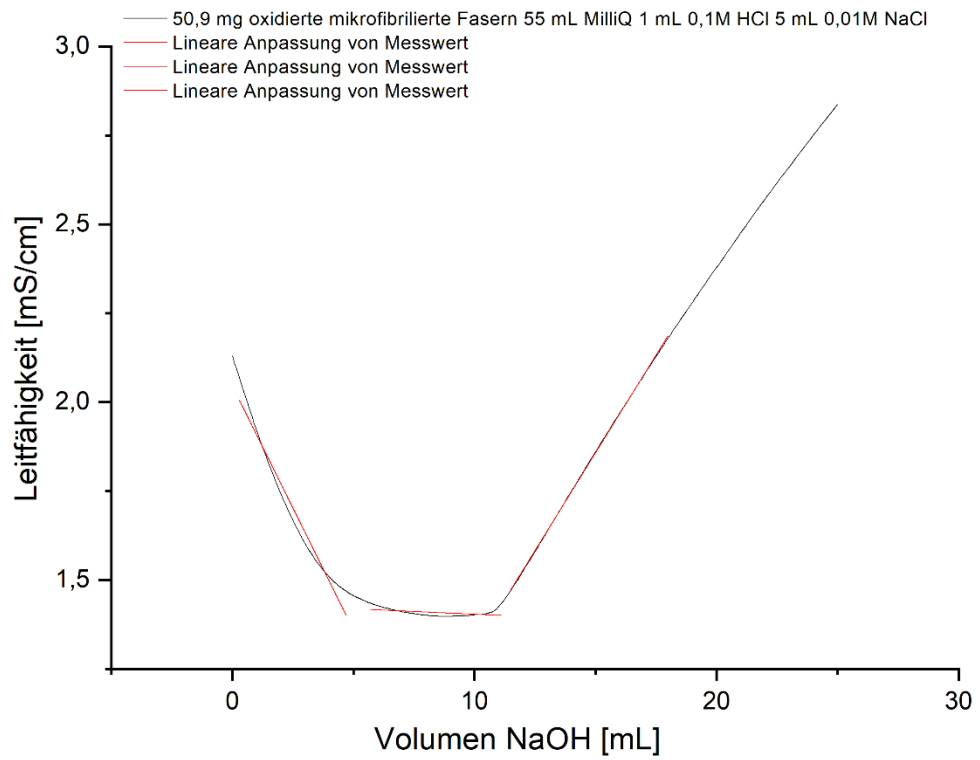


Abbildung 124: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten mikrofibrillierten Fasern (Doppelbestimmung).



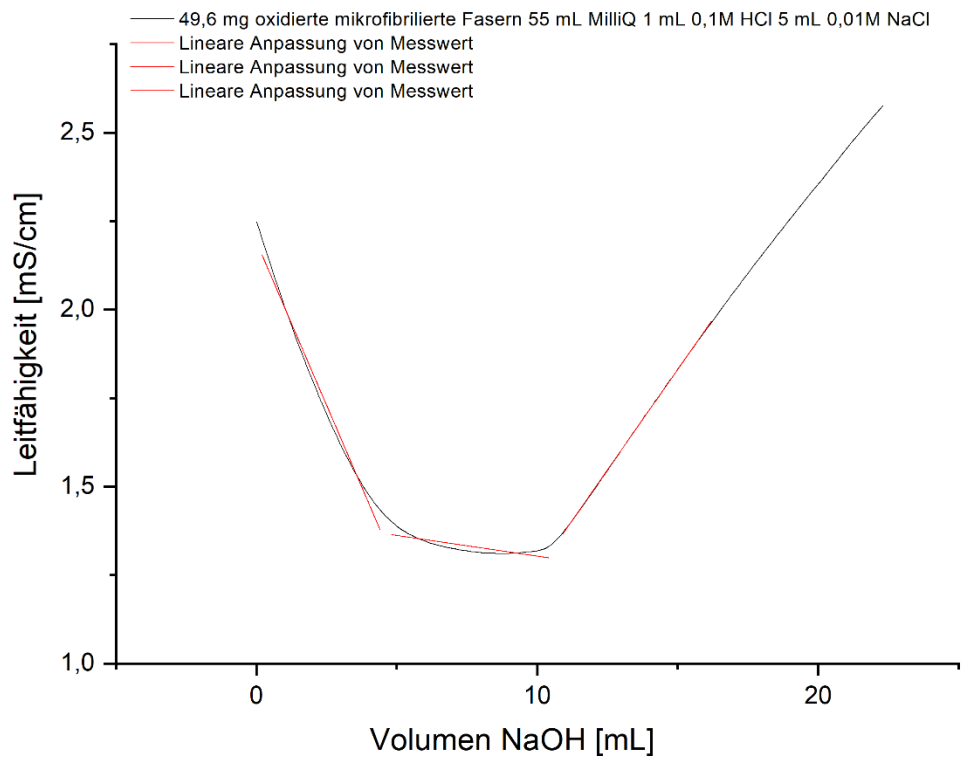


Abbildung 125: Leitfähigkeitstitrationskurven der untersuchten oxidierten mikrofibrillierten Fasern (Dreifachbestimmung).

Anhang zu den hergestellten Prüfpapieren

Tabelle 91: Zusammenfassung der resultierenden Absolutwerte bei der Herstellung von Nullblättern aus einer BWL-Fasersuspension (Methode 1).

Papiernr.	Gewicht FS [g]	Gewicht Papier [g]	Flächengewicht [g/m ²]	Abweichung [%]
1	5,75	47,3	96,4	16,98
2	5,55	43,6	88,8	9,93
3	5,64	53,5	109,0	26,60
4	5,51	40,1	81,7	2,07
5	5,77	54,8	111,6	28,34
6	5,80	50,0	101,9	21,46
7	5,58	50,0	101,9	21,46
8	5,62	49,0	99,8	19,86
9	5,21	44,0	89,6	10,75
10	5,41	52,6	107,2	25,34
11	5,83	50,6	103,1	22,39
12	5,52	52,3	106,5	24,91
13	5,31	49,4	100,6	20,51
14	5,50	42,2	86,0	6,94
15	5,58	47,8	97,4	17,85
16	5,33	41,6	84,7	5,60
17	5,79	48,1	98,0	18,36
18	5,45	35,4	72,1	22,49
19	5,70	56,0	114,1	29,88
20	5,55	43,7	89,0	10,14

Tabelle 92: Zusammenfassung der resultierenden Absolutwerte bei der Herstellung von Nullblättern aus den BWL-Faserplatten (Methode 2).

Papiernr.	Gewicht Faserplatte [g]	Gewicht Papier [g]	Flächengewicht [g/m ²]	Abweichung [%]
1	39,6	36,1	73,5	8,07
2	39,6	37,1	75,6	5,53
3	40	36,7	74,8	6,54
4	40	38,9	79,2	0,94
5	39,3	37,2	75,8	5,27
6	39,3	37,4	76,2	4,76
7	40,1	37,9	77,2	3,49
8	40,1	37	75,4	5,78
9	40,7	37,5	76,4	4,51
10	39,9	36,6	74,6	6,80
11	40,7	38,1	77,6	2,98
12	40,5	37,4	76,2	4,76
13	40,6	38,2	77,8	2,72
14	40,5	37,5	76,4	4,51

Tabelle 93: Zusammenfassung der resultierenden Absolutwerte bei der Herstellung von Nullblättern aus einer oxidierten BWL-Fasersuspension (Methode 1).

pH-Wert	Gewicht FS [g]	Gewicht Papier [g]	Flächengewicht [g/m ²]
3	3,11	35,1	71,5
4	3,14	32,5	66,2
5	3,10	33,8	68,9
6	3,12	27,2	55,4
7	3,14	29,1	59,3
8	3,12	30,4	61,9
9	3,12	36,7	74,8
10	3,12	14,8	30,2

Tabelle 94: Zusammenfassung der theoretisch und experimentellen Massen von den für die Zug-Dehnungs Experimente hergestellten Referenz- und Prüfpapieren (Herstellung nach Methode 2).

	m_{Faser} [mg]	$m_{\text{exp. Additiv}}$ [mg]	$m_{\text{theo. Papier}}$ [mg]	$m_{\text{exp. Papier}}$ [mg]	Abweichung [%]
Referenzpapier 1	40,70	-	39,27	37,50	4,51
Referenzpapier 2	40,70	-	39,27	38,10	2,98
Referenzpapier 3	40,50	-	39,27	37,40	4,76
Referenzpapier 4	40,60	-	39,27	38,20	2,72
Referenzpapier 5	40,50	-	39,27	37,35	4,51
Prüfpapier 6	40,00	19,51	59,51	50,30	15,48
Prüfpapier 7	40,00	20,19	60,19	54,30	9,78
Prüfpapier 8	40,00	19,75	59,75	51,10	14,48
Prüfpapier 9	40,20	20,14	60,34	51,70	14,32
Prüfpapier 10	40,10	19,12	59,22	49,00	17,25
Prüfpapier 11	40,20	19,56	59,76	51,30	14,16
Prüfpapier 12	40,00	19,65	59,65	51,70	13,33
Prüfpapier 13	40,00	19,61	59,61	54,00	9,42
Prüfpapier 14	40,20	19,67	59,87	50,90	14,98
Prüfpapier 15	39,80	19,88	59,68	60,00	0,53

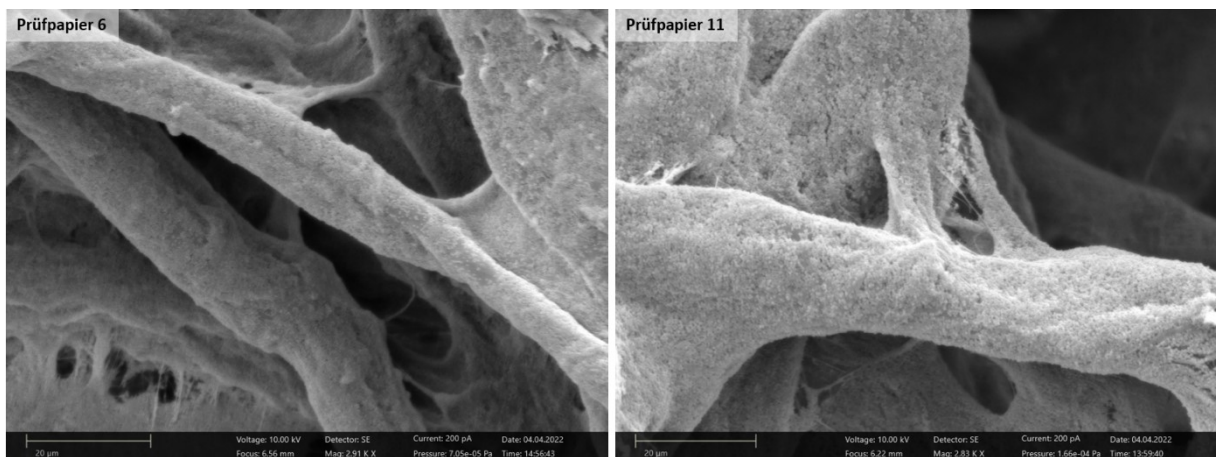


Abbildung 126: REM-Aufnahmen der Prüfpapiere 6 und 11 die mit Zug-Dehnungsexperimenten analysiert wurden.

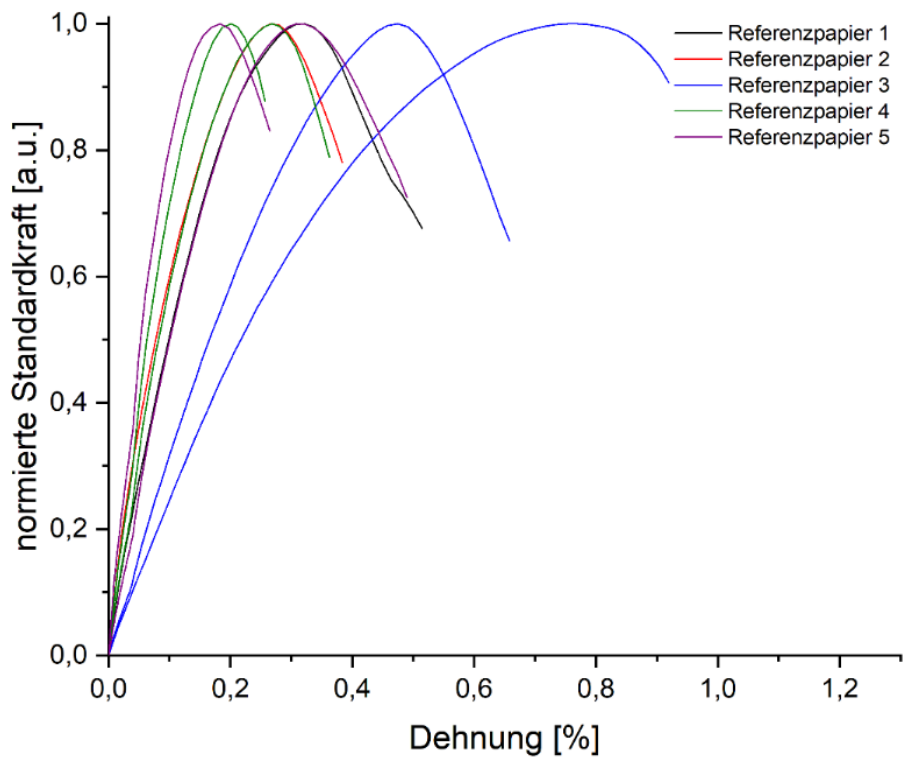


Abbildung 127: Zug-Dehnungsdiagramm der Referenzpapiere 1-5 (1 und 2 in Einfachbestimmung, ansonsten Doppelbestimmung).

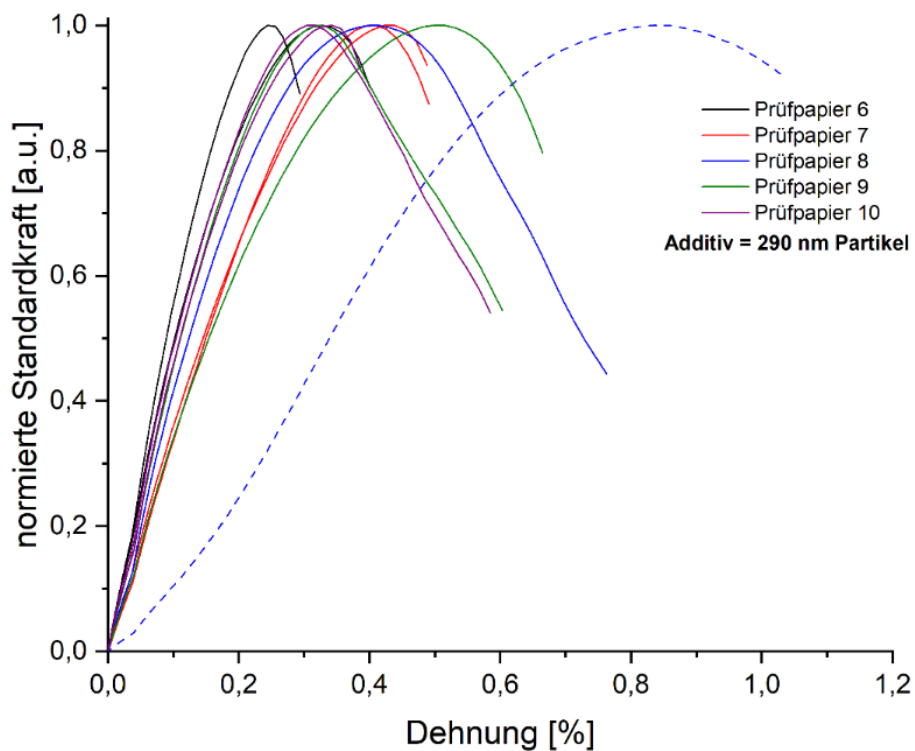


Abbildung 128: Zug-Dehnungsdiagramm der Prüfpapiere 6-10 mit zugesetzten 290 nm Partikel als Additiv (in Doppelbestimmung – Prüfpapier 8 wurde nur in Einfachbestimmung in die Berechnung mit einbezogen).

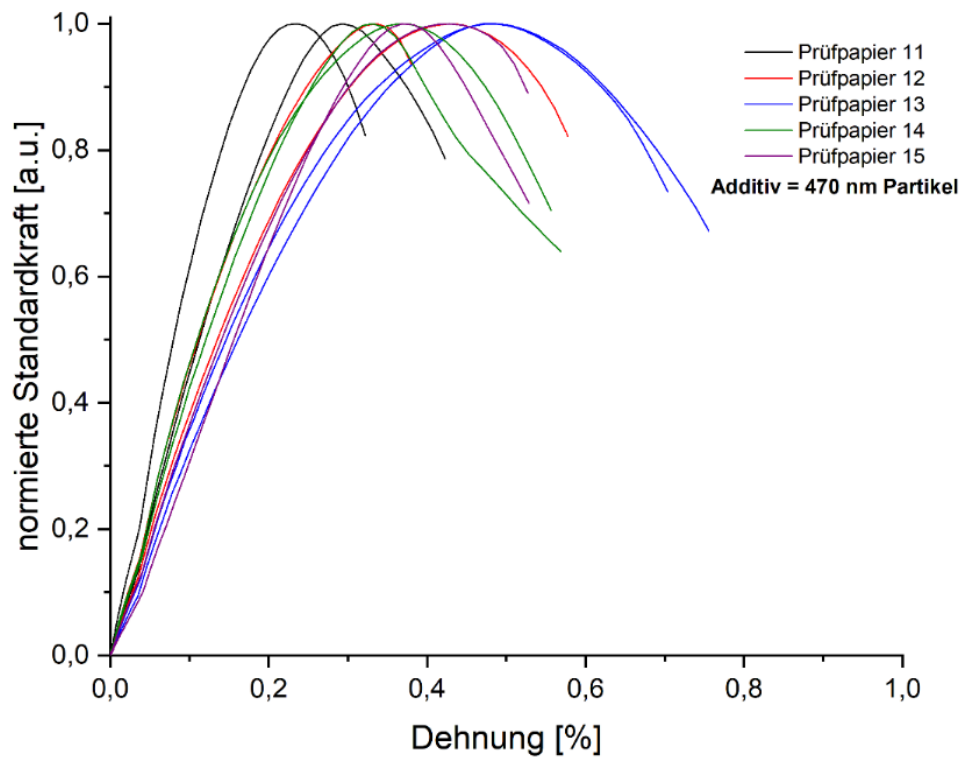


Abbildung 129: Zug-Dehnungsdiagramm der Prüfpapiere 11-15 mit zugesetzten 470 nm Partikel als Additiv (in Doppelbestimmung).

Tabelle 95: Zusammenfassung der aus den Zug-Dehnungsexperimenten bestimmten E-Module der hergestellten Papiere.

	E-Modul _{1.Streifen} [MPa]	E-Modul _{2.Streifen} [MPa]
Referenzpapier 1	23,4	-
Referenzpapier 2	43,2	-
Referenzpapier 3	25,7	16,9
Referenzpapier 4	34,4	43,6
Referenzpapier 5	26,4	30,9
Prüfpapier 6	52,2	37,9
Prüfpapier 7	36,6	41,7
Prüfpapier 8	20,2	-
Prüfpapier 9	37,2	31,8
Prüfpapier 10	29,4	29,9
Prüfpapier 11	26,8	32,7
Prüfpapier 12	35,9	37,5
Prüfpapier 13	35,8	24,2
Prüfpapier 14	32,4	43,1
Prüfpapier 15	34,9	28,1

11. Literaturverzeichnis

- [1] I. Agenda, The New Plastics Economy Rethinking the future of plastics. In *World Economic Forum*, **2016**, p. 36.
- [2] E. Commission and D.-G. f. Environment, *Turning the tide on single-use plastics*, Publications Office, **2021**.
- [3] D. S. G. C. KG in *Papier statt Plastik: Barrierepapiere gegen Mosh und Moah für den Klimaschutz Plastik und Plastikmüll: Das Problem des 21. Jahrhunderts*, <https://www.papier-statt-plastik.de/> (accessed **31.05.2022**).
- [4] N. A. Hoenich, *BioResources* **2006**, *1*, 270-280.
- [5] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink and A. Bohn, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 3422-3458.
- [6] S. B. Stanković, D. Popović and G. B. Poparić, *Polymer testing* **2008**, *27*, 41-48.
- [7] W. J. Auhorn, *Handbook of Paper and Board* **2006**, 62-149.
- [8] Papierindustrie, *Papier 2022 Ein Leistungsbericht*. **2022**.
- [9] I. I. K. e.V. *Studie zu Papierverbunden bestätigt: Mehr Abfall und weniger Recycling*. 2021. <https://newsroom.kunststoffverpackungen.de/2021/04/28/studie-zupapierverbunde-bestaetigt-mehr-abfall-und-wenigerrecycling/> (accessed **31.05.2022**).
- [10] M. A. Hubbe, *BioResources* **2006**, *1*, 281-318.
- [11] D. Braun, H. Cherdrón and H. Ritter, *Polymer synthesis: theory and practice: fundamentals, methods, experiments*, Springer, **2001**.
- [12] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, **2014**.
- [13] M. Szwarc, *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization* **1983**, 1-177.
- [14] H.-C. Kim, S.-M. Park and W. D. Hinsberg, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 146-177.
- [15] L. Fetters, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1969**, pp. 1-35.
- [16] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis and J. Mays, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 1068-1132.
- [17] H. Schlaad, B. Schmitt and A. H. Müller, *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 1497-1500.
- [18] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas and M. Pitsikalis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3211-3234.
- [19] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen-Sechste*, John Wiley & Sons, **2009**.

-
-
- [20] A. Nishioka, H. Watanabe, K. Abe and Y. Sono, *Journal of Polymer Science* **1960**, *48*, 241-272.
- [21] T. Miyamoto, S. Tomoshige and H. Inagaki, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1975**, *176*, 3035-3050.
- [22] H. L. Hsieh, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, *3*, 163-172.
- [23] C. Selman and H. Hsieh, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1971**, *9*, 219-224.
- [24] G. Graham, S. Richtsmeier and D. A. Dixon, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5759-5766.
- [25] S. Winstein, E. Clippinger, A. Fainberg and G. Robinson, *Journal of the American chemical society* **1954**, *76*, 2597-2598.
- [26] R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 5059-5061.
- [27] V. H. Hostalka, R. Figini and G. Schulz, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1964**, *71*, 198-203.
- [28] A. F. Halasa, D. Lohr and J. Hall, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1981**, *19*, 1357-1360.
- [29] D. J. Worsfold and S. Bywater, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 2884-2892.
- [30] H. Morita and A. V. Tobolsky, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 5853-5855.
- [31] A. Essel and Q. T. Pham, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1972**, *10*, 2793-2801.
- [32] A. Essel, R. Salle and Q. T. Pham, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, *13*, 1869-1877.
- [33] H. Hsieh and R. P. Quirk, *Anionic polymerization: principles and practical applications*, CRC Press, **1996**.
- [34] G. Löhr and G. Schulz, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1973**, *172*, 137-149.
- [35] N. A. Lynd, A. J. Meuler and M. A. Hillmyer, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 875-893.
- [36] F. H. Schacher, P. A. Rupar and I. Manners, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 8020-8044.
- [37] R. Jérôme and J. Tong, *Current opinion in solid state and materials science* **1998**, *3*, 573-578.
- [38] J. G. Drobný, *Handbook of thermoplastic elastomers*, Elsevier, **2014**.

-
- [39] M. Szwarc and A. Rembaum, *Journal of Polymer Science* **1956**, *22*, 189-191.
- [40] G. W. Coates, P. D. Hustad and S. Reinartz, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 2340-2361.
- [41] S. Kurzhals and W. H. Binder, *Macromolecular symposia* **2010**, pp. 63-66.
- [42] A. Hafner, A. Mühlebach and P. A. Van Der Schaaf, *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 2213-2216.
- [43] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- [44] C. J. C. YK and F. Ercole, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [45] C. J. Hawker, A. W. Bosman and E. Harth, *Chemical reviews* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [46] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- [47] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annual review of physical chemistry* **1990**, *41*, 525-557.
- [48] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics today* **2000**, *52*.
- [49] G. H. Fredrickson and F. S. Bates, *Annual Review of Materials Science* **1996**, *26*, 501-550.
- [50] I. Hamley, *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39.
- [51] I. W. Hamley, *Developments in block copolymer science and technology*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [52] Y. Wang, X. Xu, P. Xu, X. Feng, Y. Zhang, F. Fu and X. Liu, *Polymer International* **2018**, *67*, 619-626.
- [53] Y. Mai and A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5969-5985.
- [54] D. E. Discher and A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967-973.
- [55] L. Zhang and A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728-1731.
- [56] S. Jain and F. S. Bates, *Science* **2003**, *300*, 460-464.
- [57] J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk and R. J. M. Nolte, *Science* **1998**, *280*, 1427-1430.
- [58] Z. Li, Z. Chen, H. Cui, K. Hales, K. Qi, K. L. Wooley and D. J. Pochan, *Langmuir* **2005**, *21*, 7533-7539.
- [59] J. Ruez, I. Manners and M. A. Winnik, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10381-10395.
- [60] A. Walther and A. H. Muller, *Chemical reviews* **2013**, *113*, 5194-5261.

-
-
- [61] A. Blanz, S. P. Armes and A. J. Ryan, *Macromolecular rapid communications* **2009**, *30*, 267-277.
- [62] K. Letchford and H. Burt, *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics* **2007**, *65*, 259-269.
- [63] D. Heinz, E. Amado and J. Kressler, *Polymers* **2018**, *10*, 960.
- [64] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez and G. Battaglia, *Nano Today* **2008**, *3*, 38-46.
- [65] P. Alexandridis and B. Lindman, *Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications*, Elsevier, **2000**.
- [66] S. J. Holder and N. A. Sommerdijk, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1018-1028.
- [67] D. Dupin, S. Fujii, S. P. Armes, P. Reeve and S. M. Baxter, *Langmuir* **2006**, *22*, 3381-3387.
- [68] H. Huang, B. Chung, J. Jung, H. W. Park and T. Chang, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 4664-4667.
- [69] H. Yabu, K. Koike, K. Motoyoshi, T. Higuchi and M. Shimomura, *Macromolecular rapid communications* **2010**, *31*, 1267-1271.
- [70] J.-F. Gohy, B. G. Lohmeijer, S. K. Varshney, B. Décamps, E. Leroy, S. Boileau and U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9748-9755.
- [71] S. Liu, J. V. Weaver, Y. Tang, N. C. Billingham, S. P. Armes and K. Tribe, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6121-6131.
- [72] M. L. Adams, A. Lavasanifar and G. S. Kwon, *Journal of pharmaceutical sciences* **2003**, *92*, 1343-1355.
- [73] K. E. Barrett, *British Polymer Journal* **1973**, *5*, 259-271.
- [74] J. M. Asua, *Progress in polymer science* **2002**, *27*, 1283-1346.
- [75] A. M. van Herk and K. Landfester, *Hybrid latex particles: preparation with (mini) emulsion polymerization*, Springer, **2010**.
- [76] B. Tiede, *Colloid and Polymer Science* **2005**, *283*, 421-430.
- [77] M. Cunningham, *Polymer Reaction Engineering* **1999**, *7*, 231-257.
- [78] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken and R. Mülhaupt, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer, **2014**.
- [79] R. Arshady, *Colloid and polymer science* **1992**, *270*, 717-732.
- [80] K. Tauer, *Encyclopedia of polymer science and technology* **2002**.

-
-
- [81] R. Winschel in *Sulfinsäurederivate als Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation*, Vol. Staats-und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky, **2004**.
- [82] B. Philipp, *Grundlagen der makromolekularen Chemie*, Springer-Verlag, **2013**.
- [83] P. A. Lovell and F. J. Schork, *Biomacromolecules* **2020**, 21, 4396-4441.
- [84] G. Moad and D. H. Solomon, *The chemistry of radical polymerization*, Elsevier, **2006**.
- [85] K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [86] W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, 1428-1444.
- [87] W. D. Harkins, *Journal of polymer science* **1950**, 5, 217-251.
- [88] W. V. Smith and R. H. Ewart, *The journal of chemical physics* **1948**, 16, 592-599.
- [89] C.-S. Chern, *Principles and applications of emulsion polymerization*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [90] J. Ugelstad, M. El-Aasser and J. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, 11, 503-513.
- [91] A. M. van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [92] R. M. Fitch and C. h. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1970**, 8, 703-710.
- [93] R. M. Fitch and R. C. Watson, *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, 68, 14-20.
- [94] C. Chern, *Progress in polymer science* **2006**, 31, 443-486.
- [95] C. D. Anderson and E. S. Daniels, *Emulsion polymerisation and latex applications*, iSmithers Rapra Publishing, **2003**.
- [96] T. Broadhead, A. Hamielec and J. MacGregor, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1985**, 10, 105-128.
- [97] J. Vanderhoff in *Semi-continuous emulsion polymerization*, Springer, **1987**, pp. 23-45.
- [98] O. Abel, A. Helbig, W. Marquardt, H. Zwick and T. Daszkowski, *Journal of Process Control* **2000**, 10, 351-362.
- [99] T. J. Crowley, E. S. Meadows, E. Kostoulas and F. J. Doyle Iii, *Journal of Process Control* **2000**, 10, 419-432.
- [100] A. Van Herk and R. Gilbert, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation* **2013**, 43-73.

-
- [101] Y. Duda and F. Vázquez, *Langmuir* **2005**, *21*, 1096-1102.
- [102] J. M. Asua, *Polymeric dispersions: principles and applications*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [103] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge and H. Zhang, *Journal of chromatography A* **2014**, *1357*, 36-52.
- [104] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 2373-2433.
- [105] K. M. Ho, W. Y. Li, C. H. Wong and P. Li, *Colloid and Polymer Science* **2010**, *288*, 1503-1523.
- [106] J.-z. Ma, Y.-h. Liu, Y. Bao, J.-l. Liu and J. Zhang, *Advances in colloid and interface science* **2013**, *197*, 118-131.
- [107] M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1700648.
- [108] T. Schafer, S. Vowinkel, H. Breitzke, M. Gallei and T. Gutmann, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *123*, 644-652.
- [109] V. Mohanraj and Y. Chen, *Tropical journal of pharmaceutical research* **2006**, *5*, 561-573.
- [110] S. Greßler and A. Gázsó, *NanoTrust-Dossier* **2016**, *046*.
- [111] D. Horn and J. Rieger, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 4460-4492.
- [112] A. Bunker, *Physics procedia* **2012**, *34*, 24-33.
- [113] M. Lee and S. W. Kim, *Pharmaceutical research* **2005**, *22*, 1-10.
- [114] R. Langer, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 94-101.
- [115] A. H. Lu, E. L. Salabas and F. Schüth, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 1242-1266.
- [116] C. M. Welch and R. G. Compton, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2006**, *384*, 601-619.
- [117] P. Schönherr, A. Seifert, R. Lungwitz, F. Simon, N. Moszner, P. Burtscher and S. Spange, *Progress in Organic Coatings* **2012**, *75*, 335-343.
- [118] T. Winter, M. Bitsch, F. Müller, S. Voskian, T. A. Hatton, K. Jacobs, V. Presser and M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials* **2021**, *3*, 4651-4660.
- [119] J. Kredel, D. Schmitt, J.-L. Schäfer, M. Biesalski and M. Gallei, *Polymers* **2021**, *13*, 723.
- [120] H. Bakhshi, M. Zohuriaan-Mehr, H. Bouhendi and K. Kabiri, *Polymer Testing* **2009**, *28*, 730-736.
- [121] S. Magnet, J. Guillot, A. Guyot and C. Pichot, *Progress in organic coatings* **1992**, *20*, 73-80.

-
- [122] M. H. Nasirtabrizi, S. Mohebalizadeh and J. A. PARCHEHBAF, **2011**.
- [123] A. Wollrab, *Organische Chemie: Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*, Springer-Verlag, **2009**.
- [124] J. Kalal, F. Švec and V. Maroušek, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1974**, pp. 155-166.
- [125] F. Švec, H. Hrudková, D. Horák and J. Kálal, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics* **1977**, 63, 23-36.
- [126] M. H. H. Abo-Shosha and N. A. E. B. Ibrahim, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics* **1987**, 152, 93-106.
- [127] K. Hemminki, T. Heinonen and H. Vainio, *Archives of Toxicology* **1981**, 49, 35-41.
- [128] R. A. Ramli, W. A. Laftah and S. Hashim, *Rsc Advances* **2013**, 3, 15543-15565.
- [129] M. Gosecka and M. Gosecki, *Colloid and Polymer Science* **2015**, 293, 2719-2740.
- [130] C. Bellmann, A. Caspari, C. Moitzi and F. Babick, *Anton Paar GmbH, Österreich* **2018**.
- [131] W. Tscharnuter, *Encyclopedia of analytical chemistry* **2000**, 5469-5485.
- [132] S. Bhattacharjee, *Journal of controlled release* **2016**, 235, 337-351.
- [133] E. Tomaszewska, K. Soliwoda, K. Kadziola, B. Tkacz-Szczesna, G. Celichowski, M. Cichomski, W. Szmaja and J. Grobelny, *Journal of Nanomaterials* **2013**, 2013.
- [134] T. Misono in *Dynamic Light Scattering (DLS)*, Springer, **2019**, pp. 65-69.
- [135] D. Chicea, *Journal of optoelectronics and advanced materials* **2010**, 4, 1310-1315.
- [136] R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, Academic press, **2013**.
- [137] H.-J. Jacobasch, G. Bauböck and J. Schurz, *Colloid and Polymer Science* **1985**, 263, 3-24.
- [138] G. Lagaly, O. Schulz and R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Springer-Verlag, **2013**.
- [139] T. Luxbacher, *Anton Paar GmbH: Graz, Austria* **2014**.
- [140] J. Liebig, *Annalen der Physik* **1831**, 97, 1-43.
- [141] J. F. von Liebig, *Anleitung zur analyse organischer körper*, F. Vieweg, **1853**.
- [142] I. Q. Elementaranalyse, *Analytik der Lebensmittel Nachweis und Bestimmung von Lebensmittel-Inhaltsstoffen* **2013**, 2, 125.

-
- [143] K. Kamide, *Cellulose and cellulose derivatives*, Elsevier, **2005**.
- [144] A. A. Sundarraj and T. V. Ranganathan, *Drug Invent. Today* **2018**, *10*, 89-94.
- [145] T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton and M. P. Staiger, *Journal of Materials Science* **2012**, *47*, 1171-1186.
- [146] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray and A. Dorris, *Angewandte Chemie* **2011**, *123*, 5550-5580.
- [147] T. Wüstenberg, *Cellulose und Cellulosederivate: Grundlagen, Wirkungen und Applikationen*, Behr's Verlag DE, **2013**.
- [148] I. Fraunhofer, *Wechsel in der Institutsleitung Change of Leadership* 26.
- [149] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen and J. Youngblood, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3941-3994.
- [150] S. Kalia, A. Dufresne, B. M. Cherian, B. S. Kaith, L. Avérous, J. Njuguna and E. Nassiopoulou, *International journal of polymer science* **2011**.
- [151] J. Credou and T. Berthelot, *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 4767-4788.
- [152] H. Staudinger in *On Polymerization*, Harvard University Press, **2013**, pp. 259-264.
- [153] D. Trache, M. H. Hussin, C. T. H. Chuin, S. Sabar, M. N. Fazita, O. F. Taiwo, T. Hassan and M. M. Haafiz, *International Journal of Biological Macromolecules* **2016**, *93*, 789-804.
- [154] T. Kondo, *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility* **2005**, 69-98.
- [155] Y. Nishiyama, P. Langan, M. Wada and V. T. Forsyth, *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography* **2010**, *66*, 1172-1177.
- [156] V. I. Kovalenko, *Russian Chemical Reviews* **2010**, *79*, 231.
- [157] S. Kobayashi, J. Sakamoto and S. Kimura, *Progress in polymer science* **2001**, *26*, 1525-1560.
- [158] Y. C. Gorur, P. A. Larsson and L. Wågberg, *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 1480-1488.
- [159] M. Henriksson, L. A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström and T. Nishino, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1579-1585.
- [160] I. Siró and D. Plackett, *Cellulose* **2010**, *17*, 459-494.
- [161] M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, J. Laine, P. T. Larsson and O. Ikkala, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1934-1941.
- [162] A. F. Turbak, F. W. Snyder and K. R. Sandberg, *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp* **1983**, pp. 815-827.

-
- [163] L. Wågberg, G. Decher, M. Norgren, T. Lindström, M. Ankerfors and K. Axnäs, *Langmuir* **2008**, *24*, 784-795.
- [164] S. Beck-Candanedo, M. Roman and D. G. Gray, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1048-1054.
- [165] V. Favier, H. Chanzy and J. Cavaille, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365-6367.
- [166] Y. Habibi, L. A. Lucia and O. J. Rojas, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 3479-3500.
- [167] L. Petersson, I. Kvien and K. Oksman, *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 2535-2544.
- [168] D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Heßler, M. Hornung, H.-P. Schmauder and S. Marsch, *Polysaccharides ii* **2006**, 49-96.
- [169] D. Klemm, D. Schumann, F. Kramer, N. Heßler, D. Koth and B. Sultanova, *Macromolecular symposia* **2009**, pp. 60-71.
- [170] S. Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsuhashi, Y. Nishi and M. Uryu, *Journal of materials science* **1989**, *24*, 3141-3145.
- [171] K. Fleming, D. Gray, S. Prasannan and S. Matthews, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 5224-5225.
- [172] L. M. Hillscher, V. J. Liebich, O. Avrutina, M. Biesalski and H. Kolmar, *ChemTexts* **2021**, *7*, 1-22.
- [173] G. Siqueira, J. Bras and A. Dufresne, *Polymers* **2010**, *2*, 728-765.
- [174] M. Uzun, E. Sancak and T. Shah, *CELLULOSE AND CELLULOSE DERIVATIVES* 473.
- [175] K. Jedvert and T. Heinze, *Journal of Polymer Engineering* **2017**, *37*, 845-860.
- [176] T. Heinze, O. A. El Seoud and A. Koschella, *Cellulose derivatives: synthesis, structure, and properties*, Springer, **2018**.
- [177] T. Heinze and T. Liebert, *Progress in polymer science* **2001**, *26*, 1689-1762.
- [178] C. Hollabaugh, L. H. Burt and A. P. Walsh, *Industrial & Engineering Chemistry* **1945**, *37*, 943-947.
- [179] M. Nakayama, H. Yamaguchi and H. Yamasaki in *Process for producing fibrous carboxymethyl cellulose*, Vol. Google Patents, **1983**.
- [180] T. Heinze and K. Pfeiffer, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, *266*, 37-45.
- [181] T. Saito, M. Yanagisawa and A. Isogai, *Cellulose* **2005**, *12*, 305-315.
- [182] A. E. De Nooy, A. C. Besemer and H. van Bekkum, *Carbohydrate research* **1995**, *269*, 89-98.

-
- [183] T. Saito and A. Isogai, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1983-1989.
- [184] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama and A. Isogai, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485-2491.
- [185] A. Isogai, T. Saito and H. Fukuzumi, *nanoscale* **2011**, *3*, 71-85.
- [186] M. Yáñez-S, B. Matsuhira, S. Maldonado, R. González, J. Luengo, O. Uyarte, D. Serafine, S. Moya, J. Romero and R. Torres, *Cellulose* **2018**, *25*, 2901-2914.
- [187] A. Isogai, T. Hänninen, S. Fujisawa and T. Saito, *Progress in Polymer Science* **2018**, *86*, 122-148.
- [188] T. Saito, I. Shibata, A. Isogai, N. Suguri and N. Sumikawa, *Carbohydrate polymers* **2005**, *61*, 414-419.
- [189] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto and A. Isogai, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 162-165.
- [190] T. Kitaoka, A. Isogai and F. Onabe, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1999**, *14*, 279-284.
- [191] Z. Dang, J. Zhang and A. J. Ragauskas, *Carbohydrate polymers* **2007**, *70*, 310-317.
- [192] Y. Okita, T. Saito and A. Isogai, **2009**.
- [193] S. Montanari, M. Roumani, L. Heux and M. R. Vignon, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1665-1671.
- [194] T. Saito, Y. Okita, T. Nge, J. Sugiyama and A. Isogai, *Carbohydrate polymers* **2006**, *65*, 435-440.
- [195] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux and A. Isogai, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1992-1996.
- [196] K. Messner and E. Srebotnik, *FEMS microbiology reviews* **1994**, *13*, 351-364.
- [197] C. J. Biermann, *Handbook of pulping and papermaking*, Elsevier, **1996**.
- [198] C. Baurich, J. Blechschmidt, O. Dau, E. Davydenko, E. Dobschall, K. Fischer, T. Gliese, S. Heinemann, K. Hiller and H. Holik, *Taschenbuch der Papiertechnik*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2021**.
- [199] M. Prinz, H. Zollner-Croll, W. Bauer and F. P. Meltzer, *BioResources* **2021**, *16*, 684.
- [200] J. Lahti, F. Schmied and W. Bauer, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2014**, *29*, 317-321.
- [201] V. S. Meka, M. K. Sing, M. R. Pichika, S. R. Nali, V. R. Kolapalli and P. Kesharwani, *Drug discovery today* **2017**, *22*, 1697-1706.
- [202] A. Gothlich, S. Koltzenburg and G. Schornick, *CHEMIE IN UNSERER ZEIT* **2005**, *39*, 262-273.

-
-
- [203] P. D. E. Gruber in *Papier-Chemie Chemische Grundlagen der Zellstoff-und Papierherstellung*, Vol. www.gruberscript.net/ **2011**.
- [204] D. A. Mortimer, *Polymer international* **1991**, 25, 29-41.
- [205] M. Cadotte, M. E. Tellier, A. Blanco, E. Fuente, T. G. Van De Ven and J. Paris, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2007**, 85, 240-248.
- [206] T. Lindström, *Fundamentals of Papermaking* **1989**, 1, 309-412.
- [207] A. Swerin and L. Ödberg, *The Fundamentals of Papermaking Materials* **1997**, 1, 265-350.
- [208] L. Wågberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2000**, 15, 586-597.
- [209] T. Lindstrom and L. Wayberg, *Tappi* **1983**, 66, 83-85.
- [210] L. Wågberg, L. Odberg and G. Glad-Nordmark, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1989**, 4, 71-76.
- [211] L. Wågberg and L. Odberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1989**, 4, 135-140.
- [212] H. Tanaka, A. Swerin and L. Ödberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **1993**, 8, 6-9a.
- [213] G. Fleer, M. C. Stuart, J. M. Scheutjens, T. Cosgrove and B. Vincent, *Polymers at interfaces*, Springer Science & Business Media, **1993**.
- [214] L. Wågberg, L. Ödberg, T. Lindström and R. Aksberg, *Journal of colloid and interface science* **1988**, 123, 287-295.
- [215] L. Wågberg, L. Winter, L. Ödberg and T. Lindström, *Colloids and Surfaces* **1987**, 27, 163-173.
- [216] B. Alince, *Journal of applied polymer science* **1990**, 39, 355-362.
- [217] M. Haggkvist, T.-Q. Li and L. Odberg, *Cellulose* **1998**, 5, 33-49.
- [218] J. Stone and A. Scallan, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1965**, pp. 13-25.
- [219] L. Wågberg and R. Hägglund, *Langmuir* **2001**, 17, 1096-1103.
- [220] T. G. Van de Ven, *Advances in colloid and interface science* **1994**, 48, 121-140.
- [221] C. Geffroy, M. Labeau, K. Wong, B. Cabane and M. C. Stuart, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 172, 47-56.
- [222] R. Lingström and L. Wågberg, *Journal of colloid and interface science* **2008**, 328, 233-242.

-
-
- [223] A. T. Horvath, A. E. Horvath, T. Lindström and L. Wågberg, *Langmuir* **2008**, *24*, 6585-6594.
- [224] A. T. Horvath, A. E. Horvath, T. Lindström and L. Wågberg, *Langmuir* **2008**, *24*, 7857-7866.
- [225] A. T. Horvath, A. E. Horvath, T. Lindström and L. Wågberg, *Langmuir* **2008**, *24*, 10797-10806.
- [226] A. E. Horvath, T. Lindström and J. Laine, *Langmuir* **2006**, *22*, 824-830.
- [227] V. Arumughan, T. Nypelö, M. Hasani and A. Larsson, *Advances in Colloid and Interface Science* **2021**, *298*, 102529.
- [228] M. A. C. Stuart, T. Cosgrove and B. Vincent, *Advances in Colloid and Interface Science* **1985**, *24*, 143-239.
- [229] S. Östlund and K. Niskanen, *Mechanics of Paper Products*, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2021**.
- [230] T. Lindström, L. Wågberg and T. Larsson, *13th fundamental research symposium* **2005**, pp. 457-562.
- [231] S. Rohm, U. Hirn, C. Ganser, C. Teichert and R. Schennach, *Cellulose* **2014**, *21*, 237-249.
- [232] J. P. Singh and S. Verma, *Woven Terry Fabrics: Manufacturing and Quality Management*, Woodhead Publishing, **2016**.
- [233] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, Springer-Verlag, **2013**.
- [234] W. Weißbach, M. Dahms and J. Christoph, *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Springer-Verlag, **2010**.
- [235] F. Hahn, *Werkstofftechnik-Praktikum: Werkstoffe prüfen und verstehen*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2015**.
- [236] F. Tanaka and T. Iwata, *Cellulose* **2006**, *13*, 509-517.
- [237] J. Sugiyama, H. Harada, Y. Fujiyoshi and N. Uyeda, *Planta* **1985**, *166*, 161-168.
- [238] J. Sugiyama, H. Harada, Y. Fujiyoshi and N. Uyeda, *Denshi Kenbikyö* **1985**, *20*, 143-147.
- [239] I. Sakurada, Y. Nukushina and T. Ito, *Journal of polymer science* **1962**, *57*, 651-660.
- [240] T. Nishino, K. Takano and K. Nakamae, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1995**, *33*, 1647-1651.
- [241] M. Matsuo, C. Sawatari, Y. Iwai and F. Ozaki, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3266-3275.

-
- [242] L. Kroon-Batenburg, J. Kroon and M. Northolt, *Polymer Communications* **1986**, *27*, 290-292.
- [243] K. Tashiro and M. Kobayashi, *Polymer* **1991**, *32*, 1516-1526.
- [244] A. Šturcová, G. R. Davies and S. J. Eichhorn, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1055-1061.
- [245] S. Iwamoto, W. Kai, A. Isogai and T. Iwata, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2571-2576.
- [246] W. Weißbach, *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*, Springer-Verlag, **2010**.
- [247] A. Torgnysdotter and L. Wågberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2003**, *18*, 455-459.
- [248] A. Torgnysdotter and L. Wågberg, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2004**, *19*, 440-447.
- [249] A. Torgnysdotter, A. Kulachenko, P. Gradin and L. Wågberg, *Journal of composite materials* **2007**, *41*, 1603-1618.
- [250] B. Alince, *Journal of applied polymer science* **1990**, *39*, 355-362
- [251] K. Syverud and P. Stenius, *Cellulose* **2009**, *16*, 75-85.
- [252] A. Kulachenko, T. Denoyelle, S. Galland and S. B. Lindström, *Cellulose* **2012**, *19*, 793-807.
- [253] M. Henriksson, G. Henriksson, L. Berglund and T. Lindström, *European polymer journal* **2007**, *43*, 3434-3441.
- [254] F. Lossada, J. Guo, D. Jiao, S. Groer, E. Bourgeat-Lami, D. Montarnal and A. Walther, *Biomacromolecules* **2018**, *20*, 1045-1055.
- [255] G. Lo Re, J. Engström, Q. Wu, E. Malmström, U. W. Gedde, R. T. Olsson and L. Berglund, *ACS Applied Nano Materials* **2018**, *1*, 2669-2677.
- [256] G. V. Lowry, R. J. Hill, S. Harper, A. F. Rawle, C. O. Hendren, F. Klaessig, U. Nobbmann, P. Sayre and J. Rumble, *Environmental Science: Nano* **2016**, *3*, 953-965.
- [257] A. Sczostak, *Macromolecular Symposia* **2009**, pp. 45-53.
- [258] C. W. Hock, *Textile Research Journal* **1947**, *17*, 423-430.
- [259] A. Böhm and M. Biesalski, *MRS Bulletin* **2017**, *42*, 356-364.
- [260] T. M. Herrington and B. R. Midmore, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1984**, *80*, 1553-1566.
- [261] N. Atykyan, V. Revin and V. Shutova, *AMB Express* **2020**, *10*, 1-11.

-
- [262] J. Li, L.-P. Zhang, F. Peng, J. Bian, T.-Q. Yuan, F. Xu and R.-C. Sun, *Molecules* **2009**, *14*, 3551-3566.
- [263] Y. Yang, Y. Zhang, Y. Lang and M. Yu, *IOP conference series: materials science and engineering* **2017**, p. 012039.
- [264] V. Hospodarova, E. Singovszka and N. Stevulova, *American journal of analytical chemistry* **2018**, *9*, 303-310.
- [265] Z. Tang, W. Li, X. Lin, H. Xiao, Q. Miao, L. Huang, L. Chen and H. Wu, *Polymers* **2017**, *9*, 421.
- [266] H. Zhao, J. H. Kwak, Z. C. Zhang, H. M. Brown, B. W. Arey and J. E. Holladay, *Carbohydrate polymers* **2007**, *68*, 235-241.
- [267] P. Krishnamachari, R. Hashaikeh and M. Tiner, *Micron* **2011**, *42*, 751-761.
- [268] M. Nau, N. Herzog, J. Schmidt, T. Meckel, A. Andrieu-Brunsen and M. Biesalski, *Advanced Materials Interfaces* **2019**, *6*, 1900892.
- [269] W. Grellmann and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, **2015**.
- [270] M. Huda, A. Mohanty, L. Drzal, E. Schut and M. Misra, *Journal of materials science* **2005**, *40*, 4221-4229.
- [271] F. López-Suevos, C. Eyholzer, N. Bordeanu and K. Richter, *Cellulose* **2010**, *17*, 387-398.
- [272] S. Rat, V. Nagy, I. Suleimanov, G. Molnar, L. Salmon, P. Demont, L. Csóka and A. Bousseksou, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 11267-11269.
- [273] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn and M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, *219*, 1700187.
- [274] Dissertation von M. Nauhardt TU-Darmstadt, **2018**.
- [275] E. Tinyakova, B. Dolgoplosk, T. Zhuravleva, R. Kovalevskaya and T. Kuren'Gina, *Journal of Polymer Science* **1961**, *52*, 159-167.
- [276] M. Steube, T. Johann, H. Hübner, M. Koch, T. Dinh, M. Gallei, G. Floudas, H. Frey and A. H. Müller, *Macromolecules* **2020**, *53*, 5512-5527.
- [277] M. Möller and R. W. Lenz, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1989**, *190*, 1153-1168.
- [278] J. Bareuther, M. Plank, B. Kuttich, T. Kraus, H. Frey and M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2021**, *42*, 2000513.
- [279] BASF in *Technical Information Disponil A types*, **2014** (accessed **16.08.2022**).
- [280] F. Meunier, C. Pichot and A. Elaïssari, *Colloid and polymer science* **2006**, *284*, 1287-1292.

-
- [281] D. Tumnantong, G. L. Rempel and P. Prasassarakich, *Polymers* **2017**, *9*, 637.
- [282] F. W. P. C. Corporation in *Azo Initiators Polymer Chemistry*.
- [283] S.-W. Kuo, H.-C. Kao and F.-C. Chang, *Polymer* **2003**, *44*, 6873-6882.
- [284] G. Fytas, A. Patkowski, G. Meier and T. Dorfmueller, *Macromolecules* **1982**, *15*, 870-874.
- [285] V. Bütün, S. P. Armes and N. C. Billingham, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1148-1159.
- [286] A. Marxer and K. Miescher, *Helvetica Chimica Acta* **1951**, *34*, 924-931.
- [287] M. Vamvakaki, G.-F. Unali, V. Bütün, S. Boucher, K. Robinson, N. Billingham and S. Armes, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6839-6841.
- [288] M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2005**.
- [289] T. J. Martin, K. Prochazka, P. Munk and S. Webber, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6071-6073.
- [290] R. Hollertz, V. L. Durán, P. A. Larsson and L. Wågberg, *Cellulose* **2017**, *24*, 3883-3899.
- [291] P. D. Topham, J. R. Howse, C. M. Fernyhough and A. J. Ryan, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1506-1512.
- [292] L. Stühn, J. Auernhammer and C. Dietz, *Scientific reports* **2019**, *9*, 1-9.
- [293] F. T. Hesselink, *Journal of colloid and interface science* **1977**, *60*, 448-466.
- [294] M. C. Stuart, G. Fleer, J. Lyklema, W. Norde and J. Scheutjens, *Advances in colloid and interface science* **1991**, *34*, 477-535.
- [295] E. Horvath in *Appropriate conditions for polyelectrolyte titration to determine the charge of cellulosic fibers*, Vol. Fiber-och polymerteknologi, **2003**.
- [296] H. Terayama, *Journal of Polymer Science* **1952**, *8*, 243-253.
- [297] M. J. Lavorante and J. I. Franco, *International Journal of Energy and Environmental Engineering* **2017**, *8*, 123-134.
- [298] D. da Silva Perez, S. Montanari and M. R. Vignon, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1417-1425.
- [299] Y. Habibi, H. Chanzy and M. R. Vignon, *Cellulose* **2006**, *13*, 679-687.
- [300] D. de Britto and O. B. Assis, *Thermochimica Acta* **2009**, *494*, 115-122.
- [301] E. Jakab, E. Mészáros and J. Borsa, *Journal of analytical and applied pyrolysis* **2010**, *87*, 117-123.

-
- [302] H. Fukuzumi, T. Saito, Y. Okita and A. Isogai, *Polymer degradation and stability* **2010**, *95*, 1502-1508.
- [303] A. Varma and V. Chavan, *Cellulose* **1995**, *2*, 41-49.
- [304] Y. Okita, T. Saito and A. Isogai, *Biomacromolecules* **2010**, *6*, 1696-1700.
- [305] M. Hirota, K. Furihata, T. Saito, T. Kawada and A. Isogai, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7670-7672.
- [306] A. Sjöstedt, J. Wohler, P. T. Larsson and L. Wågberg, *Cellulose* **2015**, *22*, 2943-2953.
- [307] J. L. Pedersoli Júnior, *Journal of applied polymer science* **2000**, *78*, 61-66.
- [308] J. E. Schawe, T. Hütter, C. Heitz, I. Alig and D. Lellinger, *Thermochimica Acta* **2006**, *446*, 147-155.
- [309] L. Szcześniak, A. Rachocki and J. Tritt-Goc, *Cellulose* **2008**, *15*, 445-451.
- [310] E. Akim in *Changes in cellulose structure during manufacture and converting of paper*, ACS Publications, **1977**.
- [311] H. Batzer and U. T. Kreibich, *Polymer Bulletin* **1981**, *5*, 585-590.
- [312] D. Ciolacu and V. I. Popa, *Cellulose chemistry and technology* **2006**, *40*, 445.
- [313] G. J. Hageage and B. J. Harrington, *Laboratory Medicine* **1984**, *15*, 109-112.
- [314] M. Janko, M. Jocher, A. Boehm, L. Babel, S. Bump, M. Biesalski, T. Meckel and R. W. Stark, *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2179-2187.
- [315] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze and W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry. Volume 1: Fundamentals and analytical methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **1998**.
- [316] C. G. Schafer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. t. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 2309-2318.
- [317] J. H. Soh, K. Swamy, S. K. Kim, S. Kim, S.-H. Lee and J. Yoon, *Tetrahedron Letters* **2007**, *48*, 5966-5969.
- [318] M. V. H. Laura M. Hillscher, Torsten Gutmann, Cassia Lux, K. Uta Clerkin, Gerhard Schwall, Klaus Villforth, Samuel Schabel und Markus Biesalskia, *Cellulose* **2022**, *soon be published*.

12. Erklärungen

M.Sc. Jennifer Bareuther

Egelsbach, den 25. April 2023

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

M.Sc. Jennifer Bareuther