
Synthese funktionaler Polymere auf Basis von Polyphosphazenen zur Herstellung elastischer Papiere



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von

Bastian Brehm

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 09.03.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 22.05.2023

Brehm, Bastian: Synthese funktionaler Polymere auf Basis von Polyphosphazenen zur Herstellung elastischer Papiere

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2023

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-237514

Tag der mündlichen Prüfung: 22.05.2023

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

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

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 01.10.2018 bis 31.03.2022 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herr Prof. Dr. Matthias Rehn angefertigt.

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. MATTHIAS REHAHN für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das spannende Aufgabenfeld sowie das entgegengebrachte Vertrauen.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. MARKUS BIESALSKI und seiner gesamten Arbeitsgruppe, für diverse Hilfestellungen und Übernahme zahlreicher administrativer Aufgaben sowie die Möglichkeit der Durchführung zahlreicher Analysen.

Für die Durchführung zahlreicher Messungen danke ich auch CHRISTINA SPANHEIMER und JÖRG FORER sowie der MS-Abteilung unter der Leitung von DR.-ING. ALEXANDER SCHIEßER. Weiterhin möchte ich mich bei HARALD ÖHLER (Fraunhofer LBF) für die Messungen der DMTA und bei Dr. PROKOPIOS GEORGOPANOS (Helholtz-Zentrum, Hereon) für die Zug-Dehnungs Analysen bedanken. Für die Unterstützung im Labor bedanke ich mich herzlichst bei LARA BRUNOTTE und DUC VAN HOANG.

Dem gesamten Arbeitskreis Rehahn möchte ich mich für Hilfestellung jedweder Art sowie für die unterhaltsamen Momente auch abseits des Unialltages danken. Besonderer Dank gilt Dr. MAXIMILIAN PFEIFFER, ohne seine Unterstützung diese Arbeit nie entstanden wäre. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. JULIA KREDEL, CORNELIA GRÄFING, MARTINA PLANCK, MARION TRAUTMANN und JENNIFER BAREUTHER für die Unterstützung auch abseits des Labors bedanken. Ohne die zahlreichen kulinarischen Tage mit euch, hätte ich überhaupt nicht die Energie gehabt, diese Arbeit zu Ende zu bringen. JENNIFER BAREUTHER danke ich darüber hinaus für die stets konstruktive Zusammenarbeit und unterhaltsamen Momente im Labor und Büro.

Auch bedanken möchte ich mich bei den Korrekturlesern Dr. JULIA KREDEL, HANNA HÜBNER und DAGMAR MÜHLING-BREHM.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei meinen Freunden und hier im Besonderen LUCAS BURDA, JONAS DIRB, MARIUS SCHNEIDER und KEVIN SCHMITT für die zahlreichen (Nacht)Wanderungen, Lachflashes, Ohrwürmer und „Content“-geladenen Momente, die mich stets alle Probleme vergessen lassen.

Ganz besonderer Dank gilt meiner „noch besseren Hälfte“ HANNA HÜBNER sowie meiner Familie, DAGMAR MÜHLING-BREHM, ALBRECHT BREHM und ANNIKA BREHM, die nie an mir gezweifelt haben und mir stets das Gefühl gaben alles zu erreichen, was ich mir in den Kopf setzte.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Konzept und Ziel der Arbeit	4
3. Strategien zum Aufbau der funktionalen Polymere	6
4. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	9
4.1. Vom Cellulosepolymer zur Papierfaser	9
4.2. Grundlagen mechanischen Verhaltens von Papier mit Fokus auf der Elastizität	11
4.2.1. Grundlagen mechanischen Verhaltens	12
4.2.2. Zugversuche	15
4.2.3. Dynamisch-mechanische (thermische) Analyse - DM(T)A	16
4.2.4. Mechanische Eigenschaften von Papier	17
4.3. Funktionale Polymere	19
4.3.1. Polyelektrolyte	20
4.4. Poly(organo)phosphazene	22
4.4.1. Poly(amino)phosphazene	25
4.4.2. Synthese von Polydichlorophosphazen (PDCP)	27
4.4.3. Kationische Polymerisation von Trichloro-(<i>N</i> -trimethylsilyl)phosphoranimin (TCPA)	28
4.4.4. Synthese Polyphosphazen-haltiger Blockcopolymere	31
4.4.5. Selbstanordnung von Blockcopolymeren in wässrigen Medien	33
4.5. Grundlagen relevanter Polymerisationstechniken	35
4.5.1. Grundlagen der anionischen Polymerisation	35
4.5.2. Grundlagen der Emulsionspolymerisation	38
5. Auswertung der Ergebnisse und Diskussion	42
5.1. Strategie 1 – Synthese des kolloidalen Polymersystems	42
5.1.1. Synthese der Poly(amino)phosphazene – MAP und MA-MEEP	42
5.1.2. Synthese des PS-PBuA-Polymerlatex	50
5.1.3. Funktionalisierung des Polymerlatex mit MAP und MA-MEEP	52
5.1.4. Polymeranaloge Umsetzung	58
5.1.5. Zusammenfassung der Synthese des kolloidalen Polymersystems	60
5.2. Strategie 2 – Synthese der Polyisopren- <i>b</i> -Polyphosphazen Blockcopolymere	61
5.2.1. Anionische Polymerisation von Isopren	61
5.2.2. Kationische Polymerisation von TCPA	65
5.2.3. Polymeranaloge Umsetzung von PDCP	67
5.2.4. Selbstanordnung in selektiven Medien	72
5.2.5. pH-Wert-abhängige Zetapotentialmessungen	75
5.2.6. Zusammenfassung der Synthese der PI- <i>b</i> -PPZ- Blockcopolymere	77
5.3. TEMPO-Oxidation von Baumwolllinters	78
5.4. Herstellung funktionaler Papiere	82

5.4.1.	Herstellung von Referenzpapieren	83
5.4.2.	Herstellung von Papieren mit Latex als Additiv	85
5.4.3.	Herstellung von Papieren mit BCP als Additiv	94
5.4.4.	Zusammenfassung der Herstellung von Papieren	98
5.5.	Mechanische Analyse der Papiere	99
5.5.1.	Zusammenfassung der mechanischen Analyse der Papiere	104
6.....	Zusammenfassung und Ausblick	105
7.....	Experimentalteil	109
7.1.	Geräte und Apparaturen	109
7.2.	Lösungsmittel und Reagenzien	109
7.3.	Analytische Methoden	110
7.3.1.	NMR-Spektroskopie	110
7.3.2.	Elementaranalyse	110
7.3.3.	Gelpermeationschromatographie (GPC)	110
7.3.4.	Massenspektroskopie (MS)	111
7.3.5.	Differentialkalorimetrie (DSC)	111
7.3.6.	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	112
7.3.7.	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	112
7.3.8.	Zeta-Potential ζ	112
7.3.9.	Polyelektrolyttitration	113
7.3.10.	Konduktometrie	113
7.3.11.	Transmissionsspektroskopie (TEM)	113
7.3.12.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	114
7.3.13.	Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse (DMTA)	114
7.3.14.	Zug-Dehnung	114
7.4.	Synthese der Polyaminophosphazenen	115
7.4.1.	Synthese von Trichlorphosphoranimin (TCPA; 4)	115
7.4.2.	Synthese von Polydichlorophosphazen (PDCP, 2)	117
7.4.3.	Synthese von Poly(bis(methylamino)phosphazen) (MAP)	118
7.4.4.	Synthese von Poly(bis(methylamino- <i>co</i> -methoxyethoxy-ethoxy)phosphazen) (MA-MEEP)	119
7.4.5.	Synthese von Poly(bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen) (MEEP)	120
7.5.	Synthese der Kern-Schale-Partikel	121
7.6.	Synthese PPZ-funktionalisierter Kern-Schale Partikel	123
7.6.1.	Polymeranaloge Umsetzung	124
7.7.	Synthese von Polyisopren- <i>b</i> -PPZ Blockcopolymeren	125
7.7.1.	Synthese von Polyisopren (PI-PPh ₂)	125
7.7.2.	Synthese von PI- <i>b</i> -PDCP	126
7.7.3.	Synthese von PI- <i>b</i> -MAP	127
7.7.4.	Synthese von PI- <i>b</i> -MAMEEP	128
7.7.5.	Synthese von PI- <i>b</i> -MEEP	130
7.7.6.	Selbstanordnung in Selektiven Medien	131

7.8.	TEMPO-Oxidation (TOx) von Baumwolllinters (BWL)	132
7.9.	Herstellung von Papieren	132
7.9.1.	Herstellung von Papieren mit Latex als Additiv	133
7.9.2.	Herstellung von Papieren mit BCP als Additiv	136
8. Literaturverzeichnis	138
9. Abbildungsverzeichnis	148
10.	... Schemataverzeichnis	155
11.	... Tabellenverzeichnis	157
12.	... Anhang	160
12.1.	Zur Synthese von Trichlorphosphoranimin (TCPA; 4)	160
12.2.	Zur Synthese von Polydichlorophosphazen (PDCP, 2)	161
12.3.	Zur Synthese von Poly-bis(methylamino)phosphazen (MAP)	162
12.4.	Zur Synthese von Poly-bis(methylamino- <i>co</i> -methoxyethoxy-ethoxy)- phosphazen (MA-MEEP)	164
12.5.	Zur Synthese von Poly-bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen (MEEP)	166
12.6.	Zur Synthese PPZ-funktionalisierter Kern-Schale Partikel	168
12.7.	Zur Synthese von Polyisopren (PI-PPh ₂)	169
12.8.	Zur Synthese von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP	170
12.9.	Zur Synthese von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP	172
12.10.	Zur Synthese von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MEEP	174
12.11.	Zur Synthese von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP	175
12.12.	Zur Synthese von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP	176
12.13.	Zur Synthese von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MEEP	177
12.14.	Zur Herstellung von Papieren	178

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung/Symbol	Bedeutung	Einheit
[I]	Konzentration Initiator	mol/L
[M]	Konzentration Monomer	mol/L
A	Fläche	m ²
BCP	Blockcopolymer	
BWL	Baumwolllinters	
c	Konzentration	mol/L
c-PAM	kationisches Polyacrylamid	
ϑ	Dispersität	
d	Durchmesser	nm
DLS	Dynamische Lichtstreuung	
DMF	Dimethylformamid	
DMTA	Dynamisch mechanisch thermische Analyse	
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>dynamic scanning calorimetry</i>)	
E	E-Modul	MPa
E′	Speichermodul	MPa
EDX	energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)	
EP	Äquivalenzpunkt	
F	Kraft	N
FG	Flächengewicht	g/m ²
GPC	Gelpermeationschromatographie	
H	Enthalpie	J
HCP	Hexachlorophosphazen	
I	Integrale	
k	Geschwindigkeitskonstante	
L	Länge	m
MALDI-TOF-MS	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung-Flugzeitanalyse Massenspektrometrie	
MALLS	Lichtstreuung (engl.: <i>multi angle laser light scattering</i>)	
MA-MEEP	Poly-bis(methylamino-co-methoxyethoxyethoxy)phosphazen	
MAP	Poly-bis(methylamino)phosphazen	
MEEO	Methoxyethoxyethoxyethanol	
MEEP	Poly-bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen	
M _n	Zahlenmittleres Molekulargewicht	g/mol
M _w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht	g/mol
n	Stoffmenge	mol
n _[x,x]	Stoffmengenverhältnisse	
N _{Hx}	Anzahl der Protonen	
NMR	Kernspinnresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)	
p	dimensionsloser Packungsparameter	
PAA	Polyacrylsäure	
PBuA	Polybutylacrylat	

PDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid	
PDCP	Polydichlorophosphazen	
PI	Polyiospren	
PMMA	Polymethylmethacrylat	
P_n	Polymerisationsgrad	
ppm	engl.: <i>parts per million</i>	
PPZ	Poly(organo)phosphazen	
PS	Polystyrol	
PVA	Polyvinylamin	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl.: <i>rounds per minute</i>)	
T	Temperatur	°C, K
t	Zeit	s
TCPA	Trichlorphosphoranimin	
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	
T_g	Glasübergangstemperatur	°C
THF	Tetrahydrofuran	
TOx-BWL	TEMPO-oxidierte Baumwollinters	
V	Volumen	mL
v	Reaktionsgeschwindigkeit	
V_E	Elutionsvolumen	mL
w	Massenkonzentration	
X	Stoffmengenanteile	
z	Anzahl nächster Nachbarn	
β	Konzentration der Carboxygruppen	mmol/g
δ	chemische Verschiebung	ppm
ε	Dehnung	
ζ	Zetapotential	mV
ρ	Dichte	g/mL
σ	Normalspannung	MPa
σ	Standardabweichung	
τ	Scherspannung	MPa
φ	Volumenanteile	

1. Einleitung

Ob als Verpackungsmaterial, als Fußbodenbelag oder Autoreifen, Kunststoffe nehmen in unserem Alltag eine zentrale Rolle ein. Weich oder hart, transparent oder opak, fest oder flexibel - es sind diese vielseitigen Eigenschaften bei sehr geringen Dichten und hoher chemischer Widerstandsfähigkeit verglichen mit Materialien wie bspw. Glas oder Metall, die Kunststoffe für unser heutiges Leben unersetzlich werden lassen.

Bis zum Jahre 2019 fand ein nahezu exponentielles Wachstum hinsichtlich Nutzung und Produktion von Kunststoffen statt, wobei alleine 2019 ca. 460 Mio. Tonnen Kunststoff hergestellt wurden (vgl. **Abbildung 1**).^[1]

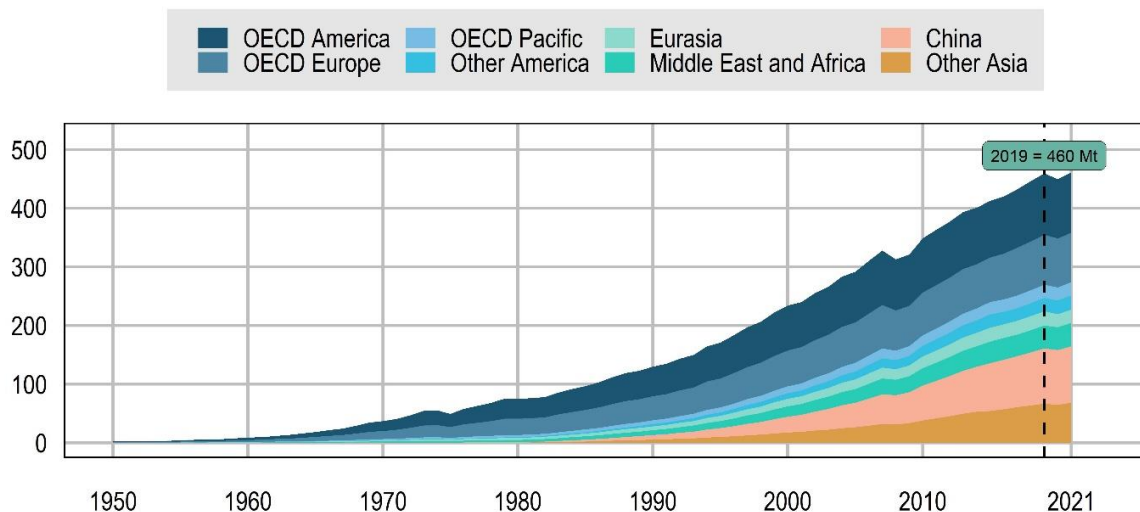


Abbildung 1: Entwicklung der Kunststoffproduktion der OECD-Länder in Mio. Tonnen. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Referenz^[1].

Doch diese exzessive Produktion und Nutzung bleibt nicht folgenlos. So wurden seit 1950 insgesamt mehr als 8 Mrd. Tonnen Kunststoff hergestellt, was mehr als einer Tonne Kunststoff pro Mensch entspricht, der heute auf der Erde lebt.^[1]

In den allermeisten Fällen werden für die Herstellung der Kunststoffe, insbesondere für Polymere als Hauptbestandteil, fossile Energieträger, wie Öl und Gas aufgewendet. Derzeit werden etwa 8% der globalen Energieträger für die Kunststoffindustrie eingesetzt. Bei Fortsetzung des Wachstums könnte sich der Verbrauch fossiler Energieträger für die Kunststoffproduktion und -verwertung Schätzungen zufolge bis 2050 auf 20% erhöhen, womit Kunststoffe über ihren ganzen Lebenszyklus für 15% der globalen Treibhausmissionen verantwortlich sein könnten.^[1-3] Für die Bewältigung der Klimakrise ist es jedoch

unvermeidbar, den globalen Temperaturanstieg durch den Ausstoß von Treibhausgasen zu reduzieren.^[4-9]

Darüber hinaus finden nach aktuellen Schätzungen zufolge ca. 50% der jährlich hergestellten petrochemischen Kunststoffe nach etwa einem Jahr Gebrauch keine Verwendung mehr und müssen entsorgt werden.^[10-12]

So haben sich seit 1950 insgesamt ca. 4,9 Mrd. Tonnen unbrauchbarer Kunststoff auf der Welt akkumuliert, was ca. 60% der global hergestellten Kunststoffmasse entspricht. Von den jährlich weltweit dazukommenden Massen Kunststoffmüll (2019: 353 Mio. Tonnen) werden weltweit gerade einmal 9% recycelt, während ca. 23% unkontrolliert in die Umwelt freigesetzt werden – Tendenz: steigend.^[1,10] Aufgrund der hohen Stabilität der Polymere verbleiben diese Kunststoffüberreste für unbestimmte Zeit in den Landmassen und Ozeanen der Welt, mit immensen, teilweise noch unbekanntem Auswirkungen auf marine und kontinentale Ökosysteme und nicht zuletzt auf die menschliche Gesundheit.^[13-19]

Diese Erkenntnis und vermehrte Aufmerksamkeit der Gesellschaft hinsichtlich der immensen Auswirkungen des exzessiven Gebrauchs von Kunststoffen, führten bereits zu einem Umdenken in Politik und Wirtschaft.^[20-24] So ist neben der Müllvermeidung auch das Recycling von Kunststoffen und damit verbunden der Aufbau einer funktionierenden Kreislaufwirtschaft von großer Bedeutung.^[3,12,25,26]

Eine zentrale Herausforderung für die Entwicklung zukünftiger Materialien besteht jedoch darin, nachhaltige und bioabbaubare Kunststoffe zu entwickeln, um die Auswirkungen der Überreste auf die Umwelt drastisch zu reduzieren.^[3,12,27]

Im Zuge dessen richtet sich die Aufmerksamkeit aktueller Forschungen zunehmend auf umweltverträgliche (Bio)Polymere wie z.B. die Cellulose, die bereits in den 1880er Jahren als Vorlage für die ersten synthetischen Polymere diente.^[27,28] Cellulose ist der Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände und mit einer Jahresproduktion von über 100 Mrd. Tonnen durch Pflanzen, das in der Natur am häufigsten vorkommende Biopolymer.^[29-31]

Ein moderner, cellulosebasierter „Biokunststoff“, der seit über 2000 Jahren Verwendung findet, ist Papier. Ob als Schriftträger, Verpackungsmaterial, Toilettenpapier, Kaffee- oder Luftfilter – Papier ist aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Es ist ein flächiger, hochporöser, biege- und faltbarer Werkstoff der als Vlies durch Entwässerung einer Fasersuspension erhalten wird. Die Fasersuspension wird wiederum in Form des Biopolymers Cellulose als Grundbaustein aus dem Naturstoff Holz gewonnen, wodurch ein nachhaltiges, sehr gut recycelbares Material mit einem breiten Anwendungsspektrum entsteht.^[32,33]

Doch es ist nicht nur die Cellulose alleine, die dem Papier das breite Anwendungsprofil verleiht. So werden auch innerhalb des Papierherstellungsprozesses der Fasersuspension Additive unter

anderem auf Basis (petro)chemischer Polymere zugesetzt, wobei diese Zusatzstoffe nur einen sehr geringen Anteil ausmachen. Allerdings sind es diese Additive, die den Unterschied zwischen einem im feuchten Zustand instabilen Toilettenpapier oder einem im feuchten Zustand stabilen Küchenpapier oder Kaffefilter ausmachen.^[32,34-36] Auch sind es diese Additive, ohne die die optimierte, industrielle Produktion von Papier mit mehreren Tausend verschiedenen Papiersorten und einem jährlichen Produktionsvolumen von 410 Mio. Tonnen pro Jahr nicht möglich wäre.^[36,37]

Es ist auch diese Synergie der Polymere, verbunden mit der Nachhaltigkeit der Cellulose, die das Material, neben etablierten Anwendungen wie z.B. als Verpackungsmaterial, für komplexere Aufgaben als funktionale Papiere, wie z. B. in der papierbasierten Diagnostik^[38-43], für bioanalytische Devices^[44-47], für katalytische Anwendungen^[48], im Bauwesen^[49-51] und vielen weiteren Anwendungen in den Fokus aktueller Forschungen rücken lässt.^[52-54]

Papier bzw. papierbasierte Materialien beinhalten somit das Potential, aufgrund der vielseitigen Funktionalisierbarkeit der Cellulose, Polymere bzw. Kunststoffe auf petrochemischer Basis in etablierten aber auch komplexen Einsatzgebieten zu ersetzen. Damit dieses Potential ausgeschöpft werden kann, müssen die Eigenschaften dieses Materials aber ebenso variabel sein wie die der Kunststoffe auf petrochemischer Basis. Ein limitierender Faktor bzgl. der mechanischen Eigenschaften stellt allerdings die geringe Elastizität, verbunden mit einer geringen Dehnbarkeit des Materials dar, sodass hierfür weiterer Forschungsbedarf hinsichtlich geeigneter Additive und Konzepte besteht.^[55,56]

Als Zusatzstoff in Papier stellen Polyphosphazene eine vielversprechende Polymerklasse dar, denn aufgrund der einfachen Anpassung an die entsprechende Anwendung lassen sich Polymere mit definierten Eigenschaften maßschneidern.^[57-60] Darüber hinaus zeichnen sich einige Polyorganophosphazene durch eine potentielle Bioabbaubarkeit aus. Diese Eigenschaft ist in Kombination mit papierbasierten Materialien hervorzuheben, da bei Nutzung eines solchen Zusatzstoffes die umweltverträglichen Eigenschaften des Papiers nicht konterkariert werden. Darüber hinaus bringt die einzigartige Struktur dieser Polymerklasse intrinsisch flammeninhibierende Eigenschaften mit sich, die für weitere Synergien in papierbasierten Materialien sorgen können.^[61-63]

Der Fokus der Arbeit liegt somit in der Synthese neuartiger Polyphosphazen-haltiger Funktionspolymere zur Modifikation der mechanischen Eigenschaften von Papier, damit dieser Werkstoff einen Beitrag zu den aktuellen Herausforderungen unserer Zeit – Umwelt-, Klima und Ressourcenschonung bei gleichzeitigem Fortschritt – leisten kann.

2. Konzept und Ziel der Arbeit

Die Modifikation der mechanischen Eigenschaften von Papier, hinsichtlich der Elastizität ist von großer Bedeutung, um diesen nachhaltigen Werkstoff für weitere Anwendungsgebiete zu erschließen. Analogien zur Modifikation der mechanischen Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die Elastizität, sind in einigen Studien zu Nanopapieren zu finden, deren Vorgehen sich jedoch von dem in dieser Arbeit verwendeten Konzept fundamental unterscheiden.^[64-67] Alle Konzepte machen sich jedoch die synergistische Interaktion von (Papier) Fasern mit synthetischen Polymeren zu Nutze. Auch in dieser Arbeit soll sich diese Synergie zunutze gemacht werden, um neuartige Papiere zu erhalten.

So sollen im Rahmen dieser Arbeit Polymere das verbindende Element zwischen den Zellstofffasern sein. In konventionellen Papieren erfolgt die Verknüpfung der Fasern maßgeblich über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Diese rigiden Wechselwirkungen determinieren die mechanischen Eigenschaften und sind substantiell für die geringe Dehnbarkeit des Materials verantwortlich. Werden die rigiden Wechselwirkungen allerdings durch geeignete elastische Polymersysteme ersetzt, können die wie „dehbare Gelenke“ wirkenden Polymere bei Anlegen einer Kraft reversibel deformiert werden, während die Fasern ihre stäbchenartige Form behalten, wodurch elastische Papiere erhalten werden können. Da im Rahmen dieses Konzeptes die Polymere nun die Mechanik des Papiers maßgeblich prägen, müssen diese ein besonderes Eigenschaftensprofil aufweisen. Neben einer Elastizität – also einer geringen Glasübergangstemperatur – stellt sich auch die Frage nach der Morphologie sowie der Verknüpfungsart, um eine Verbindung mit den Papierfasern zu generieren, die in eine Dehnbarkeit des Materials resultiert.

Hinsichtlich der Morphologie des Polymers eignet sich besonders eine sphärische Gestalt, da sich die mechanischen Eigenschaften kugelförmiger Objekte durch Formisotropie auszeichnen. Da die Polymerpartikel im Zuge der mechanischen Beanspruchung einer gewissen Elongation standhalten müssen, die in einer Dehnung des Materials resultiert, sind hierfür Durchmesser im Bereich mehrerer hundert Nanometer anzustreben.

Die Verknüpfung des Polymers mit den Fasern kann über elektrostatische Interaktionen erfolgen. So besitzen Papierfasern z.B. aus Baumwolllinters (BWL) bereits negative Oberflächenladungen.^[68] Darüber hinaus konnte eine Studie von OIKONOMOU et. al. bereits zeigen, dass eine elektrostatische Interaktion kationischer Latexpartikel mit Baumwollfasern möglich ist, ohne weitere Modifikationen durchzuführen.^[69] Außerdem kann die negative

Oberflächenladung der Fasern bei Bedarf durch selektive Oxidation erhöht werden.^[70–78] Für eine entsprechende ionische Interaktion mit den Papierfasern, benötigt das Polymer somit kationische Funktionalitäten. In **Abbildung 2** ist das Konzept dieser Arbeit sowie die benötigten Eigenschaften des Polymers zusammenfassend visualisiert.

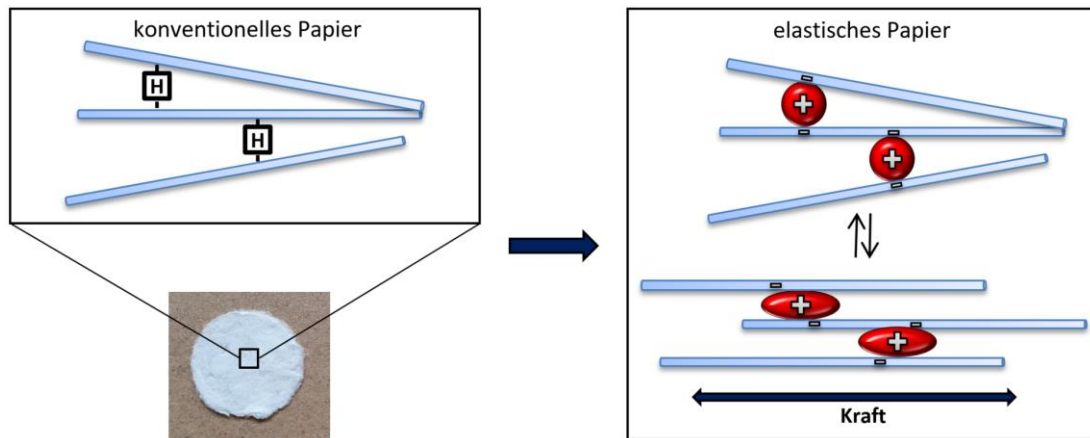


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Konzepts zur Realisierung elastischer Papiere. In konventionellen Papieren sind die Fasern über rigide Wasserstoffbrückenbindungen [H] verknüpft. Das Konzept dieser Arbeit sieht vor, die Zellstofffasern mit elastischen, sphärischen Polymerpartikeln (rot) durch elektrostatische Wechselwirkungen zu verknüpfen.

In der Papierfabrikation finden einzelne Elemente der Anforderungen z.B. in Form von Latexdispersionen zur Oberflächenveredlung oder kationische Polyelektrolyte als Retentionsmittel bereits Anwendung.^[32,33]

Eine zentrale Herausforderung der Arbeit besteht darin, ein Polymer zu synthetisieren, welches alle erforderlichen Eigenschaften vereint. Um von den einleitend beschriebenen Synergien der Polyphosphazene mit papierbasierten Materialien zu profitieren, wurde sich dazu entschieden, diese Polymerklasse in das Polymer zu integrieren, um ein neuartiges Polyphosphazen-basiertes Funktionspolymer zu erhalten. Neben der Synthese müssen die Polymere und die BWL-Papierfasern in einem geeigneten Verfahren miteinander kombiniert werden, um Papiere zu erhalten. Dabei soll das Polymer die Rolle eines Additivs einnehmen, sodass das Papier hauptsächlich aus den Fasern besteht. Schlussendlich muss der Einfluss der Polymerpartikel auf die Elastizität des resultierenden Papiers mittels Zug-Dehnung und Dynamisch mechanischer thermischer Analyse (DTMA) untersucht werden.

Da ein zentraler Aspekt des Konzeptes die Synthese des Polymeradditivs darstellt, sollen im nächsten Abschnitt die Strategien zur Herstellung und der Aufbau der funktionalen Polymere präzise erläutert werden.

3. Strategien zum Aufbau der funktionalen Polymere

Um das übergeordnete Ziel der Arbeit – die Herstellung elastischer Papiere – zu erreichen, liegt ein besonderer Fokus der Arbeit auf der Synthese des funktionalen Polymers als Additiv.

Neben einer sphärischen Morphologie geeigneter Größe muss dieses elastisch sein – benötigt also eine niedrige Glasübergangstemperatur – und benötigt kationische Funktionalitäten (z.B. in Form von Amin-Gruppen) auf der Oberfläche, damit eine elektrostatische Interaktion mit den negativ geladenen Papierfasern stattfinden kann. Es wurde sich dazu entschieden, dass letztere Eigenschaft durch die Polymerklasse der Polyphosphazene übernommen werden soll, da sich kationische Polyelektrolyte auf Basis von Polyaminophosphazenen durch eine potentielle Bioabbaubarkeit sowie eine zusätzlich intrinsische flammeninhibierende Wirkung auszeichnen, was zu Synergien in Kombination mit papierbasierten Materialien führen kann.

Eine zentrale Herausforderung besteht nachfolgend darin, die Polyphosphazene mit den weiteren erforderlichen Eigenschaften (Morphologie und Elastizität) in geeigneten Verfahren zu kombinieren, um das gewünschte Polymersystem zu erhalten.

Zum Erhalt der Morphologie wird sich zwei Strategien zugewandt. So lassen sich sphärische Polymere einerseits als Polymerkolloide in Dispersionen oder durch Selbstanordnung von Blockcopolymeren (BCP) in Form von Mizellen in einem wässrigen Medium erhalten. Die benötigten Eigenschaften des resultierenden Polymers sowie die verwendeten Strategien zum Erhalt der Morphologie sind in **Abbildung 3** dargestellt.

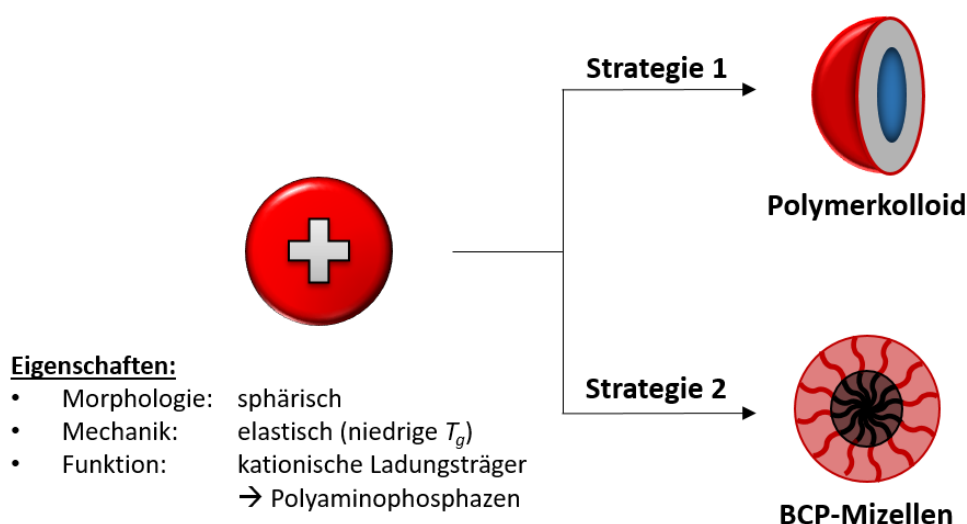


Abbildung 3: Eigenschaften des zu synthetisierenden Polymers sowie Strategien zum Erhalt der sphärischen Morphologie.

Für die Herstellung kolloidaler Polymersysteme (Strategie 1) eignet sich insbesondere die *starved-feed*-Emulsionspolymerisation, da sich hierbei Partikel definierter Zusammensetzung und Größe mit Durchmessern mehrerer hundert Nanometer generieren lassen. Da die Reaktionsbedingungen dieser Polymerisationsmethode allerdings nicht mit der Herstellung der Polyorganophosphazene kompatibel sind, muss auf eine konvergente Synthesestrategie zurückgegriffen werden. So soll zunächst ein Polymerlatex hergestellt werden, auf welchen ein entsprechend synthetisiertes Polyphosphazene aufgebracht wird.

Zuerst soll ein Polystyrol (PS)-Polybutylacrylat (PBuA) Kern-Schale Partikel mittels *starved-feed*-Emulsionspolymerisation synthetisiert werden. Dabei dient der Kern aus PS der Stabilisierung der sphärischen Gestalt, während die Schale aus PBuA, aufgrund der sehr geringen T_g , dem Partikel Elastizität verleiht. Da die Methode der *starved-feed*-Emulsionspolymerisation eine sehr einfache Anpassung der Partikeldurchmesser zulässt, sollen Kern-Schale-Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern hergestellt werden, um den Einfluss des Partikeldurchmessers auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers zu untersuchen.

Auf diese Partikel soll anschließend ein entsprechend funktionalisiertes Polyaminophosphazene als Polyelektrolyt angebracht werden, was dem resultierenden Polymer neben der Morphologie und den mechanischen Eigenschaften die geeignete Ladungscharakteristik verleiht.

Als Substitutionsmuster des Polyphosphazens wurde sich für das literaturbekannte Polybis(methylamino)phosphazene MAP entschieden. Da für die Synthese von Polyaminophosphazenen wie bspw. MAP Nebenreaktionen bekannt sind, sollte zusätzlich ein neuartiges, gemischtsubstituiertes Poly-bis[methylamino-co-2-methoxyethoxy(2-ethoxy)]-phosphazene (MA-MEEP) aufgebracht werden. Der Aufbau des herzustellenden Partikels ist in **Abbildung 4** gezeigt.

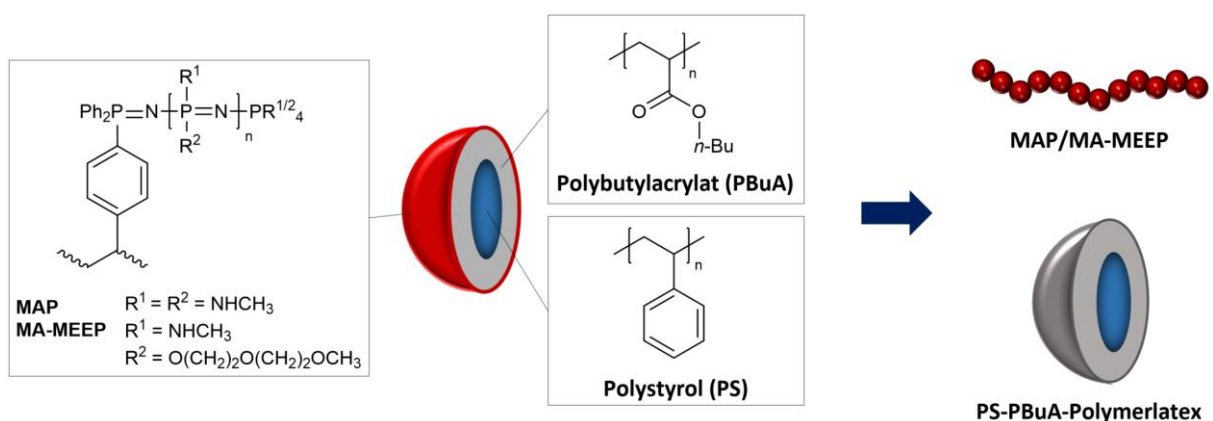


Abbildung 4: Aufbau des herzustellenden kolloidalen Polymersystems. Der Kern aus Polystyrol (PS, blau) dient zur Formgebung, während die Schale aus Polybutylacrylat (PBuA, grau) dem Partikel Elastizität verleiht. Auf die äußerste Schicht soll ein Polyaminophosphazene (rot) als Polyelektrolyt aufgebracht werden.

Für die Herstellung von BCP-Mizellen (Strategie 2) soll in einer sequentiellen anionischen und kationischen Polymerisation zunächst ein BCP hergestellt werden. Dieses soll aus einem hydrophoben, elastischen Material wie Polyisopren (PI) bestehen, welches mit einem hydrophilen Polyaminophosphazen als Polyelektrolyt verknüpft ist. Als Substitutionsmuster des Polyphosphazens wurde sich aufgrund der benötigten Hydrophilie analog der Polymerkolloid-Strategie für MAP und MA-MEEP entschieden. Über eine Selbstanordnung des resultierenden PI-*b*-PPZ-BCP in einem wässrigen Medium können sich sphärische Mizellen bilden, die aus PI als Kernmaterial sowie PPZ als gequollene Corona bestehen. Der Aufbau des Polymers ist schematisch in **Abbildung 5** gezeigt.

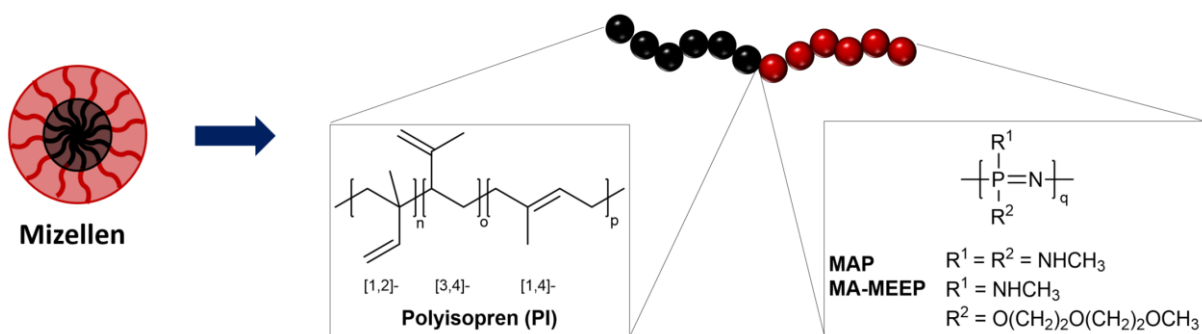


Abbildung 5: Aufbau des herzustellenden mizellaren Systems aus amphiphilen BCP-Mizellen. Bestehend aus einem hydrophoben Polyisopren-Kern (PI, schwarz) und einem hydrophilen Polyaminophosphazen (rot) können sich über Selbstanordnung BCP-Mizellen bilden.

Bevor die Ergebnisse präsentiert werden, soll sich im folgenden Kapitel zunächst den für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen sowie dem Stand der Forschung zugewandt werden. So wird zuerst auf den Aufbau der Papierfasern, die den Hauptbestandteil eines jeden Papiers darstellen, eingegangen. Im Anschluss werden Einflussfaktoren der mechanischen Eigenschaften von Papier sowie Analysemethoden zum Erhalt materialspezifischer Kennwerte wie dem E-Modul erörtert, ehe auf funktionale Polymere eingegangen wird, wobei sich hier insbesondere auf Polyelektrolyte fokussiert wird. Da diese Rolle durch die Polyphosphazene eingenommen werden soll, wird diese Polymerklasse nachfolgend ausführlich beleuchtet. Schlussendlich werden noch theoretische Grundlagen der für die Arbeit relevanten Polymerisationstechniken vorgestellt.

4. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

4.1. Vom Cellulosepolymer zur Papierfaser

Papier ist seit mehr als 2000 Jahren mit einer jährlichen Produktion von mehr als 400 Mio. Tonnen ein sehr bedeutender Werkstoff, wobei der zentrale Rohstoff Fasern aus Cellulose darstellt. Diese Papierfasern werden als Suspension aus Pflanzen oder Hölzern über mechanische und chemische Aufschlussmechanismen gewonnen.^[31-33]

Die Fasersuspension wird ggf. mit Additiven versetzt, auf ein Sieb gegeben, filtriert und getrocknet, wobei ein Papier erhalten wird. Als zufällig verflochtenes Netzwerk stellen die Papierfasern aus Cellulose somit die Grundlage eines jeden Papiers dar. Daher soll im Folgenden zunächst die Struktur, der Aufbau und die Eigenschaften der (Cellulose)Fasern beleuchtet werden.

Bei der Cellulose handelt es sich um ein Polysaccharid mit der Monomereinheit der Cellobiose, die wiederum aus dem Dimer des Monosaccharids β -D-Glucose besteht. Die β -Glucoseeinheiten sind dabei um 180° gegeneinander verdreht und über eine β -1,4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft (vgl. **Abbildung 6**).^[29,31]

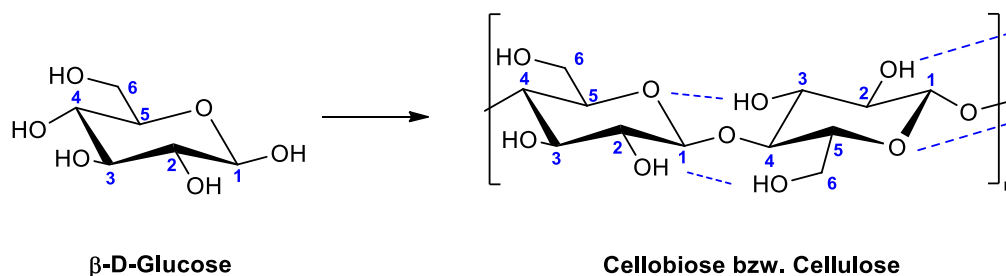


Abbildung 6: Strukturbausteine der Cellulose. Die Wiederholungseinheit Cellobiose besteht aus β -D-Glucoseeinheiten, die über eine β -1,4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Diese können starke intramolekulare Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen eingehen (blau gestrichelt).

Die Verknüpfungsart ermöglicht die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der C_3 -Hydroxylgruppe und dem Sauerstoffatom der Pyranose sowie der C_2 - und C_6 -Hydroxylgruppe der jeweils benachbarten Glucosemonomeren (vgl. blau gestrichelt in **Abbildung 6**). Neben der Bildung intramolekularer Wechselwirkungen kann es auch zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindung zwischen den C_3 - und C_6 -Hydroxylgruppen benachbarter Cellulosepolymere kommen (vgl. rot gestrichelt in **Abbildung 7**).^[29,31]

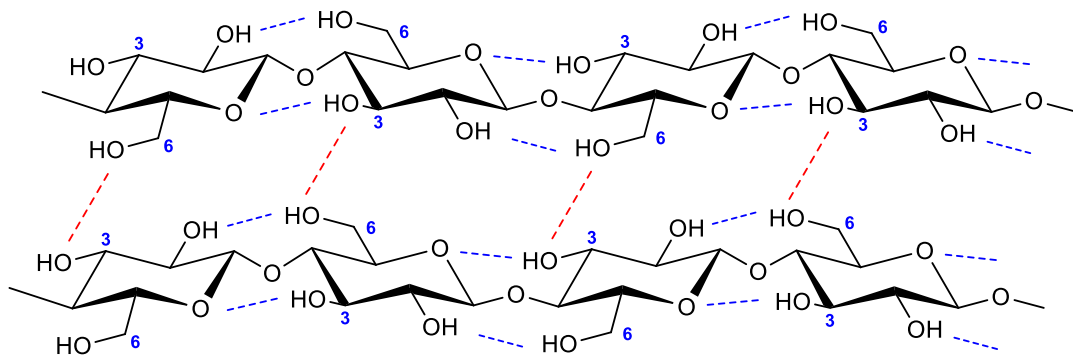


Abbildung 7: Supramolekulare Struktur von Cellulose. Über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen benachbarter Cellulosepolymere (rot gestrichelt), können sich kristalline und amorphe Bereiche ausbilden. In Anlehnung an die Literatur.^[79]

Diese intra- und intermolekularen Wechselwirkungen führen zur Bildung hochgeordneter Domänen, die in der Lage sind, kristalline Strukturen auszubilden.^[31]

Die kristallinen Domänen sind nach dem Fransenfibrillarmodell von amorphen Bereichen umgeben, sodass ein stark verbundenes Netzwerk aus Cellulosepolymeren entsteht (vgl. **Abbildung 8**).



Abbildung 8: Fransenfibrillarmodell nach HAERLE et. al. Die kristallinen Domänen (exemplarisch rot markiert) sind von amorphen Bereichen (exemplarisch blau markiert) umgeben. Mit Genehmigung übernommen und bearbeitet aus Referenz^[31].

Das Verhältnis von kristallinen zu amorphen Domänen ist abhängig vom Rohstoff sowie des Verfahrens zur Gewinnung der Fasern.^[31,79] Aus der beschriebenen strukturierten Zusammenlagerung der einzelnen Cellulosepolymere bilden sich, in Verbindung mit Begleitstoffen (wie z.B. Hemicellulose, Lignin, Pektinen und Wachsen), Mikro- und

Makrofibrillen und letztendlich Papierfasern aus, wobei die genaue Struktur der Papierfasern abhängig von der entsprechenden Pflanzenart ist (vgl. **Abbildung 9**).^[31]

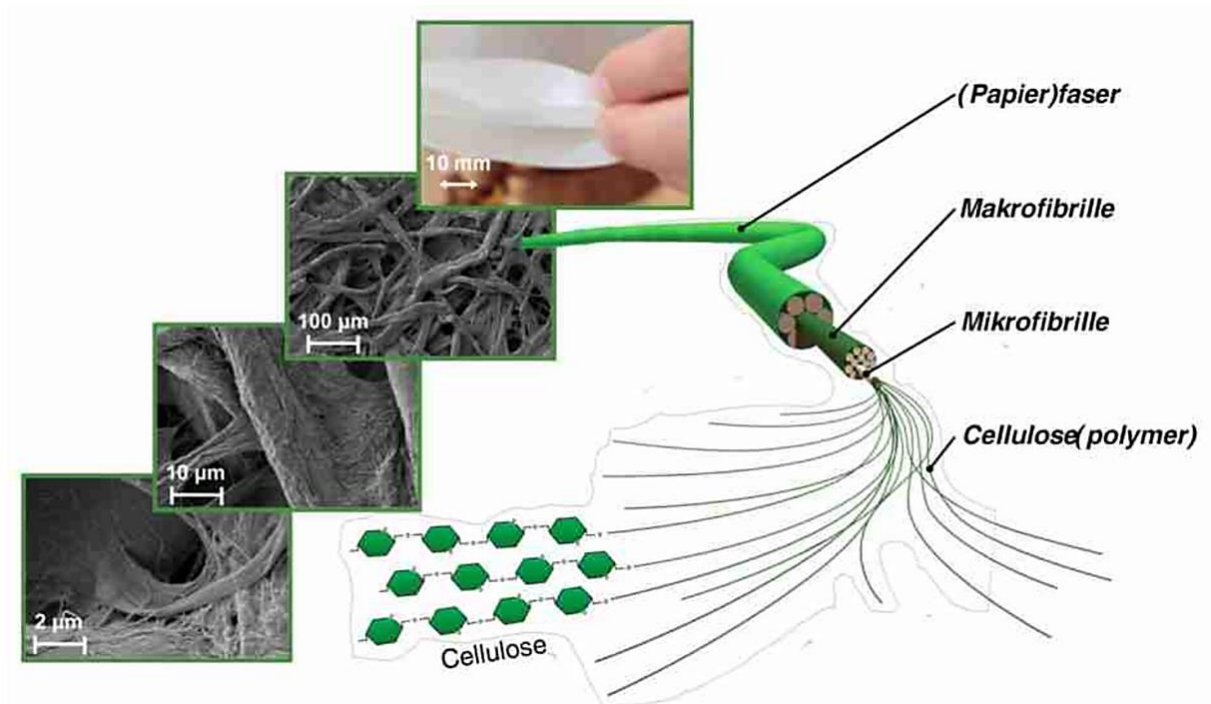


Abbildung 9: Hierarchischerer Aufbau der Papierfasern. Cellulosepolymere ordnen sich in Verbindung mit Begleitstoffen zu Mikro-, Makrofibrillen und schlussendlich zu Papierfasern an. Mit Genehmigung unverändert übernommen aus Referenz^[80]. REM Bilder mit Genehmigung verwendet aus Referenz^[81].

Aus der Struktur der Cellulosefasern resultieren eine Reihe charakteristischer Eigenschaften, wie z.B. hohe Bruchkraft, geringe thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie thermische Stabilität. So ist Cellulose nicht schmelzbar und bis ca. 180°C thermisch stabil. Die thermische Zersetzung beginnt zwischen 180°C und 200°C. Aufgrund der Wechselwirkungen der Cellulosepolymere untereinander, sind die Papierfasern unlöslich in Wasser und einer Vielzahl organischer Lösungsmittel.^[31]

4.2. Grundlagen mechanischen Verhaltens von Papier mit Fokus auf der Elastizität

Im vorangegangenen Kapitel wurde der hierarchische Aufbau der Papierfasern erläutert. Es wurde deutlich, dass diese hauptsächlich aus Cellulosepolymeren bestehen, die mittels intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Diese Fasern

bilden letztendlich durch ein ungeordnetes verflochtenes Netzwerk ein Papier, sodass die mechanischen Eigenschaften einerseits durch die Fasern und andererseits durch die Wechselwirkungen dieser untereinander determiniert werden. Bevor auf das mechanische Verhalten von Papier sowie deren Einflussfaktoren eingegangen wird, sollen zunächst einige Grundbegriffe des mechanischen Verhaltens wie Spannung, Dehnung und Elastizität sowie Methoden zum Erhalt materialspezifischer Kennwerte wie des Elastizitätsmoduls näher beleuchtet werden.

4.2.1. Grundlagen mechanischen Verhaltens

Eine auf einen festen Körper wirkende Kraft führt zu einer Verformung. Diese Verformung ist allgemein abhängig vom mechanischen Verhalten und der Geometrie des Prüfkörpers sowie von der Größe und der Angriffsrichtung der Kraft. Diejenige Kraft F , die pro Einheitsfläche A auf einen Körper wirkt, wird als Spannung bezeichnet. In Abhängigkeit der Angriffsrichtung können zwei Fälle der Spannung unterschieden werden. Sind Bezugsebene und Kraftangriffsrichtung parallel, wird die resultierende Spannung als Normalspannung σ bezeichnet (vgl. **Abbildung 10 a**). Stehen Bezugsebene und Kraftangriffsrichtung senkrecht zueinander, wird die resultierende Spannung Schub- oder Scherspannung τ genannt (vgl. **Abbildung 10 b**).

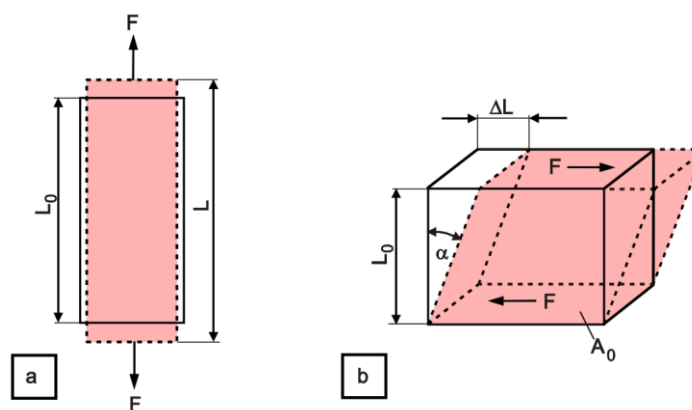


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Formänderung in Folge einer Krafteinwirkung. (a) Normalspannung σ (b) Schub- oder Scherspannung τ . Mit Genehmigung unverändert übernommen aus Referenz^[82].

Aufgrund der höheren Relevanz für diese Arbeit, wird sich nachfolgend auf die uniaxiale Normalspannung σ fokussiert. Für σ ergibt sich der in Gleichung (1) gezeigte Zusammenhang.^[82]

$$\sigma \left[\frac{N}{mm^2} \right] = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

Infolge der Spannung kommt es bei uniaxialer Belastung im Körper zu einer Formänderung, die als Dehnung ε bezeichnet wird. Diese ergibt sich nach Gleichung (2) als dimensionslose Größe als Quotient aus der Längenänderung ΔL und der Ausgangslänge L_0 .^[82]

$$\varepsilon [\%] = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\% = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

Infolge einer Spannung, wirken die Atome und Moleküle des Körpers eine Gegenkraft aus. Der Körper wird so weit gedehnt, bis ein Gleichgewichtszustand der Kraft und Gegenkraft erreicht wird. Nimmt der Körper nach Verschwinden der äußeren Kraft wieder seine ursprüngliche Gestalt an, wird er als elastisch bezeichnet. Er ist im mechanischen und thermodynamischen Sinne vollständig reversibel. In Abhängigkeit der thermodynamischen Ursache der Rückformung wird zwischen Energieelastizität und Entropieelastizität unterschieden.^[82-84]

Bei der Energieelastizität kommt es im Zuge der Spannung zu einer Änderung der mittleren Atomabstände und Bindungswinkel – der Körper wird gedehnt. Die dabei zu leistende mechanische Arbeit, die für die Dehnung notwendig ist, wird unter Zunahme der inneren Energie als potentielle Energie gespeichert und wird bei Entlastung gemäß des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (Energieerhaltung) reversibel zurückgewonnen.

Die Entropie- oder Gummielastizität dagegen beruht auf der Abnahme der Entropie während der mechanischen Beanspruchung. Im Zuge der Dehnung eines flexiblen Polymers wie bspw. Kautschuk verlässt dieses unter Streckung der Polymerkette die entropisch günstigste Knäulkonformation. Gemäß des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (Entropiemaximierung) geht das Polymer nach Entlastung wieder von der gestreckten in die Knäulkonformation über.

Für energieelastische Materialien kann ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung beobachtet werden. Die Spannung lässt sich dann in Analogie zum HOOKE'schen Gesetz nach Gleichung (3) definieren (vgl. **Abbildung 11**).^[82]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ bzw. } E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

Die Proportionalitätskonstante E zwischen Spannung und Dehnung wird als Elastizitätsmodul (E -Modul) bezeichnet.

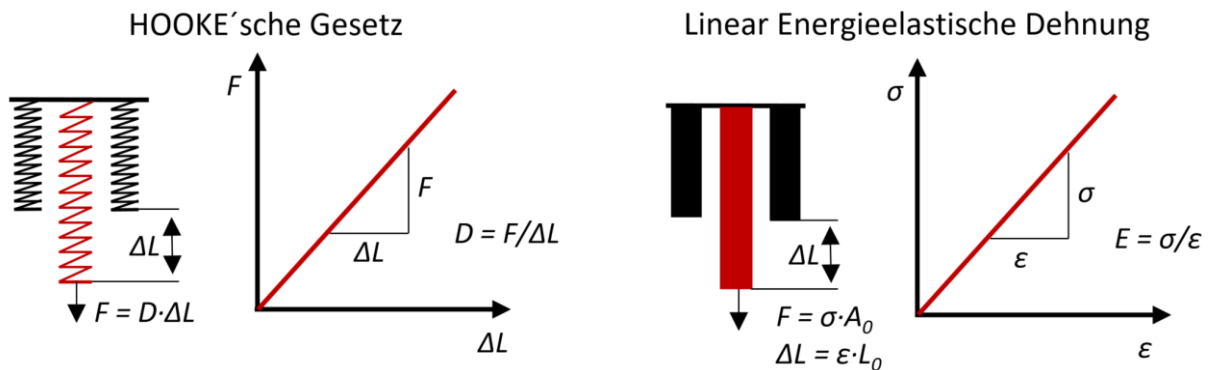


Abbildung 11: Analogie des Hooke'schen Gesetzes und einer linear elastischen Dehnung. In Anlehnung an die Literatur.^[82]

Der Elastizitätsmodul ist eine mechanische Materialkonstante, welche die Größe der Spannung beschreibt, die ein Material seiner elastischen Verformung entgegensetzt und somit die Einheit des Drucks hat (N/mm^2 bzw. MPa).

Je niedriger der E-Modul, desto weniger Spannung wird benötigt, um eine bestimmte Dehnung zu erreichen. Der Widerstand, den ein Material der elastischen Verformung entgegensetzt, ist somit geringer. Ein Material mit einem niedrigen E-Modul wie bspw. Kautschuk (Gummi) ist somit flexibler als ein Material mit einem hohen E-Modul wie bspw. Baustahl. In **Tabelle 1** sind E-Module einiger Materialien gezeigt.^[82]

Tabelle 1: Elastizitätsmodule einiger ausgewählter Materialien.^[83]

Material	E [GPa]
Baustahl	210
Glas	40-90
Holz	10-15
Papier ^[85]	1-9
Polypropylen	1,3-1,8
Kautschuk	bis 0,05

Zur Ermittlung des E-Moduls werden in der Praxis quasistatische Versuche (Zugversuche), dynamisch-mechanische (thermische) Analysen (DMTA) sowie Ultraschallprüfungen durchgeführt.^[82]

Aufgrund der Bedeutung für die Arbeit soll im Nachfolgenden auf die Zug(Dehnungs)versuche sowie auf die dynamisch-mechanische (thermische) Analyse (DMTA) eingegangen werden.

4.2.2. Zugversuche

Zugversuche dienen zur Charakterisierung des Verformungs- und Festigkeitsverhaltens von Werkstoffen bei uniaxialer Belastung und gehören zu den am häufigsten durchgeführten Prüfmethode der mechanischen Werkstoffprüfung.

Eine Probe definierter Geometrie wird in die Apparatur eingespannt und gedehnt. Die Dehnung kann bei unterschiedlichen Parametern erfolgen, wie Temperatur, Prüfgeschwindigkeit und Belastung. Im konventionellen Zugversuch mit konstanter Prüfgeschwindigkeit wird das Material stoßfrei, bei kontinuierlicher Kraftzunahme bis zum Bruch gedehnt, wobei das in **Abbildung 12** gezeigte Spannungs-Dehnungs-Diagramm erhalten werden kann.^[82,84]

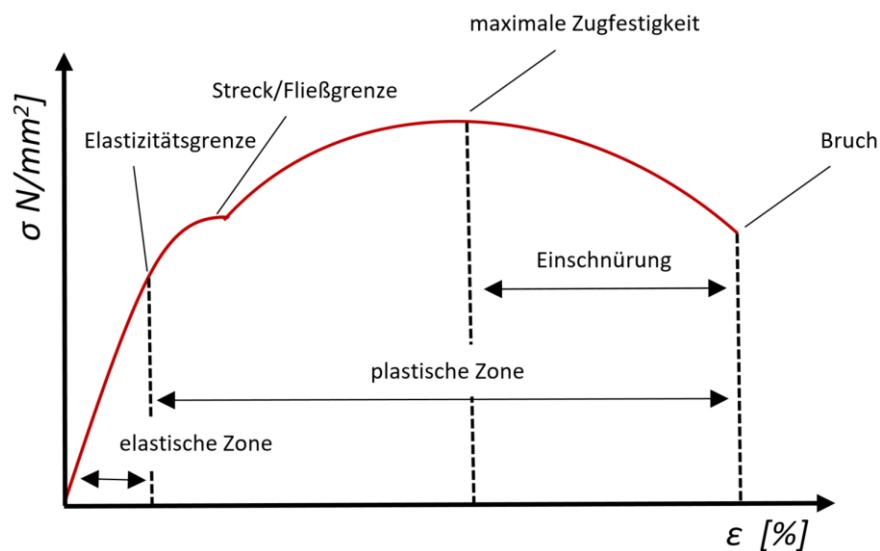


Abbildung 12: Spannungs-Dehnungsdiagramm inkl. Einteilung in die verschiedenen Bereiche. In Anlehnung an die Literatur.^[82,84]

In der (linear) elastischen Zone existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung. Die Probe zieht sich, im Bereich bis zur Elastizitätsgrenze, nach Entfernen der äußeren Kraft in ihren ursprünglichen Zustand zurück.

Wird die Kraft über die Elastizitätsgrenze weiter erhöht, kann sich ein unstetiger Verlauf zeigen, der in einen weiteren bogenförmigen Verlauf übergeht. Dabei kommt es zur plastischen Verformung der Probe. Elastisches und plastisches Verhalten können durch eine Streck- oder Fließgrenze voneinander getrennt sein.

Unterhalb der Streck- oder Fließgrenze kann sich Verformung über eine längere Zeit zurückbilden. Oberhalb der Grenze ist die Verformung irreversibel und das Material wird plastisch verformt. Bei weiterer Erhöhung der Zugkraft kann die Probe bis zu einem Maximum weiter gedehnt werden. Diese maximale Spannung wird als Zugfestigkeit bezeichnet. Bei

weiterer Erhöhung der Belastung kann es zu einer Änderung der Querschnittsfläche kommen, was als Einschnürung bezeichnet wird, die bei weiterer Erhöhung der Zugkraft zu einem Bruch führt.

Die aus dem Spannungs-Dehnungsdiagramm erhaltenen Bereiche sind abhängig vom Werkstoff. Spröde Materialien wie bspw. Glas besitzen keine definierte Streck/Fließgrenze, sondern zerbrechen nach Erreichen der Zugfestigkeit.^[84]

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

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wird der Prüfkörper (ggf. in einer Temperierkammer) einer periodisch wechselnden, sinusförmigen Belastung ausgesetzt. Die Deformation des Prüfkörpers ist dabei sehr klein und sollte den linear-viskoelastischen Bereich nicht überschreiten. Im Verfahren mit erzwungener Schwingung wird vom Prüfsystem eine konstante sinusförmige Dehnungs- oder Spannungsamplitude mit einer definierten und konstanten Frequenz auf den Prüfkörper aufgebracht. Die zeitlichen Änderungen von Spannung und Deformation weisen im eingeschwungenen Zustand, bei Normalspannungs- und linear-viskoelastischem Verhalten, die gleiche Frequenz, aber unterschiedliche Phasenlagen δ auf (Abbildung 13).^[82]

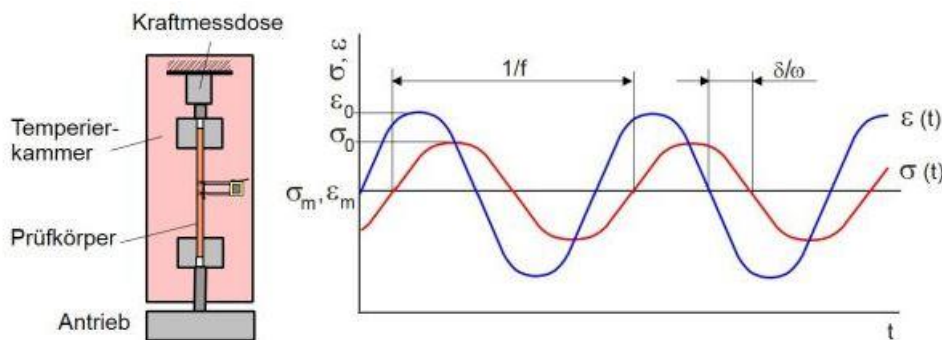


Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Prüfsystems sowie die zeitliche Änderung von Spannung und Dehnung der DM(T)A mittels erzwungener Schwingung. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.^[86]

Infolge der Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung ergibt sich der Modul zur Beschreibung des Spannungs-Dehnungs-Zusammenhangs als komplexe Größe E^* als Summe eines Realteils E' und einem Imaginärteil iE'' (vgl. Gleichung 4).^[82]

$$E^* = E' + iE'' \quad (4)$$

Der Realteil E' wird als Speichermodul bezeichnet und ist ein Maß für die während der Schwingungsperiode speicherbare Deformationsenergie, die nach Entlastung wieder reversibel erhalten wird. Der Imaginärteil E'' wird als Verlustmodul bezeichnet und ist ein Maß für die während der Schwingungsperiode dissipierte Energie durch innere Reibung und Wärme.^[82]

Variationen diverser Parameter wie Temperatur, Frequenz, Schwingungsmodus sowie der Belastungsarten (Zug, Biegung, Torsion) erlauben eine umfassende Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Materials mittels DM(T)A.

4.2.4. Mechanische Eigenschaften von Papier

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln Grundbegriffe des mechanischen Verhaltens wie Spannung, Dehnung und Elastizität sowie Methoden zum Erhalt des Elastizitätsmoduls mittels Zug-Dehnungs und DM(T)A-Experimenten beleuchtet wurden, soll in diesem Abschnitt auf Einflussfaktoren der mechanischen Eigenschaften des Papiers eingegangen werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Papier werden einerseits durch die Fasern und andererseits durch die Wechselwirkungen dieser untereinander bestimmt, sodass diese von diversen Parametern abhängig sind wie z.B. Faserzusammensetzung (z. B. Cellulose-, Hemicellulose, Ligningehalt usw.) und Morphologie (z. B. Länge, Durchmesser, Faserdeformation) sowie von Prozessparametern zur Fasergewinnung (z. B. chemischer und mechanischer Aufschluss, Mahlung, Fibrillierung) und Papierherstellung (z. B. Dichte, Feuchtigkeit, Trocknung des Papiers, Labor vs. Industrie).

Eine ganzheitliche qualitative und quantitative Beschreibung der mechanischen Eigenschaften gestaltet sich als zu komplex, sodass nachfolgend einige ausgewählte Einflussfaktoren beleuchtet werden. Für einen umfangreichen Einblick in die mechanischen Eigenschaften des Papiers sowie deren Einflussfaktoren wird auf die Literatur verwiesen.^[85,87–89]

Papier ist als Netzwerk aus ungeordnet verflochtenen Cellulosefasern zu verstehen. Die Faser-Faserbindung wird über verschiedene chemische und physikalische Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, VAN DER WAALS Kräfte und elektrostatische Interaktionen, realisiert.^[90] Es wird angenommen, dass Wasserstoffbrückenbindung die dominierende Wechselwirkung der Faser-Faserbindung innerhalb eines Papiers darstellt.^[90,91] Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass der Faser-Faserbindung für die Festigkeit des Gesamtnetzwerkes eine größere Bedeutung zukommt, als die der Einzelfaser.^[89,92,93]

Allgemein kann ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Anzahl der Faserverknüpfungspunkte und dem E-Modul festgestellt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass mit zunehmender Dichte des Papiers und Faserlänge, der E-Modul eines Papiers steigt.^[85,94]

Bei der großtechnischen Papierherstellung richten sich die Fasern vor allem in Maschinenrichtung aus (engl.: *machine direction*; MD), was zu einem 2- bis 4-fachen E-Modul in MD führt als quer zur Maschinenrichtung (engl.: *cross-maschine direction*; CD). Diese Vorzugsorientierungen der Fasern sind in Labor gefertigten Papieren dagegen nicht vorhanden, sodass hier von einem formisotropen Werkstoff ausgegangen werden kann.^[85]

Wegen der statistischen Verteilung der Fasern handelt es sich bei der großtechnischen Papierherstellung dagegen um einen formanisotropen Werkstoff. Aufgrund dieser Formanisotropie steigt die Komplexität des Spannungs-Dehnungszusammenhangs, sodass Materialkennwerte wie der E-Modul nur sehr stark fehlerhaft bestimmt werden können.^[85,87]

Zur quantitativen Beschreibung des E-Moduls von Papier wird häufig das Scherverzögerungsmodell (engl.: *shear-lag model*) verwendet, welches von kurzfaserigen Kompositwerkstoffen abgeleitet ist. Dabei wird angenommen, dass eine Faser parallel zur angelegten Zugspannung steht und sich die Kraft homogen über die gesamte Matrix in alle Raumrichtungen verteilt. Unter Berücksichtigung der Dichte des Papiers ρ und der Faser ρ_{Faser} , der Breite ω und Länge l der Faser, des E-Moduls der Faser, der relativen Kontaktfläche RBA (engl.: *relative bond area*), des Schermoduls G der Faser-Faser-Bindung sowie des Vorfaktors $1/3$ zur Beschreibung der Raumrichtung, lässt sich der E-Modul über Gleichung 5 darstellen.^[85,95]

$$E = \frac{1}{3} \cdot E_{Faser} \cdot \frac{\rho}{\rho_{Faser}} \left(1 - \frac{\omega_{Faser}}{l_{Faser} \cdot RBA} \sqrt{\frac{E_{Faser}}{2G_{Bindung}}} \right) \quad (5)$$

Diese Gleichung ist allerdings nur für unbeschädigte Fasern und Papiere mit sehr niedrigen Flächengewichten ($< 20 \text{ g/m}^2$) näherungsweise akkurat, was auf die höhere Bindungsanzahl der Fasern bei höherem Flächengewicht zurückgeführt wird. Dabei zeigt sich auch, dass der Einfluss der Faser-Faserbindungen auf den E-Modul höher zu bewerten ist, als durch die Gleichung suggeriert wird.^[85,95]

Wird Papier einer Spannung ausgesetzt, kommt es, wie im Zug-Dehnungsdiagramm gezeigt, zunächst zu einer elastischen Verformung der Segmente, die in Papier bereits bei sehr geringen Dehnungen erreicht wird ($< 1\%$). Wird die Belastung weiter erhöht, werden die Bindung

zwischen den Fasern zerstört und das Papier zeigt plastisches Verhalten. Diese plastische Verformung wird auf ein Abgleiten der Cellulosefasern zurückgeführt.

Im Zuge dessen kommt es zum Bruch (und ggf. zur Reorganisation) der Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. **Abbildung 14**).^[85]

Wird die Dehnung weiter erhöht, kommt es schließlich zum Bruch bzw. Riss des Papiers. Die typische Bruchdehnung von Papier beträgt ca. 1-5%. Der Riss kann entweder durch das Zerbrechen von Fasern oder durch den Bruch von Faser-Faserbindungen stattfinden.^[85,87]

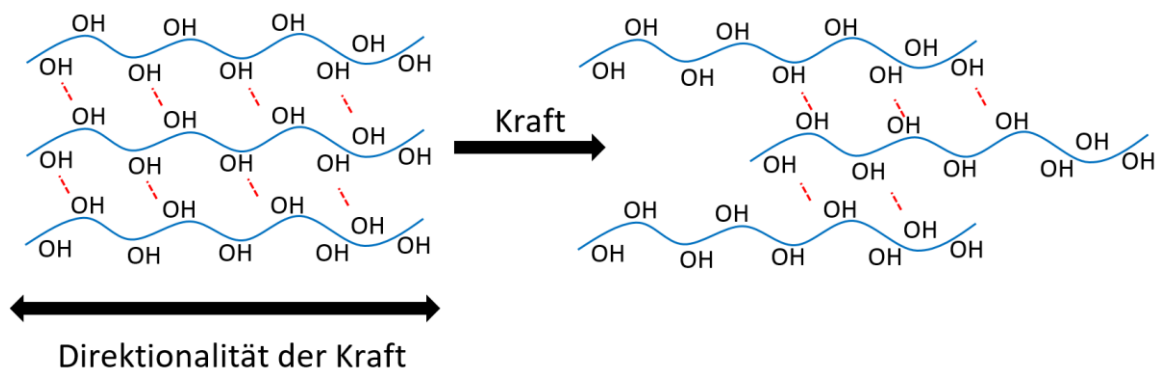


Abbildung 14: Visualisierung der plastischen Verformung von Papier, die auf den Bruch der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern zurückgeführt werden kann. In Anlehnung an die Literatur.^[96]

4.3. Funktionale Polymere

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften von Papier maßgeblich durch intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen der Papierfasern untereinander bestimmt werden. Um die mechanischen Eigenschaften des Papiers zu modifizieren ist es also zweckmäßig, diesem Material weitere Additive in Form (synthetischer) Polymere zuzusetzen.

Derartige Polymere finden zur Modifikation der Eigenschaften von Papieren bereits Einsatz und lassen sich in Prozessadditive und Funktionsadditive unterscheiden. Prozessadditive tragen zur Optimierung des Blattbildungsprozesses bei, während Funktionsadditive den Papieren in Abhängigkeit der Anwendungen die erforderlichen Eigenschaften verleihen.^[32,36]

Dabei können sowohl als Prozess- als auch als Funktionsadditive Polymere auf Basis kationischer Polyelektrolyte wie bspw. Polyacrylamid zum Einsatz kommen.^[32]

Diese Polymere werden auch als funktionale Polymere bezeichnet und zeichnen sich durch chemische und physikalische Eigenschaften aus, die auf der Anwesenheit funktioneller Gruppen basieren. Sie finden vorzugsweise Anwendung als Effekt- oder Wirkstoffe und entfalten ihre

Wirkung bereits in geringen Mengen. Neben den bereits genannten Applikationen als Prozess- oder Funktionsadditive in der Papierindustrie, finden funktionale Polymere vielfältige Anwendung wie z.B. in der Kosmetik als Filmbildner, in Pharmazeutika als Adsorptionsmedien, als Dispergiermittel in Waschmittel, oder als Superabsorber in Windeln.^[97-99]

In dieser Arbeit sollen kationische Polyelektrolyte hergestellt werden, um eine elektrostatische Interaktion des Polymers mit den Papierfasern zu gewährleisten, sodass nachfolgend auf theoretische Hintergründe zu Polyelektrolyten eingegangen werden soll.

4.3.1. Polyelektrolyte

Polyelektrolyte bezeichnen meist wasserlösliche Polymere, die ionisch dissoziierbare Gruppen tragen. Im Gegensatz zu Makroionen, wie sie z.B. bei der anionischen Polymerisation entstehen, sind in einem Polyelektrolyten viele dieser dissoziierbaren Gruppen vertreten. In Abhängigkeit der Fähigkeit, Protonen abzugeben oder aufzunehmen, werden sie in Polysäuren und Polybasen eingeteilt. Polysäuren sind in der Lage, Protonen abzugeben, wodurch ein Polyanion entsteht. Ein prominenter Vertreter der Polysäuren ist Polyacrylsäure (PAA). Polybasen wie z.B. Polyvinylamin (PVA) besitzen dagegen die Fähigkeit durch Aufnahme von Protonen, Polykationen auszubilden.

Neben den vorgestellten schwachen Polyelektrolyten, deren Ladungsdichte maßgeblich durch den pH-Wert bestimmt wird, sind bei starken Polyelektrolyten wie z.B. Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) oder kationisches Polyacrylamid (c-PAM) diese Ladungen permanent vertreten.^[100-103]

Einige ausgewählte Strukturen der Polyelektrolyte sind in **Abbildung 15** gezeigt.

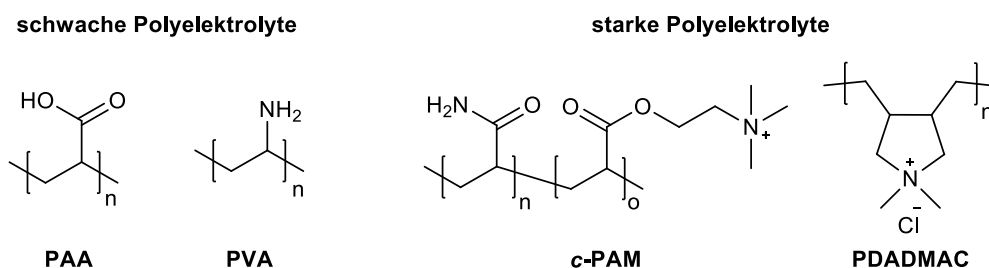


Abbildung 15: Ausgewählte Strukturen schwacher und starker Polyelektrolyte.

Wird ein Polyelektrolyt in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Wasser) gelöst, dissoziiert dieser in ein geladenes Polyanion oder -kation und entgegengesetzt geladene, niedermolekulare

Gegenionen. Bei schwachen Polyelektrolyten ist die Lage des Dissoziations-Assoziationsgleichgewichts abhängig vom pH-Wert (vgl. **Abbildung 16**).

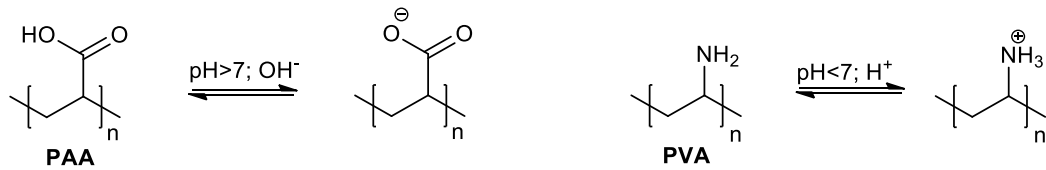


Abbildung 16: pH-Wert abhängiges Dissoziations-Assoziationsgleichgewicht am Beispiel von PAA und PVA.

Bei moderater, salzfreier Verdünnung liegen die solvatisierten Gegenionen lokalisiert in der Nähe der Ionen am Polymer vor und bilden eine Ionensphäre. Mit steigender Verdünnung sinkt die lokale Konzentration der Gegenionen, die aufgrund der elektrostatischen Abstoßung einen möglichst großen Abstand zueinander einnehmen und somit nicht mehr lokalisiert am Polymer vorliegen. Der Durchmesser der Ionensphäre ist somit größer als der des Polymerknäuls. Die elektrostatische Abstoßung der Kettensegmente führt einerseits zur Versteifung und andererseits zur Streckung der Kette. Diese Versteifung und Streckung der Polymerkette bedingt eine Zunahme des hydrodynamischen Volumens und damit verbunden einem deutlichen Anstieg der Viskosität. Bei ausreichender Verdünnung sind die Ionen des Wassers, die infolge der Eigendissoziation entstehen, ausreichend, um einen Ladungsausgleich an der Kette herbeizuführen. Dies führt zu einem Kollabieren der gestreckten Polymerkette, da diese Form thermodynamisch begünstigt ist und somit wieder zu einem Abfallen der Viskosität. Eine weitere Möglichkeit, die Viskosität der Lösung zu senken, ist die Zugabe niedermolekularer Salze. Der Effekt der Zunahme der Viskosität bei steigender Verdünnung wird als Polyelektrolyteffekt bezeichnet und ist in **Abbildung 17** schematisch dargestellt.^[103–108]

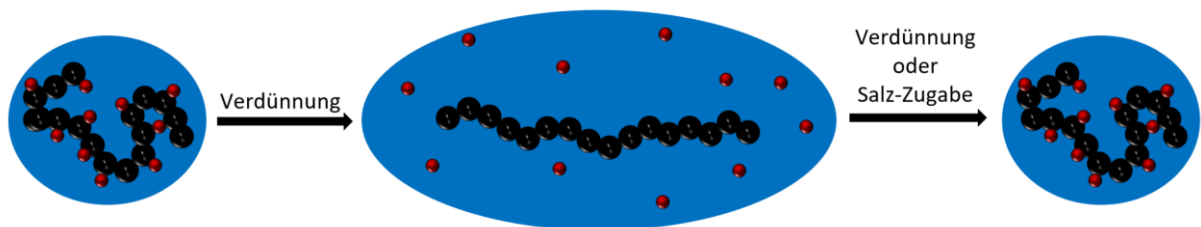


Abbildung 17: Visualisierung des Polyelektrolyteffekts. Schwarze Kugeln: kationischer oder anionischer Polyelektrolyt. Rote Kugeln: niedermolekulare Gegenionen. In Anlehnung an die Literatur.^[106]

Aufgrund der Fähigkeit, einerseits enorm viel Wasser zu binden und andererseits an Oberflächen gegensätzlicher Ladung zu adsorbieren um diese nachhaltig zu beeinflussen,

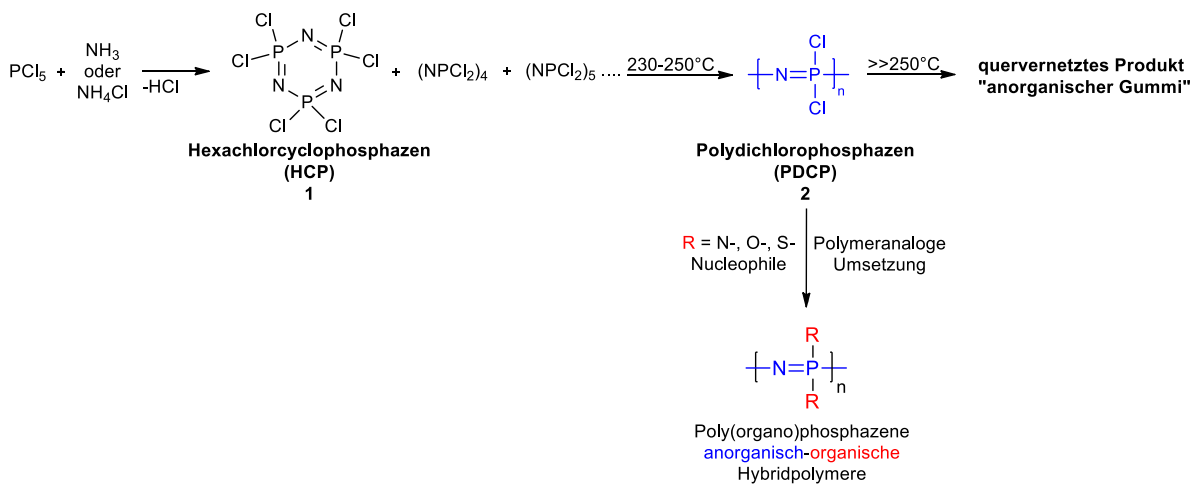
finden Polyelektrolyte vielfältige Anwendungen, insbesondere als Flockulierungsmittel oder als Retentionssysteme in der Papierindustrie und Grundwasserreinigung.^[97–99,107,109–116]

Die Fähigkeit der Polyelektrolyte, an Oberflächen zu adsorbieren ist allgemein von diversen Faktoren wie Molekulargewicht, Ladungsdichte, Lösungsmittel und Salzkonzentration abhängig.^[106,117–119]

Da die Rolle des kationischen Polyelektrolyten im Rahmen dieser Arbeit von Poly(organo)phosphazenen übernommen werden soll, wird diese vielseitige Polymerklasse im nachfolgenden Abschnitt detailliert beleuchtet.

4.4. Poly(organo)phosphazene

Die Geschichte der Polyphosphazene geht zurück auf das Jahr 1834, als LIEBIG und ROSE als erste über die Reaktion von Phosphorpentachlorid mit Ammoniak berichteten, wobei eine kristalline, in organischen Lösungsmitteln lösliche Substanz, entstand.^[120,121] Nachfolgende Arbeiten von GERHARDT, LAURENT, GLADSTONE und HOLMES und WICHELHAUS stellten fest, dass es sich bei der Zusammensetzung der Substanz um $N_3P_3Cl_6$ handelt.^[122–125] H. N. STOKES gelang es 1897, diese Substanz als das zyklische Hexachlortriphosphazen (HCP; **1**) zu charakterisieren, wobei noch weitere homologe Spezies der Verbindung isoliert werden konnten.^[126–129] STOKES beschrieb zum ersten Mal die Synthese des Polydichlorophosphazenen (PDCP; **2**), als er feststellte, dass sich beim Erhitzen der Strukturen ein gummiartiges Produkt bildete, welches er als „anorganischer Gummi“ (engl.: *inorganic rubber*) bezeichnete. Eine Isolierung und Charakterisierung des Produkts war nicht möglich, da es in allen Lösungsmitteln unlöslich war und es sich darüber hinaus an Luft zersetzte.^[129] Dies und die Tatsache, dass die Existenz von Makromolekülen zu der Zeit kontrovers diskutiert wurde, führten dazu, dass dieses Produkt nur am Rande in der Literatur Erwähnung fand.^[130–133] Erst in den 1960er Jahren gelang ALLCOCK et al. die Synthese und Isolierung von linearem Polydichlorophosphazenen (PDCP). Aufgrund der hydrolytischen Instabilität der Phosphor-Chlor-Verbindung mussten die Chloratome in einer polymeranalogen Umsetzung substituiert werden, wodurch stabile Poly(organo)phosphazene entstanden und so die Grundlage für die Polymerklasse der Polyphosphazene gelegt wurde.^[134–136] In **Schema 1** sind die beschriebenen Zwischenstufen zur Herstellung der Polymerklasse dargestellt.



Schema 1: Allgemeine Herstellung von Poly(organo)phosphazene inkl. Zwischenstufen.

Seit der Entdeckung dieser Polymerklasse wird ihre elektronische Bindungsstruktur intensiv diskutiert (vgl. **Abbildung 18**).

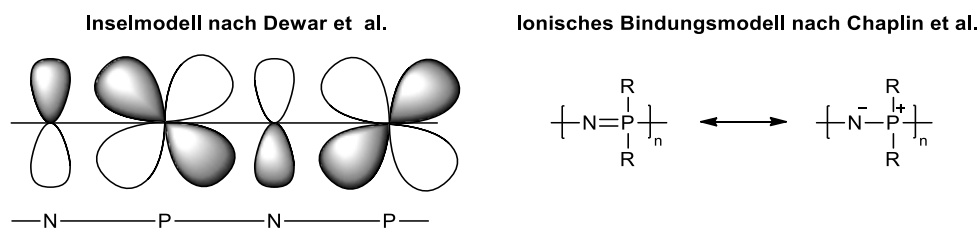


Abbildung 18: Theorien zur Beschreibung der elektronischen Bindungsstruktur im *Backbone* des Polydichlorophosphazens. Links: das Inselmodell nach DEWAR et al. Rechts: das ionische Bindungsmodell nach CHAPLIN et al. In Anlehnung an die Literatur.^[133]

Das Rückgrat (engl. *backbone*) der Poly(organo)phosphazene wird in der Regel mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Phosphor- und den Stickstoffatomen dargestellt. Diese Darstellungsweise würde – analog klassischer organischer Verbindungen – eine $p_\pi p_\pi$ -Orbital-Wechselwirkung der Atome suggerieren, die jedoch nicht vorliegt. Stattdessen zeigten Messungen des Bindungsabstandes für alle P-N-Bindungen den gleichen Abstand, wobei der Wert zwischen den erwarteten Bindungsabständen für eine Einfach- und Doppelbindung liegt. Theorien nach DEWAR et al. legen nahe, dass Elektronen der d-Orbitale des Phosphors mit den Elektronen der p-Orbitale des Stickstoffs als $d_p\text{-}p_N$ -Elektronendichteinseln den attraktiven, flexiblen Bindungszustand hervorrufen (Inselmodell).^[137-140]

Eine weitere Theorie nach CHAPLIN et al. berücksichtigt neben den kovalenten Anteilen auch ionische Wechselwirkungen verbunden mit einer Verstärkung durch negative Hyperkonjugation.^[141]

Aufgrund der hydrolytischen Instabilität des Präcursorpolymers PDCP müssen die Chloratome in einer polymeranalogen Umsetzung substituiert werden, um stabile Poly(organo)phosphazene zu erhalten. Bei der polymeranalogen Umsetzung des PDCP handelt es sich um eine nucleophile Substitution, was die Verwendung einer Vielzahl von Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelnucleophilen ermöglicht. Werden kohlenstoffbasierte Nucleophile wie GRIGNARD- oder Organolithiumverbindungen verwendet, kommt es dagegen zu einer Degradation des Polymerrückgrats, sodass hierfür alternative Syntheserouten verwendet werden müssen.^[142-144]

Die makroskopischen Eigenschaften und damit die Anwendbarkeit der Poly(organo)phosphazene werden durch die Substituenten determiniert, sodass aufgrund der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Substituenten, Polymere für verschiedene Anwendungen gezielt designed werden können, womit diese zu einer der vielseitigsten Polymerklassen überhaupt zählen. In **Tabelle 2** sind einige Beispiele aufgeführt. Um einen erweiterten Überblick über die vielseitige Anwendbarkeit dieser Polymerklasse zu erhalten, sei an dieser Stelle auch auf einschlägige Übersichtswerke verwiesen.^[57-59,133,145-152]

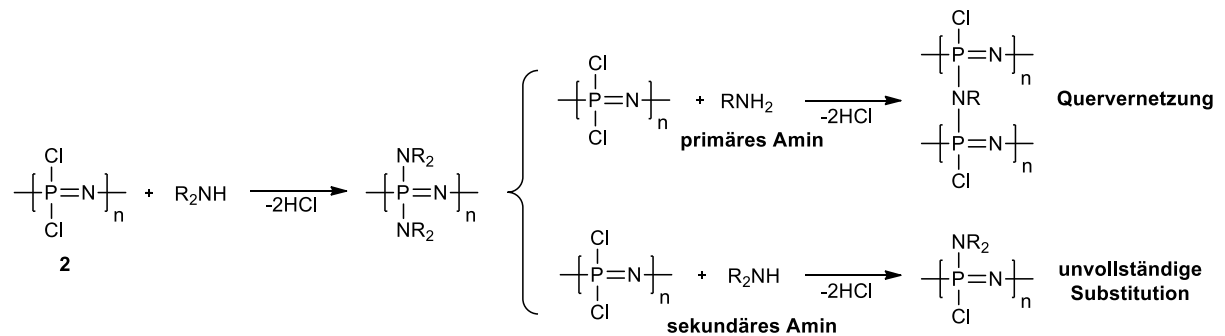
Tabelle 2: Eigenschaften und (mögliche) Anwendungsbereiche gewählter Poly(organo)phosphazene in Abhängigkeit der verwendeten Substituenten.^[149]

Substituent	Eigenschaften und mögliche Anwendungsbereiche
-OCH ₂ CH ₃	bioabbaubares Elastomer
-OC ₆ H ₅	Isolator, Flammschutz
-O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	Polymerelektrolyt für Batterieanwendung
Aminosäureester	bioabbaubar, Medizin

Da für die vorliegende Arbeit insbesondere kationische Polyelektrolyte auf Basis amins substituierter Poly(organo)phosphazene von Relevanz sind, sollen auf diese im nachfolgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

4.4.1. Poly(amino)phosphazene

Die Synthese aminsubstituierter Polyphosphazene kann in Anlehnung an **Schema 1** durch Reaktion des Präkursorpolymers PDCP mit aliphatischen und cyclischen Aminen erfolgen. In Abhängigkeit der Art des Amins (primär oder sekundär) sowie aliphatischer oder cyclischer Reste müssen bei der Synthese einige Aspekte beachtet werden (vgl. **Schema 2**).



Schema 2: Herstellung von Polyaminophosphazenen sowie potentielle Herausforderungen, die bei der Synthese von Polyaminophosphazenen beachtet werden müssen. In Anlehnung an die Literatur.^[153]

Werden für die polymeranaloge Umsetzung des PDCP primäre Amine wie z.B. Methylamin verwendet, kann es zur Quervernetzung der Polymerketten kommen, die zu unlöslichen und instabilen Produkten führen kann. Durch Kontrolle der Reaktionsparameter insbesondere der Temperatur, aber auch durch Verwendung primärer Amine mit sterisch anspruchsvolleren Resten, kann diese Quervernetzung verhindert werden. Bei der Verwendung sekundärer Amine wie z.B. Diethylamin, werden im PDCP maximal die Hälfte der vorhandenen Chloratome substituiert. Die resultierenden Polymere zersetzen sich erst nach mehreren Wochen und können als weitere Präkursorpolymere für gemischtsubstituierte Polymere Verwendung finden.^[136,153]

Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass bei der polymeranalogen Umsetzung HCl entsteht. Bereits an das Polymerrückgrat gebundene Amingruppen können somit als Base fungieren, sodass Phosphorgruppen mit partiell funktionalisierten quaterären Ammoniumsalzen entstehen. Diese Ammoniumsalze sind unlöslich in den meisten für die Substitution des PDCP notwendigen Lösungsmittel und führen zu einem Ausfallen des Polymers, bevor die Reaktion vollständig ist. Die verbleibenden P-Cl-Bindungen können zu hydrolytisch instabilen Polyphosphazenen führen.^[154]

Seit der ersten Synthese aminsubstituierter Polyphosphazene in den 1960er Jahren durch ALLCOCK et al. sind bereits eine Vielzahl mono- und disubstituierter Polyaminophosphazene

synthetisiert worden. ^[136,154–165] Einige synthetisierte Polymere sind exemplarisch in **Abbildung 19** gezeigt.

Neben der Reaktion des PDCP mit aminhaltigen Substituenten, wo die Anbindung des Amins über ein Stickstoffnucleophil stattfindet, können Polyaminophosphazene auch über aminhaltige Alkoxysubstituenten realisiert werden. Hierbei muss allerdings gewährleistet werden, dass die Aminfunktionalitäten nicht selbst als Nucleophil agieren können, um Quervernetzungsreaktionen auszuschließen. ^[154]

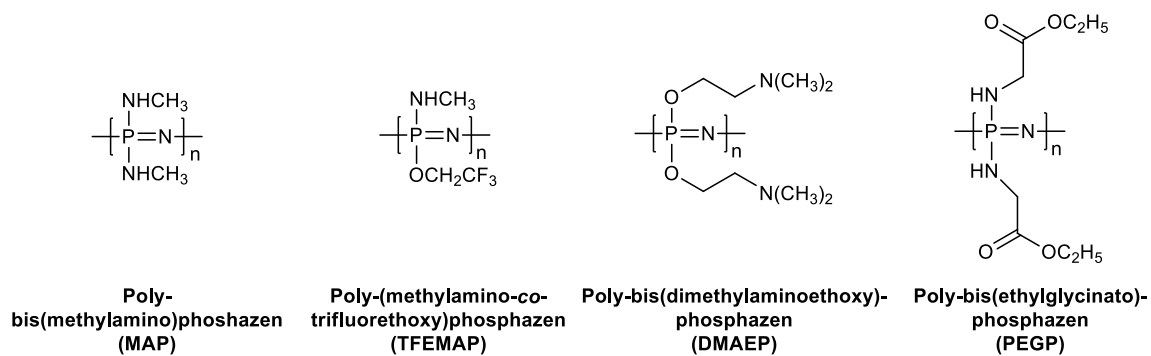


Abbildung 19: Exemplarische Darstellung einiger synthetisierter Polyaminophosphazene.

Für Polyaminophosphazene konnte gezeigt werden, dass diese in der Lage sind, in wässrigen aziden und basischen Medien zu hydrolysieren, wobei Phosphat- und Ammoniumverbindungen entstehen. Die zugrundeliegenden Mechanismen für den Abbau sind jedoch bis heute noch nicht vollständig geklärt. ^[62,154,166]

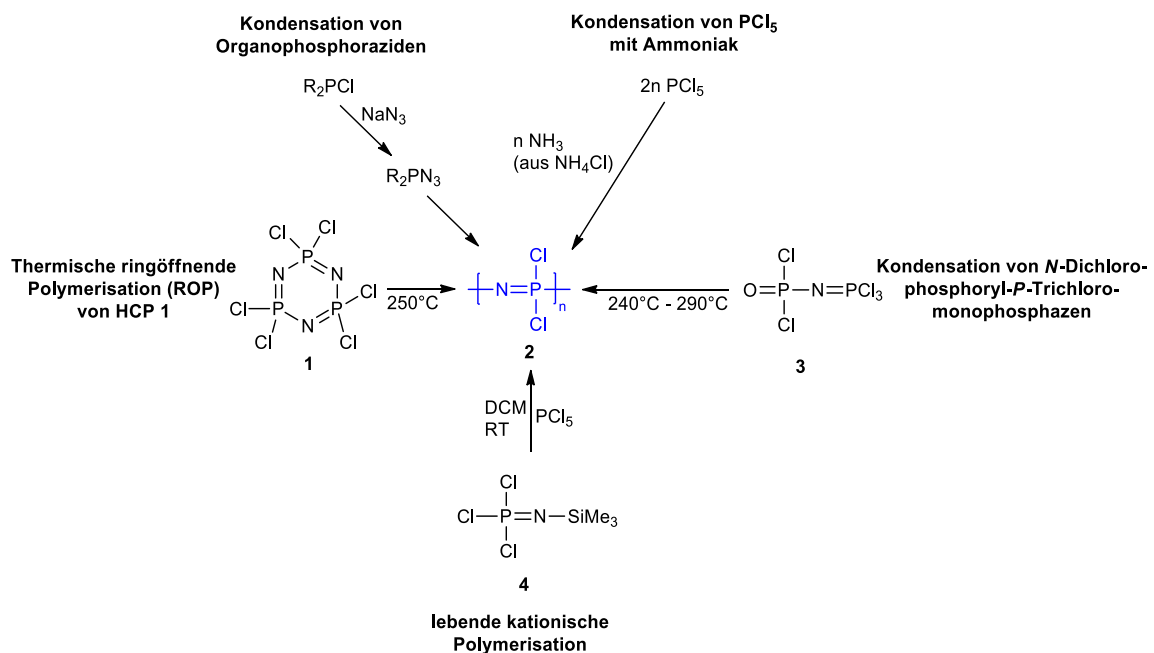
Die hydrolytische Instabilität wurde insbesondere für Polyphosphazene mit Aminosäurealkylestersubstituenten wie z.B. das Poly(diethylglycinato)phosphazene (PEGP) ermittelt, betrifft aber alle Polyphosphazene, die kationisch oder anionisch dissoziierbare Gruppen beinhalten. ^[166–171]

Aufgrund der Fähigkeit der ionischen Polyphosphazene, sich unter physiologischen Bedingungen in bioverträgliche Bestandteile abzubauen sowie mit biologischen Entitäten wie z.B. Proteinen oder zellulären Systemem zu interagieren, werden diese intensiv für medizinische Anwendungen untersucht wie z.B. als Encapsulierung zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen oder als Immunoadjuvants für Impfstoffe. ^[171]

Da der Schlüsselschritt zur Generierung derartig vielseitiger anorganisch-organischer Hybridpolymere die (kontrollierte) Herstellung des precursorpolymers Polydichlorophosphazene darstellt, soll in den folgenden Kapiteln auf deren Synthese eingegangen werden.

4.4.2. Synthese von Polydichlorophosphazen (PDCP)

Die Darstellung von Poly(organo)phosphazen erfolgt in den meisten Fällen über das Precursorpolymer PDCP **2** mit anschließender Substitution der Chloratome. Eine der ersten erforschten Darstellungsmöglichkeiten ist die thermische ringöffnende Polymerisation (engl.: *ring opening polymerisation*; ROP) von HCP **1**, welche von ALLCOCK et al. in den 1960er Jahren erstmals beschrieben wurde.^[134–136,172–180] Ebenfalls in den 60er Jahren gelang es der Gruppe um HABER et al., in einer Kondensationsreaktion von Organophosphoraziden Poly(organo)phosphazene zu erhalten.^[133,181] MATYJASZEWSKI et al. nutzten diese Methode, um schwer herstellbare phenylsubstituierte Polyphosphazene herzustellen.^[182] Weitere Synthesen basieren auf Kondensationsreaktionen wie bspw. Phosphorpentachlorid mit Ammoniak oder *N*-Dichlorophosphoryl-*P*-Trichloromono-phosphazene **3**.^[183–189] Eine weitere Kondensationsreaktion entwickelt von ALLCOCK und MANNERS et al. basiert auf einer kationischen Polymerisation von Trichloro-(*N*-trimethylsilyl)phosphoranimin (TCPA, **4**), welches durch eine Lewis-Säure wie bspw. Phosphorpentachlorid initiiert wird.^[190–192] Aufgrund der lebenden Kettenenden können neben Polymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen verschiedene Architekturen hergestellt werden. In **Schema 3** sind die genannten Synthesemöglichkeiten des PDCP noch einmal zusammengefasst. Da für die vorliegende Arbeit insbesondere die lebende kationische Polymerisation von TCPA von Relevanz ist, wird diese nachfolgend ausführlicher beleuchtet.



Schema 3: Zusammenfassung der verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten des Precursorpolymers PDCP **2** (blau).

4.4.3. Kationische Polymerisation von Trichloro-(*N*-trimethylsilyl)phosphoranimin (TCPA)

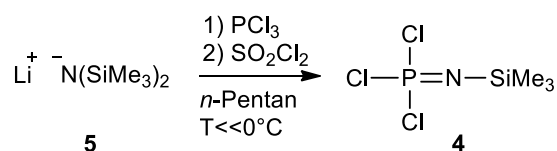
1995 entwickelten ALLCOCK et al. eine kontrollierte Synthese von PDCP, wobei Trichloro-(*N*-trimethylsilyl)-phosphoranimin (TCPA, **4**) mit PCl₅ als Initiator bei Raumtemperatur in Lösung kationisch polymerisiert wird (vgl. **Schema 4**).^[192]



Schema 4: PCl₅-initiierte Polymerisation von Trichloro-(*N*-trimethylsilyl)-Phosphoranimin (TCPA, **4**).

Erste grundlegende Molekülbausteine für diese Polymerisationsmethode wurde in den 1960er Jahren bereits durch MORAN, BECKE-GOEHRING und FLUCK entdeckt. Ihnen gelang es, Molekülfragmente wie bspw. die Bildung des Phosphoniumkations sowie die niedermolekularen Phosphazeniumsalze zu synthetisieren und mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachzuweisen.^[193–196]

Die Synthese des Monomers TCPA erfolgte bereits in den 1970er Jahren von NIECKE und BITTER, wobei die Ausbeuten mit ca. 20% sehr gering waren.^[197] Eine Optimierung der Synthese des Monomers fand im Zuge der Einführung der kationischen Polymerisation durch MANNERS et al. statt. Lithium-bis(trimethylsilyl)amid **5** wird dabei mit PCl₃ und SO₂Cl₂ in *n*-Pentan bei Temperaturen deutlich kleiner als 0°C zur Reaktion gebracht, wobei nach Destillation das Monomer mit einer Ausbeute von mehr als 80% erhalten werden kann (vgl. **Schema 5**).^[198]



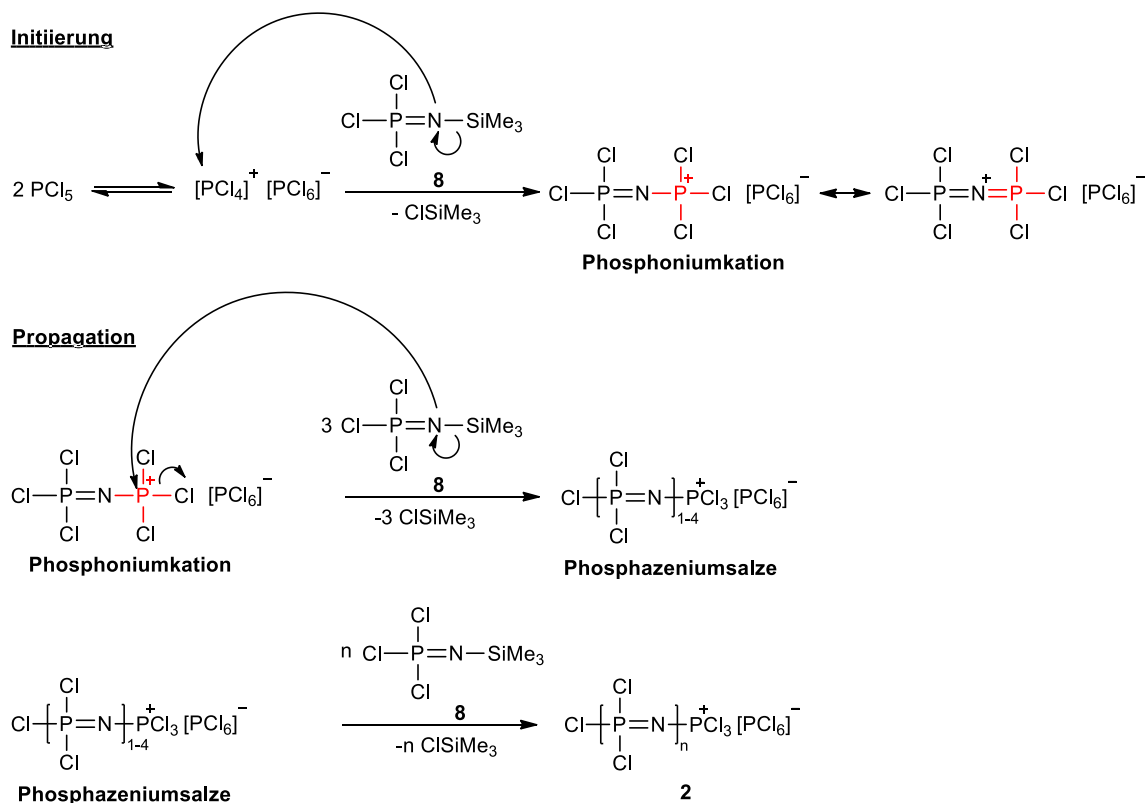
Schema 5: Syntheschema zur Herstellung von TCPA nach MANNERS et al.^[198]

Neben der genannten Route zur Herstellung von TCPA wurden weitere Synthesen verschiedener polymerisierbarer Phosphoranime des Typs R₂(X)P=N-SiMe₃ (mit R=OR, Cl und X=Br, Cl) etabliert.^[199,200]

MATYJASZEWSKI et al. gelang in den 1990er Jahren eine anionische Polymerisation eines Phosphoranimins des Typs $(RO)_3P=N-SiMe_3$, wenngleich sich diese Methode, aufgrund mangelnder Variabilität und Kontrollierbarkeit, nicht durchsetzte.^[201–204]

Aufgrund der für wirtschaftliche Zwecke komplexen Reinigung des Monomers, versuchten WANG et al. eine *one-pot*-Polymerisation, indem eine Polymerisation des Monomers direkt nach der Herstellung ohne Reinigung mittels Destillation erfolgte, wodurch allerdings keine optimale Kontrolle über die Reaktion gewährleistet wurde.^[205]

Der von ALLCOCK et al. etablierten Polymerisation von TCPA wird ein kationischer Reaktionsmechanismus zugrunde gelegt. Zwei PCl_5 Moleküle liegen in Lösung – ähnlich wie im Festkörper – als ionische Struktur vor, die vom Stickstoffatom eines TCPA Moleküls nucleophil angegriffen werden kann und unter Chlortrimethylsilanabspaltung ein Phosphoniumkation entsteht. Weitere Anlagerung von Monomer führt zunächst zur Bildung offenkettiger, oligomerer Phosphazeniumsalze, bis nach weiterer Anlagerung das PDCP 2 entsteht (vgl. Schema 6).



Schema 6: Postulierter Reaktionsmechanismus der kationischen Polymerisation von TCPA 4. In Lösung liegt PCl_5 als ionische Struktur vor, die von einem Stickstoffatom des TCPAs unter Bildung eines Phosphoniumkations (rot) nucleophil angegriffen wird. Nach weiterer Monomeranlagerung bilden sich zunächst niedermolekulare Phosphazeniunmsalze bis schlussendlich das polymere PDCP erhalten wird. In Anlehnung an die Literatur.^[206]

In den Anfängen wurde als Lösungsmittel Dichlormethan verwendet, wobei Polymere mit einem Molekulargewicht von einigen 1000 g/mol erhalten werden konnte. Höhere Molekulargewichte wurden entweder nicht oder erst nach sehr langen Reaktionszeiten und mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung erzielt. Dies führte 2001 zur Untersuchung der Reaktionskinetik sowie verschiedener Einflussfaktoren wie dem Lösungsmittel, Initiatorkonzentration und Temperatur auf die kationische Polymerisation.^[207]

Es wurde ermittelt, dass die Reaktion einer Kinetik pseudo erster Ordnung folgt. Nach einer kurzen Induktionsperiode des verzögerten Wachstums liegt ein für ionische Polymerisation typisch lineares Kettenwachstum vor, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur steigt, was allerdings die Dispersität der entstehenden Ketten erhöhen kann. Die verzögerte Induktionsperiode lässt sich damit begründen, dass die niedermolekularen Phosphazeniumpolymersalze in Toluol (oder Dichlormethan) nicht löslich sind, ausfallen und sich erst nach Anlagerung weiterer Monomereinheiten wieder lösen. Des Weiteren stellte sich heraus, dass optimale Ergebnisse zum Erhalt hoher Molekulargewichte bei niedriger Polydispersität mit einem Monomer: PCl_5 -Verhältnis von 350:1 und einer Initiatorkonzentration von 0,002 mol/L in Toluol erhalten wurden.^[207]

MANNERS et al. führten weitere Studien zum Reaktionsmechanismus der kationischen Polymerisation durch. Sie stellten fest, dass bei der PCl_5 initiierten Polymerisation von TCPA beide Endgruppen der wachsenden Kette aktiv sind und es daher insbesondere bei Polymeren mit langen Ketten zu einem bidirektionalen Wachstum kommen kann. Darüber hinaus scheint das Gegenion $[\text{PCl}_6]^-$ in der Lage zu sein, die Polymerisation zu initiieren, sodass der Mechanismus komplexer zu sein scheint als in **Schema 6** postuliert.^[208,209]

Monodirektionales Kettenwachstum kann erreicht werden, indem die Initiierung mittels Phosphoraniminen des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (mit $\text{R} \neq \text{Hal}$) mit PCl_5 erfolgt oder indem Phosphorane des Typs R_3PCl_2 (mit $\text{R} \neq \text{Hal}$) verwendet werden (siehe **Abbildung 20**).^[206,210]

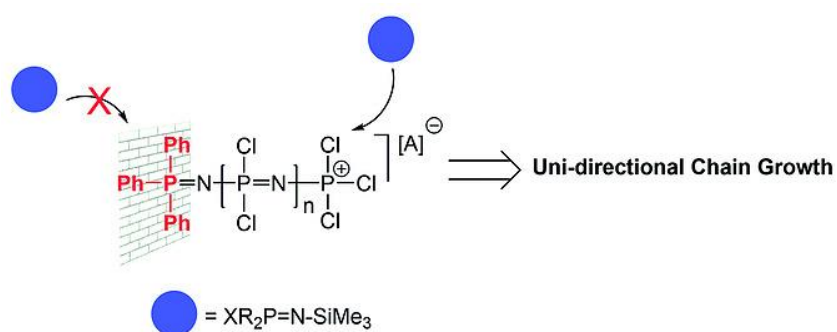
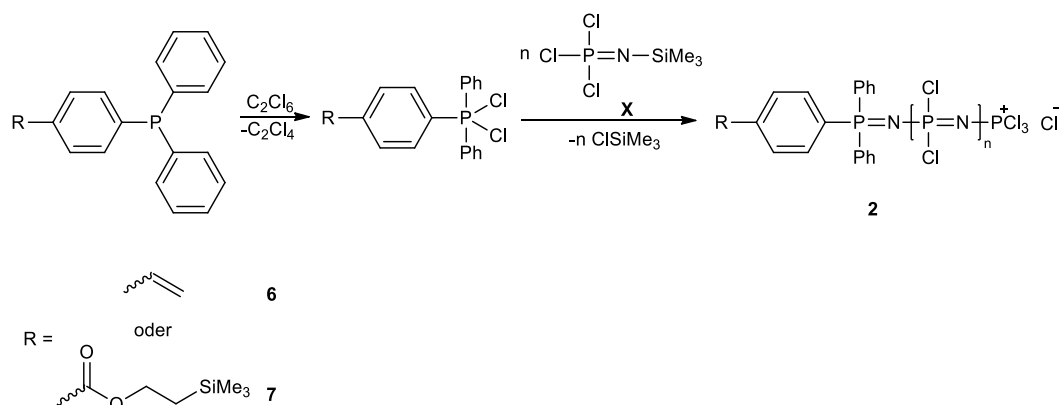


Abbildung 20: Veranschaulichung der Polymerisation von TCPA mittels Initiatorsystemen wie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit PCl_5 oder Phosphorane Ph_3PCl_2 . Werden derartige Initiatorsysteme verwendet, fungieren diese als „Wand“ und führen so zu einem monodirektionalen Kettenwachstum. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz^[206]. ©2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Darauf aufbauend, stellten TEASDALE et al. 2014 ausgehend von funktionalisierten Triphenylphosphinen **6** und **7** durch Reaktion mit Hexachlorethan *in-situ* Dichlorotriphenylphosphorane her, die in der Lage waren, die Polymerisation zu initiieren und auch eine Endgruppenfunktionalität aufweisen, welche zusätzliche Postmodifikationen ermöglichen (vgl. **Schema 7**).^[211]



Schema 7: *In-situ* Generierung substituierter Dichlorotriphenylphosphorane, welche als Initiator für die kationische Polymerisation von **4** fungieren, wodurch endgruppenfunktionalisierte Precursorpolymere erhalten werden. In Anlehnung an die Literatur.^[211]

Mithilfe der kontrollieren kationischen Polymerisation können neben linearen Ketten verschiedene Polymerarchitekturen generiert werden, wie bspw. Blockcopolymere auf die wegen der Bedeutung für die Arbeit nachfolgend näher eingegangen werden soll.^[133,145,149,206]

4.4.4. Synthese Polyphosphazen-haltiger Blockcopolymere

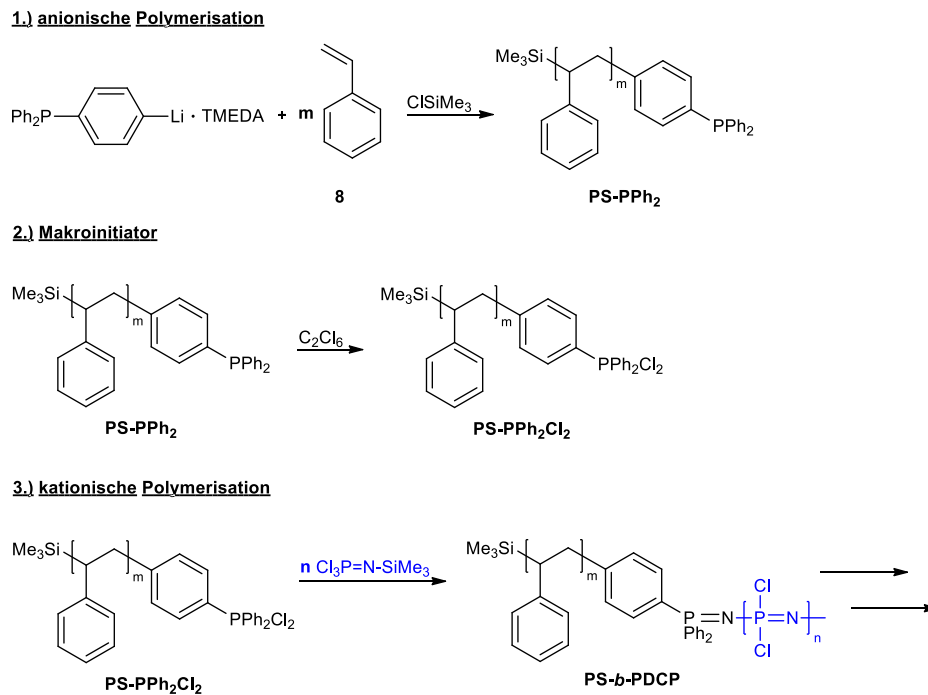
Für die Synthese Polyphosphazen-haltiger Blockcopolymere sind einige Synthesestrategien bekannt.

So lassen sich Polyphosphazen-Polyphosphazen Diblockcopolymere (PPZ-*b*-PPZ') durch sequentielle lebende kationische Polymerisation von Phosphoraniminen des Typs $(X)(R_1)(R_2)P=N-SiMe_3$ (mit $X = \text{Halogen}$ und $R_1/R_2 = \text{Alkyl/Aryl}$) mit verschiedenen Alkyl/Aryl-Substituenten herstellen.^[190,191,207,212-218]

Eine weitere Möglichkeit, Polyphosphazen-haltige Blockcopolymere herzustellen, kann durch Kombination von PPZ mit organischen Polymeren wie z.B. Polystyrol erfolgen. Die in dieser

Arbeit verwendete Methode – entwickelt von PRESA-SOTO et al. – basiert auf der Kombination aus sequentieller anionischer und kationischer Polymerisation (vgl. **Schema 8**).^[219]

Bei dieser Methode wurde Polystyrol mittels phosphintermierter Organolithiumverbindung hergestellt. Nach Reaktion mit Hexachlorethan wird der Makroinitiator für die kationische Polymerisation von TCPA erhalten, was nach Polymerisation und nachgelagerter polymeranaloger Umsetzung in PS-*b*-PPZ Blockcopolymeren resultiert.



Schema 8: Synthesemethode von Polystyrol-*b*-Polyphosphazen, PS-*b*-PPZ, mittels sequentieller anionischer und kationischer Polymerisation. In Anlehnung an die Literatur.^[206]

Neben der sequentiellen anionischen und kationischen Polymerisation besteht die Möglichkeit der Polymer-Polymer-Kopplung. Die Verknüpfung erfolgt hierbei über Precursorpolymere, die jeweils mit kompatiblen reaktiven Endgruppen ausgestattet werden.^[220–223]

Mittels dieser Methoden wurden bereits eine Vielzahl von Polyphosphazen mit organischen Segmenten zu hybriden Blockcopolymeren verknüpft.^[214,219–236]

Allgemein basieren die vielseitigen Eigenschaften und Anwendungen der Blockcopolymeren auf der Fähigkeit der Selbstanordnung.^[237,238] Diese Selbstanordnung, die im *bulk*-Material oder auch in wässrigen Medien stattfinden kann, führt zur Bildung verschiedenster Morphologien im Bereich von 10-100 nm, weswegen Blockcopolymeren unter anderem in der Nanotechnologie von enormer Bedeutung sind.^[237–254] Auch in dieser Arbeit soll sich die Selbstanordnung

Poly(organo)phosphazen-haltiger BCPs zunutze gemacht werden, um Polymere in sphärische Mizellen zu überführen. Daher sollen die Hintergründe der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in wässrigen Medien im nachfolgenden Abschnitt näher erörtert werden.

4.4.5. Selbstanordnung von Blockcopolymeren in wässrigen Medien

Blockcopolymeren, die aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Segment bestehen, werden amphiphile Blockcopolymeren genannt. Wird ein derartiges Polymer zunächst in einem für beide Segmente verträglichen organischen Lösungsmittel wie zum Beispiel THF, DMF oder Dioxan gelöst und im Anschluss mit Wasser versetzt, kommt es ab einer bestimmten Konzentration des Polymers – der Mizellenbildungskonzentration (CMC, *critical micelle concentration*) – zu einer Zusammenlagerung der hydrophoben Domänen, die einen kollabierten Kern bilden. Die hydrophilen Domänen, welche sich in Wasser lösen, bilden eine Corona. Es kommt zur Selbstanordnung der Segmente, die mit der Bildung verschiedenster Morphologien einhergeht.^[255–258] Die Bildung der Morphologien ist abhängig von diversen Faktoren wie Blockcopolymerzusammensetzung, Konzentration der Lösung, Wassergehalt, Lösungsmittel und Anwesenheit von Ionen oder weiterem Homopolymer.^[257,258] **Abbildung 21** zeigt einige dieser Architekturen in Abhängigkeit des Packungsparameters p .

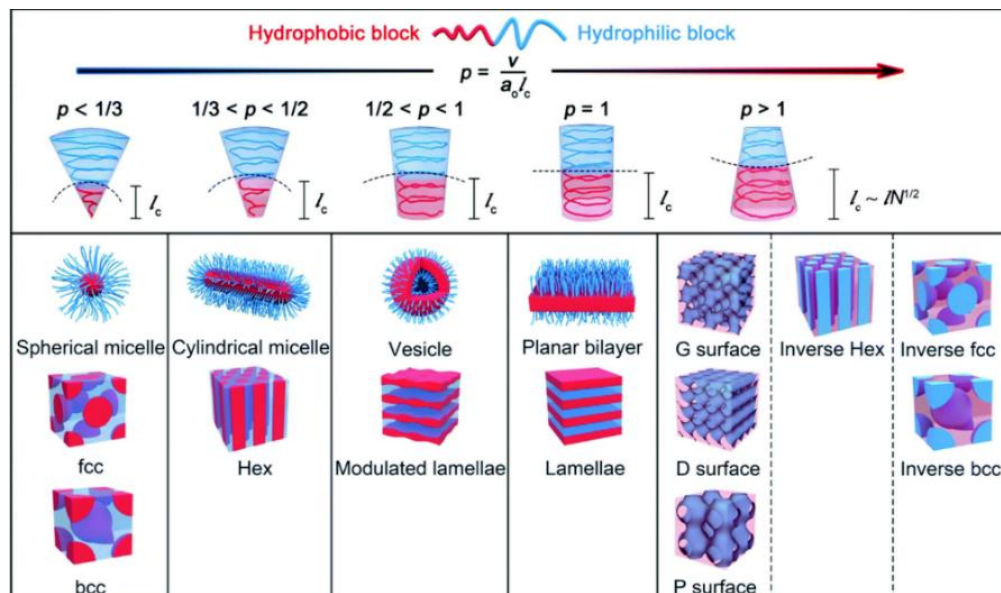


Abbildung 21: Schematische Darstellung verschiedener Architekturen von Diblockcopolymeren in wässrigen oder organischen Medien in Abhängigkeit des Packungsparameters p . Für eine präzisere Beschreibung der einzelnen Strukturen sei auf die Literatur verwiesen. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz^[259]. © The Royal Society of Chemistry 2020.

Der Packungsparameter basiert auf dem Volumenverhältnis zwischen dem hydrophoben und hydrophilen Segment und setzt dieses mit dem hydrodynamischen Radius des hydrophoben Blocks l_c und der Fläche des hydrophilen Segments an der Grenzfläche a_0 ins Verhältnis.^[255,256] Für eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Selbstanordnung der Blockcopolymeren in wässrigen und organischen Medien sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[255–263]

ALLCOCK et. al. beschreiben die Selbstanordnung diverser amphiphiler PPZ-haltiger Blockcopolymeren in wässrigen Medien zu Mizellen mit vorwiegend sphärischer Gestalt.^[216,222,223,228,229,231,235,236] So sind Systeme bekannt, in denen die Polyphosphazensegmente wie zum Beispiel Poly-bis(trifluorethoxy)phosphazene (TFEP) den Mizellkern bilden, während die hydrophile Corona aus organischen Segmenten wie Polyethylenoxid, Polypropylenglycol, Poly(dimethylamino)ethylmethacrylat oder Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) besteht.^[216,222,228,229,231,235,236] Bei der Herstellung des TFEP-*b*-P2VP kam erstmals die sequentielle anionische und kationische Polymerisation zum Einsatz.^[236] Darüber hinaus konnten amphiphile Blockcopolymeren hergestellt werden, bei denen das organische Segment wie Polystyrol (PS) den Kern bildet, während die Corona aus hydrophilen PPZ-Segmenten wie zum Beispiel Poly-bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene (MEEP) oder Poly-bis(kaliumcarboxylatophenoxy)phosphazene (KPCPP) besteht.^[222,223] **Abbildung 22** zeigt exemplarisch TEM Bilder der PS-*b*-KPCPP Polymermizellen.

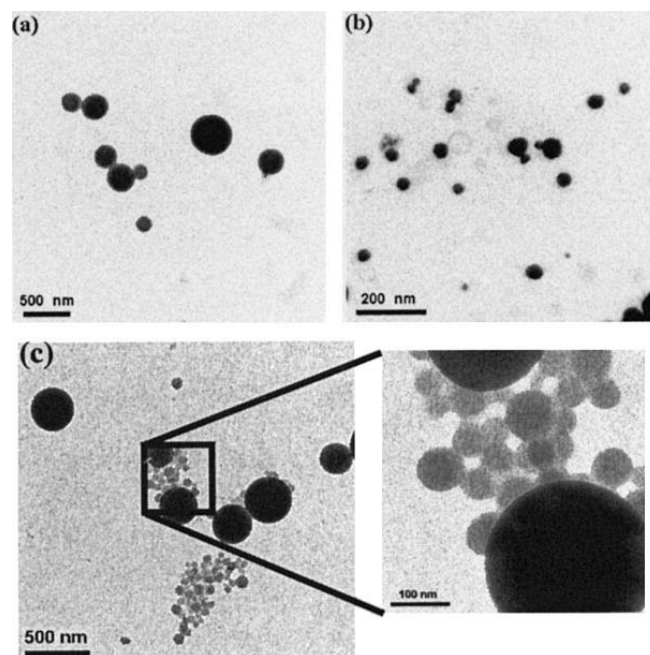


Abbildung 22: TEM-Bilder sphärischer Mizellen der PS-*b*-KPCPP BCP. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz^[223]. Copyright © 2005 Wiley Periodicals, Inc.

4.5. Grundlagen relevanter Polymerisationstechniken

4.5.1. Grundlagen der anionischen Polymerisation

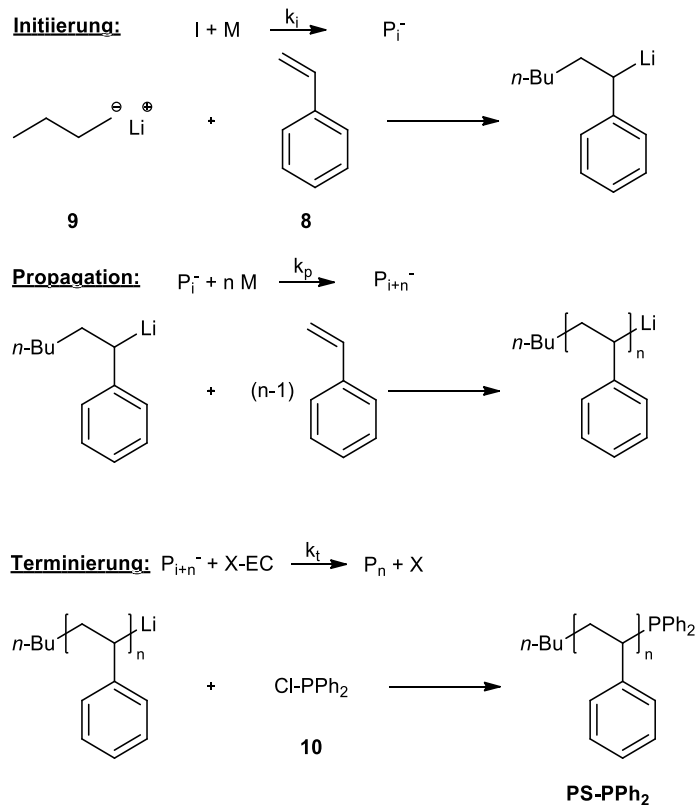
Die anionische Polymerisation – auch „lebende“ Polymerisation genannt – geht zurück auf MICHAEL SZWARC, der 1956 erstmals Styrol mit Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran erfolgreich anionisch polymerisierte.^[264,265] Dabei kommt es allgemein zu einem nucleophilen Angriff des anionischen (metallorganischen) Initiators auf das (vinylische) Monomer. Unter der Voraussetzung, dass diese Reaktion unter Ausschluss von Wasser, (Luft)Sauerstoff sowie Verbindungen, die einen protischen oder elektrophilen Charakter besitzen, abläuft, können die resultierenden Anionen auch über einen theoretisch unbegrenzten Zeitraum reaktiv bleiben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die gleichsinnigen Ladungen der Kettenenden elektrostatisch abstoßen, wodurch Übertragungs- und Abbruchsreaktionen vermieden werden. Somit kann weiteres oder ein anderes Monomer auch noch zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden, was zu einem weiteren Wachstum der Ketten führt. Aufgrund dieser Charakteristik wird die anionische Polymerisation auch als „lebende Polymerisation“ bezeichnet. Mittels dieser Polymerisationsmethode können definierte Polymere mit geringen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Neben den bereits genannten Voraussetzungen ist die anionische Polymerisation von weiteren Parametern, wie dem verwendeten Initiator, Lösungsmittel und Temperatur, abhängig.^[264–267]

Schema 9 zeigt exemplarisch die Teilschritte der anionischen Polymerisation von *n*-Buthyllithium mit Styrol inklusive der kinetischen Teilschritte.

Der Initiator – meist Alkylolithiumverbindungen wie *n*-BuLi oder *s*-BuLi aber auch Natrium- oder Kaliumnaphtalid – greift nucleophil an der vinylischen Bindung des Styrols an. Im nachfolgenden Schritt, dem Kettenwachstum oder Propagation, werden so lange Monomermoleküle angelagert, bis das gesamte Monomer verbraucht ist.

Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend, da die Initiierung meist deutlich schneller verläuft als das Kettenwachstum. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit v_p nur von der Geschwindigkeitskonstante k_p und der Monomerkonzentration $[M]$ abhängig, da im Idealfall ein Initiator-molekül ein Monomer angreift, wodurch die Konzentration der aktiven Carbanionen $[P_i^-]$ konstant bleibt (vgl. Gleichung 12).^[266,268,269]

$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [P^-] \cdot [M] \quad (12)$$



Schema 9: Exemplarische Darstellung der anionischen Polymerisation inkl. der kinetischen Teilschritte von Styrol **12** mit *n*-BuLi **13** als Initiator sowie Chlordiphenylphosphin **10** (= X-EC) als Terminierungsreagenz. In Anlehnung an die Literatur.^[270]

Die Konzentration der Carbanionen $[P_i^-]$ entspricht der Konzentration des Initiators $[I]$ und unter der Annahme, dass keine Übertragungs- und Abbruchsreaktionen auftreten, wird durch Integration von Gleichung (12), Gleichung (13) erhalten.

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_p \cdot [I] \cdot t \quad (13)$$

Durch Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit t resultiert ein linearer Zusammenhang des Umsatzes mit der Zeit.^[266,270]

Die aktiven Ketten können mit entsprechenden Abbruchreagenzien kontrolliert terminiert werden, was die Einführung funktioneller Gruppen für weitere Reaktionen und die Synthese komplexerer Polymere erlaubt.^[233,271]

Neben Styrol(derivaten) lassen sich mittels der anionischen Polymerisation vinylische Monomere aber auch Diene, Methacrylate sowie zyklische Monomere wie Carbosilane, Siloxane, Epoxide oder Lactone polymerisieren, wobei einige Reaktionsparameter wie bspw.

Lösungsmittel, Temperatur oder Initiator an das verwendete Monomer angepasst werden müssen.^[266,271–278]

Ein wichtiger Parameter, der u. a. die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation maßgeblich beeinflusst, ist die Polarität des Lösungsmittels. Analog der klassischen nucleophilen Substitution niedermolekularer Substanzen, steigt mit zunehmender Polarität die Solvatisierung der einzelnen Ionen, wodurch sich die Nucleophilie des Anions erhöht, da die Ionen beweglicher sind und somit leichter ein nucleophiler Angriff erfolgen kann. In unpolaren Lösungsmitteln dagegen liegen die Ionenpaare meist aggregiert oder als Kontaktionenpaar vor. Der Zustand der Solvatisierung der Ionenpaare in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels wird durch das FOUSS-WINTSTEIN-Gleichgewicht beschrieben und ist in **Abbildung 23** gezeigt.^[279–282]

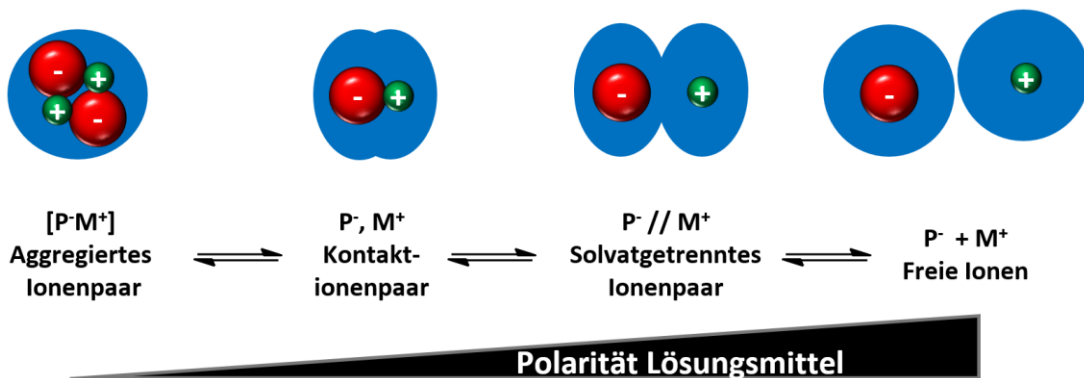
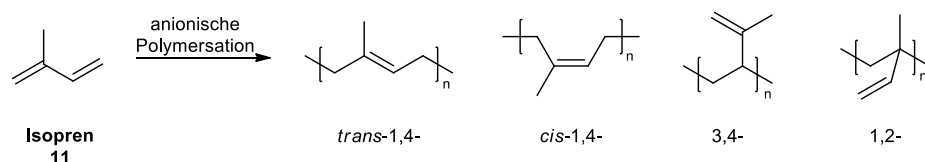


Abbildung 23: FOUSS-WINTSTEIN-Gleichgewicht, welches den Zustand der Solvatisierung der Ionenpaare in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels beschreibt. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels nimmt die Ionenbeweglichkeit und damit die Nucleophilie des anionischen Kettenendes zu, was eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. In Anlehnung an die Literatur^[282].

Neben der Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst die Polarität des Lösungsmittels auch die Mikrostruktur von Polydienen wie bspw. Polyisopren PI (vgl. **Schema 10**).^[283]



Schema 10: Strukturisomere von Polyisopren (PI), welche sich in Abhängigkeit des Lösungsmittels bilden. In unpolaren Lösungsmitteln bildet sich fast ausschließlich *trans/cis*-1,4-PI, während sich in polaren Lösungsmitteln 1,2- und 3,4-Verknüpfungen bilden. In Anlehnung an die Literatur^[270,283].

Die Bildung unterschiedlicher Mikrostrukturen in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels ist auf die Stabilität der verschiedenen intermediären Carbanionen zurückzuführen. Wird die Polymerisation von Isopren in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan durchgeführt, wird fast ausschließlich 1,4-verknüpftes Polyisopren gebildet. Es bildet sich durch Delokalisation ein primäres Carbanion. Im Gegensatz zu einem sekundären oder tertiären Carbanion ist dieses aufgrund des induktiven Effektes der Kohlenstoffatome stabiler, was zur Bildung von überwiegend 1,4-Polyisopren führt. In polaren Lösungsmitteln wie THF dagegen bilden sich überwiegend 3,4- und 1,2-verknüpftes Polyisopren. Polare Lösungsmittel sind in der Lage, die sekundären und tertiären Carbanionen zu stabilisieren, weshalb vorzugsweise 1,2- und 3,4-verknüpfte Mikrostrukturen gebildet werden.^[283]

Durch die Wahl des Lösungsmittels lassen sich bei Polydienen also verschiedene Strukturisomere in unterschiedlichen Anteilen generieren, die unterschiedliche physikalische Eigenschaften (wie zum Beispiel unterschiedliche Glasübergangstemperaturen) aufweisen.

4.5.2. Grundlagen der Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation gehört wie die Suspensions- und Dispersionspolymerisation zu den Polymerisationstechniken in heterogener Phase, mit der kolloidale, sphärische Polymere synthetisiert werden können. Allgemein bestehen Heterophasenpolymerisationssysteme aus einer (meist hydrophoben) dispersen Monomerphase und einem (meist wässrigen) Dispersionsmedium, wobei der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus i.d.R. radikalischer Natur ist. Anhand verschiedener Kriterien wie Form und Größe der entstehenden Partikel, der Reaktionsmischung (Zusatz von Tensiden, Emulgatoren, Co-Solvens o. Ä.), der Reaktionskinetik sowie des Partikelbildungsmechanismus kann eine Zuordnung der verschiedenen Polymerisationsmethoden erfolgen, wobei nachfolgend auf die Emulsionspolymerisation eingegangen werden soll.^[284-288]

Grundlegende Bestandteile der Emulsionspolymerisation sind Wasser (oder polare Alkohole) als Dispersionsmedium, ein wasserlöslicher Initiator, ein (nahezu) wasserunlösliches Monomer sowie Tenside.^[285]

Zu Beginn der Polymerisation liegt das Monomer fein dispergiert im Dispersionsmedium vor und wird durch die Tensidmoleküle in Mikrometer große Monomertröpfchen stabilisiert. Gleichzeitig bilden die Tensidmoleküle überhalb der kritischen Mizellenkonzentration Nanometer große sphärische Mizellen aus, die teilweise Monomermoleküle beinhalten können.

In Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit des Monomers können auch Monomermoleküle in der wässrigen Phase vorliegen.^[285]

Der weitere Polymerisationsverlauf lässt sich nach der Theorie von HARKINS, SMITH und EWART in die Teilchenbildungs- oder Nukleationsphase, die Wachstumsphase und die Verarmungsphase einteilen (vgl. **Abbildung 24**).^[289–291]

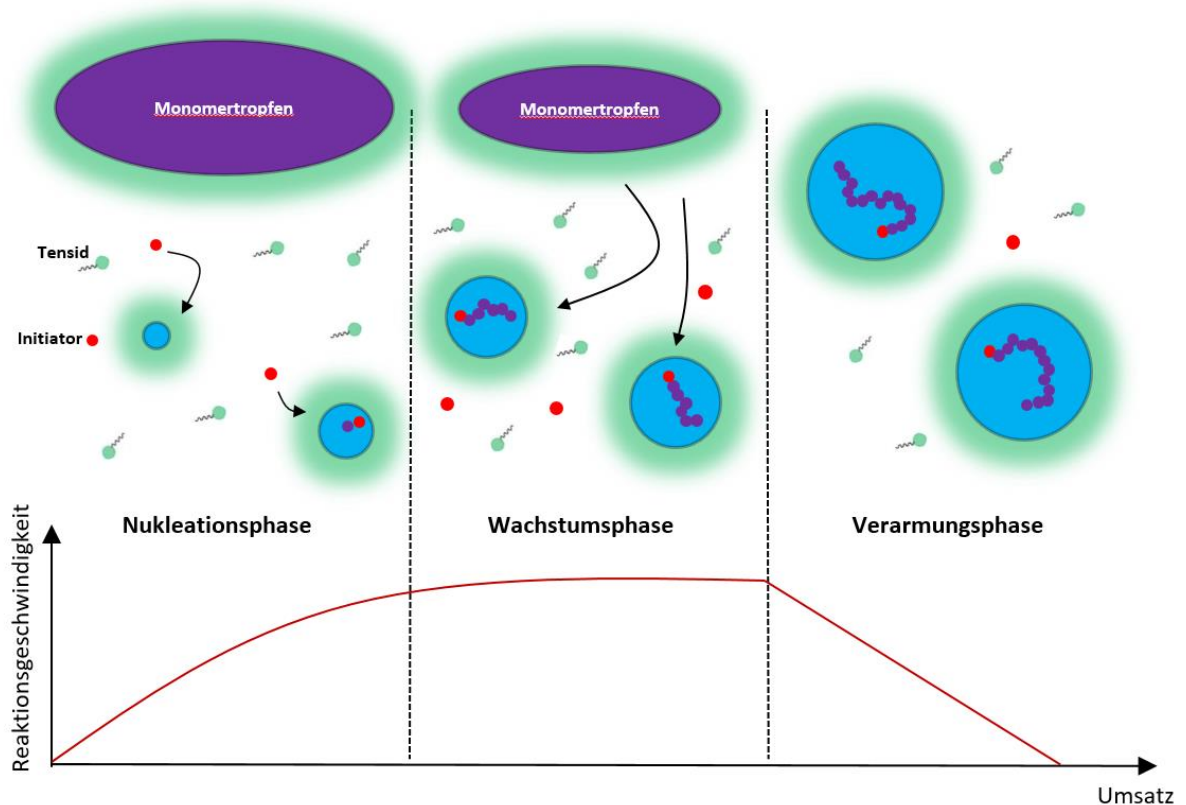


Abbildung 24: Visualisierung des Polymerisationsverlaufs der Emulsionspolymerisation nach HARKINS et al. sowie der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Umsatz. In Anlehnung an die Literatur.^[285,289]

In der Teilchenbildungs- oder Nukleationsphase zerfällt der Initiator in wässriger Phase und bildet Radikale, die anschließend in die Mizellen diffundieren und das darin enthaltene Monomer polymerisieren, wobei sich Latexpartikel bilden. Aufgrund statistischer Überlegungen ist eine Polymerisation in den Mizellen viel wahrscheinlicher als in den Monomertropfen.

Neben der beschriebenen heterogenen Nukleation in den Mizellen, ist die von FITCH und TSAI beschriebene homogene Nukleation bekannt. Nach diesem Modell kommt es zur Polymerisation von in Wasser gelösten Monomeren, die Oligomerradikale bilden. Mit zunehmender Kettenlänge bilden diese Oligomerradikale selbst tensidähnliche Strukturen aus, die entweder in die Mizellen diffundieren oder durch weiteres Tensid stabilisiert werden und so die

Polymerisation fortsetzen. Welches Modell den Nukleationsprozess letztendlich akkurater beschreibt, hängt dabei maßgeblich von der Löslichkeit des Monomers in Wasser ab.^[292–295]

Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt in der ersten Phase stark an. Mit fortschreitender Polymerisation kommt es zum Wachstum der Latexpartikel, die durch Tenside leerer Mizellen stabilisiert werden. Das Ende der Nukleationsphase ist erreicht, wenn keine leeren Mizellen mehr im System vorhanden sind. In der anschließenden Wachstumsphase diffundieren Monomermoleküle aus den vorhandenen Monomertropfen in die wachsenden Partikel. Aufgrund des Gleichgewichts zwischen Quelldruck der Partikel und der Grenzflächenspannung kommt es zu einem gleichmäßigen Wachstum. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in dieser Phase nicht mehr an, sondern bleibt näherungsweise konstant. Das Ende der Wachstumsphase ist erreicht, wenn keine Monomertropfen mehr vorhanden sind. In der nachfolgenden Verarmungsphase reagiert lediglich noch vorhandenes Restmonomer in den Latexpartikeln ab. Folglich sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, bis sie zum Erliegen kommt.^[289–291]

Ein großer Vorteil der Emulsionspolymerisation ist die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium. Neben ökologischen und ökonomischen Aspekten besitzt dieses eine sehr hohe Wärmekapazität, wodurch jederzeit ein sehr guter Wärmetransport gewährleistet werden kann. Dadurch kann der TROMMSDORFF-NORRISH-Effekt (Gel-Effekt) verhindert werden, wodurch auch bei hohen Umsätzen eine geringe Viskosität vorliegt. Ein weiterer Vorteil ist die große Anzahl an polymerisierbaren Monomeren wie bspw. Diene, Vinylmonomere und (Meth)Acrylate. Darüber hinaus stehen der Methode eine große Bandbreite an verschiedenen Initiatoren und Tensiden zur Verfügung, wodurch die Reaktionsbestandteile variabel einstellbar sind.^[284,285]

Mit der Emulsionspolymerisation können Polymerpartikel mit Durchmessern von 50-700 nm hergestellt werden. Die erhaltenen Polymere können direkt aus der Dispersion verwendet werden und finden somit Einsatz als Farben, Lacke, Beschichtungen oder als Additive in der Papierherstellung, weshalb diese Polymerisationsmethode industriell von großer Bedeutung ist.^[285,286]

Neben der bereits beschriebenen Variabilität hinsichtlich der Reaktionszusammensetzung, ist es möglich, durch weitere diverse Prozessparameter wie z.B. Temperatur und Durchmischung aber auch der Reaktionsführung, Größe, Form und Dispersität der erhaltenen Partikel zu beeinflussen und einzustellen.^[284,285,294–300]

Hinsichtlich der Reaktionsführung kann die Emulsionspolymerisation im *batch*, kontinuierlich oder semikontinuierlich durchgeführt werden. Im *batch* werden alle Edukte zusammengegeben

und die Polymerisation wie beschrieben bis zum Ende durchgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren werden stetig unter Entfernung vorhandener Partikel neue Edukte zugeführt, sodass die Verarmungsphase nie erreicht wird. Bei der semikontinuierlichen Reaktionsführung werden der laufenden Reaktion ebenfalls kontinuierlich Edukte zugeführt, aber ohne Partikel zu entnehmen. Durch diese Methode kann die Wachstumsphase verlängert werden, wodurch größere Partikel erhalten werden können.^[297,299]

Eine besondere Methode der semikontinuierlichen Prozessführung durch die nicht nur die Größe, sondern auch die Zusammensetzung und Dispersität eingestellt werden kann, stellt die *starved-feed*-Emulsionspolymerisation dar. Hierbei wird ein Latex über das *batch* Verfahren hergestellt und bis zur Verarmungsphase reagieren gelassen. Im Anschluss wird eine Monomer-Emulsion bestehend aus Monomer, Tensid und Wasser langsam zugegeben. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymere größer ist, als die Dosiergeschwindigkeit der Monomeremulsion, um eine erhöhte Monomerkonzentration und damit Sekundärnukleationen zu vermeiden. Da es sich bei dem Partikelwachstum um einen selbstschärfenden Prozess handelt und dieser proportional mit dem dosierten Monomervolumen zusammenhängt, kann die Dosierung beendet werden, wenn die gewünschte Partikelgröße erreicht ist, wobei monodisperse Partikel erhalten werden (Abweichung des mittleren Durchmessers kleiner als 5%).^[300-302]

Neben der Größe und Monodispersität können mittels der *starved-feed* Emulsionspolymerisation auch Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung und Architektur generiert werden.^[303-308]

Nach Polymerisation eines Monomers kann z.B. eine weitere Monomeremulsion bestehend aus einem anderen Monomer zudosiert werden, wodurch sogenannte Strukturlatices erhalten werden.^[299,309] Ähnlich der Blockcopolymere können sich diese Segmente in Abhängigkeit verschiedener Parameter entmischen, wodurch verschiedene Partikelmorphologien erhalten werden können wie z.B. Kern-Schale Partikel, Partikel mit Gradient oder Multi-Kern-Partikel („Salami-Partikel“). Außerdem ist es möglich, über spezielle Verfahren formanisotrope, also nicht sphärische, Partikelmorphologien wie Janus- oder Himbeerpartikel zu generieren (vgl. **Abbildung 25**).^[297,304,309-316]

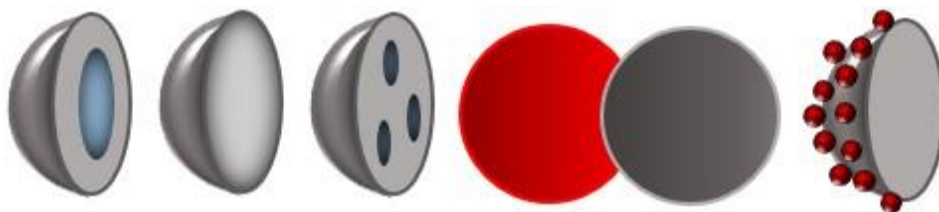


Abbildung 25: Partikelmorphologien, die über die *starved-feed*-Emulsionspolymerisation erhalten werden können. Von links nach rechts: Kern-Schale-Partikel, Gradient-Partikel, Multi-Kern-Partikel, Januspartikel, Himbeerpartikel. In Anlehnung an die Literatur.^[309]

5. Auswertung der Ergebnisse und Diskussion

5.1. Strategie 1 – Synthese des kolloidalen Polymersystems

Für die Herstellung des in **Abbildung 4** gezeigten PPZ-funktionalisierten Polymerkolloids müssen zunächst einzelne Bausteine synthetisiert werden, damit diese schlussendlich in einem konvergenten Syntheseschritt zusammengefügt werden können (vgl. **Abbildung 26**).

So sollen zunächst die Polyaminophosphazene-Homopolymere mit lateraler funktionalisierter Vinylfunktionalität mittels kationischer Polymerisation synthetisiert werden.

Im Anschluss daran soll der Aufbau des PS-PBuA-Polymerlatex mittels *starved-feed*-Emulsionspolymerisation erfolgen. Um den Einfluss des Partikeldurchmessers auf die mechanischen Eigenschaften des Papiers zu untersuchen, sollen Polymerlatexes mit unterschiedlichen Durchmessern hergestellt werden. Auf diese Kern-Schale Partikel sollen daraufhin die synthetisierten Polyaminophosphazene aufgebracht werden. Die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt anhand der folgenden Unterkapitel.

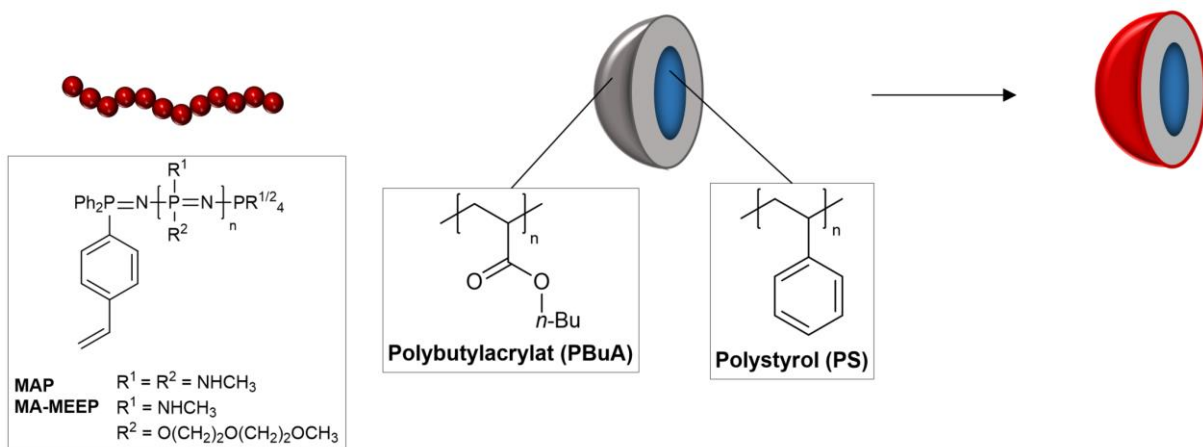


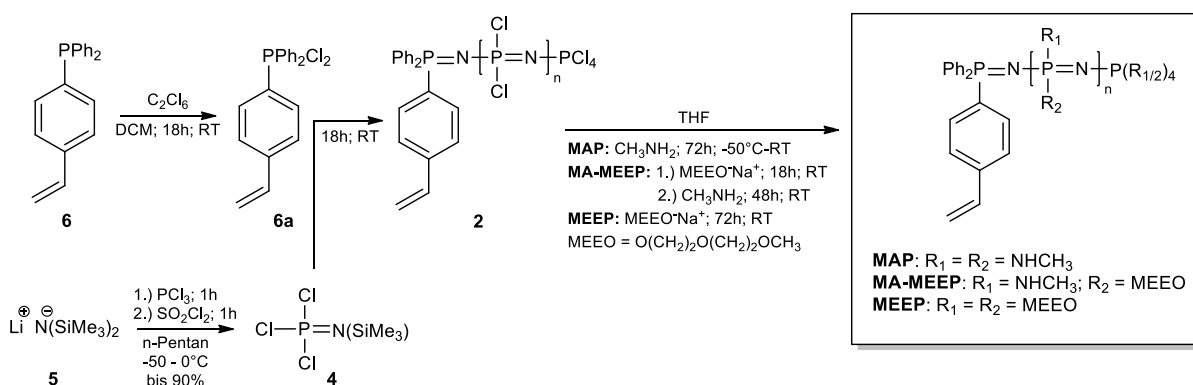
Abbildung 26: Herzustellende Polymerbausteine, die in einem konvergenten Syntheseschritt zum gewünschten Polymer zusammengefügt werden.

5.1.1. Synthese der Poly(amino)phosphazene – MAP und MA-MEEP

Die Synthese der Polyphosphazene-Homopolymere mit lateraler Vinylfunktionalität erfolgte in Anlehnung an die Literatur nach **Schema 11**.^[136,211]

Zunächst sollte das literaturbekannte Poly-bis(methylamino)phosphazene MAP hergestellt werden. Da für die Synthese von Polyaminophosphazenen wie bspw. MAP Nebenreaktionen bekannt sind (vgl. **Abschnitt 4.4.1**), sollte zusätzlich ein literaturunbekanntes,

gemischtsubstituiertes Poly-bis[methylamino-co-2-methoxyethoxy(2-ethoxy)]-phosphazen (MA-MEEP) hergestellt werden. Werden Chlor-Atome zunächst durch durch stabile Alkoholate und erst im Anschluss mit Aminfunktionen ersetzt, könnte die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen reduziert werden. Damit potentiell auftretende Nebenreaktionen der polymeranalogen Umsetzungsreaktion eindeutig zugeordnet werden können, sollte als Referenzpolymer das bekannte Poly-bis[2-methoxyethoxy(2-ethoxy)]phosphazen (MEEP) synthetisiert werden.



Schema 11: Reaktionsschema zur Synthese der Polyphosphazene MAP, MA-MEEP und MEEP.

Zuerst erfolgte die Synthese des Präkursorpolymers PDCP **2** mittels kationischer Polymerisation von TCPA **4**. Als Initiator wurde das literaturbekannte Dichlorodiphenyl(4-vinylphenyl)-phosphoran **6a** verwendet, welches zunächst *in-situ* aus Diphenyl(4-vinylphenyl)phosphin **6** und Hexachlorethan in Dichlormethan (DCM) generiert wurde. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei nach 18h vollständiger Umsatz ermittelt werden konnte. Im Anschluss wurde das literaturbekannte Monomer TCPA hergestellt, welches nach Vakuumdestillation mit einer Ausbeute von 78% erhalten wurde. Nach Zugabe des Monomers zu dem Initiator konnte nach 18h im ³¹P-NMR-Spektrum vollständiger Umsatz ermittelt werden (vgl. **Abbildung 27**). Da mit Ausnahme des Produktsignals bei -18 ppm keine weiteren Signale im ³¹P-NMR-Spektrum des PDCP auszumachen sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich im Zuge der Polymerisation keine signifikanten Mengen niedermolekularer, zyklischer oder offenkettiger Nebenprodukte bildeten.

Im Anschluss erfolgte die polymeranalogue Umsetzung des PDCP mit Methylamin sowohl mit als auch ohne 2-(2-Methoxyethoxy)ethanolat (MEEO) zu MAP, MA-MEEP und MEEP. Für die Herstellung des disubstituierten MA-MEEP wurde das PDCP zunächst mit MEEO versetzt, bevor eine weitere Umsetzung mit Methylamin erfolgte.

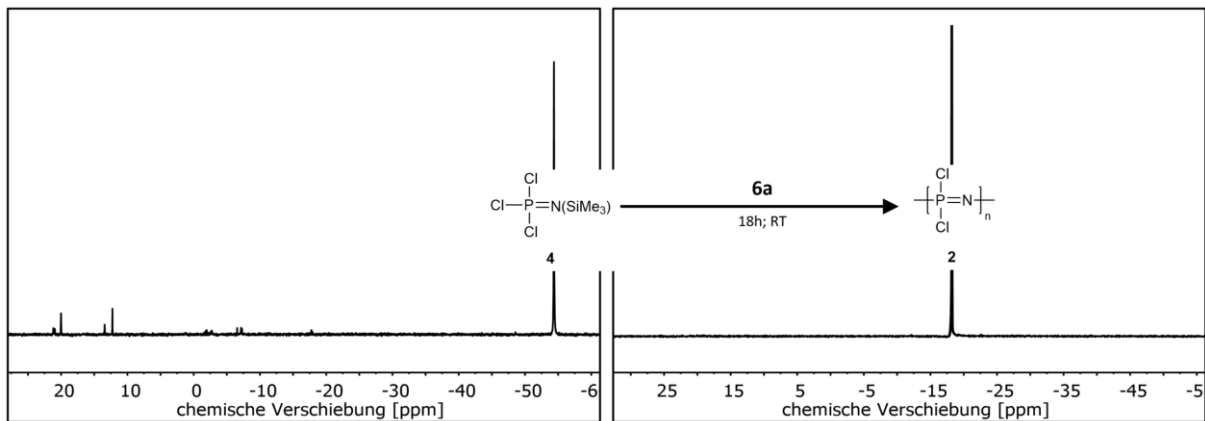


Abbildung 27: Ausschnitte der ^{31}P -NMR-Spektren (in CDCl_3) von TCPA (links) und PDCP (rechts).

Bei der Verwendung von Methylamin für die Synthese von MAP und MA-MEEP wurde analog der Literatur ein großer Überschuss Methylamin verwendet, um zu gewährleisten, dass entstehendes HCl während der Reaktion nicht durch bereits an das Polymerrückgrat gebundene Amingruppen neutralisiert wird. Außerdem erfolgte die Reaktion mit Methylamin zunächst bei sehr geringen Temperaturen (-50°C), um Quervernetzungen zu vermeiden, ehe die Reaktion bei Raumtemperatur fortgesetzt wurde. Nach entsprechender Reaktionszeit konnten mittels ^{31}P -NMR keine P-Cl-Bindungen in den Polymeren detektiert werden, sodass die Polymere zur Entfernung niedermolekularer Salze mittels Dialyse gereinigt wurden.

Die Polymere MEEP und MA-MEEP konnten mit exzellenten Ausbeuten von 99% bzw. 96% erhalten werden, während die Ausbeute von MAP nach der Reinigung lediglich 7% betrug. Das Rohprodukt von MAP, theoretisch bestehend aus dem Polymer und niedermolekularen Aminalsalzen, wurde dagegen mit einer Ausbeute von 98% erhalten. Diese Beobachtungen zeigten erste Indizien eines Abbaus von MAP.

Weitere Analysen der Polymere erfolgten mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), ^{31}P -, ^1H -NMR-Spektroskopie, Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung-Flugzeitanalyse Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) und Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC).

In **Abbildung 28** sind Elugramme der GPC mit Dimethylformamid (DMF) als Eluent der gereinigten Endprodukte MA-MEEP, MEEP und MAP sowie des Rohproduktes von MAP vor der Reinigung dargestellt. Signale bei größeren Elutionsvolumina (V_E) resultieren aus einer größeren Retention des Analyten in der Säule, sodass diesen Signalen – vorausgesetzt es findet keine enthalpische Wechselwirkung der Probe mit dem Säulenmaterial statt – qualitativ geringere Molekulargewichte zugeordnet werden können. **Tabelle 3** zeigt die theoretischen

und experimentell, gegen Polymethylmethacrylatstandards (PMMA), erhaltenen Molekulargewichte.

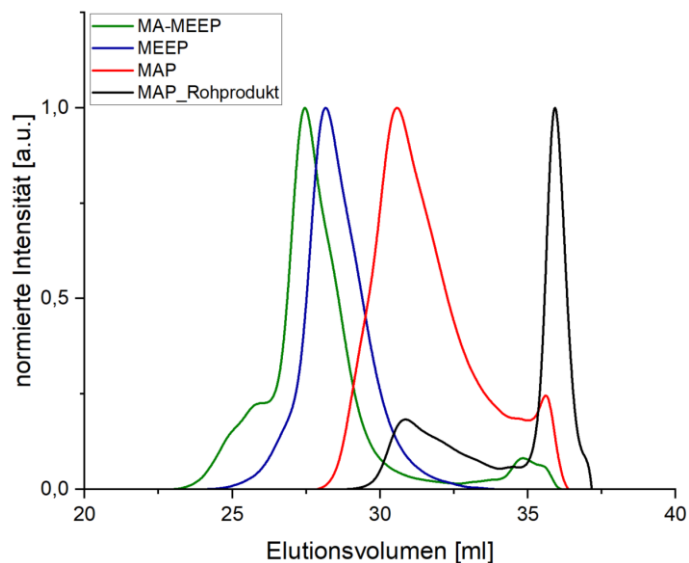


Abbildung 28: Ausschnitt der Elugramme der GPC mit DMF und LiBr als Eluent von MAP, MA-MEEP und MEEP sowie des Rohprodukts von MAP.

Tabelle 3: Theoretische und experimentelle Molekulargewichte M_n , M_w sowie D und Polymerisationsgrade P_n der Signale aus den Elugrammen in **Abbildung 28**.

Polymer		M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n
MAP	Theo	7250	7250	-	69
	Exp.	3600	4600	1,3	34
MA-MEEP	Theo	13440	13440	-	69
	Exp.	17400	25000	1,4	89
MEEP	Theo	19616	19616	-	69
	Exp.	10860	14500	1,3	38

Anhand des sehr einheitlichen Signals des Elugramms von MEEP sowie der erhaltenen Dispersität von $D = 1,3$ wird deutlich, dass die Polymerisation zur Bildung des Präkursopolymers PDCP 2 nach kontrollierten Gesetzmäßigkeiten verlief. Die experimentell erhaltenen Molekulargewichte sind ungefähr um den Faktor zwei geringer als theoretisch zu erwarten, was auf unterschiedliche hydrodynamische Volumina der Probe und dem Standard zurückgeführt werden kann. Aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina können sich die Elutionszeiten und damit die zugeordneten Molekulargewichte des Standards und des zu analysierenden Polymers deutlich unterscheiden.

In den Elugrammen von MAP und MA-MEEP sind mehrere Signale zu beobachten. Bei MAP sowie des Rohproduktes sind Signale bei V_E ca. 31 mL und 36 mL in jeweils unterschiedlichen Intensitäten zu sehen, die auf unterschiedliche Strukturen hinweisen. Vor der Reinigung

dominiert das Signal bei V_E ca. 36 mL, bei dem es sich aufgrund der sehr niedrigen Molekulargewichte von ca. 500 g/mol um niedermolekulare (Neben)Produkte handeln muss. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass es sich bei diesem Molekulargewicht um die untere Trenngrenze der Säule handelt, sodass eine vollständige Auftrennung der Probe in diesem Bereich nicht gegeben ist. Nach der Reinigung ist dieses Signal nahezu verschwunden und das Signal bei V_E ca. 31 mL überwiegt, welches mit einem Molekulargewicht von ca. 4000 g/mol dem Polymer MAP zugeordnet werden kann. Diese Beobachtungen zeigen eindeutig die Bildung niedermolekularer Abbauprodukte und erklären die geringen Ausbeuten nach der Reinigung von MAP. So sind die niedermolekularen Fragmente in der Lage, im Zuge der Dialyse aus der Membran mit einem MWCO (engl. *molecular weight cutt off*) von 1000 g/mol zu diffundieren, weshalb das resultierende Polymer nur mit einer Ausbeute von 7% erhalten wurde.

Bei MA-MEEP kann das Signal der niedermolekularen Fragmente bei V_E ca. 36 mL auch beobachtet werden, allerdings in einem deutlich geringeren Ausmaß. Darüber hinaus kann noch eine Verbreiterung der Verteilung zu Produkten mit höheren Molekulargewichten festgestellt werden (V_E ca. 25 mL), was auf eine partielle Quervernetzung der Ketten hinweist und in einer Verbreiterung der Dispersität von $D = 1,4$ resultiert.

In **Abbildung 29** sind die ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren der gereinigten Polymere MEEP (blau), MA-MEEP (grün) und MAP (rot) dargestellt. Die Zuordnung der Signale von MEEP erfolgen in Anlehnung an die Literatur.^[317]

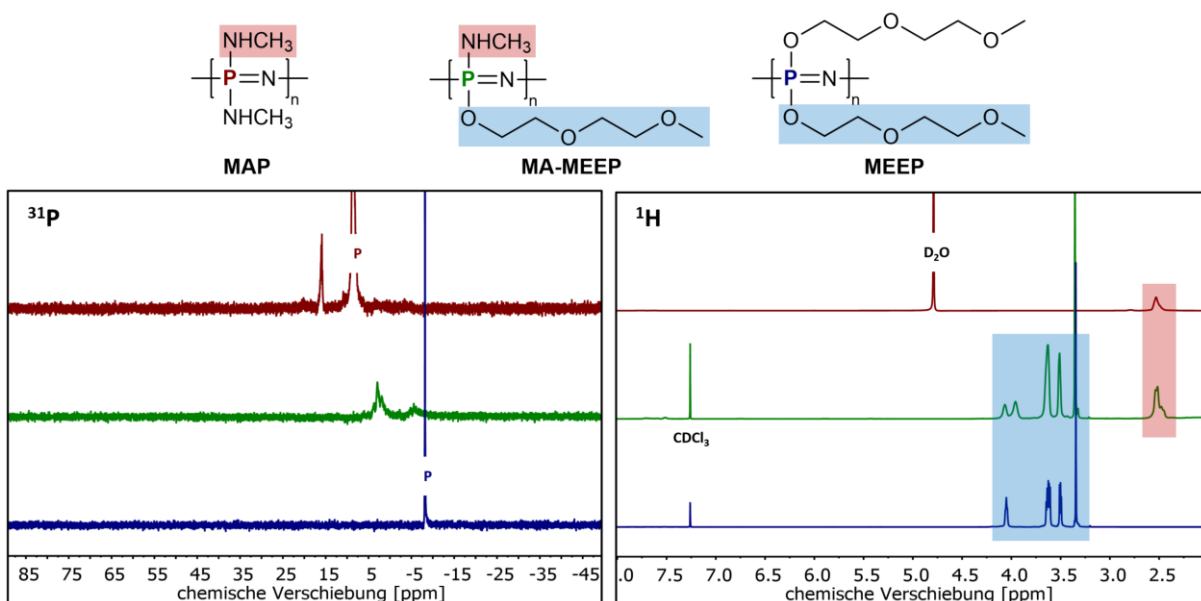


Abbildung 29: Darstellung der ^{31}P -NMR und ^1H -Spektren von MAP (in D_2O ; rot), MA-MEEP (in CDCl_3 ; grün) und MEEP (in CDCl_3 ; blau).

Das ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektrum von MEEP zeigt alle erwarteten Produktsignale. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von MAP zeigt im Einklang mit der GPC-Analyse zwei diskrete Signale, die dem Polymer und dem niedermolekularen Fragment zugeordnet werden können. Aufgrund des Trends, dass Signale für niedermolekulare (zyklische) Phosphazentrusturen relativ zum Polymer tieffeldverschoben auftreten, wird das Signal bei δ ca. 8 ppm dem Polymer zugeordnet. Für die Zuordnung der Phosphoratome im ^{31}P -NMR-Spektrum von MA-MEEP gelten folgende Annahmen:

Aus statistischen sowie sterischen Überlegungen ist anzunehmen, dass zunächst nur ein Chloratom des Phosphors einer Wiederholungseinheit mit dem eingesetzten Alkoholat substituiert wird. Erst nach Zugabe des Amins sollte demnach das zweite Chloratom ersetzt werden, sodass die postulierte Wiederholungseinheit erhalten wird. Da eine derartige Präzision hinsichtlich der Zugabe der Äquivalente des Alkoholats unter realen Laborbedingungen nicht möglich ist, sind vollständige Ether-substituierte Phosphoratome nicht auszuschließen.

Die getroffenen Annahmen spiegeln sich im ^{31}P -NMR-Spektrum wieder, indem zwei diskrete Signale zu erkennen sind. Diese können vollständig Ether-substituierten Phosphoraten (δ ca. 7 ppm) sowie der postulierten Wiederholungseinheit ($\delta \sim 4$ ppm) zugeordnet werden. Anhand des ^1H -NMR-Spektrum von MA-MEEP, welches alle zu erwartenden Protonen der Ether- und Aminogruppe zeigt, können anhand der Integrale die Verhältnisse der Substituenten (R_1 (Amin) und R_2 (Ether)) nach Gleichung (14) berechnet werden.

$$\text{Anteil}_{R_1} = \frac{I_{R_1}/N_{H,R_1}}{\frac{I_{R_1}}{N_{H,R_1}} + \frac{I_{R_2}}{N_{H,R_2}}} \cdot 100\% \quad (14)$$

I_{R_1} entspricht dem relativen Integral eines charakteristischen Signals der Aminogruppe bei $\sim 2,5$ ppm und N_{H,R_1} der Anzahl der Protonen des Signals. I_{R_2} entspricht dem relativen Integral eines charakteristischen Signals der Ethergruppe bei $\sim 3,3$ ppm und N_{H,R_2} der Anzahl der theoretischen Protonen dieses Signals.

$$\text{Anteil}_{R_1 (Amin)} = \frac{2,67/3}{\frac{2,67}{3} + \frac{3}{3}} \cdot 100\% = 47\%$$

Im Polymer MA-MEEP sind mit 47% wie angestrebt nahezu 50% Methylaminofunktionalitäten vorhanden, wobei die Etherfunktionalitäten mit 53% leicht überwiegen, was im Einklang mit den Signalen des ^{31}P -NMR-Spektrums steht.

Um Informationen über die Struktur der Endgruppen der Polymere insbesondere des MA-MEEPs zu erhalten, wurden zusätzlich noch MALDI-TOF-MS-Messungen durchgeführt. Neben den hier gezeigten Auswertungen sei an dieser Stelle auch auf den Anhang verwiesen. Gemäß des Reaktionsmechanismus der kationischen Polymerisation von TCPA müssen sich für MAP und MEEP die in **Abbildung 30** gezeigten Strukturen ergeben. Bei MA-MEEP ist die Struktur aufgrund der unkontrollierbaren polymeranalogen Umsetzung komplexer, insbesondere im Hinblick auf die Endgruppen. Wenn davon ausgegangen wird, dass das Polymer aus der in **Abbildung 30** gezeigten Wiederholungseinheit besteht, ergeben sich insgesamt fünf verschiedene Kombinationen für die Endgruppe PR³⁻⁶ (EG1-5 in **Abbildung 30**).

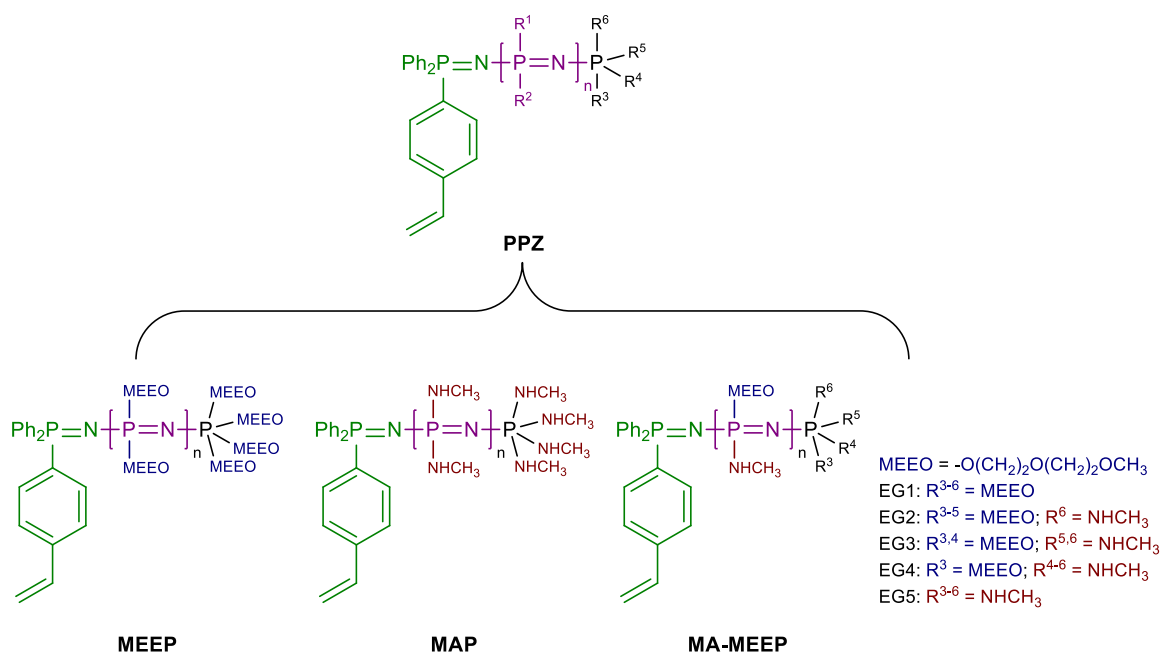


Abbildung 30: Allgemeine und zu erwartende Strukturformeln von MAP, MA-MEEP und MEEP, die mittels der kationischen Polymerisation von TCPA 4 hergestellt wurden. Dabei ergeben sich für die -PR₄-Endgruppe von MA-MEEP theoretisch fünf verschiedene Möglichkeiten (EG1-5).

Aufgrund der Tatsache, dass zuerst eine Substitution mit dem Alkoholat erfolgte, sind die Kombinationen mit überwiegend Methylamineinheiten der Endgruppen (EG4/5) statistisch allerdings weniger wahrscheinlich. Um Hinweise auf die Strukturen zu erhalten, können die Massen der einzelnen Fragmente aus den Strukturformeln mit dem Kation des Leitsalzes (Na⁺) nach Gleichung (15) addiert und mit den Massenpeaks der jeweiligen Spektren verglichen werden.

$$m/z_{PPZ;theo} \left[\frac{g}{mol} \right] = Ini + Wdh. - Einheit \cdot n + EG + Na^+ \quad (15)$$

mit EG = MW der Endgruppe und n = Anzahl der Wiederholungseinheiten.

Die MALDI-TOF-MS Spektren von MEEP, MAP und MA-MEEP sind dem Anhang zu entnehmen. Dabei können sowohl die einzelnen Wiederholungseinheiten (MEEP: 284,3 g/mol; MAP: 105,1 g/mol; MA-MEEP: 194,7 g/mol) bestätigt, als auch Hinweise auf die erwarteten Strukturen erhalten werden. Die Ergebnisse sind allerdings nicht ohne Vorbehalte zur Kenntnis zu nehmen. So ist die Methode der MALDI-TOF-MS sehr stark von der Ionisierbarkeit der Probe abhängig, die wiederum unter anderem von dem verwendeten Matrixmaterial und dem Leitsalz beeinflusst wird.

Abbildung 31 zeigt einen Ausschnitt der überlagerten DSC-Thermogramme der Polymere. Für MEEP kann die erwartete Glasübergangstemperatur $T_{g,lit}$ (MEEP) = -74°C erhalten werden.^[318]

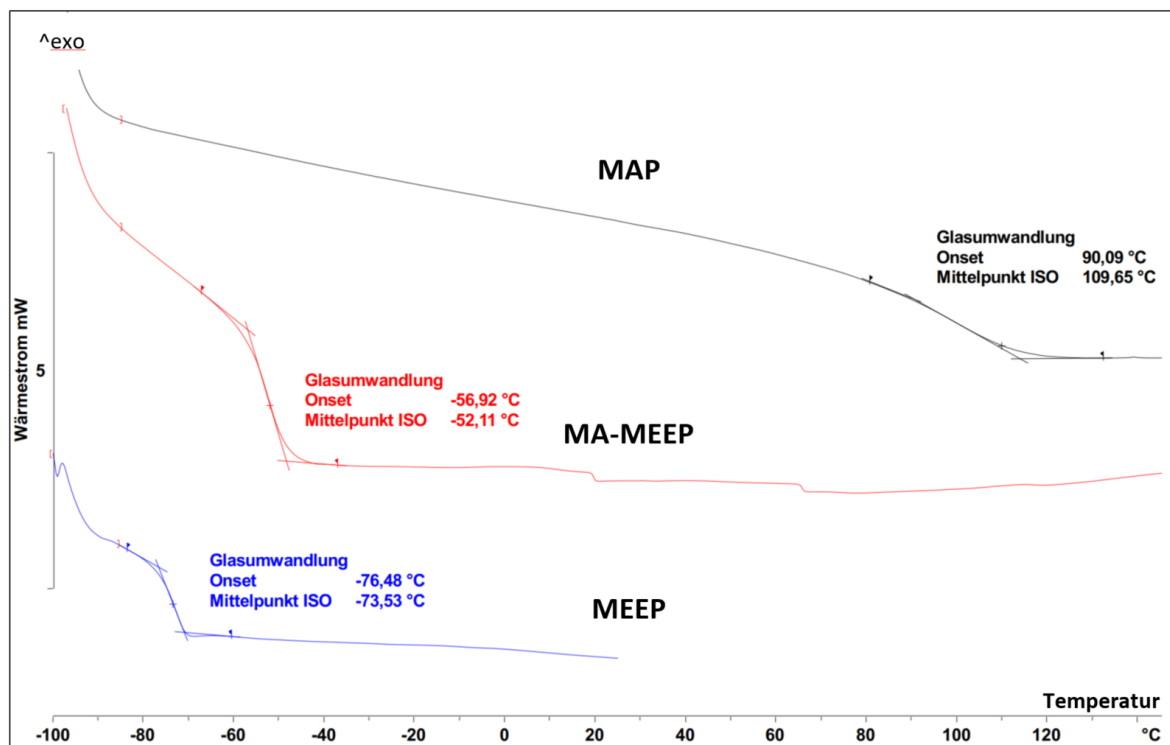


Abbildung 31: Ausschnitt überlagelter Thermogramme des zweiten Heizlaufs der DSC-Messungen von MAP, MA-MEEP (von -100°C - 140°C) und MEEP (von -100°C - 25°C). Es können folgende Glasübergangstemperaturen ermittelt werden: **MAP:** $T_g = 110^{\circ}\text{C}$; **MA-MEEP:** $T_g = -52^{\circ}\text{C}$; **MEEP:** $T_g = -74^{\circ}\text{C}$.

Von MAP wird dagegen eine T_g (MAP) = 110°C erhalten, welche den Literaturwert von $T_{g,lit}$ (MAP) = 14°C deutlich übersteigt.^[153] Um eine präzise Aussage über den Grund der höheren T_g treffen zu können, bedarf es weiterer Analytik.

Die Glasübergangstemperatur des gemischtsubstituierten Polyphosphazens MA-MEEP liegt mit einer T_g (MA-MEEP) = -52°C wie erwartet zwischen denen des MAPs und des MEEPs. Ein Anteil von fast 50% Methylaminogruppen führt somit nur zu einer geringfügigen Erhöhung der T_g

gegenüber reinen MEEP. Derartige Beobachtungen sind bereits aus vorangegangenen Arbeiten mit gemischtsubstituierten Polyphosphazenen bekannt.^[319]

Im Rahmen der durchgeführten Experimente gelang mit der Synthese von Polybis[methylamino-co-2-methoxyethoxy(2-ethoxy)]-phosphazenen (MA-MEEP) die Herstellung eines neuartigen, gemischtsubstituierten Poly(amino)phosphazens mit lateral angebundener Vinylgruppe. Die Substituenten des MA-MEEP bestehen zu 47% aus Methylaminofunktionalitäten und 53% aus Ethereinheiten. Zu Vergleichszwecken wurden außerdem die literaturbekannten Polymere MAP und MEEP hergestellt.

Es konnten einerseits die in der Literatur beschriebenen Nebenreaktion bei der Umsetzung des Präcursorpolymers mit Aminen verifiziert werden aber andererseits auch gezeigt werden, dass sich diese durch Multisubstitution reduzieren lassen.

Während das literaturbekannte MAP gerade einmal mit einer Ausbeute von 7% erhalten wurde, konnte das MA-MEEP mit nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Die GPC-Ergebnisse legen nahe, dass die Nebenreaktionen während der polymeranalogen Umsetzung erfolgen.

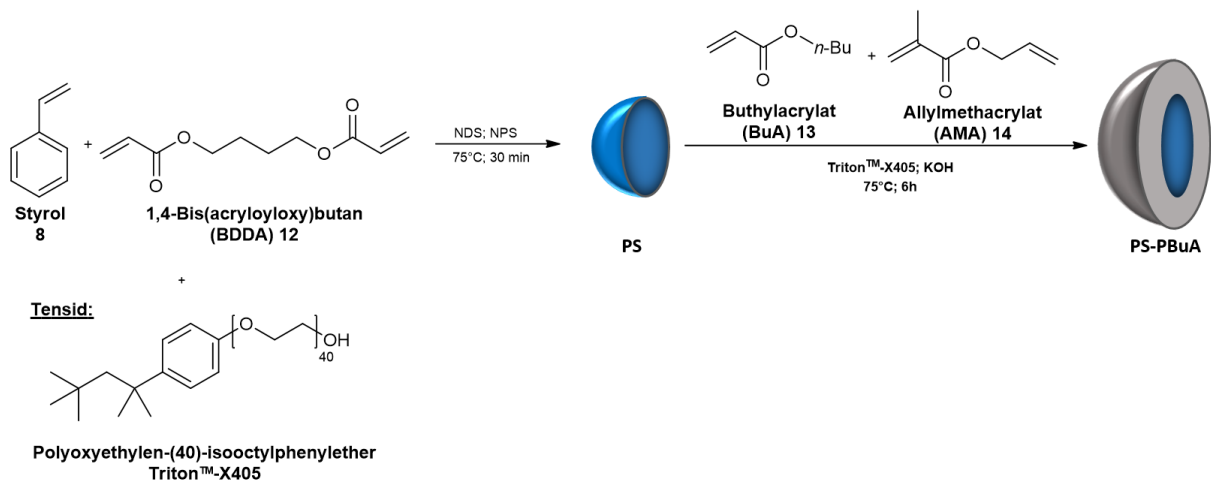
Außerdem konnten durch MALDI-TOF-MS-Analysen sowohl die Wiederholungseinheiten nachgewiesen sowie Hinweise auf die postulierten Strukturen inkl. der Endgruppen erhalten werden.

Die erhaltenen Polymere MA-MEEP und MAP sollen im weiteren Verlauf zur Funktionalisierung der Polymerlatices eingesetzt werden. Doch zunächst wird auf die Synthese der PS-PBuA Kern-Schale-Partikel eingegangen.

5.1.2. Synthese des PS-PBuA-Polymerlatex

Die Synthese der kolloidalen PS-PBuA-Partikel erfolgte nach **Schema 12** mittels *starved-feed* Emulsionspolymerisation.

Auf einen stabilen Kern, bestehend aus quervernetztem Polystyrol, sollte eine Schale Polybutylacrylat aufgebracht werden, welche dem Partikel Elastizität verleiht. Dabei wurden der Kern- sowie der Kern-Schale-Synthese zur Stabilisation neben den Monomeren Styrol **8** und Butylacrylat **13** vernetzende Comonomere – BDDA **12** und AMA **14** – zugefügt. Damit es zu Coulombwechselwirkungen der Polymere mit den Papierfasern kommen kann, wurde für die Synthesen der Partikel das nicht ionische Tensid Polyoxyethylen(40)-isooctylphenylether (TritonTM-X405) zur Bildung und Stabilisierung der Mizellen eingesetzt.



Schema 12: Syntheschema zur Herstellung der PS-PBuA Kern-Schale-Partikel.

Zuerst wurde der quervernetzte Polystyrolkern synthetisiert. Hierfür wurden die Monomere Styrol **8** und BDDA **13** vorgelegt und mit dem Initiatorgemisch Natriumdisulfid (NDS) und Natriumpersulfat (NPS) initiiert. Nach 30 Minuten wurde zur Synthese der Schale eine Monomeremulsion aus Butylacrylat **13** und ALMA **14** mittels Dosiereinheit zugegeben. Nach vollständiger Dosierung des Monomergemisches wurden die PS-PBuA-Partikel filtriert und mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Elektronenmikroskopie (TEM und REM) analysiert. Ein Teil der PS-PBuA-Dispersion wurde zum Wachstum reinitiiert und sukzessive mit weiterer Monomeremulsion versetzt. Auch dieses Produkt wurde filtriert (PS-PBuA-PBuA) und mittels DLS, TEM und REM analysiert.

In **Abbildung 32** sind die DLS-Messungen des PS-Kerns und der PS-PBuA-Suspensionen sowie die TEM-Bilder der PS-BuA-Partikel zu sehen. Dabei zeigt sich gemäß DLS die Bildung monodisperser Partikel mit Durchmessern von 229 bzw. 415 nm bei Abweichungen von 1-2% (vgl. **Tabelle 4**). Die Einheitlichkeit der Partikel wird durch die TEM-Messungen bestätigt. Die Partikeldurchmesser sind mit 196 und 401 nm wie erwartet marginal kleiner, was auf die Quellung der Partikel bei der DLS-Messung zurückgeführt werden kann. Mit Volumenanteilen der PBuA-Schale von >94% bestehen die Partikel maßgeblich aus elastischen Anteilen.

In **Abbildung 33** sind darüber hinaus noch REM-Bilder der Partikel gezeigt. Die erfolgreich synthetisierten Kern-Schale-Dispersion wurden im Anschluss zur Funktionalisierung weiter eingesetzt.

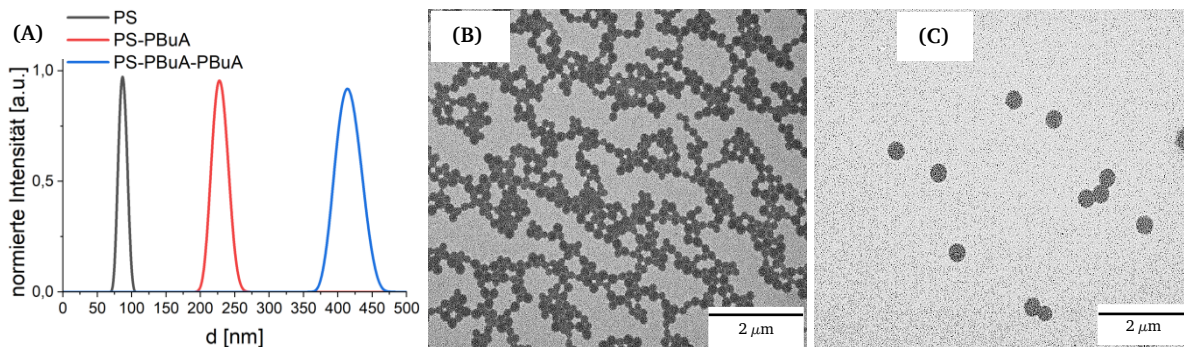


Abbildung 32: DLS-Messungen der Kern- und Kern-Schale-Partikel **(A)** sowie exemplarisch TEM-Aufnahmen der Kern-Schale-Partikel **(B)**: PS-PBuA; **(C)**: PS-PBuA-PBuA.

Tabelle 4: Partikeldurchmesser d sowie die prozentuale Abweichung σ und Volumenanteile der PBuA Schale der PS-PBuA-Partikel, die aus DLS- und TEM-Messungen erhalten wurden.

	d_{DLS} [nm]	σ_{DLS} [%]	Anteil _{PBuA;DLS} [%]	d_{TEM} [nm]	σ_{TEM} [%]
PS	89 (± 1)	1	-	-	-
PS-PBuA	229 (± 2)	1	94	196 (± 10)	5
PS-PBuA-PBuA	415 (± 8)	2	99	401 (± 20)	5

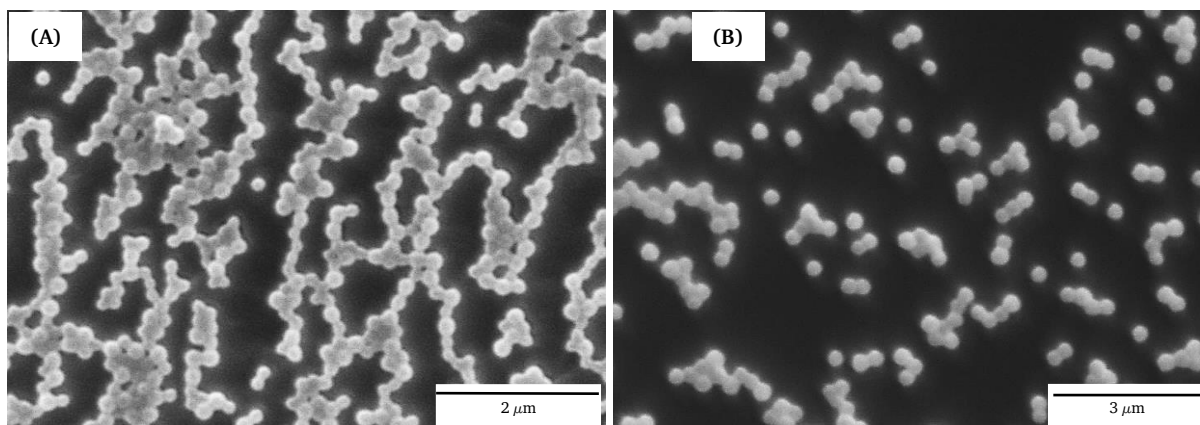
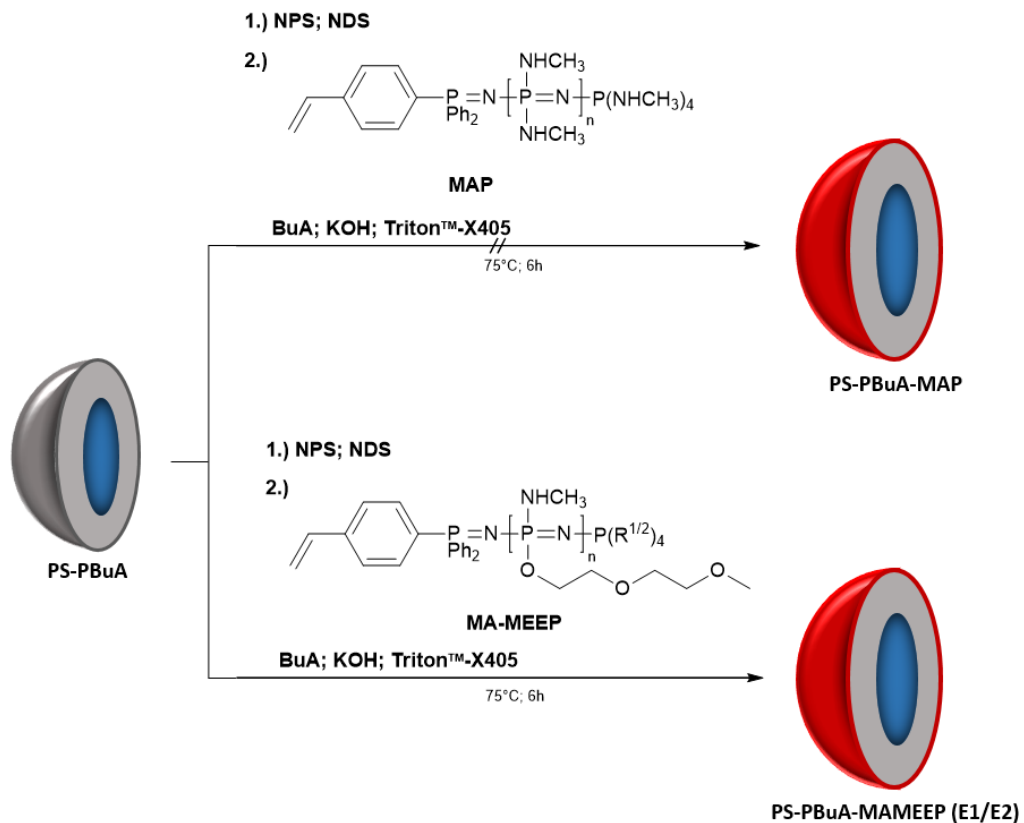


Abbildung 33: REM-Aufnahmen der PS-PBuA- **(A)** sowie der PS-PBuA-PBuA-Partikel **(B)**.

5.1.3. Funktionalisierung des Polymerlatex mit MAP und MA-MEEP

Zur Funktionalisierung der flexiblen Kern-Schale-Partikel mit den Polyaminophosphazenen MAP und MA-MEEP wurden die PS-PBuA-Partikel vorgelegt, mit NDS/NPS reinitiiert und mit einer Monomeremulsion bestehend aus den hergestellten Polyphosphazenen MAP und MA-MEEP (5wt% relativ zur Partikelmasse), Tensid und BuA 13 versetzt (vgl. **Schema 13**).



Schema 13: Syntheschema zur Funktionalisierung der Kern-Schale-Partikel mit den hergestellten Polyaminophosphazenen.

Zuerst wurde versucht, das Polyphosphazenen MAP auf die Partikel aufzubringen. Kurz nach Dosierung der Monomeremulsion war eine Agglomeration der Partikel erkennbar, sodass keine stabile Suspension erhalten werden konnte und der Ansatz verworfen wurde.

Die Funktionalisierung der PS-PBuA- und PS-PBuA-PBuA-Partikel mit MA-MEEP dagegen führten zu stabilen Suspensionen E1 und E2. Die erhaltenen Suspensionen wurden im Anschluss mittels DLS, TEM, REM, energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), Elementaranalyse und pH-Wert abhängigem Zetapotential auf die kovalente Anbindung des Polyphosphazenen MA-MEEP untersucht.

In **Abbildung 34** und **Abbildung 35** sind die DLS-Messungen, TEM-Bilder und REM-Aufnahmen der mit MA-MEEP funktionalisierten Partikel E1 und E2 dargestellt. Dabei zeigen die Ergebnisse der DLS-Messungen sowohl qualitativ als auch quantitativ mit 277 nm und 467 nm ein signifikantes Wachstum der Partikel von 21% und 12% (vgl. **Tabelle 5**).

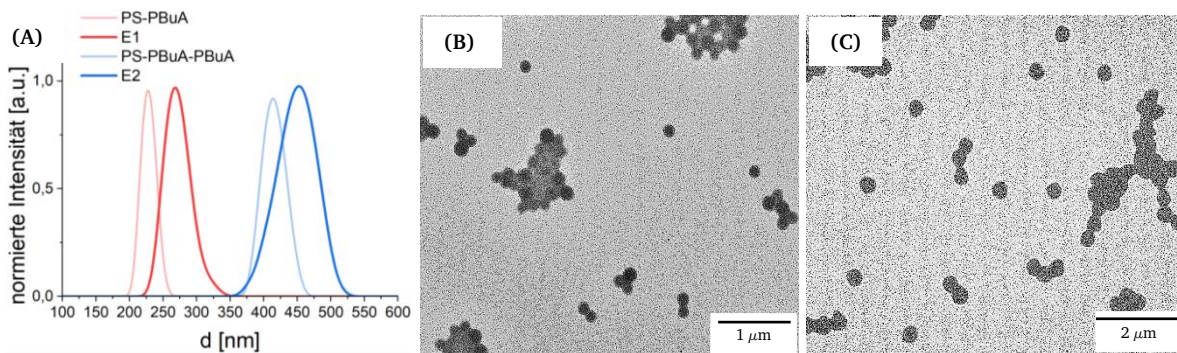


Abbildung 34: DLS-Messungen von PS-PBuA-MAMEEP (E1/2) **(A)** sowie exemplarische TEM-Aufnahmen von E1 **(B)** und E2 **(C)**.

Tabelle 5: Partikeldurchmesser d sowie die prozentuale Abweichung σ Emulsionen E1 und E2, die aus DLS- und TEM-Messungen erhalten wurden.

	d_{DLS} [nm]	σ_{DLS} [%]	d_{TEM} [nm]	σ_{TEM} [%]
E1	277 (± 3)	1	199 (± 8)	4
E2	467 (± 14)	3	403 (± 20)	5

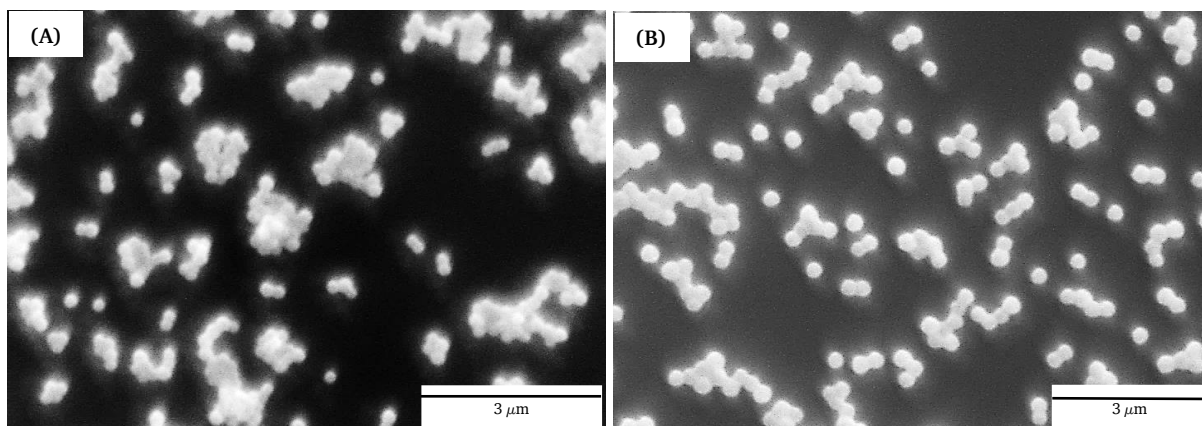


Abbildung 35: REM-Aufnahmen von E1 **(A)** und E2 **(B)**. Die Monodispersität der Partikel kann qualitativ bestätigt werden.

Aufgrund des zugegebenen Anteils der Monomeremulsion ist ein derartiges Wachstum jedoch nicht zu erwarten, sodass dieses Wachstum auf die Zunahme des hydrodynamischen Volumens aufgrund des amphiphilen Polyphosphazens zurückgeführt werden kann. Bei Betrachtung der Partikeldurchmesser der TEM-Ergebnisse wird die Hypothese bestätigt, da im Rahmen der Abweichungen keine signifikante Zunahme der Partikeldurchmesser festzustellen ist.

Weiterführend wurden die Suspensionen mit TEM/EDX auf Phosphor analysiert. Diese sind in **Abbildung 36** dargestellt. Es wurden EDX-Messungen für TEM-Ausschnitte mit und ohne Partikel durchgeführt. Sowohl für E1 (rot) und E2 (blau) konnte nach Hintergrundmessung (schwarz) qualitativ ein Signal der Energie bei ca. 2,01 keV festgestellt werden, welches der

Anregungsenergie der K_{α} -Schale von Phosphor entspricht. Diese Beobachtung stützt die Hypothese, wonach das PPZ kovalent mit den Partikeln verknüpft ist.

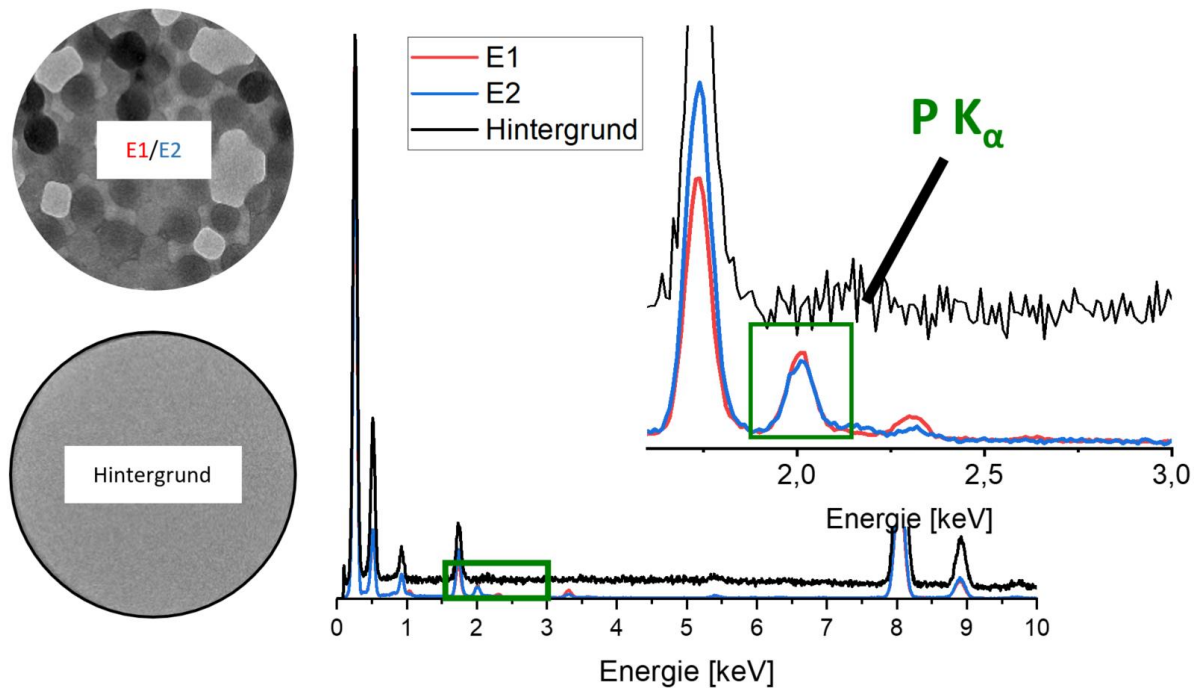


Abbildung 36: Ergebnisse der EDX-Messung von Bereichen ohne Polymerpartikel (schwarz) und mit Polymerpartikel E1 (rot) und E2 (blau). Es kann für Proben mit E1 und E2 qualitativ ein Signal bei 2,01 keV festgestellt werden, welches der Anregungsenergie der K_{α} -Schale von Phosphor entspricht.

Abbildung 37 zeigt pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen von unfunktionalisierten PS-PBuA-Partikeln sowie E1 und E2. Die PS-PBuA-Partikel ohne pH-responsive Oberflächenfunktionalitäten zeigen im gesamten gemessenen pH-Wert-Bereich wie erwartet negative Zetapotentiale.

Nach der Funktionalisierung der Partikel mit einem pH-responsiven Polyaminophosphazen ist hingegen ein veränderter Verlauf des Zetapotentials zu beobachten. Im sauren Milieu (pH ca. 3-6) nimmt ζ positive Werte an, was auf die Protonierung der Aminfunktionalitäten im Polyphosphazen MA-MEEP zurückzuführen ist. Da das Dissoziations-Assoziationsgleichgewicht eines schwachen Polyelektrolyten abhängig vom pH-Wert ist, kann ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen pH-Wert und Zetapotential festgestellt werden. Mit steigenden pH-Werten werden die quaternären Amingruppen sukzessive deprotoniert, infolge dessen es zu einer Erniedrigung des Zetapotentials kommt. Es können isoelektrische Punkte bei pH-Werten von ca. 6 (E2) und ca. 6,5 (E1) ermittelt werden, ab derer das Zetapotential mit zunehmenden pH-Werten negativ wird.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig den gewünschten Effekt des Polyaminophosphazens, welches in der Lage ist, die Oberflächenladung der Partikel zu beeinflussen und suggerieren eine erfolgreiche Anbindung des PPZ-Polymers an die Partikel.

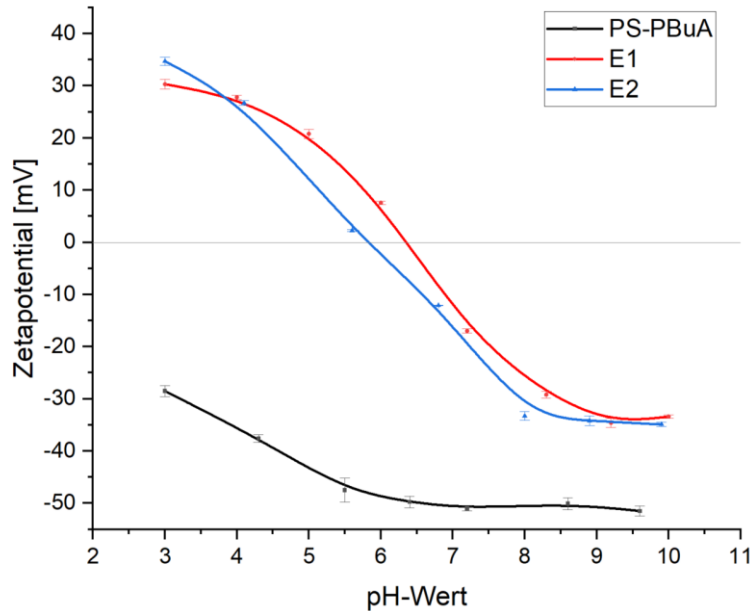


Abbildung 37: pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der Suspensionen E1 und E2 sowie der PS-PBuA-Partikel. Die Konzentrationen der gemessenen Emulsionen betragen jeweils 0,1 wt% in H₂O.

Um auszuschließen, dass eine Anbindung des MA-MEEP an den Partikeln mittels Adsorption erfolgte, werden die Partikel mit einem Überschuss gesättigter Natriumchloridlösung und Methanol gefällt, mit Ultraschall behandelt, zentrifugiert, dekantiert und der zurückbleibende Feststoff mit Wasser gewaschen. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt und die Partikel im Anschluss getrocknet. Wegen des neutralen bis leicht basischen pH-Wertes der Emulsion (pH ca. 7-8) wäre eine Adsorption des Polyphosphazens unwahrscheinlich, sodass dieses durch den Waschvorgang entfernt werden würde. Die getrockneten Partikel wurden mittels CHN-Elementaranalyse auf ihren Stickstoffgehalt untersucht. Die Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse sind in **Tabelle 6** gezeigt. Die experimentell ermittelten Zusammensetzungen der Partikel, insbesondere der Stickstoffgehalt, stimmen im Rahmen der Fehler mit den theoretischen Zusammensetzungen überein.

Anhand aller gezeigten Ergebnisse kann somit von einer kovalenten Anbindung des Polyphosphazens MA-MEEP auf die PS-PBuA-Partikel ausgegangen werden.

Tabelle 6: Theoretische und gemittelte, experimentelle Zusammensetzung einer Doppelbestimmung der CHN-Elementaranalyse der Partikel aus E1 und E2 sowie die Abweichung σ .

		C [%]	H [%]	N [%]
	Theorie	67	9	0,4
E1	Experimentell	64	9	0,5
	σ [%]	0,08	0,02	0,01
E2	Experimentell	64	9	0,03
	σ [%]	0,07	0,03	0,001

In **Abbildung 38** sind exemplarisch Ausschnitte der überlagerten Thermogramme der zweiten Heizläufe der DSC-Messungen von PS-PBuA (schwarz) und E1 (rot) gezeigt. Wie zu erwarten, ist aufgrund des geringen Polyphosphazenenanteils von ca. 5wt% keine Änderung der Glasübergangstemperatur der funktionalisierten Partikel E1 zu beobachten. Mit einer T_g ca. -7°C erfüllen die Partikel die mechanischen Anforderungen an das System.

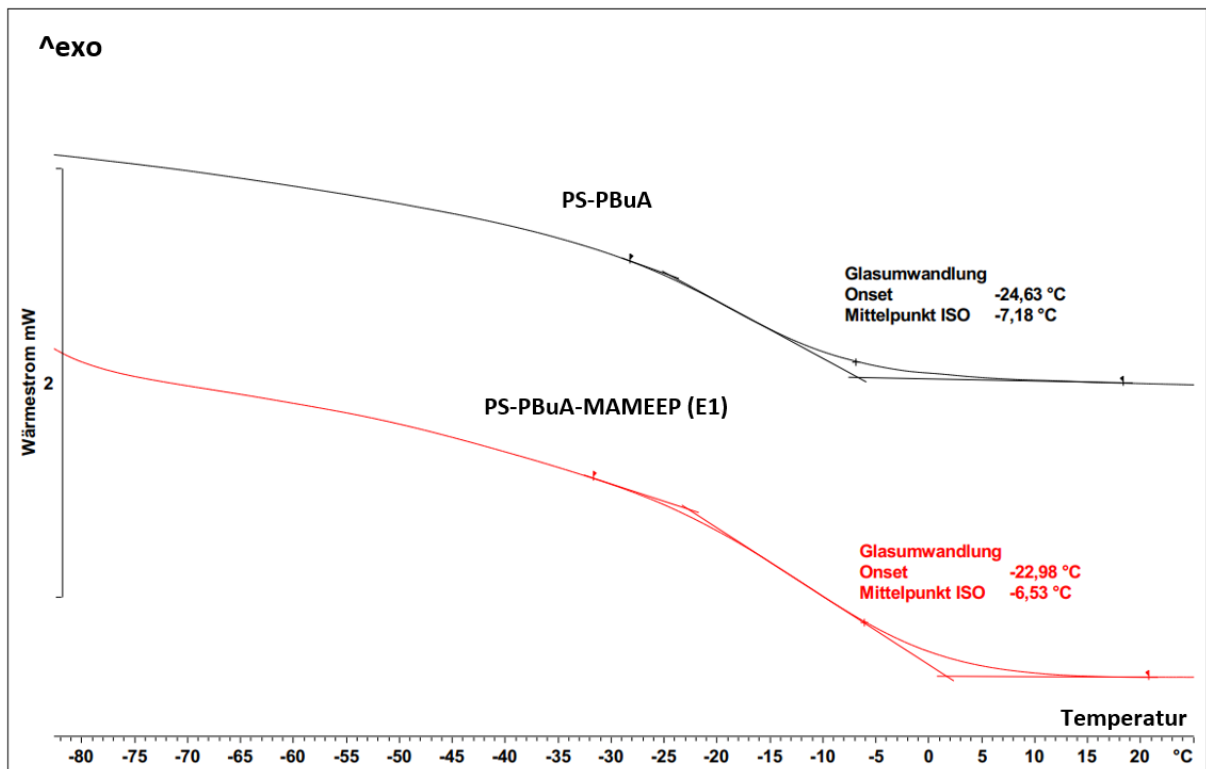
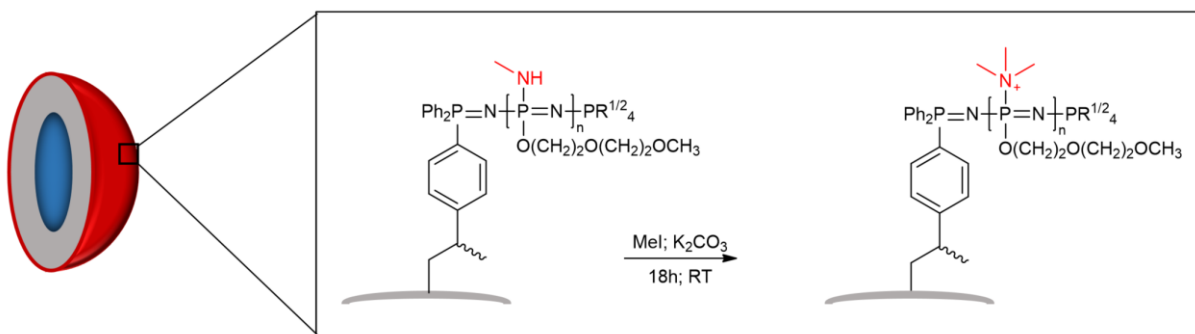


Abbildung 38: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PS-PBuA und E1 (-80°C bis 25°C).

5.1.4. Polymeranaloge Umsetzung

Im vorangegangenen Abschnitt konnte eine pH-Wert Abhängigkeit des Zetapotentials der Partikel E1 und E2 nach Funktionalisierung mit MA-MEEP nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen Zetapotential und pH-Wert besteht, wobei erst bei pH-Werten <6 ein signifikant positives Zetapotential erhalten werden kann. Der acide pH-Wert könnte allerdings die Oberflächencharakteristik der cellulosebasierten Papierfasern ungünstig beeinflussen.

So ist zu erwarten, dass das Zetapotential der Fasern bei geringerem pH-Wert ebenfalls steigt. Um eine Adsorption der Partikel an die Fasern über ionische Interaktionen zu gewährleisten, ist es allerdings notwendig, dass das Zetapotential der Fasern so negativ wie möglich ist. Darüber hinaus könnten acide pH-Werte zum Abbau der Papierfasern führen, was sich ebenfalls negativ auf das resultierende Papier auswirken kann. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, die oberflächengebundenen Aminfunktionalitäten der Partikel so zu modifizieren, dass sie signifikant positive Ladungen unabhängig des pH-Wertes aufweisen. Für eine pH-Wert Unabhängigkeit des Zetapotentials müssen die Aminfunktionalitäten des MA-MEEP analog starker Polykationen wie z. B. PDADMAC permanent quaternisiert vorliegen. Eine permanente Quaternisierung der Amingruppen des MA-MEEP soll über eine Methylierung mit Methyljodid erreicht werden. Hierfür wurden die Emulsionen E1 und E2 in Anlehnung an die Literatur nach **Schema 14** mit Methyljodid und K_2CO_3 versetzt und für 18h bei RT gerührt (E1Q und E2Q).^[320]



Schema 14: Syntheseroute zur Methylierung der Aminfunktionalitäten zu quaternären Aminen des oberflächengebundenen Polyphosphazens MA-MEEP.

Der Reaktionsfortschritt der Methylierung wurde mittels pH-Wert abhängiger Zetapotentialmessung überprüft (vgl. **Abbildung 39**).

Für Suspension E1Q (rot) kann eine deutliche Verschiebung des Zetapotentials zu höheren Werten beobachtet werden. So lässt sich im gesamten gemessenen pH-Bereich zwischen 3 und 10 kein isoelektrischer Punkt mehr feststellen, wobei sich das Minimum des Zetapotentials von

ζ ca. -35 mV zu ζ ca.10 mV verschiebt. Die Zetapotentiale sind also im gesamten gemessenen pH-Bereich positiv, sodass für E1Q von einer ausreichend erfolgreichen Methylierung ausgegangen werden kann.

Bei E2Q (blau) kann ebenfalls eine leichte Verschiebung festgestellt werden. So verschiebt sich der isoelektrische Punkt von pH ca. 6 nach pH ca. 7 und das Minimum von ζ ca. -35 mV nach ζ ca. -20 mV. Wird allerdings eine bestimmte Stoffmenge des zugegebenen Methyljodids überschritten (ca. 8 mmol) agglomerierten die Partikel und führten zu einer instabilen Suspension. Eine Reduktion oder der Verzicht auf K_2CO_3 sowie Dialyse zur Reduktion der Salzkonzentration sowie eine Veränderung des pH-Werts nach der Reaktion führten nicht zu einer Stabilisation, sodass die Quaternisierung für E2 verworfen wurde.

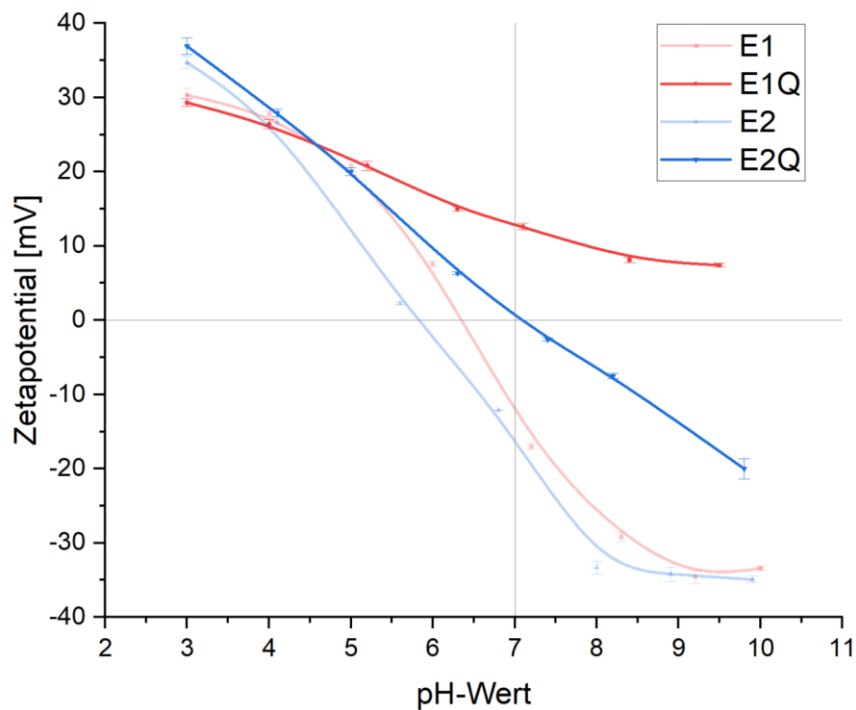


Abbildung 39: pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der Emulsionen E1 und E2 nach Reaktion mit Methyljodid (E1Q und E2Q). Die Konzentration der Emulsionen beträgt 0,1 wt%.

Die Polymerkolloide E1, E2 und E1Q werden im weiteren Verlauf als Additiv in Papier eingesetzt und der Einfluss der mechanischen Eigenschaften untersucht.

5.1.5. Zusammenfassung der Synthese des kolloidalen Polymersystems

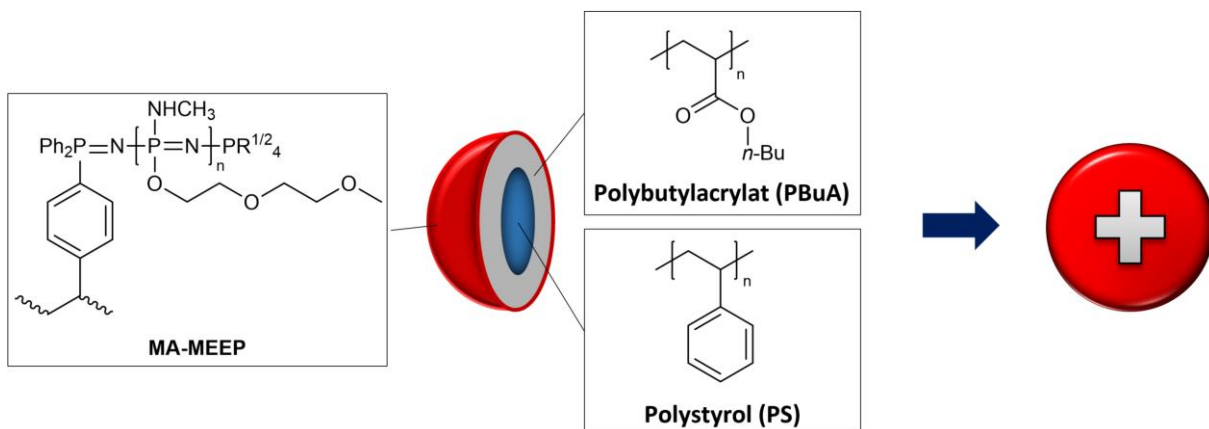


Abbildung 40: Erfolgreich realisiertes Konzept zur Herstellung elastischer, kationischer Polymerkolloide auf Basis PPZ-funktionalisierter PS-PBuA-Latexpartikel.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die erfolgreiche Synthese neuartiger, elastischer und kationischer Polymerkolloide auf Basis PPZ-funktionalisierter PS-PBuA-Latexpartikel.

So gelang zunächst die Herstellung eines neuartigen, disubstituierten Polybis(methylamino-co-2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen (MAMEEP) mit lateral angebundener Doppelbindung durch kontrollierte kationische Polymerisation. Durch Herstellung literaturbekannter Polymere MAP und MEEP konnten auch die in der Literatur beschriebenen Herausforderungen bzgl. der Synthese von Polyaminophosphazenen verifiziert werden.

Durch geschickte Wahl der Reaktionsparameter war es möglich, das Polymer MA-MEEP gemäß einer konvergenten Synthesestrategie auf kolloidale PS-PBuA-Partikel unterschiedlicher Durchmesser aufzubringen (E1 und E2), die zuvor mittels *starved-feed* Emulsionspolymerisation hergestellt wurden.

Die erfolgreiche Anbindung des MA-MEEP konnte mittels DLS, TEM, TEM-EDX, REM, pH-Wert abhängigem Zetapotential und Elementaranalyse bestätigt werden.

Die pH-Wert Abhängigkeit der Zetapotentiale konnte darüber hinaus durch Methylierung der Aminfunktionalitäten des Polyphosphazens reduziert werden, wobei bei E1 über einen pH-Wert-Bereich von 3-11 positive Oberflächenladungen erhalten werden konnten (E1Q).

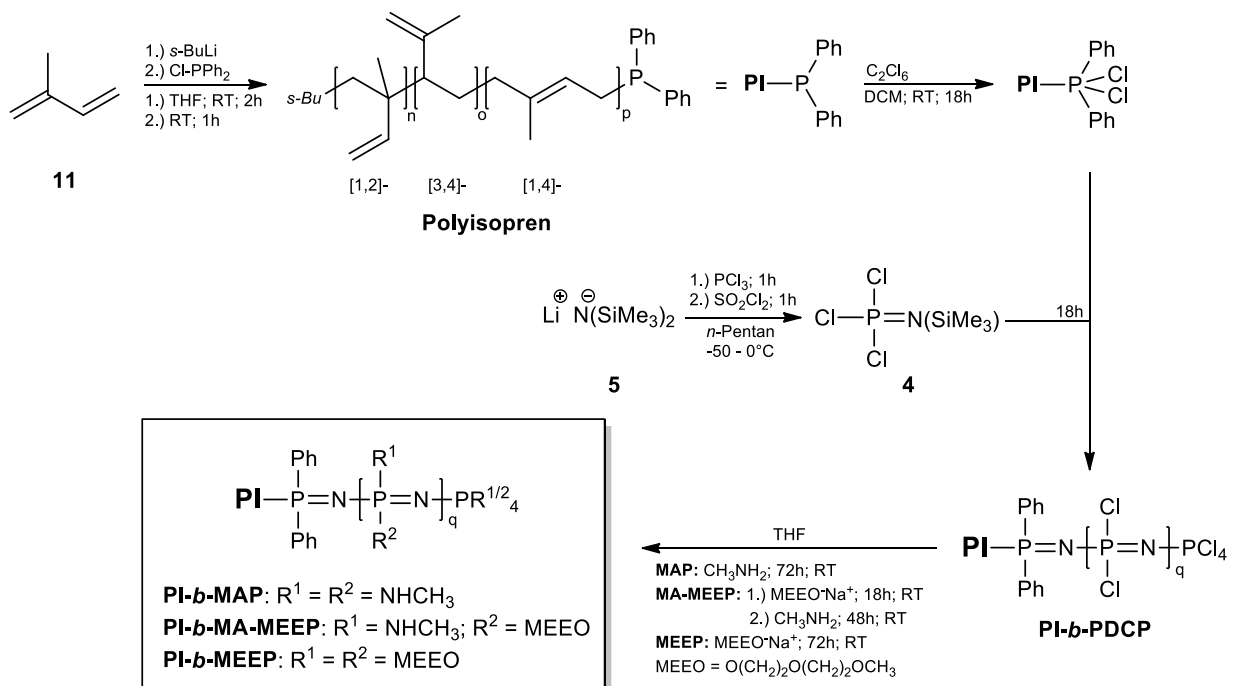
Die synthetisierten funktionalen Polymerkolloide E1, E2 und E1Q werden im weiteren Verlauf als Additive in der Papierherstellung verwendet und deren Einfluss auf die Elastizität des Papiers untersucht.

Im nach folgenden Abschnitt wird die Synthese der Blockcopolymeren vorgestellt.

5.2. Strategie 2 - Synthese der Polyisopren-*b*-Polyphosphazenen Blockcopolymeren

Die Synthese der in **Abbildung 5** gezeigten Polyisopren-*b*-Polyphosphazenen Blockcopolymeren erfolgte in Anlehnung an die Literatur mittels sequenzieller anionischer und kationischer Polymerisation nach **Schema 15**.^[233] Um eine Selbstanordnung der Mizellen im wässrigen Medium zu gewährleisten, sollte als hydrophiles PPZ-Segment analog der Polymerkolloid-Strategie MAP und MA-MEEP hergestellt werden. Zur eindeutigen Zuordnung potentiell auftretender Nebenreaktionen der polymeranalogen Umsetzung erfolgte darüber hinaus eine polymeranaloge Umsetzung des PPZ-Segments zu MEEP.

Die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgen anhand der einzelnen Zwischenschritte in den nachfolgenden Unterkapiteln.

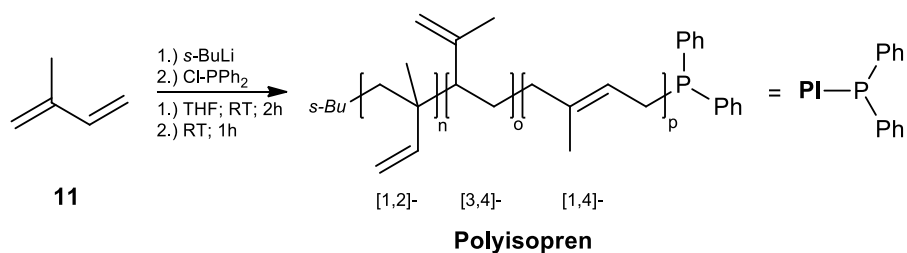


Schema 15: Darstellung der Synthese von PI-*b*-PPZ Blockcopolymeren mittels sequenzieller anionischer und kationischer Polymerisation.

5.2.1. Anionische Polymerisation von Isopren

Die Synthese von Polyisopren (PI) erfolgte bei Raumtemperatur in THF (vgl. **Schema 16**). Im Lösungsmittel THF bilden sich primär 3,4- und 1,2-verknüpftes Polyisopren. Die vermehrte

Bildung des 1,2-verknüpften PI lässt die Möglichkeit offen, die Kerne der BCP-Mizellen zu einem späteren Zeitpunkt zu vernetzen, um eine höhere Stabilität zu erzielen.



Schema 16: Synthese von Polyisopren in THF mit Chlordiphenylphosphin als funktionale Endgruppe.

Um eine Reaktion der aktiven Kettenenden mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, wurden geringe Polymerisationszeiten und damit verbunden geringe Polymerisationsgrade gewählt. Es wurden zwei Ansätze mit unterschiedlich angestrebten Polymerisationsgraden für PI durchgeführt ($P_{n,theo.} = 147$ und 294). Die Kettenenden wurden jeweils mit Chlordiphenylphosphin funktionalisiert, um eine anschließende kationische Polymerisation mit dem Monomer TCPA 4 zu ermöglichen.

Die PI-Homopolymere wurden nach der Reaktion inert in absolutiertem Methanol gefällt, um eine Oxidation des Phosphors der Endgruppe zu vermeiden. Anschließend erfolgte eine Analyse der Polymere mittels GPC-Lichtstreuung (MALLS, engl.: *multi angle light scattering*) sowie für $PI_{147,theo}$ mittels ^{31}P - und 1H -NMR-Spektroskopie und MALDI-TOF-MS.

Abbildung 41 zeigt die Elugramme der PI-Homopolymere aus der GPC-Analyse mit THF als Eluent. In **Tabelle 7** sind die dazugehörigen Molekulargewichte gezeigt, die mittels MALLS erhalten wurden. Neben sehr geringen Dispersitäten von 1,05 entsprechen die experimentell erhaltenen Molekulargewichte nahezu der Theorie.

Abbildung 42 zeigt das ^{31}P - und 1H -NMR-Spektrum von PI_{143} . Dabei ist im ^{31}P -NMR-Spektrum das erwartete Signal der Endgruppe bei -17 ppm zu sehen. Auch das 1H -NMR-Spektrum zeigt alle erwarteten Signale, wobei anhand dessen die Anteile der Regioisomere bestimmt werden können. Zur Veranschaulichung sind charakteristische Signale der Verbindungen farblich hervorgehoben.

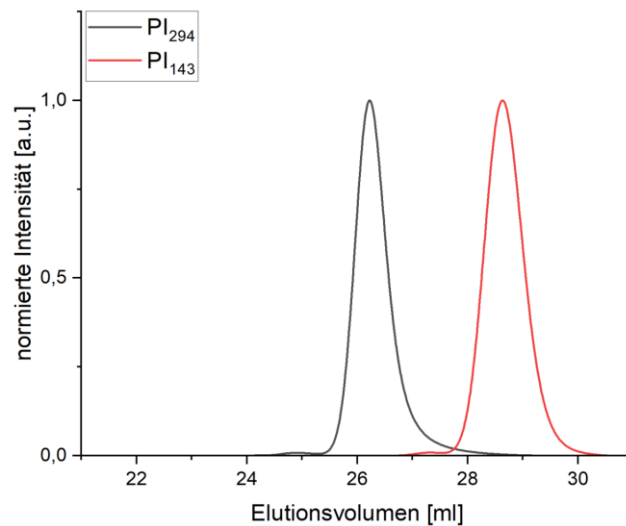


Abbildung 41: Elugramme der PI-Homopolymere.

Tabelle 7: Molekulargewichte M_n und M_w , Dispersitäten \mathcal{D} und experimentell ermittelte Polymerisationsgrade $P_{n,exp}$ der GPC-MALLS Analyse (Eluent: THF) der PI-Homopolymere.

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\mathcal{D}	$P_{n,exp}$
PI _{147,theo}	9760	10240	1,05	143
PI _{294,theo}	22700	23610	1,05	333

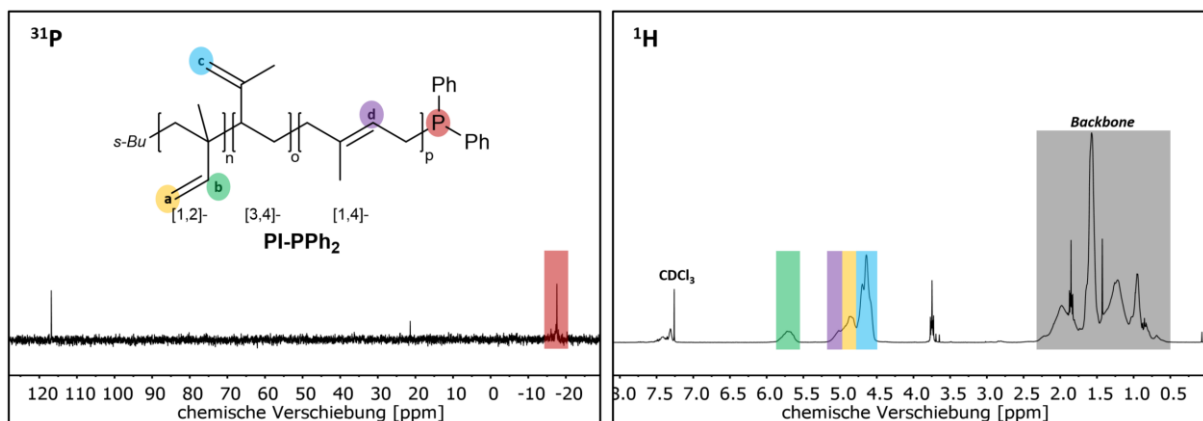


Abbildung 42: Ausschnitt des ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektrums des PI₁₄₃-Homopolymers in CDCl_3 .
 ^{31}P : Es ist das erwartete Signal der Endgruppe bei $\delta = -17$ ppm zu sehen.
 ^1H : alle erwarteten Signale der Regioisomere können beobachtet werden.

Mittels Gleichung (16) und (17) können anhand der relativen Integrale I der einzelnen Signale und der Anzahl der theoretischen Protonen des Signals N_{Hx} nun die Stoffmengenverhältnisse n des 1,2- und 3,4-verknüpften Regioisomers bestimmt werden.

$$n_{[1,2]} = \frac{I_{[5,9-5,5ppm]}}{N_{Hb}} \quad (16)$$

$$n_{[3,4]} = \frac{I_{[4,8-4,5ppm]}}{N_{Hc}} \quad (17)$$

Da die Protonen des 1,4-Regioisomers (lila) mit denen des 1,2-Regioisomers (gelb) überlagern, gilt für dieses Regioisomer Gleichung (18).

$$n_{[1,4]} = \frac{I_{[5,2-4,8ppm]} - 2 \cdot n_{[1,2]}}{N_{Hd}} \quad (18)$$

Aus den Stoffmengenverhältnissen können nach Gleichung (19) nun die Stoffmengenanteile der Regioisomere in % erhalten werden.

$$X [\%] = \frac{n_{[1,2]}}{n_{[1,2]} + n_{[1,4]} + n_{[3,4]}} \cdot 100\% \quad (19)$$

In **Tabelle 8** sind die entsprechenden Stoffmengenanteile des PI₁₄₃-Homopolymers gezeigt. Die erhaltenen Anteile stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Zusammensetzungen überein.^[283,321]

Tabelle 8: Stoffmengenanteile des PI-Homopolymers PI₁₄₃.

	X _{1,2} [%]	X _{1,4} [%]	X _{3,4} [%]
PI ₁₄₃	22	14	65

Von PI₁₄₃ erfolgte darüber hinaus noch eine MALDI-TOF-MS Analyse (vgl. **Abbildung 43**). Hier sind zwei diskrete Verteilungen zu erkennen. Diese können der erwarteten Endgruppe PI₁₄₃-PPh₂ mit der Anzahl der Wiederholungseinheiten $n = 56-97$ (grün) und des oxidierten Produktes mit $n = 50-100$ (lila) zugeordnet werden. Da die Messung nicht inert erfolgte, wird davon ausgegangen, dass die Endgruppe größtenteils im Zuge der Analyse oxidiert wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass das PI₁₄₃ mit einer funktionalisierten Diphenylphosphinendgruppe erfolgreich hergestellt werden konnte, sodass eine weitere Umsetzung von PI₁₄₃ erfolgte. Für PI₃₃₃ wurde ebenfalls von einer erfolgreichen und vollständigen Umsetzung ausgegangen, sodass auch dieses Polymer als Makroinitiator für die kationische Polymerisation von TCPA eingesetzt wurde.

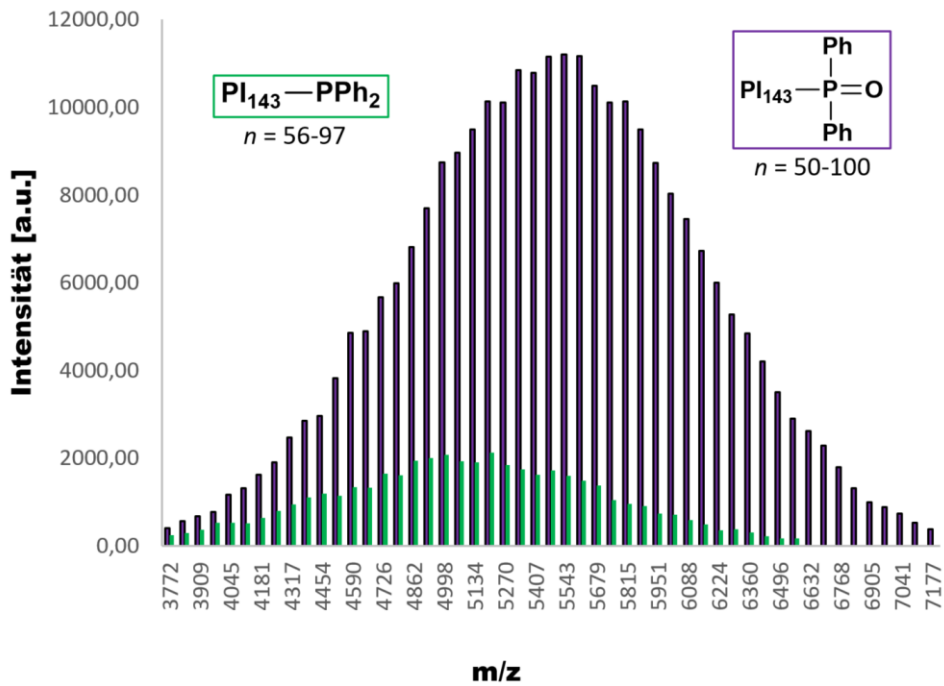
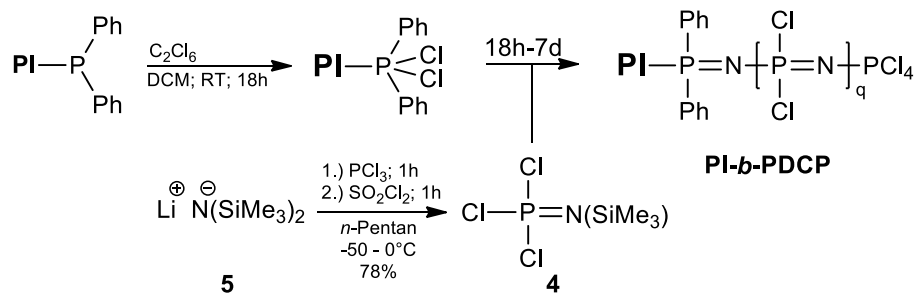


Abbildung 43: MALDI-TOF-MS Spektrum von PI₁₄₃. Zu erkennen sind zwei diskrete Verteilungen. Grün: das erwartete Produkt. Lila: das oxidierte Produkt.

5.2.2. Kationische Polymerisation von TCPA

Die kationische Polymerisation des Monomers TCPA **4** erfolgte nach **Schema 17**, wobei jeder Zwischenschritt für PI₁₄₃ mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie untersucht wurde.



Schema 17: Reaktionsschema zur kationischen Polymerisation von TCPA **4** mit den funktionalisierten PI-Homopolymeren als Makroinitiatoren zur Synthese von PI-*b*-PDPCP.

Bevor die kationische Polymerisation erfolgen konnte, musste die funktionelle Einheit der PI Endgruppe modifiziert werden, dass das so erhaltene Polymer als Makroinitiator für die folgende kationische Polymerisation eingesetzt werden kann. Hierfür wurden die funktionalisierten PI-Homopolymere in DCM gelöst und mit Hexachlorethan versetzt, wobei

nach 18h vollständiger Verbrauch der -PPh_2 -Endgruppe festgestellt werden konnte. Für PI_{333} wurde nach 18h ebenfalls von vollständigem Umsatz ausgegangen. Eine Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR Spektroskopie war aufgrund der sehr geringen Konzentration der Kettenenden allerdings nicht möglich. Zu den hergestellten Makroinitiatoren wurden jeweils dieselben Äquivalente des Monomers TCPA gegeben.

Hierbei wurde der Ansatz so gewählt, dass das Polyphosphazensegment ein theoretisches Molekulargewicht von 10000 g/mol besitzt, woraus sich ein theoretischer Polymerisationsgrad des Polyphosphazens $P_{n,PPZ,theo} = 86$ ergibt.

Mit Gleichung (20) ergeben sich dann die in der **Tabelle 9** gezeigten prozentualen Stoffmengenanteile der einzelnen Polymersegmente X .

$$X_{PI} [\%] = \frac{P_{n,PI}}{P_{n,PPZ,theo} + P_{n,PI}} \cdot 100\% \quad (20)$$

Tabelle 9: Polymerisationsgrade P_n sowie theoretische Stoffmengenanteile X der einzelnen Polymersegmente.

	$P_{n,PI}$	$P_{n,PPZ,theo}$	$X_{PI,theo} [\%]$	$X_{PPZ,theo} [\%]$
PI₁₄₃-b-PPZ₈₆	143	86	62	38
PI₃₃₃-b-PPZ₈₆	333	86	79	21

Für PI_{143} war bereits nach 18h eine Verschiebung des Monomersignals von -54 ppm nach -18 ppm zu erkennen, was dem Signal des PDCPs entspricht.

Für PI_{333} konnte dagegen erst nach 7 Tagen vollständiger Umsatz ermittelt werden, obwohl ein identischer Polymerisationsgrad des PDCP angestrebt wurde. Die Umsetzung von PI_{333} verlief deutlich langsamer als bei PI_{143} , was mehrere Gründe haben könnte. So könnte die Umsetzung der PPh_2 -Endgruppe zum PPh_2Cl_2 -Makroinitiator nicht vollständig gewesen sein. Darüber hinaus ist die kationische Polymerisation von diversen Parametern wie Monomerreinheit oder Initiatorkonzentration abhängig. So wurde nicht dieselbe Monomercharge verwendet und die Stoffmenge der aktiven Kettenenden von PI_{333} ist mit 0,09 mmol auch deutlich geringer, als die von PI_{143} mit 0,31 mmol. Da bei beiden Experimenten das gleiche Volumen DCM verwendet wurde, ist somit auch die Konzentration der aktiven Ketten von PI_{333} geringer, verglichen mit PI_{143} .

Abbildung 44 zeigt exemplarisch alle Zwischenstufen der ^{31}P -NMR-Spektren von PI_{143} . Zur Veranschaulichung sind charakteristische Signale der Verbindungen farblich hervorgehoben.

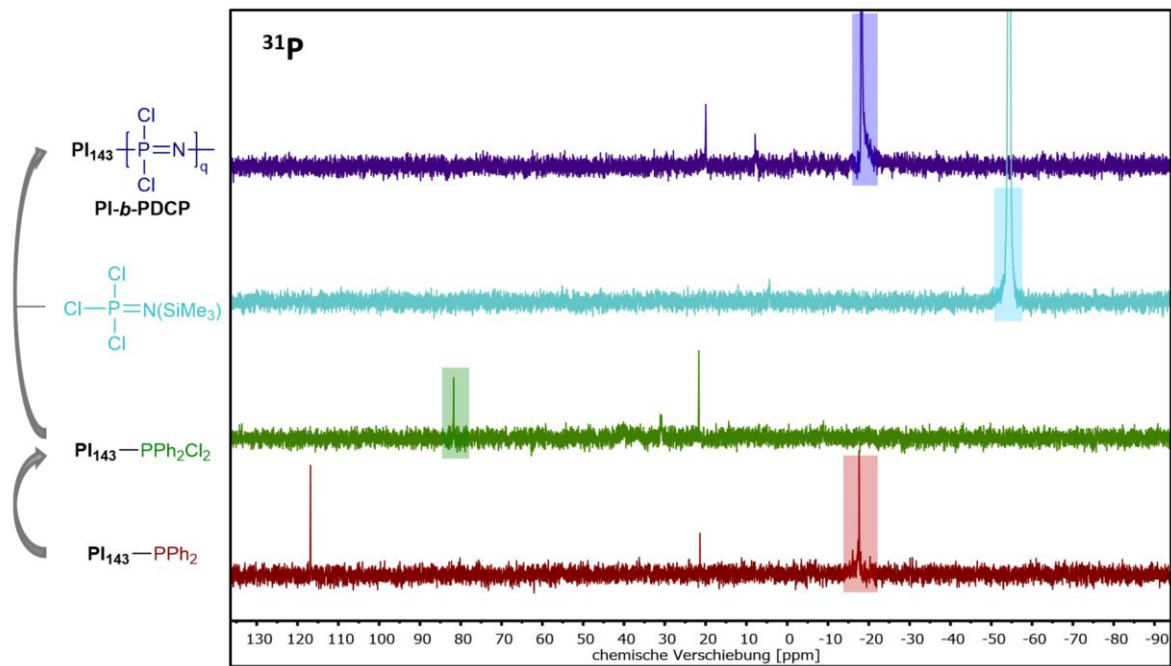
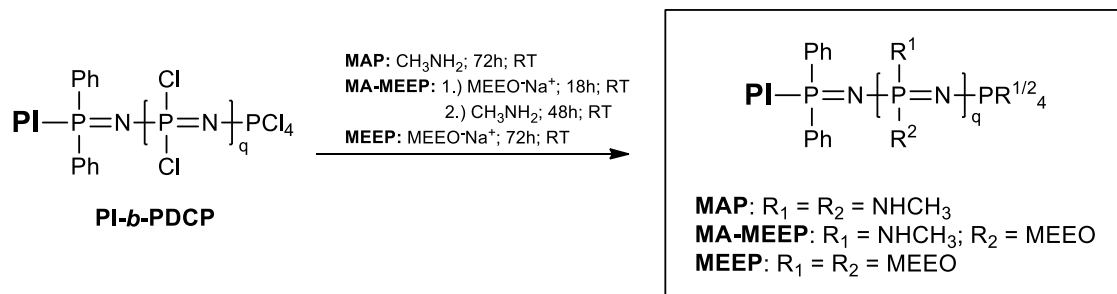


Abbildung 44: Ausschnitt der ^{31}P -NMR-Spektren von PI₁₄₃ (rot), des PI₁₄₃-Makroinitiators (grün), des Monomers TCPA (türkis) und des Precursorpolymers PDCP (blau) in CDCl_3 . Charakteristische Signale der Verbindungen sind farblich hervorgehoben.

Da bei beiden Reaktionen vollständiger Umsatz des Monomers detektiert wurde, wurden beide PI-*b*-PDCP-Polymere zur Substitution der Chloratome eingesetzt.

5.2.3. Polymeranaloge Umsetzung von PDCP

Die polymeranaloge Umsetzung des PDCPs erfolgt nach **Schema 18** analog der synthetisierten Polyphosphazen-Homopolymeren (vgl. Abschnitt 5.1.1).



Schema 18: Polymeranaloge Umsetzung des Precursorpolymers PDCP.

Neben MEEP als Referenz der Polymerisation wurden zur Funktionalisierung auch MA-MEEP (angestrebte Aminanteile $X = 50\%$) und MAP hergestellt. Die Analyse der Polymere erfolgte mittels GPC, ^1H -, ^{31}P -NMR-Spektroskopie und DSC.

Da sich die Polymere $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$ und $\text{PI}_{333}\text{-}b\text{-PPZ}$ theoretisch nur in den PI-Segmenten unterscheiden und sich qualitativ somit sehr stark ähneln, erfolgt die Darstellung der Auswertung exemplarisch an den GPC-Elugrammen, NMR-Spektren und DSC-Thermogrammen des Experiments $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$.

In **Abbildung 45** sind die Elugramme der erhaltenen $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$ Polymere und dem PI_{143} -Homopolymer aus der GPC mittels RI- und UV-Detektor dargestellt.

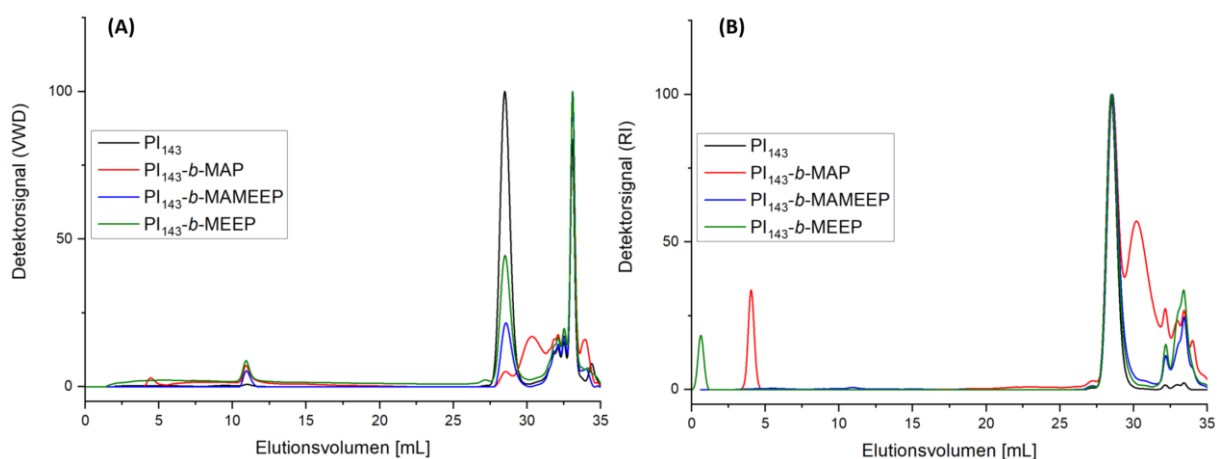


Abbildung 45: Elugramme der $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$ Polymere aus der GPC-Analyse. **(A)** RI-Detektor; **(B)** UV-Detektor. Als Eluent wurde THF mit 2vol% DEA verwendet.

Da Wechselwirkungen der Polyphosphazene mit dem Säulenmaterial des GPC-Systems aus vorangegangenen Arbeiten mit THF als mobile Phase bekannt sind^[319,322], mussten dem Eluenten zusätzlich 2vol% Diethylamin (DEA) zugesetzt werden, um Wechselwirkungen zu reduzieren. Neben dem Signal des PI-Homopolymers ($V_E \sim 28$ mL) können sowohl bei sehr geringen als auch sehr hohen Elutionsvolumina in allen Proben Signale beobachtet werden, die allerdings mit dem Detektortyp variieren. Da alle GPC Messungen nacheinander gemessen wurden, können die Signale, die sehr früh eluieren auch aus der vorangegangenen Messung stammen, sodass eine Wechselwirkung der Probe mit dem Säulenmaterial nicht ausgeschlossen werden kann. Somit lässt sich mittels GPC lediglich vorhandenes PI-Homopolymer zuordnen.

Abbildung 46 zeigen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$ Polymere. Neben den typischen Signalen des Polyisoprens finden sich auch alle typischen Signale der einzelnen Polyphosphazensegmente wieder (vgl. hierzu auch Abschnitt 5.1.1).

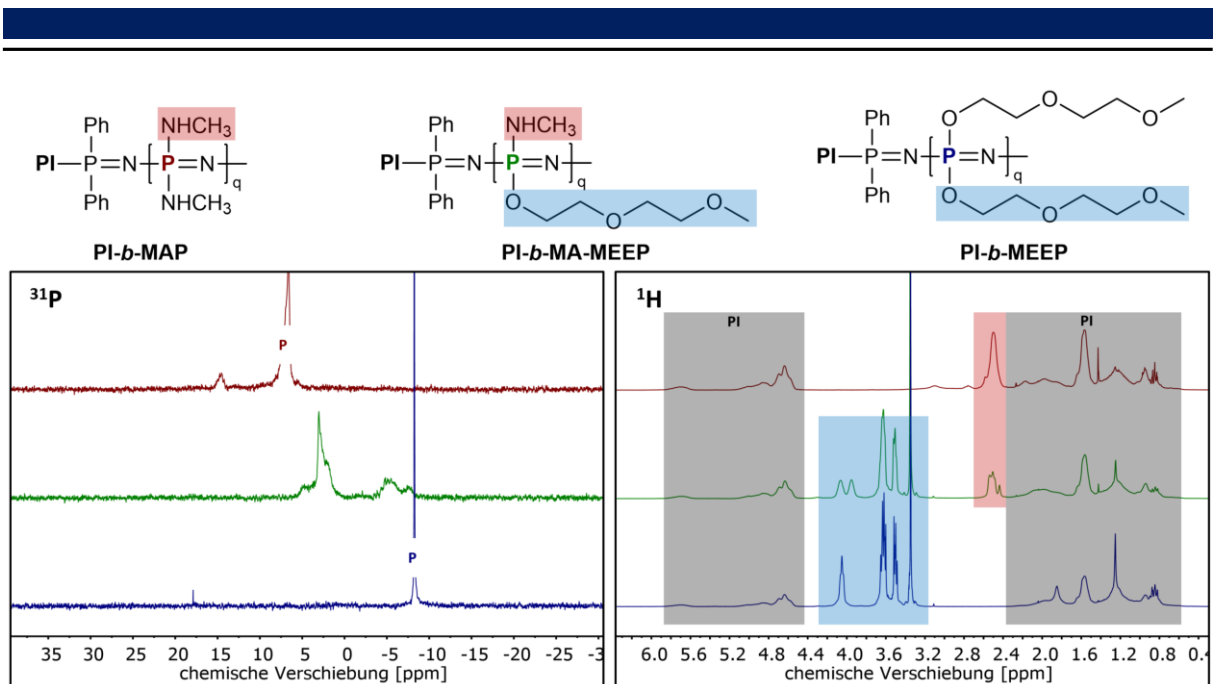


Abbildung 46: Darstellung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren in CDCl_3 , inklusive der Zuordnung der Protonen von $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAP}$ (rot), $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MA-MEEP}$ (grün) und $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MEEP}$ (blau).

Anhand der ^1H -NMR-Spektren können für die $\text{PI-}b\text{-MAMEEP}$ Polymere analog Abschnitt 5.1.1 die Stoffmengenanteile der Substituenten ermittelt werden, welche in **Tabelle 10** gezeigt sind.

Tabelle 10: Stoffmengenanteile X der Methylamino- und Ethergruppen der Polyphosphazensegmente der $\text{PI-}b\text{-MAMEEP}$ Polymere.

	X_{NHCH_3} [%]	X_{MEEEO} [%]
$\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAMEEP}$	40	60
$\text{PI}_{333}\text{-}b\text{-MAMEEP}$	54	46

Anhand der einzelnen Stoffmengenverhältnisse n können mittels Gleichung (21) die experimentell erhaltenen Stoffmengenanteile X der einzelnen Segmente ermittelt werden.

$$X [\%] = \frac{n_{[\text{PI}]}}{n_{[\text{PI}]} + n_{[\text{PPZ}]}} \cdot 100\% \quad (21)$$

Die Stoffmengenverhältnisse der einzelnen Polyphosphazensegmente berechnen sich aus den relativen Integralen der ^1H -NMR-Spektren nach den Gleichungen (22) - (24).

$$n_{\text{-MAP}} = \frac{I_{[2,5\text{ppm}]}}{N_{\text{H1}}} \quad (22) \quad n_{\text{-MEEP}} = \frac{I_{[3,3\text{ppm}]}}{N_{\text{H6}}} \quad (23)$$

$$n_{\text{-MAMEEP}} = \frac{I_{[3,3\text{ppm}]}}{N_{\text{H6}}} + \frac{I_{[2,5\text{ppm}]}}{N_{\text{H1}}} \quad (24)$$

Anhand der Stoffmengenanteile X können die experimentellen Polymerisationsgrade der Polyphosphazensegmente ermittelt werden.

$$P_{n;PPZ;exp.} = \frac{P_{n;PI;exp.}}{X_{PI;exp.}} \cdot X_{PPZ;exp.} \quad (25)$$

Mittels der experimentell erhaltenen Polymerisationsgrade und der molaren Masse der Wiederholungseinheiten $M_{Wdh.,PPZ}$ (MEEP: 284,3 g/mol; MAP: 105,1 g/mol; MA-MEEP: 194,7 g/mol) lassen sich die experimentellen Molekulargewichte der Polyphosphazensegmente nach Gleichung (26) bestimmen.

$$M_{n;PPZ;exp.} \left[\frac{g}{mol} \right] = P_{n;PPZ;exp.} \cdot M_{Wdh.} \left[\frac{g}{mol} \right] \quad (26)$$

Die aus den Berechnungen erhaltenen Ergebnisse sind in **Tabelle 11** und **Tabelle 12** gezeigt.

Tabelle 11: Theoretische und experimentelle Stoffmengenanteile X und Polymerisationsgrade P_n der einzelnen Polymersegmente, die über die 1H NMR-Auswertung erhalten wurden.

	$X_{PI,theo}$ [%]	$X_{PPZ,theo}$ [%]	$X_{PI,exp}$ [%]	$X_{PPZ,exp}$ [%]	$P_{n,PPZ,theo}$	$P_{n,PPZ,exp}$
PI₁₄₃-b-MAP	62	38	57	43	86	109
PI₁₄₃-b-MAMEEP			61	39	86	91
PI₁₄₃-b-MEEP			66	34	86	73
PI₃₃₃-b-MAP	79	21	74	26	86	116
PI₃₃₃-b-MAMEEP			68	32	86	157
PI₃₃₃-b-MEEP			87	13	86	49

Tabelle 12: Theoretische und experimentelle Molekulargewichte M_n der einzelnen Polymersegmente sowie des Blockcopolymers M_{BCP} .

	$M_{n;PI}$ [g/mol]	$M_{n;PPZ,theo}$ [g/mol]	$M_{BCP,theo}$ [g/mol]	$M_{PPZ,exp}$ [g/mol]	$M_{BCP,exp}$ [g/mol]
PI₁₄₃-b-MAP	9760	9037	18797	11498	21258
PI₁₄₃-b-MAMEEP		16743	26503	19570	29330
PI₁₄₃-b-MEEP		24450	34210	20668	30428
PI₃₃₃-b-MAP	22700	9037	31737	12197	34897
PI₃₃₃-b-MAMEEP		16743	39443	29565	52265
PI₃₃₃-b-MEEP		24450	47150	13839	36539

Die experimentell ermittelten Ergebnisse der Stoffmengenverhältnisse und damit verbunden, die Polymerisationsgrade und Molekulargewichte der PPZ-Segmente weichen wie erwartet teilweise deutlich von den theoretisch berechneten Ergebnissen ab. Begründet werden kann dies mit den zum Teil unkalkulierbaren Nebenreaktionen des Monomers und während der polymeranalogen Umsetzung des PDCPs. So ist das Monomer TCPA in der Lage, spontane

Reaktionen wie beispielsweise zur Bildung des cyclischen Hexachlortricyclophosphazenen einzugehen. Signale hierfür finden sich in den ^{31}P -NMR Spektren der PI-*b*-PDCP-Polymere bei $\delta = 20$ ppm sowie der PI-*b*-MEEP-Polymere bei $\delta = 17$ ppm. Die gebildeten Nebenprodukte können bei der Reinigung entfernt werden, beeinflussen jedoch die erhaltene Zusammensetzung der resultierenden BCP. Außerdem kann es bei der polymeranalogen Umsetzung des PDCP mit Aminen zu Nebenreaktionen kommen, wie in **Abschnitt 5.1.1** für MAP und teilweise für MA-MEEP gezeigt werden konnte. Auch hierdurch kann die Zusammensetzung des BCP signifikant beeinflusst werden. Diese Nebenreaktionen sind insbesondere für PI₃₃₃-*b*-MAP von Relevanz, da hier im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Signale erkannt werden können, sodass alle Ergebnisse für dieses Polymer zu hinterfragen sind. Außerdem konnte in den Elugrammen der PI-*b*-PPZ-Polymeren ein signifikanter Anteil des PI-Homopolymer ermittelt werden. Die experimentell ermittelten Zusammensetzungen der BCP, berechnet auf Grundlage der GPC-MALLS Ergebnisse der PI-Homopolymere und der Stoffmengenverhältnisse aus der NMR-Spektroskopie, können somit nicht die Realität widerspiegeln. Eine Aussage über die Zusammensetzung der BCP, insbesondere über den Polymerisationsgrad des PPZ-Segments, ist somit nicht möglich.

Abbildung 47 zeigt exemplarisch einen überlagerten Ausschnitt des zweiten Heizlaufs der DSC-Messungen der PI₁₄₃-*b*-PPZ Polymere.

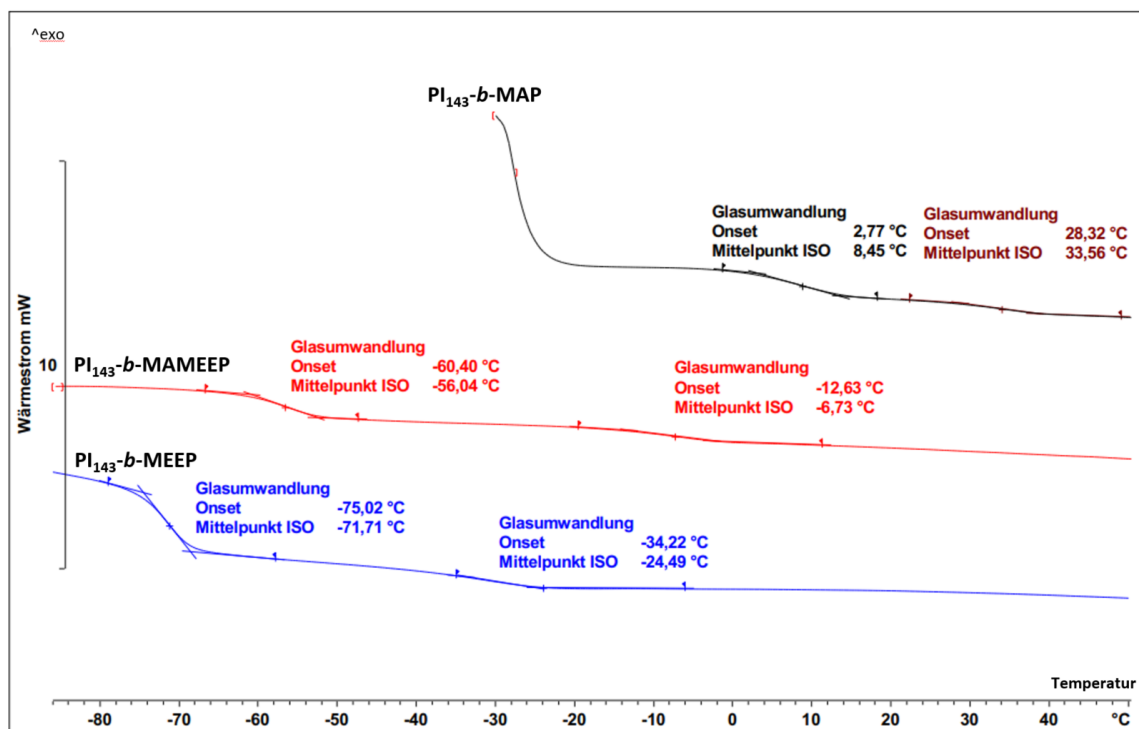


Abbildung 47: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung der PI₁₄₃-*b*-PPZ Polymere von -80 °C bis 50 °C.

Es können für jedes Polymer jeweils zwei Glasübergangstemperaturen ermittelt werden, die **Tabelle 13** zu entnehmen sind.

Tabelle 13: Experimentell ermittelte Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blockcopolymeren, die aus den DSC-Thermogrammen erhalten wurden.

	$T_{g;PI}$ [°C]	$T_{g;PPZ}$ [°C]
PI₁₄₃-<i>b</i>-MAP	8	34
PI₁₄₃-<i>b</i>-MAMEEP	-7	-56
PI₁₄₃-<i>b</i>-MEEP	-24	-72
PI₃₃₃-<i>b</i>-MAP	4	49
PI₃₃₃-<i>b</i>-MAMEEP	7	-55
PI₃₃₃-<i>b</i>-MEEP	9	-73

Die Glasübergangstemperaturen der Polyphosphazensegmente liegen dabei im erwarteten Bereich. Für die T_g des PI₁₄₃-Segments kann eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Anteils der Ethersubstituenten des Polyphosphazensegments beobachtet werden. Mit steigendem Ether-Anteil verringert sich die T_g des PI-Segments. Diese Verschiebung könnte auf eine schlechtere Entmischung der PI-Segmente mit dem Polyphosphazensegmenten zurückgeführt werden.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wird von einer erfolgreichen Synthese der Blockcopolymeren ausgegangen, sodass nachfolgend die Fähigkeit der Selbstanordnung zu Mizellen untersucht wird.

5.2.4. Selbstanordnung in selektiven Medien

Da im späteren Verlauf der Einfluss der synthetisierten Polymere auf die Flexibilität von Papier evaluiert werden soll, wurde zunächst die Fähigkeit der PI-*b*-MAP und -MAMEEP-BCP untersucht, sphärische Mizellen auszubilden. Diese Selbstanordnung zu Mizellen erfolgt durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der Polymersegmente. Das PI-Segment der hergestellten BCPs ist hydrophob, während die PPZ-Segmente hydrophil sind. Die Hydrophilie ist notwendig, damit das Lösungsmittelgemisch einen hohen Wasseranteil einlagern kann, da die Papierbildung im wässrigen Medium stattfinden muss und die Corona aus den PPZ bestehen soll. Die Präparation der Mizellen erfolgte zunächst durch Lösen der Polymere in einem Lösungsmittel, das in der Lage ist, beide Segmente zu lösen. Hierfür eignet sich THF, auch weil es mit Wasser mischbar ist. Das entsprechende BCP wurde in THF gelöst und unter starkem Rühren mit der vierfachen Masse Wasser tropfenweise versetzt, sodass ein

Lösungsmittelverhältnis von THF/H₂O = 1:4 (w/w) mit einem Polymeranteil von 0,05wt% entsteht. Die erhaltenen trüben Suspensionen wurden mittels DLS, REM und TEM untersucht.

Abbildung 48 zeigt die entsprechenden DLS-Messungen der PI-*b*-MAP und -MAMEEP Polymere sowie exemplarisch REM und TEM-Aufnahmen von PI₁₄₃-*b*-MAP. In **Tabelle 14** sind die aus den einzelnen Charakterisierungsmethoden erhaltenen Mizellendurchmesser *d* sowie die prozentualen Abweichungen σ gezeigt.

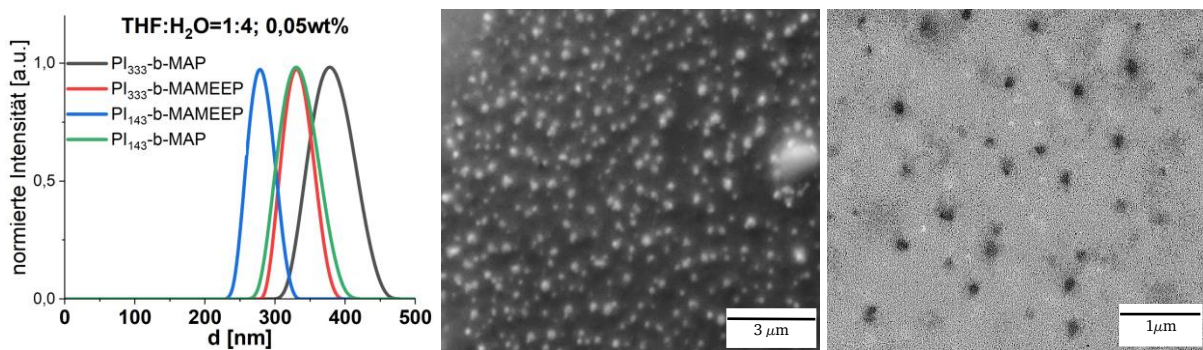


Abbildung 48: Links: DLS der PI-*b*-MAP und PI-*b*-MAMEEP Polymere sowie exemplarische REM- und TEM Aufnahmen (Mitte und Rechts) des Polymeren PI₁₄₃-*b*-MAP. Die Charakterisierungen erfolgten in einem THF/H₂O-Gemisch (1:4 w/w) mit einem Polymeranteil von 0,05wt%.

Tabelle 14: Mizellendurchmesser *d* und prozentuale Abweichungen σ der Blockcopolymeren, die aus den einzelnen Charakterisierungsmethoden erhalten wurden.

	d_{DLS} [nm]	σ_{DLS} [%]	d_{TEM} [nm]	σ_{TEM} [%]
PI₁₄₃-<i>b</i>-MAP	338	3	137	31
PI₁₄₃-<i>b</i>-MAMEEP	321	11	65	18
PI₃₃₃-<i>b</i>-MAP	428	7	118	15
PI₃₃₃-<i>b</i>-MAMEEP	370	6	134	24

Anhand der DLS-Messungen wird deutlich, dass die BCP-Mizellen, die MAP als PPZ Segment beinhalten, größer sind, als diejenigen, die MAMEEP als PPZ-Segment beinhalten. Außerdem sind die Durchmesser der Mizellen mit dem PI-Segment PI₃₃₃ wie zu erwarten etwas größer, als die der PI₁₄₃-BCP. Dies muss allerdings nicht auf das PI-Segment zurückzuführen sein, da auch die gequollene PPZ-Corona einen signifikanten Einfluss auf die Mizellendurchmesser ausübt. Qualitativ kann für alle Proben somit die Bildung von Mizellen gezeigt werden.

Die mittels DLS ermittelten Mizellendurchmesser von mehreren hundert Nanometern sind nicht ohne Vorbehalte zur Kenntnis zu nehmen. Die für die Größenermittlung notwendigen Parameter wie Brechungsindex der Suspension und des Polymeren sowie die Viskosität des Dispersionsmediums konnten nicht genau ermittelt werden. So wurde den Messungen der

Brechungsindex von PI und H₂O sowie die Viskosität von H₂O zugrunde gelegt, was einen enormen Einfluss auf den mittels DLS ermittelten Durchmesser besitzt.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Mizellendurchmesser liefern elektronenmikroskopische Aufnahmen mittels TEM. Hierbei konnten Mizellen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm ermittelt werden, wobei diese mit Abweichungen von bis zu 30% deutlich variieren. Diese Beobachtung ist gegensätzlich zu der mittels DLS qualitativ ermittelten Verteilung mit Abweichungen von maximal 11%. Die enormen Unterschiede der DLS und TEM-Ergebnisse hinsichtlich der Uniformität der Mizellen kann auf die Probenpräparation der TEM-Messung zurückgeführt werden. Es wurde ein Tropfen der Suspension auf ein kohlebeschichtetes Kupfernetz aufgetragen und mit einem Becherglas bedeckt so lange stehen gelassen, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Dampfdrücke von THF und H₂O kann sich im Zuge des Verdampfungsprozesses die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches verändern. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung, verbunden mit der Tatsache, dass in allen BCP-Proben ein signifikanter Anteil des PI-Homopolymers nachgewiesen wurde, könnte letztendlich die Morphologie und damit die Durchmesser der Mizellen beeinflussen. Aufgrund dessen ist die Visualisierung der BCP-Mizellen mittels TEM ebenfalls nicht ohne Vorbehalte zur Kenntnis zu nehmen, wobei die Ergebnisse suggerieren, dass bei einem Polymeranteil von 0,05wt% uniforme Mizellen mit Größen von ca. 100 nm erhalten werden können.

Wird die Konzentration verändert, ist von einer Veränderung der Struktur und Uniformität auszugehen, wie in **Abbildung 49** zu sehen ist.

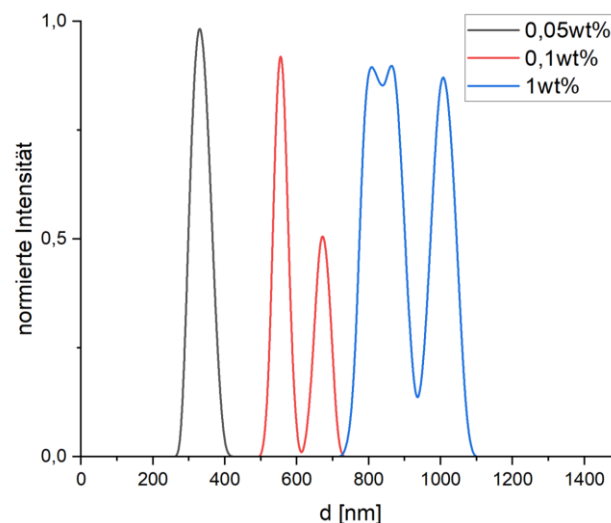


Abbildung 49: DLS von PI₁₄₃-*b*-MAP bei verschiedenen Konzentrationen (THF/H₂O = 1:4).

Gezeigt sind exemplarische DLS Messungen des PI₁₄₃-*b*-MAP Polymers mit unterschiedlichen Konzentrationen, wobei qualitativ eine deutliche Veränderung, sowohl hinsichtlich der Größe als auch der Größenverteilung zu erkennen ist. Somit ist bei steigender Konzentration eine zunehmende Größe bei Reduktion der Uniformität der Strukturen zu erkennen. Eine valide Mizellencharakterisierung einer 0,1wt% und 1wt% Polymerlösung mittels TEM war aufgrund der hohen Konzentration nicht möglich.

5.2.5. pH-Wert-abhängige Zetapotentialmessungen

Zur Charakterisierung der Oberflächenladungen wurden von den einzelnen Mizellensuspensionen Zetapotentialmessungen durchgeführt. Hierfür wurden Suspensionen analog des vorherigen Abschnitts in THF/H₂O = 1:4 (w/w) mit einer Polymerkonzentration von 0,05wt% angesetzt und in Abhängigkeit des pH-Wertes das Zetapotential gemessen. Die Verläufe der Zetapotentiale bei pH-Werten 3-11 der BCP-Suspensionen sind in **Abbildung 50** gezeigt.

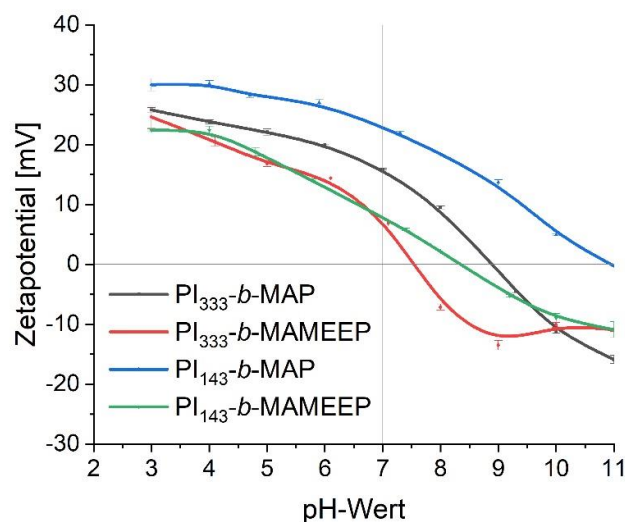


Abbildung 50: Zetapotentialmessungen der PI-*b*-PPZ Polymerdispersionen (0,05wt% in THF/H₂O = 1:4) in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Für alle BCP-Proben zeigen sich insbesondere im sauren Milieu positive Zetapotentiale, welche auf die Protonierung der Aminfunktionalitäten der PPZ-Segmente zurückzuführen sind.

Die teilweise unterschiedlichen Verläufe lassen sich auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der BCP, insbesondere der PPZ-Anteile, zurückführen.

Auffällig ist auch, dass die isoelektrischen Punkte erst teilweise im stark basischen Milieu erkannt werden können wie z.B. für PI₁₄₃-*b*-MAP bei pH 11.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die erhaltenen ζ -Werte sehr stark von der Viskosität der Lösung abhängen. Für die Ermittlung der Zetapotentiale kam die Methode der Laser-Doppler-Velocimetrie (LDV) zum Einsatz, bei der die Viskosität reziprok in die zur Ermittlung des Zetapotentials bestimmende Henry-Gleichung eingeht.^[323] Für die Messungen wurde die Viskosität von Wasser verwendet. Da es sich allerdings um ein Gemisch aus Wasser und THF handelte, indem zusätzlich ein BCP mit kationischen Funktionalitäten suspendiert war, ist von einer experimentell deutlich abweichenden Viskositäten auszugehen. So konnte qualitativ ermittelt werden, dass die Lösungen eine signifikant höhere Viskosität aufwiesen, als die von reinem Wasser. Somit ist davon auszugehen, dass die erhaltenen ζ -Werte überschätzt werden und bei entsprechend angepasster Viskosität niedriger sein müssen.

Für eine präzisere Interpretation der Zetapotentiale, wären einerseits Informationen über die Zusammensetzung der PPZ-Segmente der BCP und andererseits exakte Messparameter wie z.B. die Viskosität der Lösung notwendig, welche weiterer Analysen bedarf.

5.2.6. Zusammenfassung der Synthese der PI-*b*-PPZ-Blockcopolymeren

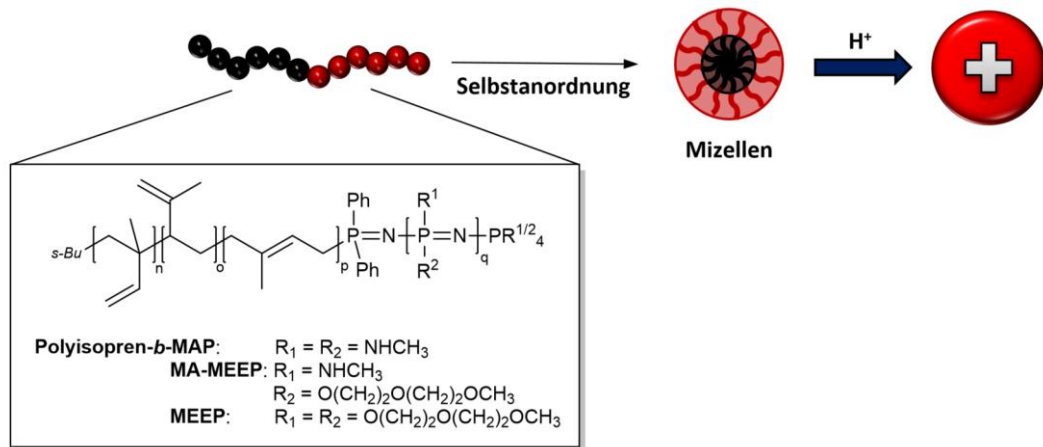


Abbildung 51: Erfolgreiche Synthese sphärischer, kationischer Polymere auf Basis PPZ-haltiger Blockcopolymeren.

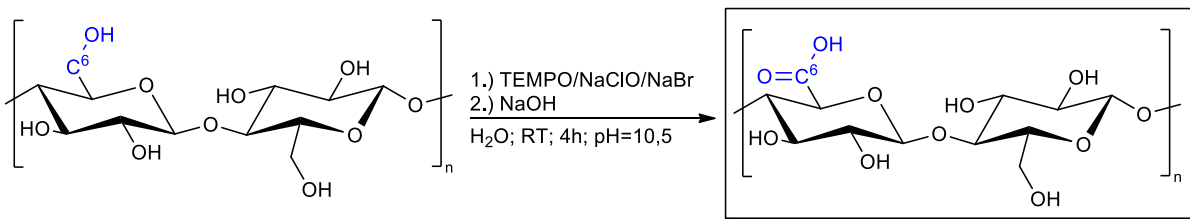
Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Synthese neuartiger Polyphosphazenen-haltiger BCP mittels sequenzieller anionischer und kationischer Polymerisation. Diphenylphosphin-funktionalisierte Polyisoprene – hergestellt mittels anionischer Polymerisation und analysiert mittels GPC, ^{31}P -NMR und MALDI-TOF-MS – waren in der Lage, als Makroinitiatoren zu fungieren, wodurch zunächst PI-*b*-PDCP BCP hergestellt werden konnten. Das Präcursorpolymer konnte erfolgreich in einer polymeranalogen Umsetzungsreaktion zu den in **Abbildung 51** gezeigten Blockcopolymeren umgesetzt werden, wie mittels NMR-Spektroskopie und DSC gezeigt werden konnte. Um die Zusammensetzung der BCP insbesondere der PPZ-Segmente präzise bestimmen zu können, sind allerdings weitere Reinigungsschritte notwendig. Es konnte eine Selbstanordnung der synthetisierten BCP in einem Lösungsmittelgemisch THF/H₂O = 1:4 (w/w) zu sphärischen Mizellen mittels DLS, REM und TEM gezeigt werden. Bei einem Polymeranteil von 0,05wt% weisen die Mizellen Durchmesser von ~100 nm auf. Darüber hinaus konnten Einflussfaktoren wie Polymerkonzentration auf die Selbstanordnung der Blockcopolymeren deutlich gemacht werden, wobei ein proportionaler Zusammenhang zwischen Größe und Konzentration festgestellt werden konnte. Außerdem konnten pH-Wert abhängige Zetapotentialen der PI-*b*-MAP und PI-*b*-MAMEEP Polymere beobachtet werden, sodass neben der mechanischen Voraussetzung und der Morphologie auch die ladungscharakteristischen Anforderungen an das System erfüllt sind. Aufgrund der aussagekräftigeren Analysen der PI₁₄₃-BCP werden diese im weiteren Verlauf als Additive in der Papierherstellung verwendet und deren Einfluss auf die Elastizität des Werkstoffes untersucht.

5.3. TEMPO-Oxidation von Baumwolllinters

In den vorherigen Kapiteln wurde die erfolgreiche Synthese der sphärischen, funktionalen Polymere gezeigt. Diese Polymere sollen mittels elektrostatischer Interaktion mit Papierfasern verbunden werden.

Eine stärkere Wechselwirkung dieser Polymere an Papierfasern kann möglicherweise erzeugt werden, wenn die Konzentration der negativen Oberflächenladung der Papierfasern wie bei Baumwolllinters (BWL) erhöht wird.

Hierfür eignet sich unter anderem die selektive Oxidation mittels TEMPO, die in der Literatur eine etablierte Methode darstellt. Die Durchführung der TEMPO-oxidation von BWL erfolgte in Anlehnung an die Literatur nach **Schema 19**.^[75] Nach Reinigung der Fasern wurde die resultierende Faserdispersion mittels Konduktometrie, pH-Wert abhängigen Zetapotential und Polyelektrolyttitration analysiert.



Schema 19: Syntheseroute zur selektiven Oxidation der C⁶-Einheit der Cellulose von Baumwolllinters.

Die Konzentration der Carboxyfunctionalitäten β [mmol/g] der BWL und oxidierten Fasern TOx-BWL wird durch Konduktometrie ermittelt. Hierfür wurde eine definierte Masse der Fasern in dest. Wasser gelöst, mit NaCl (aq.) und HCl (aq.) versetzt und gegen eine 0,01 M NaOH-Lösung (aq.) titriert. Es erfolgte für jeden Fasertyp eine Dreifachbestimmung. Die Auswertung der aus der Leitfähigkeitstiteration erhaltenen Graphen erfolgt in Anlehnung an die Literatur (vgl. **Abbildung 52**).^[324] Das Volumen Natronlauge, welches für die Deprotonierung der Carboxyfunctionalitäten notwendig ist, ergibt sich aus der Differenz der Äquivalenzpunkte $EP1$ und $EP2$, welche als Schnittpunkte aus den linearen Bereichen durch lineare Regression erhalten werden (Gleichung 28).

$$V_{NaOH}[mL] = EP2 - EP1 \quad (28)$$

Die Stoffmenge, die diesem Volumen zugrunde liegt, entspricht der Stoffmenge der tatsächlich protonierten Carboxyfunctionalitäten und kann nach Gleichung 29 berechnet werden.

$$n_{NaOH} [mmol] = n_{COOH} = c_{NaOH} \left[\frac{mol}{L} \right] \cdot V_{NaOH} [mL] \quad (29)$$

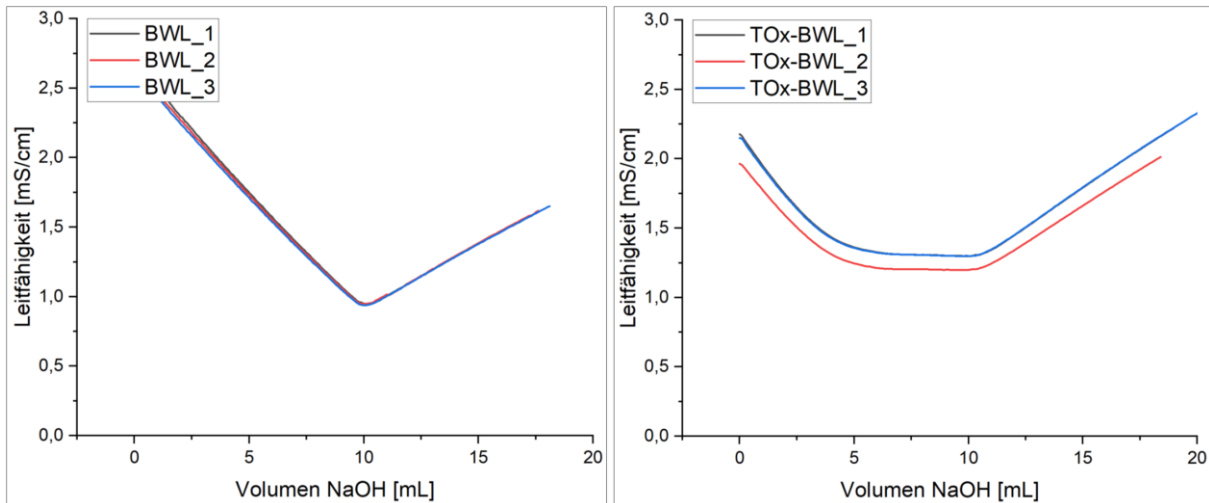


Abbildung 52: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitstitrationskurven von BWL und TOx-BWL.

Da Verunreinigungen der Maßlösungen (insbesondere CO_2) die Ergebnisse sehr stark verfälschen können, muss auch eine Kalibrierung der Maßlösung erfolgen. Hierfür wird eine Messung ohne Fasern durchgeführt, die Äquivalenzpunkte und die Stoffmenge der NaOH nach Gleichung (28) und (29) bestimmt und der erhaltene Wert (n_{kal}) von den erhaltenen Stoffmengen der Proben subtrahiert (vgl. Gleichung 30).

$$n_{COOH;exp} [mmol] = n_{COOH} - n_{kal} \quad (30)$$

Die entsprechenden Äquivalenzpunkte $EP1$ und $EP2$ sowie das Volumen V_{NaOH} , die experimentell ermittelte Stoffmenge $n_{COOH;exp}$ und die Konzentration der Carboxyfunktionalitäten β in mmol/g sind in **Tabelle 15** dargestellt.

Tabelle 15: Gemittelte Ergebnisse der Leitfähigkeitstitrationskurven von BWL und TOx-BWL der Äquivalenzpunkte (EP), der Gesamtverbrauch des Titranten NaOH ($V_{NaOH;exp}$), die experimentell ermittelte Stoffmenge der Carboxy-funktionalitäten ($n_{COOH;exp}$) sowie die Massenkonzentration β und die prozentuale Abweichung σ_β .

	$EP1$ [mL]	$EP2$ [mL]	$V_{NaOH;exp}$ [mL]	$n_{COOH;exp-BW}$ [mmol]	β [mmol/g]	σ_β [%]
Kalibrierung	9,72	10,47	0,75	0,0075	-	-
BWL	9,54	10,34	0,80	0,00049	0,003	100
TOx-BWL	4,41	10,56	6,15	0,0600	1,100	2

Die Konzentration der Carboxyfunctionalitäten von TOx-BWL konnte mit $\beta = 1,1 \text{ mmol/g}$ deutlich erhöht werden, wobei die ermittelte Konzentration der unbehandelten BWL mit $\beta = 0,003 \text{ mmol/g}$ im erwarteten Bereich liegt.^[68]

In **Abbildung 53** ist der Verlauf des Zetapotentials von BWL- und TOx-BWL-Dispersionen bei pH-Werten von 3–10 zu sehen. Die Verläufe sind qualitativ vergleichbar. Das gemessene Zetapotential verringerte sich bis pH 5-6 kontinuierlich, was auf die Deprotonierung der Carboxylgruppen des Zellstoffs (pK_a -Wert ca. 4,6) zurückgeführt werden kann. Für höhere pH-Werte konnte keine Veränderung des Zetapotentials im Rahmen der Fehler festgestellt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass alle zugänglichen Carboxylgruppen bereits deprotoniert vorliegen. Wie zu erwarten, sind die Zetapotentiale der oxidierten Baumwolllinters TOx-BWL deutlich niedriger, als die der unbehandelten BWL. Die quantitativen Ergebnisse sind dabei allerdings nicht miteinander vergleichbar, da sich die Leitfähigkeitsbereiche der beiden Proben unterscheiden und diese für die verwendete Methode des Strömungspotentials einen enormen Einfluss auf den Wert des Zetapotentials aufweisen.^[325]

Um Hinweise auf das Adsorptionsverhalten der beiden Faserproben zu erhalten, wird eine Suspension aus Fasern mit einer definierten Menge des kationischen Polyelektrolyts PDADMAC versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur geschüttelt. Ein definiertes Volumen des Überstandes wird entnommen und so lange mit einem anionischen Polyelektrolyten Kalium-Polyvinylsulfat (PVS) titriert, bis ein Potential von 0 mV erreicht wird. In **Abbildung 53** sind die Polyelektrolyttitrationen gezeigt.

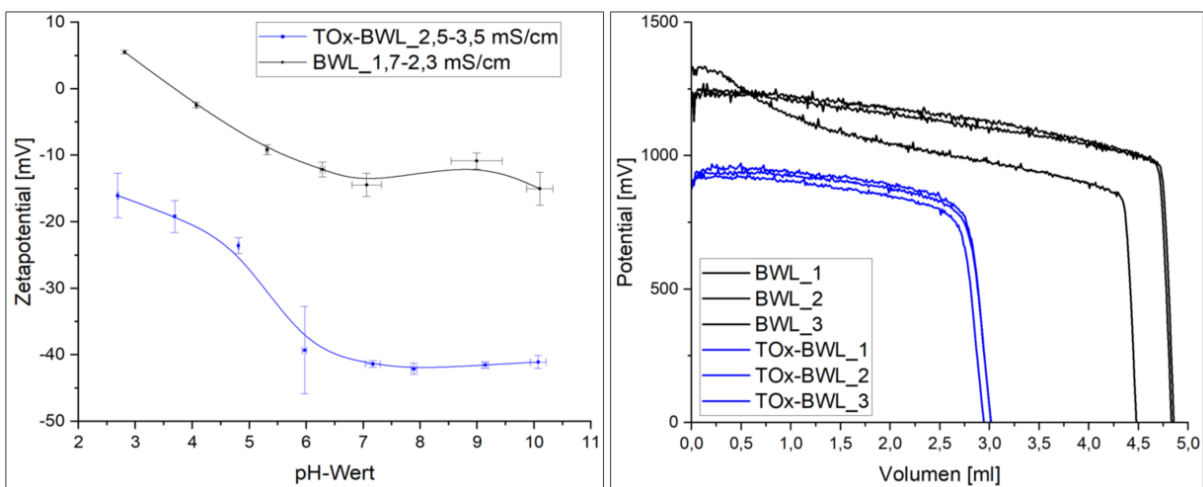


Abbildung 53: Links: pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen von BWL und TOx-BWL bei entsprechenden Leitfähigkeiten. Die Konzentration der Fasern beträgt 0,1 wt%. Rechts: Polyelektrolyttitration der Fasern BWL und TOx-BWL nach Adsorption des kationischen Polyelektrolyten PDADMAC.

Es kann qualitativ beobachtet werden, dass der PVS-Verbrauch von TOx-BWL deutlich geringer ist, als der der unmodifizierten Fasern. Zurückgeführt werden kann dies auf die deutlich vermehrte Adsorption des PDADMAC an den TOx-BWL Fasern.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitstiteration, der Zetapotentialmessung und der Polyelektrolyttiteration zeigen somit eine deutliche Zunahme der negativen Oberflächenladung der mit TEMPO oxidierten BWL. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden vergleichend unmodifizierte BWL-Fasern und TOx-BWL zur Papierherstellung verwendet.

5.4. Herstellung funktionaler Papiere

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die erfolgreiche Synthese funktionaler, sphärischer Polymere mit positiven Oberflächenladungen mittels Emulsionspolymerisation und Selbstanordnung von BCP dargestellt. Darüber hinaus konnte die Anzahl negativer Ladungsträger des für die Papierherstellung verwendeten Fasertyps Baumwollinters durch selektive Oxidation erhöht werden. Die synthetisierten Polymere sollen nun mit den Papierfasern zu Papieren verarbeitet werden.

Die erste Herausforderung bestand in der Verwendung eines geeigneten Papierherstellungsprozesses. Für die Verwendung einer nach ISO 5269-2/DIN 54348 genormten Anlage, wie z.B. die RAPID-KÖTHEN-Blattbildungsanlage mit einem Papierdurchmesser von 200 mm, wären die Mengen der synthetisierten Polymeradditive nicht ausreichend. Aus diesem Grund sollte eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt, Faservliese mit kleineren Durchmessern herzustellen.

Für die Papierbildung wurde ein Sieb mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Dieses wurde auf eine Saugflasche aufgebracht, die mit einer Woulffschen Flasche und einer Vakuumpumpe verbunden ist. In **Abbildung 54** ist die verwendete Apparatur inklusive aller Komponenten gezeigt.

Die Papiere wurden wie in den nachfolgenden Abschnitten und dem Experimententeil beschrieben hergestellt. Zuerst erfolgte die Evaluierung der Apparatur durch Herstellung von Referenzpapieren. Anschließend wurden Papiere mit den synthetisierten Polymeren aus Abschnitt 5.1 und 5.2 als Additiv hergestellt und die Papiere auf ihre Polymerbelegung der Faseroberfläche durch gravimetrische, mikroskopische Analyse (REM) sowie Elementaranalyse untersucht.



Abbildung 54: Verwendete Apparatur zu Herstellung einheitlicher Papiere mit Polymeradditiv bestehend aus einem Sieb ($d = 25$ mm), Siebträger, Saugflasche, Woulffsche Flasche und Vakuumpumpe.

5.4.1. Herstellung von Referenzpapieren

Zuerst erfolgte die Evaluierung der Apparatur durch Herstellung von Referenzpapieren. Das Flächengewicht FG der Referenzpapiere soll in Anlehnung an die Norm (ISO 5269-2/DIN 54348) 80 g/m^2 betragen. Mit dem bekannten Radius des Siebes $r = 0,0125 \text{ m}$ kann durch Umstellung der Gleichung (31) nun die benötigte Masse Faserstoff $m_{\text{Faserstoff}}$ berechnet werden.

$$FG_{\text{Papier}} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] = \frac{m_{\text{Faserstoff}} [\text{g}]}{A_{\text{Papier}} [\text{m}^2]} \quad (31)$$

$$m_{\text{Faserstoff}} = FG_{\text{Papier}} \cdot A_{\text{Papier}} = 80 \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \cdot \pi \cdot (0,0125 \text{ m})^2 = 0,03927 \text{ g} = 39,3 \text{ mg}$$

Es werden für die Herstellung eines Papiers mit einem Flächengewicht von 80 g/m^2 und einem Durchmesser von 25 mm also $39,3 \text{ mg}$ Faserstoff benötigt. Als Fasertypen kommen dabei Baumwolllinters (BWL) und die im vorherigen Abschnitt hergestellten oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL) zum Einsatz.

Für die BWL wurde zunächst eine Faserdispersion bekannter Massenkonzentration vorbereitet. Hierfür wurde eine definierte Masse Fasern mit einer bestimmten Masse Wasser versetzt und homogenisiert. Die TOx-BWL liegen dispergiert vor, sodass die theoretische Massenkonzentration durch Trocknung der Suspension ermittelt werden kann. Im Anschluss wurden von den Faserdispersionen eine definierte Masse gewogen, auf das Sieb aufgetragen und das resultierende Vlies getrocknet.

Durch gravimetrische Bestimmung des Papiers können die experimentellen Massenkonzentrationen der Fasersuspensionen nach Gleichung (32) bestimmt werden.

$$\omega [\%] = \frac{m_{\text{Papier}}}{m_{\text{Faserdispersion}}} \cdot 100\% \quad (32)$$

Tabelle 16 zeigt die gemittelten experimentellen Massenkonzentrationen ω der Fasersuspensionen, prozentuale Abweichungen Δ_ω sowie die daraus resultierenden Massen m der Papiere und Flächengewichte aus der Herstellung von fünf Referenzpapieren mit BWL und TOx-BWL.

Im Rahmen der Methode sind Massenabweichungen, insbesondere bei Papieren aus TOx-BWL, sehr gering (ca. 3%). Die mit 10% größere Massenabweichung der Papiere aus BWL lässt sich auf die inhomogenere Faserdispersion und damit verbunden der Bildung lokal erhöhter Faserkonzentrationen (Faseragglomerate) zurückführen.

Tabelle 16: Gemittelte Massenkonzentrationen ω , prozentuale Abweichungen $\Delta\omega$ sowie die daraus resultierenden Massen m der Papiere und Flächengewichte aus der Herstellung von fünf Referenzpapieren mit BWL und BWL-Ox3.

Fasertyp	ω [%]	σ_ω [%]	m_{Papier} [mg]	Flächengewicht [g/m^2]
BWL	0,53 (+/-0,055)	10	39,3 (+/-3,9)	80 (+/-8,0)
TOx-BWL	1,34 (+/- 0,053)	3	39,3 (+/-1,6)	80 (+/-3,2)

Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen Fotografien und REM-Aufnahmen von Papieren aus BWL (A) und TOx-BWL (B).



Abbildung 55: Referenzpapiere aus Baumwolllinters (BWL; A) und oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL; B).

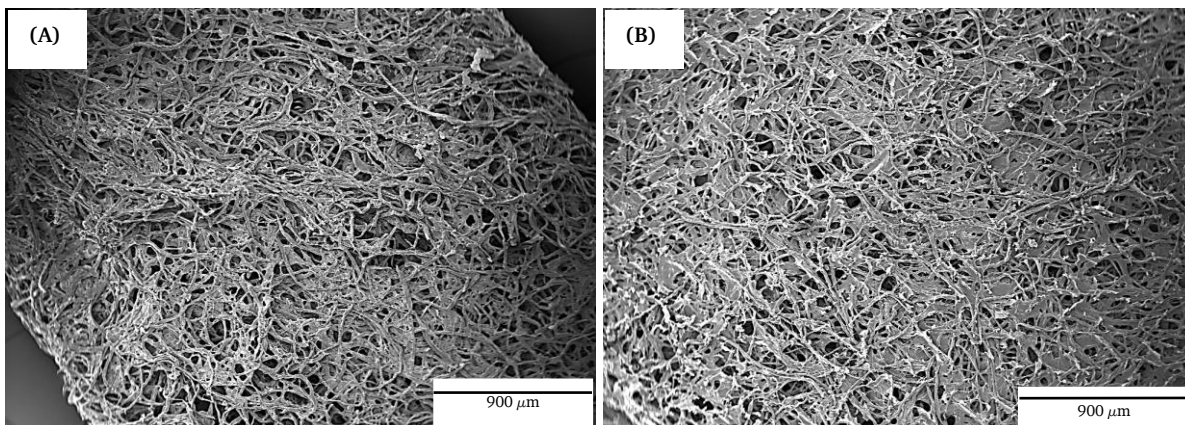


Abbildung 56: REM-Aufnahmen von Papierproben aus reinen Baumwolllinters BWL (A) und oxidierten Baumwolllinters TOx-BWL (B).

Für beide Papiere sind anhand der REM-Aufnahmen definierte Faserstrukturen erkennbar. Papiere aus TOx-BWL sind im Gegensatz zu Papieren aus BWL sehr spröde und brechen bei geringfügiger Belastung. Dieses unterschiedliche Materialverhalten könnte sich auf die chemische und mechanische Behandlung der Fasern während der Oxidation zurückführen lassen, welche unter anderem zu einer partiellen Depolymerisation der Cellulosepolymere führt, was mit der Bildung kürzerer Fasern einhergeht.^[75] Kürze Faserfragmente weisen weniger Faser-Faser-Verknüpfungspunkte auf, was eine Versprödung des Materials begünstigen könnte. Für die Ermittlung der Ursache für das spröde Verhalten der TOx-BWL Papiere sind

somit weiteren Untersuchungen notwendig. Da die verwendete Methode zu zufriedenstellenden Papieren führte, wurden anschließend Papiere mit Additiven hergestellt.

5.4.2. Herstellung von Papieren mit Latex als Additiv

Abbildung 57 zeigt das Herstellungsschema zur Bildung von Papieren mit den aus Abschnitt 4.2 synthetisierten Polymerlatexes E1, E1Q und E2 als Additiv.

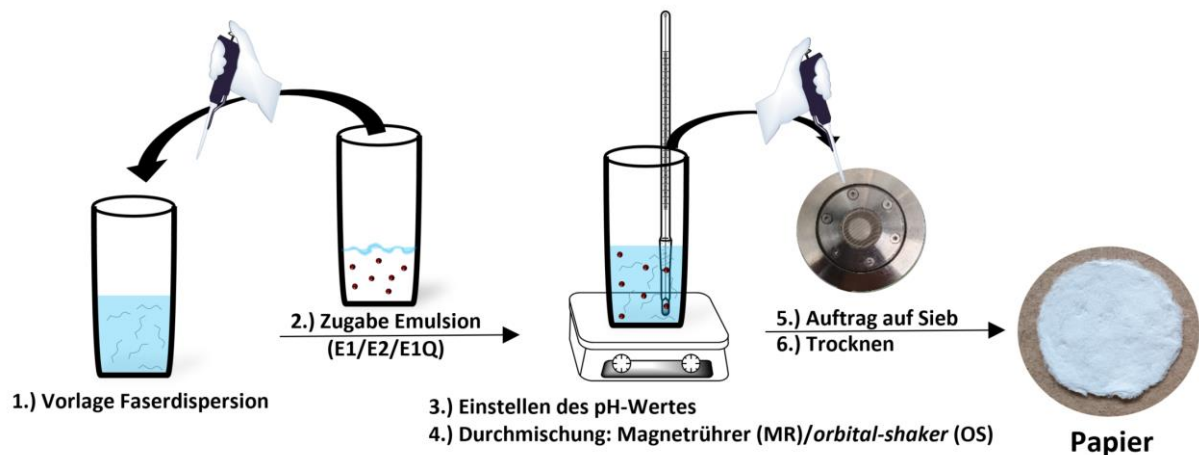


Abbildung 57: Herstellungsschema zur Bildung von Papieren mit den aus Abschnitt 5.1 synthetisierten Emulsionen E1, E1Q und E2 als Additiv.

Zuerst wurde die Masse der Faserdispersion, die für die Herstellung eines Papiers mit einer Masse von ca. 39 mg benötigt wird (1. in **Abbildung 57**), vorgelegt. Im Anschluss wurde ein definiertes Volumen der Emulsion $V_{Emulsion}$ mittels Eppendorfpipette zugegeben (2.). Das zugefügte Volumen ist abhängig von der Masse der Partikel $m_{Partikel}$, die zugegeben werden sollen und der Massenkonzentration der Partikel in der Emulsion $\omega_{Partikel}$ und kann nach Gleichung (33) berechnet werden:

$$V_{Emulsion} [ml] = \frac{m_{Partikel}}{\omega_{Emulsion}} \quad (33)$$

Die Masse der Partikel $m_{Partikel}$ errechnet sich nach Gleichung (34) aus der Masse der eingesetzten Papierfasern (ca. 39 mg) und einem willkürlich festgelegten Massenanteil der Partikel w_t im Papier:

$$m_{Partikel} [mg] = \frac{39 \text{ mg}}{1 - w_t} - 39 \text{ mg} \quad (34)$$

Der Massenanteil der Partikel sollte so gewählt werden, dass einerseits die Oberfläche der Papierfasern vollständig mit Polymeren belegt ist, um zu gewährleisten, dass die Polymeradditive das verbindende Element zwischen den Fasern darstellen. Andererseits sollte das resultierende Faservlies hauptsächlich aus Papierfasern bestehen, sodass ein Additivanteil von 33wt% nicht überschritten wurde.

Nach Zugabe des entsprechenden Volumens der Emulsion wurde der pH-Wert überprüft und eingestellt (3.). Hierbei musste ein pH-Wert gewählt werden, bei welchem das Zetapotential der Partikel ausreichend positiv und das der Fasern ausreichend negativ war, um attraktive elektrostatische Interaktionen zwischen Partikeln und Fasern zu gewährleisten.

Das Gemisch aus Papierfasern und Emulsion wurde im Anschluss zum Durchmischen entweder mittels Magnetrührer gerührt (MR) oder mittels *orbital shaker* geschüttelt (OS) (4.). Nach entsprechender Zeit wurde die Dispersion bestehend aus Papierfasern und Emulsion mittels Pipette auf das Sieb aufgetragen (5.) und das resultierende Faservlies getrocknet (6.).

Zunächst sollte ermittelt werden, ab welchem Massenanteil des zugegebenen Polymerlatex die Faseroberfläche vollständig mit Polymer belegt ist. Hierfür wurden Papiere mit 9wt%, 20wt% und 33wt% Additiv hergestellt. Der pH-Wert der Dispersion aus Fasern und Polymer wurde auf 5 eingestellt und das Gemisch für 0,5h mittels Magnetrührer gerührt. Es wurden jeweils drei Papiere hergestellt und die experimentellen Massen und Ausbeuten bestimmt.

Tabelle 17 zeigt die gemittelten Massen m , Ausbeuten sowie Massenabweichungen σ_m der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL bei Variation der Massenanteile der Suspensionen E1 und E2. **Abbildung 58** zeigt zur Visualisierung die Entwicklung der Papiermasse in Abhängigkeit des Additivanteils. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Masse der Fasern im Papier konstant bleibt, kann jede Massenzunahme des Vlieses auf die Partikel zurückgeführt werden, was bei Variation des Additivanteils Rückschlüsse auf die Partikelbelegung innerhalb des Papiers zulässt.

Für alle Proben kann im Rahmen der Abweichungen eine Korrelation der Massenzunahme des Papiers mit zunehmenden Additivanteilen ermittelt werden. BWL/33wt%E1 und BWL/33wt%E2 sind mit ca. 51-52 mg (Ausbeute >85%) am schwersten. Bei den Proben BWL/9%E1/2 kann wegen den vergleichsweise geringen Massen von einer geringen Faserbelegung des Additivs ausgegangen werden.

Tabelle 17: Gemittelte Massen m , Ausbeuten sowie Standardabweichungen σ_m der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL bei Variation des Anteils der Emulsionen E1 und E2 (pH~5).

pH~5; 0,5h; MR					
	$m_{\text{Papier;theo}}$ [mg]	m [mg]	Ausbeute [%]	σ_m [mg]	σ_m [%]
TOx-BWL/33%E2	59,0	43	76	0,8	2
BWL/33%E2		52	88	2,8	5
TOx-BWL/33%E1		47	80	0,8	2
BWL/33%E1		51	86	1,7	3
TOx-BWL/20%E2	49	39	81	0,9	2
BWL/20%E2		45	90	3,2	7
TOx-BWL/20%E1		41	85	0,4	1
BWL/20%E1		44	88	4,1	9
BWL/9%E2	43	41	95	3,5	9
BWL/9%E1		45	103	6,2	14

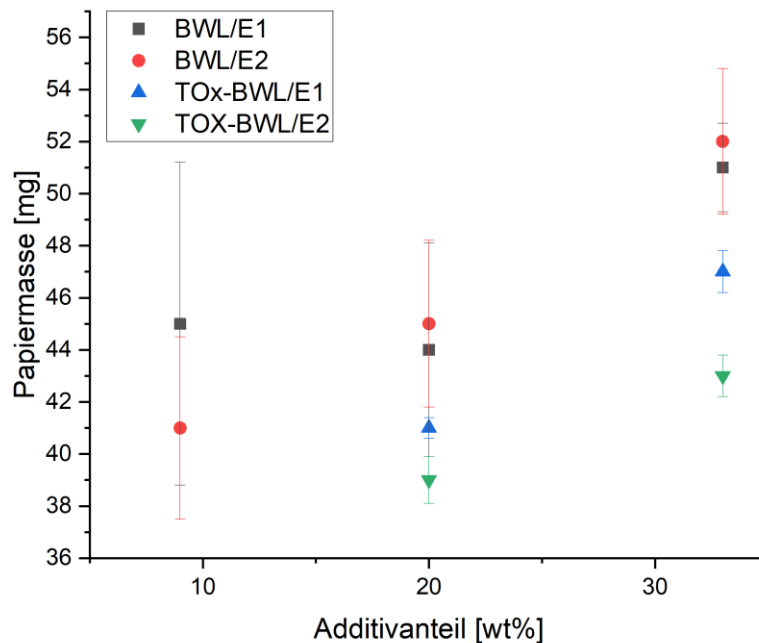


Abbildung 58: Visualisierung der gravimetrischen Analyse der Papierherstellung in Abhängigkeit des Additivanteils.

Auch bei Papieren aus TOx-BWL wird mit zunehmenden Massenanteil des Additivs die Masse des Papiers erhöht. Beim Vergleich der gravimetrischen Ergebnisse der Papiere aus BWL und TOx-BWL zeigt sich die Tendenz, dass die gemittelten Massen der Papiere aus TOx-BWL geringer sind. Diese Beobachtung suggeriert, dass sich weniger Additiv auf den Fasern vorfinden lassen. Um die Ergebnisse aus der gravimetrischen Analyse qualitativ zu verifizieren, wurden von einzelnen Papierproben REM-Analysen durchgeführt. Zunächst erfolgt die REM-Analyse der Papiere aus BWL (vgl. **Abbildung 59**).

Bei Betrachtung der REM-Bilder nimmt die beobachtete Anzahl der Partikel auf den Fasern mit zunehmenden Additivanteil zu. Für BWL/33%E1 und BWL/33%E2 kann insbesondere bei Vergleich mit Papieren anderer Zusammensetzung eine durchgängige Oberflächenbelegung der Fasern erkannt werden. Bis zu einem Additivanteil von 33wt% kann hierbei ein proportionaler Zusammenhang zwischen Papiermasse, Additivanteil und Oberflächenbelegung festgestellt werden.

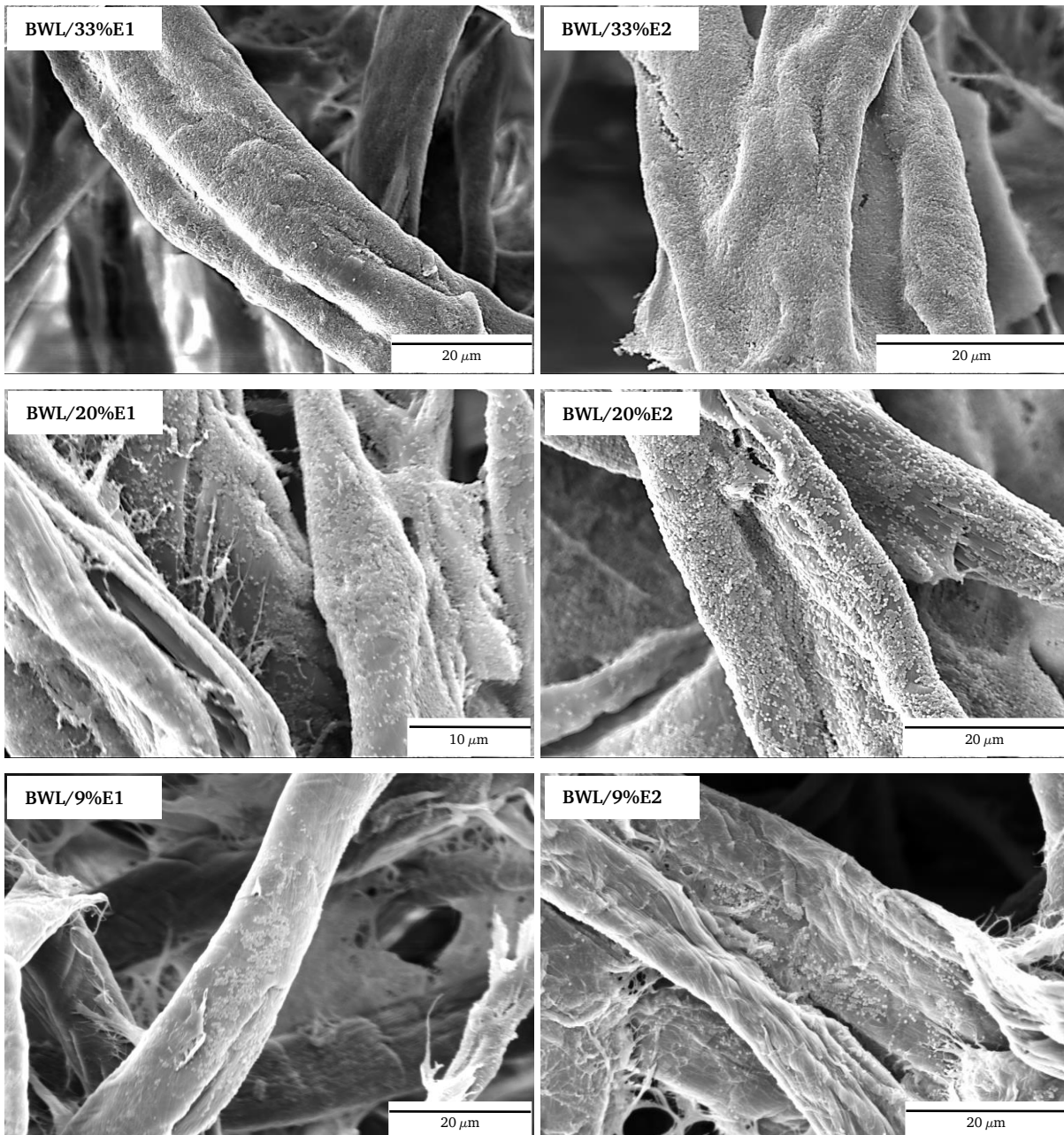


Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Papiere aus BWL bei Variation des Additivanteils.

Bei Betrachtung der REM-Bilder der Papiere aus TOx-BWL (vgl. **Abbildung 60**) kann dieser proportionale Zusammenhang dagegen nicht einwandfrei festgestellt werden. Neben der

geringeren Masse der Papiere lassen sich kaum definierte Faserstrukturen erkennen, während die Partikel statistisch auf der Oberfläche verteilt vorliegen.

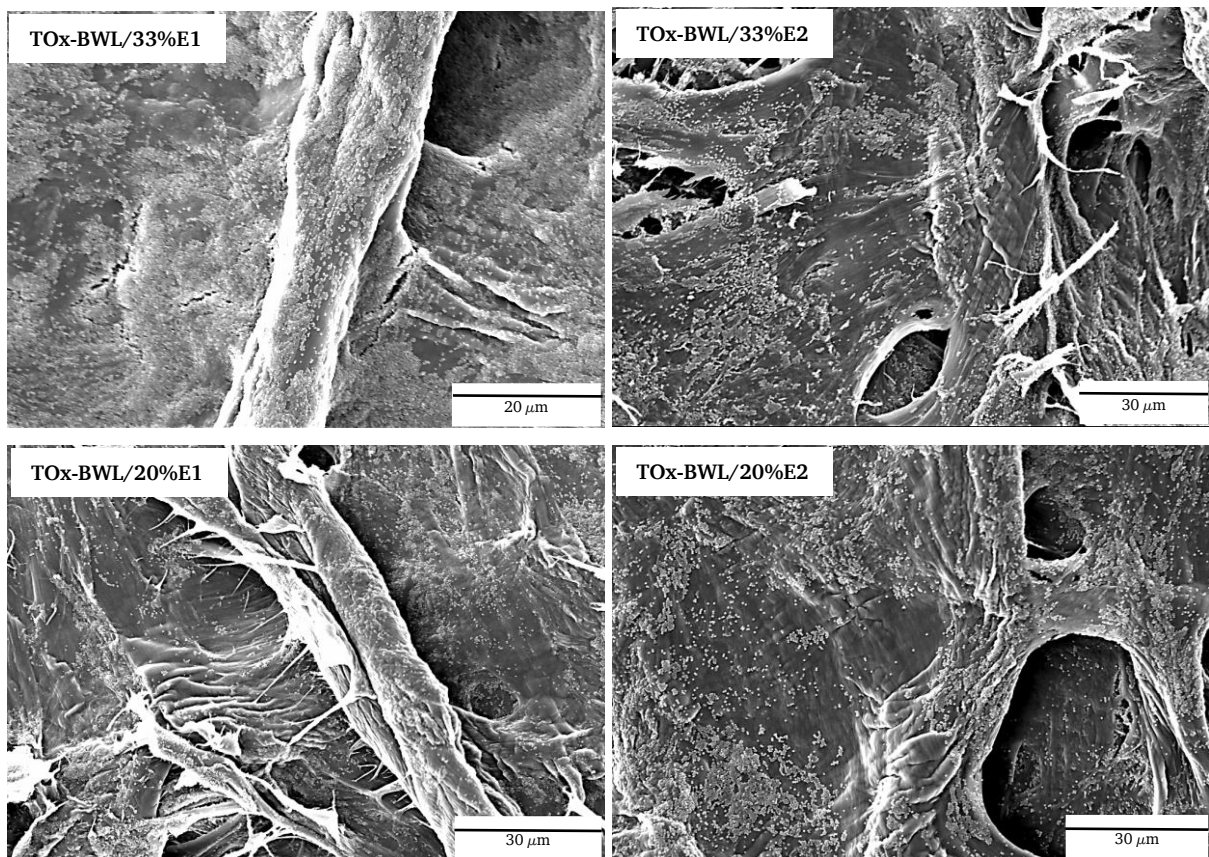


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Papiere aus TOx-BWL bei Variation des Additivanteils.

Die Faser- und damit verbunden die Netzwerkstruktur unterscheidet sich deutlich von den Papieren aus BWL und von den Referenzpapieren, bei denen definierte Faser- und Netzwerkstrukturen erkannt werden konnten. Diese Beobachtungen und Veränderungen lassen sich möglicherweise durch die Herstellungsmethode der Papiere begründen, wobei hier insbesondere der mechanische Einfluss durch den Magnetrührer hervorzuheben ist.

SAITO et al. konnten nachweisen, dass wässrige Dispersionen TEMPO-oxidierter Fasern durch Rühren mittels Magnetrührer in Abhängigkeit des Carboxylatgehalts und der Rührzeit in kleinste Faserfibrillen (Nanofibrillen) zerkleinert werden können.^[326]

Im Zuge des Papierherstellungsprozesses wurde die Faserdispersion zur Entnahme der Fasern und zu Durchmischungszwecken mit dem Additiv mittels Magnetrührer gerührt, wodurch es zu der in der Literatur beschriebenen Fibrillierung gekommen sein könnte. Durch Bildung und Verknüpfung der kleinen Faserfragmente kommt es einerseits zur Vergrößerung der Oberfläche und andererseits zur Bildung eines durchgängigeren Fasernetzwerkes, weswegen sich die Partikel statistisch verteilt auf der Oberfläche vorfinden. Visuelle Analogien zum durchgängigen

Fasernetzwerk lassen sich in Publikationen zu Nanopapieren finden.^[327] Darüber hinaus könnten die kleinen Faserfragmente trotz Additiv in der Lage sein, das Sieb zu passieren, was der Grund für die geringeren Massen der Papiere aus TOx-BWL sein könnte. Hinweise darauf lassen sich im Filtrat finden, welches eine signifikante Trübung aufwies.

Um die Hypothese zu bestätigen, wonach die Fasern aus TOx-BWL durch Rühren so klein werden, dass sie trotz Additiv das Sieb passieren können, wurden im folgenden Experiment Fasersuspensionen aus TOx-BWL mit Additiv E1 analog des beschriebenen Vorgehens angesetzt und für 18h mittels Magnetrührer gerührt, wobei die gesamten Dispersionen das Sieb passierten, infolge dessen keine Papiere erhalten wurden.

Berücksichtigt werden muss für dieses Experiment allerdings auch der leicht saure pH-Wert, der ebenfalls zu Veränderungen der Fasern führen kann. Um den Einfluss des pH-Wertes auszuschließen, wurden im nachfolgenden Experiment die in Abschnitt 5.1.4 synthetisierten Partikel mit quaternisierten Aminfunktionalitäten E1Q verwendet. Diese weisen auch bei einem neutralen pH-Wert ein positives Zetapotential von ζ ca. 15 mV auf. Werden Fasern aus TOx-BWL mit dem Additiv E1Q für 18h gerührt, können auch hier trotz Additiv keine Papiere erhalten werden.

Im Rahmen dieser Experimente konnte eindeutig der in der Literatur beschriebene mechanische Einfluss des Magnetrührers bestätigt werden. Es kann auch angenommen werden, dass dieser Effekt für die geringeren Massen der Papiere aus TOx-BWL verantwortlich ist. Diese Beobachtung unterstreicht den enormen Einfluss der Prozessparameter bei der Papierherstellung.

Nachfolgend wurde versucht, mit E1Q als Additiv Papiere zu erhalten. Um den mechanischen Einfluss des Magnetrührers zu reduzieren, wurden die Faserdispersionen zur Durchmischung mittels Schüttelplatte (*orbital shaker*; OS) geschüttelt. Nach 18h zeigten sich erst optische Veränderungen des Gemisches BWL/33%E1Q (vgl. **Abbildung 61**). Während nach 0,5h schütteln sowie 0,5 und 18h Rühren mittels Magnetrührer der Überstand eine große Trübung aufwies, war der Überstand nach 18h schütteln nahezu farblos. Diese Beobachtung suggeriert, dass nach 18h schütteln nahezu die gesamte Additivmasse an die Fasern adsorbiert wurde.

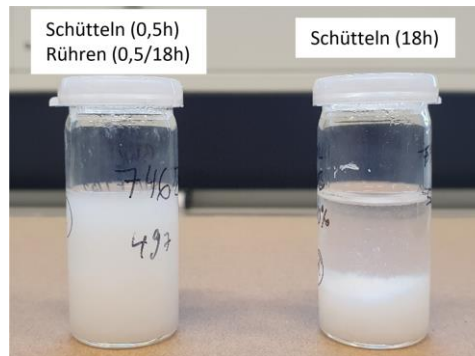


Abbildung 61: Visuelle Unterschiede bei Variation der Durchmischungsmethode und Zeit.

Tabelle 18 zeigen die gravimetrischen Ergebnisse der Herstellung von Papieren aus BWL und TOx-BWL mit 33wt%E1Q bei neutralem pH-Wert (ca. 7) und 18h schütteln (TOx-BWL/33wt% und BWL/33wt%) sowie nach 0,5h schütteln (BWL/33wt%E1Q_*0,5h).

Tabelle 18: Gemittelte Massen m , Ausbeuten sowie Abweichungen Δm der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL mit 33wt% E1Q nach rühren (MR) oder schütteln (OS) bei pH ca. 7.

33wt%; pH~7; 18h; OS					
	m_{theo} [mg]	m [mg]	Ausbeute [%]	σ_m [mg]	σ [%]
TOx-BWL/E1Q	59	39,8	68	1,1	3
BWL/E1Q		57	96	1,6	3
BWL/E1Q_*0,5h		46,6	81	2,7	6

Im Einklang mit den Beobachtungen aus **Abbildung 61** zeigen die Papiere BWL/33wt%E1Q mit ca. 57 mg und Ausbeuten von 96% die vielversprechendsten Ergebnisse hinsichtlich Masse und damit Additivbelegung der Fasern. Eine Adsorptionszeit von 18h ist beim Vergleich der Ergebnisse von BWL/E1Q mit BWL/E1Q_*0,5h allerdings notwendig und scheint anhand der Massen und Ausbeuten zu einer höheren Additivbelegung im Papier zu führen. Für Papiere aus TOx-BWL zeigen die gravimetrischen Daten allerdings keine Veränderung, was auf die bereits diskutierten Veränderungen der Fasermorphologie zurückzuführen ist. So wurde in den gesamten Experimenten zuvor die Faserdispersion zur Entnahme der Fasern mittels Magnetrührer gerührt, wodurch wahrscheinlich bereits fibrillierte Fasern erhalten wurden.

Die Ergebnisse der gravimetrischen Analyse werden durch REM-Aufnahmen qualitativ bestätigt (vgl. **Abbildung 62**). BWL/E1Q weist qualitativ eine durchgängigere Oberflächenbelegung der Fasern auf als BWL/E1Q_*0,5h, während sich Papierproben TOx-BWL/33wt%E1Q analog der bereits gezeigten Papiere aus TOx-BWL mit Additiv verhalten.

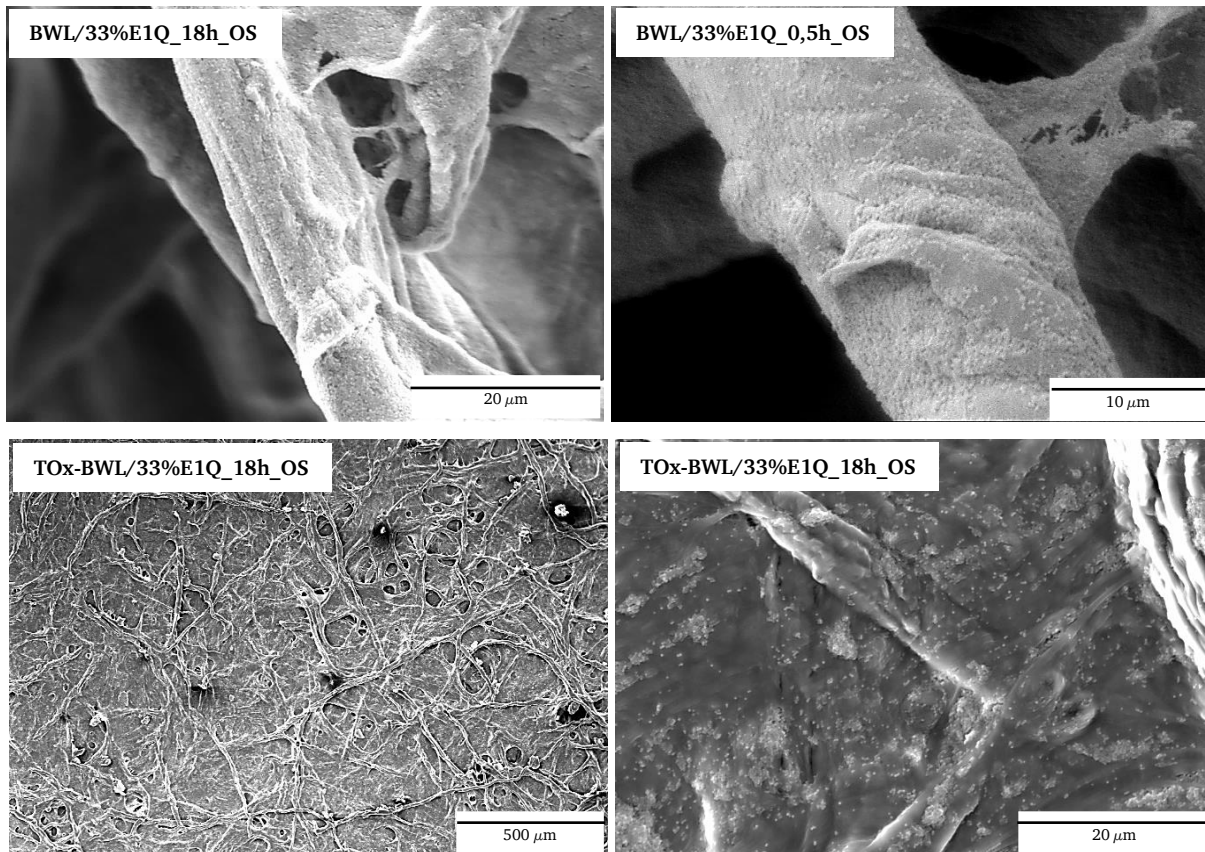


Abbildung 62: REM-Aufnahmen von Papieren aus BWL oder TOx-BWL mit 33wt% E1Q bei pH ca. 7 nach 18h schütteln.

Für Papiere aus BWL wurde bisher angenommen, dass bis zu einem Additivanteil von 33wt% ein proportionaler Zusammenhang zwischen Papiermasse, Additivanteil und Belegung der Faser gilt. Diese Annahme steht dabei sehr gut im Einklang mit den Analysen mittels REM.

Für Papiere aus TOx-BWL konnte dieser Zusammenhang hingegen nicht festgestellt werden. Insbesondere bei diesen Papieren gibt es keine Anhaltspunkte über die tatsächliche Additivbelegung im Papier. Bei der Auswertung der REM-Aufnahmen muss auch berücksichtigt werden, dass nur die Oberfläche eines Papierausschnitts betrachtet werden kann. Über das Ausmaß der Partikel im gesamten Papier und insbesondere an den Faser-Faser-Kreuzungspunkten kann keine Aussage getroffen werden. Anhand der gravimetrischen Daten sowie der Analysen mittels REM kann – insbesondere bei Papieren aus TOx-BWL – somit keine evidenzbasierte Aussage über den tatsächlichen Additivanteil im Papier getroffen werden.

Um den tatsächlichen Additivanteil im Papier zu bestimmen, wurde die Zusammensetzung der Papiere mittels CHN-Elementaranalyse untersucht. Wenn die Zusammensetzung der Fasern und der Additive bekannt sind, lässt sich der CHN-Gehalt im Papier mittels Gleichung 35 bestimmen.

$$C/H/N [\%] = 0,67 \cdot C/H/N_{\text{Papierfaser}} + 0,33 \cdot C/H/N_{\text{E1/E2}} \quad (35)$$

Dabei ist insbesondere der ermittelte Stickstoffgehalt von Relevanz, da lediglich das Additiv durch die integrierten Polyaminophosphazene Stickstoffatome enthält, die Fasern jedoch stickstofffrei sind. Für ein Papier mit einem Additivanteil von 33wt% E1 ergibt sich demnach ein theoretischer Stickstoffgehalt von:

$$N_{\text{Papier/33wt\%E1}} [\%] = 0,67 \cdot 0 + 0,33 \cdot 0,3 = 0,1$$

Die Zusammensetzungen der Partikel E1 und E2 sind aus Abschnitt 5.1.3 bekannt (vgl. **Tabelle 6**), während die Zusammensetzung der Fasern **Tabelle 19** zu entnehmen sind. In **Tabelle 20** sind exemplarisch die theoretischen sowie experimentell erhaltenen Zusammensetzungen und Standardabweichung der Doppelbestimmung eines Papiers (Additivanteil: 33wt%) von BWL/E1Q, BWL/E2 und TOx-BWL/E1 gezeigt.

Tabelle 19: Gemittelte Ergebnisse der Doppelbestimmung der CHN-Elementaranalyse der Papiere aus BWL und TOx-BWL sowie die Standardabweichung σ . Ergebnisse sind doppelbestimmt.

		C [%]	H [%]	N [%]
BWL	Experimentell	43,5	6,6	-
	σ [%]	0,6	0,1	-
TOx-BWL	Experimentell	40	5,9	-
	σ [%]	0,1	-	-

Tabelle 20: Theoretische und experimentelle Zusammensetzungen von Papieren mit 33wt% Additiv. Die Ergebnisse sind doppelbestimmt.

		C [%]	H [%]	N [%]
BWL/E1Q	Theo.	50,3	7,6	0,1
	Exp.	47,3	7,1	0,1
	σ	0,31	0,0055	0,0145
BWL/E2	Theo.	50,3	7,6	0,1
	Exp.	47,3	7,1	0,1
	σ	0,24	0,0165	0,0025
TOx-BWL/E1	Theo.	48,7	7,0	0,1
	Exp.	46,3	6,8	0,1
	σ	0,1	0,001	0,002

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen für alle Papiere nahezu die erwartete Zusammensetzung. Für Papiere aus BWL kann somit der gewünschte Additivanteil von 33wt% sowie der proportionale Zusammenhang zwischen Papiermasse, Additivanteil und Belegung der Fasern bestätigt werden. Bei einem Additivanteil von 33wt% werden weitestgehend reproduzierbare Papiere mit hohen Ausbeuten (ca. 90%) bei geringen Massenabweichungen

(3-5%) erhalten. Für Papiere aus TOx-BWL kann ebenfalls mittels Elementaranalyse die gewünschte Zusammensetzung des Papiers gezeigt werden. Die Ergebnisse zeigen damit auch, dass die geringen Massen dieser Papiere durch den gleichmäßigen Faser- und Additivverlust während des Filtrationsprozesses zustande kommen müssen. Für die mittels CHN-Elementaranalyse experimentell ermittelte Stickstoffanteile muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese mit ca. 0,1% im Bereich des Gerätefehlers liegen, sodass die Ergebnisse durch ein sensitiveres Gerät verifiziert werden müssten.

5.4.3. Herstellung von Papieren mit BCP als Additiv

Abbildung 63 zeigt das Schema zur Bildung von Papieren mit den aus Abschnitt 5.2 synthetisierten PI₁₄₃-b-PPZ-Blockcopolymeren als Additiv. Bei konstanter Fasermasse (ca. 39 mg) sollte der BCP-Anteil 33wt% betragen. Die entsprechende Masse BCP wurde in ein 50 mL Zentrifugenröhrchen gegeben und eine 0,1wt% Mizellendispersion (THF/H₂O = 1:4) hergestellt. Zu dieser wurde die entsprechende Masse der Faserdispersion gegeben, das Gemisch auf pH ca. 7 eingestellt und für 18h geschüttelt. Aufgrund des sehr großen Volumens wurde im Anschluss für 10 min bei 4700 rpm (engl.: *rounds per minute*; Umdrehungen pro Minute) zentrifugiert, damit feste Bestandteile sich am Boden sammeln und der wässrige Überstand entfernt werden konnte. Der Rückstand wurde mit der Pipette auf das Sieb aufgetragen und das resultierende Blatt getrocknet.

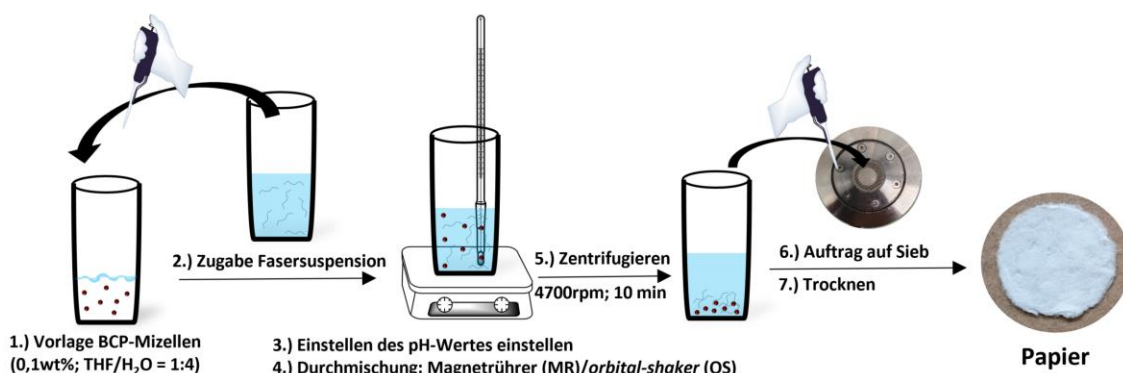


Abbildung 63: Herstellungsschema zur Bildung von Papieren mit den aus Abschnitt 4.3 synthetisierten BCP als Additiv.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der gravimetrischen Analyse aus je drei Papieren mit BWL und TOx-BWL und 33wt% der PI₁₄₃-b-PPZ-BCP als Additiv gezeigt.

Tabelle 21: Gemittelte Massen m , Ausbeuten sowie Standardabweichungen σ der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL und 33wt% BCP als Additiv.

	m_{theo} [mg]	m [mg]	Ausbeute [%]	σ_m [mg]	σ [%]
BWL/PI ₁₄₃ -b-MAMEEP	59	35,0	58	5,8	17
TOx-BWL/PI ₁₄₃ -b-MAMEEP		45,0	77	0,5	1
BWL/PI ₁₄₃ -b-MAP		40,2	65	8,0	20
TOx-BWL/PI ₁₄₃ -b-MAP		56,8	96	0,3	1

Bei Betrachtung der gravimetrischen Analyse treten insbesondere die Ergebnisse der Papiere TOx-BWL/PI₁₄₃-b-PPZ hervor. Diese weisen die höchsten Massen bei den geringsten Abweichungen (ca. 1%) auf, was einen hohen BCP Anteil im Papier suggeriert. Besonders deutlich wird die Beobachtung bei TOx-BWL/PI₁₄₃-b-MAP, bei der Papiere mit sehr geringen Abweichungen nahezu 100% der theoretischen Masse besitzen. Anhand der sonst niedrigen Ausbeuten und großen Abweichungen zeigt sich, dass die verwendete Papierherstellungsmethode bei Verwendung dieses Additivsystems zu keinen reproduzierbaren Papieren führt. Bei Untersuchung der Oberfläche der Papiere auf mizellare Strukturen mittels REM können keine definierten Strukturen erkannt werden, wie exemplarisch für BWL/PI₁₄₃-b-MAP und TOx-BWL/PI₁₄₃-b-MAP gezeigt wird (vgl. **Abbildung 64**).

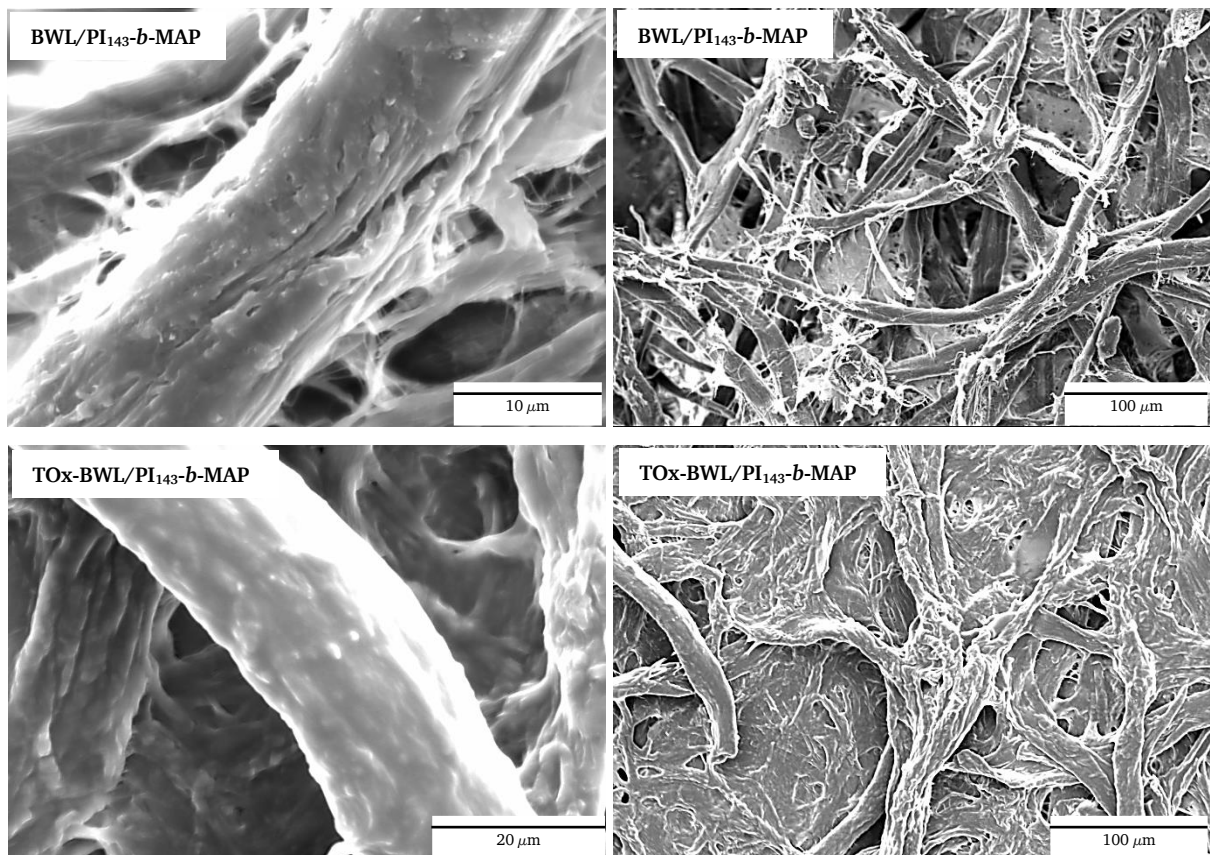


Abbildung 64: Exemplarische REM-Aufnahmen der Papierproben BWL/PI₁₄₃-b-MAP und TOx-BWL/PI₁₄₃-b-MAP.

Um Hinweise auf die Zusammensetzung der Papiere zu erhalten, erfolgte eine weitere Analyse mittels CHN-Elementaranalyse.

Die experimentellen Zusammensetzungen der PI₁₄₃-*b*-PPZ-BCP sind in **Tabelle 22** gezeigt, während die theoretischen und experimentellen Ergebnisse ausgewählter Papierproben in **Tabelle 23** zu sehen sind.

Tabelle 22: Experimentell ermittelte Zusammensetzung der PI₁₄₃-*b*-PPZ Polymere.

		C [%]	H [%]	N [%]
PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP	Experimentell	61,9	9,8	14,2
	σ	0,06	-	0,08
PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP	Experimentell	59,7	9,6	6,2
	σ	3,48	0,24	0,84

Tabelle 23: Theoretisch und experimentell ermittelte Zusammensetzung von Papieren mit 33wt% BCP-Additiv mittels CHN-Elementaranalyse. Die Ergebnisse sind doppelbestimmt.

	m_{Papier} [mg]		C [%]	H [%]	N [%]
BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP_1	51	Theorie	49,6	7,7	4,7
		Experimentell	43,1	6,4	0,5
		σ	0,04	0,02	0,01
BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP_2	36	Theorie	49,6	7,7	4,7
		Experimentell	43,5	6,6	0,6
		σ	0,30	0,07	0,05
TOx-BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP	57	Theorie	47,3	7,2	4,7
		Experimentell	47,8	7,4	4,6
		σ	0,02	0,01	-
BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP	27	Theorie	48,9	7,6	2,1
		Experimentell	43,9	6,5	0,2
		σ	0,09	0,03	0,09
TOx-BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP	46	Theorie	46,6	7,1	2,1
		Experimentell	43,3	6,6	1,1
		σ	0,04	-	0,01

Für Papiere aus TOx-BWL zeigen die Ergebnisse der Elementaranalyse deutlich höhere Additivanteile im Papier, verglichen mit Papieren aus BWL. So stimmen für Papiere TOx-BWL/PI₁₄₃-*b*-MAP die Zusammensetzung im Rahmen der Fehler mit der Theorie überein.

Für Proben TOx-BWL/PI₁₄₃-*b*-MAMEEP wird ein ungefähr halb so großer Stickstoffgehalt ermittelt wie erwartet. Die unterschiedlichen Additivanteile könnten auf die unterschiedlichen Zetapotentiale der Polymere zurückgeführt werden. So weist PI₁₄₃-*b*-MAP bei pH ca. 7 ein signifikant höheres Zetapotential auf als PI₁₄₃-*b*-MAMEEP.

Der Stickstoff- und damit Additivgehalt bei Papieren BWL/PI₁₄₃-*b*-PPZ ist mit 0,2-0,6wt% deutlich geringer verglichen mit TOx-BWL/PI₁₄₃-*b*-PPZ, was im Einklang mit den Beobachtungen aus der gravimetrischen Analyse steht.

Es kann mittels Elementaranalyse auch gezeigt werden, dass bei BWL/PI₁₄₃-*b*-PPZ-Papieren nicht von der Papiermasse auf die Additivbelegung geschlossen werden kann. Gemessen wurden zwei Proben unterschiedlicher BWL/PI₁₄₃-*b*-MAP-Papiere mit unterschiedlichen Gesamtmassen (ca. 51 und 36 mg). Es zeigt sich, dass die Additivanteile beider Papiere trotz der großen Massenunterschiede nahezu identisch sind, was auf den Prozess der Blattherstellung zurückgeführt wird. Trotz des vergleichsweise hohen Additivanteils sind die Papiere aus TOx-BWL analog der Papiere mit den Polymerkolloiden als Additiv sehr spröde und zerbrechen bei minimaler Belastung, sodass diese Papiere nicht weiter untersucht werden und sich für die weitergehende Analytik auf die Papiere mit BWL-Fasern fokussiert wird.

5.4.4. Zusammenfassung der Herstellung von Papieren

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Entwicklung eines Prozesses zur Herstellung von Testpapieren mit einem Durchmesser von $d = 25\text{mm}$. Außerdem konnten Papiere unterschiedlicher Fasertypen (BWL und TOx-BWL) und den synthetisierten Polymersystemen als Additiv hergestellt werden.

Mit den synthetisierten, kolloidalen Polymersystemen (E1, E2 und E1Q) und BWL-Fasern lassen sich weitestgehend reproduzierbare Papiere mit einem Additivanteil von 33wt% und hohen Ausbeuten (ca. 90%) bei geringen Massenabweichungen (3-5%) erhalten. Die Papiere zeigen gemäß REM-Analyse qualitativ eine durchgängige Oberflächenbelegung der Fasern mit Additiv. Hinsichtlich der Oberflächenbelegung und Einheitlichkeit der Faservliese zeigen die Papierproben BWL/E1Q die vielversprechendsten Ergebnisse.

Mit TOx-BWL-Fasern waren die erhaltenen Massen und Ausbeuten der Papiere deutlich geringer und die resultierenden Papiere unterschieden sich hinsichtlich Faser- und Netzwerkstruktur deutlich von den Papieren aus BWL. Auch zeichneten sich diese Papiere durch ein enorm sprödes Verhalten aus.

Die großen Unterschiede hinsichtlich Ausbeute, Morphologie und Haptik der Papiere aus TOx-BWL wurden auf den Einfluss der chemischen und mechanischen Behandlung der Fasern während der Oxidation und auf den Papierherstellungsprozess zurückgeführt, was im Einklang mit der Literatur steht.

Mit den synthetisierten Blockcopolymeren ($\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAP}$ und $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAMEEP}$) als Additiv, konnten zwar ebenfalls Papiere hergestellt werden, allerdings nur mit sehr geringen Ausbeuten, was auf den Papierherstellungsprozess zurückgeführt wird. Bei Untersuchung der Oberfläche der Papiere mittels REM konnten außerdem keine definierten Strukturen erkannt werden.

Elementaranalysen zeigten zwar für Papiere TOx-BWL/ $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$ deutlich höhere Additivanteile als für Papiere aus BWL/ $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-PPZ}$, allerdings zeichneten sich diese Papiere analog der Papiere mit den Polymerkolloiden als Additiv durch ein sehr sprödes Verhalten aus.

Aufgrund des sehr spröden Materialverhaltens aller Faservliese aus TOx-BWL trotz des Einsatzes von Additiv sind diese Papiere für eine weitere mechanische Analyse ungeeignet und werden nicht weiter analysiert.

Im nachfolgenden Abschnitt soll der Einfluss des Additivs ausgewählter Papierproben aus BWL auf die mechanischen Eigenschaften des Materials untersucht werden.

5.5. Mechanische Analyse der Papiere

Die mechanische Analyse der Papiere erfolgte mittels dynamisch mechanisch thermischer Analyse (DMTA) und Zug-Dehnungsexperimenten. Zuerst wurden ausgewählte BWL-basierte Papierproben in ca. 25 mm lange und ca. 5 mm breite Streifen geschnitten (vgl. **Abbildung 65**).



Abbildung 65: Probenpräparation der Papiere in 25 mm lange und 5 mm breite Streifen zur mechanischen Analyse mittels DMTA.

Mittels DMTA wurde jeweils ein Papier aus den im vorherigen Abschnitt diskutierten Papieren mit einem theoretischen Additivgehalt von 33wt% gemessen (vgl. **Tabelle 24**). Mittels Zug-Dehnung wurden darüber hinaus noch mehrere Papierproben der entsprechenden Zusammensetzung analysiert. Neben den Papieren mit Additiv erfolgte zum Vergleich auch eine Analyse von Referenzpapieren aus BWL.

Tabelle 24: Mittels DMTA und Zug-Dehnung analysierte Papierproben inklusive der gravimetrischen Daten und dem mittels CHN-Elementaranalyse ermittelten Additivgehalt.

	$\omega_{\text{Additiv;exp}}$ [wt%]	m_{exp} [mg]
BWL	-	39
BWL/E1Q	33	58,6
BWL/E2		54,5
BWL/PI₁₄₃-b-MAP	10	41,1
BWL/PI₁₄₃-b-MAMEEP	3	51,3

In **Abbildung 66** sind die Kurven der Zug-Dehnungsexperimente und der temperaturabhängige Verlauf des Speichermoduls aus der DMTA-Messung der einzelnen Papierproben zu sehen. In **Tabelle 25** sind die entsprechenden Elastizitätsmodule E sowie Speichermodule E' gezeigt.

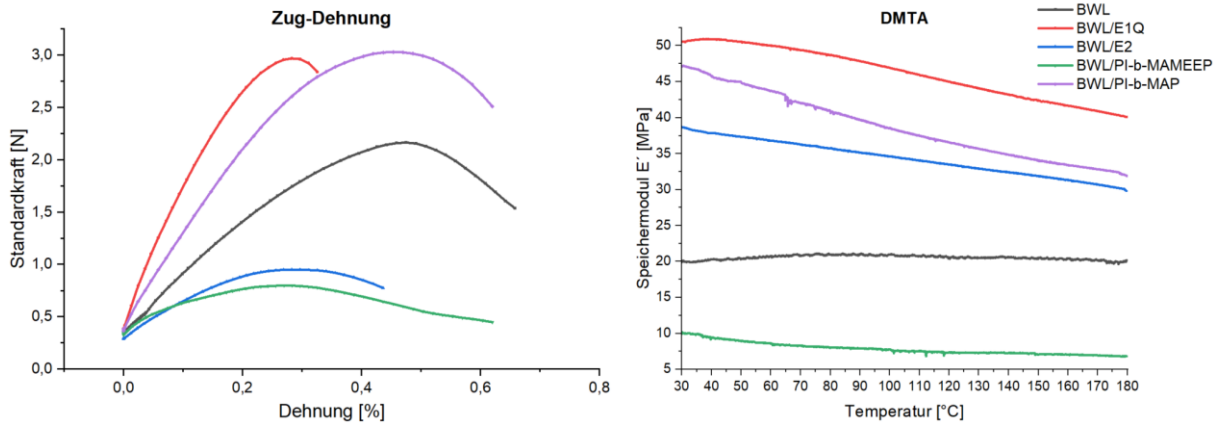


Abbildung 66: Zug-Dehnungs- und DMTA Kurven (30°C-180°C; Heizrate: 2 K/min) der Papierproben.

Tabelle 25: Elastizitätsmodul E sowie Mittelwerte \bar{E} bei Messung mehrerer Proben und Speichermodul E' bei 30°C und 180°C ausgewählter Papierproben.

Experiment	E [MPa]	\bar{E} [MPa]	$\sigma_{\bar{E}}$ [%]	$E'_{30^\circ\text{C}}$ [MPa]	$E'_{180^\circ\text{C}}$ [MPa]
BWL	16,9	30,6 ($\pm 8,8$)	29	20,1 ($\pm 0,34$)	
BWL/E1Q	51,7	44,0 ($\pm 9,9$)	23	50,5 ($\pm 0,04$)	40,1 ($\pm 0,01$)
BWL/E2	15,9	26,1 ($\pm 13,4$)	51	38,7 ($\pm 0,05$)	29,8 ($\pm 0,02$)
BWL/PI ₁₄₃ -b-MAP	31,6	37,4 ($\pm 5,5$)	15	47,2 ($\pm 0,05$)	31,9 ($\pm 0,03$)
BWL/PI ₁₄₃ -b-MAMEEP	12,0	19,4 ($\pm 4,9$)	25	10,1 ($\pm 0,07$)	6,8 ($\pm 0,01$)

Zunächst erfolgt die Auswertung der Zug-Dehnungsexperimente.

Anhand dieser zeigt sich, dass die Additive einen signifikanten Einfluss auf die E -Module ausüben. Relativ zur Referenz (16,9 MPa) weisen Papierproben mit Polymer E1Q (51,7 MPa) und PI₁₄₃-b-MAP (31,6 MPa) einen höheren E -Modul auf, was eine geringere Elastizität des Materials zeigt. Polymere E2 (15,9 MPa) und PI₁₄₃-b-MAMEEP (12,0 MPa) dagegen bewirken einen gleichbleibenden bzw. leicht reduzierten E -Modul. Die E -Module in Abhängigkeit der Polymeradditive folgen somit dem Trend:

- E1Q > Referenz \sim E2
- PI₁₄₃-b-MAP > Referenz > PI₁₄₃-b-MAMEEP.

Diese Beobachtungen und Trends können bei Messungen mehrerer Papierproben näherungsweise bestätigt werden. Anhand der gemittelten E -Module der Messung mehrerer Papierproben (\bar{E}) wird jedoch deutlich, dass die Werte der E -Module großen Schwankungen mit Abweichungen von bis zu 51% unterliegen (vgl. **Abbildung 67**).

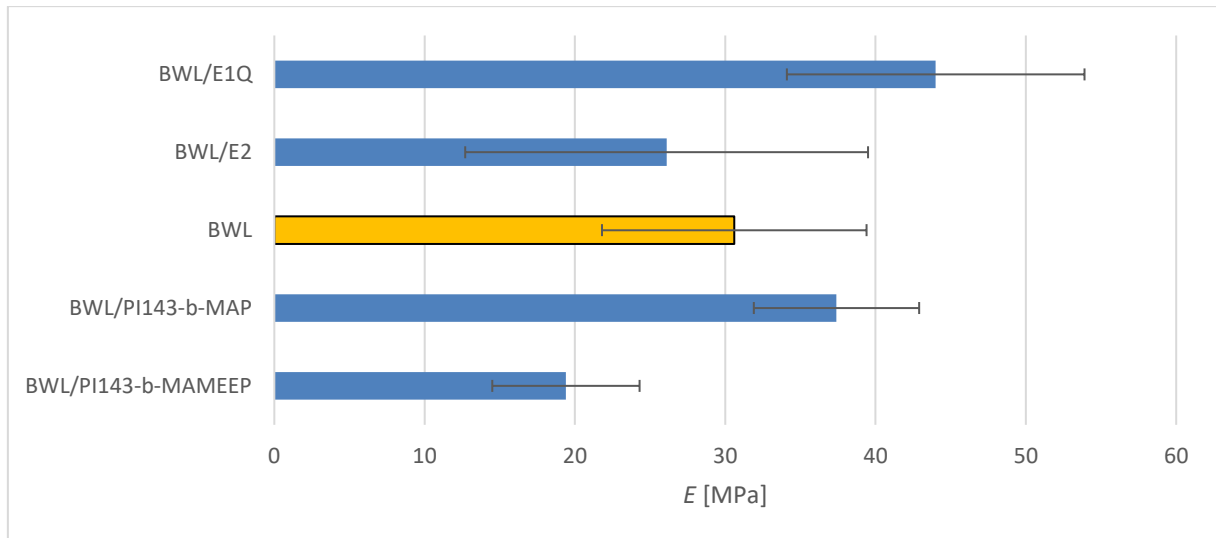


Abbildung 67: Gemittelte E-Module \bar{E} der Messung mehrerer Papierproben mittels Zug-Dehnungsexperimenten inklusive Abweichungen.

Begründet werden können diese großen Abweichungen einerseits mit der Messmethode und Apparatur, die für so kleine Probengeometrien nicht ausgelegt ist und andererseits mit der Probengeometrie selbst, die insbesondere in ihrer Dicke große Inhomogenitäten aufwies. Aufgrund dieser großen Abweichungen ist eine Bewertung des E -Moduls untereinander, aber auch der Vergleich mit Referenzpapieren nur eingeschränkt möglich.

Die Ergebnisse der Zug-Dehnungsexperimente werden durch die der temperaturabhängigen DMTA Messungen näherungsweise bestätigt. So zeigt sich anhand der Speichermodule E' , dass die Additive einen signifikanten Einfluss auf das mechanische Verhalten des Verbundes ausüben.

Referenzpapiere aus BWL zeigen wie erwartet ein nahezu temperaturunabhängiger Verlauf des Speichermoduls, während für alle Papiere mit Additiv bei steigender Temperatur eine deutliche Reduktion von E' erkennbar ist. Diese Reduktion des Speichermoduls in Abhängigkeit der Temperatur kann auf eine zunehmende Kettenbeweglichkeit der amorphen Domänen der Polymeradditive zurückgeführt werden. Dadurch kann gezeigt werden, dass die Polymere eine dominierende Rolle der Faser-Faserbindung einnehmen und die mechanischen Eigenschaften fundamental beeinflussen.

Der beobachtete Trend der E -Module in Abhängigkeit der Polymeradditive aus den Zug-Dehnungsexperimenten – $E1Q > E2$ und $PI_{143}\text{-}b\text{-}MAP > PI_{143}\text{-}b\text{-}MAMEEP$ – kann anhand E' bestätigt werden. Analog der Ergebnisse aus der Zug-Dehnungsmessung sind auch die mittels DMTA erhaltenen Ergebnisse nicht ohne Vorbehalte zur Kenntnis zu nehmen. So war eine Bestimmung des Speichermoduls mehrerer Papierproben im Rahmen der Arbeit nicht

möglich, sodass auch hier aufgrund der inhomogenen Probengeometrie mit Abweichungen der Module zu rechnen ist.

Bemerkenswert ist, dass Papiere BWL/E1Q und BWL/E2 – trotz einer niedrigen T_g des Additivs von ca. -7 °C – (signifikant) höhere Module aufweisen, als Referenzpapiere ohne Additiv.

Kolloidale Polymersysteme mit Partikeldurchmessern von 200 nm (E1Q) und 400 nm (E2) und einer T_g von ca. -7 °C führen in Kombination mit BWL-Fasern (Durchmesser: $17\text{--}27\ \mu\text{m}$; Länge: $2\text{--}6\text{ mm}$) nicht zu einer höheren Dehnbarkeit des Papiers.

Begründet werden könnte die Erhöhung der E-Module mit einem „Antiweichmachereffekt“ (engl.: *antiplasticization*). Weichmacher sind Additive, die Materialien zugesetzt werden, um die Flexibilität zu erhöhen. Der Effekt der Weichmacher auf den E-Modul ist allerdings unter anderem konzentrationsabhängig. So können Weichmacher unterhalb einer bestimmten Konzentration zu einer Erhöhung des E-Moduls des Materials führen.^[328] Zur Bestätigung der Hypothese könnte demnach die Konzentration der Additive erhöht werden. Für eine Begründung dieses Verhaltens bedarf es somit weiteren Experimenten und Untersuchungen. Diese Ergebnisse zeigen jedoch eine sehr starke Ortsbeharrung der Partikel auf den Fasern, die sogar zu einer Erhöhung der Module führen kann.

Darüber hinaus lässt sich aus den Ergebnissen der Zug-Dehnungs- und DMTA-Experimenten ableiten, dass mit zunehmendem Durchmesser der Polymerkolloide der E-Modul sinkt und die Dehnbarkeit steigt, da sich die Polymere E1Q und E2 maßgeblich in ihren Durchmessern unterscheiden und bei den Papierproben BWL/E1Q und BWL/E2 von derselben Zusammensetzung auszugehen ist. Interessant wäre die Entwicklung in Kombination mit kolloidalen Polymeren mit Durchmessern im μm -Bereich sowie die Entwicklung der Module bei Reduktion der T_g der Polymere.

Die unterschiedlichen Module bei Verwendung der BCP-Systeme zwischen $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAMEEP}$ und $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAP}$ lassen sich auf die unterschiedlichen T_g der Phosphazensegmente zurückführen. So ist davon auszugehen, dass die signifikant niedrigere T_g des MA-MEEP-Segments ($T_g = -56\text{ °C}$) im Vergleich zum MAP-Segment ($T_g = 34\text{ °C}$) maßgeblich für die Erniedrigung von E und E' verantwortlich ist.

Die Papierproben BWL/ $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAMEEP}$ zeigen die niedrigsten Module und damit die höchste Dehnbarkeit. Dies ist bemerkenswert, da für diese Papiere die geringsten Additivanteile (ca. 3wt%) nachgewiesen werden konnten.

Da für diese Polymersysteme keine definierten (mizellaren) Strukturen des Polymers auf der Faseroberfläche erkannt werden konnten, können nur sehr stark vereinfachte Hypothesen für das Zustandekommen der höheren Dehnbarkeit getroffen werden.

Für die Papierpräparation wurde eine 0,1wt% Polymerdispersion des BCP hergestellt. Basierend auf den mittels DLS erhaltenen Durchmessern der BCP-Mizellen ist davon auszugehen, dass die BCP-Mizellen bei dieser Massenkonzentration im gequollenen Zustand Durchmesser im Bereich 600-700 nm besitzen (vgl. **Abbildung 49**). Liegen die BCP nun als noch teilweise gequollene, sphärische Mizellen auf der Oberfläche der Fasern vor, könnten die größeren Durchmesser der Morphologie für die niedrigeren Module verantwortlich sein. Dies wäre eine logische Konsequenz der Beobachtungen der Papiere mit kolloidalen Polymersystemen, bei denen festgestellt wurde, dass eine Erhöhung der Durchmesser zu einer Reduktion der Module führt. Zu berücksichtigen ist auch, dass für die BWL/PI₁₄₃-*b*-MAMEEP-Papiere der Anteil des Polyphosphazens MA-MEEP am höchsten ist. Die Eigenschaften dieses Polymers (z.B. niedrige T_g), kann für die Reduktion der Module auch eine Rolle spielen.

Ob dieses Verhalten somit ein Resultat einer bestimmten Interaktion/Morphologie des BCP mit den Fasern ist oder/und an die Eigenschaften des MA-MEEP-Segments zu adressieren ist, kann im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden. Es zeigt sich lediglich, dass ein geringer Anteil des BCP PI₁₄₃-*b*-MAMEEP ausreicht, um eine signifikante Änderung im mechanischen Verhalten zu erzeugen.

5.5.1. Zusammenfassung der mechanischen Analyse der Papiere

Im Rahmen der Arbeit gelang die mechanische Analyse ausgewählter, eigens hergestellter Papierproben mittels dynamisch mechanisch thermischer Analyse DMTA und Zug-Dehnungsexperimenten.

Die Ergebnisse der Zug-Dehnungsexperimente und DMTA Analyse zeigen, dass die Polymeradditive, einen signifikanten Einfluss auf die (linear) elastische Verformung und damit auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundes ausüben. Dieser Einfluss zeigt, dass die Faser-Faser-Interaktion fundamental durch die Polymere geprägt wird.

Anhand der Ergebnisse der kolloidalen Systeme E1Q und E2 zeigt sich eine starke Ortsbeharrung der Partikel auf den Fasern, die sogar zu einer Erhöhung des E-Modul relativ zur Referenz führen kann, wobei eine Reduktion der Module mit zunehmenden Partikeldurchmessern zu erkennen ist.

Papierproben BWL/PI₁₄₃-b-MAMEEP zeigen geringfügig niedrigere Module als Referenzpapiere. Dies ist bemerkenswert, da für diese Papierproben – insbesondere bei dem Vergleich mit den BWL/E Papierproben – ein sehr geringer Polymeranteil im Papier nachgewiesen werden konnte. Für dieses Polymer kann allerdings keine Aussage über die Struktur auf der Oberfläche der Fasern getroffen werden, sodass keine Aussage über eine potentielle Struktur-Eigenschaftsbeziehung des Verbundes ableitbar ist. Somit kann der Grund für das Verhalten dieses Polymersystems im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden.

Die generierten Daten, dargestellten Beobachtungen und Trends müssten durch Herstellung und Analyse einheitlicher, genormter Papiere verifiziert werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Dissertation sollte ein Konzept zur Herstellung elastischer Papiere evaluiert werden. Hierfür sollten die Faser-Faser-Interaktionen im Papier durch sphärische, elastische Polymersysteme mittels elektrostatischer Interaktion überbrückt werden. Aufgrund potentieller Synergien im Zusammenspiel mit Papierfasern, sollten die Polymere die Polymerklasse der Polyphosphazene beinhalten. Ein besonderer Fokus der Arbeit lag damit auf der Synthese neuartiger, funktionaler Polymere auf Basis von Polyphosphazenen. Darüber hinaus sollten die hergestellten Polymere mit BWL-basierten Papierfasern verknüpft werden und der Einfluss der Polymeradditive auf die Elastizität des resultierenden Faservlieses untersucht werden.

Im Zuge der Arbeit gelang die Synthese eines neuartigen Polymersystems. So gelang zunächst die Herstellung eines literaturunbekannten, disubstituierten Polybis(methylamino-co-2-methoxyethoxy(2-ethoxy))phosphazenen (MA-MEEP) mit lateral angebundener Doppelbindung. Mit einem Anteil von 47% Methylaminogruppen bringt das synthetisierte MA-MEEP die notwendigen kationisch modifizierbaren Funktionalitäten mit.

Durch geschickte Wahl der Reaktionsparameter war es möglich, das Polyphosphazenen MA-MEEP nach einer konvergenten Synthesestrategie auf PS-PBuA-Polymerlatices unterschiedlicher Durchmesser aufzubringen, die zuvor mittels *starved-feed* Emulsionspolymerisation hergestellt wurden. So konnten neuartige, kolloidale PS-PBuA-MAMEEP Polymersysteme mit Durchmessern von ca. 200 (E1) und ca. 400 nm (E2) erhalten werden, die neben der gewünschten Morphologie und einer niedrigen T_g von -7°C auch die gewünschte Oberflächencharakteristik aufweisen, wie mittels pH-Wert abhängigen Zeta-Potential-Messungen gezeigt wurde.

Durch eine weitere polymeranaloge Umsetzung der Aminfunktionen des Polymerlatex E1 mittels Methylierung konnte ein pH-Wert unabhängiges, positives Zetapotential (E1Q) erhalten werden. Die synthetisierten PS-PBuA-MAMEEP Polymerlatices wurden im weiteren Verlauf als Additiv in der Papierherstellung eingesetzt.

Darüber hinaus gelang die Synthese neuartiger, amphiphiler Blockcopolymere auf Basis von Polyisopren und Poly(organo)phosphazenen.

Mittels sequentieller anionischer und kationischer Polymerisation sowie nachgelagerter polymeranaloger Umsetzung, konnten PI_{143/333}-b-MAP, MAMEEP und MEEP – BCP hergestellt werden. Für diese BCP konnte in einem Lösungsmittelgemisch THF/H₂O = 1:4 (w/w) eine Selbstanordnung zu sphärischen Mizellen beobachtet werden. Die PI-b-MAP und –MAMEEP Polymere bringen neben der gewünschten Morphologie und mechanischen Eigenschaften auch

die gewünschte Oberflächencharakteristik mit, wie mittels pH-Wert abhängigen Zeta-Potential-Messungen gezeigt wurde. Die synthetisierten PI₁₄₃-*b*-PPZ-BCP Systeme wurden ebenfalls als Additiv in der Papierherstellung verwendet.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die synthetisierten Polymere mit Papierfasern aus BWL und hergestellt, modifizierten TOx-BWL vereint und in Papiere überführt.

Hierfür wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubte unter Berücksichtigung diverser Parameter wie Additivanteil und pH-Wert, Faservliese mit einem Durchmesser von ca. 25 mm herzustellen. Die Papiere wurden im Anschluss auf die Belegung der Polymeradditive untersucht. Für Papiere aus BWL in Kombination mit Polymerlatex E1(Q) und E2 zeigte sich bei einem Massenanteil des Additivs von 33wt% mittels REM eine durchgängige Oberflächenbelegung der Fasern. Mittels CHN-Elementanalyse konnte darüber hinaus der angestrebte Additivanteil nachgewiesen werden.

Bei Verwendung der PI₁₄₃-*b*-PPZ-Blockcopolymeren als Additiv konnte hingegen keine Aussage über die Oberflächenbelegung getroffen werden, da keine definierten Strukturen auf der Oberfläche erkannt wurden. Durch weiterführende Analysen mittels CHN-Elementanalyse konnte ein sehr geringer Additivanteil von 3-10wt% der BWL/BCP-Papiere festgestellt werden. Papiere aus TOx-BWL stellten sich, aufgrund ihres sehr spröden Verhaltens, für die in dieser Arbeit angestrebte Elastizität, als ungeeignet heraus.

Weiterhin wurden die Faservliese aus BWL mit den synthetisierten Polymeradditiven mittels Zug-Dehnungsexperimenten und DMTA-Analysen bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht. Es zeigte sich, dass die Polymere eine dominierende Rolle der Faser-Faserbindung einnehmen und die mechanischen Eigenschaften des Papiers im Hinblick auf die Elastizität fundamental beeinflussen.

Bei Verwendung der kolloidalen PS-PBuA-MAMEEP Polymersysteme (E1 und E2) als Additiv zeigte sich eine sehr starke Ortsbeharrung der Polymerpartikel auf den Fasern, die sogar qualitativ zu einer Erhöhung der E-Module führten. Auch konnte ein Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und Elastizität festgestellt werden: Mit steigendem Partikeldurchmesser sinkt der E-Modul, was in einer Zunahme der Elastizität resultiert.

Bei Verwendung der BCP-Systeme als Additiv zeigten einzig Papierproben BWL/PI₁₄₃-*b*-MAMEEP niedrigere E-Module als Referenzpapiere, trotz eines sehr geringen Additivanteils. Da für dieses Polymersystem keine definierten (mizellaren) Strukturen auf der Oberfläche der Fasern erkannt werden konnten und somit auch keine Struktur-Eigenschaftsbeziehung des Verbundes ableitbar ist, kann keine Aussage über den Grund des Verhaltens getroffen werden.

Im Rahmen der Dissertation konnten zwar keine elastischen Papiere hergestellt werden, allerdings wurden fundamentale Erkenntnisse in Hinblick auf die Entwicklung elastischer Papiere durch die Zugabe polymerer Additive erarbeitet und innovative Syntheserouten etabliert. So konnten neuartige, funktionale Polymersysteme auf Basis von Polyphosphazenen hergestellt werden. Diese wurden erfolgreich mit Papierfasern verbunden und aus den Analysen konnten wichtige Informationen und Trends extrahiert werden.

Die vorliegende Arbeit stellt somit eine herausragende Basis für weitere Forschungen auf dem Gebiet elastisch verformbarer Papiere, insbesondere bei Verwendung eines kolloidalen Additivsystems, dar.

So kann der Trend der E-Module durch einfache Variation der Partikeldimension (größerer Durchmesser z. B. im μm -Bereich) und Zusammensetzung (Erniedrigung der T_g durch z.B. Reduktion des Vernetzungsgrades) weiterführend verfolgt werden. Darüber hinaus kann der MAMEEP-Gehalt erhöht werden, um zu klären, ob und inwieweit dieses Polymer die Mechanik des resultierenden Papiers beeinflusst. Auch lassen sich fluoreszierende Farbstoffe wie z. B. Rhodamine in die Partikel integrieren, die es ermöglichen, weitere Erkenntnisse der Additivbelegung innerhalb des Papiers zu erhalten.

Anhand des ausgearbeiteten kolloidalen Polymersystems zeigt sich außerdem dessen enormes Potential als Additivsystem in Papier im Hinblick auf die generierbaren Eigenschaften. So lassen sich in das PPZ-Segment theoretisch neben kationischen Amino-Gruppen weitere für papierbasierte Anwendungen bedeutsame Funktionalitäten einbringen. Dabei könnten die Papiere auch von den potentiell bioabbaubaren und intrinsisch flammeninhibierenden Eigenschaften der Polymerklasse der Polyphosphazene profitieren.

Durch konvergente Kombination der Polymerklasse der Poly(organo)phosphazene mit kolloidalen Polymersystemen, hergestellt durch Polymerisation in heterogener Phase, können somit Funktionspolymere erhalten werden, die eine Bandbreite an Eigenschaften in Papiere einbringen können, um funktionale Papiere für gänzlich neue Anwendungsgebiete zu erschließen.

Desweiteren legt diese Arbeit auch den Grundstein für die Weiterentwicklung des hier vorgestellten Konzeptes. So lässt sich die Verknüpfung der funktionalen Polymere mittels elektrostatischer Interaktion auch auf unterschiedliche Fasertypen unterschiedlicher Dimensionen übertragen.

Wird somit ein reversibel dehnbares Papier erhalten, kann weiterführend die mechanische Schaltbarkeit der Faser- und Porenstruktur untersucht werden. Darüber hinaus könnten

elastische Papiere entwickelt werden, bei denen der deformierte Zustand zunächst beibehalten wird und das Papier erst durch einen externen Stimulus in die ursprüngliche Form übergeht, wodurch „*shape-memory*“-Papiere erhalten werden könnten.

Diese Arbeit eröffnet somit neben einem Konzept zur Herstellung funktionaler Papiere ein weiteres Anwendungsgebiet PPZ-basierter, funktionaler Polymere und kann somit auch zur Kommerzialisierung dieser enorm vielseitigen Polymerklasse beitragen.

7. Experimentalteil

7.1. Geräte und Apparaturen

Alle verwendeten Reaktionsapparaturen aus Glas wurden von CARL ROTH, VWR oder GLASGERÄTEBAU OCHS bezogen und von der Glasbläserei der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT modifiziert.

Zum Trocknen der Glasgeräte dienen Trockenschränke der Firma HERAEUS. Reaktionen, die inerte Bedingungen erfordern, wurden in einer *glovebox* der Firma M.BRAUN INERTGAS-SYSTEME GMBH mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Zum Entfernen von Lösungsmitteln wurden entweder Rotationsverdampfer von VWR oder eine Gefriertrocknungsanlage Alpha 1-2LDplus der Firma MARTIN CHRIST GEFRIERTROCKNUNGSANLAGEN GMBH mit einer RZ2.5 Vakuumpumpe von VWR verwendet. Geringe Mengen Lösungsmittel wurden mittels Vakuumtrockenschrank (VWR) entfernt. Für Hochvakuumlinien kamen RZ6-Pumpen von VWR zum Einsatz. Die Emulsionspolymerisationen erfolgten in Glasreaktoren der Firma DIEHM, mit Heizelementen und Rührereinheiten von FISHER SCIENTIFIC sowie Dosierpumpen von COLE-PARMER GMBH.

7.2. Lösungsmittel und Reagenzien

Alle verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden von FISHER SCIENTIFIC, SIGMA ALDRICH sowie CARL ROTH bezogen und sofern nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung verwendet.

n-Pentan und Tetrahydrofuran (THF) wurden mit *n*- oder *s*-Buthyllithium (BuLi) und Diphenylethylen (DPE) bis zum Erscheinen der roten Farbe getrocknet, für einige Stunden gerührt, destilliert und in der *glovebox* gelagert. Diethylenglycolmonomethylether (MEEOH), Isopren und Dichlormethan (DCM) werden entweder über Calciumhydrid oder Calciumchlorid für 18h gerührt, entgast und destilliert. Chlordiphenylphosphin wurde zweimal destilliert ($T = 85^{\circ}\text{C}$; $p = 10^{-3}$ mbar). Die Lagerung aller genannten Edukte erfolgte in der *glovebox*. Phosphortrichlorid und Sulfurylchlorid wurde vor jeder Reaktion destilliert. Natriumhydrid (NaH) wird vor Verwendung mit 10 mL THF gewaschen. Die für die Emulsionspolymerisation verwendeten Edukte 1,4-Bis(acryloyloxy)butan (BDDA), Buthylacrylat (BuA), Styrol, Allylmethacrylat sowie Methyljodid wurden zur Entfernung der Stabilisatoren über Aluminiumoxid filtriert.

7.3. Analytische Methoden

7.3.1. NMR-Spektroskopie

Die Messungen der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren erfolgten durch die NMR-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT. Es kamen Spektrometer der Firma BRUKER bei einer Betriebstemperatur von 300 K und mit einer Frequenz von 300 MHz zum Einsatz. Die chemischen Verschiebungen werden in *parts per million* (ppm) angegeben. Für die ^{31}P -NMR-Spektren diente konzentrierte Phosphorsäure (85%) als interner Standard. Für die chemische Verschiebung der ^1H -NMR-Spektren werden die Signale der jeweilig verwendeten Lösungsmittel genutzt und auf die folgenden Werte referenziert:

CDCl_3 : $\delta = 7,26$ ppm

THF- d_8 : $\delta = 3,58$ ppm

D_2O : $\delta = 4,74$ ppm

Die Angaben der Feinstruktur der Signale im Spektrum erfolgt mit folgenden Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplet). Die Nummerierungen der Moleküle in den Grafiken dienen ausschließlich der Übersicht.

7.3.2. Elementaranalyse

Die Messungen der Elementaranalysen erfolgten durch die NMR-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT. Als Gerät kam das VarioEL III CHN der Firma ELEMENTAR zum Einsatz. Die Standardabweichung beträgt 0,1%abs.

7.3.3. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das System besteht aus einem manuellen Injektor (Rheodyne Ventil 7725), einer Anpumphilfe (1260 IsoPump - G1310B; AGILENT TECHNOLOGIE), einem UV-Detektor (1260 - G1314F - bei 254 nm; AGILENT TECHNOLOGIE) und einem RI-Detektor (1260 - G1362A; AGILENT TECHNOLOGIE). Die

GPC-Messungen erfolgten entweder mit THF oder mit einer DMF-LiBr-Lösung (1 g/L) als mobile Phase (Flussrate 1 mL/min). Wurde THF als mobile Phase verwendet, kamen SDV Säulensätze von POLYMER STANDARD SERVICE (PSS), Mainz (SDV 103, SDV 105, SDV 106) bei einer Temperatur von 30°C zum Einsatz. Zur Kalibrierung diente Polystyrol von PSS. Für GPC-MALLS Experimente bestand das System zusätzlich noch aus einem Lichtstreuendetektor (SLD7000 - BI-MwA bei 633 nm; BROOKHAVEN INSTRUMENTS).

Wurde DMF-LiBr als mobile Phase verwendet, kamen GRAM Säulensätzen der Firma PSS Mainz (GRAM 103; GRAM 105; GRAM 106) bei einer Temperatur von 50°C zum Einsatz.

Für die Kalibrierung wurden Polymethylmethacrylatstandards von Polymer Standard Service, Mainz verwendet.

Die Konzentrationen der Analyten betragen 1-5 mg/L. Die Auswertungen der Daten erfolgten mit dem Programm PSS WinGPC® UniChrom 8.2.

7.3.4. Massenspektroskopie (MS)

Die Messungen der MALDI-TOF-Massenspektrometrie erfolgten durch die MS-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie und Biochemie der TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DARMSTADT. Hierfür wurde ein Massenspektrometer der Firma BRUKER (Daltonik, Autoflex speed TOF/TOF) eingesetzt. Als Ionenquelle kam ein Festkörperlaser mit einer Beschleunigungsspannung von bis zu 2 kV zum Einsatz. Soweit nicht anders beschrieben, wurde als Matrix *trans*-2-[3-(4-*t*-butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) und Silbernitrat als Leitsalz verwendet.

7.3.5. Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten mit dem Modell DSC1 der Firma METTLER TOLEDO. Die Einstellungen der entsprechenden Temperaturprogramme sowie die Aufnahmen und Auswertung der Messdaten erfolgten über die Software STARe 10.00 (V16.10). Die zu analysierenden Proben wurden in einen 40 µl Aluminiumtiegel (METTLER TOLEDO) eingewogen und mit einem gelochten Deckel kaltverschweißt. Sofern nicht anders beschrieben, wurden alle Messungen unter N₂ mit einer Heiz-/Kühlrate von 20 K/min durchgeführt. Exotherme Vorgänge werden als positive Peaks dargestellt. Um die Grenzen des Temperaturprogrammes festzustellen, wurde vor jeder DSC-Messung eine TGA-Messung durchgeführt.

7.3.6. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen erfolgten mit dem TGA2-Modul der Firma METTLER TOLEDO. Die zu analysierenden Proben wurden in einen 100 μl Aluminiumtiegel (METTLER TOLEDO) eingewogen und mit einer Heizrate von 20 K/min von 30 °C – 600 °C unter N_2 gemessen. Die Aufnahmen und Auswertung der Messdaten erfolgte über die Software STARe 10.00 (V16.10).

7.3.7. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für die Bestimmung der Partikel- und Mizellendurchmesser wurde der Zetasizer Nano ZS90 der Firma MALVERN verwendet. Für die Messung der Partikel aus den Emulsionspolymerisationen, wurden die Dispersionen stark verdünnt und in PMMA-Einwegküvetten gegeben.

Gemessen wurde bei 25 °C in einem Winkel von 90° unter Verwendung der Brechungsindizes für Polybutylacrylat ($n_D = 1,47$), Polystyrol ($n_D = 1,59$) sowie Wasser als Medium ($n_D = 1,33$). Für die Analyse der Mizellen wurden Quarz Küvetten verwendet. Gemessen wurde bei 25 °C in einem Winkel von 90° unter Verwendung der Brechungsindizes von Polyisopren ($n_D = 1,52$) und Wasser.

7.3.8. Zeta-Potential ζ

Für die Messung des Zetapotentials kam der Zetasizer NanoZS90 der Firma MALVERN zum Einsatz.

Für den Polymerlatex wurde eine Konzentration von 0,1wt% in Wasser und für BCP 0,05wt% in einem Lösungsmittelgemisch THF/H₂O = 1:4 (w/w) angesetzt und in Küvetten von MALVERN des Typs DTS1070, die zuvor mit Wasser beziehungsweise dem Lösungsmittelgemisch gespült wurden, überführt und der pH-Wert mittels pH-Elektrode (pH-Meter FiveGo von METTLER TOLEDO) eingestellt. Gemessen wurde bei 25 °C.

Für die Messung des Zetapotentials der Fasern wurde das Gerät Stabino mit dem Programm Stabino Control 2.00.28.1 von PARTICLE METRIX GMBH verwendet. Die Konzentration der Fasersuspension betrug 1wt% und es werden alle Messungen mit einem 400 μm Piston durchgeführt.

7.3.9. Polyelektrolyttitration

Die Polyelektrolyttitration wurde mit dem Gerät Stabino (mit 400 μm Piston) und dem Programm Stabino Control 2.00.28.1 von PARTICLE METRIX GMBH durchgeführt.

Ca. 20 mg Fasern wurden in 10 mL dest. Wasser suspendiert, mit 15 mL einer 0,0025 M PDADMAC-Maßlösung (aq.) versetzt und im Orbital Shaker für 18h bei RT mit 150 rpm geschüttelt. 8 mL des Überstandes wurden entnommen und gegen eine 0,0025 M Kalium Polyvinylsulfat-Maßlösung (aq.) titriert, bis ein Zetapotential von 0 mV erreicht wurde.

7.3.10. Konduktometrie

Die Leitfähigkeitstitration wurde mit dem Gerät Titrande der Firma METROHM, einem *Conductivity Modul* sowie Rühreinheit und dem Programm Tiamo durchgeführt.

In ein Becherglas wurde die entsprechende Masse der Fasern eingewogen und in 55 mL dest. Wasser (mittels MilliQ-Anlage gereinigt) gelöst bzw. suspendiert. Unmittelbar vor der Messung wurden 5 mL einer 0,01 M NaCl (aq.) Maßlösung und 1 mL einer 0,1 M HCl (aq.) Maßlösung zugegeben und gegen eine 0,01 M NaOH-Maßlösung (aq.) titriert.

Für die Kalibrierung wurden 55 mL dest. Wasser (mittels MILLIQ-Anlage gereinigt), 5 mL einer 0,01 M NaCl (aq.) Maßlösung und 1 mL einer 0,1M HCl (aq.) Maßlösung vorgelegt und gegen eine 0,01 M NaOH-Maßlösung (aq.) titriert.

7.3.11. Transmissionsspektroskopie (TEM)

Die Aufnahmen des TEMs erfolgten an dem Geräts EM10CR der Firma CARL-ZEISS bei 60 kV. Die Bilder wurden mit einer Kamera Megaview II von OLYMPUS aufgenommen. Für die Partikel wurden Kupfernetze von PLANO verwendet, auf die zuvor ein Film aus Nitrocellulose aufgetragen wurde. Mizellen wurden auf mit Kohle beschichtete Kupfernetze von PLANO aufgetragen.

7.3.12. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Aufnahmen des REMs erfolgten an dem Geräts EVO10 der Firma ZEISS. Für die Partikel wurden Kupfernetzte von PLANO verwendet, auf die zuvor ein Film aus Nitrocellulose aufgetragen wurde. Mizellen wurden auf mit Kohle beschichtete Kupfernetzte von PLANO aufgetragen.

7.3.13. Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse (DMTA)

Die Messungen der DMTA erfolgten durch das FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR BETRIEBSFESTIGKEIT UND SYSTEMZUVERLÄSSIGKEIT (LBF) mit dem Gerät Q800 der Firma TA INSTRUMENTS. Gemessen wurde im Zugschwellenbereich mit einer sinusförmigen Anregung bei einer Anregungsfrequenz von 1 Hz. Der Temperaturbereich betrug 20-180 °C bei einer Heizrate von 2 K/min. Als Schutzgas diente trockenes N₂-Gas. Die Proben wurden vor der Messung mit einer Mikrometerschraube bei konstantem Druck komprimiert.

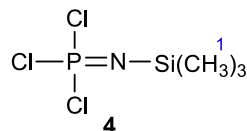
7.3.14. Zug-Dehnung

Die Messungen der Zug-Dehnungsexperimente erfolgten durch das HELMHOLTZ-ZENTRUM HEREON am INSTITUT FÜR MEMBRANFORSCHUNG. 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.

7.4. Synthese der Polyaminophosphazenen

7.4.1. Synthese von Trichlorphosphoranimin (TCPA; 4)

(Exp.-Name: TCPA_13, 14, 17)



Alle verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch mindestens einmal mit einem Heißluftföhn unter Vakuum ausgeheizt. In Anlehnung an die Literatur^[198,322] wird ein Schlenkkolben mit ROTAFLO-Hahn und Magnetrührer unter Vakuum in die *glovebox* überführt und die entsprechende Masse Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (1,00 Äq.) und *n*-Pentan (15 mL/g Li-Salz, $c = 0,066 \text{ g/mL}$) eingewogen. Außerhalb der *glovebox* wird das Gemisch in einem Aceton-Eisbad ($T < -50^\circ\text{C}$) so lange gerührt, bis eine Lösung entsteht (ca. 5min). Zu der Lösung wird nun das entsprechende Volumen PCl_3 (1,02 Äq.) tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die entstehende gelbe Suspension für eine Stunde im Salz-Eisbad gerührt. Anschließend wird die Suspension wieder im Aceton-Eisbad ($T \text{ ca. } -50^\circ\text{C}$) gekühlt, tropfenweise das entsprechende Volumen SO_2Cl_2 (1,00 Äq.) zugegeben und wieder für eine Stunde im Salz-Eisbad gerührt. Der Feststoff wird im Anschluss über einer Silicafritte (Por 3) inert filtriert und die resultierende Lösung unter Vakuum destilliert ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$; Kopftemperatur ca. 18°C). Es wird eine farblose Flüssigkeit mit einer maximalen Ausbeute von 75% erhalten. Die genauen Ansätze der Experimente sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

Analytik: ^1H -, ^{31}P -NMR

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -54 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,17 \text{ ppm (s, 9H, H1)}$

Tabelle 26: Ansatz des Experiments TCPA_13.

Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
Lithium bis(trimethylsilylamid)	1,00	3,00	17,93	-
<i>n</i> -Pentan	-	28,64	-	46,00
Phosphortrichlorid	1,01	-	18,11	1,60
Sulfurylchlorid	1,00	-	17,93	1,50
Ausbeute		1,93 g (48% d. Th.)		

Tabelle 27: Ansatz des Experiments TCPA_14.

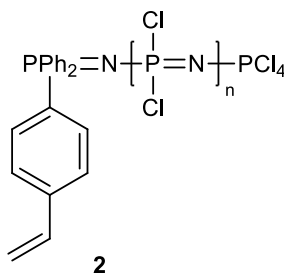
Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
Lithium bis(trimethylsilylamid)	1,00	11,00	65,74	-
<i>n</i> -Pentan	-	105,00	-	166,67
Phosphortrichlorid	1,01	9,12	66,40	5,81
Sulfurylchlorid	1,00	8,87	65,74	5,31
Ausbeute		8,27 g (56% d. Th.)		

Tabelle 28: Ansatz des Experiments TCPA_17.

Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
Lithium bis(trimethylsilylamid)	1,00	6,00	35,86	-
<i>n</i> -Pentan	-	57,27	-	91
Phosphortrichlorid	1,02	-	36,22	3,20
Sulfurylchlorid	1,00	-	35,86	2,90
Ausbeute		6,00 g (75% d. Th.)		

7.4.2. Synthese von Polydichlorophosphazen (PDCP, 2)

(Exp.-Name: BB20 PDCP)



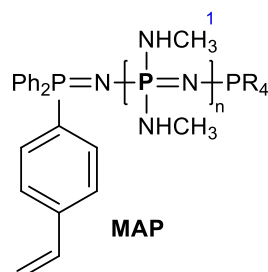
Alle verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch mindestens einmal mit einem Heißluftföhn unter Vakuum ausgeheizt. In eine 50 mL Ampulle mit ROTAFLO-Hahn und Magnetrührer werden in der *glovebox* 108 mg 4-Diphenylphosphinostyrol (4-DPPS; 1 Äq.; 0,38 mmol), 98 mg Hexachlorethan C₂Cl₆ (1,1 Äq.; 0,41 mmol) in 30 mL DCM gelöst und für 18h bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Der vollständige Umsatz von 4-DPPS wird mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Nach vollständiger Umsetzung werden 6 g TCPA_17 (69 Äq.; 25,89 mmol) zugegeben und für 36h bei RT gerührt. Der vollständige Umsatz wird mittels ³¹P-NMR überprüft. Alle flüchtigen Bestandteile werden mittels Vakuum entfernt und der Rückstand in 15 mL THF gelöst ($\rho_{PDCP} = 0,2 \text{ g/mL}$; $c_{Cl} = 3,45 \text{ mmol/mL}$). Die viskose, bernsteinfarbene Lösung wird ohne weitere Reinigung verwendet.

Analytik: ³¹P-NMR

³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = -18 \text{ ppm (s)}$

7.4.3. Synthese von Poly(bis(methylamino)phosphazen) (MAP)

(Exp.-Name: BB20 PMAP)



Alle hierfür verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch mindestens einmal mit einem Heißluftföhn unter Vakuum ausgeheizt.

In einen 100 mL-Schlenkkolben mit Magnetrührer werden 50 mL Methylamin (2 M in THF; 2,9 Äq. bezogen auf die Cl-Äq.; 100,10 mmol) vorgelegt und 10 mL der PDCP-Lösung in THF (BB20 PDCP; 17,26 mmol bzw. 34,25 mmol Cl-Äq.; 2 g) unter Acetonbadkühlung tropfenweise zugegeben, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden kann. Anschließend wird die Suspension bei RT für 3 Tage gerührt. Nach vollständigem Umsatz des PDCP (der vollständige Umsatz wird mittels ³¹P-NMR kontrolliert) werden alle flüchtigen Bestandteile mittels Vakuum entfernt (Ausbeute_{Rohprodukt} = 92%). Ein Teil des Rückstandes wird in Wasser gelöst und zur Entfernung der Salze und niedermolekularen Nebenprodukte so lange gegen dest. Wasser dialysiert (MWCO_{Membran} = 1000 g/mol), bis eine Leitfähigkeit des Wassers < 10 μS/cm erreicht wird. Das Wasser der Polymerlösung wird mittels Gefriertrocknung entfernt. Es werden 7% eines weißen Pulvers erhalten.

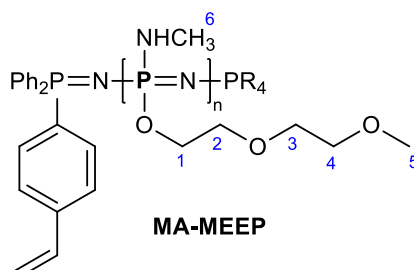
Analytik: ¹H-, ³¹P-NMR; GPC; DSC; MALDI-TOF-MS

³¹P-NMR (D₂O): δ = 8 ppm

¹H-NMR (D₂O): δ = 2,70-2,35 ppm (m, 3H, H1)

7.4.4. Synthese von Poly(bis(methylamino-co-methoxyethoxyethoxy)phosphazen) (MA-MEEP)

(Exp.-Name: BB20 MAMEEP)



Alle verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch mindestens einmal mit einem Heißluftföhn unter Vakuum ausgeheizt.

In ein 25 mL Schlenkrohr mit Magnetührer werden 173 mg NaH (0,5 Äq. bezogen auf Cl-Äq. des PDCP; 4,31 mmol) in 10 mL THF vorgelegt. Unter Eiskühlung werden nun 0,5 mL MEEOH (0,5 Äq. bezogen auf Cl-Äq. des PDCP; 4,31 mmol) tropfenweise zugegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach vollständiger Zugabe wird für 30min bei RT weitergerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Es werden 2,5 mL der PDCP-Lösung (BB20; 0,5 g; 4,31 mmol bzw. 8,63 mmol Cl-Äq.) unter Eiskühlung vorsichtig zugetropft, wobei die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden kann. Im Anschluss wird die Suspension für 18h bei RT gerührt. Nun werden 4,8 mL Methylamin (2M in THF; 1,10 Äq.; 9,50 mmol) unter Eiskühlung tropfenweise zugegeben, wobei sich die Bildung des Niederschlags intensiviert und für weitere 3 Tage bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz des PDCP gemäß ^{31}P -NMR werden alle flüchtigen Bestandteile mittels Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und zur Entfernung der Salze und niedermolekulare Nebenprodukte für 24h gegen dest. Wasser dialysiert (MWCO_{Membran} = 6000-8000 g/mol) bis eine Leitfähigkeit < 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht wird. Das Wasser wird im Anschluss mittels Gefriertrocknung entfernt. Es werden 0,80 g (96%) einer hochviskosen, bernsteinfarbenen Flüssigkeit erhalten.

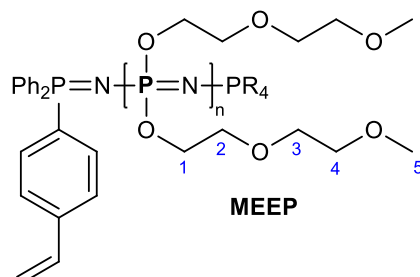
Analytik: $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR; GPC; DSC; MALDI-TOF-MS;

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 4\text{-}2$ ppm

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,07\text{-}3,96$ ppm (m, 2H, H1); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H2-4); 3,35 ppm (s, 3H, H5); 2,70–2,35 ppm (m, 3H, H6)

7.4.5. Synthese von Poly(bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen) (MEEP)

(Exp.-Name: BB20 MEEP)



Alle verwendeten Glasgeräte werden vor Gebrauch mindestens einmal mit einem Heißluftföhn unter Vakuum ausgeheizt. In ein 25 mL Schlenkrohr mit Magnetprüher werden 414 mg NaH (1,2 Äq. bezogen auf Cl-Äq. des PDCP; 10,35 mmol) in 10 mL THF vorgelegt. Unter Eiskühlung werden nun 1,5 mL MEEOH (1,5 Äq. bezogen auf Cl-Äq. des PDCP; 13,00 mmol) tropfenweise zugegeben, wobei eine Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach vollständiger Zugabe wird für 30min bei RT weitergerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Es werden 2,5 mL der PDCP-Lösung (BB20; 0,5 g; 4,31 mmol bzw. 8,63 mmol Cl-Äq.) unter Eiskühlung vorsichtig zugetropft, wobei die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden kann. Anschließend wird die Suspension bei RT für 3 Tage gerührt. Nach vollständigem Umsatz des PDCP gemäß ^{31}P -NMR werden alle flüchtigen Bestandteile mittels Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und zur Entfernung der Salze und niedermolekulare Nebenprodukte für 24h gegen dest. Wasser dialysiert ($\text{MWCO}_{\text{Membran}} = 6000 - 8000 \text{ g/mol}$) bis eine Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S/cm}$ erreicht wird. Das Wasser wird im Anschluss mittels Gefriertrocknung entfernt. Es werden 1,20 g (99%) einer hochviskosen, bernsteinfarbenen Flüssigkeit erhalten.

Analytik: $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR; GPC; DSC; MALDI-TOF-MS

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -8 \text{ ppm}$

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,07\text{--}3,96 \text{ ppm}$ (m, 2H, H1); $3,65\text{--}3,51 \text{ ppm}$ (m, 6H, H2-4); $3,35 \text{ ppm}$ (s, 3H, H5)

7.5. Synthese der Kern-Schale-Partikel

(Exp.-Name: BB34.3 PS-PBuA; BB34.3.1 PS-PBuA-PBuA)

Im Folgenden wird die allgemeine Vorgehensweise der Synthese von Kern-Schale-Partikeln mittels *starved-feed*-Emulsionspolymerisation beschrieben. Die Ansätze sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen. In einen auf 75 °C temperierten 1 L Doppelwand-Glasreaktor mit KPG-Rührer, Rückflussfühler und Schutzgaszufuhr (Argon) wird eine Monomermischung bestehend aus Styrol, 1,4-Bis(acryloyloxy)butan (BDDA), dem Tensid Triton X405 und dest. Wasser gegeben. Direkt im Anschluss erfolgt die schnelle Zugabe der jeweils in Wasser gelösten Initiator Mischung bestehend aus Natriumdisulfit (in 5 mL dest. Wasser), Natriumpersulfat (in 10 mL dest. Wasser) und noch einmal Natriumdisulfit (in 5 mL dest. Wasser). Das Gemisch wird für 30min gerührt.

In einen 250 mL Erlenmeyerkolben wird nun eine Monomeremulsion (ME) bestehend aus Buthylacrylat (BuA), Allylmethacrylat (AMA), dem Tensid Triton-X405, KOH und dest. Wasser vorgelegt, wobei die ME zuvor mittels Ultraschall homogenisiert wird. Die ME wird mittels Hubkolbenpumpe kontinuierlich unter Rühren zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird die Suspension für weitere 30min gerührt und mittels Sieb der Maschenweite 125 μm filtriert.

Zur Erhöhung der Partikeldurchmesser werden die zuvor synthetisierten Kern-Schale-Partikel mit dest. Wasser verdünnt, in einen auf 75°C temperierten 250 mL Doppelwand-Glasreaktor mit KPG-Rührer, Rückflussfühler und Schutzgaszufuhr (N_2) gegeben und mit Natriumdisulfit und Natriumpersulfat reinitiiert. Alle weiteren Schritte erfolgen analog der beschriebenen Durchführung.

Analytik: DLS, TEM, REM, DSC, Elementaranalyse

Tabelle 29: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-Partikel.

PS-PBuA		
	Substanz	Einwaage <i>m</i> [g]
Vorlage 1 L-Reaktor	Triton	0,328
	Styrol	3,000
	BDDA	0,300
	Wasser	300,000
Initiierung	NDS	0,030
	NPS	0,300
	NDS	0,030
ME Dosiergeschwindigkeit: 0,6 mL/min	Triton	0,191
	BuA	57,600
	ALMA	6,400
	KOH	0,343
	Wasser	84,000
Feststoffanteil [wt%]		12,2

Tabelle 30: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-PBuA-Partikel.

PS-PBuA-PBuA		
	Substanz	Einwaage <i>m</i> [g]
Vorlage 250 mL-Reaktor	PS-PBuA (BB34)	30,000
	Wasser	74,000
Initiierung	NDS	0,012
	NPS	0,056
ME Dosiergeschwindigkeit: 0,2 mL/min	Triton	0,098
	BuA	31,5
	ALMA	3,5
	KOH	0,055
	Wasser	40
Feststoffanteil [wt%]		10,3

7.6. Synthese PPZ-funktionalisierter Kern-Schale Partikel

(Exp.-Name: BB34.3 PS-PBuA-MAMEEP (E1); BB34.3.1 PS-PBuA-PBuA-MAMEEP (E2))

Für die Funktionalisierung der PS-PBuA-Partikel mit Poly(bis(methylamino-co-methoxyethoxyethoxy)-phosphazen) (MAMEEP) werden die zuvor synthetisierten Kern-Schale-Partikel mit dest. Wasser auf 4wt% verdünnt und in einen auf 75 °C temperierten 250 mL Doppelwand-Glasreaktor mit KPG-Rührer, Rückflussfühler und Schutzgaszufuhr (N₂) gegeben. Zum Reinitiieren erfolgt die Zugabe des jeweils in Wasser gelösten Natriumdisulfits (in 5 mL dest. Wasser) und Natriumpersulfats (in 10 mL dest. Wasser). Das Gemisch wird für 30min gerührt. Im Anschluss wird mittels Hubkolbenpumpe kontinuierlich eine ME bestehend aus dem Polymer MAMEEP, BuA, Triton X-405 und KOH zudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird die Suspension für weitere 4h gerührt und mittels Sieb der Maschenweite 125 µm filtriert. Die Partikel werden für die Papierherstellung als Additiv weiterverwendet.

Analytik: DLS, TEM, REM, DSC, Elementaranalyse, Zetapotential, TEM/EDX

Tabelle 31: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-MAMEEP-Partikel mit 5wt% MAMEEP.

PS-PBuA-MAMEEP (E1)		
	Substanz	Einwaage <i>m</i> [g]
Vorlage 250 mL-Reaktor	PS-PBuA (BB34)	30,000
	Wasser	70,000
Initiierung	NDS	0,010
	NPS	0,051
ME Dosiergeschwindigkeit: 0,2 mL/min	Triton	0,004
	BuA	0,219
	MAMEEP (BB20)	0,237
	KOH	0,070
	Wasser	1,000
Feststoffanteil [wt%]	3,9	

Tabelle 32: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-PBuA-MAMEEP-Partikel mit 5wt% MAMEEP.

PS-PBuA-PBuA-MAMEEP (E2)		
	Substanz	Einwaage <i>m</i> [g]
Vorlage 250 mL-Reaktor	PS-PBuA-PBuA (BB34)	35,453
	Wasser	70,000
Initiierung	NDS	0,056
	NPS	0,011
ME Dosiergeschwindigkeit: 0,2 mL/min	Triton	0,004
	BuA	0,205
	MAMEEP (BB20)	0,207
	KOH	0,050
	Wasser	1,000
Feststoffanteil [wt%]	4,0	

7.6.1. Polymeranaloge Umsetzung

(Exp.-Name: BB34 PS-PBuA-MAMEEP_Q (E1Q))

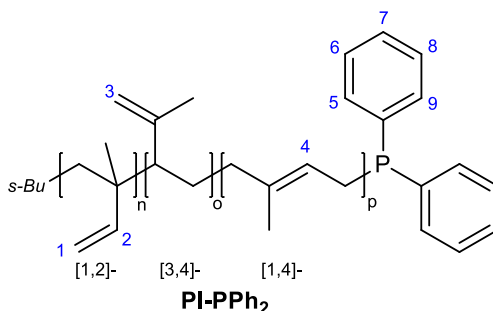
Für die Quaternisierung der Aminfunktionalitäten der Partikel werden 5 g der BB34 PS-PBuA-MAMEEP-Emulsion mit 100 μ L einer 1 M K_2CO_3 -Lösung (aq.) und 150 μ L Methyljodid versetzt und für 18h bei RT gerührt. Die resultierende Emulsion wird ohne weitere Reinigung als Additiv für die Papierherstellung verwendet.

Analytik: Zetapotential

7.7. Synthese von Polyisopren-*b*-PPZ Blockcopolymeren

7.7.1. Synthese von Polyisopren (PI-PPh₂)

(Exp.-Name: BB14/15 PI_{333/143}-PPh₂)



Alle Arbeiten erfolgen in der *glovebox*. In eine 50 mL Ampulle mit ROAFLO-Hahn und Magnetrührer wird die entsprechende Menge Isopren und THF vorgelegt und mittels HAMILTON-Spritze das entsprechende Volumen *s*-BuLi (1,3 M in Hexan) zugegeben, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach 2h rühren bei RT wird Chlordiphenylphosphin (2 Äq.) zugegeben und für 1h bei RT gerührt, wobei eine Entfärbung der Lösung zu beobachten ist. Die viskose Lösung wird tropfenweise in das 5-10-fache Volumen MeOH gegeben, wobei ein Niederschlag entsteht.

Das Gemisch wird dekantiert, der überbleibende Feststoff für 18h im Vakuum getrocknet, wieder in die *glovebox* überführt und ohne weitere Reinigung verwendet. Die Ansätze der Experimente sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

Analytik: ¹H/³¹P-NMR; GPC-MALLS; MALDI-TOF-MS (BB15)

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -17 ppm

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,5–7,3 ppm (m, H5-H9); 5,9–5,5 ppm (m, H2, 1H); 5,2–4,8 ppm (m, H1, 3H); 4,8–4,5 (m, H3, 2H); 2,4–0,6 ppm (m, PI backbone)

Tabelle 33: Ansatz des Experiments BB14 PI₃₃₃-PPh₂.

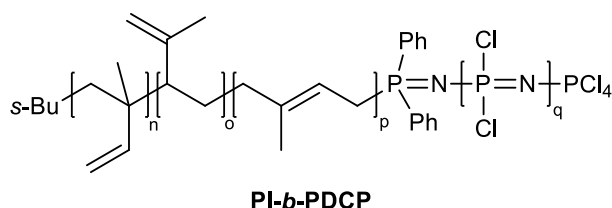
Reagenz	Äq.	m [g]	n [mmol]	V [mL]
Isopren	298,0	2,03	29,80	-
THF	-	-	-	20,000
s-BuLi	1,0	-	0,10	0,078
Chlordiphenylphosphin	2,0	-	0,20	0,040

Tabelle 34: Ansatz des Experiments BB15 PI₁₄₃-PPh₂.

Reagenz	Äq.	m [g]	n [mmol]	V [mL]
Isopren	116,0	3,00	44,04	-
THF	-	-	-	20,000
s-BuLi	1,0	-	0,38	0,288
Chlordiphenylphosphin	2,0	-	0,76	0,140

7.7.2. Synthese von PI-*b*-PDCP

(Exp.-Name: BB14/15 PI_{333/143}-*b*-PDCP)



Die erhaltenen PI-PPh₂ Polymere werden in 20 mL DCM gelöst, mit 1,1 Äq. (bezogen auf die Stoffmenge der theoretisch aktiven Kettenenden) Hexachlorethan versetzt und für 18h bis 4 Tage bei RT gerührt. Nun wird die entsprechende Menge des Trichlorphosphoranimins (siehe Synthese von Trichlorphosphoranimin (TCPA; 4)) zugegeben und solange bei RT gerührt, bis das Signal bei -54 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum verschwunden ist (BB14: 7 Tage; BB15: 18h). Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der zurückbleibende braune Feststoff in 30 mL THF gelöst und zur Substitution der Chlor-Atome weiterverwendet. Die Ansätze der Experimente sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

Analytik: ³¹P-NMR

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -18 ppm

Tabelle 35: Ansatz des Experiments BB14 PI₃₃₃-*b*-PDCP.

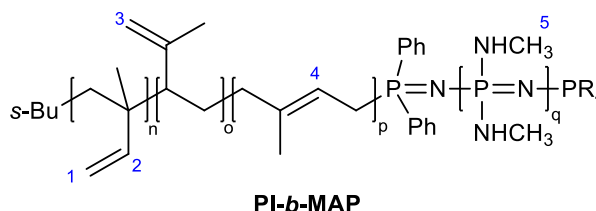
Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
BB14 PI-PPh ₂	-	2,03	29,80	-
Kettenende	1,0	-	0,10	-
Hexachlorethan	1,1	0,03	0,11	-
TCPA_13	87,0	1,95	8,69	-

Tabelle 36: Ansatz des Experiments BB15 PI₁₄₃-*b*-PDCP.

Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
BB15 PI-PPh ₂	116	3,00	44,04	-
Kettenende	1,0	-	0,29	-
Hexachlorethan	1,1	0,08	0,33	-
TCPA_14	52,0	3,36	15,06	-

7.7.3. Synthese von PI-*b*-MAP

(Exp.-Name: BB14/BB15 PI_{333/143}-*b*-MAP)



In einen ausgeheizten Schlenk Kolben mit Magnetrührer werden – bezogen auf die Cl-Äq. in 10 mL PI-*b*-PDCP-Lösung in THF – 5 Äq. einer 2 M Methyaminlösung in THF vorgelegt. Über Acetonbadkühlung ($T < -50^{\circ}\text{C}$) werden nun jeweils 10 mL der PDCP-Lösung in THF tropfenweise zugegeben, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet werden kann. Anschließend wird die Suspension bei RT so lange gerührt, bis der vollständige Umsatz des PDCPs mittels ³¹P-NMR detektiert werden kann (18h – 4 Tage). Der Rückstand wird zur Entfernung der Salze und niedermolekularer Nebenprodukte so lange gegen dest. Wasser dialysiert (MWCO_{Membran} = 6000-8000 g/mol) bis eine Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht wird. Das Lösungsmittel wird im Anschluss mittels Gefriertrocknung entfernt, wobei ein farbloses feines Pulver erhalten werden kann. Die Ansätze der Experimente sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

Analytik: ¹H/³¹P-NMR; GPC; DSC; TEM; REM; DLS; Zeta-Potential

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 7$ ppm

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5,9\text{--}5,5$ ppm (m; H₂; 1H); 5,2-4,8 ppm (m; H_{1,3}H); 4,8-4,5 (m; H₃; 2H); 2,70-2,35 ppm (m, 3H, H₅); 2,4-0,6 ppm (m; PI backbone)

Tabelle 37: Ansatz des Experiments BB14 PI₃₃₃-*b*-PMAP.

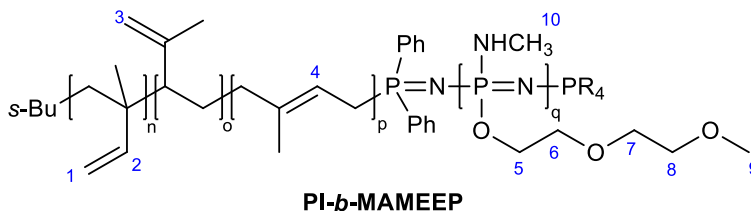
Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
BB14 PI- <i>b</i> -PDCP	1,0	-	5,8	10,0
Methylamin	5,0	-	29,00	14,5
Ausbeute	1,00 g (99% d. Th.)			

Tabelle 38: Ansatz des Experiments BB15 PI₁₄₃-*b*-PMAP.

Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
BB15 PI- <i>b</i> -PDCP	1,0	-	10,04	10,0
Methylamin	5	-	50,20	25,1
Ausbeute	1,03 g (68% d. Th.)			

7.7.4. Synthese von PI-*b*-MAMEEP

(Exp.-Name: BB14/BB15 PI_{333/143}-*b*-MAMEEP)



In einen Schlenk Kolben mit Magnetruhrer werden – bezogen auf die Cl-Äq. in 10 mL der PI-*b*-PDCP-Lösung in THF – 0,5 Äq. NaH in 3 mL THF vorgelegt und unter Eiskühlung 0,5 Äq. MEEOH tropfenweise zugegeben, wobei eine Gasentwicklung erkennbar ist. Nach vollständiger Zugabe wird für 30min bei RT weitergerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nun werden über Eiskühlung 10 mL der jeweiligen PI-*b*-PDCP-Lösung tropfenweise zugegeben, wobei die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden kann. Im Anschluss wird die Suspension für 18h bei RT gerührt. Nun werden 1,5 Äq. Methylamin (2 M in THF) unter Eiskühlung tropfenweise zugegeben, wobei sich die Bildung des Niederschlags intensiviert und für weitere 2 Tage bei RT gerührt.

Nach vollständigem Umsatz des PDCP gemäß ^{31}P -NMR kontrolliert wird die Suspension zur Entfernung der Salze und niedermolekularer Nebenprodukte so lange gegen dest. Wasser

dialysiert ($MWCO_{\text{Membran}} = 6000 - 8000 \text{ g/mol}$) bis eine Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S/cm}$ erreicht wird. Die flüssigen Bestandteile werden im Anschluss mittels Gefriertrocknung entfernt. Es wird ein bernsteinfarbener Feststoff erhalten. Die Ansätze der Experimente sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

Analytik: $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR; GPC; DSC; TEM; REM; DLS; Zeta-Potential

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 4\text{-}2 \text{ ppm}$

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5,9\text{-}5,5 \text{ ppm}$ (m; H2; 1H); $5,2\text{-}4,8 \text{ ppm}$ (m; H1,3H); $4,8\text{-}4,5 \text{ ppm}$ (m; H3; 2H); $4,07\text{-}3,96 \text{ ppm}$ (m, 2H, H5); $3,65\text{-}3,51 \text{ ppm}$ (m, 6H, H6-8); $3,35 \text{ ppm}$ (s, 3H, H9); $2,70\text{-}2,35 \text{ ppm}$ (m, 3H, H10); $2,4\text{-}0,6 \text{ ppm}$ (m; PI backbone)

Tabelle 39: Ansatz des Experiment BB14 $\text{PI}_{333}\text{-}b\text{-MAMEEP}$.

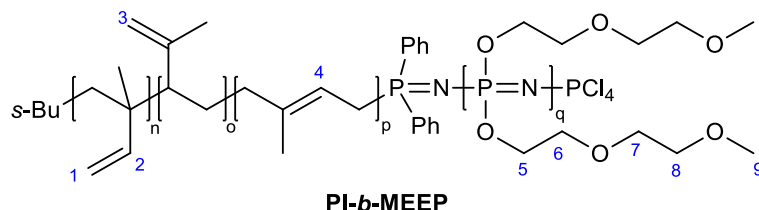
Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
BB14 PI- <i>b</i> -PDCP	1	-	5,8	10
NaH (60wt% in Paraffinöl)	0,5	0,12	2,9	-
MEEOH	0,5	-	2,9	0,4
Methylamin (2 M in THF)	1,5	-	-	8,7
Ausbeute	0,79 g (64% d. Th.)			

Tabelle 40: Ansatz des Experiments BB15 $\text{PI}_{143}\text{-}b\text{-MAMEEP}$.

Reagenz	Äq.	<i>m</i> [g]	<i>n</i> [mmol]	<i>V</i> [mL]
BB15 PI- <i>b</i> -PDCP	1,0	-	10,04	10,0
NaH (60wt% in Paraffinöl)	0,5	0,2	5,02	-
MEEOH	0,5	-	5,02	0,6
Methylamin (2 M in THF)	1,5	-	15,06	7,5
Ausbeute	1,78 g (74% d.Th.)			

7.7.5. Synthese von PI-*b*-MEEP

(Exp.-Name: BB14/BB15 PI_{333/143}-*b*-MEEP)



In einen Schlenkkolben mit Magnetrührer werden – bezogen auf die Cl-Äq. in 10 mL der PI-*b*-PDCP-Lösung in THF – 1,5 Äq. NaH in 10 mL THF vorgelegt und unter Eiskühlung 2 Äq. MEEOH tropfenweise zugegeben, wobei eine Gasentwicklung erkennbar ist.

Nach vollständiger Zugabe wird für 30min bei RT weitergerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nun werden über Eiskühlung 10 mL der jeweiligen PI-*b*-PDCP-Lösung tropfenweise zugegeben, wobei die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden kann. Im Anschluss wird die Suspension für 18h bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz des PDCP (der vollständige Umsatz wird mittels ³¹P-NMR kontrolliert) wird die Suspension zur Entfernung der Salze und niedermolekularer Nebenprodukte so lange gegen dest. Wasser dialysiert (MWCO_{Membran} = 6000–8000 g/mol) bis eine Leitfähigkeit < 10 μS/cm erreicht wird.

Die flüssigen Bestandteile werden im Anschluss mittels Gefriertrocknung entfernt. Es wird eine hochviskose, bernsteinfarbene Flüssigkeit erhalten. Die Ansätze der Experimente sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen.

Analytik: ¹H/³¹P-NMR; GPC; DSC; TEM

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -8 ppm

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H₂; 1H); 5,2–4,8 ppm (m; H₁,3H); 4,8–4,5 (m; H₃; 2H); 4,07–3,96 ppm (m, 2H, H₅); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H₆-8); 3,35 ppm (s, 3H, H₉); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone)

Tabelle 41: Ansatz des Experiments BB14 PI₃₃₃-*b*-MEEP.

Reagenz	Äq.	m [g]	n [mmol]	V [mL]
BB14 PI- <i>b</i> -PDCP	1	-	5,8	10
NaH (60wt% in Paraffinöl)	1,5	0,36	8,7	-
MEEOH	2	-	11,6	1,6
Ausbeute	1,11 g (74% d.Th.)			

Tabelle 42: Ansatz des Experiments BB15 PI₁₄₃-*b*-MEEP.

Reagenz	Äq.	m [g]	n [mmol]	V [mL]
BB15 PI- <i>b</i> -PDCP	1,0	-	10,04	10,0
NaH (60wt% in Paraffinöl)	1,5	0,6	15,06	-
MEEOH	2	-	20,08	2,4
Ausbeute	1,78 g (73% d. Th.)			

7.7.6. Selbstanordnung in Selektiven Medien

Für die Selbstanordnung der Polymere PI-*b*-MAP und PI-*b*-MAMEEP werden Polymersuspensionen mit einer Massenkonzentration von 0,05wt% in einem Lösungsmittelgemisch aus THF (mit 0,1vol% Toluol)/H₂O = 1:4 w/w hergestellt.

Hierfür werden ca. 2 mg des jeweiligen Polymers vorgelegt und in 0,8 g THF_T (mit 0,1vol% Toluol) gelöst. Unter Rühren werden tropfenweise 3,2 g dest. Wasser zugegeben, wobei eine Trübung erkennbar wird.

Für die Analysen mittels TEM und REM wird ein Tropfen der Suspension mittels Pipette auf ein mit Kohle beschichtetes Kupfernetz gegeben und über Nacht stehen gelassen.

Für die Messung der Suspension mittels DLS wird ein Teil der Suspension in Quarz Küvetten gegeben. Gemessen wird bei 25°C in einem Winkel von 90° unter Verwendung der Brechungsindizes von Polyisopren ($n_D = 1,52$) und Wasser ($n_D = 1,33$).

Für die Zetapotentialanalysen wird der pH-Wert mittels pH-Elektrode eingestellt und ein Teil der Lösung in Küvetten Typs DTS1070 (Firma: MALVERN), die zuvor mit dem Lösungsmittelgemisch (THF/H₂O = 1:4) gespült wurden, überführt und das Zeta-Potential gemessen ($T = 25$ °C). Verwendet wurde die Viskosität von Wasser.

7.8. TEMPO-Oxidation (TOx) von Baumwolllinters (BWL)

(Exp.-Name: BWL-Ox3/TOx-BWL)

In Anlehnung an die Literatur werden 10 g Baumwolllinters (BWL; EIFELTOR MÜHLE) in 1 L Wasser für 30min dispergiert und anschließend in einen 1 L Doppelwand-Glasreaktor mit KPG-Rührer und pH-Elektrode überführt. Es werden 1,029 g NaBr (10 mmol) und 0,156 mg TEMPO (1 mmol) zugegeben und so lange gerührt, bis sich TEMPO vollständig gelöst hat (ca. 30min). Im Anschluss wird die Reaktion mit 46 mL NaOCl-Lösung (50 mmol) gestartet, wobei sich die Reaktion gelb färbt. Der pH-Wert wird nun sukzessive mit einer 1 M NaOH Maßlösung auf 10,5 eingestellt. Nach 4h wird die Reaktion mit 15 mL Ethanol beendet. Für die Reinigung der Fasern wird das Reaktionsgemisch in Zentrifugenbecher überführt, zentrifugiert (4700 rpm; 10 min), dekantiert und die zurückbleibenden Fasern wieder mit Wasser aufgefüllt. Diese Prozedur wird insgesamt dreimal durchgeführt. Die Fasersuspension wird im Anschluss bei 4°C gelagert und zur Herstellung von Prüfblättern verwendet.

Analytik: Zetapotential, Konduktometrie, Polyelektrolyttitration

7.9. Herstellung von Papieren

Die Apparatur zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit einem Durchmesser von 2,5 cm besteht aus einer Saugflasche, die mit einer Vakuumpumpe verbunden ist und einem Sieb (Maschenweite: 62-65 μm) mit Siebträger. Alle Papiere werden so angesetzt, dass die Masse des Faserstoffs 39,3 mg beträgt. Im Folgenden wird die Durchführung zur Herstellung der Prüfblätter ohne Additiv beschrieben, wobei alle Einwaagen den Tabellen zu entnehmen sind. Zuerst muss die Massenkonzentration ω der jeweiligen Faserstoffdispersion ermittelt werden. Hierfür wird die entsprechende Masse der Faserstoffsuspension (BWL oder TOx-BWL) – bezogen auf 39,3 mg Fasern – eingewogen und mittels Einwegpipette auf das Sieb aufgetragen. Im Anschluss wird das Faservlies im Vakuum vorgetrocknet, ehe dieses im Trockenschrank bei 92°C getrocknet wird.

Analytik: REM, Elementaranalyse, DMTA, Zug-Dehnungsmessung

Tabelle 43: Einwaagen zur Evaluierung der Massenkonzentration der Faserstoffsuspension mit Baumwolllinters (BWL) zur Herstellung von Prüfblättern.

BWL			
Nr.	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	ω_{exp} [%]
P19	8096	51	0,63
P20	8317	43	0,51
P21	7860	41	0,52
P22	8256	46	0,56
P23	8343	39	0,46

Tabelle 44: Einwaagen zur Evaluierung der Massenkonzentration der Faserstoffsuspension mit oxidierten Baumwolllinters (BWL-Ox3) zur Herstellung von Prüfblättern.

BWL-Ox3			
Nr.	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	ω_{exp} [%]
P54	2399	35	1,46
P55	2432	34	1,42
P56	2424	34	1,42
P58	2702	37	1,37
P59	2731	36	1,33

7.9.1. Herstellung von Papieren mit Latex als Additiv

Für alle Papiere wird die Masse des Faserstoffs auf 39,3 mg angesetzt. Zur Vereinfachung gilt für die verwendeten Emulsionen folgende Nomenklatur:

- PS-PBuA-MAMEEP = E1 (Feststoffgehalt: 3,9wt%)
- PS-PBuA-MAMEEP_Q = E1Q (Feststoffgehalt: 3,9wt%)
- PS-PBuA-PBuA-MAMEEP = E2 (Feststoffgehalt: 4,0wt%)

Die entsprechende Masse der Fasersuspension wird mittels Einwegpipette mit abgeschnittener Spitze in ein Schnappdeckelglas eingewogen und die entsprechende Masse der Emulsion (pH ca.4) mittels Eppendorfpipette zugegeben. Nach Überprüfung und Einstellung des pH-Werts werden die Faser-Emulsionsgemische entweder mittels Magnetrührer gerührt (MR) oder auf dem *orbital-shaker* (OS) bei 150 rpm geschüttelt. Im Anschluss wird die Dispersion mittels Pipette auf das Sieb aufgetragen und das resultierende Faservlies bei $T = 92^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Es erfolgt eine Variation des Additivanteils, des pH-Werts und der Zeit. Die entsprechenden Einwaagen sowie Parameter sind den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 45: Einwaagen zur Herstellung von Prüfblättern mit Baumwolllinters (BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1 als Additiv.

BWL/E1						
Nr.	Bedingung	Additivanteil [wt%]	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{E1; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P27	pH ca. 5 0,5h MR	33	7431	495	53	91
P28			7475	497	49	83
P30			7473	497	50	85
P35		20	7656	243	42	84
P37			7624	240	49	99
P39			7524	247	39	80
P41		9	7585	98,3	37	83
P42			7598	98	48	108
P43			7436	99	51	119
P32		pH ca. 5 18h MR	33	7421	491	54
P33	7466			491	48	82
P34	7671			493	60	100

Tabelle 46: Einwaagen zur Herstellung von Prüfblättern mit oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1 als Additiv.

TOx-BWL/E1						
Nr.	Bedingung	Additivanteil [wt%]	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{E1; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P77	pH ca. 5 0,5h MR	33	2940	491	47	81
P78			2959	489	48	82
P79			2980	488	46	78
P80		20	2976	245	41	85
P81			2940	240	41	85
P82			2936	251	42	86

Tabelle 47: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit Baumwolllinters (BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E2 als Additiv.

BWL/E2						
Nr.	Bedingung	Additivanteil [wt%]	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{E1; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P45	pH ca. 5 0,5h MR	33	7529	472	49	83
P47			7422	474	55	93
P48		20	7532	237	47	96
P49			7743	236	56	112
P50			7462	239	40	82
P51		9	7087	95	44	107
P52			7633	90	43	97
P53			7708	93	36	81

Tabelle 48: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E2 als Additiv.

TOx-BWL/E2						
Nr.	Bedingung	Additivanteil [wt%]	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{E1; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P83	pH ca. 5 0,5h MR	33	2974	472	42	74
P84			2956	477	44	76
P85			2978	460	45	78
P86		20	2945	235	38	79
P87			2935	230	40	84
P88			2967	230	38	80

Tabelle 49: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit Baumwolllinters (BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1Q als Additiv.

BWL/E1Q						
Nr.	Bedingung	Additivanteil [wt%]	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{E1; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P96	pH ca. 7	33	7598	493	50	84
P97	0,5h		7469	489	50	84
P98	OS		7471	488	44	75
P99	pH ca. 7 18h MR	33	7463	486	42	72
P100			7523	493	43	73
P101			7503	480	33	56
P147			7541	499	55	93
P148			7545	501	59	98

Tabelle 50: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1Q als Additiv.

TOx-BWL/E1Q						
Nr.	Bedingung	Additivanteil [wt%]	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{E1; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P116	pH ca. 7	33	2969	492	39	66
P117	18 h		2973	502	40	67
P118	OS		2940	495	41	71

Analytik: REM, Elementaranalyse
DMTA (P47, P148)
Zug-Dehnungsmessung (P45+P47; P147+P148)

7.9.2. Herstellung von Papieren mit BCP als Additiv

Für alle Papiere wird die Masse des Faserstoffs auf 39,3 mg angesetzt. Der BCP-Anteil im Papier soll 33wt% betragen. Im Folgenden wird die allgemeine Durchführung zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit BCP beschrieben, wobei die Einwaagen und Ausbeuten den Tabellen zu entnehmen sind. In ein 50 mL Zentrifugenrohr werden 19,7 mg des entsprechenden BCPs eingewogen und in 3,93 g THF gelöst. Mit einer Bürette wird im Anschluss unter Rühren tropfenweise 15,70 mL dest. Wasser zugegeben, wobei eine Trübung der Lösung feststellbar wird. Die Dispersion wird für ca. 30min bei RT gerührt, ehe die entsprechende Masse der Fasersuspension zugegeben wird. Der pH-Wert wird auf ca. 7 eingestellt und das Gemisch für 18h bei RT im *orbital-shaker* bei 150 rpm geschüttelt. Im Anschluss wird zentrifugiert, dekantiert und der zurückbleibende Feststoff auf das Sieb gegeben. Das Blatt wird im Vakuum vorgetrocknet, ehe es im Trockenschrank bei 92 °C für 10min getrocknet wird.

Tabelle 51: Einwagen zur Herstellung von Papieren mit Baumwolllinters (BWL) und den synthetisierten BCP-Mizellen als Additiv (33wt%).

BWL/33wt% BCP					
Nr.	BCP	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{BCP; exp}$ [mg]	$m_{Papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P131	PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP	7484	20,7	36,7	62
P132		7574	19,7	27,1	46
P133		7533	20,8	41,1	70
P134	PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP	7483	20,4	30	51
P135		7440	20,5	37,2	63
P136		7415	20,5	45,3	77
P137	PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PMAP	8004	20,3	51,3	87
P138		7833	20	33,2	56
P139		7512	20,8	36	61
P140	PI ₃₃₃ - <i>b</i> -PMAP	7437	20,4	47,7	81
P141		7446	20,7	36,2	61
P142		7453	19,8	42,2	72

Analytik: REM; Elementaranalyse
DM(T)A (P133, P137)
Zug-Dehnung (P131-P133; P137-P139)

Tabelle 52: Einwagen zur Herstellung von Papieren mit oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL) und den synthetisierten BCP-Mizellen als Additiv (33wt%).

TOx-BWL/33wt% BCP					
Nr.	BCP	$m_{FS; exp}$ [mg]	$m_{BCP; exp}$ [mg]	$m_{papier; exp}$ [mg]	Ausbeute [%]
P119	PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP	2940	20,8	44,5	75
P120		3002	20	45,7	77
P121		2949	19,9	44,7	77
P125	PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PMAP	2961	21,2	56,4	94
P126		2968	21,2	57	95
P127		2934	20,5	57	97

8. Literaturverzeichnis

- [1] OECD, *Plastics flows and their impacts on the environment*, in *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, OECD Publishing. Paris **2022**.
- [2] J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* **2009**, 364, 2115.
- [3] J. Zheng, S. Suh, *Nat. Clim. Chang.* **2019**, 9, 374.
- [4] DKK - Deutsches Klima Konsortium, *Was wir heute übers Klima wissen* **2021**, <https://www.deutsches-klima-konsortium.de/de/basisfakten.html>; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.
- [5] Global Monitoring Laboratory, *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*, <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.
- [6] Umweltbundesamt, *Atmosphärische Treibhausgas-Konzentrationen* **2022**, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/atmosphaerische-treibhausgas-konzentrationen#kohlendioxid-7>; zuletzt geprüft am: 07.07.2022.
- [7] IPCC, *AR3 (TAR), WG1, Kap. 1.1.2 und 1.2.1* **2001**, <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-01.pdf>; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.
- [8] IPCC, *AR5, WG3, FAQ 1.2* **2014**, https://www.de-ipcc.de/media/content/AR5_WG3_FAQ_barrierefrei.pdf; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.
- [9] IPCC, *SRCCCL, Kap.2.3* **2019**, https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/sites/4/2020/08/05_Chapter-2-V3.pdf; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.
- [10] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Science advances* **2017**, 3, e1700782.
- [11] Heinrich-Böll-Stiftung, Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, *Plastikatlas*, Heinrich-Böll-Stiftung, Berlin **Juni 2019**.
- [12] B. Vacano, H. Mangold, C. Seitz, *Chemie in unserer Zeit* **2021**, 55, 374.
- [13] R. E. Engler, *Environmental science & technology* **2012**, 46, 12302.
- [14] S. C. Gall, R. C. Thompson, *Marine pollution bulletin* **2015**, 92, 170.
- [15] A. L. Lusher, V. Tirelli, I. O'Connor, R. Officer, *Scientific reports* **2015**, 5, 14947.
- [16] J. Gasperi, S. L. Wright, R. Dris, F. Collard, C. Mandin, M. Guerrouache, V. Langlois, F. J. Kelly, B. Tassin, *Current Opinion in Environmental Science & Health* **2018**, 1, 1.
- [17] M. Kosuth, S. A. Mason, E. V. Wattenberg, *PloS one* **2018**, 13, e0194970.
- [18] S. M. Mintenig, M. G. J. Löder, S. Primpke, G. Gerdtts, *The Science of the total environment* **2019**, 648, 631.
- [19] H. A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S. H. Brandsma, A. D. Vethaak, J. J. Garcia-Vallejo, M. H. Lamoree, *Environment International* **2022**, 163, 107199.
- [20] BMUV, *G7 countries outline measures against marine litter* **2015**, <https://www.bmuv.de/en/pressrelease/g7-countries-outline-measures-against-marine-litter>; zuletzt geprüft am: 27.04.2022.
- [21] Europäisches Parlament, *Richtlinie (EU) 2019/904 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. Juni 2019 über die Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt* **2019**, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=celex%3A32019L0904>; zuletzt geprüft am: 09.05.2022.
- [22] BMUV, *Deutschland, Ecuador, Ghana und Vietnam wollen weltweites Abkommen gegen Meeresmüll* **2021**, <https://www.bmuv.de/pressemitteilung/deutschland-ecuador-ghana-und-vietnam-wollen-weltweites-abkommen-gegen-meeresmuell>; zuletzt geprüft am: 24.07.2022.
- [23] M. MacLeod, H. P. H. Arp, M. B. Tekman, A. Jahnke, *Science* **2021**, 373, 61.
- [24] W. Brack, D. Barcelo Culleres, A. B. A. Boxall, H. Budzinski, S. Castiglioni, A. Covaci, V. Dulio, B. I. Escher, P. Fantke, F. Kandie, D. Fatta-Kassinos, F. J. Hernández, K.

- Hilscherová, J. Hollender, H. Hollert, A. Jahnke, B. Kasprzyk-Hordern, S. J. Khan, A. Kortenkamp, K. Kümmerer, B. Lalonde, M. H. Lamoree, Y. Levi, P. A. Lara Martín, C. C. Montagner, C. Mougin, T. Msagati, J. Oehlmann, L. Posthuma, M. Reid, M. Reinhard, S. D. Richardson, P. Rostkowski, E. Schymanski, F. Schneider, J. Slobodnik, Y. Shibata, S. A. Snyder, F. Fabriz Sodr , I. Teodorovic, K. V. Thomas, G. A. Umbuzeiro, P. H. Viet, K. G. Yew-Hoong, X. Zhang, E. Zuccato, *Environmental sciences Europe* **2022**, *34*, 21.
- [25] OECD, *Innovation on plastics*, in *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, OECD Publishing. Paris **2022**.
- [26] W. W. Y. Lau, Y. Shiran, R. M. Bailey, E. Cook, M. R. Stuchtey, J. Koskella, C. A. Velis, L. Godfrey, J. Boucher, M. B. Murphy, R. C. Thompson, E. Jankowska, A. Castillo Castillo, T. D. Pilditch, B. Dixon, L. Koerselman, E. Kosior, E. Favoino, J. Gutberlet, S. Baulch, M. E. Atreya, D. Fischer, K. K. He, M. M. Petit, U. R. Sumaila, E. Neil, M. V. Bernhofen, K. Lawrence, J. E. Palardy, *Science* **2020**, *369*, 1455.
- [27] D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3733.
- [28] D. Braun, *Kleine Geschichte der Kunststoffe*, Hanser, München **2017**.
- [29] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2005**, *44*, 3358.
- [30] K. Kamide, *Cellulose and cellulose derivatives*, Boston, Amsterdam **2005**.
- [31] D. Klemm, B.P., T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto **1998**.
- [32] J. Blechschmidt, *Taschenbuch der Papiertechnik*, Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l. **2010**.
- [33] H. Holik, *Handbook of paper and board*, Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [34] *Chemical additives for the production of pulp & paper: Functionally essential - ecologically beneficial*, Deutscher Fachverl., Frankfurt am Main **2008**.
- [35] Robert H. Pelton, Dong Yang, Emil Gustafsson **2019**, *14*, 2389.
- [36] Andreas Geißler, Markus Bisalski, *100 Jahre Makromolekulare Chemie* **2021**, <https://faszinationchemie.de/makromolekulare-chemie/news/makromolekulare-chemie-im-papiernbsp-gestern-heute-und-morgen/>; zuletzt geprüft am: 09.02.2022.
- [37] DIE PAPIERINDUSTRIE, *Leistungsbericht PAPIER 2021* **2021**.
- [38] A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte, G. M. Whitesides, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, *46*, 1318.
- [39] R. Pelton, *Trends in analytical chemistry TRAC* **2009**, *28*, 925.
- [40] W. Zhao, M. M. Ali, S. D. Aguirre, M. A. Brook, Y. Li, *Analytical chemistry* **2008**, *80*, 8431.
- [41] A. Elter, T. Bock, D. Spiehl, G. Russo, S. C. Hinz, S. Bitsch, E. Baum, M. Langhans, T. Meckel, E. D rsam, H. Kolmar, G. Schwall, *Scientific reports* **2021**, *11*, 7880.
- [42] A. K. Yetisen, M. S. Akram, C. R. Lowe, *Lab on a chip* **2013**, *13*, 2210.
- [43] L. M. Hillscher, V. J. Liebich, O. Avrutina, M. Biesalski, H. Kolmar, *Chemtexts* **2021**, *7*, 14.
- [44] Y.-H. Chen, Z.-K. Kuo, C.-M. Cheng, *Trends in biotechnology* **2015**, *33*, 4.
- [45] K. Ng, B. Gao, K. W. Yong, Y. Li, M. Shi, X. Zhao, Z. Li, X. Zhang, B. Pingguan-Murphy, H. Yang, F. Xu, *Materials Today* **2017**, *20*, 32.
- [46] W.-C. Lee, H.-Y. Ng, C.-Y. Hou, C.-T. Lee, L.-M. Fu, *Lab on a chip* **2021**, *21*, 1433.
- [47] M. Mohammadifar, M. Tahernia, J. H. Yang, A. Koh, S. Choi, *Nano Energy* **2020**, *75*, 104994.
- [48] B. Gutbrod, D. Haas, N. Travitzky, P. Greil, *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 494.
- [49] PAPIER kann mehr, *Bauen mit Papier - wie Papier als Baustoff eingesetzt werden kann*, <https://papierkannmehr.de/innovation/bauen-mit-papier>; zuletzt geprüft am: 07.07.2022.
- [50] Technische Universität Darmstadt, *Willkommen auf den Webseiten des Forschungsprojektes „BAMP! – Bauen mit Papier“*, https://www.tu-darmstadt.de/bauenmitpapier/startseite_1/index.de.jsp; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.

-
- [51] Technische Universität Darmstadt, *LOEWE fördert Bauen mit Papier*, https://www.tu-darmstadt.de/universitaet/aktuelles_meldungen/archiv_2/2016/2016quartal3/einzelansicht_153664.de.jsp; zuletzt geprüft am: 07.02.2022.
- [52] J. Ryu, M. Mohammadifar, M. Tahernia, H. Chun, Y. Gao, S. Choi, *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5*, 1901054.
- [53] S. Pang, Y. Gao, S. Choi, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702261.
- [54] A. Fraiwan, S. Mukherjee, S. Sundermier, H.-S. Lee, S. Choi, *Biosensors & bioelectronics* **2013**, *49*, 410.
- [55] X. Zeng, A. Vishtal, E. Retulainen, E. Sivonen, S. Fu, *BioResources* **2012**, *8*.
- [56] A. Strand, J. Kouko, A. Oksanen, K. Salminen, A. Ketola, E. Retulainen, A. Sundberg, *Cellulose* **2019**, *26*, 3473.
- [57] W.-H. Hsu, N. Csaba, C. Alexander, M. Garcia-Fuentes, *J Appl Polym Sci* **2020**, *137*, 48688.
- [58] H. R. Allcock, C. Chen, *The Journal of organic chemistry* **2020**, *85*, 14286.
- [59] A. K. Andrianov, H. R. Allcock, *Polyphosphazenes in biomedicine, engineering, and pioneering synthesis*, American Chemical Society, Washington, DC **2018**.
- [60] J. Kim, A. B. Silva, J. C. Hsu, P. S. N. Maidment, N. Shapira, P. B. Noël, D. P. Cormode, *Chemistry of materials a publication of the American Chemical Society* **2020**, *32*, 381.
- [61] X. Zhou, S. Qiu, X. Mu, M. Zhou, W. Cai, L. Song, W. Xing, Y. Hu, *Composites Part B: Engineering* **2020**, *202*, 108397.
- [62] H. R. Allcock, C. H. Kolich, W. C. Kossa, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3362.
- [63] H. R. Allcock, T. J. Fuller, K. Matsumura, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 515.
- [64] Q. Ma, K. Wang, D. Mohawk, Y. Chen, R. Hazra, L. Jiang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 10749.
- [65] F. Lossada, D. Jiao, J. Guo, D. Hoenders, A. Eckert, A. Walther, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 3334.
- [66] F. Lossada, J. Guo, D. Jiao, S. Groer, E. Bourgeat-Lami, D. Montarnal, A. Walther, *Biomacromolecules* **2019**, *20*, 1045.
- [67] A. Peterson, A. Y. Mehandzhiyski, L. Svenningsson, A. Ziolkowska, R. Kádár, A. Lund, L. Sandblad, L. Evenäs, G. Lo Re, I. Zozoulenko, C. Müller, *Macromolecules* **2021**, *54*, 3507.
- [68] H. Temming, H. Grunert, H. Huckfeldt, 2ed., *Temming Linters - Technische Information über Baumwollcellulose*, Peter Temming AG, Glückstadt **1972**.
- [69] E. K. Oikonomou, K. Golemanov, P.-E. Dufils, J. Wilson, R. Ahuja, L. Heux, J.-F. Berret, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 3009.
- [70] A. E. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Carbohydrate Research* **1995**, *269*, 89.
- [71] A. E. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8023.
- [72] A. E. J. de Nooy, A. C. Besemer, H. van Bekkum, *Synthesis* **1996**, *1996*, 1153.
- [73] T. Saito, A. Isogai, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1983.
- [74] S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, M. R. Vignon, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1665.
- [75] T. Saito, M. Yanagisawa, A. Isogai, *Cellulose* **2005**, *12*, 305.
- [76] S. Goldstein, A. Samuni, *The journal of physical chemistry. A* **2007**, *111*, 1066.
- [77] X. Sang, C. Qin, Z. Tong, S. Kong, Z. Jia, G. Wan, X. Liu, *Cellulose* **2017**, *24*, 2415.
- [78] A. Isogai, T. Hänninen, S. Fujisawa, T. Saito, *Progress in Polymer Science* **2018**, *86*, 122.
- [79] H. A. Krässig, *Cellulose*, Gordon and Breach, Yverdon **1993**.
- [80] S. Wendenburg, *Analyse und Steuerung des Retentionsverhaltens verschiedener Modellanalyte in mikrostrukturierten Papieren*. Dissertation. Technische Universität Darmstadt **2017**.
- [81] M. N. Costa, B. Veigas, J. M. Jacob, D. S. Santos, J. Gomes, P. V. Baptista, R. Martins, J. Inácio, E. Fortunato, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 94006.
- [82] W. Grellmann, S. Seidler (Eds.), *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München **2015**.
- [83] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig im Carl-Hanser-Verlag, München **2014**.

- [84] H. A. Stuart, G. Klages, *Kurzes Lehrbuch der Physik*, Springer, Berlin, Heidelberg **2009**.
- [85] K. Niskanen (Ed.), *Mechanics of paper products*, De Gruyter, Berlin **2012**.
- [86] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K. (Hrsg.), *Wiki "Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik"* **2022**; **Version 12**, <http://wiki.polymerservice-merseburg.de>; zuletzt geprüft am: 09.05.2022.
- [87] S. Östlund, K. Niskanen, *Mechanics of paper products*, De Gruyter, Berlin **2021**.
- [88] R. E. Mark, J. Borch, C. Habeger, *Handbook of physical testing of paper*, Dekker, New York, NY **2002**.
- [89] T. Wolfinger, *Dreidimensionale Strukturanalyse und Modellierung des Kraft-Dehnungsverhaltens von Fasergefügen*. Technische Universität Dresden **2016**.
- [90] F. J. Schmied, C. Teichert, L. Kappel, U. Hirn, W. Bauer, R. Schennach, *Scientific reports* **2013**, *3*, 2432.
- [91] P. Przybysz, M. Dubowik, M. A. Kucner, K. Przybysz, K. Przybysz Buzafa, *PloS one* **2016**, *11*, e0155809.
- [92] J. A. van den Akker, A. L. Lathrop, M. H. Voelker, L. R. Dearth **1958**, 416.
- [93] A. Torgnysdotter, A. Kulachenko, P. Gradin, L. Wågberg, *Journal of Composite Materials* **2007**, *41*, 1603.
- [94] Alexander, S. D., Marton, R., *Tappi* **1968**, *51*, 283.
- [95] Page, D. H., Seth, R. S., De Grâce, J. H., *Tappi* **1979**, *62*, 99.
- [96] H. Zhu, S. Zhu, Z. Jia, S. Parvinian, Y. Li, O. Vaaland, L. Hu, T. Li, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2015**, *112*, 8971.
- [97] A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, *39*, 262.
- [98] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken (Eds.), *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg **2014**.
- [99] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Funktionale Polymere*, in *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Spektrum. Berlin, Heidelberg **2014**, p. 511.
- [100] J. Kim, M. J. Serpe, L. A. Lyon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9512.
- [101] L. A. Connal, Q. Li, J. F. Quinn, E. Tjijto, F. Caruso, G. G. Qiao, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2620.
- [102] C. D. Sorrell, M. C. D. Carter, M. J. Serpe, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 425.
- [103] H.-G. Elias, *Chemische Struktur und Synthesen*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [104] W. Kuhn, O. Kunzle, A. Katchalsky, *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 1994.
- [105] I. Noda, T. Tsuge, M. Nagasawa, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 710.
- [106] A. Dobrynin, M. Rubinstein, *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 1049.
- [107] J. Koetz, S. Kosmella, *Polyelectrolytes and nanoparticles*, Springer, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [108] D. Braun, H. Cherdrón, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [109] D. Parasuraman, M. J. Serpe, *ACS applied materials & interfaces* **2011**, *3*, 2732.
- [110] A. Mateos-Maroto, L. Fernández-Peña, I. Abelenda-Núñez, F. Ortega, R. G. Rubio, E. Guzmán, *Polymers* **2022**, *14*.
- [111] N. Chen, Y. M. Lee, *Trends in Chemistry* **2022**, *4*, 236.
- [112] I. Szilagyi, G. Trefalt, A. Tiraferri, P. Maroni, M. Borkovec, *Soft Matter* **2014**, *10*, 2479.
- [113] M. Hubbe, H. Nanko, M. McNeal, *BioRes* **2009**, *4*, 850.
- [114] B. Bolto, J. Gregory, *Water Research* **2007**, *41*, 2301.
- [115] A. F. Thünemann, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1473.
- [116] F. L. Buchholz, *Superabsorbent Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA **2002**.
- [117] M. Turesson, C. Labbez, A. Nonat, *Langmuir* **2011**, *27*, 13572.
- [118] J. Forsman, S. Nordholm, *Langmuir* **2012**, *28*, 4069.
- [119] Q. Chang, J. Jiang, *Macromolecules* **2022**, *55*, 897.
- [120] J. von Liebig, *J Liebig's Ann Chem* **1834**, *11*, 139.

-
- [121] H. Rose, *Ann. Chem.* **1834**, *11*, 131.
- [122] C. Gerhardt, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *18*, 188.
- [123] A. Laurent, *Comptes Rend. Acad. Sci.* **1850**, *31*, 356.
- [124] J. H. Gladstone, J. D. Holmes, *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 225.
- [125] H. Wichelhaus, *Chem. Ber.* **1870**, 163.
- [126] H. N. Stokes, *American Chemical Journal* **1895**, *17*, 275.
- [127] H. N. Stokes, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 437.
- [128] H. N. Stokes, *American Chemical Journal* **1896**, *18*, 629.
- [129] H. N. Stokes, *American Chemical Journal* **1897**, *19*, 782.
- [130] H. Staudinger, *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 1073.
- [131] K. H. Meyer, H. Mark, *Chem. Ber.* **1928**, *67*, 1939.
- [132] K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W. Pankow, *Helv. Chim. Acta* **1936**, *67*, 1939.
- [133] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic polymers*, Oxford University Press, New York **2005**.
- [134] H. R. Allcock, R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4216.
- [135] H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1709.
- [136] H. R. Allcock, R. L. Kugel, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1716.
- [137] M. Dewar, JS, E. A. C. Lucken, Whitehead M. A., *J. Chem. Soc* **1960**, 2423.
- [138] M. Breza, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2000**, *505*, 169.
- [139] M. Breza, *Polyhedron* **2000**, *19*, 389.
- [140] M. Enlow, *Polyhedron* **2003**, *22*, 473.
- [141] A. B. Chaplin, J. A. Harrison, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8407.
- [142] H. R. Allcock, D. B. Patterson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 197.
- [143] H. R. Allcock, C. T.-W. Chu, *Macromolecules* **1979**, *12*, 551.
- [144] T. L. Evans, H. R. Allcock, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1981**, *16*, 409.
- [145] H. R. Allcock, *Chemistry and applications of polyphosphazenes*, Wiley-Interscience **2003**.
- [146] M. Gleria, R. de Jaeger, *Applicative aspects of poly(organophosphazenes)*, Nova Science Publishers, New York **2004**.
- [147] M. Deng, S. G. Kumbar, Y. Wan, U. S. Toti, H. R. Allcock, C. T. Laurencin, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3119.
- [148] H. R. Allcock, *Soft Matter* **2012**, *8*, 7521.
- [149] H. R. Allcock, *Dalton transactions (Cambridge, England 2003)* **2016**, *45*, 1856.
- [150] H. R. Allcock, *Synthesis, Structures, and Emerging Uses for Poly(organophosphazenes)*, in *Polyphosphazenes in biomedicine, engineering, and pioneering synthesis*, Vol. 1298, American Chemical Society. Washington, DC **2018**, p. 3.
- [151] H. R. Allcock, M. S. Connolly, J. T. Sisko, S. Al-Shali, *Macromolecules* **1988**, *21*, 323.
- [152] I. Teasdale, *European journal of inorganic chemistry* **2019**, *2019*, 1445.
- [153] H. R. Allcock, W. J. Cook, D. P. Mack, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2584.
- [154] H. R. Allcock, M. B. McIntosh, E. H. Klingenberg, M. E. Napierala, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5255.
- [155] H. R. Allcock, P. E. Austin, T. F. Rakowsky, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1622.
- [156] H. R. Allcock, T. J. Fuller, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2250.
- [157] H. R. Allcock, P. E. Austin, *Macromolecules* **1981**, *14*, 1616.
- [158] H. R. Allcock, J. Y. Chang, *Macromolecules* **1991**, *24*, 993.
- [159] H. R. Allcock, J. S. Rutt, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2852.
- [160] H. R. Allcock, J. S. Rutt, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1776.
- [161] H. R. Allcock, J. A. Dodge, L. S. van Dyke, C. R. Martin, *Polyphosphazenes Bearing Polymerizable Pyrrole, Thiophene and Furan Side Groups: Synthesis and Chemical Oxidation*, Defense Technical Information Center, Fort Belvoir, VA **1992**.
- [162] U. Diefenbach, H. R. Allcock, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4562.
- [163] Gwon Seok Gi, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2001**, *22*, 1243.

-
- [164] H. K. de Wolf, M. de Raad, C. Snel, M. J. van Steenberg, M. H. A. M. Fens, G. Storm, W. E. Hennink, *Pharmaceutical research* **2007**, *24*, 1572.
- [165] H. R. Allcock, T. J. Fuller, D. P. Mack, K. Matsumura, K. M. Smeltz, *Macromolecules* **1977**, *10*, 824.
- [166] H. R. Allcock, N. L. Morozowich, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 578.
- [167] A. K. Andrianov, A. Marin, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1581.
- [168] H. R. Allcock, S. R. Pucher, A. G. Scopelianos, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1071.
- [169] E. M. Ruiz, C. A. Ramírez, M. A. Aponte, G. V. Barbosa-Cánovas, *Biomaterials* **1993**, *14*, 491.
- [170] A. M. Ambrosio, H. R. Allcock, D. S. Katti, C. T. Laurencin, *Biomaterials* **2002**, *23*, 1667.
- [171] A. K. Andrianov, *Polyphosphazenes in Biomedicine, Engineering, and Pioneering Synthesis* **2018**, *1298*, 27.
- [172] Y. Zhang, K. Huynh, I. Manners, C. A. Reed, *Chemical Communications* **2008**, 494.
- [173] H. R. Allcock, R. J. Best, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 447.
- [174] J. Emsley, P. B. Udy, *Polymer* **1972**, *13*, 593.
- [175] H. R. Allcock, J. E. Gardner, K. M. Smeltz, *Macromolecules* **1975**, *8*, 36.
- [176] M. S. Sennett, G. L. Hagnauer, R. E. Singler, G. Davies, *Macromolecules* **1986**, *19*, 959.
- [177] A. N. Mujumdar, S. G. Young, R. L. Merker, J. H. Magill, *Macromolecules* **1990**, *23*, 14.
- [178] H. R. Allcock, S. R. Pucher, M. L. Turner, R. J. Fitzpatrick, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5573.
- [179] Y. S. Sohn, Y. H. Cho, H. Baek, O.-S. Jung, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7566.
- [180] G. L. Hagnauer, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **2007**, *16*, 385.
- [181] G. Tesi, C. M. Douglas, Haber, C. P, U.S. Patent 1963, 3,087,937, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1960**, *219*, 62.
- [182] U. Franz, O. Nuyken, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1993**, *26*, 3723.
- [183] G. Allen, C. J. Lewis, S. M. Todd, *Polymer* **1970**, *11*, 31.
- [184] E. D. Hornbaker, Li, H. M. U.S. Patents 94344, 1979, 1. 935629, 1. 167748, *European Patent Appl. 1980 (to Ethyl Corp.)* **1980**.
- [185] T. Kinoshita, Y. Ogata, K. Nishiuchi, Masuda, S. Japanese Patent 80/25475, to Otsuka Chem. Co. Ltd. (1980).
- [186] V. V. Kireev, A. V. Lomonosov, D. I. Skorovarov, Filippov, E. A. U.S.S.R. Patent SU 385980 **1973**.
- [187] R. de Jaeger, M. Helioui, E. Puskaric, *Novel polychlorophosphazenes and process for their preparation*, Google Patents, Google Patents.
- [188] R. de Jaeger, P. Potin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1993**, *76*, 223.
- [189] M. Helioui, R. de Jaeger, E. Puskaric, J. Heubel, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1982**, *183*, 1137.
- [190] Harry R. Allcock, *, James M. Nelson, and, Scott D. Reeves, Charles H. Honeyman and, and Ian Manners*, *Macromolecules* **1997**, *30*, 50.
- [191] Harry R. Allcock, *, Chester A. Crane, Christopher T. Morrissey, James M. Nelson, and, Scott D. Reeves, Charles H. Honeyman and, and Ian Manners*, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7740.
- [192] Charles H. Honeyman, Ian Manners, Christopher T. Morrissey, and Harry R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035.
- [193] M. Becke-Goehring, E. Fluck, W. Lehr, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1962**, *17*, 126.
- [194] E. Fluck, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1962**, *315*, 181.
- [195] E. F. Moran, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1968**, *30*, 1405.
- [196] L. E. Sutton, *Chemische Bindung und Molekülstruktur*, Springer, Berlin, Heidelberg **1961**.
- [197] E. Niecke, W. Bitter, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1973**, *9*, 127.
- [198] B. Wang, E. Rivard, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1690.

-
- [199] P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1875.
- [200] J. R. Klaehn, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5859.
- [201] K. Matyjaszewski, M. S. Lindenberg, M. K. Moore, M. L. White, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 465.
- [202] K. Matyjaszewski, M. K. Moore, M. L. White, *Macromolecules* **1993**, *26*, 6741.
- [203] R. A. Montague, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6721.
- [204] M. L. White, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 665.
- [205] B. Wang, *Macromolecules* **2005**, *38*, 643.
- [206] G. A. Carriedo, R. de La Campa, A. P. Soto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 2484.
- [207] H. R. Allcock, S. D. Reeves, C. R. de Denu, C. A. Crane, *Macromolecules* **2001**, *34*, 748.
- [208] V. Blackstone, A. J. Lough, M. Murray, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3658.
- [209] V. Blackstone, S. Pfirrmann, H. Helten, A. Staubitz, A. Presa Soto, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15293.
- [210] S. Rothmund, I. Teasdale, *Chemical Society reviews* **2016**, *45*, 5200.
- [211] S. Wilfert, H. Henke, W. Schoefberger, O. Brüggemann, I. Teasdale, *Macromolecular rapid communications* **2014**, *35*, 1135.
- [212] J. M. Nelson, H. R. Allcock, I. Manners, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3191.
- [213] H. R. Allcock, C. R. de Denu, R. Prange, J. M. Nelson, *Macromolecules* **1999**, *32*, 7999.
- [214] H. R. Allcock, S. D. Reeves, J. M. Nelson, C. A. Crane, I. Manners, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2213.
- [215] H. R. Allcock, S. D. Reeves, J. M. Nelson, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3999.
- [216] Y. Chang, S. C. Lee, K. T. Kim, C. Kim, S. D. Reeves, H. R. Allcock, *Macromolecules* **2001**, *34*, 269.
- [217] H. R. Allcock, J. M. Nelson, R. Prange, C. A. Crane, C. R. de Denu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5736.
- [218] S. Suárez Suárez, D. Presa Soto, G. A. Carriedo, A. Presa Soto, A. Staubitz, *Organometallics* **2012**, *31*, 2571.
- [219] D. Presa-Soto, G. A. Carriedo, R. de La Campa, A. Presa Soto, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2016**, *55*, 10102.
- [220] R. Prange, S. D. Reeves, H. R. Allcock, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5763.
- [221] S. Y. Cho, H. R. Allcock, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4484.
- [222] H. R. Allcock, E. S. Powell, Y. Chang, C. Kim, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7163.
- [223] Y. Chang, E. S. Powell, H. R. Allcock, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2912.
- [224] J. M. Nelson, A. P. Primrose, T. J. Hartle, H. R. Allcock, I. Manners, *Macromolecules* **1998**, *31*, 947.
- [225] R. Prange, H. R. Allcock, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6390.
- [226] H. R. Allcock, R. Prange, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6858.
- [227] H. R. Allcock, R. Prange, T. J. Hartle, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5463.
- [228] Y. Chang, J. D. Bender, M. V. B. Phelps, H. R. Allcock, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1364.
- [229] Y. Chang, R. Prange, H. R. Allcock, S. C. Lee, C. Kim, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8556.
- [230] Y. Chang, E. S. Powell, H. R. Allcock, S. M. Park, C. Kim, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2568.
- [231] H. R. Allcock, S. Y. Cho, L. B. Steely, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8334.
- [232] N. R. Krogman, L. Steely, M. D. Hindenlang, L. S. Nair, C. T. Laurencin, H. R. Allcock, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1126.
- [233] A. P. Soto, I. Manners, *Macromolecules* **2009**, *42*, 40.
- [234] A. L. Weikel, S. Y. Cho, N. L. Morozowich, L. S. Nair, C. T. Laurencin, H. R. Allcock, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1459.
- [235] Z. Tian, X. Liu, C. Chen, H. R. Allcock, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2502.

- [236] M. d. L. A. Cortes, R. de La Campa, M. L. Valenzuela, C. Díaz, G. A. Carriedo, A. Presa Soto, *Molecules* (Basel, Switzerland) **2019**, *24*.
- [237] D. Leibig, J. Morsbach, E. Grune, J. Herzberger, A. H. Müller, H. Frey, *Chemie in unserer Zeit* **2017**, *51*, 254.
- [238] C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3.
- [239] Y. Xia, B. Gates, Z.-Y. Li, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 409.
- [240] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* **2003**, *44*, 6725.
- [241] G. M. Whitesides, *Small* **2005**, *1*, 172.
- [242] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2505.
- [243] M. Ebbesen, T. G. Jensen, *Journal of biomedicine & biotechnology* **2006**, *2006*, 51516.
- [244] G. Liu, M. Lazzari, S. Lecommandoux (Eds.), *Block copolymers in nanoscience*, John Wiley distributor, Weinheim, Chichester **2006**.
- [245] H.-E. Schaefer, *Nanoscience*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2010**.
- [246] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1403.
- [247] F. C. Simmel, *Chemie in unserer Zeit* **2013**, *47*, 164.
- [248] J.-H. Lee, C. Y. Koh, J. P. Singer, S.-J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 532.
- [249] Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 12268.
- [250] G. A. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry*, Royal Society of Chemistry **2015**.
- [251] C. Barner-Kowollik, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5001.
- [252] J. Ramsden, *Nanotechnology*, Elsevier/William Andrew, Oxford **2016**.
- [253] A. A. Kulkarni, G. S. Doerk, *Nanotechnology* **2022**, *33*.
- [254] K. Singh, A. Biharee, A. Vyas, S. Thareja, A. K. Jain, *Current pharmaceutical design* **2022**.
- [255] A. Blanz, S. P. Armes, A. J. Ryan, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 267.
- [256] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today* **2008**, *3*, 38.
- [257] L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168.
- [258] Lifeng Zhang, Adi Eisenberg, *Polymers for Advanced Technologies* **1998**, *9*, 677.
- [259] C. Li, Q. Li, Y. V. Kaneti, D. Hou, Y. Yamauchi, Y. Mai, *Chemical Society reviews* **2020**, *49*, 4681.
- [260] P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic block copolymers*, Elsevier, Amsterdam **2000**.
- [261] D. E. Discher, F. Ahmed, *Annual review of biomedical engineering* **2006**, *8*, 323.
- [262] K. Letchford, H. Burt, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, *65*, 259.
- [263] Z. Deng, S. Liu, *Polymer* **2020**, *207*, 122914.
- [264] M. SZWARC, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [265] M. SZWARC, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
- [266] D. BASKARAN, A. MULLER, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 173.
- [267] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and living polymerizations*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [268] A. H. N. Hadjichristidis, *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, Springer **2015**.
- [269] G. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ **2004**.
- [270] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer Spektrum, Berlin **2014**.
- [271] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and living polymerizations*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [272] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720.
- [273] M. R. K. Sheikh, K. Tharanikkarasu, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4384.

-
- [274] H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1994**, *27*, 35.
- [275] S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, and Ph. Teyssié*, *Macromolecules* **1990**.
- [276] Akira Hirao, Hideshige Kato, Kazuo Yamaguchi, and Seiichi Nakahama*, *Macromolecules* **1985**.
- [277] N. Hadjichristidis, S. Pispas, H. Iatrou, M. Pitsikalis, *Linking Chemistry and Anionic Polymerization*, Bentham Science Publishers **2002**.
- [278] H.-G. Elias, *Chemische Struktur und Synthesen*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [279] H. Sadek, R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5905.
- [280] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597.
- [281] R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5059.
- [282] K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12439.
- [283] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2884.
- [284] M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, *Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects*, in *Polymer Particles*, Vol. 175, Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **2005**, p. 1.
- [285] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, Weinheim **2009**.
- [286] S. Kawaguchi, K. Ito, *Dispersion Polymerization*, in *Polymer Particles*, Springer, Berlin, Heidelberg **2005**, p. 299.
- [287] R. Arshady, *Colloid Polym Sci* **1992**, *270*, 717.
- [288] M. Antonietti, K. Tauer, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 207.
- [289] W. D. Harkins, *A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization I* **1947**.
- [290] W. V. Smith, R. H. Ewart, *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 592.
- [291] W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 217.
- [292] R. M. Fitch, C.-H. Tsai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1970**, 703.
- [293] J. Ugelstad, F. K. Hansen, *Rubber Chemistry and Technology* **1976**, *49*, 536.
- [294] R. M. Fitch, R. C. Watson, *Journal of Colloid and Interface Science* **1979**, *68*, 14.
- [295] F. K. Hansen, J. Ugelstad, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1953.
- [296] R. Zimehl, G. Lagaly, J. Ahrens, *Colloid & Polymer Sci* **1990**, *268*, 924.
- [297] I. Cho, K.-W. Lee, *J Appl Polym Sci* **1985**, *30*, 1903.
- [298] J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1985**, *72*, 161.
- [299] C. S. Chern, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 443.
- [300] J. Overbeek, *Advances in Colloid and Interface Science* **1982**, *15*, 251.
- [301] X. Xu, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7940.
- [302] L. González-Urbina, K. Baert, B. Kolaric, J. Pérez-Moreno, K. Clays, *Chemical reviews* **2012**, *112*, 2268.
- [303] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, A. Blanco, C. López, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 30.
- [304] D. H. Napper, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2089.
- [305] T. I. Min, A. Klein, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, *21*, 2845.
- [306] J. C. Daniel, *Makromol. Chem.* **1985**, *10*, 359.
- [307] M. Okubo, S. Yamaguchi, T. Matsumoto, *J Appl Polym Sci* **1986**, *31*, 1075.
- [308] K. Landfester, H. W. Spiess, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 451.
- [309] Y. Duda, F. Vázquez, *Langmuir* **2005**, *21*, 1096.
- [310] Y. C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3779.
- [311] Y.-C. Chen, V. Dimonie, M. S. El-Aasser, *J Appl Polym Sci* **1991**, *42*, 1049.
- [312] Victoria Dimonie, M. S. El-Aasser, *Pure and Applied Chemistry* **1992**, 1691.
- [313] D. C. Sundberg, A. P. Casassa, J. Pantazopoulos, M. R. Muscato, B. Kronberg, J. Berg, *J Appl Polym Sci* **1990**, *41*, 1425.

-
- [314] Y. G. Durant, D. C. Sundberg, *J Appl Polym Sci* **1995**, *58*, 1607.
- [315] J. M. Stubbs, Y. G. Durant, D. C. Sundberg, *Comptes Rendus Chimie* **2003**, *6*, 1217.
- [316] D. C. Sundberg, Y. G. Durant, *Polymer Reaction Engineering* **2003**, *11*, 379.
- [317] H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky, D. F. Shriver, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1508.
- [318] S. Grennbaum, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1042.
- [319] M. A. Pfeiffer, *Polymerelektrolyte auf der Basis von Polyphosphazenen für den Einsatz in Lithiumionenbatterien*. Technische Universität Darmstadt **2021**.
- [320] F. C. M. Chen, N. L. Benoiton, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 3310.
- [321] M. Nauhardt, *Synthese funktionalisierter Blockcopolymere als potentielle Haft- und Phasenvermittler zwischen Kunststoff und Glas*. Technische Universität Darmstadt **2018**.
- [322] C. Bucher, *Polyphosphazene als Membranmaterialien für PEM-Brennstoffzellen: Synthesen und Charakterisierung*. Technische Universität Darmstadt **2019**.
- [323] Malvern Instruments Ltd., *Zetasizer - nano series; user manual mano485* **2013**.
- [324] L. Frás, L.-S. Johansson, P. Stenius, J. Laine, K. Stana-Kleinschek, V. Ribitsch, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *260*, 101.
- [325] Thomas Luxbacher, *The ZETA Guide - Principles of the streaming potential technique*, Anton Paar GmbH **2014**.
- [326] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485.
- [327] H. Sehaqui, L. A. Berglund, Q. Zhou, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2013**, *28*, 182.
- [328] G. Wypych (Ed.), *Handbook of plasticizers*, ChemTec Publishing, Toronto, Ontario **2017**.

9. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Entwicklung der Kunststoffproduktion der OECD-Länder in Mio. Tonnen. Abbildung mit Genehmigung übernommen aus Referenz^[1]. 1
- Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Konzepts zur Realisierung elastischer Papiere. In konventionellen Papieren sind die Fasern über rigide Wasserstoffbrückenbindungen [H] verknüpft. Das Konzept dieser Arbeit sieht vor, die Zellstofffasern mit elastischen, sphärischen Polymerpartikeln (rot) durch elektrostatische Wechselwirkungen zu verknüpfen. 5
- Abbildung 3:** Eigenschaften des zu synthetisierenden Polymers sowie Strategien zum Erhalt der sphärischen Morphologie..... 6
- Abbildung 4:** Aufbau des herzustellenden kolloidalen Polymersystems. Der Kern aus Polystyrol (PS, blau) dient zur Formgebung, während die Schale aus Polybutylacrylat (PBuA, grau) dem Partikel Elastizität verleiht. Auf die äußerste Schicht soll ein Polyaminophosphazen (rot) als Polyelektrolyt aufgebracht werden..... 7
- Abbildung 5:** Aufbau des herzustellenden mizellaren Systems aus amphiphilen BCP-Mizellen. Bestehend aus einem hydrophoben Polyisopren-Kern (PI, schwarz) und einem hydrophilen Polyaminophosphazen (rot) können sich über Selbstanordnung BCP-Mizellen bilden. 8
- Abbildung 6:** Strukturbausteine der Cellulose. Die Wiederholungseinheit Cellobiose besteht aus β -D-Glucoseeinheiten, die über eine β -1,4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Diese können starke intramolekulare Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen eingehen (blau gestrichelt)..... 9
- Abbildung 7:** Supramolekulare Struktur von Cellulose. Über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen benachbarter Cellulosepolymere (rot gestrichelt), können sich kristalline und amorphe Bereiche ausbilden. In Anlehnung an die Literatur.^[79] 10
- Abbildung 8:** Fransenfibrillarmodell nach HAERLE et. al. Die kristallinen Domänen (exemplarisch rot markiert) sind von amorphen Bereichen (exemplarisch blau markiert) umgeben. Mit Genehmigung übernommen und bearbeitet aus Referenz^[31]. 10
- Abbildung 9:** Hierarchischerer Aufbau der Papierfasern. Cellulosepolymere ordnen sich in Verbindung mit Begleitstoffen zu Mikro-, Makrofibrillen und schlussendlich zu Papierfasern an. Mit Genehmigung unverändert übernommen aus Referenz^[80]. REM Bilder mit Genehmigung verwendet aus Referenz^[81]. 11
- Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Formänderung in Folge einer Krafteinwirkung. (a) Normalspannung σ (b) Schub- oder Scherspannung τ . Mit Genehmigung unverändert übernommen aus Referenz^[82] 12
- Abbildung 11:** Analogie des HOOKE´schen Gesetzes und einer linear elastischen Dehnung. In Anlehnung an die Literatur.^[82] 14
- Abbildung 12:** Spannungs-Dehnungsdiagramm inkl. Einteilung in die verschiedenen Bereiche. In Anlehnung an die Literatur.^[82,84] 15

Abbildung 13: Schematischer Aufbau des Prüfsystems sowie die zeitliche Änderung von Spannung und Dehnung der DM(T)A mittels erzwungener Schwingung. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz. ^[86]	16
Abbildung 14: Visualisierung der plastischen Verformung von Papier, die auf den Bruch der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fasern zurückgeführt werden kann. In Anlehnung an die Literatur. ^[96]	19
Abbildung 15: Ausgewählte Strukturen schwacher und starker Polyelektrolyte.	20
Abbildung 16: pH-Wert abhängiges Dissoziations-Assoziationsgleichgewicht am Beispiel von PAA und PVA.	21
Abbildung 17: Visualisierung des Polyelektrolyteffekts. Schwarze Kugeln: kationischer oder anionischer Polyelektrolyt. Rote Kugeln: niedermolekulare Gegenionen. In Anlehnung an die Literatur. ^[106]	21
Abbildung 18: Theorien zur Beschreibung der elektronischen Bindungsstruktur im <i>Backbone</i> des Polydichlorophosphazens. Links: das Inselmodell nach DEWAR et al. Rechts: das ionische Bindungsmodell nach CHAPLIN et al. In Anlehnung an die Literatur. ^[133]	23
Abbildung 19: Exemplarische Darstellung einiger synthetisierter Polyaminophosphazene.	26
Abbildung 20: Veranschaulichung der Polymerisation von TCPA mittels Initiatorsystemen wie $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit PCl_5 oder Phosphorane Ph_3PCl_2 . Werden derartige Initiatorsysteme verwendet, fungieren diese als „Wand“ und führen so zu einem monodirektionalen Kettenwachstum. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz ^[206] . ©2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.	30
Abbildung 21: Schematisches Darstellung verschiedener Architekturen von Diblockcopolymeren in wässrigen oder organischen Medien in Abhängigkeit des Packungsparameters p . Für eine präzise Beschreibung der einzelnen Strukturen sei auf die Literatur verwiesen. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz ^[259] . © The Royal Society of Chemistry 2020.	33
Abbildung 22: TEM-Bilder sphärischer Mizellen der PS- <i>b</i> -KPCPP BCP. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz ^[223] . Copyright © 2005 Wiley Periodicals, Inc.	34
Abbildung 23: FOUSS-WINTSTEIN-Gleichgewicht, welches den Zustand der Solvatisierung der Ionenpaare in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels beschreibt. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels nimmt die Ionenbeweglichkeit und damit die Nucleophilie des anionischen Kettenendes zu, was eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. In Anlehnung an die Literatur ^[282]	37
Abbildung 24: Visualisierung des Polymerisationsverlaufs der Emulsions-polymerisation nach HARKINS et al. sowie der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Umsatz. In Anlehnung an die Literatur. ^[285,289]	39
Abbildung 25: Partikelmorphologien, die über die <i>starved-feed</i> -Emulsionspolymerisation erhalten werden können. Von links nach rechts: Kern-Schale-Partikel, Gradient-Partikel, Multi-Kern-Partikel, Januspartikel, Himbeerpartikel. In Anlehnung an die Literatur. ^[309]	41
Abbildung 26: Herzustellende Polymerbausteine, die in einem konvergenten Syntheseschritt zum gewünschten Polymer zusammengefügt werden.	42
Abbildung 27: Ausschnitte der ^{31}P -NMR-Spektren (in CDCl_3) von TCPA (links) und PDCP (rechts).	44

Abbildung 28:	Ausschnitt der Elugramme der GPC mit DMF und LiBr als Eluent von MAP, MA-MEEP und MEEP sowie des Rohprodukts von MAP.....	45
Abbildung 29:	Darstellung der ³¹ P-NMR und ¹ H-Spektren von MAP (in D ₂ O; rot), MA-MEEP (in CDCl ₃ ; grün) und MEEP (in CDCl ₃ ; blau).....	46
Abbildung 30:	Allgemeine und zu erwartende Strukturformeln von MAP, MA-MEEP und MEEP, die mittels der kationischen Polymerisation von TCPA 4 hergestellt wurden. Dabei ergeben sich für die -PR ₄ -Endgruppe von MA-MEEP theoretisch fünf verschiedene Möglichkeiten (EG1-5).....	48
Abbildung 31:	Ausschnitt überlagerter Thermogramme des zweiten Heizlaufs der DSC-Messungen von MAP, MA-MEEP (von -100°C – 140°C) und MEEP (von -100°C – 25°C). Es können folgende Glasübergangstemperaturen ermittelt werden: MAP: $T_g = 110^\circ\text{C}$; MA-MEEP: $T_g = -52^\circ\text{C}$; MEEP: $T_g = -74^\circ\text{C}$	49
Abbildung 32:	DLS-Messungen der Kern- und Kern-Schale-Partikel (A) sowie exemplarisch TEM-Aufnahmen der Kern-Schale-Partikel (B): PS-PBuA; (C): PS-PBuA-PBuA.	52
Abbildung 33:	REM-Aufnahmen der PS-PBuA- (A) sowie der PS-PBuA-PBuA-Partikel (B). ..	52
Abbildung 34:	DLS-Messungen von PS-PBuA-MAMEEP (E1/2) (A) sowie exemplarische TEM-Aufnahmen von E1 (B) und E2 (C).	54
Abbildung 35:	REM-Aufnahmen von E1 (A) und E2 (B). Die Monodispersität der Partikel kann qualitativ bestätigt werden.....	54
Abbildung 36:	Ergebnisse der EDX-Messung von Bereichen ohne Polymerpartikel (schwarz) und mit Polymerpartikel E1 (rot) und E2 (blau). Es kann für Proben mit E1 und E2 qualitativ ein Signal bei 2,01 keV festgestellt werden, welches der Anregungsenergie der K _α -Schale von Phosphor entspricht.....	55
Abbildung 37:	pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der Suspensionen E1 und E2 sowie der PS-PBuA-Partikel. Die Konzentrationen der gemessenen Emulsionen betragen jeweils 0,1 wt% in H ₂ O.	56
Abbildung 38:	Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PS-PBuA und E1 (-80°C bis 25°C).	57
Abbildung 39:	pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen der Emulsionen E1 und E2 nach Reaktion mit Methyljodid (E1Q und E2Q). Die Konzentration der Emulsionen beträgt 0,1 wt%.....	59
Abbildung 40:	Erfolgreich realisiertes Konzept zur Herstellung elastischer, kationischer Polymerkolloide auf Basis PPZ-funktionalisierter PS-PBuA-Latexpartikel.....	60
Abbildung 41:	Elugramme der PI-Homopolymere.....	63
Abbildung 42:	Ausschnitt des ³¹ P- und ¹ H-NMR-Spektrums des PI ₁₄₃ -Homopolymers in CDCl ₃ . ³¹ P: Es ist das erwartete Signal der Endgruppe bei $\delta = -17$ ppm zu sehen. ¹ H: alle erwarteten Signale der Regioisomere können beobachtet werden.	63
Abbildung 43:	MALDI-TOF-MS Spektrum von PI ₁₄₃ . Zu erkennen sind zwei diskrete Verteilungen. Grün: das erwartete Produkt. Lila: das oxidierte Produkt.	65
Abbildung 44:	Ausschnitt der ³¹ P-NMR-Spektren von PI ₁₄₃ (rot), des PI ₁₄₃ -Makroinitiators (grün), des Monomers TCPA (türkis) und des Precursorpolymers PDCP (blau) in CDCl ₃ . Charakteristische Signale der Verbindungen sind farblich hervorgehoben.	67

Abbildung 45: Elugramme der PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PPZ Polymere aus der GPC-Analyse. (A) RI-Detektor; (B) UV-Detektor. Als Eluent wurde THF mit 2vol% DEA verwendet.....	68
Abbildung 46: Darstellung der ¹ H- und ³¹ P-NMR-Spektren in CDCl ₃ , inklusive der Zuordnung der Protonen von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP (rot), PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MA-MEEP (grün) und PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MEEP (blau).....	69
Abbildung 47: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung der PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PPZ Polymere von -80°C bis 50°C.	71
Abbildung 48: Links: DLS der PI- <i>b</i> -MAP und PI- <i>b</i> -MAMEEP Polymere sowie exemplarische REM- und TEM Aufnahmen (Mitte und Rechts) des Polymers PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP. Die Charakterisierungen erfolgten in einem THF/H ₂ O-Gemisch (1:4 w/w) mit einem Polymeranteil von 0,05wt%.	73
Abbildung 49: DLS von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP bei verschiedenen Konzentrationen (THF/H ₂ O = 1:4)....	74
Abbildung 50: Zetapotentialmessungen der PI- <i>b</i> -PPZ Polymerdispersionen (0,05wt% in THF/H ₂ O = 1:4) in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	75
Abbildung 51: Erfolgreiche Synthese sphärischer, kationischer Polymere auf Basis PPZ-haltiger Blockcopolymere.	77
Abbildung 52: Graphische Darstellung der Leitfähigkeitstitrations von BWL und TOx-BWL..	79
Abbildung 53: Links: pH-Wert abhängige Zetapotentialmessungen von BWL und TOx-BWL bei entsprechenden Leitfähigkeiten. Die Konzentration der Fasern beträgt 0,1 wt%. Rechts: Polyelektrolyttitration der Fasern BWL und TOx-BWL nach Adsorption des kationischen Polyelektrolyten PDADMAC.	80
Abbildung 54: Verwendete Apparatur zu Herstellung einheitlicher Papiere mit Polymeradditiv bestehend aus einem Sieb (<i>d</i> = 25 mm), Siebträger, Saugflasche, Woulfscche Flasche und Vakuumpumpe.....	82
Abbildung 55: Referenzpapiere aus Baumwolllinters (BWL; A) und oxidierten Baumwolllinters (TOx-BWL; B).	84
Abbildung 56: REM-Aufnahmen von Papierproben aus reinen Baumwolllinters BWL (A) und oxidierten Baumwolllinters TOx-BWL (B).....	84
Abbildung 57: Herstellungsschema zur Bildung von Papieren mit den aus Abschnitt 5.1 synthetisierten Emulsionen E1, E1Q und E2 als Additiv.	85
Abbildung 58: Visualisierung der gravimetrischen Analyse der Papierherstellung in Abhängigkeit des Additivanteils.....	87
Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Papiere aus BWL bei Variation des Additivanteils.	88
Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Papiere aus TOx-BWL bei Variation des Additivanteils.	89
Abbildung 61: Visuelle Unterschiede bei Variation der Durchmischungsmethode und Zeit.	91
Abbildung 62: REM-Aufnahmen von Papieren aus BWL oder TOx-BWL mit 33wt% E1Q bei pH ca. 7 nach 18h schütteln.....	92
Abbildung 63: Herstellungsschema zur Bildung von Papieren mit den aus Abschnitt 4.3 synthetisierten BCP als Additiv.	94
Abbildung 64: Exemplarische REM-Aufnahmen der Papierproben BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP und TOx-BWL/PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP.....	95

Abbildung 65: Probenpräparation der Papiere in 25 mm lange und 5 mm breite Streifen zur mechanischen Analyse mittels DMTA.	99
Abbildung 66: Zug-Dehnungs- und DMTA Kurven (30°C-180°C; Heizrate: 2 K/min) der Papierproben.....	100
Abbildung 67: Gemittelte E-Module <i>E</i> der Messung mehrerer Papierproben mittels Zug-Dehnungsexperimenten inklusive Abweichungen.	101
Abbildung 68: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren des Experiments TCPA_13. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -54 ppm (s). ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0,17 ppm (s, 9H, H1).	160
Abbildung 69: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren des Experiments TCPA_14. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -54 ppm (s). ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0,17 ppm (s, 9H, H1).	160
Abbildung 70: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren des Experiments TCPA_17. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -54 ppm (s). ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 0,17 ppm (s, 9H, H1).	160
Abbildung 71: ³¹ P-NMR-Spektrum des Initiators 6a und von PDCP 2 . ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -18 ppm (s).	161
Abbildung 72: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von MAP. ³¹ P-NMR (D ₂ O): δ = 8 ppm. ¹ H-NMR (D ₂ O): δ = 2,70-2,35 ppm (m, 3H, H1).	162
Abbildung 73: Molekulargewichtsverteilung der GPC von MAP (DMF/LiBr) gegen einen PMMA-Standard.	162
Abbildung 74: Gesamtes MALDI-TOF-MS-Spektrum von MAP (oben) sowie ein Ausschnitt (unten), der die Wiederholungseinheit für MAP bestätigt.	163
Abbildung 75: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von MA-MEEP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = 4-2 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4,07-3,96 ppm (m, 2H, H1); 3,65-3,51 ppm (m, 6H, H2-4); 3,35 ppm (s, 3H, H5); 2,70-2,35 ppm (m, 3H, H6).	164
Abbildung 76: Molekulargewichtsverteilung der GPC (DMF/LiBr) von MA-MEEP gegen einen PMMA-Standard.	164
Abbildung 77: Gesamtes MALDI-TOF-MS-Spektrum von MA-MEEP (oben) sowie ein Ausschnitt (unten), welcher die Wiederholungseinheit für MA-MEEP bestätigt.	165
Abbildung 78: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von MA-MEEP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -8 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 4,07-3,96 ppm (m, 2H, H1); 3,65-3,51 ppm (m, 6H, H2-4); 3,35 ppm (s, 3H, H5).	166
Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilung der GPC (DMF/LiBr) von MEEP gegen einen PMMA-Standard.	166
Abbildung 80: Gesamtes MALDI-TOF-MS-Spektrum von MEEP (oben) sowie ein Ausschnitt (unten), welcher die Wiederholungseinheit für MEEP bestätigt.	167
Abbildung 81: Ergebnisse der Elementaranalyse.	168
Abbildung 82: Ergebnisse der Molekulargewichtsverteilung der GPC-LS-Analyse der Experimente links: BB15 PI ₁₄₃ -PPh ₂ und rechts: BB14 PI ₃₃₃ -PPh ₂	169
Abbildung 83: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP. ¹ H-NMR (THF- <i>d</i> ₈): δ = 5,9-5,5 ppm (m; H2; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H1,3H); 4,8-4,5 (m; H3; 2H); 2,70-2,35 ppm (m, 3H, H5); 2,4-0,6 ppm (m; PI backbone).	170
Abbildung 84: Elugramme der GPC-Analyse von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP unterschiedlicher Detektoren. (A): RI-Detektor; (B): VWD-Detektor	170

Abbildung 85: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP von -30°C – 70°C.	170
Abbildung 86: DLS-Messungen (A); TEM-Aufnahme (B) sowie REM-Bild (C) von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w).....	171
Abbildung 87: pH-Wert abhängiger Verlauf des Zetapotentials von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w).	171
Abbildung 88: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = 4-2 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H ₂ ; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H ₁ ,3H); 4,8–4,5 (m; H ₃ ; 2H); 4,07–3,96 ppm (m, 2H, H ₅); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H ₆ -8); 3,35 ppm (s, 3H, H ₉); 2,70 2,35 ppm (m, 3H, H ₁₀); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone).	172
Abbildung 89: Elugramme der GPC-Analyse von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP unterschiedlicher Detektoren. (A): RI-Detektor; (B): VWD-Detektor.	172
Abbildung 90: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP von -100°C – 50°C.	172
Abbildung 91: (A)DLS-Messungen; (B) TEM-Aufnahme sowie (C) REM-Bild von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w).....	173
Abbildung 92: pH-Wert abhängiger Verlauf des Zetapotentials von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w).	173
Abbildung 93: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -8 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H ₂ ; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H ₁ ,3H); 4,8–4,5 (m; H ₃ ; 2H); 4,07–3,96 ppm (m, 2H, H ₅); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H ₆ -8); 3,35 ppm (s, 3H, H ₉); 2,4 0,6 ppm (m; PI backbone).	174
Abbildung 94: Elugramme der GPC-Analyse von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MEEP unterschiedlicher Detektoren. (A): RI-Detektor; (B): VWD-Detektor.	174
Abbildung 95: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MEEP von -100°C – 50°C.	174
Abbildung 96: TEM-Aufnahme von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MEEP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w)	175
Abbildung 97: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = 7 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H ₂ ; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H ₁ ,3H); 4,8–4,5 (m; H ₃ ; 2H); 2,70-2,35 ppm (m, 3H, H ₅); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone).	175
Abbildung 98: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = 4-2 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H ₂ ; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H ₁ ,3H); 4,8–4,5 (m; H ₃ ; 2H); 4,07–3,96 ppm (m, 2H, H ₅); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H ₆ -8); 3,35 ppm (s, 3H, H ₉); 2,70 2,35 ppm (m, 3H, H ₁₀); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone).	176
Abbildung 99: (A) REM-Aufnahme und (B) TEM-Bild von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w)	176
Abbildung 100: ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MEEP. ³¹ P/ ¹ H-NMR-Spektren von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP. ³¹ P-NMR (CDCl ₃): δ = -8 ppm. ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H ₂ ; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H ₁ ,3H); 4,8–4,5 (m; H ₃ ; 2H); 4,07–3,96 ppm (m, 2H, H ₅); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H ₆ -8); 3,35 ppm (s, 3H, H ₉); 2,4 0,6 ppm (m; PI backbone).	177
Abbildung 101: TEM-Aufnahme von PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MEEP (0,05wt%; THF/H ₂ O = 1:4 w/w).....	177

Abbildung 102:	Ergebnisse der Elementaranalyse der PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PPZ-Polymere.....	178
Abbildung 103:	Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Papiere.	178
Abbildung 104:	Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Papiere.	179
Abbildung 105:	Zug-Dehnungsdiagramme der Referenzpapiere aus BWL.	179
Abbildung 106:	Zug-Dehnungsdiagramme der Papiere aus BWL und Polymerlatex E1Q und E2.....	180
Abbildung 107:	Zug-Dehnungsdiagramme der Papiere aus BWL und PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PPZ-BCP.....	180

10. Schemataverzeichnis

Schema 1:	Allgemeine Herstellung von Poly(organo)phosphazene inkl. Zwischenstufen. ...	23
Schema 2:	Herstellung von Polyaminophosphazenen sowie potentielle Herausforderungen, die bei der Synthese von Polyaminophosphazenen beachtet werden müssen. In Anlehnung an die Literatur. ^[153]	25
Schema 3:	Zusammenfassung der verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten des Precursorpolymers PDCP 2 (blau).....	27
Schema 4:	PCl ₅ -initiierte Polymerisation von Trichloro-(<i>N</i> -trimethylsilyl)-Phosphoranimin (TCPA, 4).	28
Schema 5:	Syntheschema zur Herstellung von TCPA nach MANNERS et al. ^[198]	28
Schema 6:	Postulierter Reaktionsmechanismus der kationischen Polymerisation von TCPA 4 . In Lösung liegt PCl ₅ als ionische Struktur vor, die von einem Stickstoffatom des TCPAs unter Bildung eines Phosphoniumkations (rot) nucleophil angegriffen wird. Nach weiterer Monomeranlagerung bilden sich zunächst niedermolekulare Phosphazenumsalze bis schlussendlich das polymere PDCP erhalten wird. In Anlehnung an die Literatur. ^[206]	29
Schema 7:	<i>In-situ</i> Generierung substituierter Dichlorotriphenylphosphorane, welche als Initiator für die kationische Polymerisation von 4 fungieren, wodurch endgruppenfunktionalisierte Precursorpolymere erhalten werden. In Anlehnung an die Literatur. ^[211]	31
Schema 8:	Synthesemethode von Polystyrol- <i>b</i> -Polyphosphazenen, PS- <i>b</i> -PPZ, mittels sequentieller anionischer und kationischer Polymerisation. In Anlehnung an die Literatur. ^[206]	32
Schema 9:	Exemplarische Darstellung der anionischen Polymerisation inkl. der kinetischen Teilschritte von Styrol 12 mit <i>n</i> -BuLi 13 als Initiator sowie Chlordiphenylphosphin 10 (= X-EC) als Terminierungsreagenz. In Anlehnung an die Literatur. ^[270]	36
Schema 10:	Strukturisomere von Polyisopren (PI), welche sich in Abhängigkeit des Lösungsmittels bilden. In unpolaren Lösungsmitteln bildet sich fast ausschließlich <i>trans/cis</i> -1,4-PI, während sich in polaren Lösungsmitteln 1,2- und 3,4-Verknüpfungen bilden. In Anlehnung an die Literatur ^[270,283]	37
Schema 11:	Reaktionsschema zur Synthese der Polyphosphazene MAP, MA-MEEP und MEEP.	43
Schema 12:	Syntheschema zur Herstellung der PS-PBuA Kern-Schale-Partikel.	51
Schema 13:	Syntheschema zur Funktionalisierung der Kern-Schale-Partikel mit den hergestellten Polyaminophosphazenen.....	53
Schema 14:	Syntheseroute zur Methylierung der Aminfunktionalitäten zu quaternären Aminen des oberflächengebundenen Polyphosphazens MA-MEEP.....	58
Schema 15:	Darstellung der Synthese von PI- <i>b</i> -PPZ Blockcopolymeren mittels sequenzieller anionischer und kationischer Polymerisation.....	61
Schema 16:	Synthese von Polyisopren in THF mit Chlordiphenylphosphin als funktionale Endgruppe.....	62
Schema 17:	Reaktionsschema zur kationischen Polymerisation von TCPA 4 mit den funktionalisierten PI-Homopolymeren als Makroinitiatoren zur Synthese von PI- <i>b</i> -PDCP.	65

Schema 18: Polymeranaloge Umsetzung des Präcursorpolymers PDCP.	67
Schema 19: Syntheseroute zur selektiven Oxidation der C ⁶ -Einheit der Cellulose von Baumwollinters.....	78

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Elastizitätsmodule einiger ausgewählter Materialien. ^[83]	14
Tabelle 2:	Eigenschaften und (mögliche) Anwendungsbereiche gewählter Poly(organo)phosphaze in Abhängigkeit der verwendeten Substituenten. ^[149] ..	24
Tabelle 3:	Theoretische und experimentelle Molekulargewichte M_n , M_w sowie D und Polymerisationsgrade P_n der Signale aus den Elugrammen in Abbildung 28	45
Tabelle 4:	Partikeldurchmesser d sowie die prozentuale Abweichung σ und Volumenanteile der PBuA Schale der PS-PBuA-Partikel, die aus DLS- und TEM-Messungen erhalten wurden.	52
Tabelle 5:	Partikeldurchmesser d sowie die prozentuale Abweichung σ Emulsionen E1 und E2, die aus DLS- und TEM-Messungen erhalten wurden.	54
Tabelle 6:	Theoretische und gemittelte, experimentelle Zusammensetzung einer Doppelbestimmung der CHN-Elementaranalyse der Partikel aus E1 und E2 sowie die Abweichung σ	57
Tabelle 7:	Molekulargewichte M_n und M_w , Dispersitäten δ und experimentell ermittelte Polymerisationsgrade $P_{n,exp}$ der GPC-MALLS Analyse (Eluent: THF) der PI-Homopolymere.	63
Tabelle 8:	Stoffmengenanteile des PI-Homopolymers PI ₁₄₃	64
Tabelle 9:	Polymerisationsgrade P_n sowie theoretische Stoffmengenanteile X der einzelnen Polymersegmente.	66
Tabelle 10:	Stoffmengenanteile X der Methylamino- und Ethergruppen der Polyphosphazensegmente der PI- <i>b</i> -MAMEEP Polymere.	69
Tabelle 11:	Theoretische und experimentelle Stoffmengenanteile X und Polymerisationsgrade P_n der einzelnen Polymersegmente, die über die ¹ H NMR-Auswertung erhalten wurden.	70
Tabelle 12:	Theoretische und experimentelle Molekulargewichte M_n der einzelnen Polymersegmente sowie des Blockcopolymer M_{BCP}	70
Tabelle 13:	Experimentell ermittelte Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blockcopolymere, die aus den DSC-Thermogrammen erhalten wurden.	72
Tabelle 14:	Mizellendurchmesser d und prozentuale Abweichungen σ der Blockcopolymere, die aus den einzelnen Charakterisierungsmethoden erhalten wurden.	73
Tabelle 15:	Gemittelte Ergebnisse der Leitfähigkeitstitrations von BWL und TOx-BWL der Äquivalenzpunkte (EP), der Gesamtverbrauch des Titranden NaOH ($V_{NaOH;exp}$), die experimentell ermittelte Stoffmenge der Carboxy-funktionalitäten ($n_{COOH;exp}$) sowie die Massenkonzentration β und die prozentuale Abweichung σ_β	79
Tabelle 16:	Gemittelte Massenkonzentrationen ω , prozentuale Abweichungen Δ_ω sowie die daraus resultierenden Massen m der Papiere und Flächengewichte aus der Herstellung von fünf Referenzpapieren mit BWL und BWL-Ox3.	84
Tabelle 17:	Gemittelte Massen m , Ausbeuten sowie Standardabweichungen σ_m der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL bei Variation des Anteils der Emulsionen E1 und E2 (pH~5).	87

Tabelle 18: Gemittelte Massen m , Ausbeuten sowie Abweichungen Δm der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL mit 33wt% E1Q nach rühren (MR) oder schütteln (OS) bei pH ca. 7.	91
Tabelle 19: Gemittelte Ergebnisse der Doppelbestimmung der CHN-Elementaranalyse der Papiere aus BWL und TOx-BWL sowie die Standardabweichung σ . Ergebnisse sind doppelbestimmt.	93
Tabelle 20: Theoretische und experimentelle Zusammensetzungen von Papieren mit 33wt% Additiv. Die Ergebnisse sind doppelbestimmt.	93
Tabelle 21: Gemittelte Massen m , Ausbeuten sowie Standardabweichungen σ der Herstellung von Papieren mit BWL und TOx-BWL und 33wt% BCP als Additiv.	95
Tabelle 22: Experimentell ermittelte Zusammensetzung der PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PPZ Polymere.	96
Tabelle 23: Theoretisch und experimentell ermittelte Zusammensetzung von Papieren mit 33wt% BCP-Additiv mittels CHN-Elementaranalyse. Die Ergebnisse sind doppelbestimmt.	96
Tabelle 24: Mittels DMTA und Zug-Dehnung analysierte Papierproben inklusive der gravimetrischen Daten und dem mittels CHN-Elementaranalyse ermittelten Additivgehalt.	99
Tabelle 25: Elastizitätsmodul E sowie Mittelwerte E bei Messung mehrerer Proben und Speichermodul E' bei 30°C und 180°C ausgewählter Papierproben.	100
Tabelle 26: Ansatz des Experiments TCPA_13.	116
Tabelle 27: Ansatz des Experiments TCPA_14.	116
Tabelle 28: Ansatz des Experiments TCPA_17.	116
Tabelle 29: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-Partikel.	122
Tabelle 30: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA—PBuA-Partikel.	122
Tabelle 31: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-MAMEEP-Partikel mit 5wt% MAMEEP.	123
Tabelle 32: Ansatz zur Herstellung von PS-PBuA-PBuA-MAMEEP-Partikel mit 5wt% MAMEEP.	124
Tabelle 33: Ansatz des Experiments BB14 PI ₃₃₃ -PPh ₂	126
Tabelle 34: Ansatz des Experiments BB15 PI ₁₄₃ -PPh ₂	126
Tabelle 35: Ansatz des Experiments BB14 PI ₃₃₃ - <i>b</i> -PDCP.	127
Tabelle 36: Ansatz des Experiments BB15 PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PDCP.	127
Tabelle 37: Ansatz des Experiments BB14 PI ₃₃₃ - <i>b</i> -PMAP.	128
Tabelle 38: Ansatz des Experiments BB15 PI ₁₄₃ - <i>b</i> -PMAP.	128
Tabelle 39: Ansatz des Experiment BB14 PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MAMEEP.	129
Tabelle 40: Ansatz des Experiments BB15 PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MAMEEP.	129
Tabelle 41: Ansatz des Experiments BB14 PI ₃₃₃ - <i>b</i> -MEEP.	130
Tabelle 42: Ansatz des Experiments BB15 PI ₁₄₃ - <i>b</i> -MEEP.	131
Tabelle 43: Einwaagen zur Evaluierung der Massenkonzentration der Faserstoffsuspension mit Baumwollinters (BWL) zur Herstellung von Prüfblättern.	133
Tabelle 44: Einwaagen zur Evaluierung der Massenkonzentration der Faserstoffsuspension mit oxidierten Baumwollinters (BWL-Ox3) zur Herstellung von Prüfblättern.	133

Tabelle 45: Einwaagen zur Herstellung von Prüfblättern mit Baumwollinters (BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1 als Additiv.	134
Tabelle 46: Einwaagen zur Herstellung von Prüfblättern mit oxidierten Baumwollinters (TOx-BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1 als Additiv.....	134
Tabelle 47: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit Baumwollinters (BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E2 als Additiv.	134
Tabelle 48: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit oxidierten Baumwollinters (TOx-BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E2 als Additiv.....	135
Tabelle 49: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit Baumwollinters (BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1Q als Additiv.....	135
Tabelle 50: Einwaagen zur Herstellung einheitlicher Prüfblätter mit oxidierten Baumwollinters (TOx-BWL) und den synthetisierten Partikeln aus der Emulsionspolymerisation E1Q als Additiv.	135
Tabelle 51: Einwaagen zur Herstellung von Papieren mit Baumwollinters (BWL) und den synthetisierten BCP-Mizellen als Additiv (33wt%).....	136
Tabelle 52: Einwaagen zur Herstellung von Papieren mit oxidierten Baumwollinters (TOx-BWL) und den synthetisierten BCP-Mizellen als Additiv (33wt%).	137
Tabelle 53: Theoretische und mittels MALDI-TOF-MS experimentell erhaltene Massen der Strukturformel von MAP.	163
Tabelle 54: Theoretische und mittels MALDI-TOF-MS experimentell erhaltene Massen der Strukturformel von MA-MEEP.....	165
Tabelle 55: Theoretische und mittels MALDI-TOF-MS experimentell erhaltene Massen der Strukturformel von MEEP.	167
Tabelle 56: pH-Wert abhängige Zetapotentialen der entsprechenden Experimente.....	168
Tabelle 57: pH-Wert abhängige Zetapotentialen von E1Q.	168

12. Anhang

12.1. Zur Synthese von Trichlorphosphoranimin (TCPA; 4)

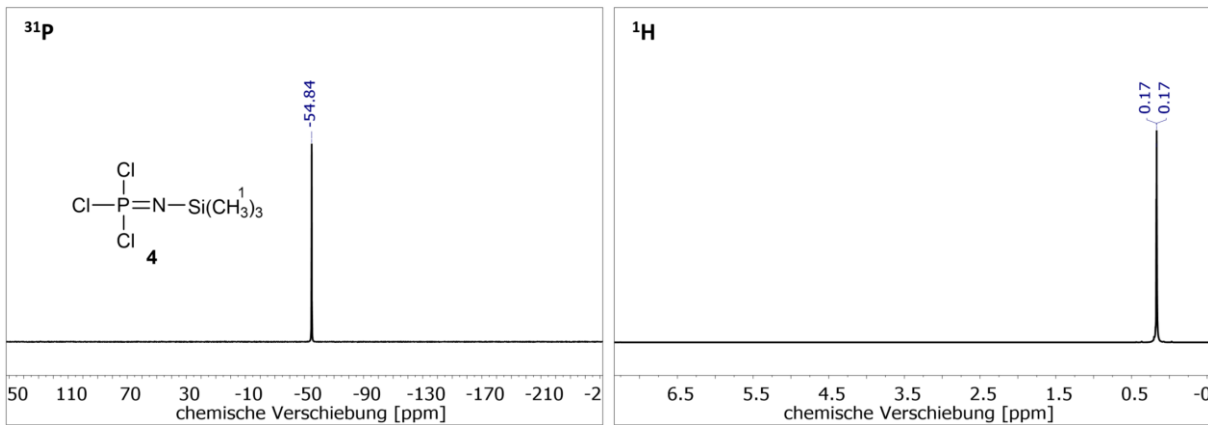


Abbildung 68: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Experiments TCPA_13. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -54$ ppm (s). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,17$ ppm (s, 9H, H1).

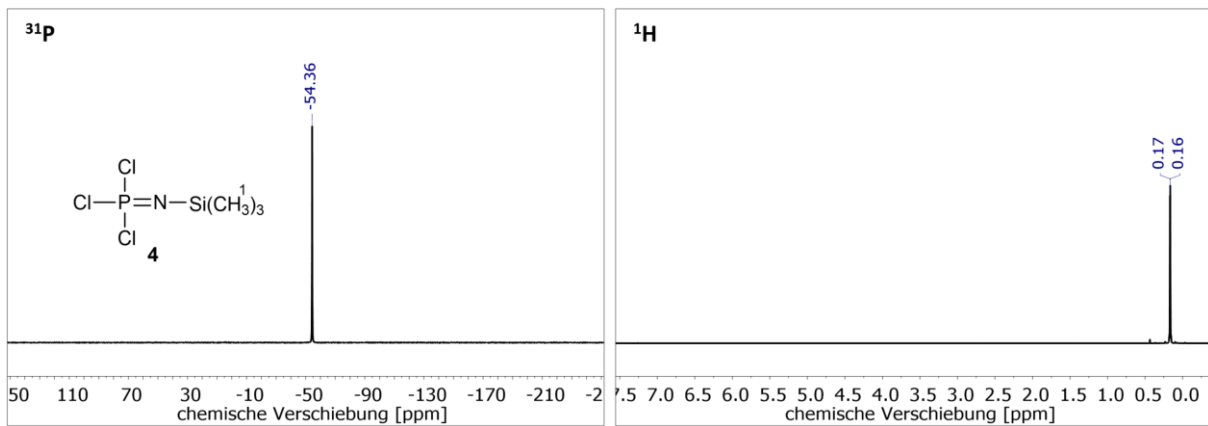


Abbildung 69: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Experiments TCPA_14. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -54$ ppm (s). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,17$ ppm (s, 9H, H1).

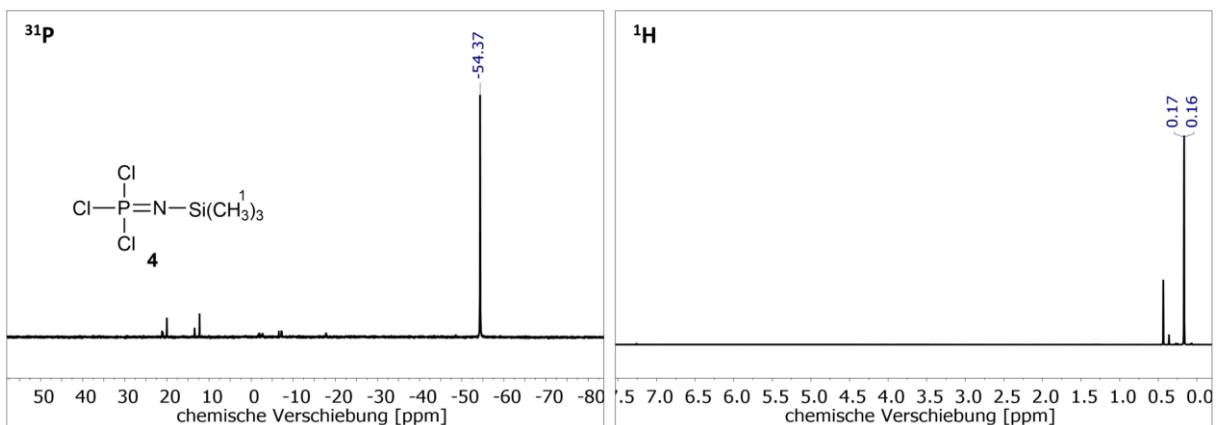


Abbildung 70: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Experiments TCPA_17. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -54$ ppm (s). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0,17$ ppm (s, 9H, H1).

12.2. Zur Synthese von Polydichlorophosphazen (PDCP, 2)

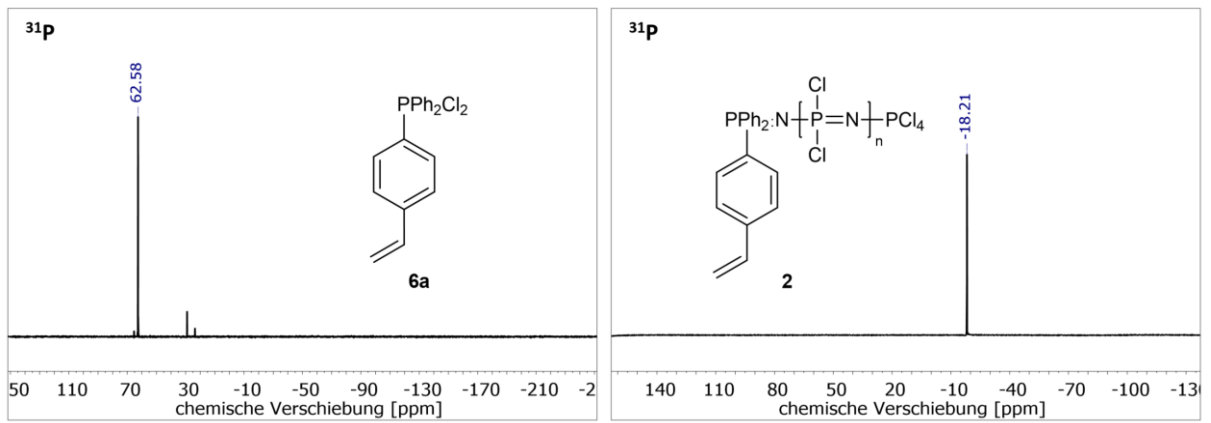


Abbildung 71: ^{31}P -NMR-Spektrum des Initiators **6a** und von PDCP **2**. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -18$ ppm (s).

12.3. Zur Synthese von Poly-bis(methylamino)phosphazen (MAP)

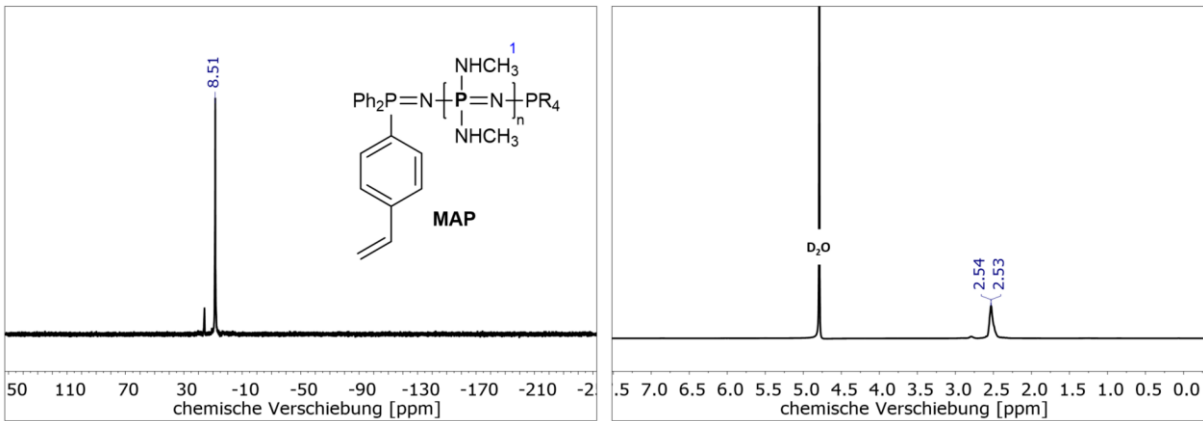
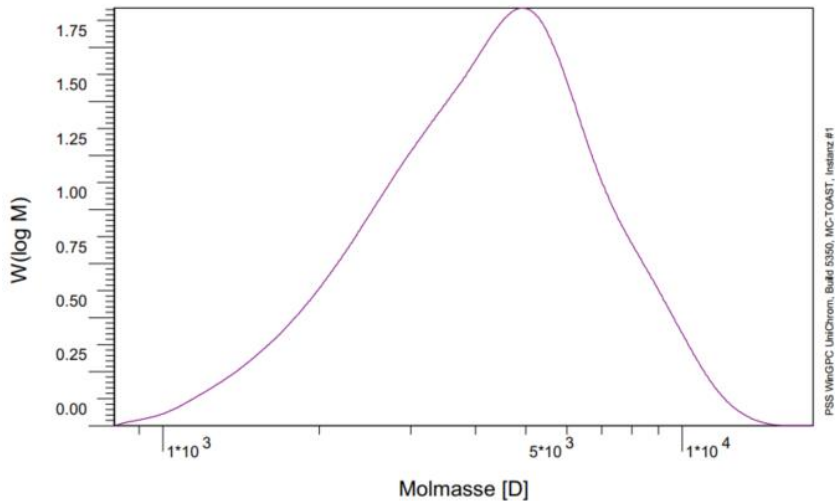


Abbildung 72: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren von MAP. ^{31}P -NMR (D_2O): $\delta = 8$ ppm. ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 2,70$ - $2,35$ ppm (m, 3H, H1).



Probe :	Vial 1: BB20_PMAP - 1		
Integration von :	Mittwoch 06.10.21 10:31:24		27.805 ml
Integration bis :	Mittwoch 06.10.21 10:38:28		34.878 ml
Kalibration :	PMMA_Gram23.07.21.CAL		DMF
MHK - A (Kal.):	0.000E+0		MHK - K (Kal.): 1.000E+0 ml/g
Int.Stand.-K :	37.890 ml		Int.Stand.-M : ----- ml
Pumpe :	PSS SECcurity		Flussrate : 1.000 ml/min
Konzentration :	2.500 g/l		Injektvolumen : 100.000 ul
Säule 1 :	PSS GRAM		Temperatur : 50.000 °C
Säule 2 :	PSS GRAM		Temperatur : 50.000 °C
Säule 3 :	PSS GRAM		Temperatur : 50.000 °C
Säule 4 :	PSS GRAM		Temperatur : 50.000 °C
Detektor 1 :	I2: RID 1, Optical Unit Temperature		Versatz : 0.000 ml
Detektor 2 :	I2: RID 1, RI Signal		Versatz : 0.000 ml
Detektor 3 :	I2: IsoPump 1, Pressure		Versatz : 0.000 ml
Operateur :	c_mess_gpc		Messintervall : 1.000 sec

I2: RID 1, RI Signal

Mn :	3.6087e3	g/mol
Mw :	4.6469e3	g/mol
Mz :	5.7295e3	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.2877e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	3.0562e1	ml
Mp :	4.9422e3	g/mol
Fl :	1.5266e4	ml*V
< 805 :	0.00	
w% :	100.00	
> 17864 :	0.00	

Abbildung 73: Molekulargewichtsverteilung der GPC von MAP (DMF/LiBr) gegen einen PMMA-Standard.

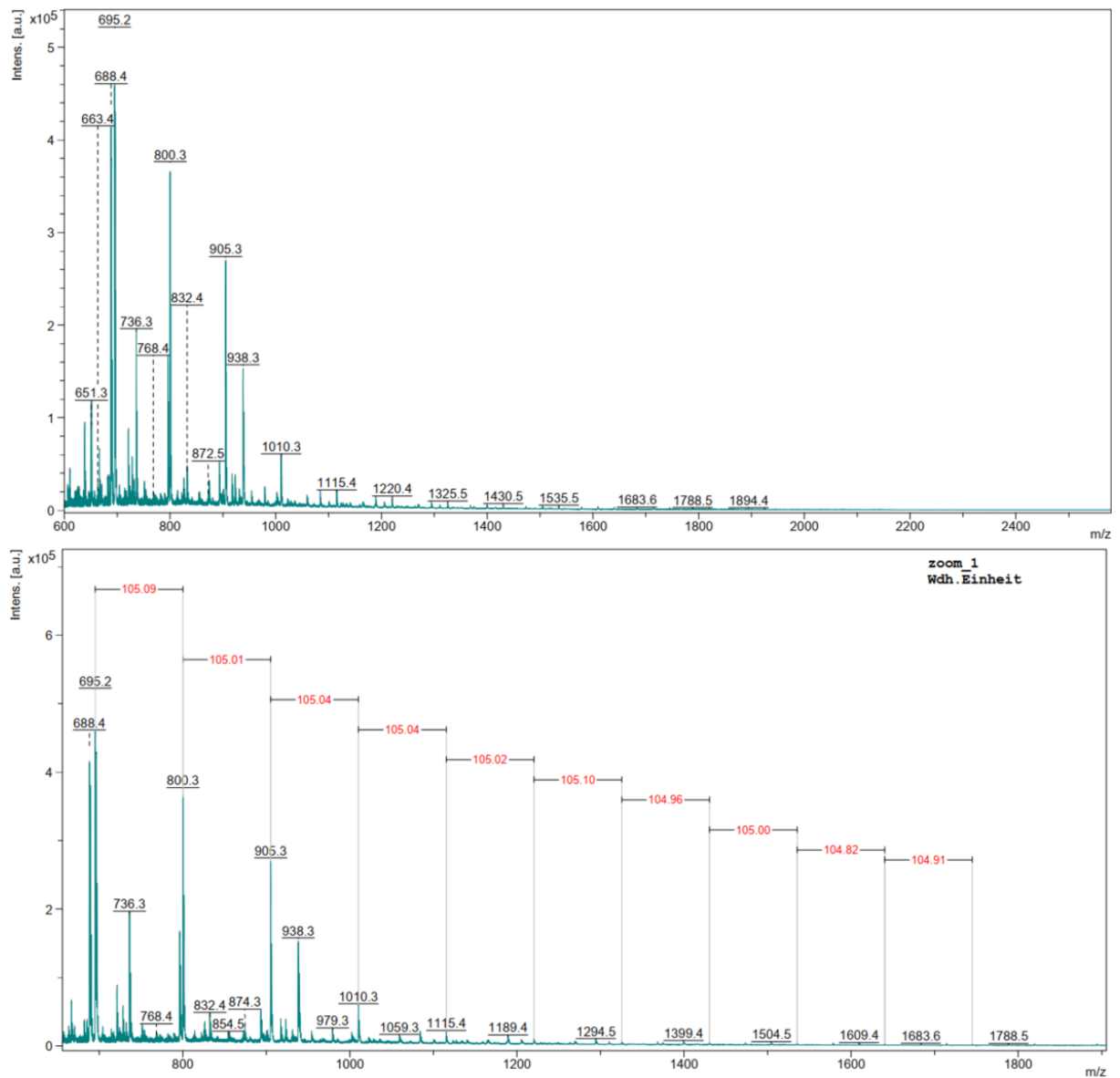


Abbildung 74: Gesamtes MALDI-TOF-MS-Spektrum von MAP (oben) sowie ein Ausschnitt (unten), der die Wiederholungseinheit für MAP bestätigt.

Tabelle 53: Theoretische und mittels MALDI-TOF-MS experimentell erhaltene Massen der Strukturformel von MAP.

n_{MAP}	m/z_{theo}	$m/z_{exp.}$	normierte Intensität
1	581,57	581,42	0,12
2	686,65	685,38	0,06

12.4. Zur Synthese von Poly-bis(methylamino-co-methoxyethoxy)-phosphazen (MA-MEEP)

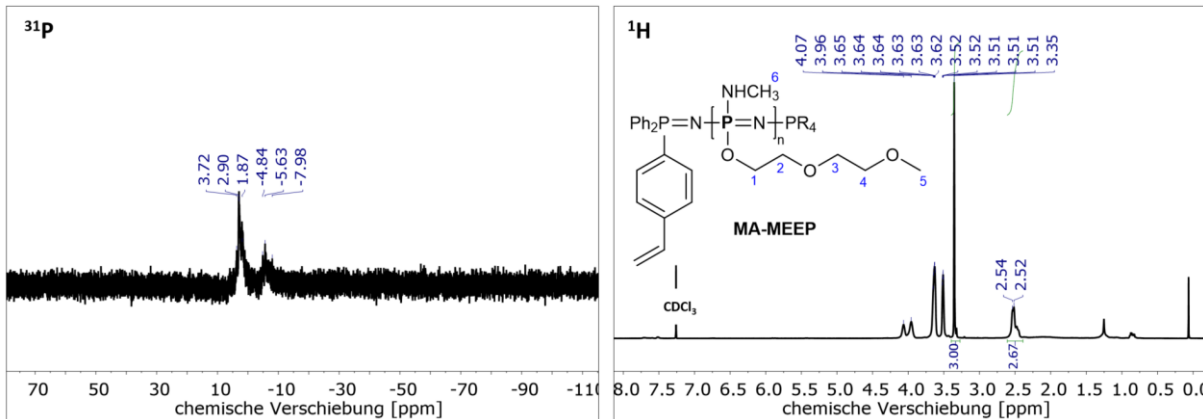
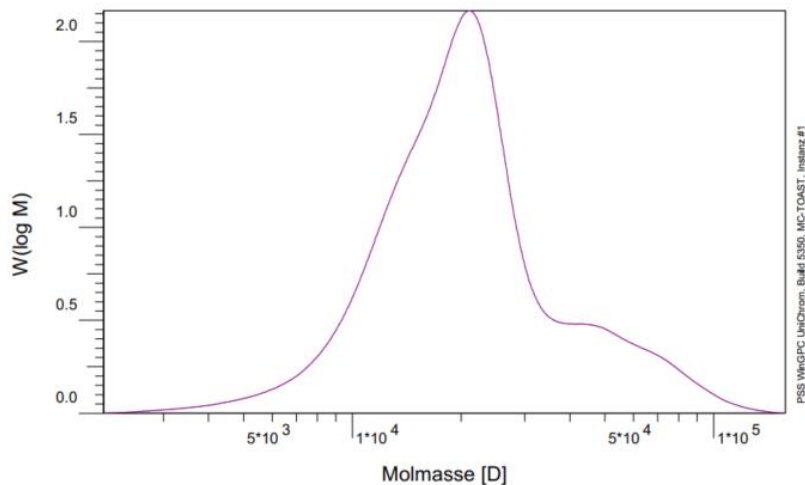


Abbildung 75: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren von MA-MEEP. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 4\text{--}2$ ppm. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,07\text{--}3,96$ ppm (m, 2H, H1); $3,65\text{--}3,51$ ppm (m, 6H, H2-4); $3,35$ ppm (s, 3H, H5); $2,70\text{--}2,35$ ppm (m, 3H, H6).



Probe :	Vial 2: BB20_MAMEEP - 1	
Integration von :	Mittwoch 06.10.21 11:19:18	23.171 ml
Integration bis :	Mittwoch 06.10.21 11:28:42	32.561 ml
Kalibration :	PMMA_Gram23.07.21.CAL	
MHK - A (Kal.):	0.000E+0	Eluent :
Int.Stand.-K :	37.890 ml	MHK - K (Kal.):
Pumpe :	PSS SECcurity	1.000E+0 ml/g
Konzentration :	3.700 g/l	Int.Stand.-M :
Säule 1 :	PSS GRAM	----- ml
Säule 2 :	PSS GRAM	Flussrate :
Säule 3 :	PSS GRAM	1.000 ml/min
Säule 4 :	PSS GRAM	Injektvolumen :
Detektor 1 :	I2: RID 1, Optical Unit Temperature	100.000 ul
Detektor 2 :	I2: RID 1, RI Signal	Temperatur :
Detektor 3 :	I2: IsoPump 1, Pressure	50.000 °C
Operateur :	c_mess_gpc	Temperatur :
		50.000 °C
		Temperatur :
		50.000 °C
		Versatz :
		0.000 ml
		Versatz :
		0.000 ml
		Versatz :
		0.000 ml
		Messintervall :
		1.000 sec

I2: RID 1, RI Signal

Mn :	1.7435e4	g/mol
Mw :	2.5036e4	g/mol
Mz :	3.7808e4	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.4359e0	
[n] :	0.000000	ml/g
Vp :	2.7456e1	ml
Mp :	2.1086e4	g/mol
FI :	1.5779e4	ml ² V
< 2047	0.00	
w% :	100.00	
> 157848	0.00	

Abbildung 76: Molekulargewichtsverteilung der GPC (DMF/LiBr) von MA-MEEP gegen einen PMMA-Standard.

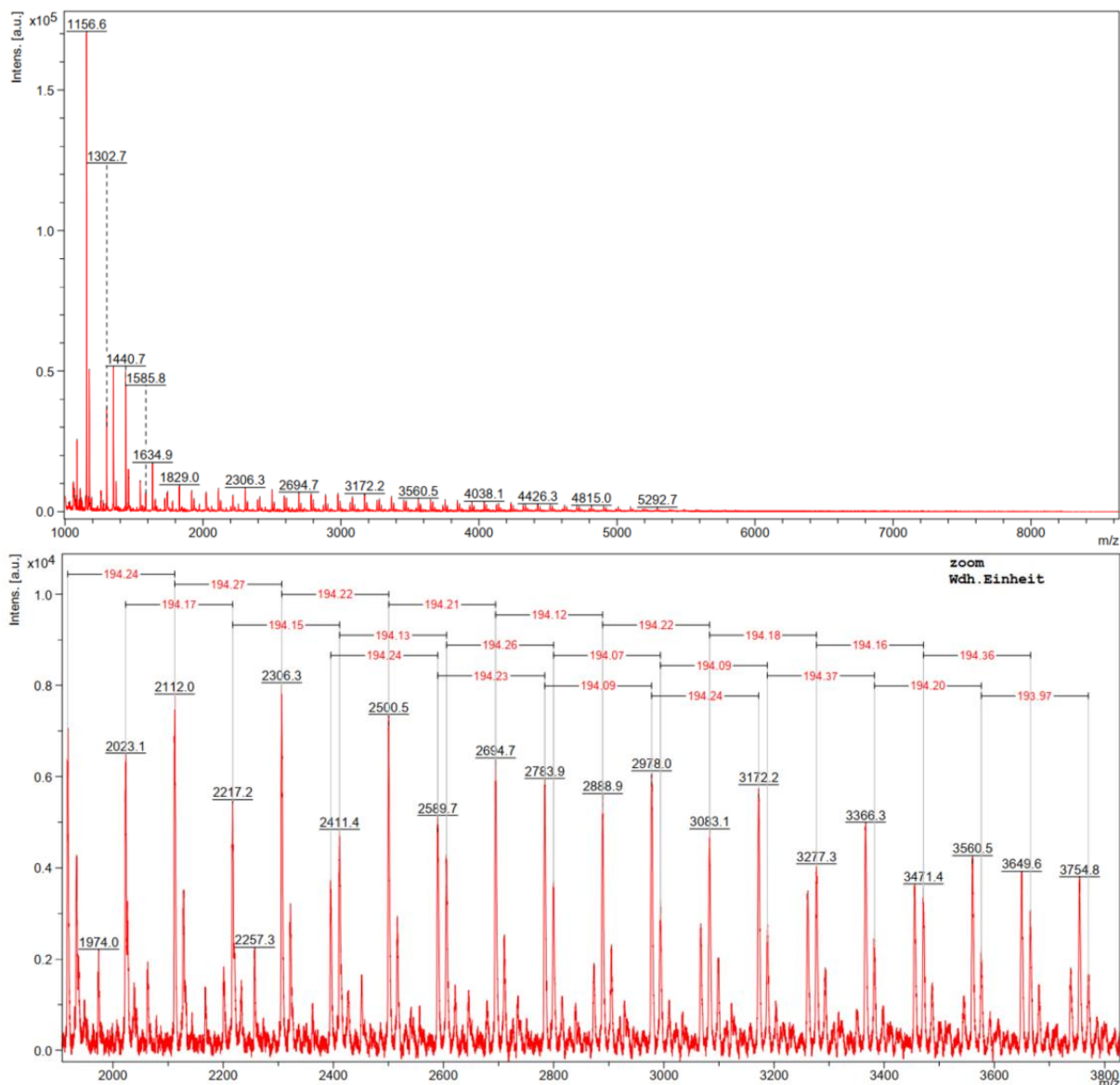
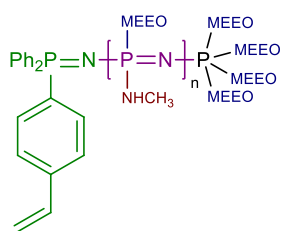


Abbildung 77: Gesamtes MALDI-TOF-MS-Spektrum von MA-MEEP (oben) sowie ein Ausschnitt (unten), welcher die Wiederholungseinheit für MA-MEEP bestätigt.

Tabelle 54: Theoretische und mittels MALDI-TOF-MS experimentell erhaltene Massen der Strukturformel von MA-MEEP.



$n_{MA-MEEP}$	m/z_{theo}	$m/z_{exp.}$	normierte Intensität
13	3363,82	3364,84	0,005
14	3558,51	3558,90	0,003
15	3753,20	3753,26	0,004
16	3947,89	3947,81	0,005
17	4142,58	4142,07	0,005
18	4337,27	4336,13	0,003
19	4531,96	4530,51	0,003

12.5. Zur Synthese von Poly-bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazen (MEEP)

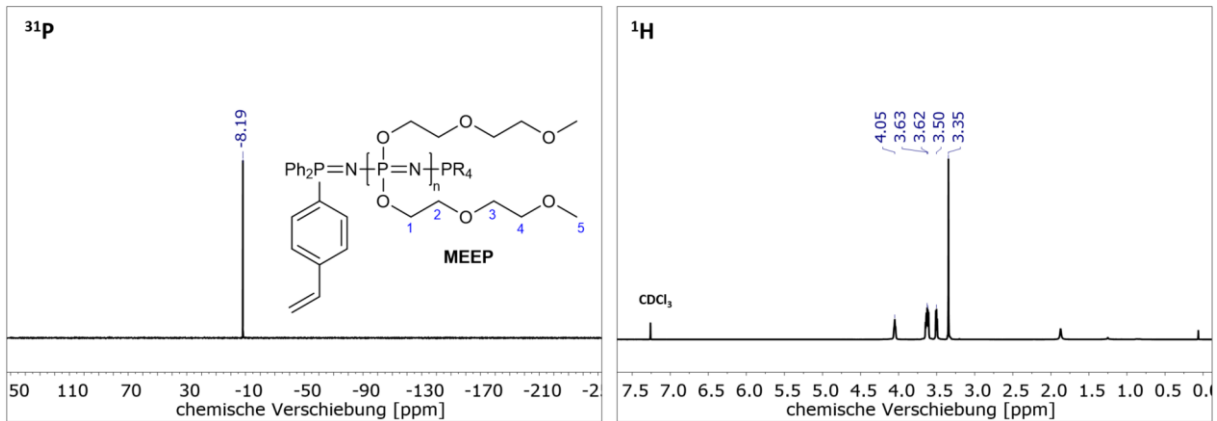
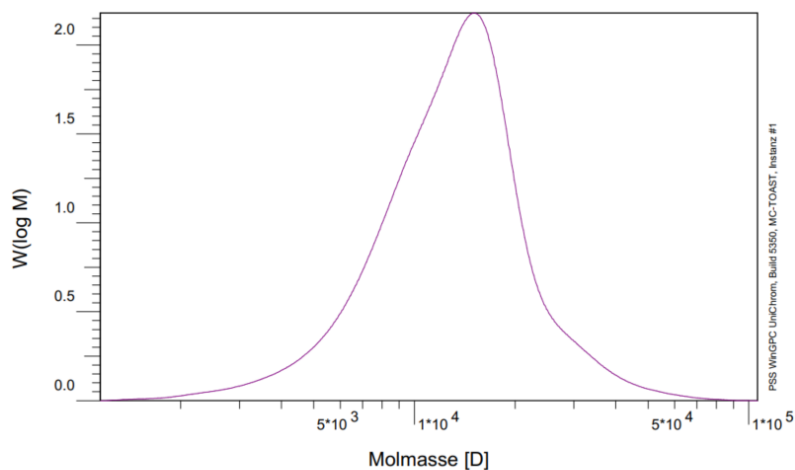


Abbildung 78: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren von MA-MEEP. ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -8$ ppm. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4,07\text{--}3,96$ ppm (m, 2H, H1); $3,65\text{--}3,51$ ppm (m, 6H, H2-4); $3,35$ ppm (s, 3H, H5).



Probe :	Vial 3: BB20_MEEP - 1			
Integration von :	Mittwoch 06.10.21 12:41:11		24.033 ml	
Integration bis :	Mittwoch 06.10.21 12:51:07		33.965 ml	
Kalibration :	PMMA_Gram23.07.21.CAL		DMF	
MHK - A (Kal.):	0.000E+0		MHK - K (Kal.): 1.000E+0 ml/g	
Int.Stand.-K :	37.890 ml		Int.Stand.-M :	----- ml
Pumpe :	PSS SECurity		Flussrate :	1.000 ml/min
Konzentration :	3.000 g/l		Injektvolumen :	100.000 μl
Säule 1 :	PSS GRAM		Temperatur :	50.000 $^{\circ}\text{C}$
Säule 2 :	PSS GRAM		Temperatur :	50.000 $^{\circ}\text{C}$
Säule 3 :	PSS GRAM		Temperatur :	50.000 $^{\circ}\text{C}$
Säule 4 :	PSS GRAM		Temperatur :	50.000 $^{\circ}\text{C}$
Detektor 1 :	I2: RID 1, Optical Unit Temperature		Versatz :	0.000 ml
Detektor 2 :	I2: RID 1, RI Signal		Versatz :	0.000 ml
Detektor 3 :	I2: IsoPump 1, Pressure		Versatz :	0.000 ml
Operateur :	c_mess_gpc		Messintervall :	1.000 sec

I2: RID 1, RI Signal

Mn :	1.0860e4	g/mol
Mw :	1.4485e4	g/mol
Mz :	1.9022e4	g/mol
Mv :	0.000000	g/mol
D :	1.3338e0	
[η]:	0.000000	ml/g
Vp :	2.8162e1	ml
Mp :	1.5084e4	g/mol
FI :	1.7746e4	ml 2 V
< 1148	0.00	
w% :	100.00	
> 106195	0.00	

Abbildung 79: Molekulargewichtsverteilung der GPC (DMF/LiBr) von MEEP gegen einen PMMA-Standard.

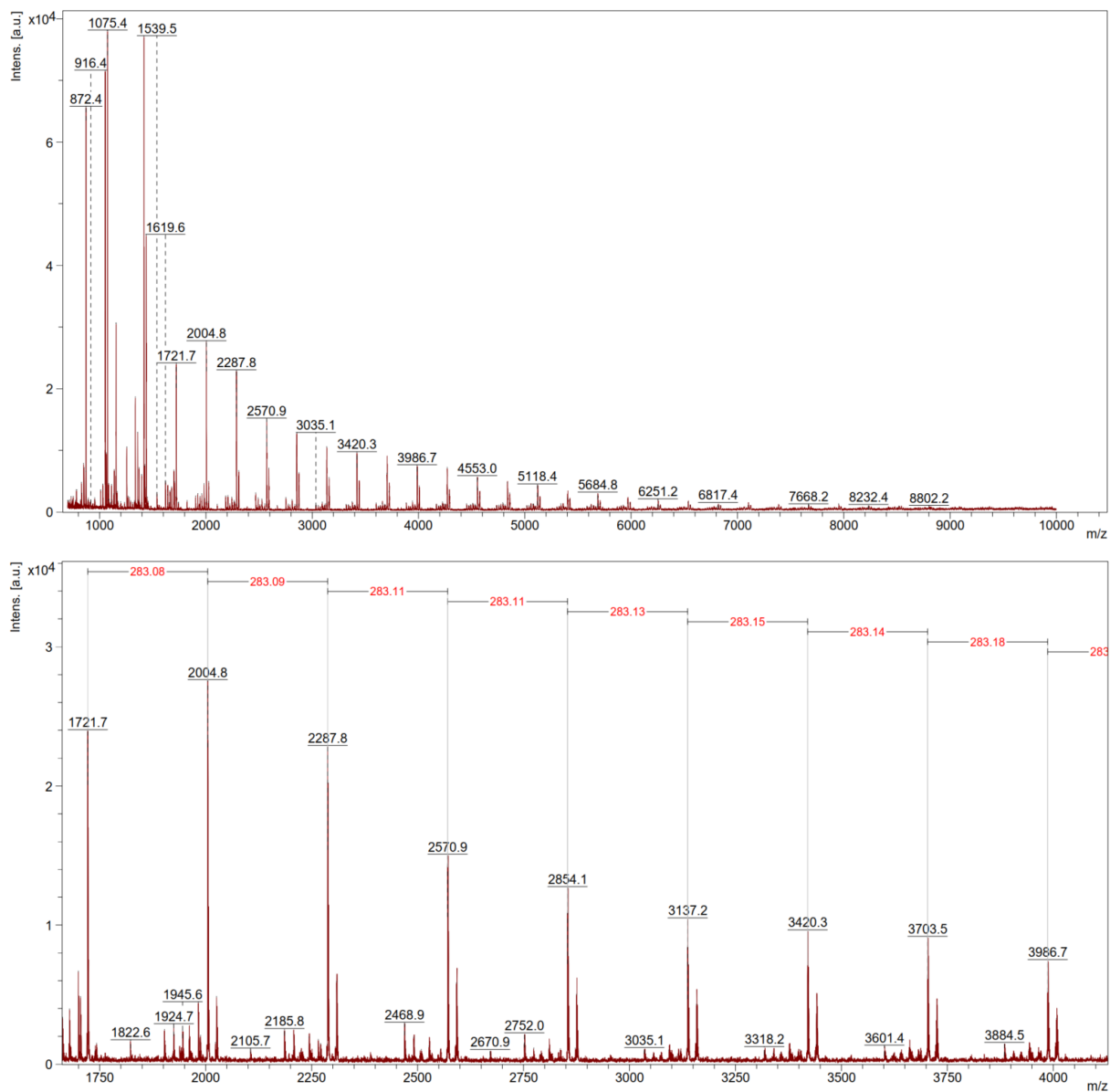


Abbildung 80: Gesamtes MALDI-TOF-MS-Spektrum von MEEP (oben) sowie ein Ausschnitt (unten), welcher die Wiederholungseinheit für MEEP bestätigt.

Tabelle 55: Theoretische und mittels MALDI-TOF-MS experimentell erhaltene Massen der Strukturformel von MEEP.

n_{MEEP}	m/z_{theo}	$m/z_{exp.}$	normierte Intensität
14	4813,05	4814,18	0,0017
15	5097,35	5098,44	0,0020
16	5381,65	5381,57	0,0008

12.6. Zur Synthese PPZ-funktionalisierter Kern-Schale Partikel

Tabelle 56: pH-Wert abhängige Zetapotentiale der entsprechenden Experimente.

PS-PBuA			PS-PBuA-MAMEEP (E1)			PS-PBuA-PBuA-MAMEEP (E2)		
pH	ζ [mV]	$\Delta\zeta$ [mV]	pH	ζ [mV]	$\Delta\zeta$ [mV]	pH	ζ [mV]	$\Delta\zeta$ [mV]
3	-28,5	1,0	3	30,3	0,9	3	34,7	0,8
4,3	-37,6	0,7	4	27,8	0,4	4,1	26,7	0,4
5,5	-47,5	2,3	5	20,8	0,9	5,6	2,26	0,2
6,4	-49,8	1,1	6	7,6	0,3	6,8	-12,1	0,0
7,2	-51	0,5	7,2	-17,0	0,4	8	-33,3	0,8
8,6	-50,1	1,2	8,3	-29,2	0,7	8,9	-34,2	0,9
9,6	-51,5	1,0	9,2	-34,6	0,9	9,9	-34,9	0,4
			10	-33,4	0,3			

Tabelle 57: pH-Wert abhängige Zetapotentiale von E1Q.

PS-PBuA-MAMEEP_Q (E1Q)		
pH	ζ [mV]	$\Delta\zeta$ [mV]
3	29,3	0,5
4	26,4	0,7
5,2	20,8	0,6
6,3	15,0	0,3
7,1	12,6	0,4
8,4	8,1	0,3
9,5	7,4	0,3

NMR- Abteilung
VarioEL III CHN
Brehm - Rehahn

17.11.21

Nr.	Name	Gew. [mg]	Datum	Zeit	O2 C/N Verh.	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
31	BB34.3 PS-PBuA	12.004	17.11.21	15:25	3 0.000	N: 0.000 C: 62.17 H: 9.113	0 176892 83695	1.0020 1.0074 1.0491
32	BB34.3 PS-PBuA	12.218	17.11.21	15:37	3 0.000	N: 0.000 C: 61.21 H: 8.993	0 177274 84077	1.0020 1.0074 1.0491
33	BB34,3_1 MAMEEP	10.545	17.11.21	15:49	3 199.7	N: 0.321 C: 64.10 H: 9.564	984 160396 76890	1.0020 1.0074 1.0491
34	BB34,3_1 MAMEEP	6.0130	17.11.21	16:00	1 197.5	N: 0.324 C: 63.96 H: 9.507	502 91563 42546	1.0020 1.0074 1.0491
21	BB34.3 MAMEEP	8.7280	26.10.21	13:23	1 124.4	N: 0.516 C: 64.21 H: 9.480	1373 135021 64805	0.9933 0.9935 1.0140
22	BB34.3 MAMEEP	4.7120	26.10.21	13:33	1 131.4	N: 0.490 C: 64.37 H: 9.432	630 73271 33926	0.9933 0.9935 1.0140

} !

Abbildung 81: Ergebnisse der Elementaranalyse.

12.7. Zur Synthese von Polyisopren (PI-PPh₂)

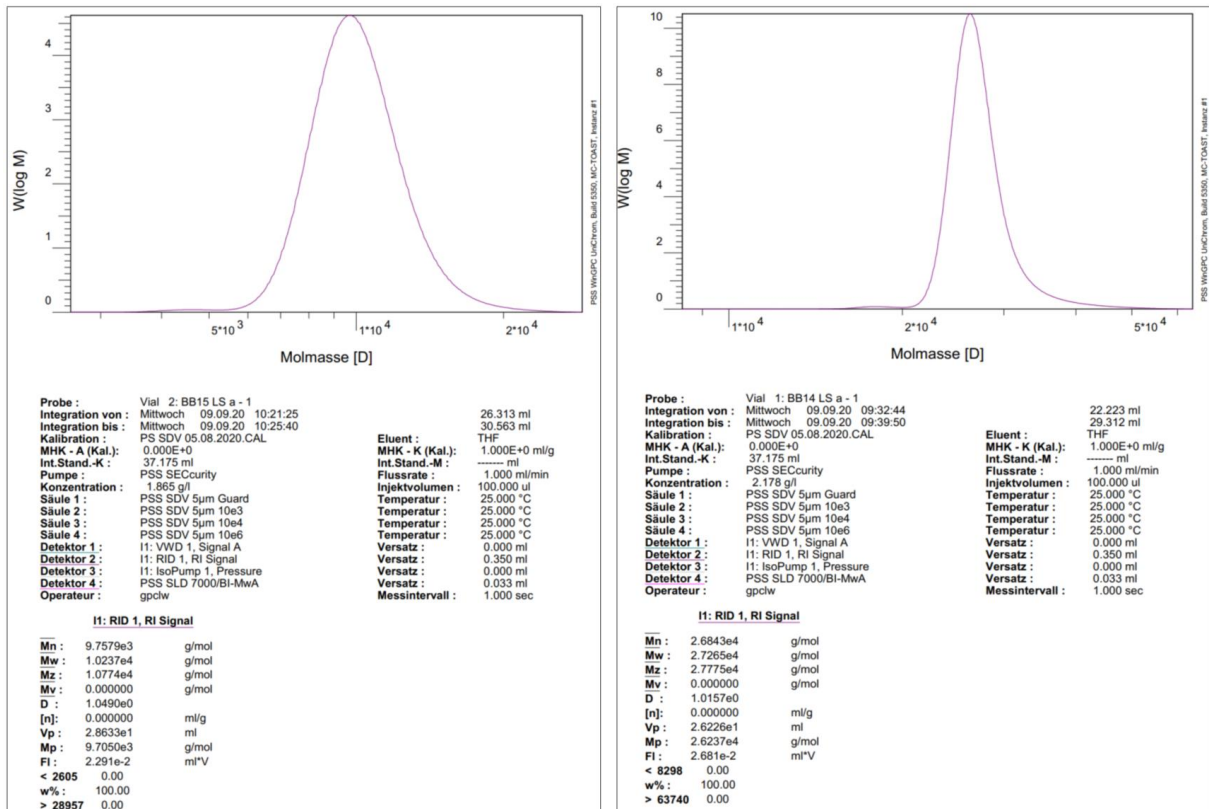


Abbildung 82: Ergebnisse der Molekulargewichtsverteilung der GPC-LS-Analyse der Experimente **links:** BB15 PI₁₄₃-PPh₂ und **rechts:** BB14 PI₃₃₃-PPh₂.

12.8. Zur Synthese von PI₃₃₃-*b*-MAP

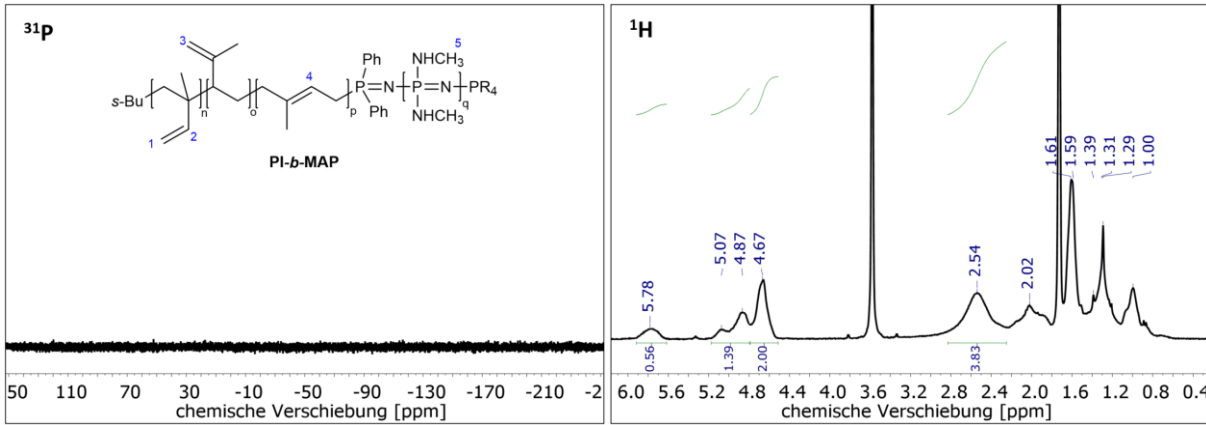


Abbildung 83: ³¹P/¹H-NMR-Spektren von PI₃₃₃-*b*-MAP. ¹H-NMR (THF-d₈): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H₂; 1H); 5,2–4,8 ppm (m; H₁, 3H); 4,8–4,5 ppm (m; H₃; 2H); 2,70–2,35 ppm (m, 3H, H₅); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone).

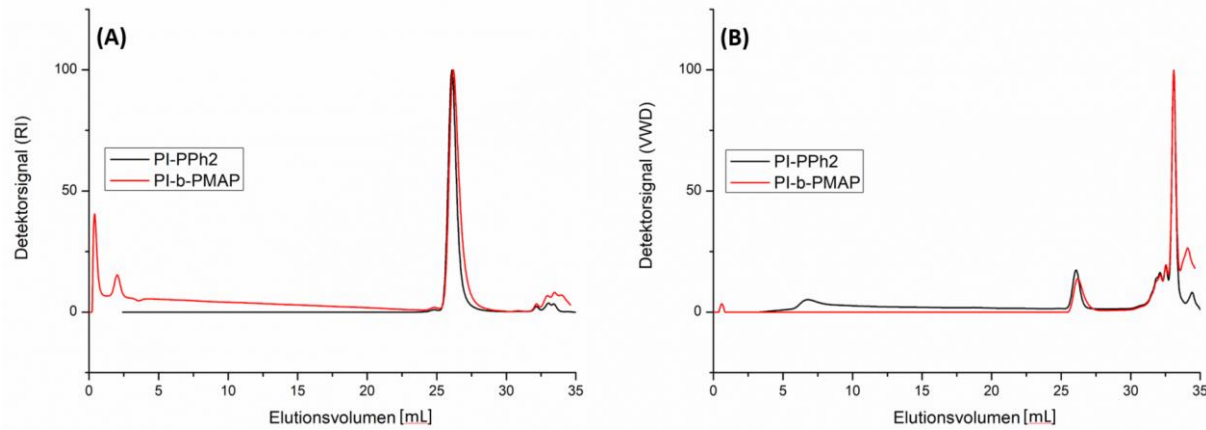


Abbildung 84: Eluogramme der GPC-Analyse von PI₃₃₃-*b*-MAP unterschiedlicher Detektoren. (A): RI-Detektor; (B): VWD-Detektor

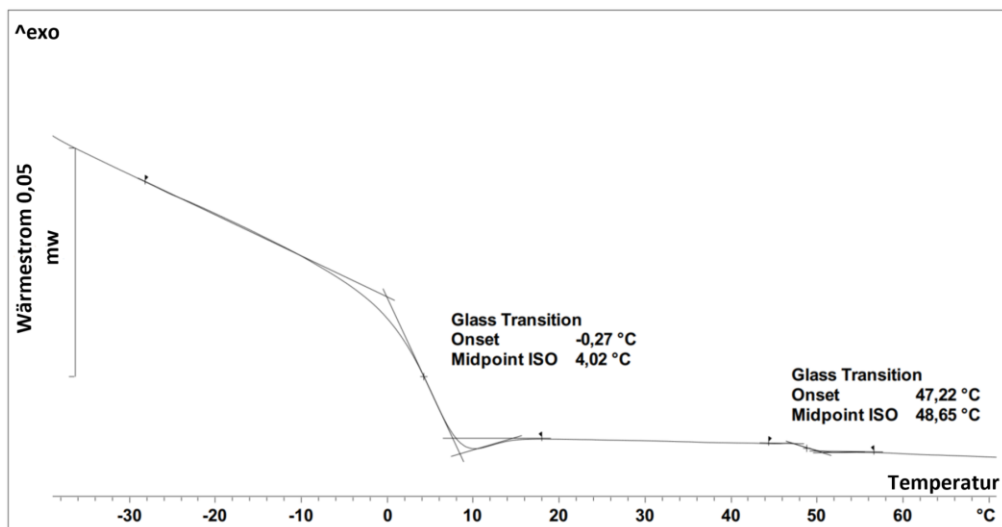


Abbildung 85: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PI₃₃₃-*b*-MAP von -30°C – 70°C.

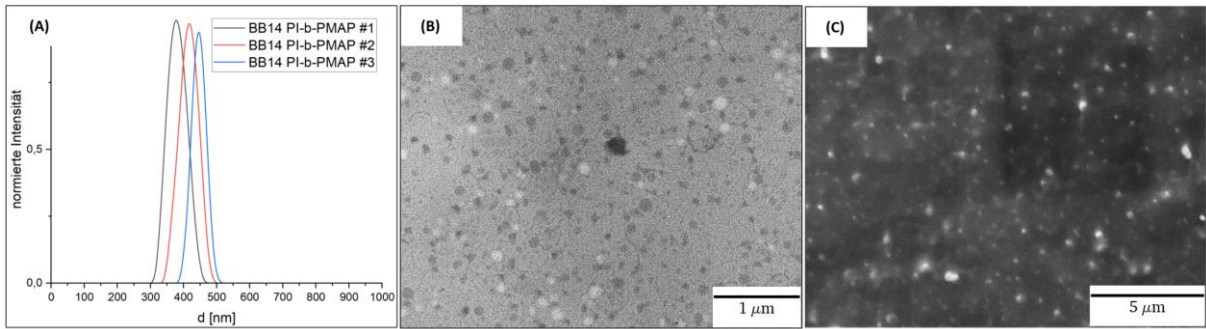
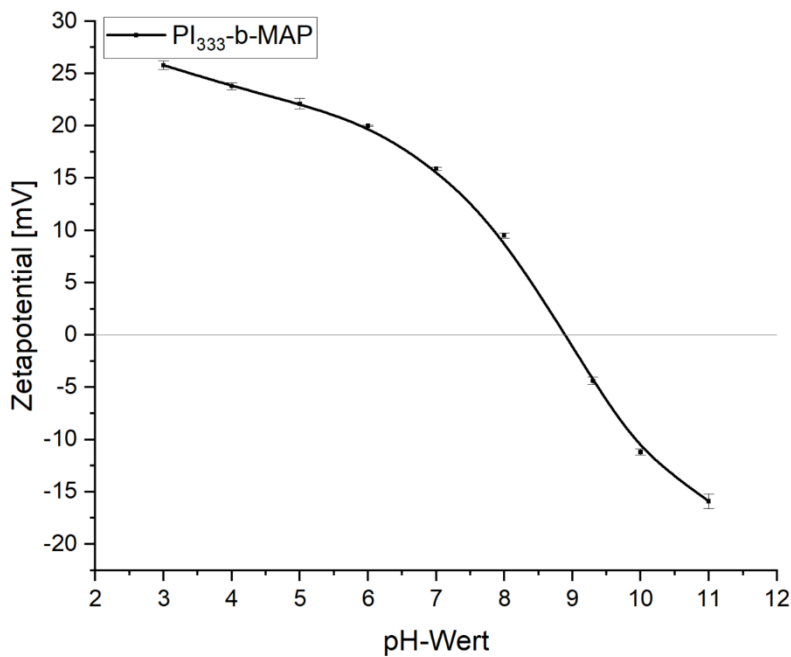


Abbildung 86: DLS-Messungen (A); TEM-Aufnahme (B) sowie REM-Bild (C) von PI₃₃₃-b-MAP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w).



BB14 PI ₃₃₃ -b-PMAP		
pH	ζ [mV]	Δζ [mV]
11,0	-15,9	0,7
10,0	-11,2	0,3
9,3	-4,4	0,4
8,0	9,5	0,3
7,0	15,9	0,2
6,0	20,0	0,0
5,0	22,1	0,5
4,0	13,8	0,3
3,0	25,8	0,4

Abbildung 87: pH-Wert abhängiger Verlauf des Zetapotentials von PI₃₃₃-b-MAP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w).

12.9. Zur Synthese von PI₃₃₃-b-MAMEEP

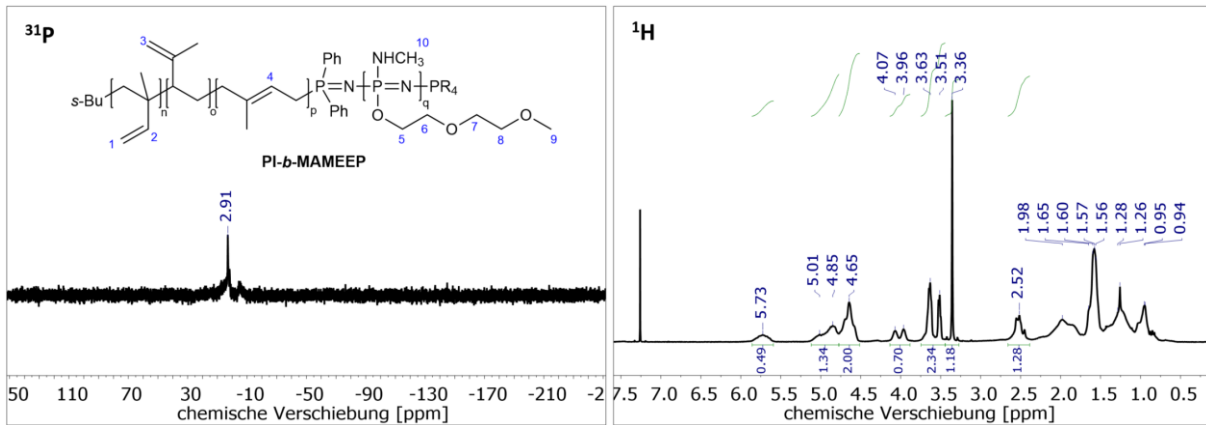


Abbildung 88: $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -NMR-Spektren von PI₃₃₃-b-MAMEEP. ^{31}P -NMR (CDCl₃): $\delta = 4-2$ ppm. ^1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 5,9-5,5$ ppm (m; H₂; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H₁, 3H); 4,8-4,5 (m; H₃; 2H); 4,07-3,96 ppm (m, 2H, H₅); 3,65-3,51 ppm (m, 6H, H₆₋₈); 3,35 ppm (s, 3H, H₉); 2,70 2,35 ppm (m, 3H, H₁₀); 2,4-0,6 ppm (m; PI backbone).

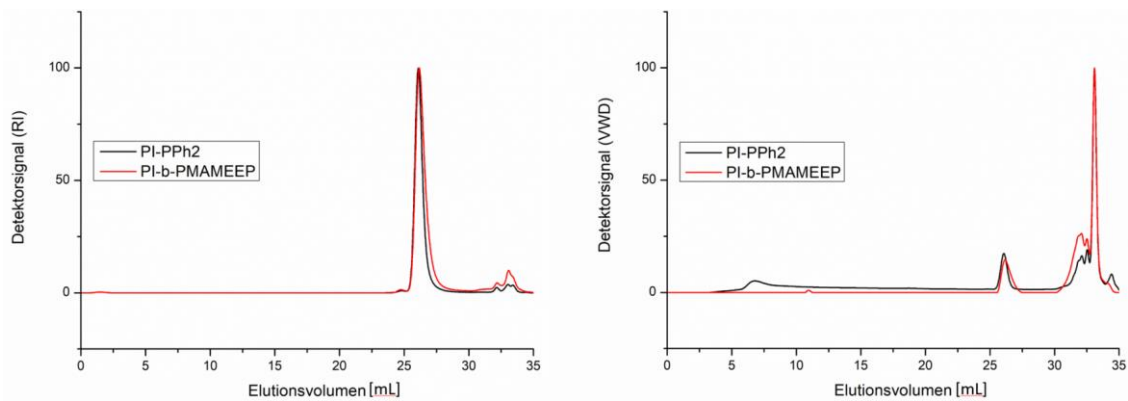


Abbildung 89: Elugramme der GPC-Analyse von PI₃₃₃-b-MAMEEP unterschiedlicher Detektoren. (A): RI-Detektor; (B): VWD-Detektor.

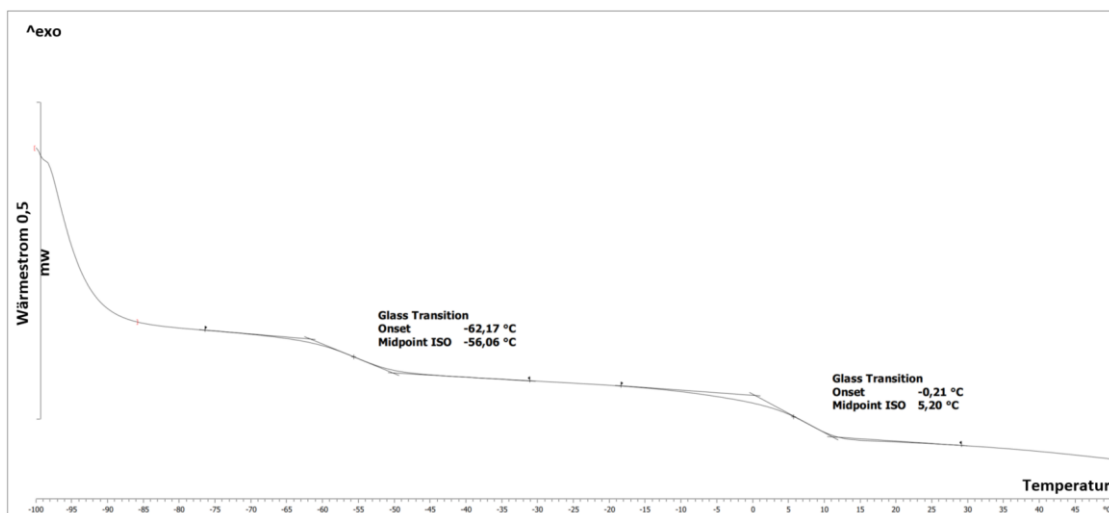


Abbildung 90: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PI₃₃₃-b-MAMEEP von -100 °C - 50 °C.

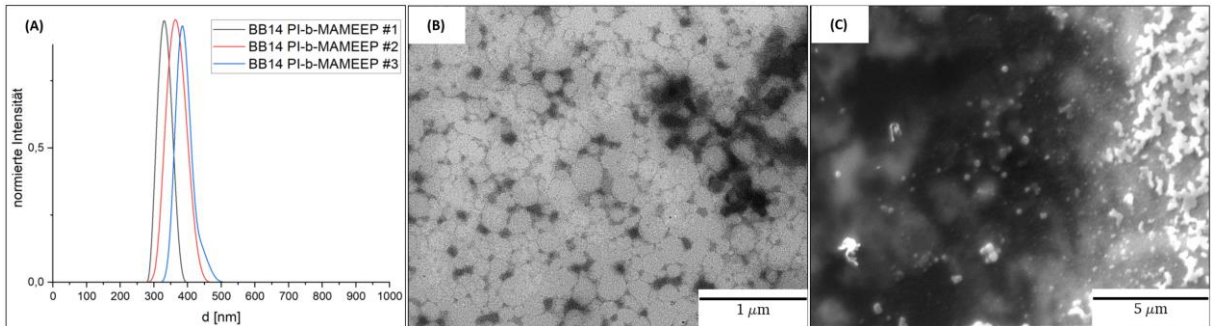
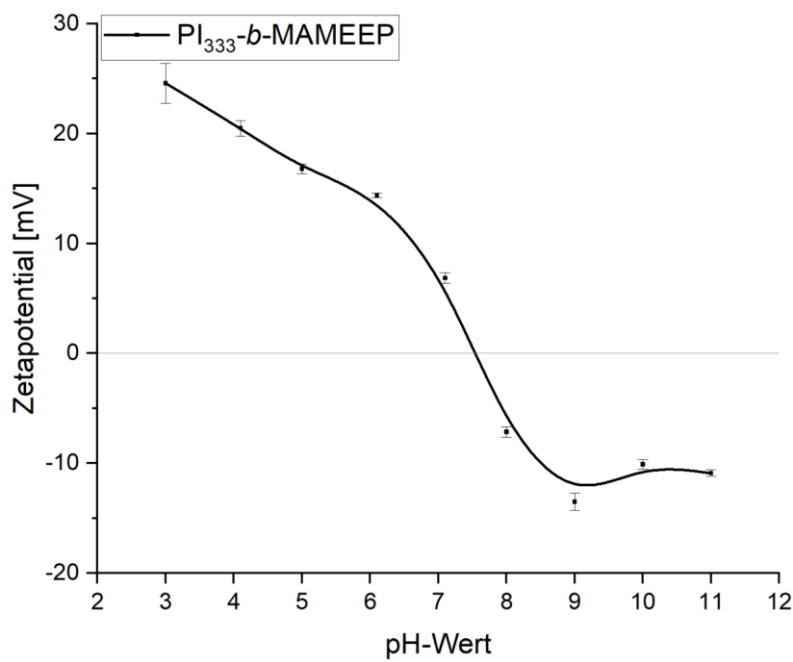


Abbildung 91: (A) DLS-Messungen; (B) TEM-Aufnahme sowie (C) REM-Bild von PI₃₃₃-*b*-MAMEEP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w).



BB14 PI- <i>b</i> -MAMEEP		
pH	ζ [mV]	Δζ [mV]
11,0	-10,9	0,305
10,0	-10,1	0,415
9,0	-13,5	0,778
8,0	-7,14	0,500
7,1	6,86	0,476
6,1	14,4	0,205
5,0	16,8	0,444
4,1	20,5	0,719
3,0	24,6	1,81

Abbildung 92: pH-Wert abhängiger Verlauf des Zetapotentials von PI₃₃₃-*b*-MAP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w).

12.10. Zur Synthese von PI₃₃₃-*b*-MEEP

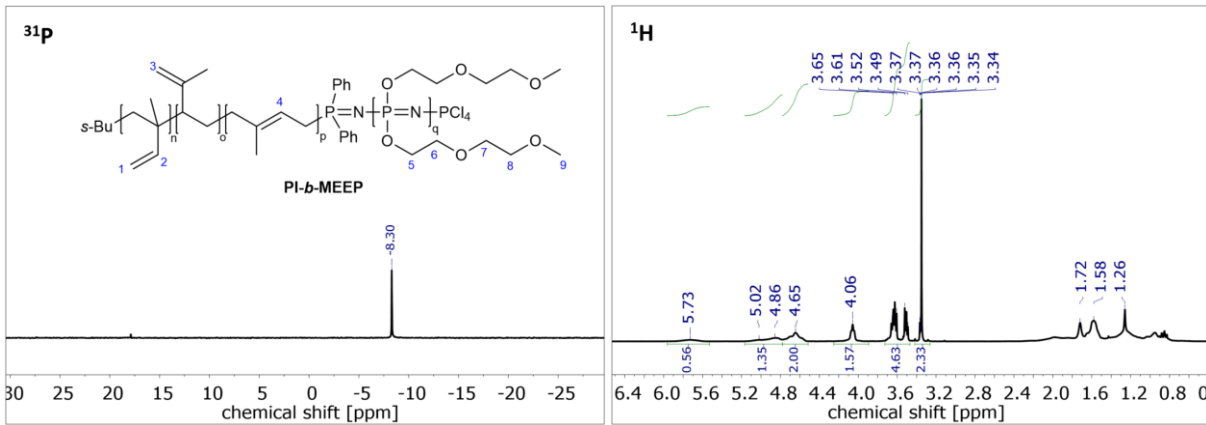


Abbildung 93: ³¹P/¹H-NMR-Spektren von PI₃₃₃-*b*-MAMEEP. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -8 ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,9-5,5 ppm (m; H₂; 1H); 5,2-4,8 ppm (m; H₁, 3H); 4,8-4,5 (m; H₃; 2H); 4,07-3,96 ppm (m, 2H, H₅); 3,65-3,51 ppm (m, 6H, H₆₋₈); 3,35 ppm (s, 3H, H₉); 2,4-0,6 ppm (m; PI backbone).

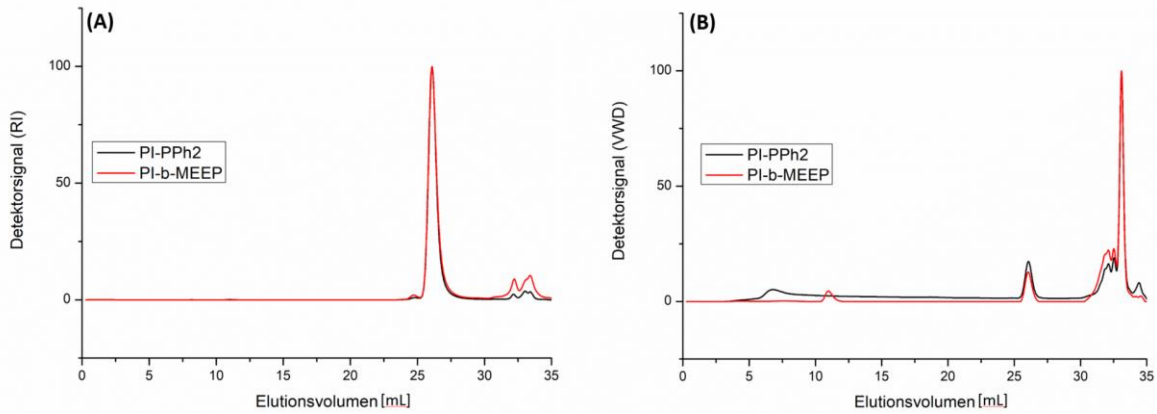


Abbildung 94: Elugramme der GPC-Analyse von PI₃₃₃-*b*-MEEP unterschiedlicher Detektoren. (A): RI-Detektor; (B): VWD-Detektor.

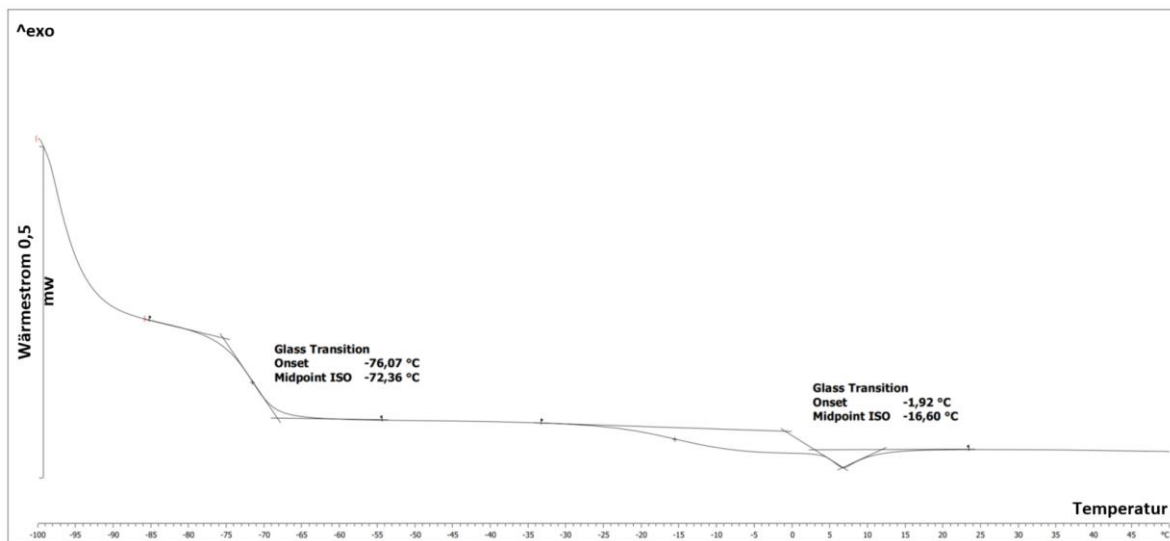


Abbildung 95: Ausschnitt des Thermogramms des zweiten Heizlaufs der DSC-Messung von PI₃₃₃-*b*-MEEP von -100 °C - 50 °C.

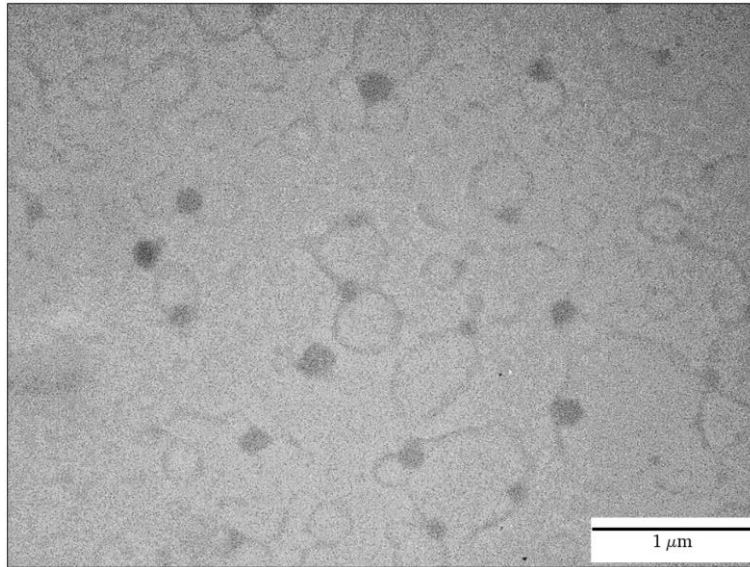


Abbildung 96: TEM-Aufnahme von PI₃₃₃-*b*-MEEP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w)

12.11. Zur Synthese von PI₁₄₃-*b*-MAP

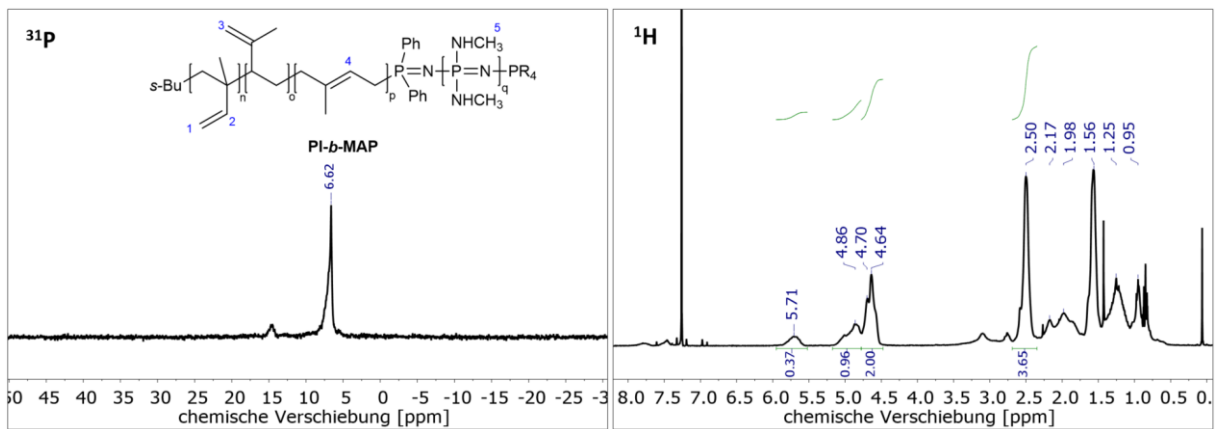


Abbildung 97: ³¹P/¹H-NMR-Spektren von PI₁₄₃-*b*-MAP. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 7 ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H₂; 1H); 5,2–4,8 ppm (m; H₁; 3H); 4,8–4,5 ppm (m; H₃; 2H); 2,70–2,35 ppm (m, 3H, H₅); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone).

12.12. Zur Synthese von PI₁₄₃-*b*-MAMEEP

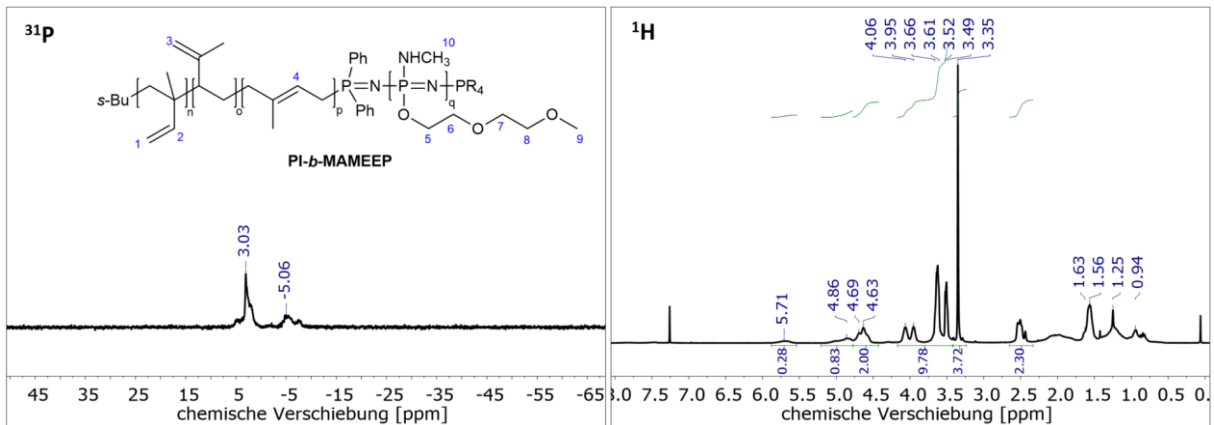


Abbildung 98: ³¹P/¹H-NMR-Spektren von PI₁₄₃-*b*-MAMEEP. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 4-2 ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,9-5,5 ppm (m; H₂; 1H); 5,2 4,8 ppm (m; H₁, 3H); 4,8-4,5 (m; H₃; 2H); 4,07-3,96 ppm (m, 2H, H₅); 3,65-3,51 ppm (m, 6H, H₆-8); 3,35 ppm (s, 3H, H₉); 2,70 2,35 ppm (m, 3H, H₁₀); 2,4-0,6 ppm (m; PI backbone).

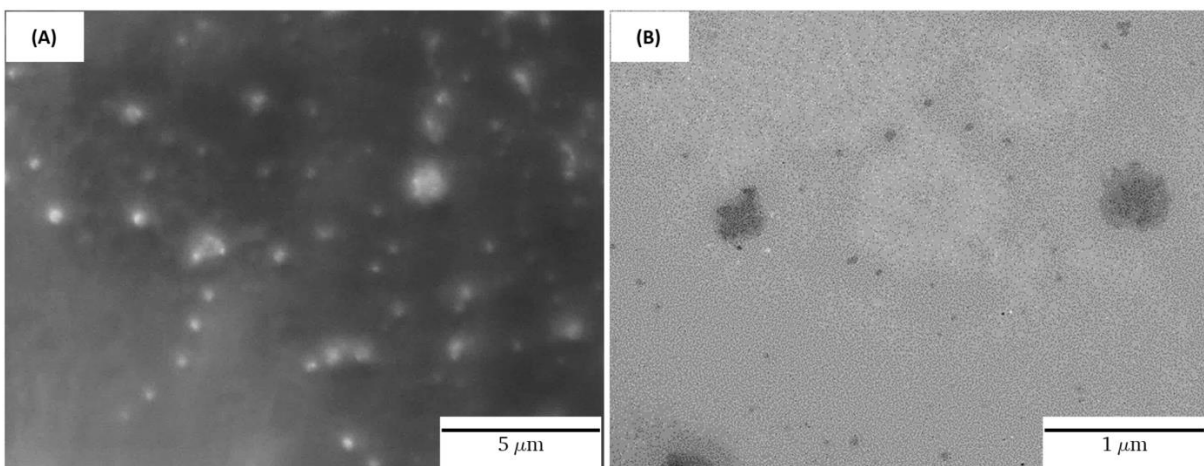


Abbildung 99: (A) REM-Aufnahme und (B) TEM-Bild von PI₁₄₃-*b*-MAMEEP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w)

12.13. Zur Synthese von PI₁₄₃-*b*-MEEP

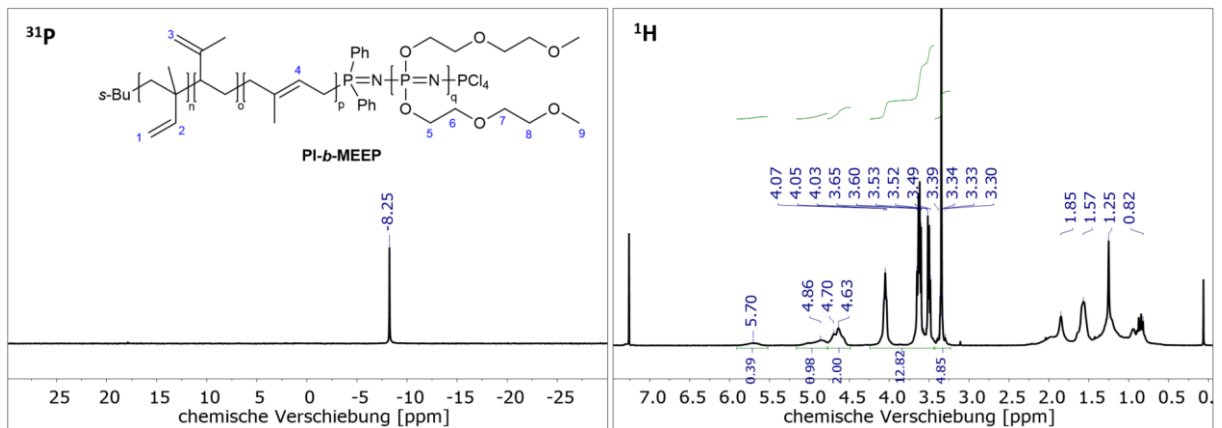


Abbildung 100: ³¹P/¹H-NMR-Spektren von PI₁₄₃-*b*-MEEP. ³¹P/¹H-NMR-Spektren von PI₃₃₃-*b*-MAMEEP. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -8 ppm. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,9–5,5 ppm (m; H₂; 1H); 5,2–4,8 ppm (m; H₁, 3H); 4,8–4,5 ppm (m; H₃; 2H); 4,07–3,96 ppm (m, 2H, H₅); 3,65–3,51 ppm (m, 6H, H₆–8); 3,35 ppm (s, 3H, H₉); 2,4–0,6 ppm (m; PI backbone).

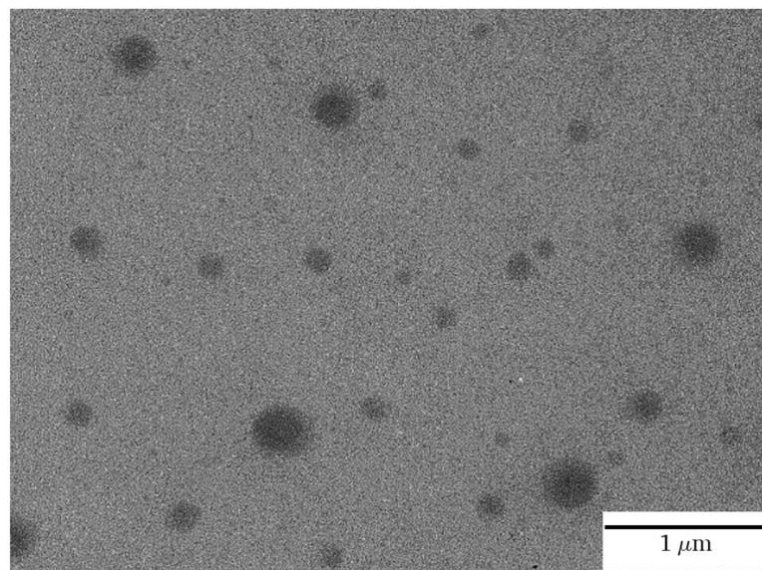


Abbildung 101: TEM-Aufnahme von PI₃₃₃-*b*-MEEP (0,05wt%; THF/H₂O = 1:4 w/w)

12.14. Zur Herstellung von Papieren

NMR- Abteilung
VarioEL III CHN
Brehm - Rehahn

27.04.22

Nr.	Name	Gew. [mg]	Datum	Zeit	O2 C/N Verh.	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
32	BB15 PI-b-MAP	1.8870	27.04.22	14:54	1 4.399	N: 14.09 C: 61.98 H: 9.843	8694 27900 13849	1.0196 1.0089 1.0007
33	BB15 PI-b-MAP	2.4090	27.04.22	15:04	1 4.342	N: 14.25 C: 61.87 H: 9.838	11299 35529 17874	1.0196 1.0089 1.0007
34	BB15 PI-b-MAMEEP	4.2700	27.04.22	15:15	1 7.987	N: 7.034 C: 56.18 H: 9.284	9854 57106 30541	1.0196 1.0089 1.0007
35	BB15 PI-b-MAMEEP	2.1300	27.04.22	15:25	1 11.79	N: 5.356 C: 63.14 H: 9.770	3621 32070 15603	1.0196 1.0089 1.0007
36	BB15 PI-b-MEEP	2.9680	27.04.22	15:35	1 19.52	N: 3.034 C: 59.22 H: 9.494	2823 41875 21411	1.0196 1.0089 1.0007
37	BB15 PI-b-MEEP	4.7440	27.04.22	15:45	1 20.07	N: 2.954 C: 59.28 H: 9.592	4488 66915 35250	1.0196 1.0089 1.0007

Abbildung 102: Ergebnisse der Elementaranalyse der PI₁₄₃-b-PPZ-Polymere.

NMR- Abteilung
VarioEL III CHN
Brehm - Rehahn

30.03.22

Nr.	Name	Gew. [mg]	Datum	Zeit	O2 C/N Verh.	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
21	BB146	4.6450	30.03.22	12:39	1 732.1	N: 0.065 C: 47.57 H: 7.077	68 52926 25041	1.0044 1.0029 1.0043
22	BB146	7.5790	30.03.22	12:50	1 501.0	N: 0.094 C: 46.94 H: 7.088	160 85102 41735	1.0044 1.0029 1.0043
23	BB78	5.6480	30.03.22	13:00	1 361.9	N: 0.128 C: 46.36 H: 6.802	163 62687 29449	1.0044 1.0029 1.0043
24	BB78	6.1240	30.03.22	13:10	1 349.9	N: 0.132 C: 46.16 H: 6.800	182 67667 32025	1.0044 1.0029 1.0043
25	BB132	1.4100	30.03.22	13:19	1 289.8	N: 0.151 C: 43.78 H: 6.492	48 14864 6492	1.0044 1.0029 1.0043
26	BB132	3.7280	30.03.22	13:30	1 133.8	N: 0.329 C: 43.97 H: 6.556	276 39295 18389	1.0044 1.0029 1.0043
27	BB139	3.0830	30.03.22	13:39	1 86.95	N: 0.496 C: 43.15 H: 6.467	361 31914 14861	1.0044 1.0029 1.0043
28	BB139	2.8340	30.03.22	13:49	1 91.65	N: 0.470 C: 43.07 H: 6.423	300 29285 13509	1.0044 1.0029 1.0043

Abbildung 103: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Papiere.

Nr.	Name	Gew. [mg]	Datum	Zeit	O2 C/N Verh.	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
11	BB120	6.5680	30.03.22	10:55	1 39.12	N: 1.107 C: 43.30 H: 6.607	2285 68080 33424	1.0044 1.0029 1.0043
12	BB120	5.2330	30.03.22	11:05	1 38.68	N: 1.121 C: 43.38 H: 6.611	1814 54371 26409	1.0044 1.0029 1.0043
13	BB127	4.6530	30.03.22	11:16	1 10.31	N: 4.638 C: 47.82 H: 7.438	7124 53296 26418	1.0044 1.0029 1.0043
14	BB127	4.2770	30.03.22	11:26	1 10.28	N: 4.648 C: 47.78 H: 7.423	6546 48957 24151	1.0044 1.0029 1.0043
15	BB18	4.1860	30.03.22	11:36	1 0.000	N: 0.000 C: 42.93 H: 6.489	0 43064 20530	1.0044 1.0029 1.0043
16	BB18	3.7250	30.03.22	11:46	1 6159	N: 0.007 C: 44.03 H: 6.640	6 39320 18620	1.0044 1.0029 1.0043
17	BB60	4.2380	30.03.22	11:56	1 12748	N: 0.003 C: 40.05 H: 5.903	3 40689 18843	1.0044 1.0029 1.0043
18	BB60	8.6390	30.03.22	12:07	1 1363	N: 0.029 C: 39.91 H: 5.959	57 82483 39923	1.0044 1.0029 1.0043
19	BB45	5.7640	30.03.22	12:17	1 344.9	N: 0.138 C: 47.54 H: 7.139	179 65598 31631	1.0044 1.0029 1.0043
20	BB45	10.827	30.03.22	12:29	3 354.5	N: 0.133 C: 47.06 H: 7.106	330 121700 60672	1.0044 1.0029 1.0043

Abbildung 104: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Papiere.

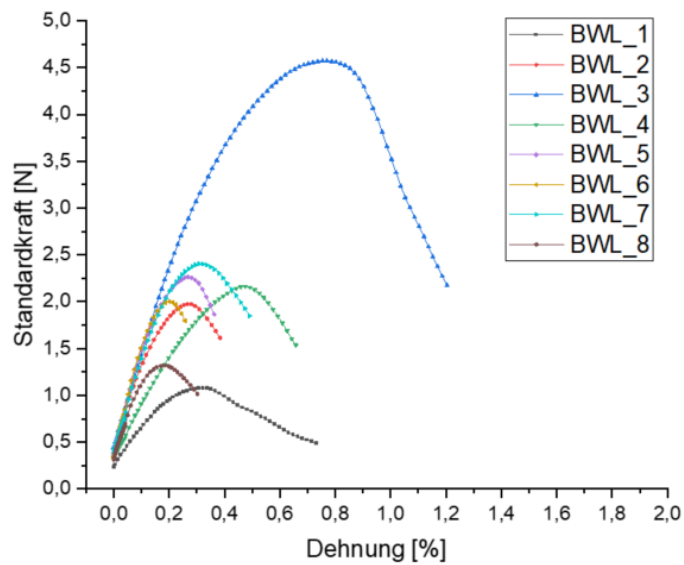


Abbildung 105: Zug-Dehnungsdiagramme der Referenzpapiere aus BWL.

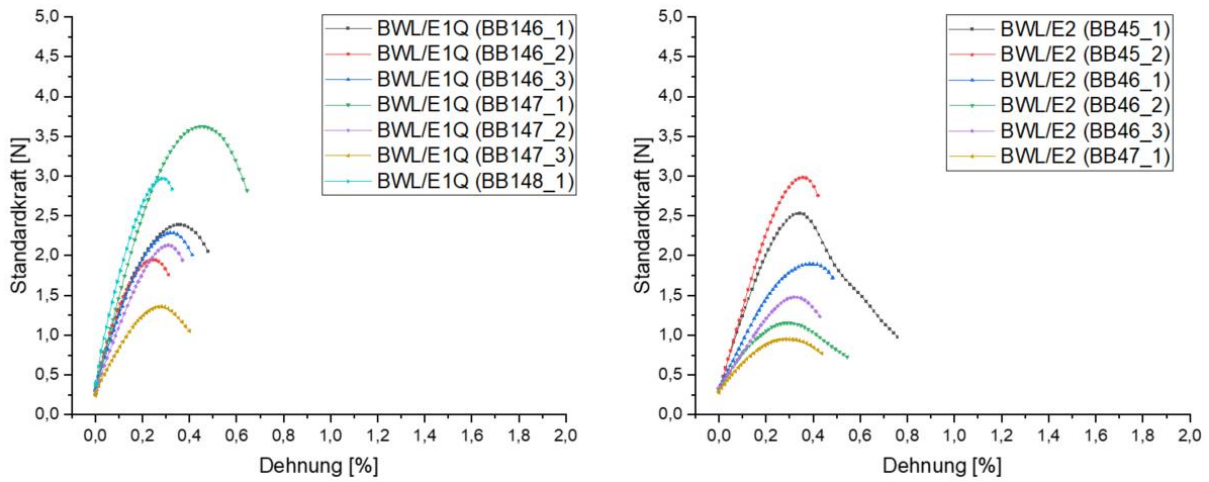


Abbildung 106: Zug-Dehnungsdiagramme der Papiere aus BWL und Polymerlatex E1Q und E2.

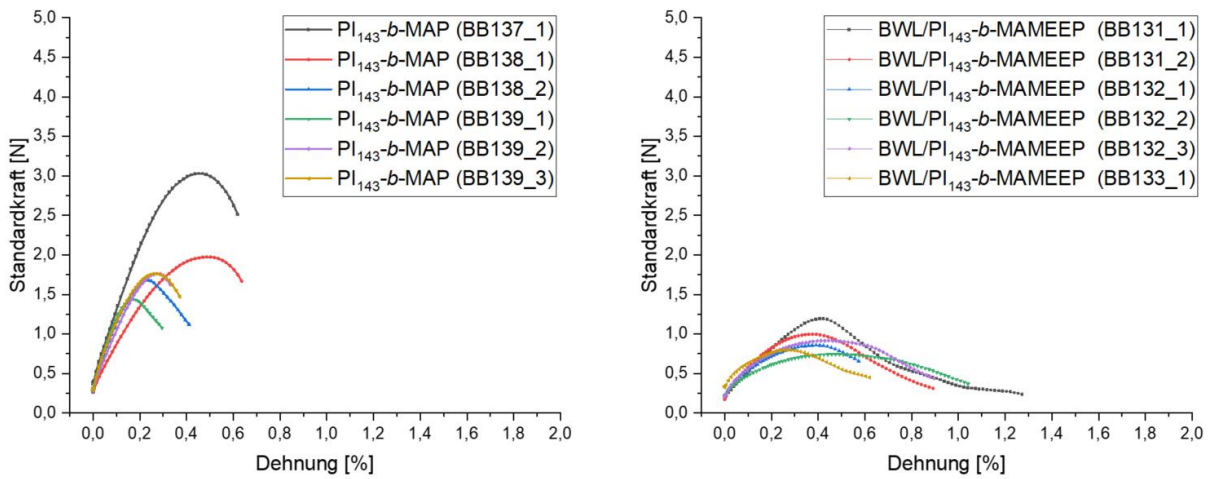


Abbildung 107: Zug-Dehnungsdiagramme der Papiere aus BWL und PI₁₄₃-b-PPZ-BCP.

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.

Darmstadt, den

(Name und Unterschrift)
