

**Synthese von Poly(organo)phosphazenen und Untersuchungen als  
Beschichtungsmaterial**

**Synthesis of poly(organo)phosphazenes and investigations as  
coating material**

an der Universität Hamburg eingereichte

**Dissertation**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

von

**Dennis Brillowski (M. Sc.).**

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Hamburg 2023

---

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz in der vom April 2019 bis September 2023 angefertigt.

### **Gutachter**

1. Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz
2. Dr. Birgit Hankiewicz

### **Prüfungskommission**

1. Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz
2. Prof. Dr. Volker Abetz
3. Dr. Maximilian Poller

Datum der Disputation: 27.10.2023

---

„Man braucht nichts im Leben zu fürchten, man  
muss nur alles verstehen.“

Marie Curie-Sklodowska

---

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
Abkürzungsverzeichnis .....	2
1. Zusammenfassung .....	3
2 Abstract .....	4
3. Einleitung .....	6
3.1. Allgemeines .....	6
3.2. Stickstoffdünger.....	7
3.3. Polymere in der Landwirtschaft .....	9
3.4. Polymerbeschichtete Dünger .....	9
3.5. Lineare Polyphosphazene .....	11
3.6. Dendritische Polyphosphazenmikrosphären.....	17
3.7. Beschichtungen.....	19
3.8. Naturstoffe .....	23
3.9. Methoden zur Bestimmung des Harnstoffgehalts .....	25
4 Aufgabenstellung .....	28
5 Resultate .....	30
5.1 Herstellung von Poly(dichloro)phosphazen .....	30
5.2 Synthese von <i>N</i> -Verbrückten Polyphosphazenen.....	34
5.3 Synthese von <i>O</i> -Verbrückten Polyphosphazenen.....	36
5.4 Chemische Beschichtungsversuche von Phosphazenen auf Harnstoffoberflächen.....	51
5.5 Beschichtungen aus Lösungen.....	58
5.6 Untersuchungen von beschichteten Harnstoffgranulat mittels Brechungsindex .....	64
6 Ausblick .....	70
7 Experimental Teil.....	73
8 Anhang .....	112
9 Literaturverzeichnis.....	155
10 Danksagung .....	163
11 Eidesstattliche Erklärung.....	164

## Abkürzungsverzeichnis

Abs.	Absolutiert
Äq.	Äquivalente
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CRF	controlled Release Fertilizers
C-PPZ	Cyclomatrix-Polyphosphazene
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
<i>Et al.</i>	und andere
DABS	3,4-Diaminobenzoessäure
DAP	1,6-Diaminophenylen
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HCCP	Hexachlorcyclotriphosphazen
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexamethyldiazalan
LiHMDS	Lithium-(bistrimethylsilyl)amid
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMSCl	Trimethylchlorsilan
TMSF	Trimethylfluorsilan
Ppm	parts per million
PVC	Polyvinylchlorid

# 1. Zusammenfassung

In dieser Dissertation lag der Fokus auf der Untersuchung der Umweltverträglichkeit von Polymeren, insbesondere ihrer Anwendung als Düngemittelbeschichtungen. Polyphosphazene wurden als vielversprechende Materialien für diese Anwendung betrachtet, da sie einige attraktive Eigenschaften aufweisen. Polyphosphazene besitzen eine hohe thermische Stabilität, was ihre Verwendung in anspruchsvollen Umgebungen ermöglicht. Zudem können sie leicht modifiziert werden, um gewünschte physikalische und chemische Eigenschaften zu erzielen. Darüber hinaus haben Polyphosphazene die Fähigkeit, Nährstoffe wie Ammonium und Phosphat freizusetzen, was zu einer verbesserten Düngereffizienz führen kann. Aufgrund dieser positiven Merkmale wurden Polyphosphazene als vielversprechende Kandidaten für die Entwicklung umweltverträglicher Düngemittelbeschichtungen betrachtet. Zwei verschiedene Syntheserouten wurden für die Herstellung von Poly(dichloro)phosphazenen untersucht und verglichen: die ringöffnende Polymerisation mit einem Katalysator und die kationische Polymerisation. Während die ringöffnende Polymerisation zu niedrigen Ausbeuten führte, erzielte die kationische Polymerisation eine höhere Ausbeute. Die synthetisierten Polymere wurden durch verschiedene Analysemethoden, einschließlich  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, charakterisiert. Zusätzlich wurde die Verwendung von Aminosäuren zur Herstellung von *N*-Verbrückten Polymeren untersucht. Unterschiedliche Aminosäurederivate wurden synthetisiert und ebenfalls mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass die hergestellten Aminosäurepolymere eine hohe Zerfallsrate in Wasser aufweisen, was ihre Eignung als Beschichtungsmaterialien für Harnstoffgranulat einschränkt. Als alternative Strategie wurde die Möglichkeit der Verwendung von *O*-Verbrückten Polyphosphazenen untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die *O*-Verbrückten Polyphosphazene eine stabile Struktur aufweisen und nicht innerhalb kürzester Zeit zu Ammonium und Phosphat zerfallen. Jedoch bildeten sie keine geeigneten selbstdüngenden Beschichtungen. Der Beschichtungsprozess aus Lösungen erfordert weitere Optimierungen, um eine effektive und geschlossene Beschichtung auf Harnstoffgranulat zu erreichen. Die hergestellten Hüllen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Des Weiteren wurde die Möglichkeit der chemischen Beschichtung von Harnstoffgranulat mit reaktiven Lösungen erforscht. Verschiedene Nukleophile wurden verwendet, um Beschichtungen auf der Oberfläche des Harnstoffgranulats zu bilden. Auch hier ist eine weitere Optimierung des Beschichtungsprozesses erforderlich, um eine geschlossene Hülle zu bilden und in einen industriellen Prozess umzuwandeln. Insgesamt konzentrierte sich diese Arbeit auf die Synthese

und Charakterisierung von Polymeren für die Anwendung als Düngemittelbeschichtungen. Zukünftige Forschungsarbeiten sollten sich auf die Entwicklung umweltverträglicherer Beschichtungsmaterialien und die Optimierung des Beschichtungsprozesses konzentrieren, um nachhaltige und effiziente Düngemittelbeschichtungen zu ermöglichen.

## 2 Abstract

In this dissertation, the focus was on investigating the environmental compatibility of polymers, particularly their application as fertilizer coatings. Polyphosphazenes were considered as promising materials for this application due to their attractive properties. Polyphosphazenes possess high thermal stability and chemical resistance, enabling their use in demanding environments. Additionally, they can be easily modified to achieve desired physical and chemical properties. Moreover, polyphosphazenes can release nutrients such as ammonium and phosphate, which can lead to improved fertilizer efficiency. Based on these positive characteristics, polyphosphazenes were regarded as promising candidates for the development of environmentally friendly fertilizer coatings. Two different synthesis routes were examined and compared to produce poly(dichloro)phosphazenes: ring-opening polymerization with a catalyst and cationic polymerization. While the ring-opening polymerization resulted in low yields, the cationic polymerization achieved a higher yield. The synthesized polymers were characterized using various analytical methods, including  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy. Additionally, the use of amino acids for the synthesis of linked polymers was investigated. Different amino acid derivatives were synthesized and characterized using  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopy as well. It was found that the synthesized amino acid polymers exhibit a high degradation rate in water, limiting their suitability as coating materials for urea granules. As an alternative strategy, the possibility of using *O*-linked polyphosphazenes was explored. The results showed that *O*-linked polyphosphazenes possess a stable structure and do not degrade rapidly into ammonium and phosphate. However, they did not form suitable self-fertilizing coatings. The coating process from solutions requires further optimization to achieve an effective and closed coating on urea granules. The produced coatings were examined using scanning electron microscopy. Furthermore, the possibility of chemically coating urea granules with reactive solutions was investigated. Various nucleophiles were used to form coatings on the surface of urea granules. Here too, further optimization of the coating process is required to form a closed shell and transform it into an industrial process. Overall, this work focused on the synthesis and characterization of polymers for the application as fertilizer coatings. Future



research should concentrate on the development of more environmentally friendly coating materials and the optimization of the coating process to enable sustainable and efficient fertilizer coatings.



## 3. Einleitung

### 3.1. Allgemeines

Polymere und Dünger haben unsere Gesellschaft signifikant beeinflusst. Die Anwendungen von Polymeren sind sehr vielseitig, von Verpackungsmaterial über diversen Schaumstoffarten bis hin zu Beschichtungen und Klebstoffen. Die Produktion und Nutzung von Polymeren ist seit den 50er Jahren exponentiell gestiegen.<sup>[1]</sup>

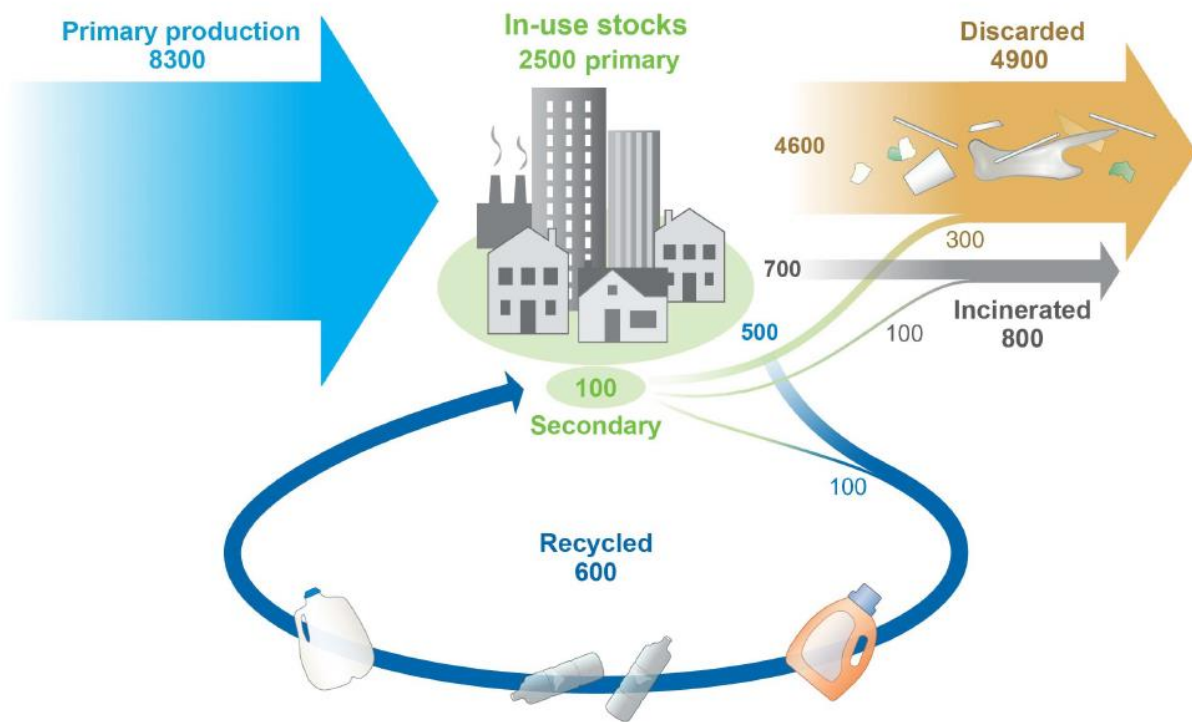
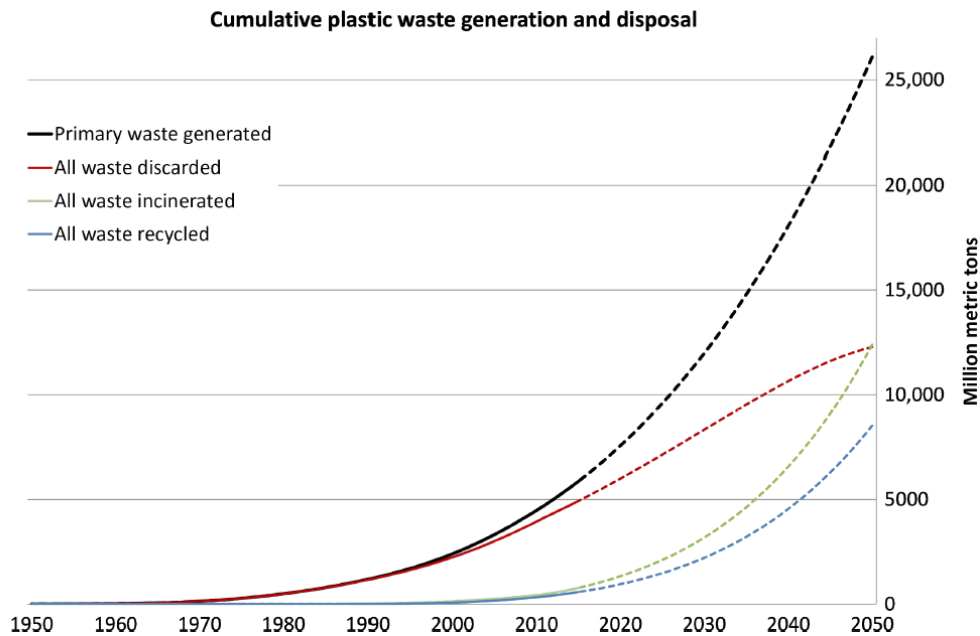


Abb. 1: Globale Nutzung, Produktion von Polymeren (Im Jahre 2015 in Megatonnen).<sup>[1]</sup>

Der größte Teil der produzierten Polymere wird dabei als Verpackungsmaterial genutzt, das meist nach einmaliger Nutzung entsorgt wird (Abbildung 1).<sup>[1]</sup> Infolgedessen stieg der Anteil von Kunststoffen in Siedlungsabfällen von 1% im Jahr 1960 auf mehr als 10% im Jahr 2005.<sup>[2]</sup> Diese Problematik wird in Abbildung 2 veranschaulicht. Die für die Herstellung von Kunststoffen überwiegend verwendeten Monomere, wie Ethylen oder Propylen, sind von fossilen Kohlenwasserstoffen abgeleitet. Nur sehr wenige der kommerziell verwendeten Kunststoffe sind biologisch abbaubar. Infolgedessen häufen sich diese auf Deponien oder in der Umwelt an.<sup>[3]</sup> Aktuell ist die einzige Möglichkeit, Plastikmüll dauerhaft zu entsorgen, die destruktive thermische Behandlung, wie durch Verbrennung oder Pyrolyse. Ablagerungen von Kunststoffen in der Umwelt schränken die Lebensräume vieler Lebewesen stark ein und sind in allen Ozeanbecken nachweisbar. Schätzungen zufolge wurden 4 bis 12 Megatonnen

Plastikmüll allein im Jahr 2010 in die Meeresumwelt eingetragen.<sup>[2]</sup> Plastikmüll ist inzwischen so allgegenwärtig in der Umwelt, dass es als geologischer Indikator des Anthropozän-Zeitalters verwendet werden könnte.<sup>[4]</sup> Aus diesen Gründen stehen die Untersuchung, Erforschung und Synthese neuartiger, bioabbaubarer Polymere im Fokus gegenwärtiger Forschung.



**Abb. 2:** Kumulative Erzeugung und Entsorgung von Kunststoffabfällen (in Megatonnen). Durchgezogene Linien zeigen historische Daten von 1950 bis 2015; gestrichelte Linien zeigen Projektionen von historischen Trends bis 2050.<sup>[1]</sup>

### 3.2. Stickstoffdünger

Stickstoff ist ein essenzielles Element, das von allen Organismen auf diesem Planeten benötigt wird, um wichtige organische Strukturen, wie Enzyme und Proteine aufzubauen.<sup>[5]</sup> Im natürlichen Kreislauf wird molekularer Stickstoff aus der Atmosphäre durch stickstofffixierende Symbionten, wie Knöllchenbakterien im Boden zu Ammonium umgewandelt. Das Ammonium wird durch nitrifizierende Bakterien zu Nitrat umgewandelt, welches von Pflanzen assimiliert werden kann. In Abbildung 3 ist der Stickstoffkreislauf schematisch dargestellt.<sup>[6]</sup> Aus diesem Grund ist die Anwendung von Stickstoffdüngern ein wichtiges Element zur Bekämpfung des Hungers in der Welt. Für eine nachhaltige und soziale Gesellschaft ist es essenziell, den Hunger weltweit zu bekämpfen. Nahrung ist ein Grundbedürfnis, und Versorgungsengpässe können zu sozialen Verwerfungen führen. Eine Möglichkeit der Umsetzung ist der Einsatz von Stickstoffdünger, um die nötigen Erträge zu erzielen und Versorgungsengpässe zu verhindern.

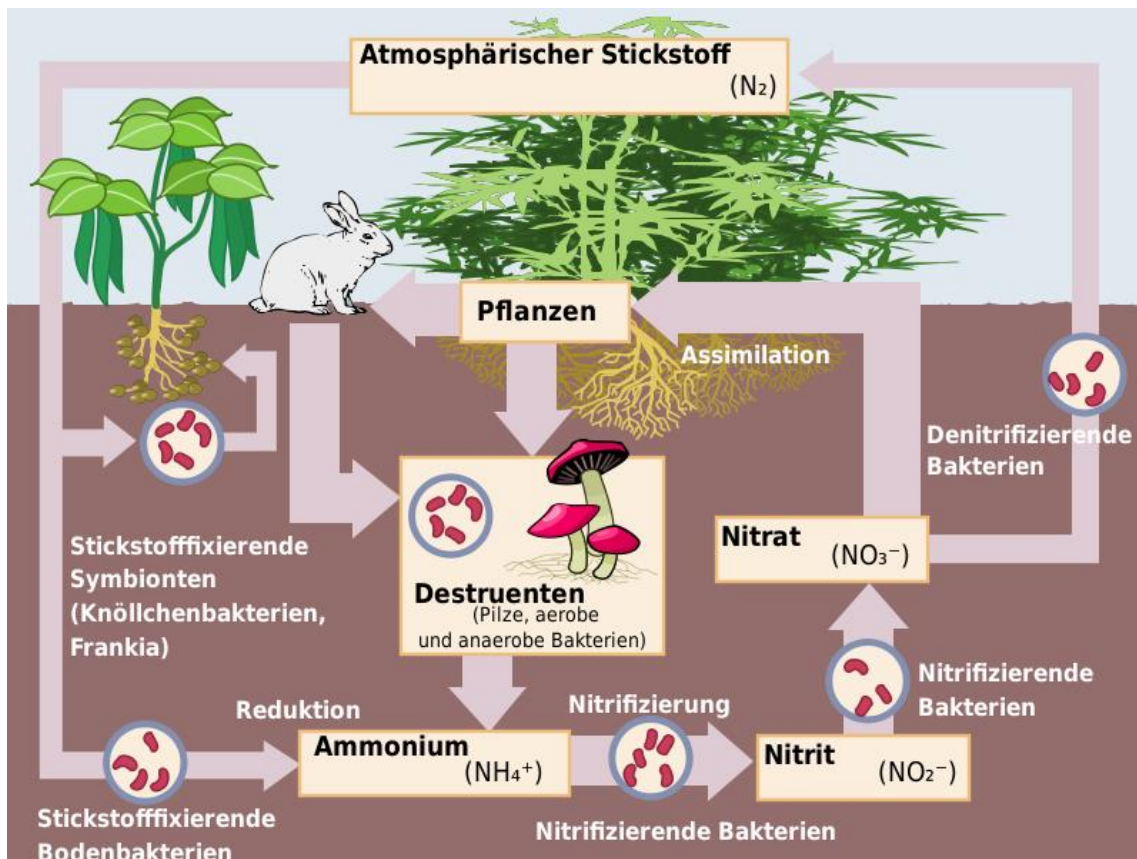


Abb. 3: Vereinfachte Darstellung des Stickstoffkreislauf in der Natur.<sup>[6]</sup>

Justus von Liebig's Hypothese, auch bekannt als Gesetz des Minimums, besagt, dass sich das Wachstum nach dem im Minimum vorhandenen Stoffes richtet.<sup>[7]</sup> Stickstoff ist im Boden ein limitierender Faktor bei dem Wachstum von Pflanzen. Im Jahre 1908 wurde das Haber-Bosch-Verfahren patentiert, hierbei wird Ammoniak aus molekularem Stickstoff und Wasserstoff hergestellt.<sup>[8]</sup> Das Ammoniak dient als Ausgangsstoff für die Düngemittelherstellung. Die Nutzung und großindustrielle Herstellung von Kunstdüngern trugen einen wichtigen Beitrag zur Bekämpfung des Hungers in der Welt zu.<sup>[9]</sup> Jedoch führt der exzessive Gebrauch von Düngemitteln zu Qualitätsminderungen des Bodens und des Grundwassers. Besonders bei der Nutzung von synthetischen Düngern ist dies der Fall. Aus der nachhaltigen Perspektive scheint die Nutzung von Mineraldüngern oder Gülle als Düngemittel wenig sinnvoll zu sein, da dies zu hohen Nitratwerten im Grundwasser führt und die Qualität des Bodens sinkt.<sup>[10]</sup> Deshalb benötigen wir Düngemittel, deren Stickstoffabgabe mit der Stickstoffaufnahme der Pflanzen harmonisiert ist. Bei diesen Düngemitteln könnte der Stickstoffgehalt im Boden stabilisiert werden und die Bildung von Nitrat auf ein Minimum reduziert sein. Neuartige Dünger sollten eine entscheidende Rolle spielen, um eine nachhaltige und gerechte Nahrungsversorgung sicherzustellen.<sup>[9]</sup> Dabei sind eine Reihe von Innovationen, sowohl in der Herstellung als auch bei der Anwendung, nötig.

### 3.3. Polymere in der Landwirtschaft

In der Landwirtschaft werden nicht nur Dünger, sondern auch Polymere genutzt. Diese Stoffe bieten erhebliche Vorteile durch ihre Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten. Infolgedessen werden diverse Polymere abhängig von ihrem Nutzen, ihrer biologischer Abbaubarkeit und ihrer ökonomischen Rentabilität eingesetzt. Es gibt viele verschiedene Einsatzbereiche für Polymere in der Landwirtschaft, etwa für Systeme zur kontrollierten Abgabe und für die Schwermetallentfernung aus Wasser und Boden. Bei der kontrollierten Abgabe von Agrarchemikalien werden verschiedene Chemikalien, wie Pestizide oder Dünger, in Kombination mit Polymeren, genutzt. Die Polymere sollen eine übermäßige Freisetzungsrates und somit eine Kontamination durch Chemikalien verhindern. Des Weiteren werden Polymere als Absorptionsmaterial zur Entfernung von Schwermetallionen aus der Erde verwendet. Schwermetalle wie Quecksilber, Cadmium, Blei oder Nickel können sich mit verschiedenen Chemikalien, wie Insektiziden oder Herbiziden, in der Umwelt anreichern. Durch die Anreicherung von giftigen Metallen in der Erde werden die ökologischen Systeme geschädigt. Um diese Gefahr zu reduzieren, werden verschiedene Biopolymere wie Cellulose oder Chitin genutzt. Die funktionalen Gruppen von Polysacchariden, wie Alkohole, Amine oder Carboxylsäuren, können Metallionen an ihrer Oberfläche binden.<sup>[11]</sup>

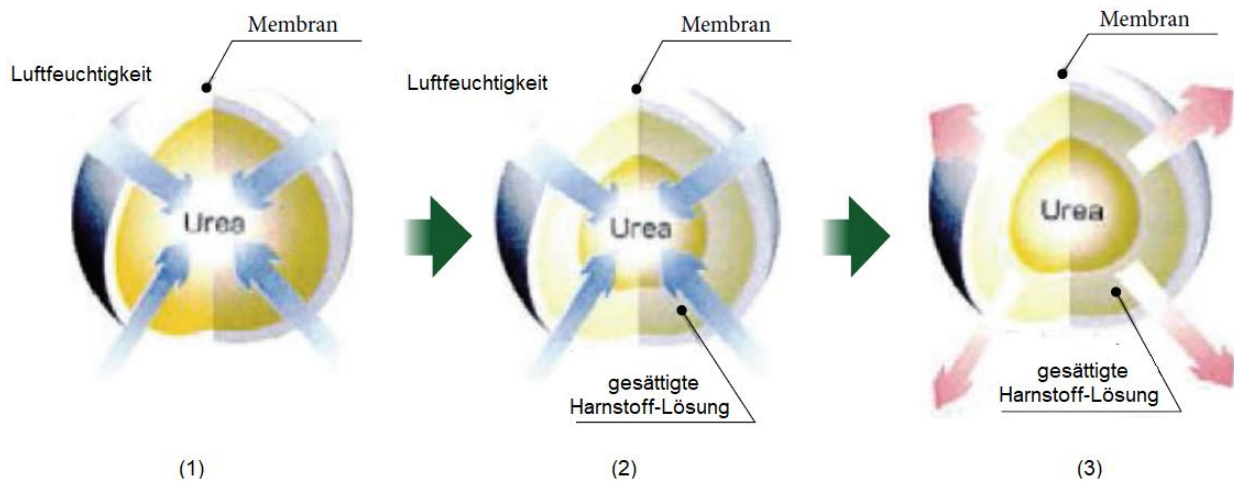
Tab. 1: Polymere und Agrochemikalien in langsamen/kontrollierten Abgabesystemen <sup>[11]</sup>

Agrochemikalie	Polymere
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Polyglucosamin, Gellan
NPK	Polyglucosamin, Gellan, Paraffin, Polyurethane
Paraquat ( $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]\text{Cl}_2$ )	Alginat, Chitosan
Hexazinone ( $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ )	Chitosan, Lehm
Clopyralid ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$ )	Montmorillonit

### 3.4. Polymerbeschichtete Dünger

Die hohe Nachfrage und Nutzung von Düngemitteln auf Stickstoffbasis in der Landwirtschaft, führt zu einer Erhöhung der Nitratkonzentration im Boden, aus der bedenkliche Umweltschäden folgen.<sup>[12]</sup> Hierbei ist Harnstoff der am häufigsten genutzte Stickstoffdünger.<sup>[13]</sup> Des Weiteren kann auch wasserfreier Ammoniak als Dünger genutzt werden; dieser hat jedoch den Nachteil, dass der Distickstoffmonoxidausstoß im Vergleich zu Harnstoff 50% höher ist.<sup>[14]</sup> Robertson *et al.* vermuten, dass ein Ungleichgewicht zwischen der Stickstoffverfügbarkeit und des Bedarfs vorliegt und dies zum Stickstoffverlust führt.<sup>[15]</sup> Demzufolge ist es wichtig, neue Dünger zu

entwickeln, deren Nährstofffreisetzung genau so groß ist wie die Aufnahmefähigkeit der Pflanzen. Zu diesem Zweck könnten *controlled release fertilizers* (CRFs) eine wichtige Rolle spielen. CRFs sind Dünger mit zeitlich verzögerter Nährstofffreisetzung. Zum Beispiel können sie mit einer Polymerschicht oder Membran umhüllt sein. Anhand der Membran kann die Harnstofffreisetzung gesteuert werden (Abbildung 4).<sup>[16]</sup>



**Abb. 4:** Freisetzung von Stickstoff von Polyolefin beschichteten Harnstoff in Wasser nach Sempheo *et al.* (1) Das Wasser aus der Luft diffundiert durch die Membran zum Harnstoff. (2) Das Wasser löst den Harnstoff im Inneren des Düngers auf. (3) Der Wasserdruck in dem Partikel steigt und der Harnstoff wird freigesetzt.<sup>[16]</sup>

Nach Shaviv werden CRFs in folgende Kategorien eingeteilt<sup>[17]</sup>:

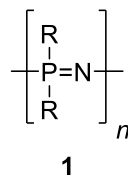
1. *Stickstoffhaltige schwerlösliche organische Verbindungen*, wie Harnstoffformaldehyd oder Harnstofftriazon.
2. *Dünger mit physikalischen Barrieren für die kontrollierte Freisetzung*, dabei handelt es sich wie in Abbildung 4 dargestellt, um beschichtetes Düngemittelgranulat. Diese Gruppe kann weiter unterteilt werden in:
  - a) Granulat, das mit organischem Polymer umhüllt wurde
  - b) in solches, das mit anorganischem Material wie Schwefel beschichtet wurde.
3. *Anorganische schwerlösliche Verbindungen*, diese CRFs sind meistens auf Basis von Metalammoniumphosphaten wie  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .

Die verschiedenen CRFs bieten eine große Vielfalt an Möglichkeiten, besonders groß sind Variationen bei umhülltem Harnstoffgranulat. Hierfür gibt es mehrere Herstellungsverfahren und Materialien, die schon kommerziell genutzt werden. Als anorganische Materialien werden inerte Schichten aus Schwefel genutzt.<sup>[16]</sup> Leider findet die Freisetzung von Harnstoff immer

noch zu schnell statt, weshalb die Verwendung von organischen Hüllen zunimmt.<sup>[18]</sup> Entsprechend liegt der Fokus auf Beschichtungen mit Polymerbasis. Als Polymerschichten werden schon mehrere kommerzielle Produkte wie Osmocote™ oder Polyon™ genutzt. Polyon™ ist ein Polyurethan, das durch die reaktive Umhüllung von Isocyanaten mit Polyolen entsteht.<sup>[18]</sup> Allgemein kann gesagt werden, dass Polyurethan als Verpackungsmaterial genutzt wird und, wie im Abschnitt **3.1** beschrieben, in die Umwelt gelangt. Dort wird es durch mechanische Reibung zerkleinert, wodurch Mikroplastik entsteht, das sich in der Nahrungskette anlagert.<sup>[19]</sup> Aus diesem Grund sind Materialien, die biologisch abbaubar sind, für die Düngemittelhüllen nötig. Der perfekte CRF besitzt eine Beschichtung, die umweltfreundlich, biologisch abbaubar und die Nährstoffe kontrolliert freisetzt. Der Massenanteil der Schichten des Harnstoffgranulats beträgt üblicherweise zwischen 3 und 15 Massenprozent. Der Massenanteil von Granulat hat erhebliche Auswirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften. Zum einen sorgt eine dickere Schicht mit hohem Massenanteil für eine bessere Rückhaltewirkung zum anderen sorgen dicke Hüllen für mehr „totes Material“, weil es nur die Verpackungsfunktion erfüllt. Des Weiteren erhöhen sich die Kosten für den Transport und die Produktion des Granulats, ohne eine zusätzliche Funktion zu haben und somit schnell als Müll in der Umwelt enden. Dementsprechend ist es wichtig, einen Kompromiss zwischen Schichtdicke und Rückhaltewirkung zu finden.<sup>[20]</sup>

### 3.5. Lineare Polyphosphazene

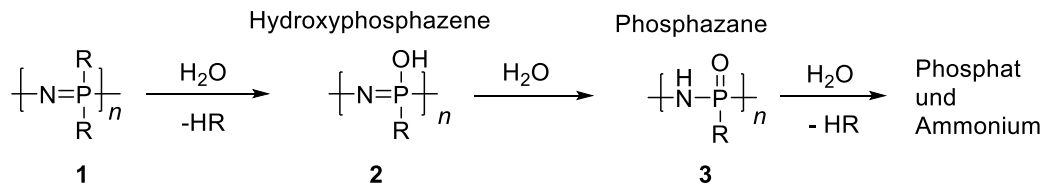
Lineare Polyphosphazene sind Makromoleküle, die aus einer linearen Kette von Phosphor- und Stickstoffatomen bestehen und jeweils zwei Seitengruppen an jedem Phosphoratom besitzen.<sup>[21]</sup>



**Schema 1:** Allgemeine Formel von linearen Polyphosphazenen.<sup>[21]</sup>

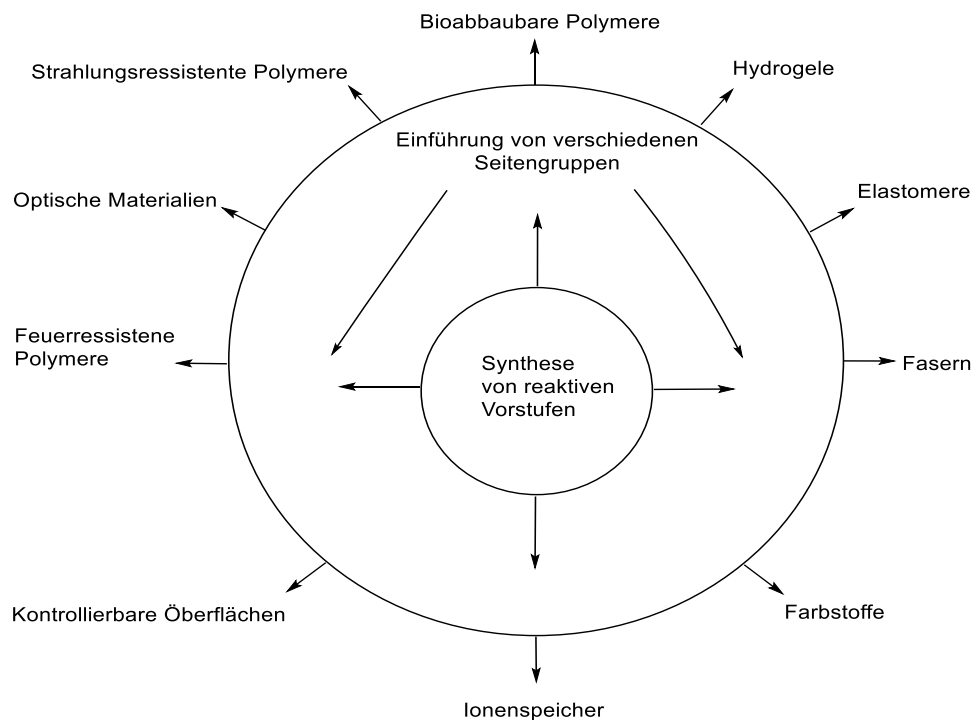
Ein Vorteil dieser Stoffklasse ist die leichte Beeinflussbarkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Variation der Seitenketten.<sup>[21]</sup> Ein noch wichtigeres Kriterium ist allerdings die hohe Biokompatibilität und Bioabbaubarkeit der Polyphosphazene, da sie wasserempfindlich sind, wodurch sie großes Potential im Forschungsbereich der bioabbaubaren Polymere haben.<sup>[22]</sup> Die Geschwindigkeit der Hydrolyse kann über die Seitengruppen gesteuert

werden. Hierbei zersetzt sich das Polymer zu Ammonium und Phosphat, sowie der Seitenkette und gegebenenfalls Fragmente der Seitenkette (Schema 2).<sup>[22]</sup>



**Schema 2:** Hydrolyse von Polyphosphazenen nach Rothemund *et al.*<sup>[22]</sup> Polyphosphazene reagieren mit Wasser zu Hydroxyphosphazenen. Diese werden weiter zu Phosphazane hydrolysiert und zerfallen dann zu Ammonium, Phosphat und gegebenenfalls zur Seitenkette.

Poly(dichloro)phosphazen beispielsweise reagiert mit Wasser schnell zu Ammonium, Phosphat und Salzsäure. Phosphazenenketten, die über ein Stickstoffatom mit der Seitenkette verbunden sind, benötigen mehr Zeit, um hydrolysiert zu werden. Dieser Zerfall kann durch große, lipophile, organische Reste, weiter verzögert werden. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Verbindung zur Seitengruppe über ein Sauerstoffatom verläuft. Diese Polyphosphazene besitzen eine sehr hohe Resistenz gegenüber der Hydrolyse.<sup>[23]</sup> Des Weiteren sind die Anwendungsgebiete von Polyphosphazenen sehr vielseitig. Beispielsweise können sie Elastomere oder Thermoplasten Eigenschaften aufweisen und können als Polymerelektrolyte, Hydrogele oder Implantatmaterialien verwendet werden (Abbildung 5 und Tabelle 2).<sup>[21]</sup>



**Abb. 5:** Schematische Darstellung der Anwendungsbereiche von Polyphosphazenen durch Modifikation der Seitenketten nach Allcock *et al.*<sup>[21]</sup>

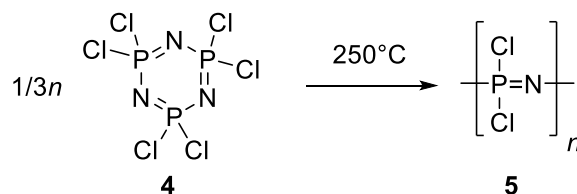
**Tab. 2:** Tabellarische Darstellung der verschiedenen wissenschaftlichen und anwendungsbezogenen Entwicklungen.<sup>[21]</sup>

Wissenschaftliche Entwicklungen	Anwendungsbezogene Entwicklungen
Synthese von löslichen Poly(dichloro)phosphazen	Fluoralkoxyphosphazen Filme, Fasern und Elastomeren
Aufklärung der Polymerisationsmechanismen	Polyphosphazen Nanofasern
Synthese von Poly(organophosphazenen)	Bioabbaubare Polymere
Aufklärung des Substitutionsmechanismus	Inerte Biomaterialien
Lebende kationische Polymerisation	Antimikrobielle Polymere
Gemischt substituierete Polymere	Mizellen für Medikamente
Seitengruppen schützen/entschützen	Polymerelektrolyte
Polymerisation von Organocyclophosphazen	UV-beständige Polymere
Stern-, Dendritische- und Wabenpolymere	Feuerbeständige Polymere
Blockpolymere	Hydrophobische Oberflächen
Aminosäureester Derivate	Membranen für biomedizinische Geräte

Zur Herstellung von Polyphosphazen gibt es mehrere Syntheserouten:

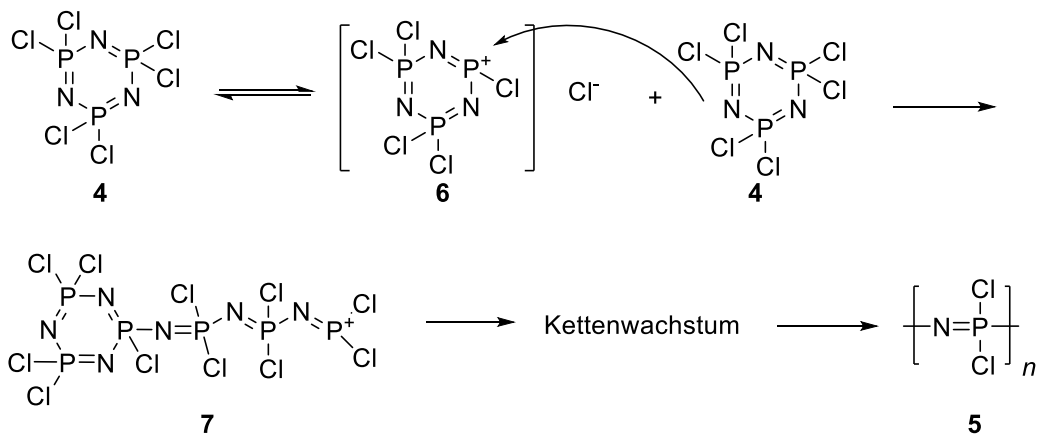
### 1. Thermische ringöffnende Polymerisation

Die älteste Route ist die ringöffnende Polymerisation aus Hexachlorcyclotriphosphazen (HCCP). In dieser Reaktion wird die cyclische Verbindung **4** thermisch aufgespalten, was zu linearen Ketten führt.<sup>[21]</sup> Die Reaktionsgleichung und -mechanismus sind in Schema 3 und 4 dargestellt. Durch die hohe Temperatur wird ein Chlorid-Ion abgespalten. Dies führt dazu, dass sich ein Phosphorkation **6** bildet, welches anschließend durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms eines weiteren HCCP-Moleküls **4** angegriffen wird. Dabei bildet sich eine immer länger werdende Kette **7** und das Polymer **5** entsteht.

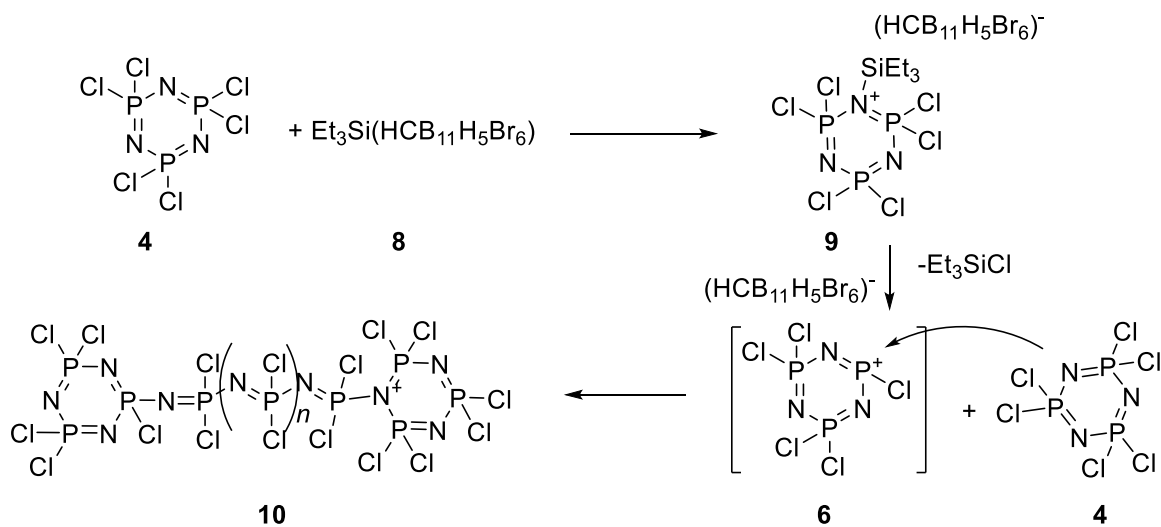

**Schema 3:** Herstellung von Poly(dichloro)phosphazen aus HCCP in einer thermischen Polymerisation.<sup>[21]</sup>



## 2. Ringöffnende Polymerisation mit Katalysator



**Schema 4:** Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von HCCP. <sup>[21]</sup>



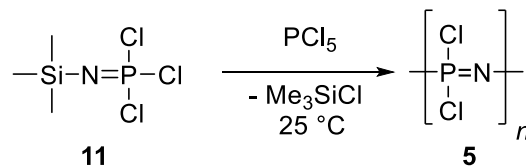
**Schema 5:** Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation mit Katalysator. <sup>[24]</sup>

In Anwesenheit von Siliziumkatalysatoren kann HCCP auch bei mildereren Temperaturen hergestellt werden. Bei diesem Verfahren wird das Phosphorkation **9** durch Koordination des Triethylsiliziumkations **8** an das Phosphazen **4** generiert (Schema 5).<sup>[24]</sup>

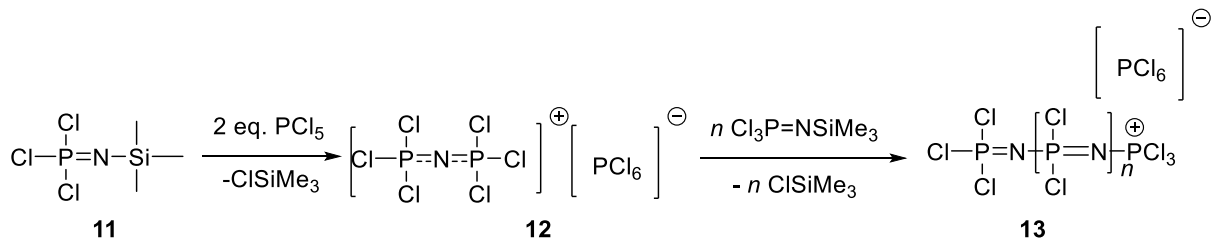
## 3. Kationische Polymerisation

Eine weitere Möglichkeit ist die lebende kationische Polymerisation von (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid und Phosphor-(V)-chlorid als Initiator (Schema 6).

<sup>[21]</sup>

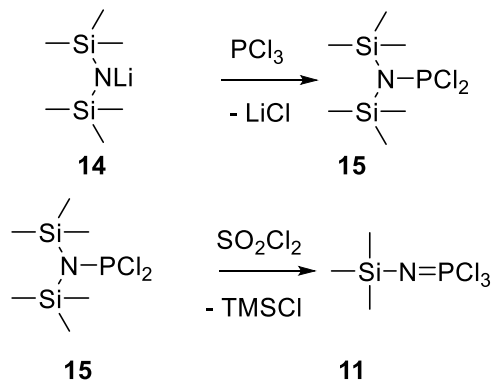


**Schema 6:** Herstellung von Poly(dichloro)phosphazenen aus (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid.<sup>[21]</sup>



**Schema 7:** Mechanismus der kationischen Polypolymerisation.<sup>[22]</sup>

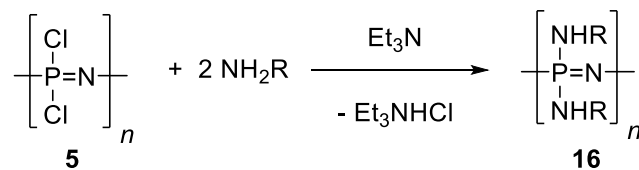
Schema 7 stellt den Mechanismus der kationischen Polypolymerisation dar. Dafür lagern sich zwei Phosphor-(V)-Chlorid-Moleküle, unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid (TMSCl), an das Phosphazen **11**. In Folge dessen bildet sich ein  $[\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl})_3]^{\oplus}$  Kation und ein  $[\text{PCl}_6]^{\ominus}$  Anion. Die ionische Verbindung **11** ist sehr reaktiv und polymerisiert mit weiteren Äquivalenten des Monomers **11** zu linearen Ketten **13**. Anschließend wird TMSCl abgespalten.<sup>[22]</sup> In den meisten Fällen laufen Polymerisationskondensationen über eine Stufenwachstumspolymerisation ab. Daher ist dieser Mechanismus eher untypisch, da die Polymerisation von Polyphosphazenen mittels Kettenwachstum stattfindet und über den Übergangszustand **12** verläuft. Der Vorteil diesbezüglich ist, dass durch das Verhältnis von Phosphor(V)-Chlorid und Monomer **11** die Kettenlänge steuerbar ist und zu niedrigen Polydispersitäten führt. Infolgedessen benötigt die lebende kationische Polymerisation das Monomer **11**. Dieses muss einen hohen Reinheitsgrad besitzen, damit die Reaktion ohne unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen kann.<sup>[25]</sup> Die Herstellung der Verbindung **10** erfolgt über eine nukleophile Substitution von Phosphor(III)-Chlorid und Lithium-(bistrimethylsilyl)amid (LiHMDS) **14**. Es entsteht das Zwischenprodukt **15**, welches anschließend mithilfe von Sulfurylchlorid chloriert wird und, durch Eliminierung von TMSCl, das gewünschte Monomer **11** bildet (Schema 8).<sup>[26]</sup>



Schema 8: Herstellung vom Phosphazen **11**.<sup>[26]</sup>

#### 4. Modifikation von Poly(dichloro)phosphazen

Durch beide Syntheserouten wird Poly(dichloro)phosphazen **5** hergestellt. Dieses dient als Ausgangssubstanz für weitere Poly(organophosphazene). Bei diesen wird mittels einer nukleophilen Substitution die Chloratome durch organische Gruppen ersetzt; als Base wird meist Triethylamin genutzt (Schema 9).<sup>[23]</sup> Zunächst greift das Stickstoffatom des Amins das Phosphoratom des Polymers an. Hierbei wird ein Chlorid-Ion abgespalten. Das Amin bindet am Phosphoratom und bildet ein Nitrenium-Ion, das sein Proton an das Chlorid-Ion abgibt. Es bildet sich Chlorwasserstoff, welches von der Base, hier Triethylamin, abgefangen und neutralisiert wird. Hierbei bildet sich Triethylammoniumchlorid. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis alle Phosphoratome zweimal substituiert worden sind und das gewünschte Produkt **16** entsteht.



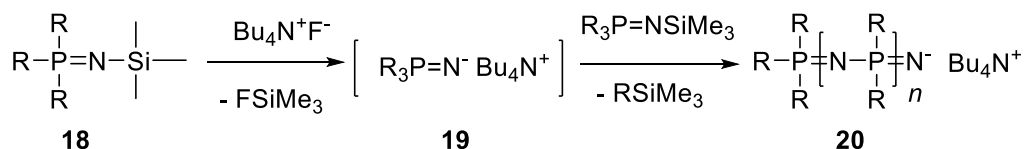
Schema 9: Herstellung von Poly(organophosphazenen) aus Poly(dichloro)phosphazen und einem Amin.<sup>[22]</sup>

#### 5. Anionische Polymerisation

Eine weitere Synthesemethode, um modifizierte Polyphosphazene **1** herzustellen, ist die anionische Polymerisation (Schema 10).<sup>[25]</sup>



Schema 10: Anionische Polymerisation von Poly(organophosphazenen).<sup>[25]</sup>

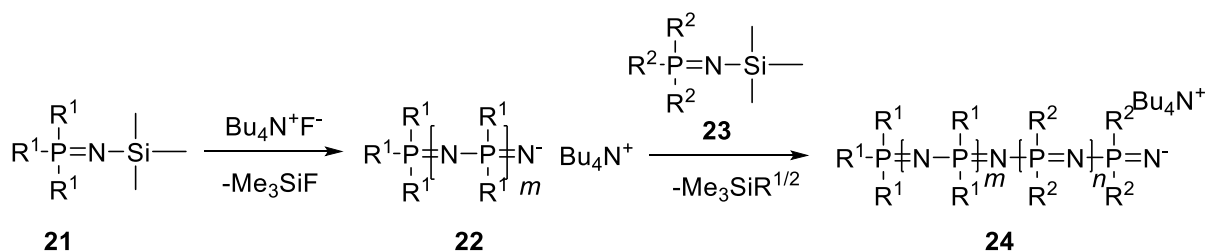


**Schema 11:** Mechanismus der anionischen Polymerisation. <sup>[27]</sup>

Die anionische Polymerisation wird nach Moore *et al.* durch Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), unter Abspaltung von Trimethylsilylfluorid (TMSF), eingeleitet. <sup>[27]</sup> In diesem Mechanismus greift das Fluorid-Ion des TBAFs, das Siliziumatom der Verbindung **19** an. Es bildet sich die Spezies **19**, die mit weiterem Monomer **17**, unter Abspaltung weiterer TMS-Gruppen ( $\text{RSiMe}_3$ ), zur lineareren Kette **20** polymerisiert (Schema 11). Dies eröffnet weitere Routen zu Herstellung von linearen Polyphosphazenen. Vor allem ist über diese Syntheseroute die Herstellung von Coblockpolymeren möglich. <sup>[27]</sup>

### 6. Herstellung von Polymeren mit verschiedenen Seitengruppen

Die Einführung von verschiedenen Seitengruppen des Dichloropolymeres **5**, über die nukleophile Substitution, führt zu einer statistischen Verteilung von verschiedenen Seitengruppen. <sup>[28]</sup> Mittels anionischer Polymerisation können Coblockpolymere aus Phosphazenen mit zwei oder mehr verschiedenen Seitengruppen hergestellt werden. <sup>[27]</sup> Hier werden die verschiedenen Monomere **21** und **23** nacheinander umgesetzt und führen so zum gewünschten Coblockpolymer **24** (Schema 12). Das reaktive Kettenende kann durch Zugabe weiteren Monomers wachsen. Vor allem ist es über diese Syntheseroute möglich, Coblockpolymere herzustellen.

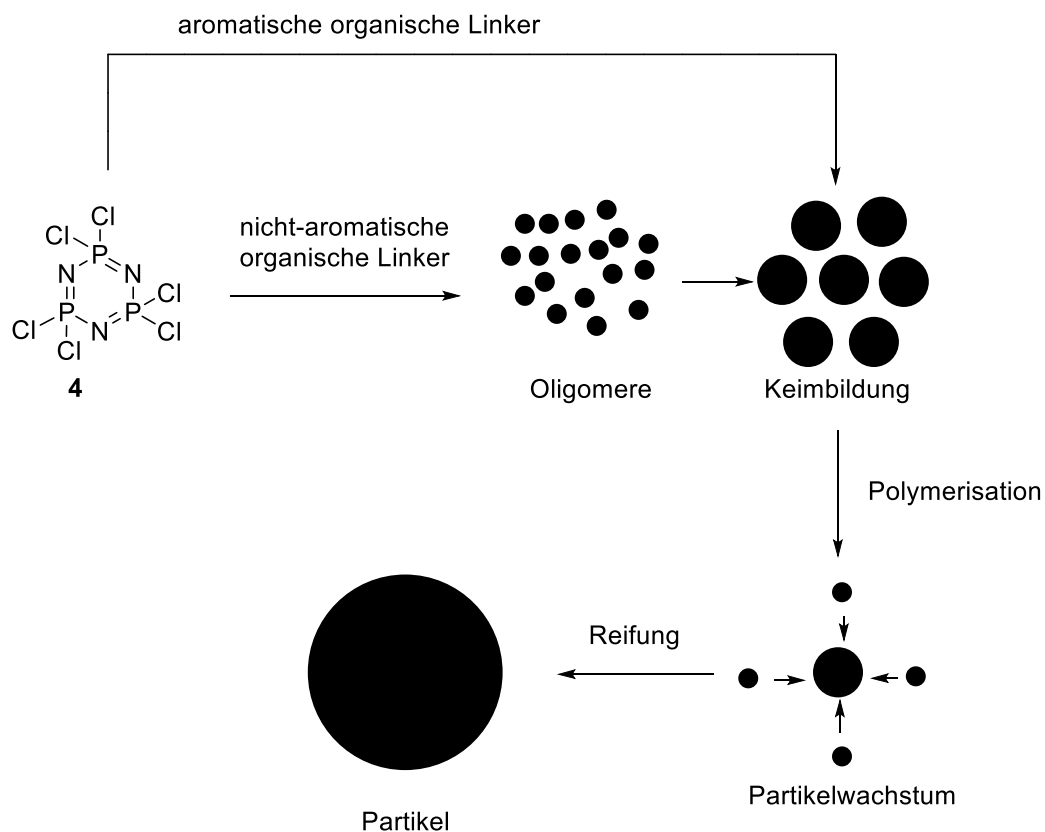


**Schema 12:** Schematische Darstellung der anionischen Polymerisation zur Herstellung von Coblockpolymeren auf Phosphorbasis **24**. <sup>[27]</sup>

## 3.6. Dendritische Polyphosphazenenmikrosphären

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, bekommen lineare Polyphosphazene sehr viel wissenschaftliche Aufmerksamkeit. Jedoch ist die Herstellung von linearen Polyphosphazenen mit großem Aufwand verbunden, weswegen sie selten im kommerziellen Maßstab hergestellt werden. Eine weitere Stoffklasse der Phosphazene sind die cyclotypische Polyphosphazene.

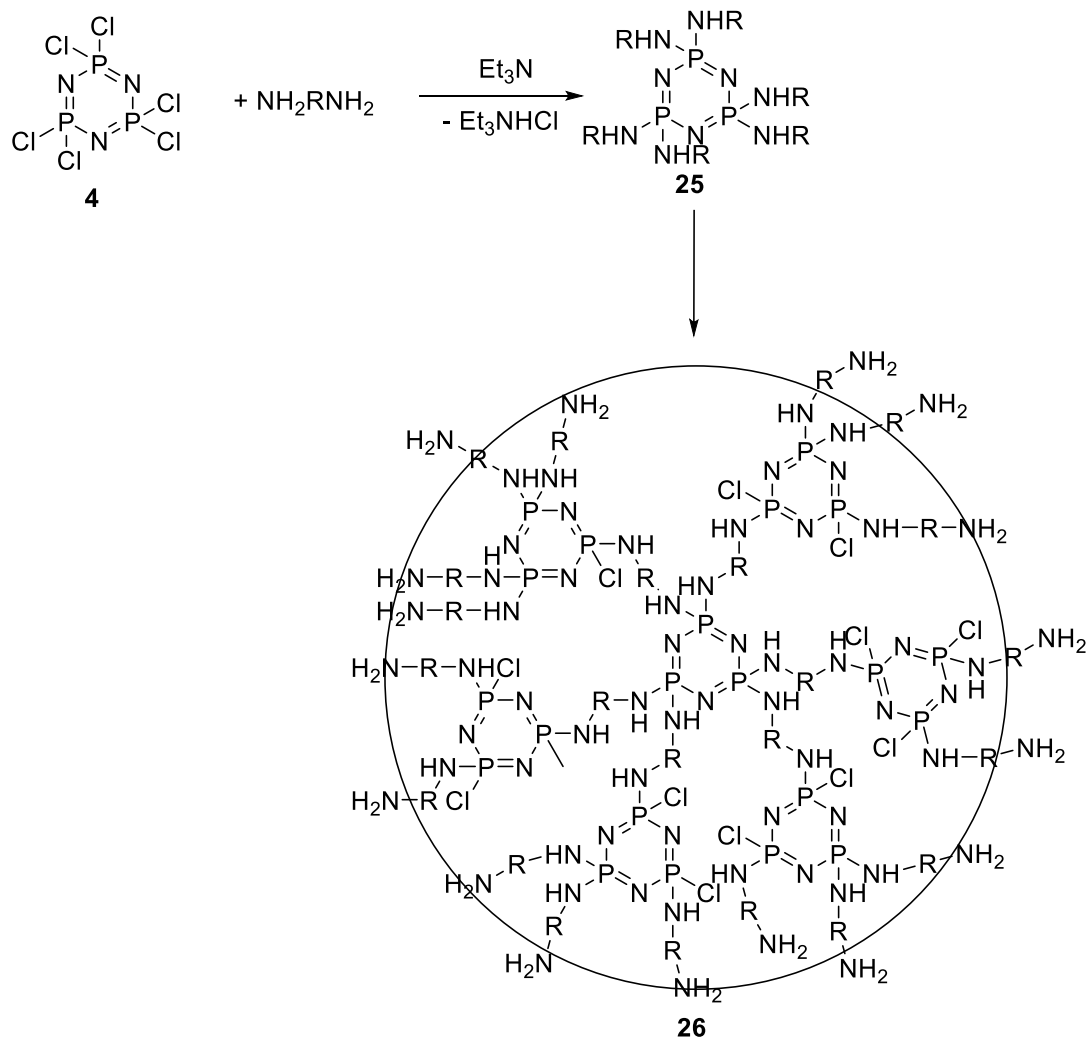
Hierbei können Phosphazenenringe mit verschiedenen Vernetzern exocyclische Seitenketten ausbilden. Diese cyclischen Polyphosphazene können durch Polykondensation aus HCCP **4** und Molekülen mit dualen nukleophilen Gruppen hergestellt werden (Schema 13).<sup>[29]</sup> Diese Strategie der Herstellung von Mikrosphären wurde von Tang *et al.* entdeckt.<sup>[28]</sup> Seitdem sind mehrere Mikrosphären, wie 4,4'-sulfonyldiphenol<sup>[31]</sup>, Benzidin<sup>[32]</sup> oder Phloroglucinol<sup>[33]</sup> mit aromatischen Dinukleophilen hergestellt worden.



**Schema 13:** Vorgeschlagener Mechanismus der Partikelbildung von C-PPZs nach Huang *et al.*<sup>[32]</sup>

Leider sind die meisten aromatischen Vernetzer toxisch und für den Einbau in bioabbaubare Materialien ungeeignet, weshalb mittlerweile versucht wird, mit aliphatischen Verbindungsmolekülen neue Mikrosphären herzustellen, da diese eine geringere Toxizität und höhere Umweltverträglichkeit aufweisen. Aus diesem Grund steht die Herstellung von neuen *Cyclomatrix-polyphosphazenen* (C-PPZs) mit aliphatischen Vernetzern im wissenschaftlichen Fokus.<sup>[22]</sup> Das grundlegende Prinzip zur Herstellung von Mikrosphären ist eine Polykondensation. Dabei wird durch nukleophile Substitution ein Chlorid-Ion durch ein Nukleophil (z.B. Amine) ersetzt. Anschließend wird vom Amin ein Proton abgespalten, das von einer Base (meist Triethylamin) aufgenommen wird. Im Falle von dualen Nukleophilen

kann das andere Nukleophil mit einem weiteren HCCP-Molekül **4** reagieren, was dann zu Oligomeren führt (Schema 14). Diese dendritischen Oligomere bilden weitere Keime, wodurch Partikelwachstum auftritt. Wenn die Partikel so groß sind, dass sie ihre Löslichkeit verlieren, fallen sie als Niederschlag aus. Infolgedessen ist die Partikelgröße vom Lösungsmittel beeinflusst. Die Partikel fallen bei unterschiedlichen Größen aus, je nachdem, wie gut die Endgruppen mit dem Lösungsmittel interagieren.<sup>[34]</sup>



Schema 14: Schematische Darstellung der Herstellung von C-PPZs.<sup>[35]</sup>

### 3.7. Beschichtungen

Polymere sind wesentliche Bestandteile bei Beschichtungen aller Art. Ein Alltagsbeispiel für die Nutzung von Polymerbeschichtungen ist Klebstoff, der zwar nur zum Teil aus Polymeren besteht, aber in vielen Fällen dient das Polymer als Bindemittel zwischen verschiedenen Werkstoffen und ist für das moderne Leben unverzichtbar geworden. Für die bestmögliche Funktionalität muss dabei das Verhalten von Polymeren auf der Oberfläche in Betracht gezogen werden. Dies sind vor allem die molekularen Aspekte und makroskopischen Eigenschaften.

Oberflächen als Grenzfläche von Polymeren und Feststoffen oder im Allgemeinen als Kontaktfläche zwischen zwei Medien besitzen in der Regel andere Eigenschaften als das Innere eines Stoffes. Die Eigenschaften können stark durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst werden und ihre Zusammensetzung kann sich auch über die Zeit ändern. Diese Variationen werden durch viele Faktoren beeinflusst, wie zum Beispiel Diffusionseffekte oder der Kontakt zu Atmosphären.<sup>[36]</sup> Dementsprechend werden Oberflächen von Werkstoffen gezielt mit Polymeren verändert. Ein Beispiel dafür wäre die im Abschnitt 3.2 beschriebene Umhüllung von Harnstoff. Für die Oberflächenmodifikation von Harnstoff gibt es mehrere Möglichkeiten:

#### 1. Beschichtung aus Lösungen

Bei Beschichtungen aus Lösungen wird das Polymer in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel gelöst und auf dem Substrat verteilt, anschließend muss das Lösungsmittel entfernt werden. Dafür werden mehrere Verfahren genutzt. Zum einen gibt es das „spin coating“, in welchem die Lösung auf einen sich drehenden planaren Träger aufgebracht wird. Zum anderen kann die Lösung auf den Werkstoff gesprüht beziehungsweise lackiert werden.<sup>[31]</sup> Beide Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass die Homogenität und Dicke der aufgetragenen Schicht schwierig zu kontrollieren sind, weshalb diese Polymerschichten oft noch nachträglich vernetzt werden.<sup>[37]</sup> Darüber hinaus sind viele, vor allem organische Lösungsmittel umweltschädlich, weshalb Wasser bevorzugt wird.

#### 2. Beschichtungen aus Schmelzflüssigkeiten

Bei dieser Art von Beschichtungen wird das Polymer auf seine Schmelztemperatur erhitzt und anschließend das Substrat durch Eintauchen in der Schmelze beschichtet werden. Dieses Verfahren wird auch „dip coating“ bezeichnet.<sup>[37]</sup> Auch hier ist die Kontrolle der Dicke und Homogenität der Schicht schwierig.<sup>[38]</sup> Des Weiteren wäre es denkbar, die Schmelze auf den Werkstoff zu sprühen, jedoch sind Polymerschmelzen sehr viskos, was zur Verstopfung der Düsen führen kann. Bei Beschichtungen aus Schmelzen müssen hohe Temperatur konstant gehalten werden, deshalb sind die entstehenden Energiekosten bei diesen Verfahren sehr nachteilhaft. Trotzdem besitzt sie gegenüber der Beschichtung aus Lösungen einen wesentlichen Vorteil, denn in Schmelzen müssen keine Lösungsmittel genutzt werden.

#### 3. Beschichtungen aus Emulsionen

Durch geeignete Emulgatoren lassen sich hydrophobe organische Substanzen in einer Emulsion beziehungsweise Dispersion vom Öl- in Wasser-Typ überführen. Dieses Verfahren wird sehr häufig bei Polyurethanen genutzt, da die Polyurethandispersionen so über Jahre stabil sind, was

sehr ungewöhnlich ist, da Polyurethane wasserempfindlich sind und in wässrigen Lösungen schnell hydrolysieren.<sup>[39]</sup> Aus diesem Grund wird die Emulgierung in Wasser unter Umsetzung eines Diamins mit Isocyanaten als Zweiphasenreaktion durchgeführt. Trotz mäßiger Stabilität des Zweiphasensystems, sind Emulsionen dennoch stabil genug, sodass sie sich zur Oberflächenmodifikation eignen.<sup>[39]</sup> Nachteil von diesem Verfahren ist, dass hierfür geeignete Emulgatoren, wie Natriumstearat, ausgewählt werden müssen. Des Weiteren beginnen beispielsweise Polyurethan-Harnstoff-Dispersionen erst oberhalb von 100 °C einen Film zu bilden.<sup>[39]</sup>

#### 4. Reaktive Beschichtungen

Reaktive Beschichtungen sind eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Umhüllungen. Hierbei werden meist zwei oder mehrere Komponenten, die miteinander reagieren, vermischt. Durch die Mischung wird eine chemische Reaktion ausgelöst, die vernetzte Strukturen bilden kann. Ein Beispiel hierfür wären Polyurethansysteme, indem die Diisocyanat-Komponente im Überschuss eingesetzt wird, mit einem Polyol reagiert und sich vernetzt. Ein Vorteil hierbei ist, dass die Vernetzung über die Monomer-, Initiator- und Edukt-Konzentration kontrolliert werden kann. Bei diesem Prozess muss vor allem auf die Arbeitssicherheit geachtet werden, da von reaktiven Systemen ein erhöhtes Sicherheitsrisiko besteht. Des Weiteren haben diese Verfahren teilweise sehr niedrige Ausbeuten mit vielen Nebenprodukten. Diese zu entfernen erweist sich besonders bei vernetzten Strukturen als schwierig. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Techniken, die in der Industrie zur Beschichtung genutzt werden, dargestellt. Des Weiteren sind ihre Vor- und Nachteile aufgezählt. Hierbei wird in chemische und physikalische Methoden unterschieden.<sup>[40]</sup>

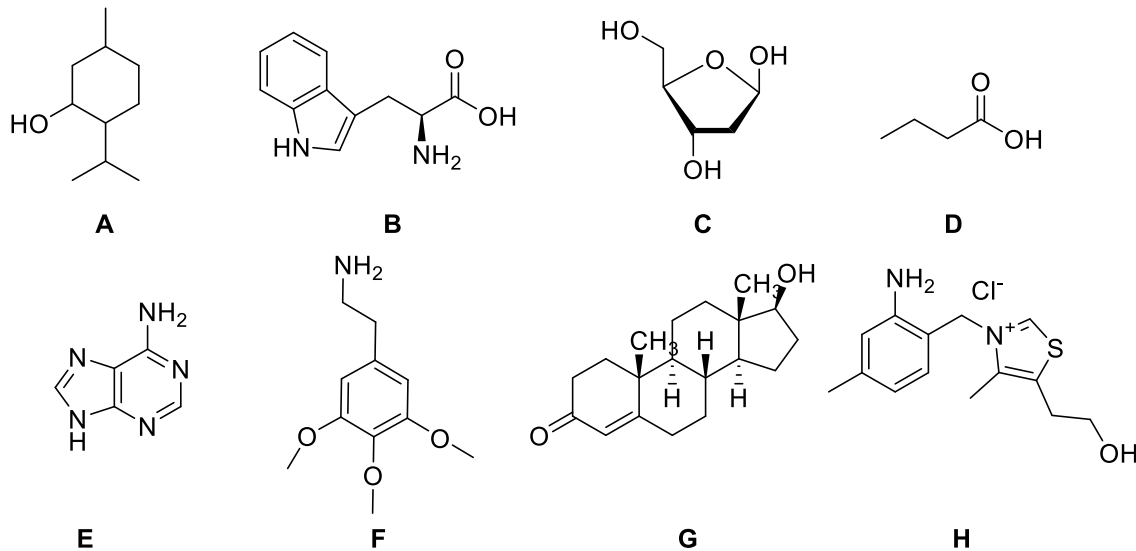


Tab. 3: Zusammenfassung der verschiedenen Beschichtungstechniken. <sup>[40]</sup>

Beschichtungstechniken	Vorteile	Nachteile
<b>Physikalische Methoden</b>		
Drehtrommel	Kontinuierlicher Prozess, niedrige Fixkosten, einfaches „Scale up“	Benötigt eine große Anzahl an Materialeren für gleichmäßige Beschichtungen
„Pan Coating“	Kontinuierlicher Prozess, niedrige Fixkosten, einfaches „Scale up“	Hoher Lufttemperatur zum Trocknen, schlechte Wartung der Luftfeuchtigkeit in kaputten Strukturen
Wirbelschicht	Kontinuierlicher Prozess, niedrige Fixkosten, einfaches „Scale up“ einheitlichere Schichten Umfangreichere Auswahl an Materialien	Teures Equipment Lange Verweildauer Anfällig für Filterblockierungen Explosionsgefahr Kleinere Leistung mit größerer Partikelgröße
<b>Chemische Beschichtungen</b>		
Lösungspolymerisation durch Vernetzung	Lösungsmittel senkt die Viskosität, was die Verarbeitung vereinfacht Vernetzung ist durch Monomer-, Initiator- und Vernetzungsreagenzkonzentration kontrollierbar	Niedrige Ausbeuten Schwierige Lösungsmittel Trennung
Umgekehrte Suspensionspolymerisation	Vernetzung ist durch Monomer-, Initiator- und Vernetzungsreagenzkonzentration kontrollierbar Hohe Effizienz Lösungsmittel lässt sich einfach wiederverwenden	Anfällig für Verunreinigungen durch Suspension Muss zusätzlich aufbereitet werden.
Mikrowellen Bestrahlung	Einfacher und niedriger Energieverbrauch	nicht weit verbreitet bei CRFs

### 3.8. Naturstoffe

Naturstoffe, auch als Biomoleküle bekannt, sind chemische Verbindungen, die von lebenden Organismen gebildet werden.<sup>[41]</sup> Sie werden in viele unterschiedliche Klassen unterteilt, die bekanntesten sind Biopolymere, wie Kohlenhydrate und Proteine. Andere bekannte Naturstoffklassen sind Fette, Terpene, Steroide sowie Alkaloide.<sup>[42]</sup>



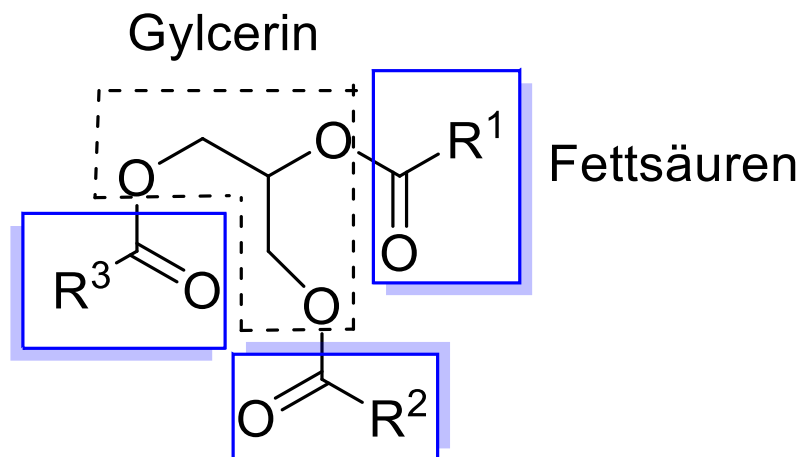
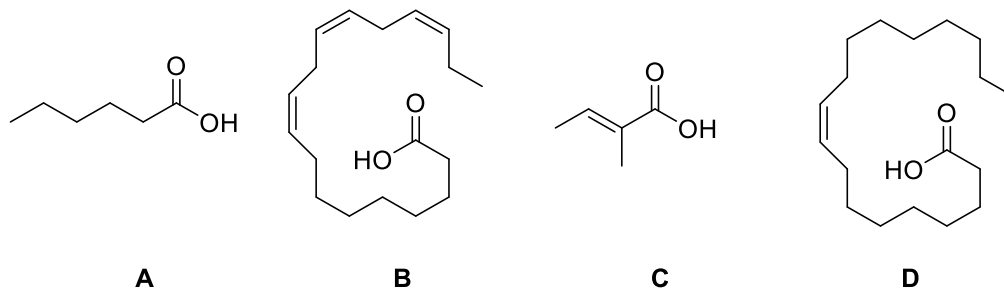
**Abb. 6:** Darstellung verschiedener Naturstoffe. **A** Menthol **B** Tryptophan **C** Desoxyribose **D** Buttersäure **E** Adenosin **F** Mescalitin **G** Testosteron **H** Thiamin (Vitamin B<sub>1</sub>).

#### 3.8.1. Fette und Fettsäuren

Fette sind hauptsächlich Triester des Glycerins, die mit verschiedenen geradzahligen und unverzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, auch als Fettsäuren bekannt, verbunden sind (Abbildung 7). Fettsäuren lassen sich in folgende Kategorien unterteilen:<sup>[43]</sup>

1. Gesättigte Fettsäure
2. Einfach ungesättigte Fettsäuren
3. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren
4. Verzweigte Fettsäuren
5. Zyklische Fettsäuren

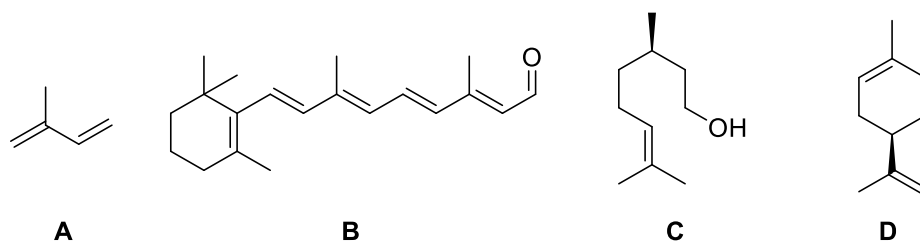
Zu ihren bekanntesten Vertretern gehören die  $\alpha$ -Linolensäure und Ölsäure. Diese Fettsäuren kommen überwiegend in Pflanzensamen vor, wie Leinsamen, Hanfsamen oder Sonnenblumenkernen. In der Natur werden sie zum größten Teil durch  $\beta$ -Oxidation in Organismen abgebaut.<sup>[44]</sup>



**Abb. 7:** Darstellung verschiedener Fettsäuren **A** Capronsäure **B**  $\alpha$ -Linolensäure **C** Tiglinsäure **D** Ölsäure (oben) und schematischer Abbau von Fettmolekülen (unten).

### 3.8.2. Terpene und Terpenoide

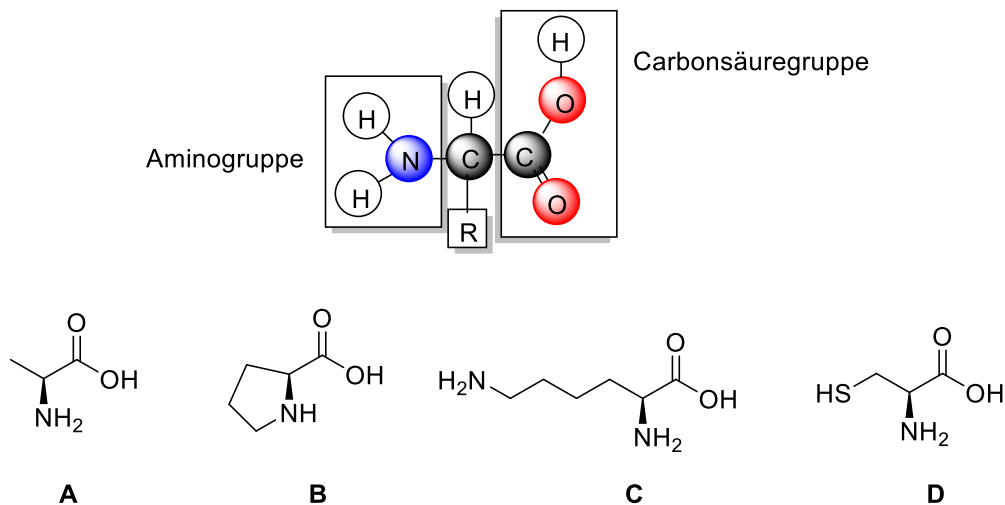
Terpene und Terpenoide sind sekundäre metabolische Produkte, die in Organismen vorkommen. Ihre Strukturen leiten sich von Isopren ab.<sup>[45]</sup> Die Stoffklasse der Terpene ist sehr heterogen und unterscheidet sich durch eine große Vielfalt an Kohlenstoffgerüsten und geringe Anzahl an funktionellen Gruppen. Es wurden mittlerweile über 55.000 Terpene und Terpenoide isoliert und sind dementsprechend literaturbekannt. Die meisten sind pflanzlichen Ursprungs und seltener tierischer Herkunft. Terpene sind Naturstoffe, die seit längerer Zeit pharmakologisch untersucht werden, da sie vielfach biologisch anwendbar sind.<sup>[46]</sup>



**Abb. 8:** Darstellung verschiedene Terpene und Terpenoide **A** Isopren **B** Retinal **C** (*R*)-Citronellol **D** (*R*)-Limonen.

### 3.8.3 Proteine und Aminosäuren

Aminosäuren sind Moleküle, die sowohl eine Amino- als auch eine Carboxylgruppe enthalten (Abbildung 9). Aminosäuren kommen in allen lebenden Organismen vor. Diese Stoffklasse wird mittels Proteinbiosynthese zu komplexen Eiweißstrukturen, wie Enzyme oder Hormone, umgewandelt, die zahlreichen und verschiedenen Funktionen in Lebewesen haben. In der Natur kommen  $\alpha$ -Aminosäuren am häufigsten vor, wobei man proteinogene und nichtproteinogene Aminosäuren unterscheidet. Es gibt 20 proteinogene und über 500 nichtproteinogene Aminosäuren.<sup>[47]</sup>



**Abb. 9:** Darstellung verschiedener Aminosäuren **A** Alanin **B** Prolin **C** Lysin **D** Cystein (unten) und schematischer Aufbau von Aminosäuren (oben).

### 3.9. Methoden zur Bestimmung des Harnstoffgehalts

Harnstoff ist ein Diamid der Kohlensäure und ein wichtiges Stoffwechselprodukt in biologischen Systemen.<sup>[48]</sup> Bei der Synthese und dem Abbau von Proteinen spielt es eine wichtige Rolle. Die Nutzung von Harnstoff als Düngemittel wurde in Abschnitt 3.2 beschrieben. Aufgrund der zahlreichen Anwendungen von Harnstoff ist die Bestimmung des Gehalts in verschiedenen Systemen von großer Bedeutung. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten, die ihre Vor- und Nachteile mit sich bringen.

### 3.9.1. Brechungsindex

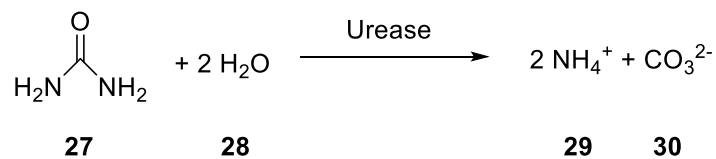
Eine Methode zur Bestimmung des Harnstoffgehalts, insbesondere in flüssigen Systemen, ist die Messung des Brechungsindex  $\eta$ , einer optischen Eigenschaft des Materials. Die Messung wird mit einem Refraktometer durchgeführt. Die Brechung des Lichtes ergibt sich aus dem Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$  zur Geschwindigkeit des Lichtes im Messmaterial  $c_m$  (Gleichung 1).<sup>[49]</sup>

$$\eta = \frac{c_0}{c_m} \quad (1)$$

Die meisten Chemikalien und Stoffgemische besitzen mobile elektrische Ladungsträger. Diese Teilchen kompensieren das elektrische Feld, was zu einer verlangsamtten Ausbreitung von Photonen führt. Grundsätzlich gilt, je größer die Verlangsamung des Lichtes, desto dichter das Material. In Lösungen korreliert der Brechungsindex mit der Konzentration an gelöstem Stoff und kann mittels Kalibriergerade zur Gehaltsbestimmung von Harnstoff genutzt werden, wie es bei der Messung von AdBlue<sup>®</sup> ist (eine 32.5%-ige Harnstofflösung der Industrie gemäß DIN 700 70) und sich für Systeme mit höheren Konzentrationen eignet.<sup>[50, 51]</sup>

### 3.9.2. Enzymatisch durch Leitfähigkeit

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Harnstoffkonzentration ist die enzymatische Zersetzung von Harnstoff **27** zu Ammonium- **29** und Carbonat-Ionen **30**, gefolgt von einer Leitfähigkeitsmessung. Hierfür wird Urease als Katalysator genutzt (Schema 15). Harnstoff **27** besitzt aufgrund seiner Polarität eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, diese kann durch die Umwandlung mit Urease zu Ammonium-Ionen **29** in wässrigen Systemen erhöht werden.

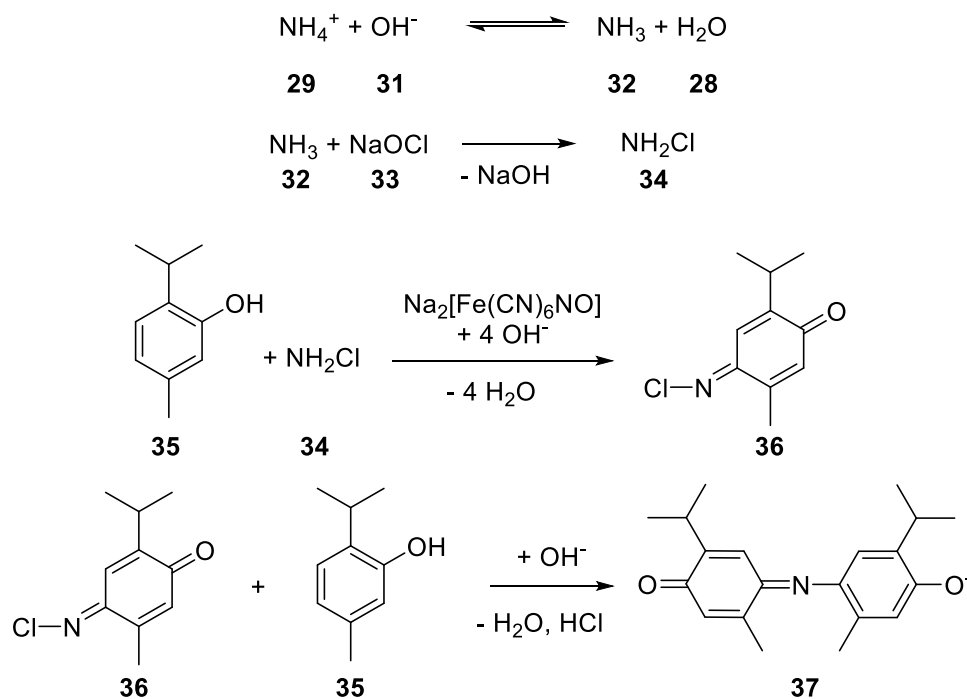


Schema 15: Enzymatische Spaltung von Harnstoff.

Die gebildeten Ionen haben eine hohe Leitfähigkeit, die in Abhängigkeit der Konzentration steht. Die elektrische Leitfähigkeit kann mit einem Konduktometer gemessen werden und mittels Bestimmungsverfahren anhand von Kalibriergeraden bestimmt werden. Anschließend wird durch den bestimmten Ionengehalt die Menge an Harnstoff **27** berechnet.<sup>[52]</sup>

### 3.9.3. Berthelot-Reaktion mit Photometrie

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Harnstoffgehalts ist die Photometrie, die sich besonders für niedrige Konzentrationen eignet. Hierfür muss zunächst der Harnstoff **27**, wie im vorherigen Abschnitt **3.9.2** beschrieben, enzymatisch zu Ammonium gespalten werden. Das Ammonium soll als Ammoniak **32** vorliegen, weshalb ein basischer pH-Wert eingestellt werden muss. Anschließend wird das Ammoniak **32** mit Hypochlorit zum Monochloramin **34** umgesetzt. Danach wird das Monochloramin **34** mit Thymol **35** zum Produkt **36** umgesetzt, welches mit einem weiteren Thymol **35** zum Indolphenol **37** reagiert. Dieses Indolphenol liegt im basischen Milieu in seiner blauen Basenform, welches photometrisch quantitativ bestimmt werden kann. Anhand des Indolphenolgehalts kann der Harnstoffgehalt berechnet werden.<sup>[53]</sup>



Schema 16: Darstellung der Herstellung des Indolphenols **37** für die Photometrie.

## 4 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Promotion sollen verschiedene Umhüllungen für Harnstoffgranulat aus Polyphosphazenen hergestellt werden. Wie bereits im Abschnitt 3.5 beschrieben, handelt es sich bei diesen Polymeren um biologisch abbaubare Materialien. Die beim Zerfall entstehenden Abbauprodukte könnten theoretisch, wie in Kapitel 3.2 dargestellt, von Pflanzen assimiliert werden. Zur Herstellung der Beschichtungen stehen verschiedene Methoden zur Auswahl, wie Lösungen, Schmelzen oder Emulsionen. Es ist wichtig, diejenige Methode auszuwählen, die am besten für den jeweiligen Anwendungszweck geeignet ist. Dabei werden auch reaktive Beschichtungen in Betracht gezogen (Abbildung 10).

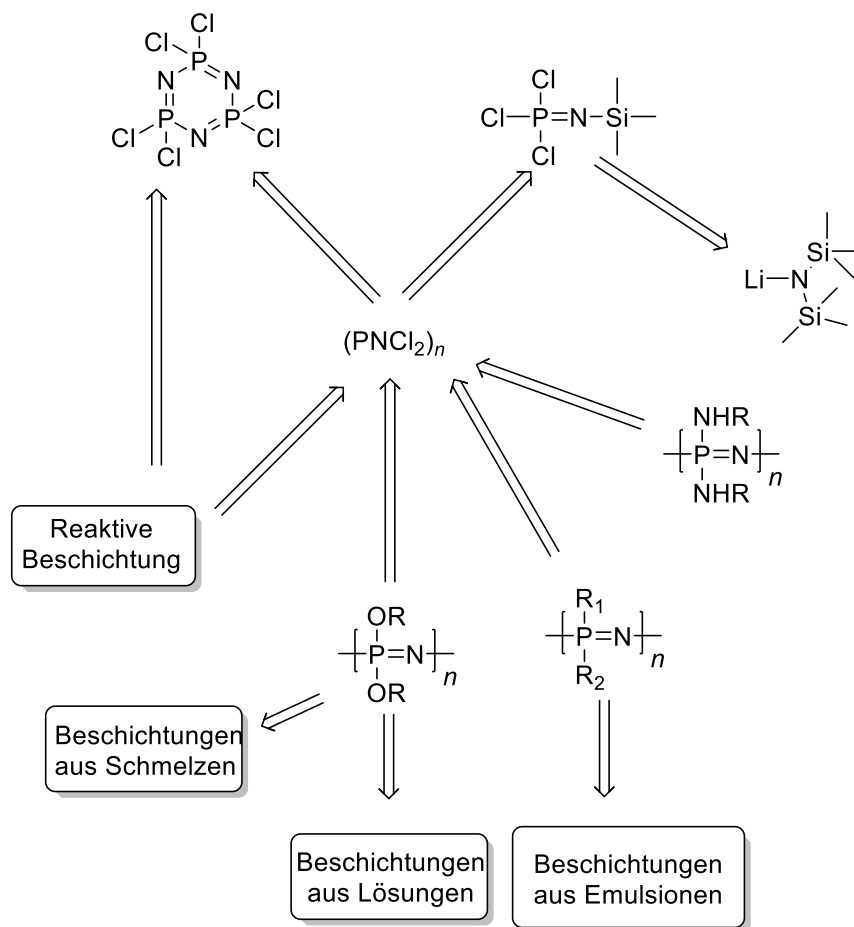


Abb. 10: Retrosyntheseschema der geplanten Synthesen und Herstellungen der Beschichtungen.

Zur Durchführung dieser Studie wird zunächst Poly(dichloro)phosphazen **5** benötigt, das gemäß den Literaturvorschriften von Allcock *et al.* synthetisiert werden soll.<sup>[21,22]</sup> Dieses Polymer kann entweder durch kationische Polymerisation aus dem Monomer **11**, wie bereits im Abschnitt 3.5 gezeigt, oder durch ringöffnende Polymerisation aus HCCP **4** hergestellt werden. Das hergestellte Polymer **5** wird dann durch nukleophile Substitution modifiziert.

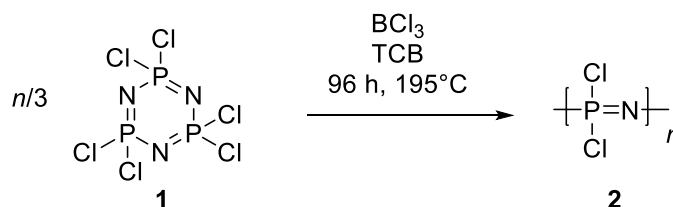
Dabei werden verschiedene Naturstoffe wie Fettsäuren, Aminosäureester oder Terpene verwendet, um die Biokompatibilität sicherzustellen und Polyphosphazene mit unterschiedlicher Polarität und Löslichkeit herzustellen. Darüber hinaus können Copolymere mit verschiedenen Substituenten und Anordnungen hergestellt werden. Die modifizierten Polymere sollen anschließend auf Harnstoffgranulat beschichtet und untersucht werden, um festzustellen, ob sie als *Controlled-Release-Dünger* geeignet sind. Es werden verschiedene Hüllendicken ausgewählt, da die Dicke der Hüllen bei Polyphosphazenen keinen negativen Einfluss haben sollte, wie es bei Polyurethanen der Fall ist. Dies soll eine verbesserte Rückhaltewirkung gewährleisten. Um dies zu erreichen, werden die Harnstoffgranulate zunächst im Elektronenmikroskop analysiert. Anschließend wird die Harnstofffreisetzung untersucht, indem die beschichteten Harnstoffpartikel in Wasser eingeweicht und in regelmäßigen Abständen Proben entnommen werden. Die Brechungsindices der Lösungen werden dann mit einem Refraktometer gemessen, wie im Abschnitt **3.9.1** beschrieben, und die Menge an freigesetztem Harnstoff wird berechnet. Abschließend werden die Ergebnisse verglichen, um festzustellen, welche Methode die besten Aussichten für eine Anwendung bietet oder ob Polyphosphazene überhaupt als Beschichtungsmaterial für Düngemittel in Frage kommen.



## 5 Resultate

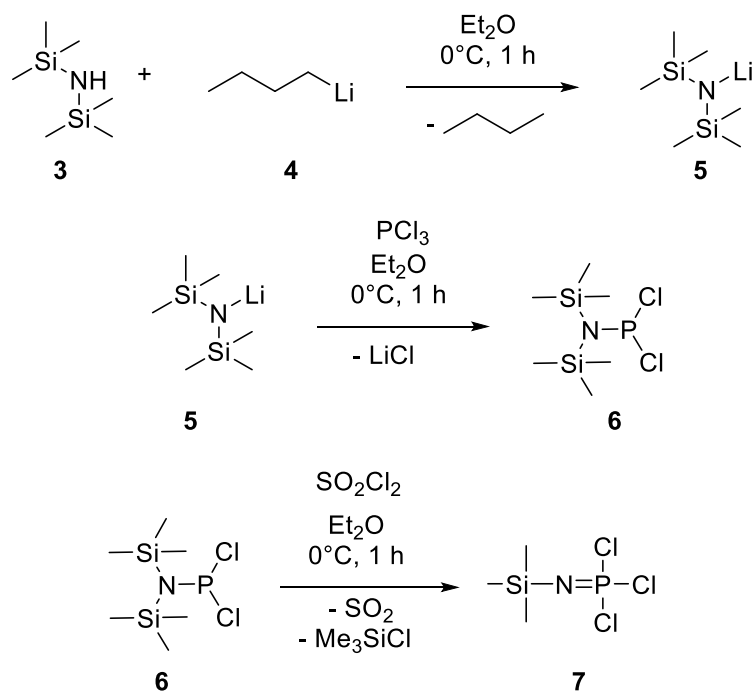
### 5.1 Herstellung von Poly(dichloro)phosphazen

In Abschnitt 4 wurde die Zielsetzung dieser Dissertation erläutert. Der Fokus dieser Forschungsarbeit lag auf der Umweltverträglichkeit des Polymers und dessen Anwendung als Düngemittelbeschichtung. Hierzu sollte zunächst das Poly(dichloro)phosphazen als Ausgangsmaterial für weitere Modifikation hergestellt werden. Für die Synthese von Poly(dichloro)phosphazen wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen wurde das Polymer durch ringöffnende Polymerisation mittels Katalysators hergestellt, zum anderen über eine lebende kationische Polymerisation. Beide Polymerisationsmechanismen wurden im Kapitel 3.5 beschrieben. Für die ringöffnende Polymerisation wurde nach Davies *et al.* verfahren und Aspekte zur Durchführung der Synthesen werden im experimentellen Teil 7 beschrieben.<sup>[59]</sup> Die thermische Polymerisation ist im Syntheschema 1 dargestellt.



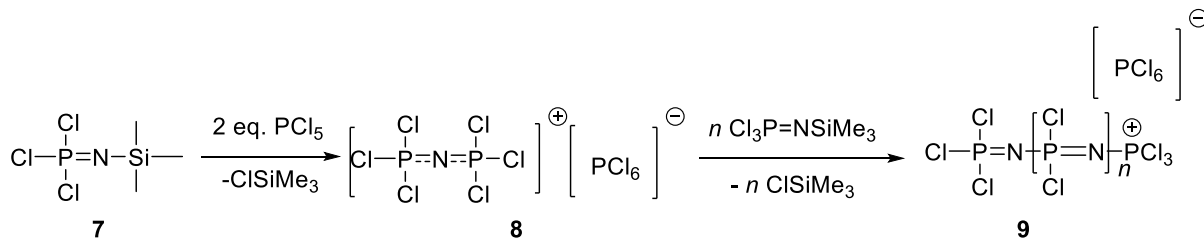
**Syntheschema 1:** Ringöffnende Polymerisation von HCCP mit Bortrichlorid als Katalysator.

Dieses Verfahren erzielte Ausbeuten zwischen 30 % und 44 %. Die niedrigen Ausbeuten gaben Anlass dazu, das Polymer 2 mittels kationischer Polymerisation herzustellen, um zu überprüfen, ob diese Methode zur Herstellung des Polyphosphazens 2 effektiver ist. Für diesen Zweck musste zunächst LiHMDS hergestellt werden, das anschließend in einer zweistufigen Synthese zum Monomer umgewandelt wurde. Dieses Monomer wurde dann in einem Eintopfverfahren synthetisiert (Syntheschema 2). Weitere Details zu den spezifischen Reaktionsbedingungen werden im experimentellen Teil 7 dargestellt.



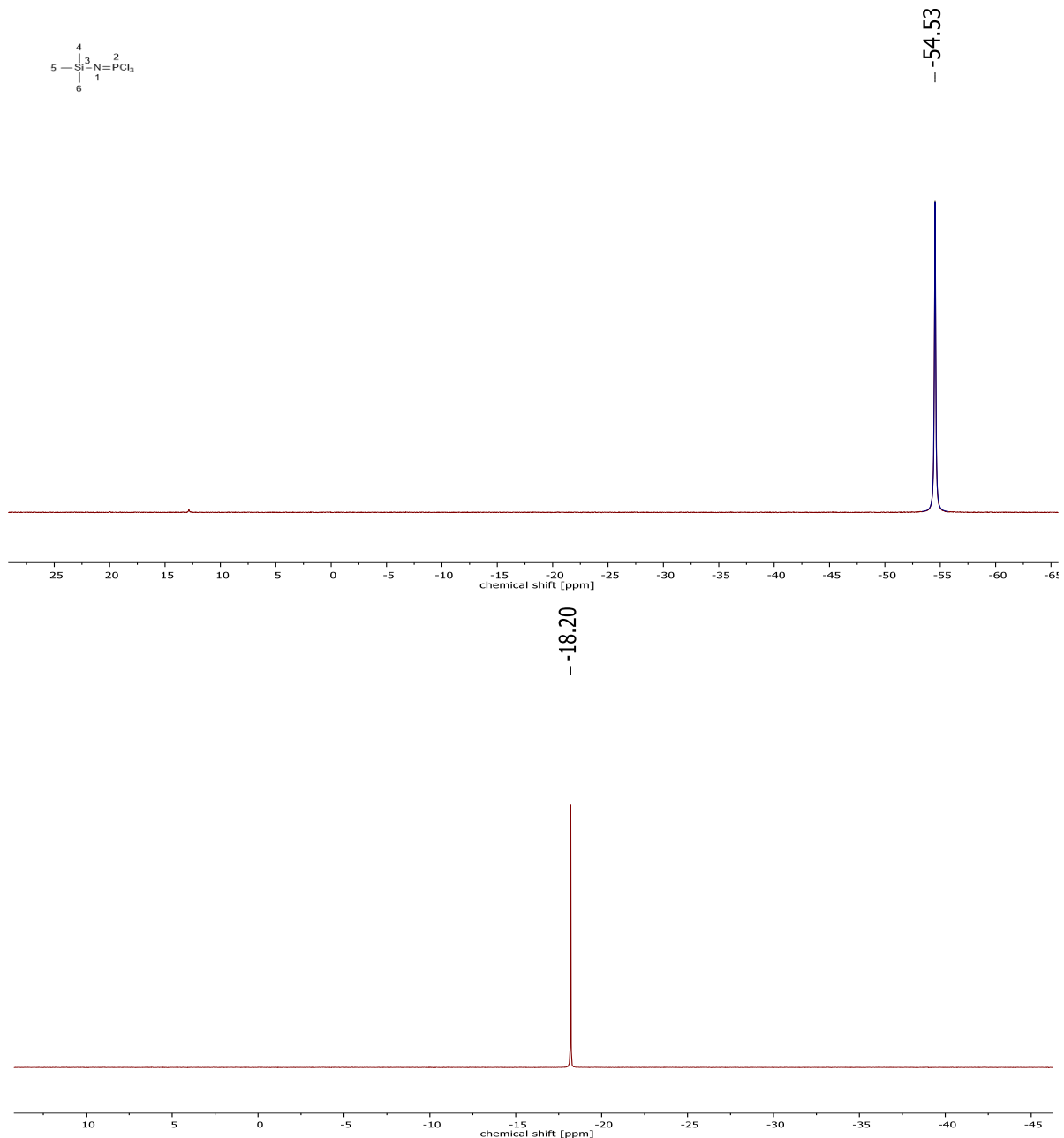
**Syntheseschema 2:** Synthese von (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid.

Die Monomersynthese ergab eine Ausbeute von 72 %, und das erzeugte Produkt **7** wurde für die in Kapitel 3.5 beschriebene kationische Polymerisation verwendet. Hierfür wurde nach Teasdale *et al.* verfahren (Syntheseschema 3).<sup>[22]</sup>



**Syntheseschema 3:** Startmechanismus der kationischen Polymerisation.<sup>[22]</sup>

Das Polymer **2** konnte mit einer Ausbeute von 95 % gewonnen werden, was zum Vergleich zur ringöffnenden einer Verdopplung der Ausbeute gleichkommt. Die Gesamtausbeute der kationischen Polymerisation, basierend auf der Einwaage von LiHMDS aus der Monomersynthese, liegt bei 68 % und ist immer noch signifikant höher als die Ausbeute des ringöffnenden Herstellungsweges. In Abbildung 11 sind die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des Polymers **2** und Phosphazens **7** dargestellt. Im Monomer **7** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind geringe Mengen an TMSCl zu erkennen (siehe Anhang). Diese Verunreinigung hat aber kaum einen Einfluss auf die Polymerisation, da auch bei der Polymerisation sich TMSCl bildet. Die Signale der gemessenen Spektren stimmen mit denen in der Literatur überein.<sup>[26][59]</sup>



**Abb. 11:**  $^{31}\text{P}$ -NMR des (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid (oben) und Poly(dichloro)phosphazens (unten).

Die beiden Syntheserouten zur Herstellung des Poly(dichloro)phosphazens sind sehr unterschiedlich und besitzen verschiedene Vor- und Nachteile, diese sind in Tabelle 4 dargestellt. Während die ringöffnende Reaktion extreme Bedingungen hat, wie hohe Temperaturen, sind die Reaktionsbedingungen der kationischen Polymersynthese viel milder, was auch bedeutet, dass die Energiekosten für die Herstellung des Polymers mittels ringöffnender Polymerisation viel höher sind als bei der kationischen Polymerisation. Andererseits ist die Herstellung des Monomers **7** bei der kationischen Polymerisation komplexer und aufwendiger als das cyclische Phosphazene **1**, welches kommerziell erhältlich ist.<sup>[60]</sup>

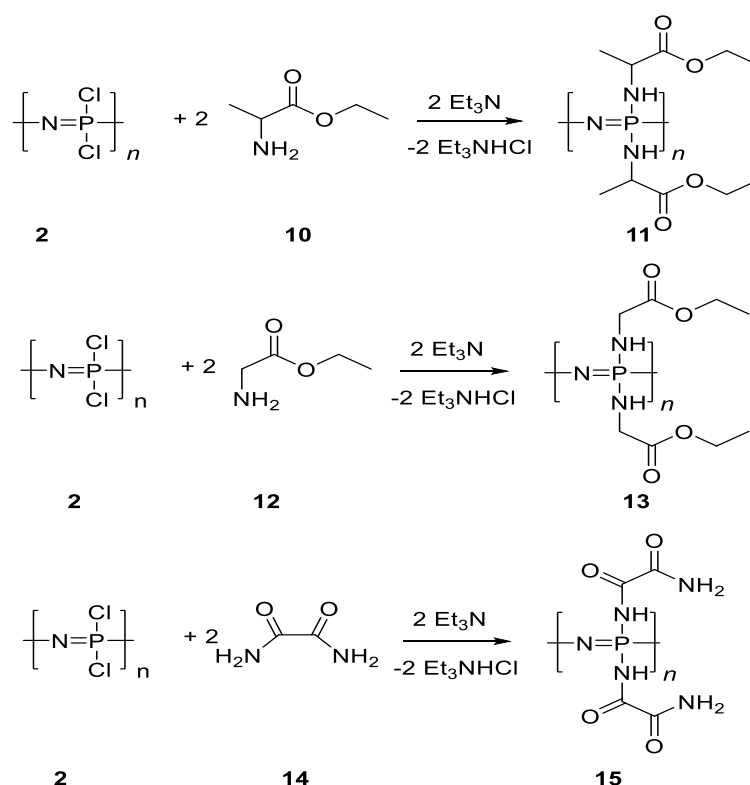
**Tab. 4:** Tabellarische Darstellung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Polymerisationsmethoden.

	Kationische Polymerisation	Ringöffnende Polymerisation
Vorteile	Einfache Steuerung der Molmasse durch die Initiatorkonzentration Hohe Ausbeuten Milde Reaktionsbedingungen Funktioniert Lösungsmittelfrei	Katalysierbarkeit der Reaktion Billigere Edukte Einfaches „Scale up“
Nachteile	Aufwendige und empfindliche Synthese Empfindliche Zwischenprodukte Reaktive/gifte Edukte und Nebenprodukte	Niedrige Ausbeuten Energieintensiv Extreme Reaktionsbedingungen Umweltunverträgliche Lösungsmittel

Des Weiteren ist das Monomer **7** reaktiver, was die Handhabung im Vergleich zum Trimer **1** schwieriger macht. Bei der Ringöffnenden Polymerisation können die Energiekosten mittels besserer Katalysatoren gesenkt werden, da die Reaktionstemperatur niedriger gehalten werden kann. Hierbei gibt es bereits erste Ansätze mit Boronclustern, die dafür sorgen, dass die Polymerisation schon bei Raumtemperatur stattfindet.<sup>[24]</sup> Sollte es möglich sein, diese Katalysatoren zu verbessern, insbesondere hinsichtlich ihrer Ausbeute und Selektivität, könnte die ringöffnende Polymerisation zu einem wirtschaftlich sinnvollen Verfahren zur Herstellung von Polyphosphazenen werden. Hierbei sind noch weitere Forschungsarbeiten hinsichtlich der Katalysatoren erforderlich. Ein wichtiger Faktor zur Charakterisierung von Polymeren ist die Bestimmung der Molmassenverteilung. Aufgrund der Reaktivität des Poly(dichloro)phosphazenen sind Standardmethoden zur Molmassenverteilungsbestimmung nicht möglich. Um eine Molmassenbestimmung durchzuführen, muss das Polymer in ein stabileres Polymer derivatisiert werden. Im Forschungsteam von Allcock *et al.* wurden trihalogenierte Ethanole wie 2,2,2-Trichlorethanol oder 2,2,2-Trifluorethanol als Seitengruppen gewählt, da sie die chemische und physische Stabilität erhöhen und somit eine Molmassenbestimmung ermöglichen.<sup>[61]</sup> Aufgrund des erheblichen präparativen und synthetischen Aufwands wurde auf eine Molmassenbestimmung verzichtet. Dies war für diese Forschungsarbeit vertretbar, da die Molmassenverteilung von geringer Bedeutung für die gewünschte Anwendung ist.

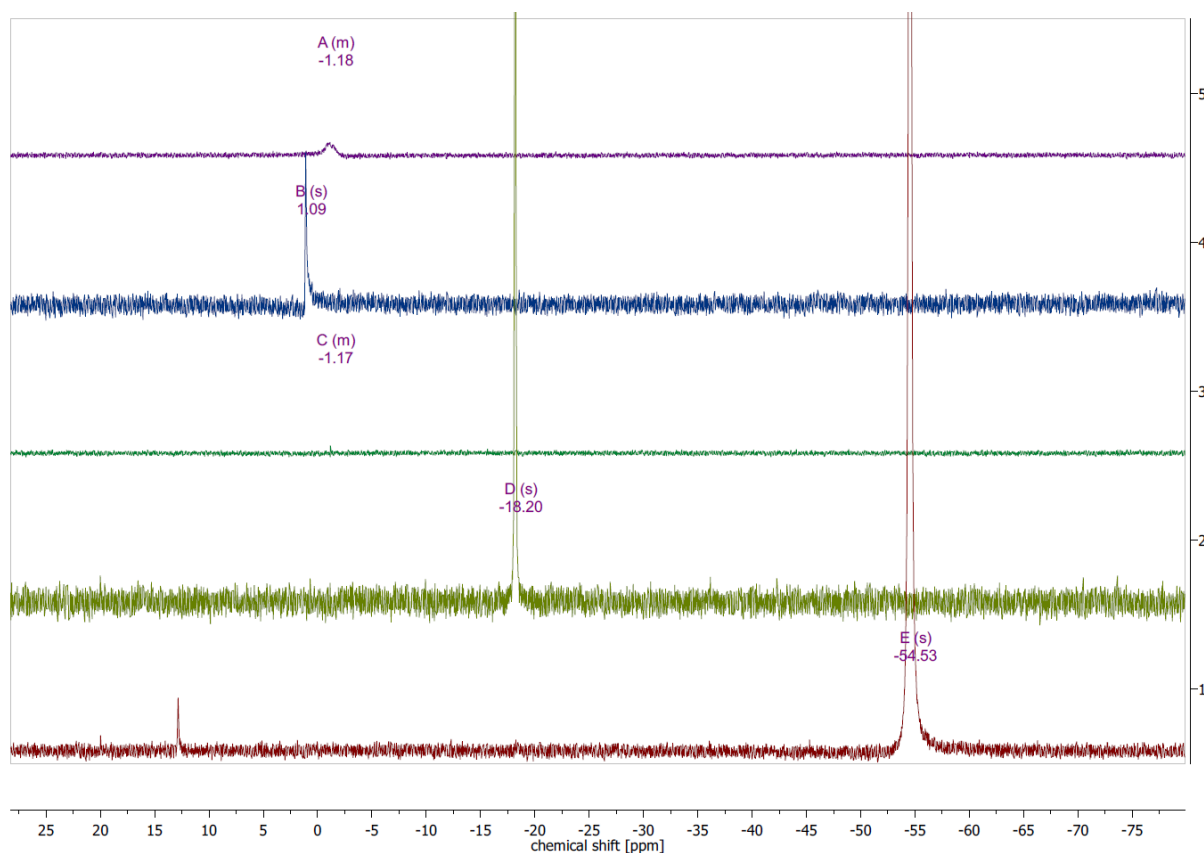
## 5.2 Synthese von *N*-Verbrückten Polyphosphazenen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aminosäuren zur Darstellung der *N*-Verbrückten Polymere genutzt. Die Synthese dieser Verbindungen sollte gemäß den Verfahren von Allcock *et al.* erfolgen, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[27]</sup> Für die Modifikation des Polymers **2** wurden die Ethylester der Aminosäuren Glycin **10** und Alanin **12** ausgewählt. Zusätzlich wurde Oxamid **14** aufgrund seines hohen Stickstoffanteils ausgewählt. Oxamid **14** wird bereits als Ersatz für Harnstoff als Düngemittel verwendet, da seine Hydrolyse im Vergleich zu Harnstoff langsamer verläuft und somit der Stickstoffeintrag verlangsamt wird.<sup>[62]</sup> Die zugrundeliegende Überlegung war, dass die Verwendung von Oxamid **14** die Düngewirkung verbessern sollte, indem es mehr Stickstoff in den Boden einbringt. Die allgemeinen Vorschriften zu den Synthesen sind im Experimentell Teil **7** beschrieben. Die isolierten Polymere wurden mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Spektren der hergestellten Polydiaminophosphazene **11**, **13**, **14** und Vorstufen **2**, **7** zum Vergleich sind in der Abbildung 12 dargestellt. Es kann eine deutliche Verschiebung der Peaks einzelner Zwischen- und Endprodukte in Richtung niedriger Felder beobachtet werden. Die NMR-Peaks der literaturbekannten Polymere stimmen mit der Literatur ein.<sup>[27]</sup> Das Diamidpolymer **15** ist in der Literatur nicht beschrieben. Allerdings sollte aufgrund seiner P-N-Bindung ein Peak in der Nähe der modifizierten Polymere **11** und **13** vorhanden sein, was in diesem Fall der Fall ist.



**Syntheseschema 4:** Modifikation von Poly(dichloro)phosphazenen zu *N*-Verbrückten Polyphosphazenen.

Die Unlöslichkeit des Oxamidpolymers **15** stellte allerdings ein Problem für die Charakterisierung dar. Eine Vermutung besteht darin, dass die Difunktionalität der Amidgruppen im Oxamid **14** zu Vernetzungsreaktionen innerhalb der Polymerkette führte (Abbildung 12). Es gibt verschiedene Methoden zu dem experimentellen Nachweis der Vernetzungen, darunter rheologische Messungen, thermische Analysen (DSC, TGA) und Gel-Permeations-Chromatographie. Allerdings liefern keine dieser Methoden eine definitive Aussage, weshalb in Teil keine detaillierten Untersuchungen zu den Vernetzungen durchgeführt wurden. Um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden, könnte eine geeignete Schutzgruppe verwendet werden, sodass nur eine Amidgruppe des Diamids **14** mit dem Poly(dichloro)phosphazen **2** reagiert. Die Idee der Schutzgruppen wurde jedoch verworfen, da sie im Konflikt mit den Prinzipien der Grünen Chemie stehen, da sie mehrere Syntheseschritte erfordern und zu mehr Abfall führen würden.<sup>[63]</sup> Daher werden Vernetzungsreaktionen in der Regel direkt am Anwendungsort mithilfe von Zwei-Komponenten-Reaktionssystemen durchgeführt. Nach der Vernetzungsreaktion kann die Verarbeitung des Polymers aufgrund seiner Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse problematisch werden.<sup>[64]</sup>



**Abb. 12:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **A** Poly(dialaninethylesterphosphazen), **B** Poly(diglycinethylsterphosphazen), **C** Poly(dioxamidphosphazen), **D** Poly(dichlorophosphazen), und **E** (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid.

Gemäß Allcock *et al.* zerfallen die synthetisierten Aminosäurenpolymere **11** und **13** innerhalb von 4 Wochen um bis zu 90%. Daher eignen sie sich nicht als Beschichtungsmaterial für Harnstoffgranulat, da ihre hohe Zerfallsrate in Wasser zu unerwünschten hohen Stickstoffeinträgen führen würde.<sup>[23, 65]</sup> Im Allgemeinen gilt, dass der Zerfall von Polyphosphazenen umso schneller erfolgt, je löslicher es in Wasser ist. Allcock *et al.* bestätigten dies durch Quantifizierung der Abbauprodukte mittels NMR-Messungen.<sup>[65]</sup> Lipophile Polymere scheinen als Beschichtungsmaterialien geeigneter zu sein, eine Tatsache, die im weiteren Verlauf dieser Dissertation berücksichtigt wurde. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde der Fokus auf *O*-verbrückte Polymere gelegt, die aufgrund der Oxophilie des Phosphors in der Regel stabiler sind als *N*-verbrückte Polyphosphazene.<sup>[65, 66]</sup>

### 5.3 Synthese von *O*-Verbrückten Polyphosphazenen

#### 5.3.1 Allgemeine Aspekte zur Herstellung von *O*-Verbrückten Polyphosphazenen

Wie in Abschnitt 5.2 bereits erwähnt, liegt unser Fokus auf *O*-Verbrückten Polyphosphazenen aufgrund ihrer erhöhten Stabilität gegenüber Wasser und Sauerstoff.<sup>[23]</sup> Es wird nach einem modifizierten Polymer gesucht, das für die Beschichtung von Harnstoffgranulat geeignet ist und eine mittlere Zersetzungsrate von mehreren Monaten aufweist. Diese sollte im Idealfall dafür sorgen, dass die Stickstoffabgabe mit der Assimilierungsrate der Nutzpflanze im Gleichgewicht ist. Dadurch soll ein umweltverträglicher Zerfall und hohe Erträge gewährleistet werden. Durch die Verwendung verschiedener Naturstoffe sollte dies möglich sein, da diese in der Natur bekannt und dort auch nachhaltig abbaubar sind.<sup>[67]</sup> Zu diesem Zweck wurden Naturstoffe mit Hydroxidgruppen, gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, Terpenoiden sowie Mischungen aus beiden Stoffgruppen in Betracht gezogen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Naturstoffe zur Herstellung von *O*-Verbrückten Polyphosphazenen verwendet:

- (1) Tiglinsäure
- (2) Propansäure
- (3) Buttersäure
- (4) Thymol
- (5) Eugenol
- (6) Essigsäure
- (7) Borneol
- (8) Stearinsäure

(9) Ölsäure

(10) Menthol

(11) Prenol

(12) Ethanol

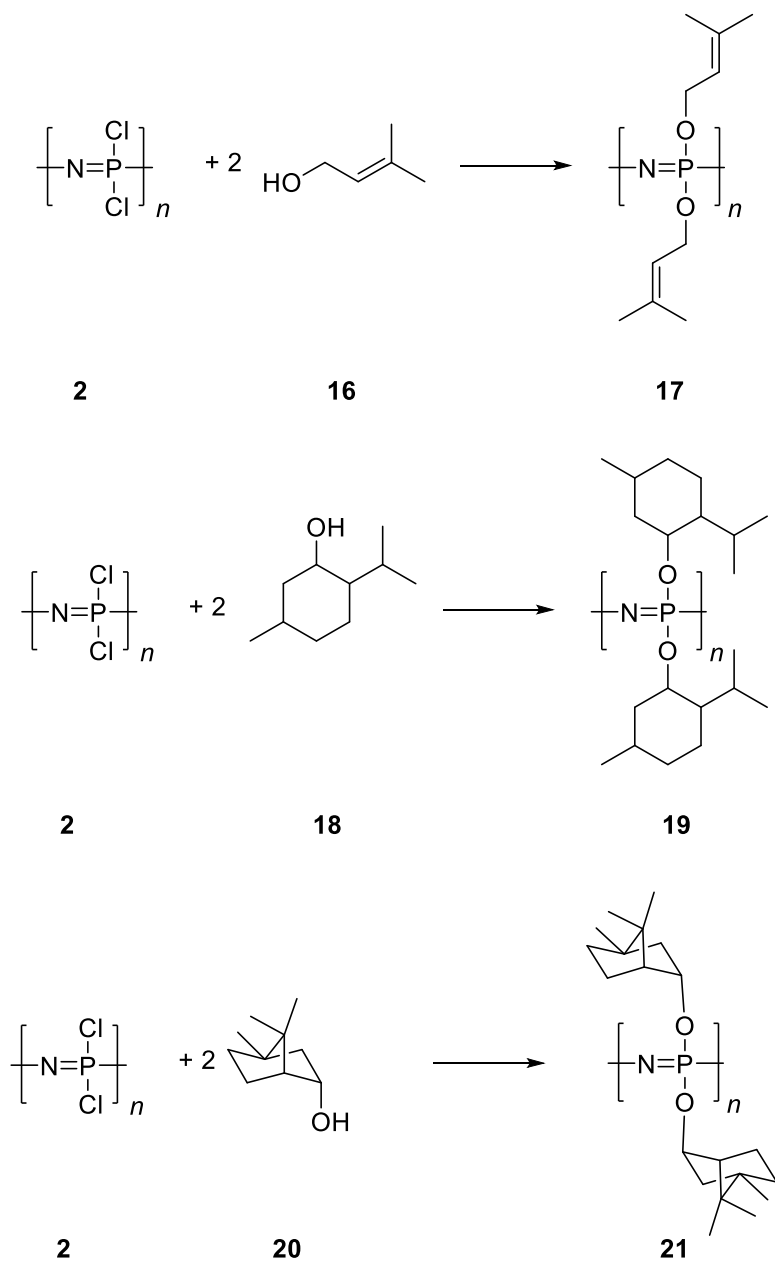
Jeder dieser Stoffe wurde aufgrund seiner einzigartigen chemischen Eigenschaften und der potenziellen Anwendbarkeit in der Synthese von *O*-Verbrückten Polyphosphazenen ausgewählt. Fettsäuren werden in der Natur oft als Energiespeicher genutzt und können von den meisten Organismen zur Energiegewinnung oxidiert werden.<sup>[44]</sup> Die Terpenoide wurden aufgrund der verschiedenen strukturellen Unterschiende und funktionellen Gruppen in Betracht gezogen. Hierdurch werden viele verschiedene Modifikationen möglich, die zur Anwendung theoretisch möglich wären. Des Weiteren werden Terpenoide von Pflanzen zur Abwehr von Fressfeinden genutzt, diese Eigenschaft könnte sich als nützlich erweisen und idealerweise noch den Einsatz von Fungiziden oder Bioziden verringern.<sup>[68]</sup> Ein weiterer bemerkenswerter Vorteil der Verwendung dieser ausgewählten Naturstoffe ist ihre kostengünstige Verfügbarkeit, die bei wirtschaftlichen Überlegungen eine entscheidende Rolle spielt.

### 5.3.2 Nukleophile Substitution mit Terpenoiden

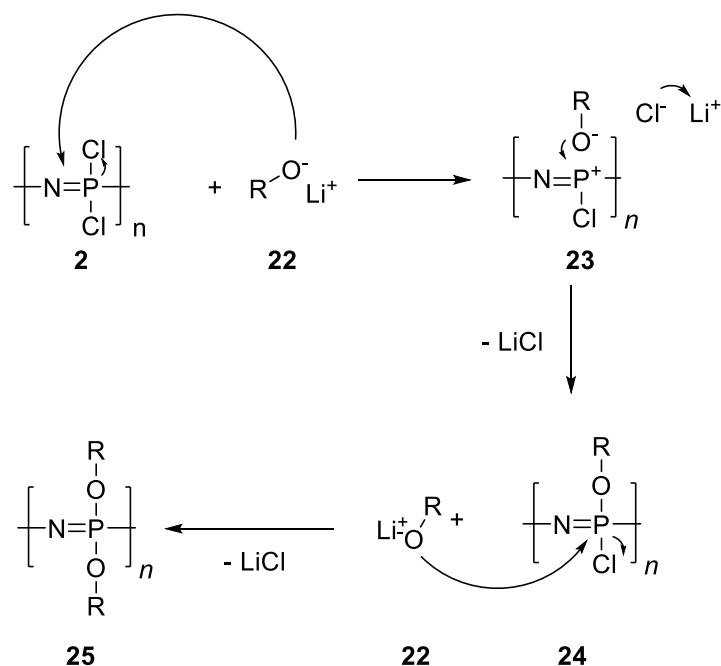
Für die ersten *O*-Verbrückten Polymere wurden zunächst Terpenoide ausgewählt und die Reaktionsbedingungen nach Singler *et al.* verwendet.<sup>[69]</sup> Als Terpenoide wurden Prenol **16**, Borneol **20** und Menthol **18** gewählt. Die genauen Vorschriften sind im Experimentell Teil **7** dargestellt. (Syntheschema 5). Der erste Schritt dieser Synthese bestand darin, das geeignete Reagenz zur Deprotonierung der Hydroxidgruppen zu bestimmen. Zunächst wurde Calciumhydrid ausprobiert; dieses Reagenz erwies sich jedoch als nicht basisch genug für die Wasserstoffbildung, da keine Gasbildung beobachtet wurde. Angesichts dieser Ergebnisse wurde davon ausgegangen, dass die Terpenoide **16,18** und **20** einen hohen pKs-Wert aufweisen, was auf die Notwendigkeit eines stärkeren Deprotonierungsreagenzes hinweist. Hierfür schien *n*-Butyllithium geeignet und wurde dementsprechend als Base für die Modifikationen des Polymers **2** gewählt.<sup>[70]</sup> Die Base zeigte sich stark genug, um die Hydroxidgruppen der Terpenoide zu deprotonieren. Die vermutlich gebildeten Lithiumalkoholate könnten daraufhin eine nukleophile Substitutionsreaktion mit Poly(dichloro)phosphazenen eingehen, um die entsprechenden substituierten Polyphosphazene zu erzeugen. Ein möglicher Mechanismus für die Synthese vom Polymer **25** wird in Syntheschema 6 vorgeschlagen. Hierbei wird zunächst das Alkoholat **22**, durch die Deprotonierung des Terpenoids mit *n*-Butyllithium, gebildet,



welches, anschließend mit dem Polyphosphazen **2** in einer nukleophilen Substitution zum Polymer **25** umgesetzt wird.



Syntheschema 5: Reaktionsgleichungen der Polyphosphazenmodifikation mit den gewählten Terpenoiden.



**Syntheschema 6:** Vorgeschlagener Mechanismus der nukleophilen Substitution mit Alkoholaten.

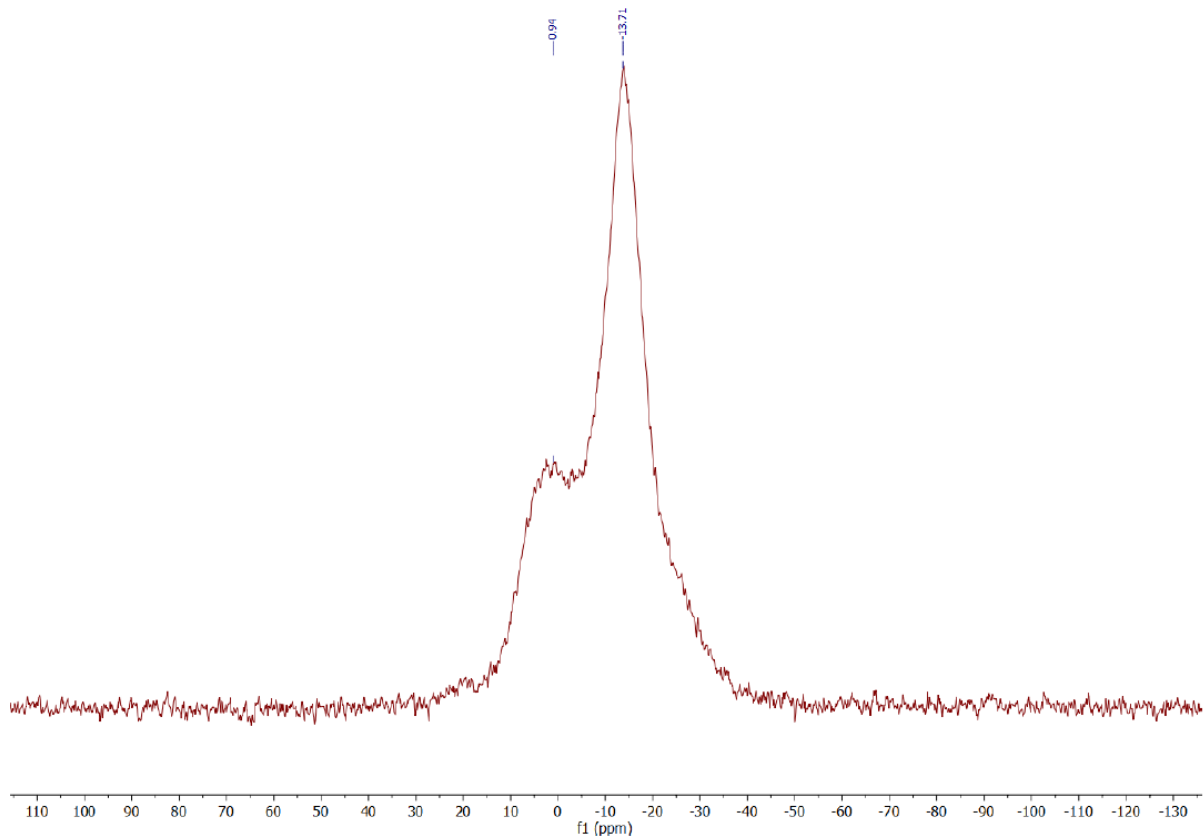
Verschiedene Reaktionsbedingungen wurden getestet, wie in Tabelle 5 dargestellt. Nach den Reaktionen wurden die Polymere **17**, **19** und **21**, gemäß den beschriebenen Methoden in Experimentell Teil **7** isoliert. Sowohl das Prenol-Derivat **17** als auch das Menthol-Derivat **19** wurden als farblose, viskose Massen gewonnen, während das Borneol-Derivat **21** als farbloses Pulver vorlag.

**Tab. 5:** Tabellarische Darstellung der Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Terpenmodifizierten Polyphosphazenen.

Reaktionsbedingung	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Reaktionstemperatur
1	THF	48 h	20°C
2	THF	18 h	70°C
3	Toluol	48 h	20°C
4	Toluol	18 h	120°C

Die synthetisierten Stoffe **17,19** und **21** haben sich in keinem gängigen Lösungsmittel gelöst. Singer *et al.* haben festgestellt, dass hohe Reaktionstemperaturen zu Vernetzungen führen können, was eine mögliche Erklärung für die außergewöhnlichen Lösungseigenschaften der Polymere darstellt.<sup>[69]</sup> Diese Eigenschaften gestalteten die Analyse der Substanzen mittels NMR in organischen Lösungsmitteln als schwierig. Angesichts dieser Herausforderung wurde

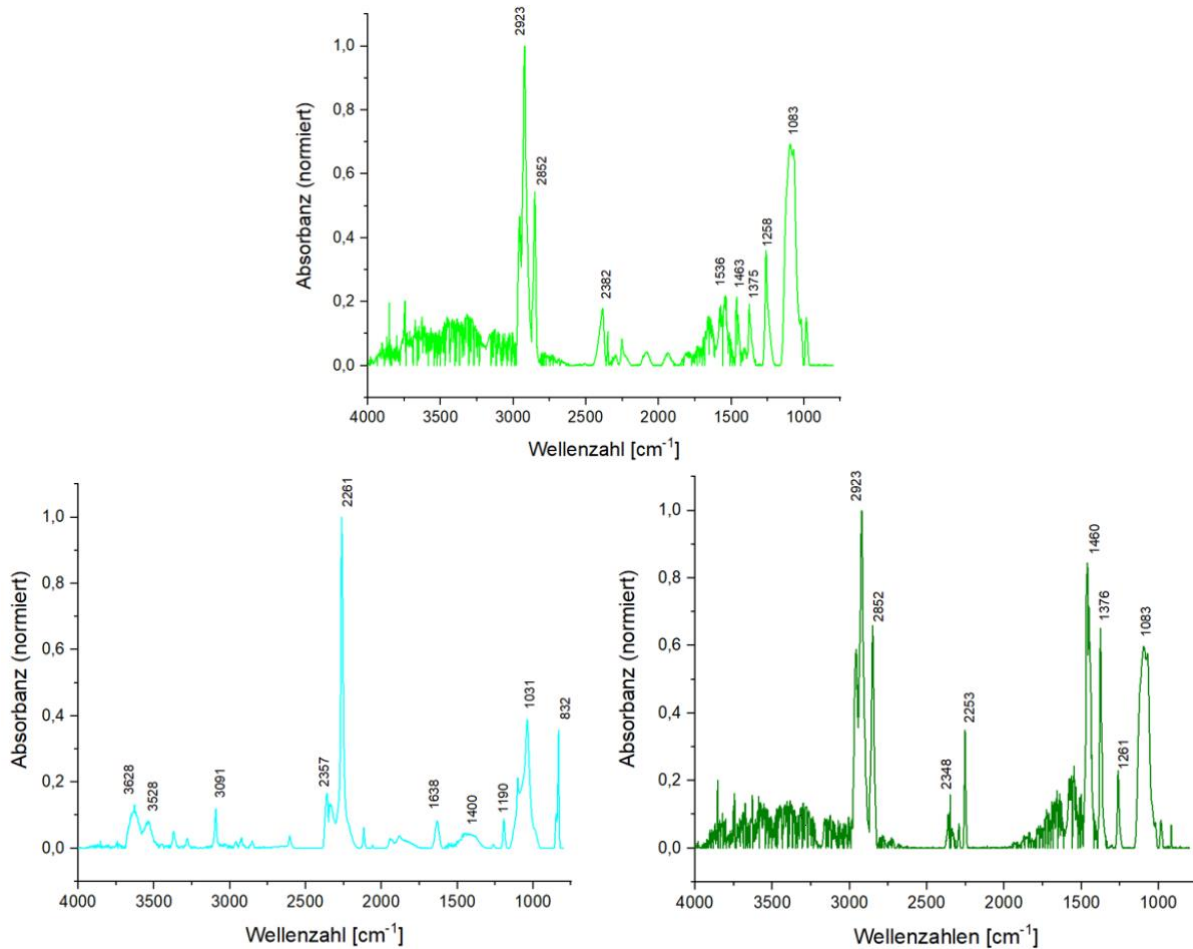
die Durchführung einer Festkörper-NMR-Spektroskopie für diese Proben als geeigneter Ansatz erachtet.



**Abb. 13:**  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR von Poly(diborneolat)phosphazen.

Dies war allerdings nur für Poly(diborneolat)phosphazen **21** möglich, da Poly(diprenolat)phosphazen **17** und Poly(dimentholat)phosphazen **19** sich nicht in Pulverform bringen ließen und somit nicht für ein Festkörper-NMR geeignet sind. Das Festkörper-NMR des Polyphosphazens **21** zeigt ein sehr breites Signal von etwa -40 ppm bis 20 ppm (Abbildung 13), was auf eine Vielzahl von chemischen Umgebungen für die Phosphoratome hindeuten könnte, möglicherweise aufgrund von Unebenheiten oder Unregelmäßigkeiten in der Polymerstruktur. Dies könnte beispielsweise durch lokale Verzerrungen oder Unregelmäßigkeiten in der Polymerstruktur verursacht werden. Leider konnte diese Hypothese von den viskosen Massen nicht mit herkömmlichen analytischen Methoden wie NMR überprüft

werden. Aus diesem Grund wurden die isolierten Substanzen der Synthesen zusätzlich mittels IR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 14).



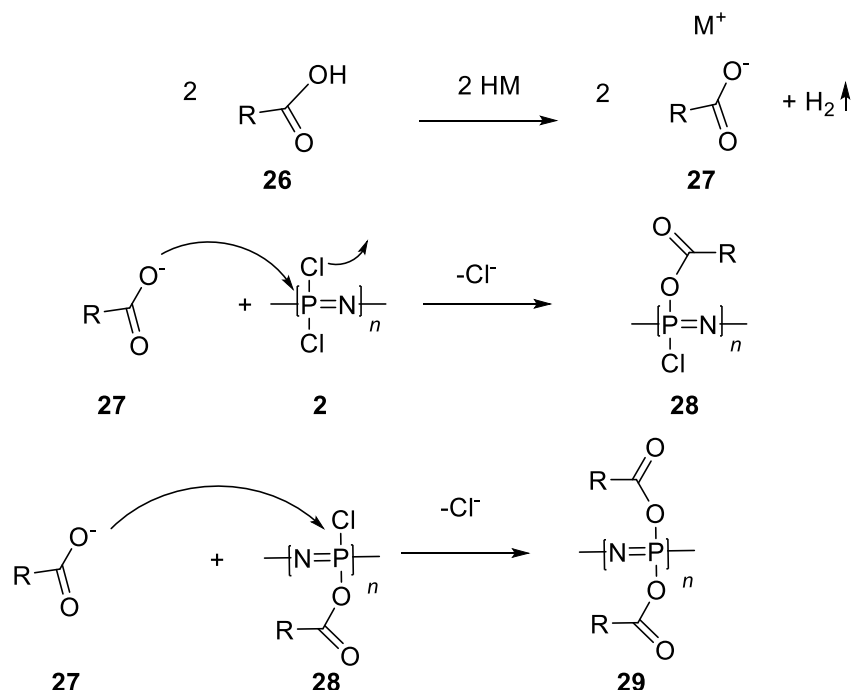
**Abb. 14:** IR-Spektren der isolierten Produkte. Oben: Polymer **19**. Unten links: Polymer **17**. Unten rechts: Polymer **21**.

Die IR-Spektren geben Hinweise darauf, dass es sich um Polyphosphazenen handelt. Nennenswert sind Schwingungen bei Wellenzahlen zwischen  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$ , da diese die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen anregen.<sup>[71]</sup> Aufgrund der geringen Löslichkeit der synthetisierten Polymere, die eine angemessene Verwendung zur Beschichtung von Düngemitteln ausschließen würde, wurde entschieden, weitere Untersuchungen und Charakterisierungsmethoden zu unterlassen. Als alternative Lösung wurden andere Seitenketten in Betracht gezogen, in der Hoffnung, dass sie die Löslichkeit der Polymere

verbessern könnten, ohne ihre chemische Stabilität oder Effektivität als Düngemittelbeschichtung zu beeinträchtigen.

### 5.3.3 Nukleophile Substitution mit Fettsäuren

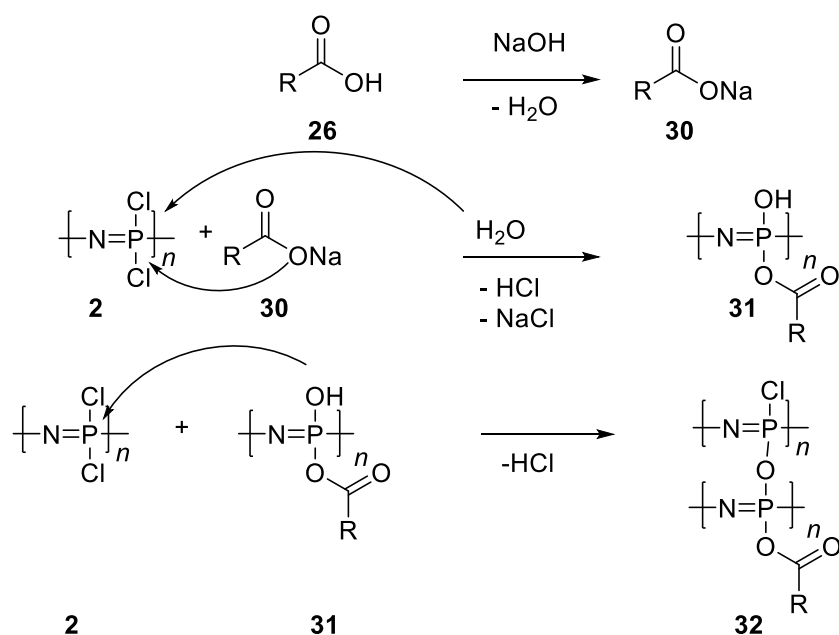
In den vorherigen Abschnitten 5.2 und 5.3.2 wurde gezeigt, dass Polyphosphazene mit Seitengruppen aus Terpenen und Aminosäuren für die gewünschten Anwendungszwecke ungeeignet ist. Eine neue Stoffklasse wurde gewählt, die als möglicher Kandidat für die Modifikation in Frage kommt. Hierfür wurde die Entscheidung getroffen, Fettsäuren als Möglichkeit, um Poly(dichloro)phosphazene **2** zu modifizieren, in Betracht zu ziehen. Fettsäuren können von Organismen durch  $\beta$ -Oxidation abgebaut werden.<sup>[44]</sup> Dementsprechend wäre eine Freisetzung dieser Verbindungen in die Umwelt relativ unproblematisch. Ein weiterer Grund für den Einsatz von Fettsäuren in den Versuchen ist ihre sterische Vielfalt. Für die Modifikation des Polymers **2** wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen und Deprotonierungsreagenzien genutzt. Die genutzten Fettsäuren mit den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6 dargestellt und die allgemeine Versuchsdurchführung wurde im Experimentell Teil 7 erläutert. Die Vorschriften orientieren sich an den Synthesen, die in vorherigen Abschnitten 5.2 und dem Experimentell Teil 7 durchgeführt worden sind.



**Syntheschema 7:** Schematische Darstellung der Mechanismen für die Modifikation mit Fettsäuren.

Wie in Syntheschema 7 vorgeschlagen, läuft vermutlich die Modifikation mit Fettsäuren **26** mechanistisch über eine nukleophile Substitution. Zunächst wird die Säure **26** mittels einer

Base deprotoniert. Bei diesen Versuchsreihen wurden als Basen Calciumhydrid, Natrium und Natriumhydrid genutzt. Anhand der Gasblasenbildung in den Reaktionsmischungen, ließ sich erkennen, ob eine Deprotonierung stattfindet, da bei der Reaktion molekularer Wasserstoff gebildet wird, welche als Gas entweicht. Durch die Deprotonierung der Fettsäure wird das Metallcarboxylat **27** gebildet. Anschließend wird der Suspension das Polymer **2** hinzugefügt, welches mit dem Carboxylat **27** reagiert, dabei spalten sich Chlorid-Ionen ab und bildet mit den Metallionen das Metallchlorid, welches als farbloser Niederschlag in organischen Lösungsmitteln erkennbar wird. Theoretisch könnten auch Hydroxide, wie Natriumhydroxid, als Base genutzt werden, jedoch bilden diese Wasser, was zu Zersetzungsprozessen und Vernetzung führen kann. (Syntheschema 8) Hierbei reagiert das Polyphosphazen **2** mit dem Wassermolekül zu einem Hydroxyphosphazen **31**, welches sich mit einem anderen Phosphoratom des Polymer **2** in einer Nukleophilen Substitution, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, reagieren kann. Diese Vernetzungsreaktion kann bereits bei sehr geringen Mengen Wasser stattfinden und zu vernetzten Polymeren **32** führen, die unlösliche Polymere bilden.



**Syntheschema 8:** Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die Vernetzung des Polymers.

Tab. 6: Reaktionsbedingungen der Fettsäurederivate.

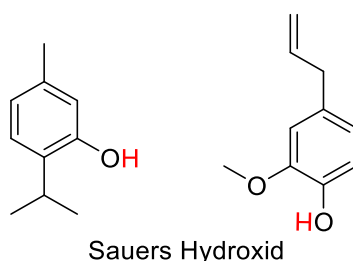
Fettsäure	Lösungsmittel	Reaktionszeit	Temperatur	Base
Tiglinsäure	THF	48 h	20°C	Natrium
Tiglinsäure	THF	18 h	70°C	Natrium
Tiglinsäure	Toluol	18 h	120°C	Natrium
Tiglinsäure	Toluol	48 h	20°C	Calciumhydrid
Tiglinsäure	Toluol	18 h	120°C	Calciumhydrid
Tiglinsäure	Toluol	18 h	120°C	Natriumhydrid
Essigsäure	THF	18 h	70°C	/
Essigsäure	Toluol	18 h	120°C	/
Essigsäure	THF	48 h	20°C	Natrium
Propansäure	THF	18 h	70°C	/
Propansäure	THF	48 h	20°C	/
Propansäure	Toluol	18 h	120°C	/
Propansäure	Toluol	48 h	20°C	/
Stearinsäure	THF	18 h	70°C	/
Stearinsäure	Toluol	18 h	120°C	/
Butansäure	THF	18 h	70°C	/
Butansäure	THF	48 h	20°C	/
Butansäure	Toluol	18 h	120°C	/
Butansäure	Toluol	48 h	20°C	/
Ölsäure	THF	48 h	20°C	Natrium
Ölsäure	THF	18 h	70°C	Natrium
Ölsäure	Toluol	48 h	20°C	Natriumhydrid
Ölsäure	Toluol	18 h	120°C	Natriumhydrid

Dies wäre eine Erklärung, weshalb alle isolierten Fettsäurederivate aus Tabelle 6 unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln waren. Nach ALLCOCK *et al.* sind Unlöslichkeiten bei Polyphosphazenen ein weitverbreitetes Problem.<sup>[72]</sup> Dies war auch bei den Synthesen, die in diesem Kapitel untersucht wurden, zu beobachten. Weitere Gründe für Vernetzungsreaktionen können die einiger Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren sein, da diese funktionelle Gruppe recht reaktiv ist und sich mit anderen Doppelbindungen verbinden können.<sup>[73]</sup> Deshalb wurden Reaktionsbedingungen mit verschiedenen Temperaturen ausprobiert, um dieses Problem zu umgehen. Es wurde festgestellt, dass auch die Synthesen mit niedrigen

Reaktionstemperaturen unlöslich waren. Aus diesem Grund wurde entschieden für die nächsten Modifikationen sterische anspruchsvollere Seitengruppen, zu wählen. Die Vermutung hierbei ist, dass durch die sterische Größe Vernetzungsreaktionen unterbunden werden und sich die Löslichkeit der hergestellten Polymere erhöhen lässt, sodass Beschichtungsversuche durchgeführt werden können.

### 5.3.4 Nukleophile Substitution mit Eugenol und Thymol

Wie bereits im Abschnitt 5.3.3 erwähnt, sollten für die folgenden Synthesen sterisch anspruchsvollere Nukleophile gewählt werden. Hierfür wurden Thymol **33** und Eugenol **35** als Seitengruppen für die Modifikation bestimmt. Diese Terpene besitzen ein acides Proton und sind auf Grund ihrer aromatischen Ringstruktur sterisch anspruchsvoller (Abbildung 15).<sup>[74]</sup>

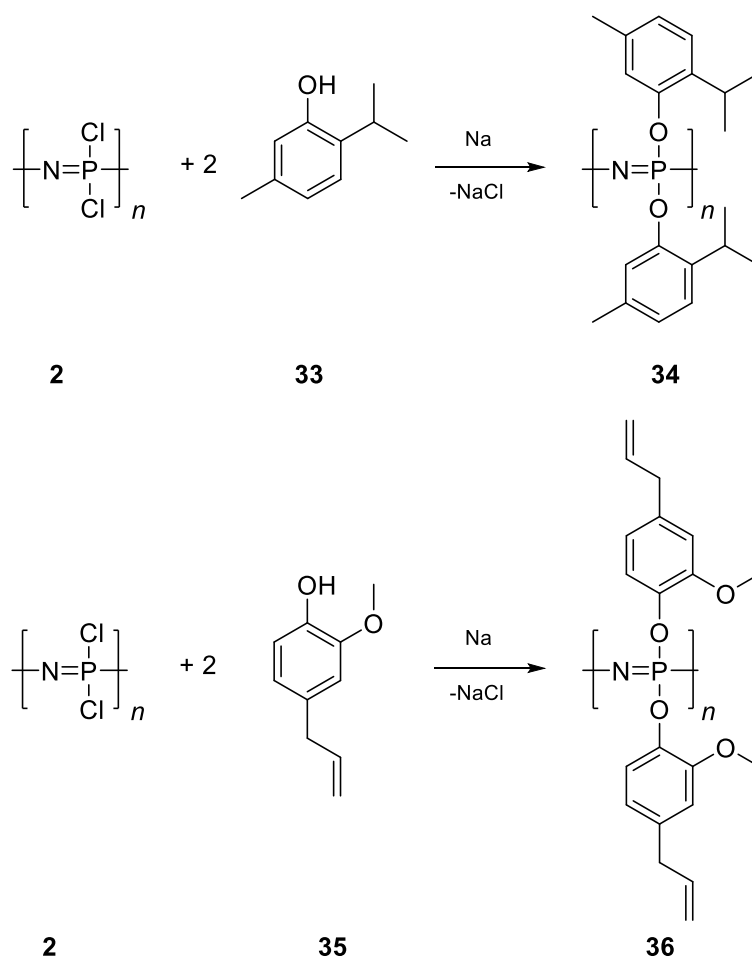


Sauers Hydroxid

Abb. 15: Strukturelle Darstellung von Thymol (links), Eugenol (rechts) und deren aziden Protonen (rot).

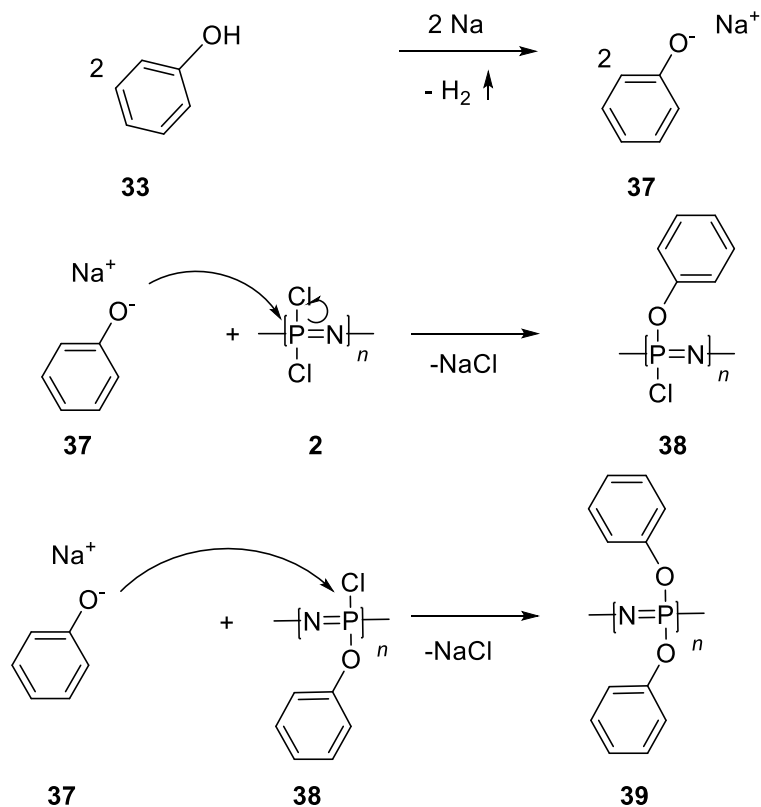
Die Phenole **33** und **35** lassen sich mit einer Base einfach deprotonieren und anschließend in einer Nukleophilen Substitutionsreaktion mit dem Polymer **2** umsetzen. Hierbei hat sich Natrium als geeignetes Deprotonierungsreagenz etabliert. Ein Vorteil hierbei ist, dass die Deprotonierung durch beobachtbare Gasblasen erkennbar ist, die durch den gebildeten Wasserstoff entstehen. Sobald die Gasbildung stoppt, kann davon ausgegangen werden, dass die Phenole **33** und **35** vollständig deprotoniert sind.





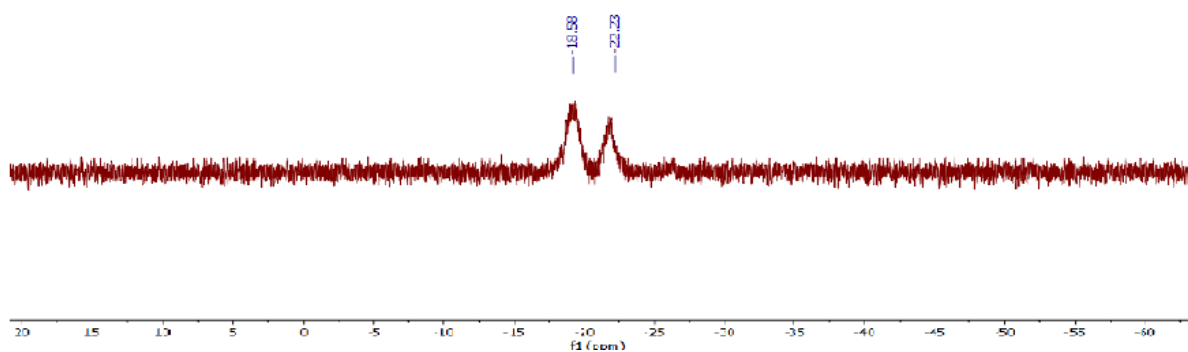
**Syntheseschema 9:** Reaktionsgleichungen der Polyphosphazenenmodifikationen mit Thymol und Eugenol.

Wie Singer *et al.* und Reaktionen aus vorherigen Kapiteln gezeigt haben, können hohe Reaktionstemperaturen zu Vernetzungen führen<sup>[69]</sup>, um diese zu verhindern, wurden bei diesen Modifikationen milde Reaktionsbedingungen gewählt und die Reaktionen für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Eugenolpolymer **36** wurde als viskose orange Flüssigkeit gewonnen. Das Thymolderivat **34** wurde als viskose gelbliche Flüssigkeit gewonnen. Der chromophore Charakter der Polymere lässt sich auf die aromatischen Seitengruppen zurückführen.<sup>[75]</sup>



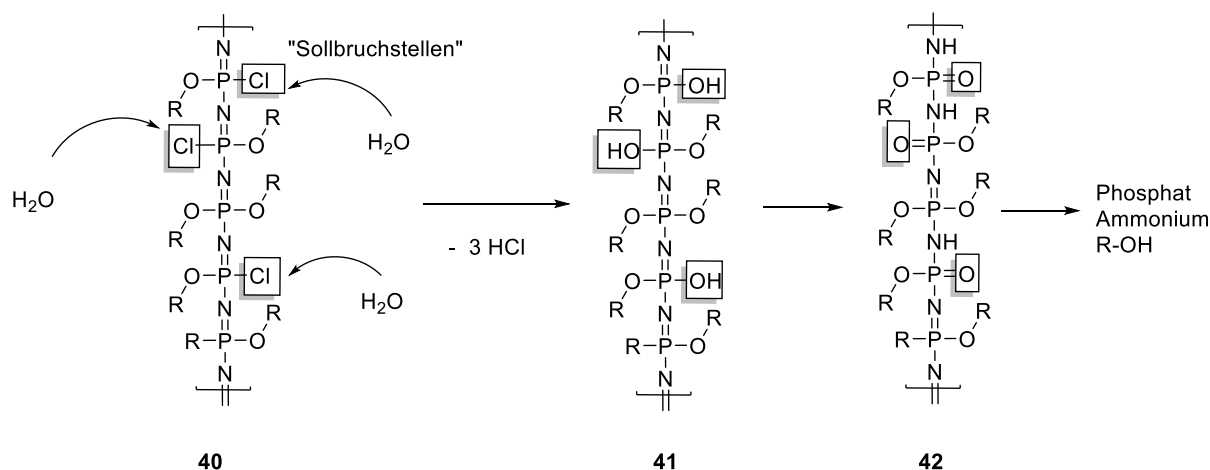
**Syntheschema 10:** Schematische Darstellung des Mechanismus zur Herstellung der aromatischen Polyphosphazenen.

Die isolierten Produkte wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR charakterisiert. Bei der Analyse der Spektren wurden zwei signifikante Peaks bei ca. -19 ppm und -22 ppm im NMR-Spektrum erkannt, diese weisen darauf hin, dass sich in den Polymeren zwei chemisch verschiedene Phosphoratome existieren (Abbildung 16). Es besteht der Verdacht, dass nicht alle Chloratome im Polymer **2** durch Thymolmoleküle **33** ersetzt wurden. Dieses Phänomen war auch beim Produkt **36** zu beobachten.



**Abb. 16:**  $^{31}\text{P}$ -NMR vom Thymolsubstituierten Polyphosphazen.

Wie von Allcock *et al.* bereits für Aminosäurealkylester untersucht wurde, hat der sterische Anspruch eines Substituenten signifikanten Einfluss auf den Substitutionsgrad.<sup>[76]</sup> Je größer die sterische Hinderung eines Substituenten, desto geringer ist der Substitutionsgrad am Polymer. Es liegt nahe zu vermuten, dass durch die sterische Anspruchsvollheit eine vollständige Substitution verhindert wird. Dies würde die flüssige viskose Konsistenz der Polymere **34** und **36** erklären, da dieses durch die Mischsubstitution amorpher und weniger kristallin ist. Das bedeutet jedoch auch, dass die Stabilität gegenüber Wasser beeinträchtigt wird, da sich an der Polymerkette durch die restlichen Chloridionen „Soll-Bruchstellen“ bilden. Aufgrund der Oxophilie von Phosphor könnte dies eine Zersetzungsreaktion ermöglichen. Diese Reaktion könnte an den Stellen stattfinden, an denen noch Chloridionen am Polymer gebunden sind, die potentiellen Schwachstellen oder 'Bruchstellen' darstellen.<sup>[65,66]</sup> Ein postulierter Mechanismus hierfür ist in Syntheschema 10 dargestellt. Leider ist diese Eigenschaft für den geplanten Nutzen der Düngemittelbeschichtung kontraproduktiv, da es den Abbau der Hülle zusätzlich beschleunigt.



**Syntheschema 11:** Vorgeschlagener Mechanismus zum Abbau von Polyphosphazenen mit Chlorid-Ionen als Sollbruchstellen.

Die Verbindungen **34** und **36** zeigen jedoch, dass die Löslichkeit durch aromatische Seitengruppen verbessert werden kann, da sich diese Polymere in gängigen Lösungsmitteln lösen und auch mittels NMR-Spektroskopie charakterisierbar waren. Des Weiteren wurden die Proben mittels IR-Spektroskopie untersucht, um sicherzustellen, dass in den Polymeren **34** und **36** die gewünschten Funktionsgruppen vorhanden sind. Im IR-Spektrum der Produkte **34** und **36** sind die typische P=N Schwingungsbande bei  $1031\text{ cm}^{-1}$  vorhanden, sowie die eine Bande bei  $832\text{ cm}^{-1}$ , welche der P-N-P- Biegeschwingung zugeordnet werden könnte (Abbildung 17).<sup>[71]</sup> Des Weiteren können aromatische Strukturen bei ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden.<sup>[77]</sup>

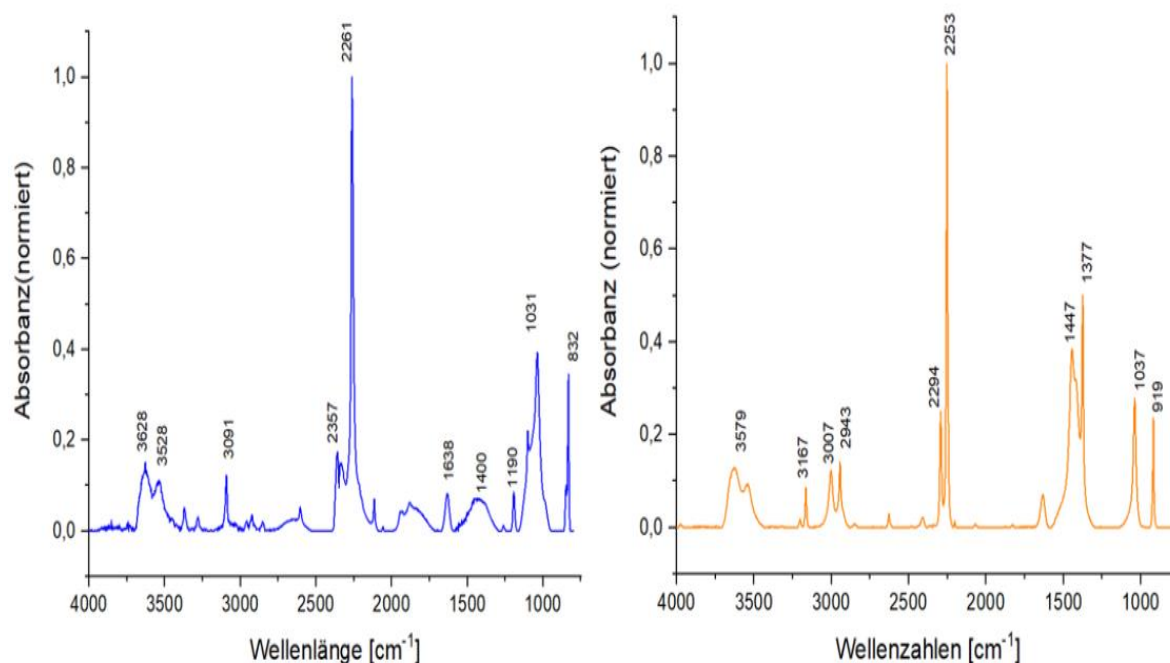


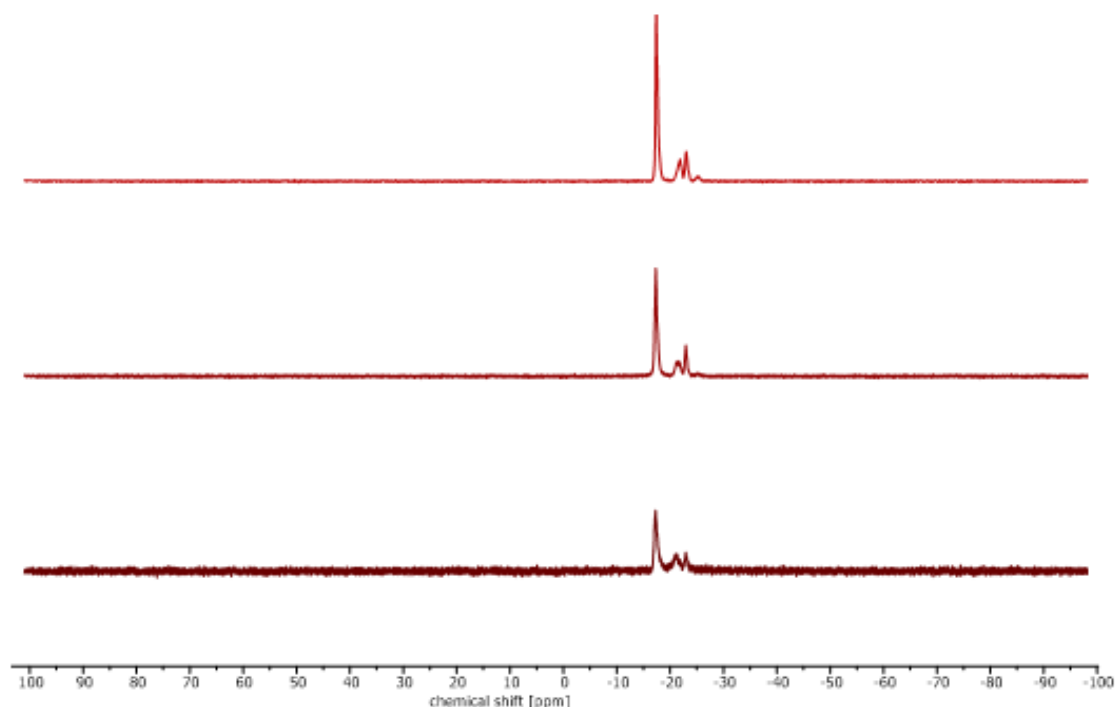
Abb. 17: Rechts: ATR-IR-Spektrum von Phosphazen **34**. Links: ATR-IR-Spektrum von Phosphazen **36**.

Weitere Untersuchungen wurden abgelehnt, da die Viskosität für die gewünschte Anwendung eher von Nachteil ist. Dennoch ließ sich aus den Versuchsreihen ableiten, dass die Lösung für das Problem möglicherweise ein statistisches Copolymer sein könnte. Der Vorteil hierbei, wäre eine erhöhte Löslichkeit, was eine Charakterisierung und Verarbeitung vereinfachen würden. Aus diesem Grund wurde entschieden, für weitere Synthesen statistische Copolymere aus den im Abschnitt **5.3.1** genannten Naturstoffen herzustellen.

### 5.3.5 Nukleophile Substitution von Poly(dichloro)phosphazen mit verschiedenen Substituenten

Wie im Kapitel **5.3.4** erwähnt, wurden für die Düngemittelbeschichtungen statistische Copolymere als Möglichkeit in Betracht gezogen. Aus den vorherigen Versuchen mit aromatischen Verbindungen stellte sich heraus, dass statistische Co-Polymere eine deutlich bessere Löslichkeit haben. Aus diesem Grund wurden das Polyphosphazene **2** mit zwei verschiedenen Naturstoffen modifiziert. Die Überlegung hierbei war, dass durch die Mischung von sterisch anspruchsvollen Gruppen und flexibleren Ketten die Vernetzung durch kovalente Bindungen verhindert und somit die Verarbeitung des Polymers ermöglicht werden könnte. Des Weiteren soll, durch kleine und flexible Moleküle, die Substitutionsrate an Chlorid-Ionen im Polymer verringert werden, damit sich diese nicht im Boden anreichern und zu einer Versalzung der Erde führen, einem Phänomen, bei dem sich Salze in Boden und Grundwasser anreichern und die Bodenfruchtbarkeit negativ beeinflussen.<sup>[78]</sup> Hierfür wurden mehrere Kombinationen

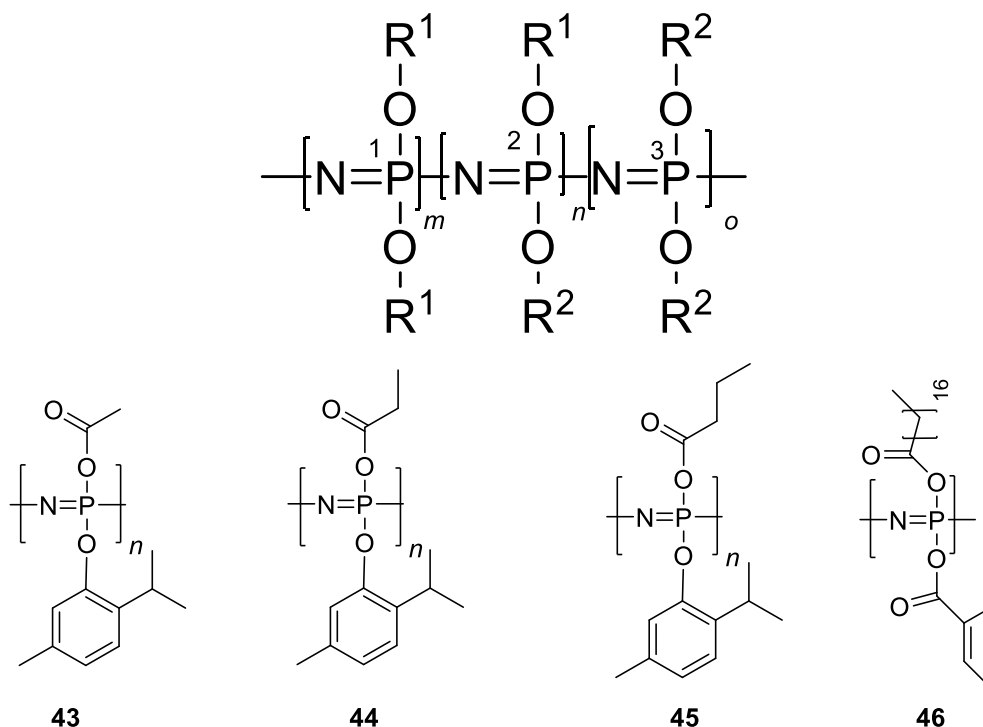
aus verschiedenen Fettsäuren und Terpenoiden als potenzielle Seitengruppen gewählt. Das Seitengruppengemisch und die Reaktionsbedingungen sind im Anhang 20 dargestellt. Die genauen Vorschriften der Synthesen und Daten der Charakterisierungen sind im Experimentellen Teil 7 dargestellt. Aus dieser Versuchsreihe konnten die statistischen Copolymere **43**, **44**, **45**, **46** gewonnen und analysiert werden (Abbildung 19). Die restlichen isolierten Polymere **47**, **48**, **49**, **50**, **51**, **52**, **53**, **54**, **55**, **56**, **57** und **58** waren in gängigen Lösungsmitteln unlöslich. Hierbei lässt sich ein Trend ableiten, der aufzeigt, dass Polyphosphazenen mit aromatischen Gruppen eine bessere Löslichkeit haben als jene die lediglich aliphatische Gruppen besitzen. Aus diesem Grund wurden die Charakterisierung der löslichen Polyphosphazene **43**, **44**, **45**, **46** priorisiert



**Abb. 18:** Darstellung der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren vom statistischen Copolymer **43** (Oben), **44** (Mitte), **45** (Unten).

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der untersuchten Polymere sind drei Peaks zu erkennen (Abbildung 18). Diese Peaks resultieren aus der zufälligen Verteilung der Seitengruppen (Abbildung 19). Bei der dualen Seitengruppenmodifikation, in der zwei verschiedene Substituenten (bezeichnet als  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ ) verwendet werden, sind drei verschiedene Kombinationen möglich:  $\text{R}^1$  bindet an beide Seiten eines Phosphoratoms,  $\text{R}^2$  bindet an beide Seiten eines Phosphoratoms, oder jeweils  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  binden an ein Phosphoratom. Diese drei Situationen führen zu chemisch unterschiedlichen Phosphoratomen und erzeugen daher drei verschiedene Verschiebungen der Peaks im NMR-Spektrum. Dieses Phänomen ist bei den Polymeren **43**, **44**, und **45** deutlich zu erkennen und spricht dafür, dass die gewünschte Substitutionsreaktion stattgefunden hat. Die

Breite der Peaks beim  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein guter Indikator, dafür dass es sich um ein Polymer handelt.<sup>[79, 80]</sup>



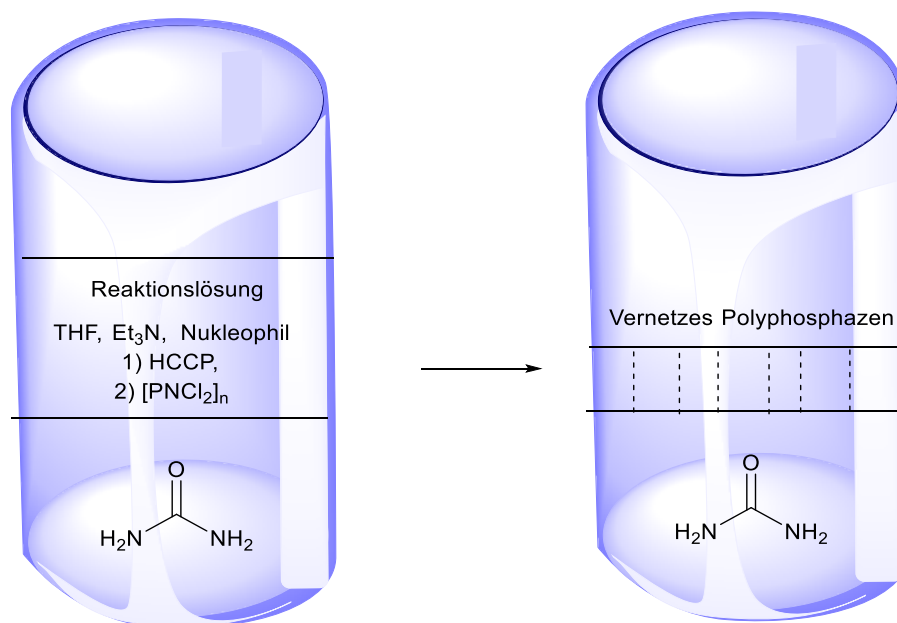
**Abb. 19:** Schematische Darstellung von statistischen Copolymeren (oben) und Darstellung der hergestellten Copolymeren (unten).

Weitere Methoden und Daten zur Charakterisierung der Polymere sind im Anhang 8 und Experimentellen Teil 7 dargestellt. Aufgrund der Löslichkeit der hergestellten Polymere 43, 44, 45 und 46 wurde entschieden, diese Polymere für Beschichtungsversuche zu nutzen und zu untersuchen, inwiefern diese Phosphazene für die gewünschte Anwendung dieser Forschungsarbeit geeignet sind.

## 5.4 Chemische Beschichtungsversuche von Phosphazenen auf Harnstoffoberflächen

Im vorherigen Abschnitt 5.3 wurde beschrieben, dass die Vernetzungen bei den hergestellten Polymeren für erhebliche Probleme führen. Um diese zu umgehen, wurde überlegt, die Herstellung von Harnstoffbeschichtungen durch reaktive Lösungen umzusetzen. Wie im Kapitel 3.6 beschrieben, können nach *Tang et al.* Dendritische Polyphosphazenmikrosphären aus HCCP und Dinukleophilen hergestellt werden.<sup>[28]</sup> In Anlehnung an deren Arbeit wurde im Rahmen dieser Promotion das Konzept der chemischen Beschichtungen von Harnstoffgranulat entwickelt. Hierbei wurden reaktive Lösungen hergestellt, die direkt mit der Oberfläche des Harnstoffgranulats reagieren und vernetzte Strukturen ausbilden, die im idealen Fall biologisch

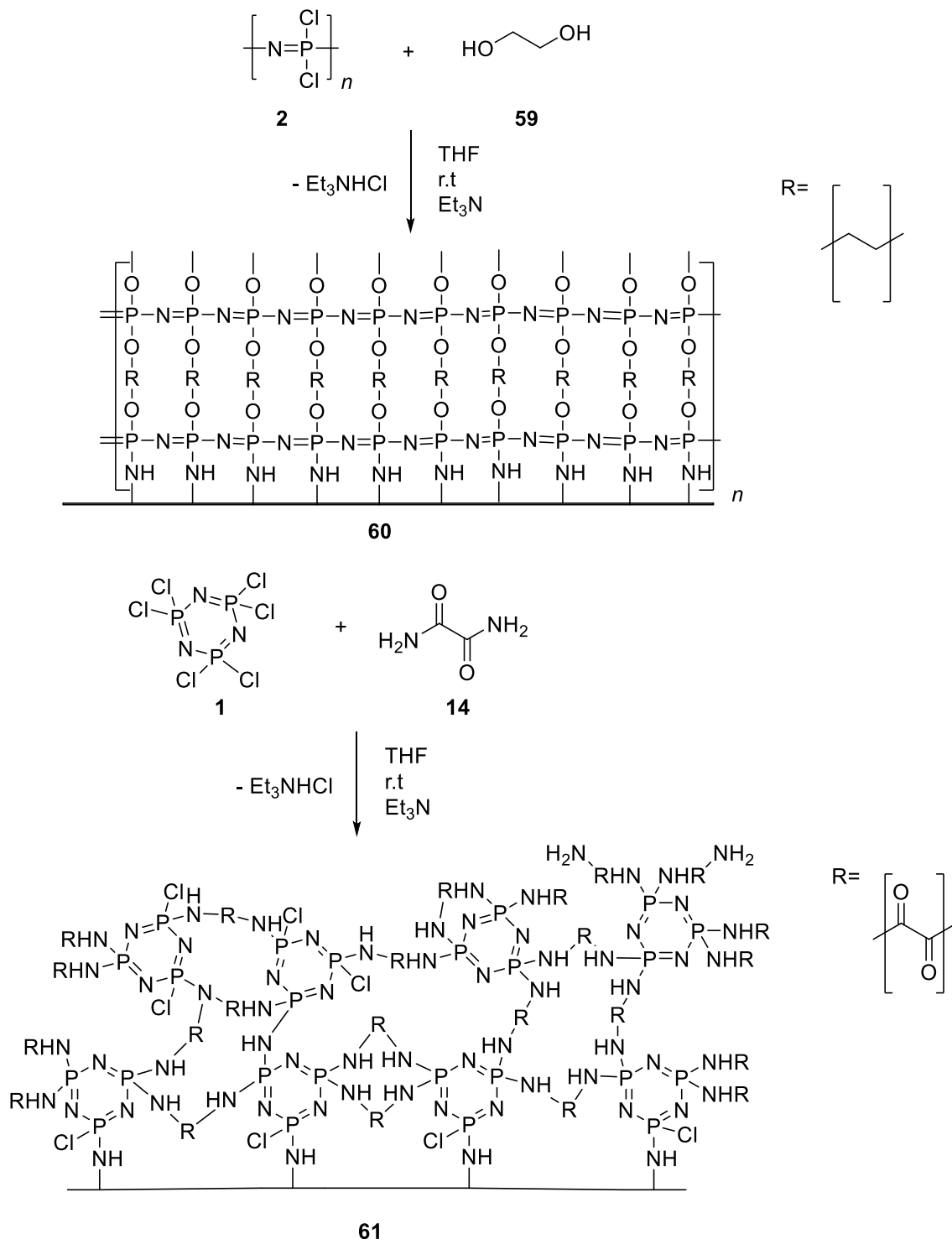
abbaubar und wasserundurchlässig sind. Dies wäre besonders bei chlorierten Phosphazenen nützlich, da diese aufgrund der schwachen Nukleophilie des Chlorids und der leicht zu substituierenden Phosphoratome sowie ihrer Vernetzbarkeit durch mehrere funktionellen Gruppen hervorstechen.<sup>[72]</sup> Dieser Ansatz bietet mehrere Vorteile: Die Phosphazene **1** und **2** können für die Vernetzung genutzt werden, da diese Moleküle relativ einfach mehrere nukleophile Substitutionen eingehen kann und so bei Molekülen mit mehreren funktionellen Gruppen Vernetzungsreaktionen eingehen. Des Weiteren sind Poly(dichloro)phosphazen **2** und HCCP **1** kostengünstiger in der Herstellung als die modifizierten Polymere, wie **43**, **44** und **45**, was aus ökonomischen Aspekten vorteilhaft ist. HCCP besitzt zudem eine höhere Stabilität gegenüber Wasser und Luftsauerstoff, was die Handhabung und Herstellung der reaktiven Lösungen vereinfacht, da HCCP nicht in Schutzgasatmosphären gehandhabt werden muss.<sup>[81,82]</sup> Es können verschiedene Ansätze und Methoden in Betracht gezogen werden. Es gibt eine Vielzahl von Vernetzungsmolekülen, die in Frage kommen, und die Versuchsbedingungen bei der Vernetzung spielen eine wesentliche Rolle. Die gewählten Reaktionsbedingungen wurden im Experimentellen Teil **7** beschrieben und der Versuchsaufbau ist in Abbildung 20 schematisch dargestellt.



**Abb. 20:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Herstellung von chemischen Beschichtungen.

Nach der Vernetzungsreaktion wurden Teile der Harnstoffschichten mechanisch isoliert und anschließend untersucht. Die Grenze zwischen Harnstoff und Polymer war aufgrund der farblichen Unterschiede gut zu erkennen. Die Schichten der verschiedenen Nukleophilen waren farblich unterschiedlich (rot, gelb, orange oder farblos) und sind zusammen mit den Substituenten in Tabelle 7 dargestellt. Die chromophoren Eigenschaften der Schichten lassen

sich wahrscheinlich auf die aromatischen Strukturen und auf Oxidationsprodukte der Amin-Gruppen zurückzuführen.<sup>[75]</sup>



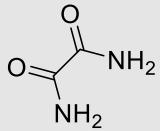
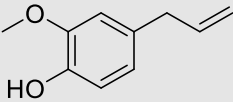
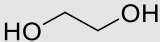
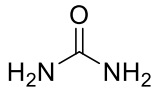
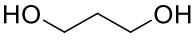
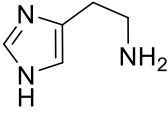
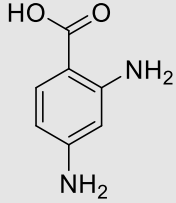
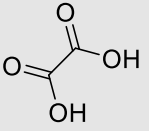
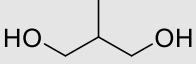
**Syntheschema 12:** Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktion für die chemische Beschichtung mit linearen Phosphazenen **2** (oben) und cyclischen Phosphazenen **1** (unten).

Des Weiteren wiesen die hergestellten Schichten verschiedene Strukturen auf, während Harnstoff **62**, Oxamid **14**, Propan-1,3-diol **63** und Ethandiol **59** dichte Strukturen ausbildeten, so bildeten sich bei Histamin **64**, Oxalsäure **65** und 2,4-Diaminobenzosäure **66** mehr



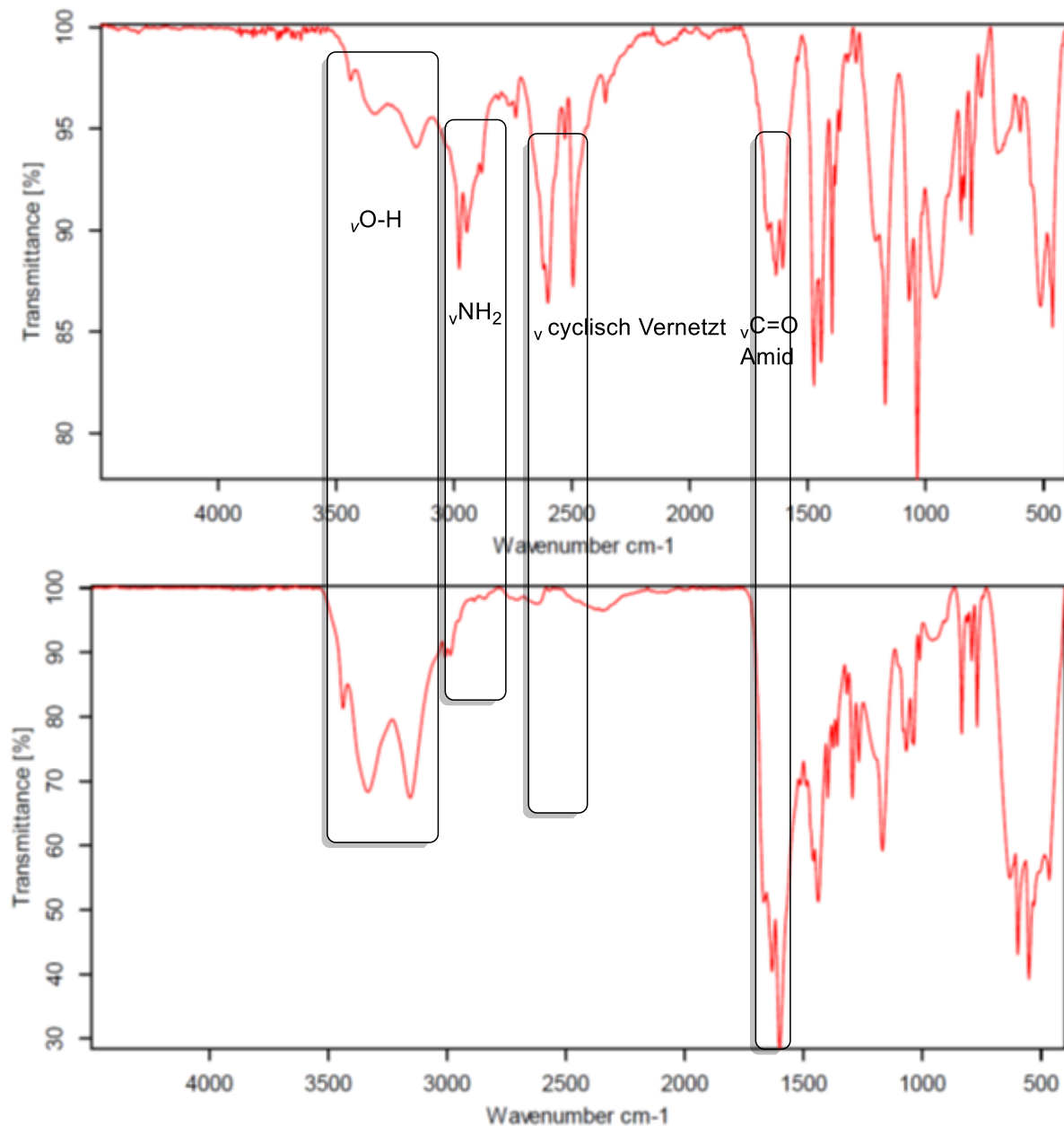
pulverartige Strukturen aus. Die pulverartigen Strukturen erwiesen sich als ungeeignet, weshalb sie nicht weiter untersucht wurden. Bei den restlichen Nucleophilen, wie Eugenol **35**, oder 2-Methyl-Propan-1,3-diol **67**, haben sich poröse Schichten gebildet.

**Tab. 6:** Auflistung der Vernetzer, ihrer Schichtfarben und Schichtstrukturen.

Oxamid  <b>14</b> HCCP: orange [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : gelb	Eugenol  <b>35</b> HCCP: rot [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : orange	Ethandiol  <b>59</b> HCCP: farblos [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : farblos
Harnstoff  <b>62</b> HCCP: gelb [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : gelb	Propan-1,3-diol  <b>63</b> HCCP: farblos [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : farblos	Histamin  <b>64</b> HCCP: orange [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : gelb
2,4-Diaminobenzoesäure  <b>65</b> HCCP: rot [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : rot	Oxalsäure  <b>66</b> HCCP: farblos [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : farblos	2-Methyl-Propan-1,3-diol  <b>67</b> HCCP: farblos [PNCI <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> : farblos

Die hergestellten Beschichtungen waren in allen gängigen organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich, was sich auf die verknüpften Strukturen zurückzuführen lässt und die Vermutung bestätigt, dass es möglich ist chemische Beschichtungen herzustellen. Aus diesem Grund wurde ein Teil der Phosphazene mittels IR-Spektroskopie analysiert, um zu erkennen, ob die Vernetzer mit dem Phosphazenen reagiert haben und diese in der Schicht vorzufinden sind. Dennoch sind diese Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren, da die Vernetzung nicht nur über das Nucleophil stattfindet, sondern auch mit gelösten Harnstoffresten konkurriert. In den Spektren der IR-Messungen war ein besonderer Unterschied zwischen HCCP-Schichten und Schichten, die mit Poly(dichloro)phosphazenen **2** hergestellt wurden. In den IR-Daten der HCCP-

Vernetzung sind Banden im Bereich von  $2480\text{cm}^{-1}$  bis  $2590\text{cm}^{-1}$  vorhanden, die bei den linearen Polyphosphazenen nicht vorhanden sind. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 21 und 22 dargestellt.



**Abb. 21:** IR-Spektren des vernetzten Polymers aus Ethan-1,2-diol+HCCP(oben) und Ethandiol+[ $\text{PNCl}_2$ ] $_n$  (unten).

Diese Bandbreite scheint ein guter Indikator zur Unterscheidung zwischen zyklisch vernetzten und linear vernetzten Strukturen zu sein. Am Beispiel vom Ethandiol **63** und 3-Methylpropan-1,2-diol **69** lassen sich diese Unterschiede verdeutlichen und sind in den Abbildung 24 und 25 dargestellt. In den vier Spektren sind  $\text{NH}_2$ -Banden erkennbar, die auf Harnstoff zurückzuführen sind. In den Spektren mit linearem Phosphazenen **2** lassen sich höhere Anteile an Harnstoff erkennen, die sich vermutlich in der Schichtstruktur eingelagert haben. Dies ist sowohl beim

Nukleophil **63** als auch bei dem Vernetzer **69** der Fall. Des Weiteren lassen sich OH-Wasserstoffbrückenbindungsschwingungen bei  $3100\text{cm}^{-1}$ - $3500\text{cm}^{-1}$  erkennen, die von den Hydroxid-Gruppen erzeugt werden.

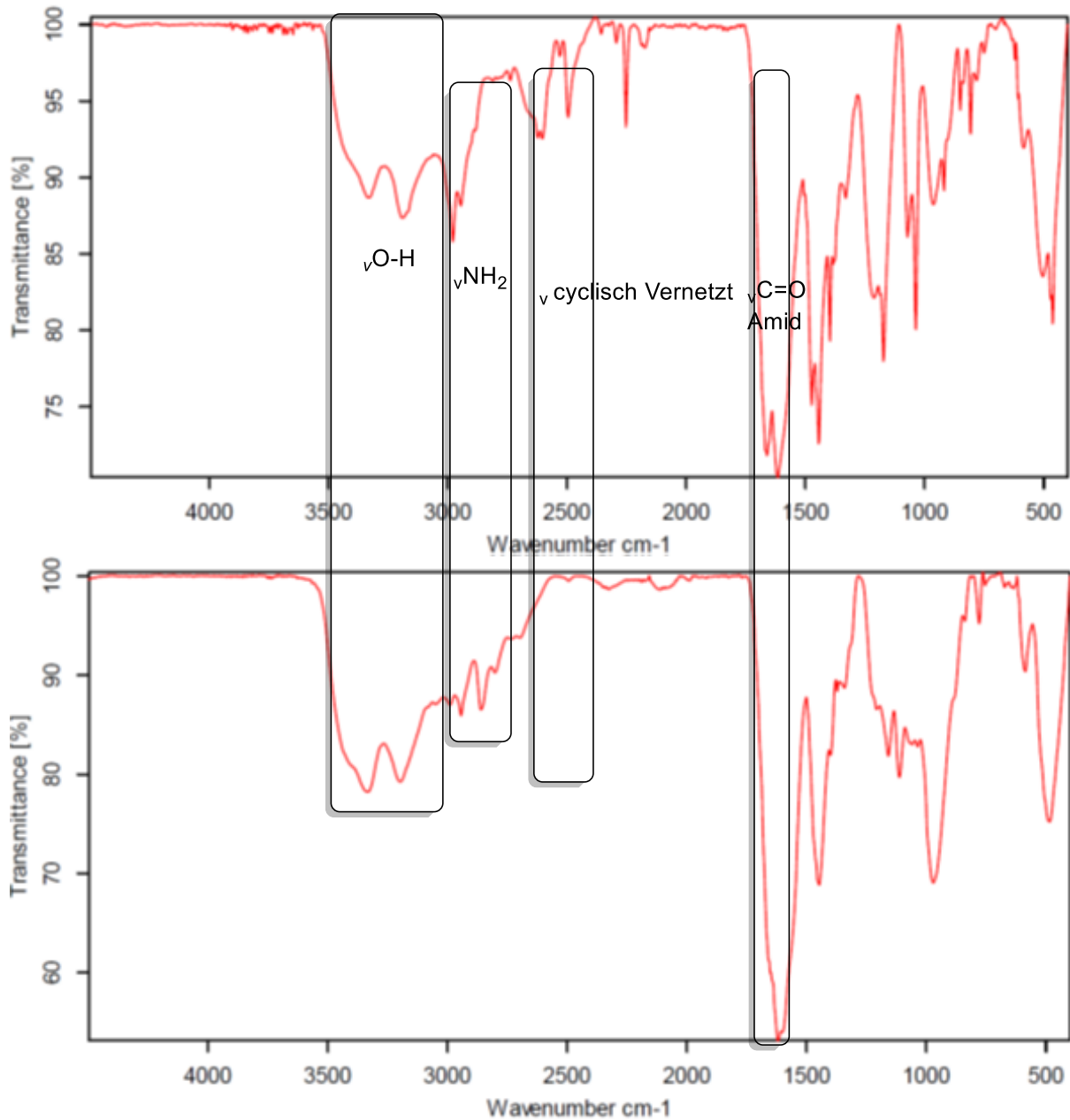
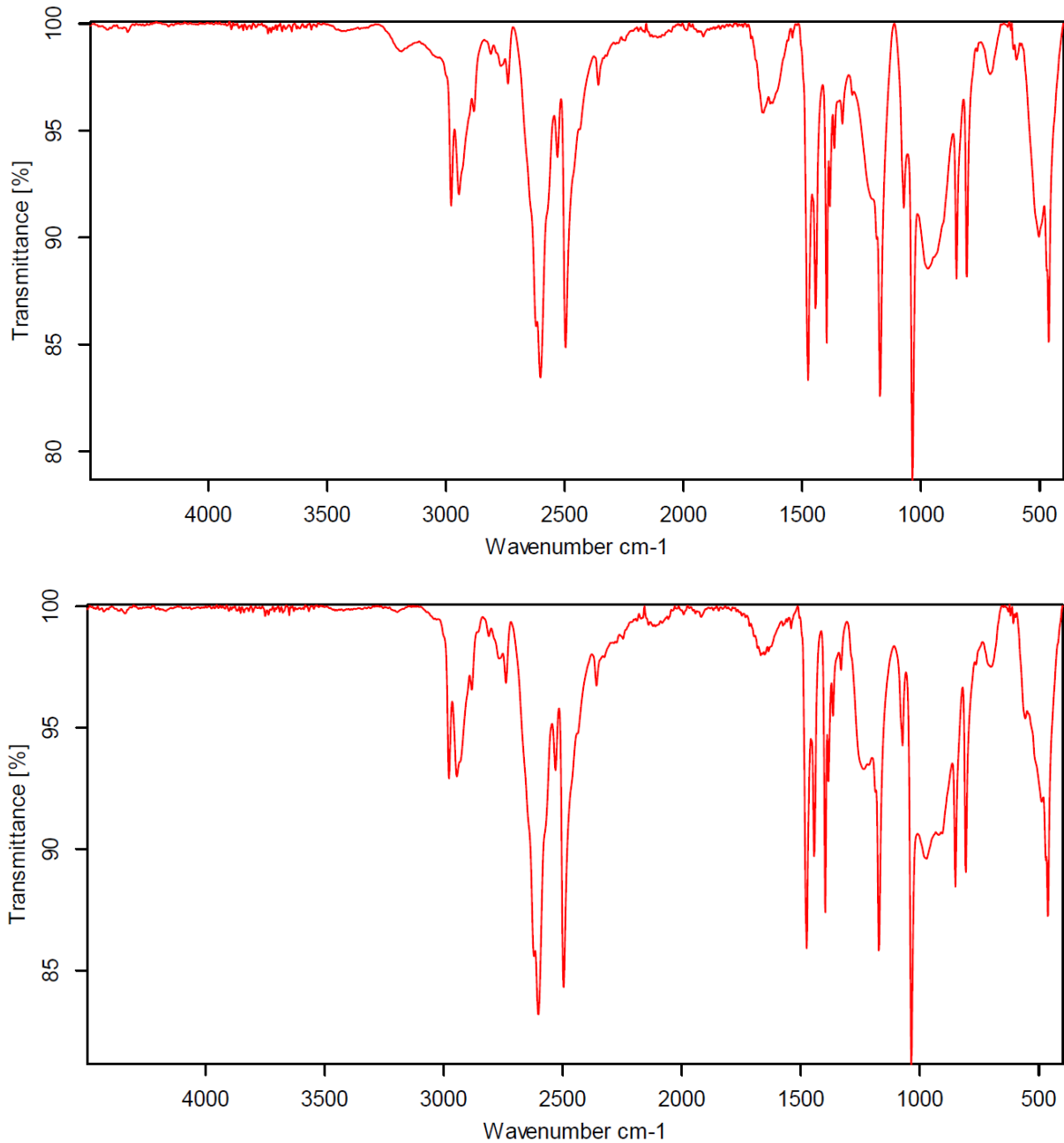


Abb. 22: IR-Spektren des vernetzten Polymers aus 2-Methyl-Propan-1,3-diol und HCCP (oben) und 2-Methyl-Propan-1,3-diol und  $[\text{PNCl}_2]_n$  (unten).

Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass sich vernetzte Polymere gebildet haben. Dabei zeigten sich die Dirole und Amide als ideale Vernetzer, da sie geschlossene Strukturen bildeten, die als Beschichtungsmaterial für Harnstoffgranulat geeignet wären. Wie zuvor erwähnt, reagiert Harnstoff **64** mit den Phosphazenen **1** an der Oberfläche, was sich im Versuch ohne zusätzliche Nukleophile bestätigte. Im Reaktionsaufbau bildete sich eine heterogene Schicht.

Dies lässt sich damit erklären, dass sich ein Teil des Harnstoffs **64** im THF gelöst und mit dem Molekül **1** zum vernetzten Polymer **62** reagiert hat. Ähnliches konnte bei der Schicht mit Eugenol beobachtet werden. Aus der IR-Messung lässt sich ablesen, dass wenig Eugenol in der Schicht vorhanden ist und ein Großteil auf den Harnstoff zurückzuführen ist. Dies wird in Abbildung 23 dargestellt und das IR-Spektrum der reinen Harnstoffschicht mit HCCP dient als Vergleich. In beiden Spektren sind die charakteristischen HCCP-Bänder bei  $2490\text{-}2600\text{cm}^{-1}$  erkennbar.



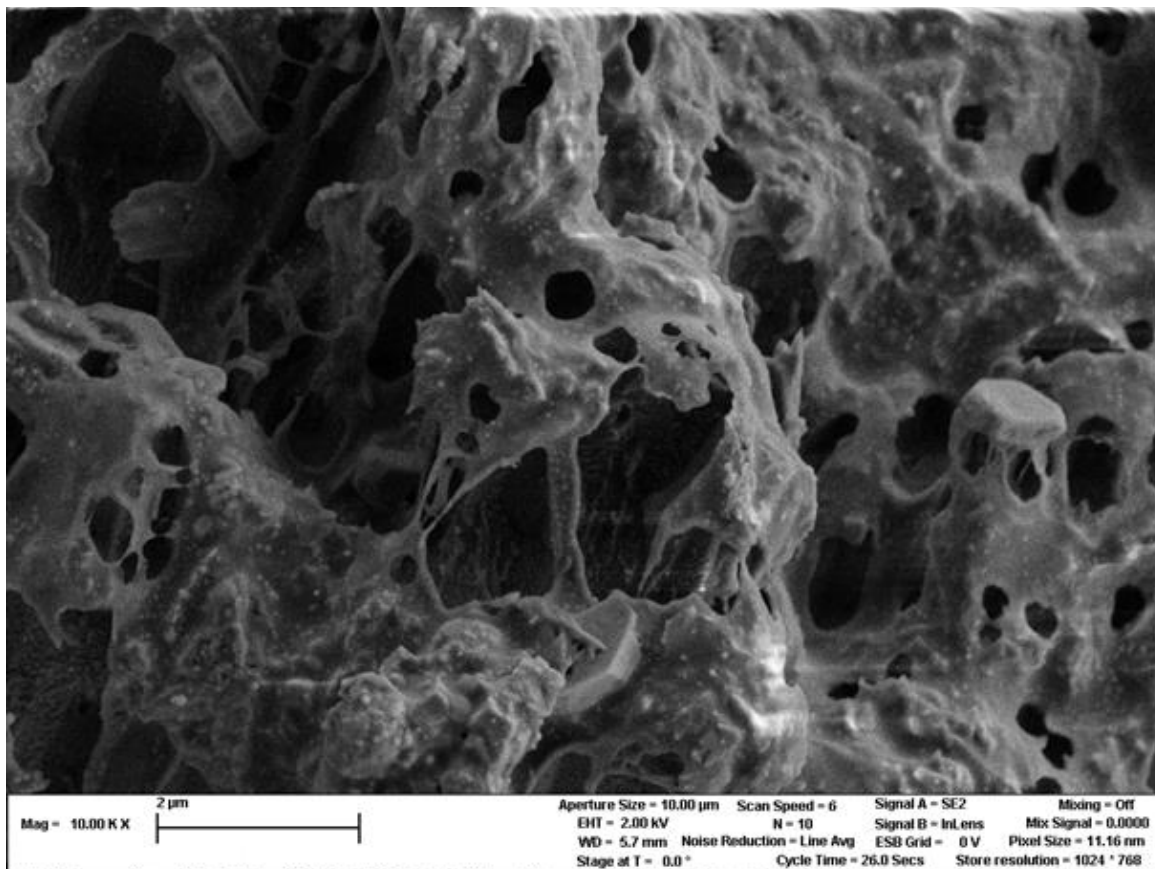
**Abb. 23:** IR-Spektren des vernetzten Polymers aus Eugenol **35** und HCCP **1** (oben) und Harnstoff **64** mit HCCP **1** (unten).

Zudem wurden  $\text{NH}_2$ -Wasserstoffbrückenschwingungen in beiden Messungen detektiert. Der wesentliche Unterschied liegt im aromatischen Bereich bei  $1620\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ , da durch das Eugenol aromatische Strukturen in der Beschichtung vorhanden sind und diese entsprechend detektiert wurden. Allerdings scheint die Intensität des Peaks gering zu sein, was wiederum durch die Lagerung von Harnstoff **64** erklärt werden könnte. Dennoch lässt sich sagen, dass die chemische Beschichtung vielversprechend erscheint. Ein Vorteil dieses Beschichtungsverfahrens besteht darin, dass HCCP **1** anstelle von Poly(dichloro)phosphazen **2** verwendet werden kann, wodurch die Herstellung kostengünstiger wird. Ein weiterer Aspekt, der zur Kostenreduktion beiträgt, ist die Reaktivität des Harnstoffs mit den Phosphazen, die dazu führt, dass kein zusätzlicher Vernetzer erforderlich ist. Zudem bildet sich die Beschichtung direkt auf der Oberfläche des Granulats, was die Herstellung der Hüllen für Dünger vereinfacht. Dennoch ist weitere Forschung nötig, da das vernetzte Polymer nicht gleichmäßig verteilt ist. Ein möglicher Ansatz wäre, die hergestellten Reaktionslösungen in verschiedenen Beschichtungsverfahren zu testen, um gleichmäßige Hüllen zu erzeugen. Wie in Abschnitt **3.7** erläutert, könnten Tauch- oder Sprühbeschichtungstechniken verwendet werden, um homogene Schichten zu bilden. Die chemische Gasphasenabscheidung wäre eine weitere Möglichkeit. Im Prozess der Gasabscheidung ist Phosphazen **1** besser geeignet als Polymer **2**, da sich HCCP **1** sublimieren lässt und somit auch als Gas mit dem Harnstoff reagieren könnte. Zudem könnten durch Gasphasenabscheidungsprozesse Lösungsmittel eingespart werden. Bei Poly(dichloro)phosphazen **2** ist dies nicht möglich, da das Polymer bei hoher Hitze zersetzt und sich nicht in die Gasphase bringen lässt. Daher muss beim Dichlorophosphazen **2** mit Lösungen gearbeitet werden, was zusätzlich, Lösungsmittel benötigt. Aus dem Blickwinkel der grünen Chemie wäre die Herstellung der Beschichtungen mit HCCP **1** nachhaltiger als mit dem Phosphazen **2**.<sup>[83]</sup> Die hergestellten Schichten haben gezeigt, dass es mit dem hier vorgestellten Verfahren der chemischen Beschichtung möglich sein sollte, geschlossene Hüllen für das Harnstoffgranulat zu produzieren. Dennoch ist noch weitere Forschung nötig, um diese Technologie wirtschaftlich anwenden zu können.

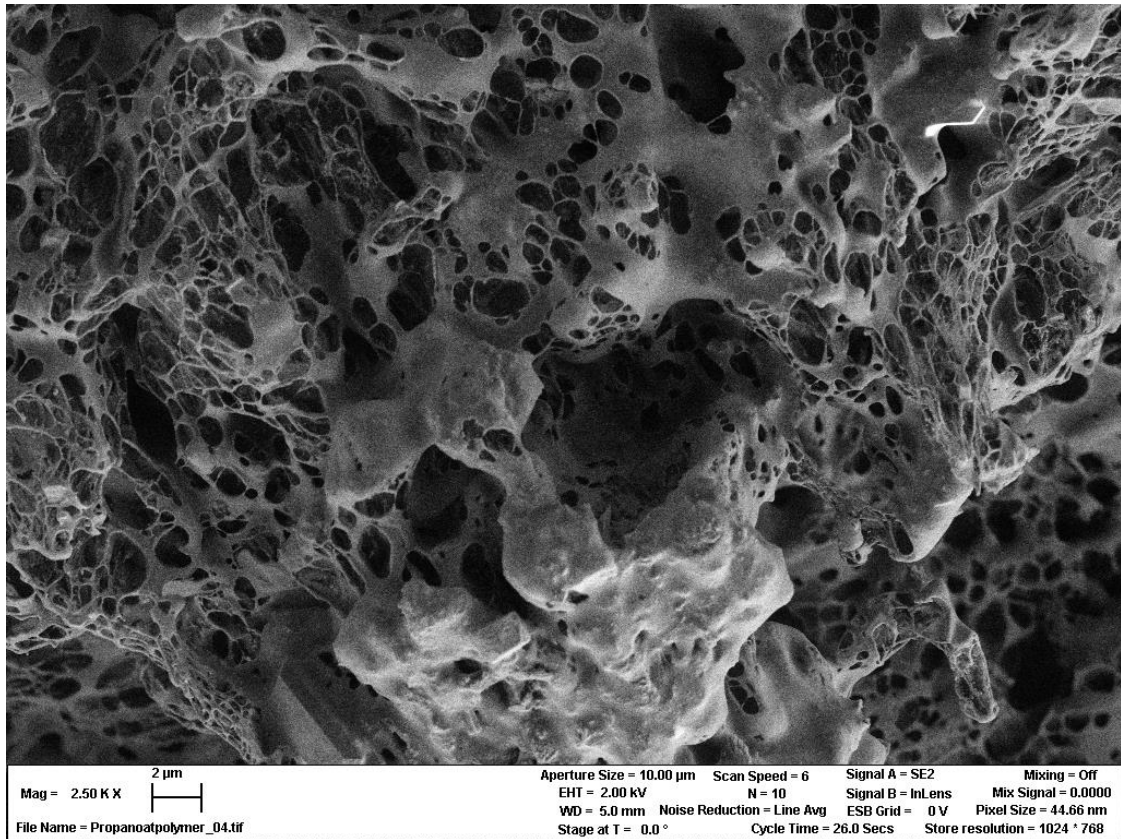
## 5.5 Beschichtungen aus Lösungen

Im weiteren Fokus dieser Arbeit stehen Beschichtungen aus Lösungen, die auf Harnstoffgranulat aufgetragen werden sollten. Hierfür wurden die charakterisierten Polymere **43**, **44**, **45** und **46** aus Abschnitt **5.3.5** genutzt, da diese löslich sind und für Lösungsbeschichtungen in Frage kommen. Die allgemeine Versuchsdurchführung ist im Experimentellen Teil **7** beschrieben. Die hergestellten Partikel wurden zunächst durch

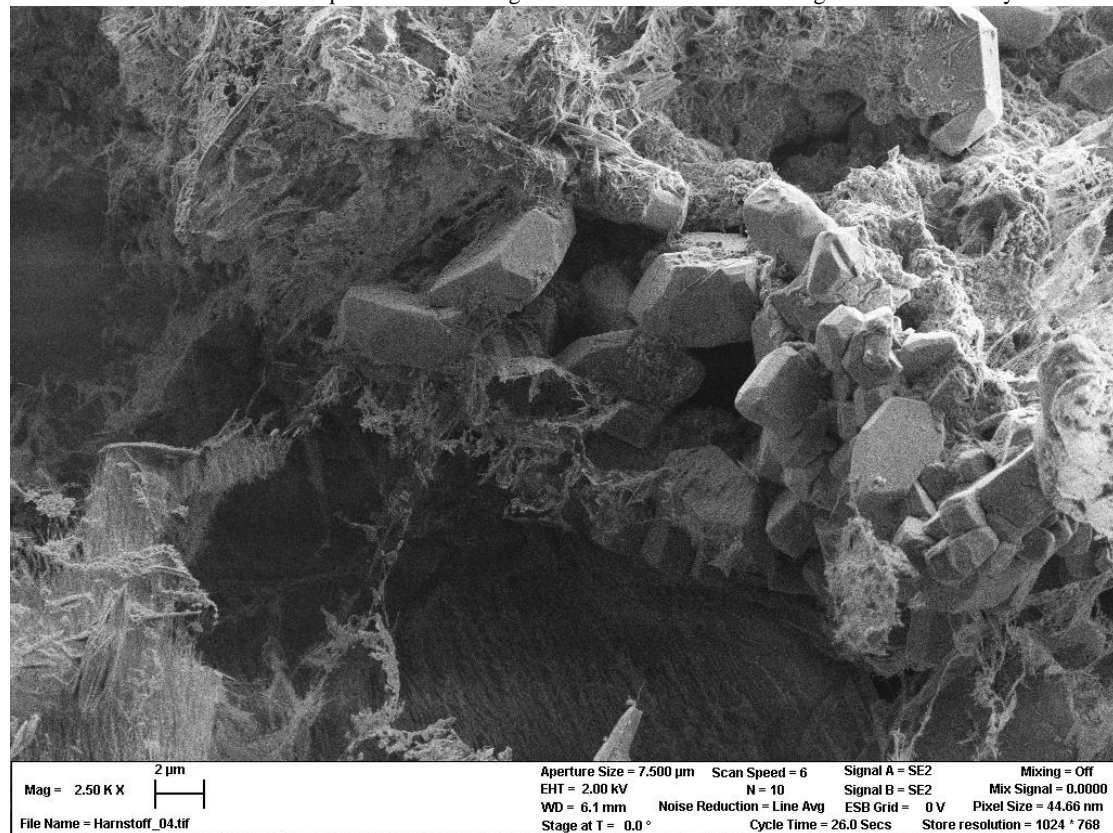
Elektronenmikroskopie untersucht. In den Abbildungen 24 und 25 sind die Polymerbeschichtungen von Polyphosphazen **44** und dem Polymer **45** mit 4% Massenanteil zu erkennen. Hierbei sind die Polymerablagerungen als glatte Strukturen in der Aufnahme zu erkennen. Im Kontrast dazu zeigt Abbildung 26 das unbeschichtete Harnstoffgranulat. Hierbei besitzt das polymerfreie Granulat eine rauere und kristalliner Struktur als das Polymerbenetzte. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die synthetisierten Polymere an der Oberfläche des Granulats haften und sich aus den Lösungen die verschiedenen Ablagerungen ausgebildet haben. Hierbei wurden einige charakteristische Strukturen als weitere Beispiele gewählt.



**Abb. 24:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Polymer **45**.



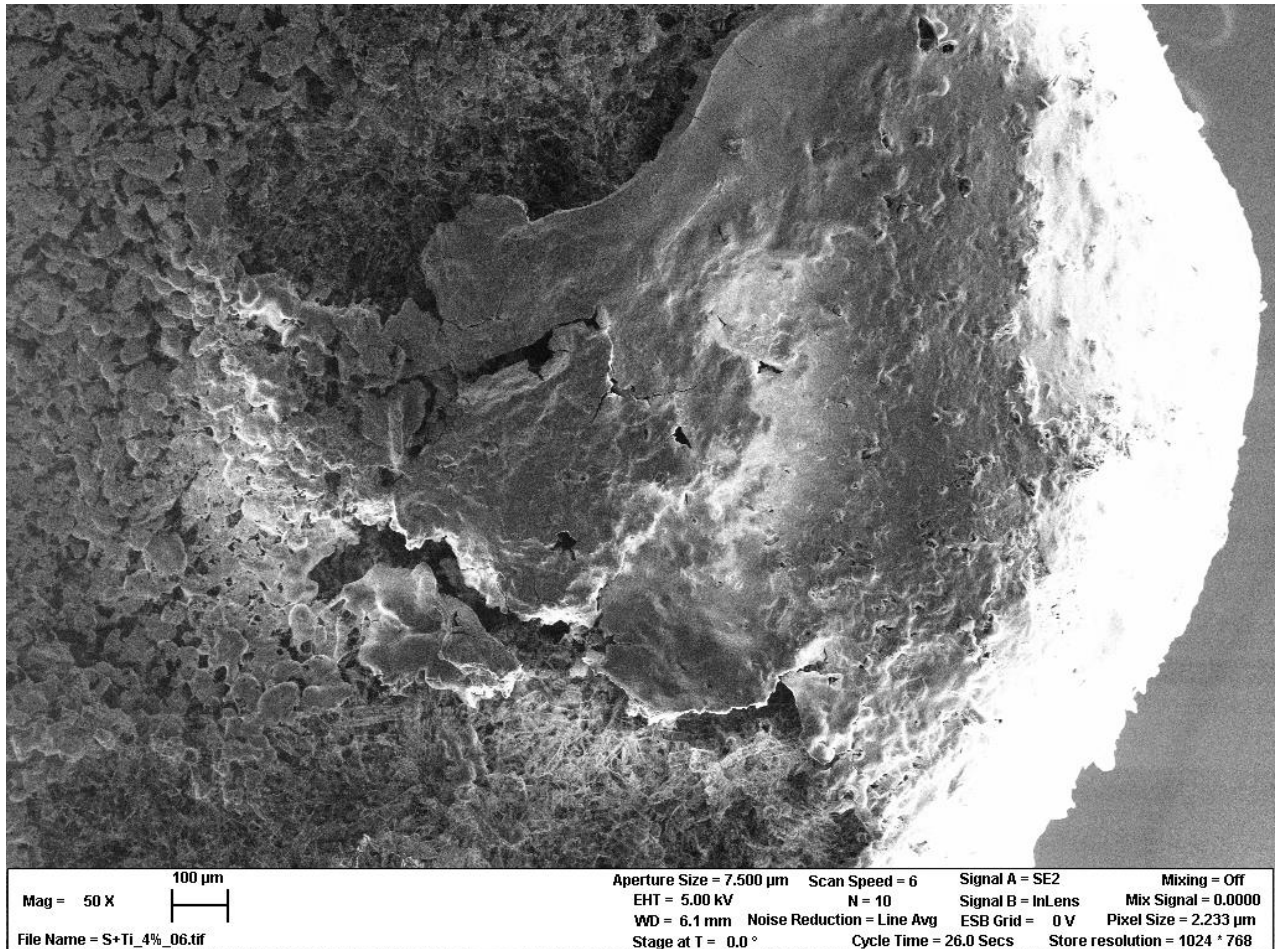
**Abb. 25:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Polymer 44.



**Abb. 26:** Elektronenmikroskopaufnahme des Harnstoffgranulats.

Die in den Abbildungen 27 und 28 dargestellten Beschichtungen lassen sich als poröse Polymerablagerungen erkennen. Es ist zu erkennen, dass sich auf der rechten Hälfte eine

dichtere Schicht gebildet hat als auf der Linken, diese ließe sich durch eine gleichmäßigere Verdampfung vermutlich vermeiden. Die Ursache hierfür könnte der Verdampfungsprozess gewesen sein, der zur Bildung poröser und ungleichmäßiger Schichten geführt hat. Dies war charakteristisch für die hergestellten Schichten, was weitere Elektronenmikroskopbilder im Anhang belegen. Dies deutet darauf hin, dass der Verdampfungsprozess weiter optimiert werden muss. Trotz dieser Herausforderung gelang es, heterogene Schichten zu erzeugen, wie in den Abbildungen 29 und 30 gut zu erkennen ist.

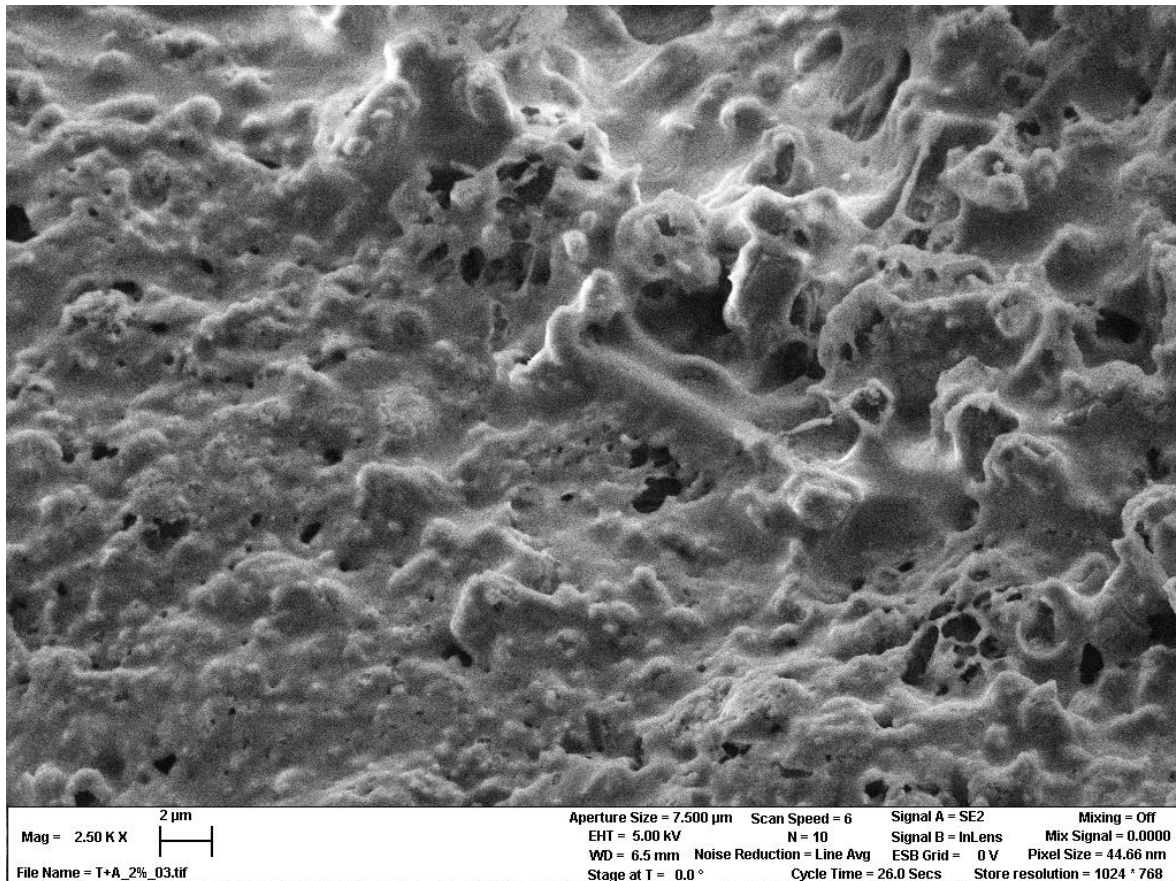


**Abb. 27:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Polymer **46**.

Ein vielversprechender Kandidat schienen die Polymere **43** und **44** zu sein. In den Abbildungen 28 und 29 sind die Elektronenmikroskopbilder der 2%igen des Polymers **43** und 10%igen Beschichtungen des Polyphosphazens **44** dargestellt. Bei diesem Polymer haben sich, wie in den Aufnahmen zu sehen ist, dichtere und weniger poröse Schichten gebildet. Es ist zu beobachten, dass die Defekte in diesen Beschichtungen weniger zahlreich und kleiner sind als in den zuvor dargestellten Hüllen. Daraus lässt sich vermuten, dass sich die Polymere **43** und **44** sich gleichmäßiger verteilen lässt. Die Aufnahmen zeigen eine dichte Polymerschicht mit minimalen Defekten. Hier ist zu erkennen, dass die Harnstoffkristalle von einer dünnen glatten



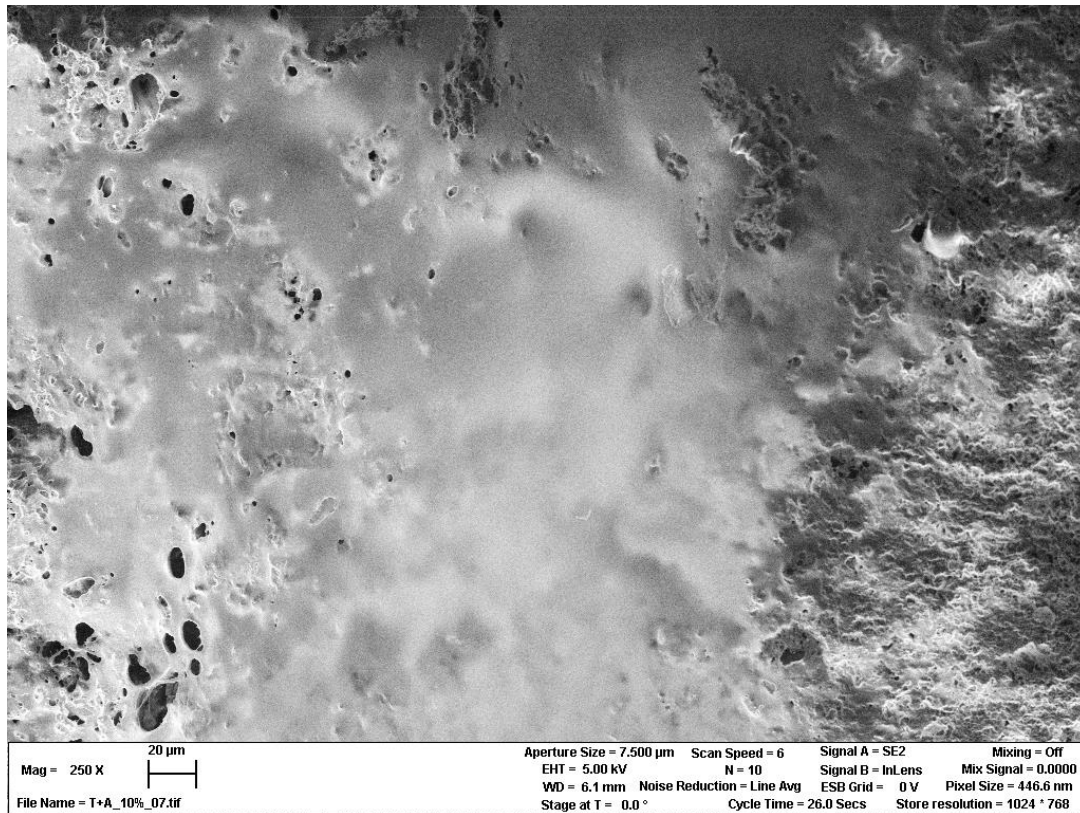
Polymerschicht verhüllt ist, die sich recht gleichmäßig verteilt hat. In dieser Polymerhülle haben sich nur Defekte gebildet. Diese weisen jedoch einen geringen Durchmesser auf. Dies wird besonders deutlich im Vergleich des unbeschichteten Harnstoffs mit der 2%-igen Polymerschicht, während beim reinen Harnstoff die raue Struktur hervorsteht, sieht die Struktur des beschichteten Granulats viel glatter aus, was dafür spricht das sich das Polymer **43** auf der Oberfläche homogen abgesetzt hat.



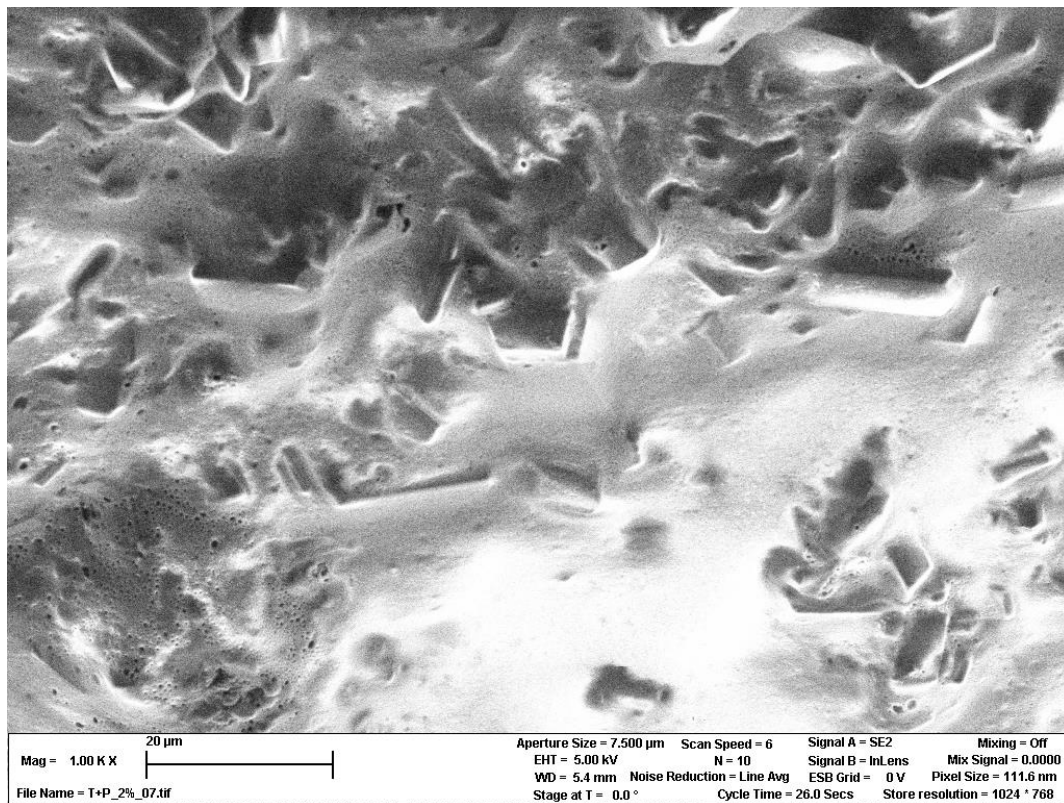
**Abb. 28:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Polymer **43**.

Weitere Abbildungen der beschichteten Harnstoffgranulate sind im Anhang dargestellt. Hierbei wiederholen sich die beschriebenen Fehler. Es scheint, dass der Verdampfungsprozess zu Schichtfehlern führt, was sich in der löchrigen Struktur erkennen lässt. Die Anwesenheit dieser Defekte deutet darauf hin, dass eine Verbesserung des Verdampfungsprozesses erforderlich ist, um fehlerfreie Beschichtungen zu erreichen. Ein Verbesserungsvorschlag wäre, den Verdampfungsprozess in einem Wirbelschichtrektor durchzuführen, um eine homogene Verteilung des Polyphosphazens zu erzielen. Dieses Verfahren wurde in Kapitel **3.7** genauer beschrieben und wäre eine Möglichkeit zur Prozessoptimierung. Für einen weiteren Nachweis, dass sich phosphorhaltiges Polymer auf der Oberfläche abgesetzt hat, wurden EDX-Messungen (Abbildung 31 und Anhang) durchgeführt; diese haben Phosphor detektiert. Das Phosphor lässt

sich auf das Polyphosphazen zurückführen. Es sind auch Spuren von Natrium und Chlor zu erkennen, die sich auf Natriumchlorid-Verunreinigungen im Polymer zurückführen lassen.



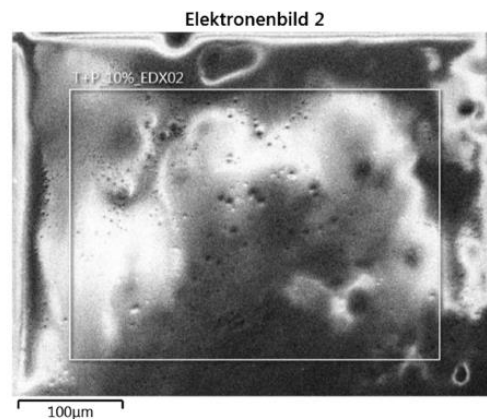
**Abb. 29:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Polymer 43.



**Abb. 30:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Polymer 44.

T+P\_10%

19.07.2022



T+P_10%_EDX02				
Element	Linientyp	Massen %	Atom %	
C	K-Serie	24.81	68.61	
N	K-Serie	5.15	12.20	
O	K-Serie	6.29	13.05	
Na	K-Serie	0.17	0.25	
Al	K-Serie	0.06	0.07	
P	K-Serie	3.13	3.36	
Cl	K-Serie	2.62	2.46	
Gesamt:		42.23	100.00	

**Abb. 31:** EDX-Messung des beschichtenden Harnstoffgranulats mit Polymer 44.

## 5.6 Untersuchungen von beschichteten Harnstoffgranulat mittels Brechungsindex

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die beschichteten Harnstoffgranulate in 20.0 mL destilliertem Wasser eingeweicht, um die Rückhaltefähigkeit des Harnstoffs zu untersuchen. In Tabelle 7 sind die verschiedenen beschichteten Partikel sowie die Gewichtsprozent des Polymers illustriert. Um die Harnstoffkonzentration im Wasser zu bestimmen, wurde die Messung des Brechungsindex als Analysemethode gewählt, die im Abschnitt 3.9 ausführlich beschrieben wurde. Zur Evaluierung der beschichteten Granulate wurden zwei industrielle Produkte (K1, K2) verwendet, die auf dem Markt etabliert sind und auf Polyurethanbasis beruhen. Diese dienten als Vergleich zu den selbst hergestellten Hüllen. Um den Effekt der Rückhaltefähigkeit zu vergleichen, wurde eine Kalibriergerade erstellt, die es ermöglichte, den Brechungsindex verschiedener Harnstoffkonzentrationen zu bestimmen und anschließend den gemessenen Brechungsindex der beschichteten Granulate zu berechnen. Die Kalibriergerade wurde mathematisch in Gleichung (4) aufgeführt und graphisch in Abbildung 32 visualisiert. Die gemessenen Werte zur Bestimmung der Kalibrierung sind im Anhang 21 dargestellt. Die Durchführung dieses Vergleichs macht es möglich, die Rückhaltefähigkeit der beschichteten Granulate zu bewerten und ihre Leistung im Vergleich zu den industriellen Produkten zu

analysieren. Der Brechungsindex lieferte dabei eine quantitative Messgröße, die Rückschlüsse auf die Harnstoffkonzentration ermöglichte.

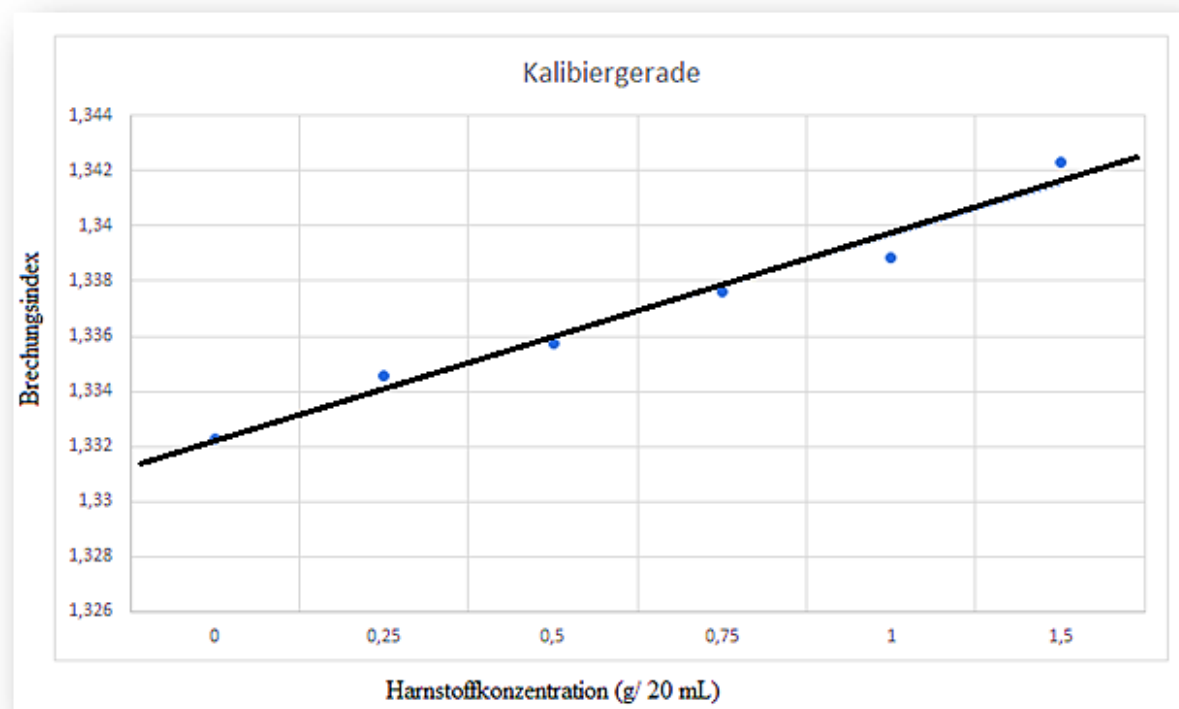


Abb. 32: Darstellung der Kalibriergeraden zur Bestimmung des Harnstoffgehalts.

Dieser Ansatz ermöglichte es, die Wirksamkeit der hergestellten Hüllen bei der Verhinderung der Harnstofffreisetzung zu beurteilen und mögliche Verbesserungen in Bezug auf die Beschichtungsverfahren und die verwendeten Materialien zu identifizieren.

$$n = 0,0019c + 1,3304 \quad (2)$$

Um die Harnstoffkonzentration  $c$  aus dem Brechungsindex  $n$  zu ermitteln, muss Gleichung (2) nach der Harnstoffkonzentration  $c$  umgeformt werden, sodass Gleichung (3) entsteht.

$$c = \frac{n - 1,3304}{0,0019} \quad (3)$$

Die Gleichung (3) kann zu Gleichung (4) vereinfacht werden.

$$c = 153,02n - 204,91 \quad (4)$$

Mithilfe von Gleichung (4) wurde die Harnstoffkonzentration anhand des Brechungsindex bestimmt. Um die Rückhaltewirkung der beschichteten Granulate zu untersuchen und zu bewerten, wurden für jedes Granulat drei Messwerte erhoben. Die erste Messung erfolgte unmittelbar nach Zugabe des behandelten Harnstoffs, die zweite Messung wurde nach einer Stunde und die dritte Messung nach 24 Stunden durchgeführt. Die Messung des Brechungsindex, die Einwaagen der Partikel und die berechneten Harnstoffkonzentrationen sind im Anhang 22 dargestellt. Durch die Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten konnte der Einfluss der Zeit auf die Rückhaltewirkung der beschichteten Granulate beobachtet werden. Dies ermöglichte es, die Dynamik der Harnstofffreisetzung über die Zeit hinweg zu untersuchen und potenzielle Veränderungen oder Verbesserungen im Hinblick auf die Rückhaltungsfähigkeit festzustellen. Die Ergebnisse im Anhang 22 liefern Informationen über die Harnstoffkonzentrationen der beschichteten Granulate zu den jeweiligen Messzeitpunkten. Durch den Vergleich der Konzentrationen zwischen den verschiedenen beschichteten Granulaten und den industriellen Produkten ( $K_1$ ,  $K_2$ ) konnte eine Aussage über die Wirksamkeit der entwickelten Hüllen bei der Rückhaltung des Harnstoffs getroffen werden.

**Tab. 7:** Tabellarische Darstellung der hergestellten Hüllen aus Lösungen.

<b>Polymer</b>	<b>Schichtdicke [%]/Menge [g]</b>
<b>43</b>	10/ 0.56
<b>43</b>	4/ 0.61
<b>43</b>	2/ 0.94
<b>44</b>	10 /0.59
<b>44</b>	4
<b>44</b>	2 / 0.72
<b>58</b>	10/ 0.83
<b>58</b>	4 / 0.64
<b>58</b>	2 / 0.77
<b>45</b>	10 /0.46
<b>45</b>	4 /0.56
<b>45</b>	2/ 0.67
<b>K1</b>	/ 0.55
<b>K2</b>	/0.80

Die detaillierte Dokumentation der Messergebnisse ermöglicht eine umfassende Analyse und Bewertung der Rückhaltewirkung der beschichteten Granulate im Hinblick auf die angestrebte Anwendung als Düngemittelbeschichtungen.

Die erhobenen Daten bieten Grundlage für weitere Untersuchungen und Optimierungen des Beschichtungsverfahrens sowie der verwendeten Materialien, um eine effektive und nachhaltige Harnstofffreisetzung zu gewährleisten. Wie bereits in den Elektronenmikroskopbildern und diesem Abschnitt deutlich sichtbar war, wiesen die Hüllen eine poröse Struktur auf, was sich negativ auf die Rückhaltewirkung des Harnstoffs auswirkte. Wie in Abbildung 33 dargestellt, zeigen die meisten hergestellten Harnstoffgranulate den Großteil des eingehüllten Harnstoffs bereits nach einer Stunde freisetzen. Anhand des starken Anstiegs des Brechungsindex lässt sich vermuten, dass die Rückhaltewirkung der Beschichtungen unzureichend ist. Nur bei den 4%igen Beschichtungen mit den Polymeren **43** und **44** konnte eine gewisse Rückhaltung des Harnstoffs beobachtet werden. Hier löste sich nach einer Stunde nur ein Bruchteil des Harnstoffs, während dies bei den anderen Polyphosphazenhüllen nicht der Fall war. Dennoch lösten sich die Granulate nach 24 Stunden vollständig auf, lediglich die Polymerhüllen waren suspendiert. Zur besseren Einordnung wurden zwei kommerzielle Produkte ( $K_1$  und  $K_2$ ), die in der Landwirtschaft eingesetzt werden, hinsichtlich ihrer Rückhaltewirkung überprüft. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die bisher entwickelten Ummantelungen noch nicht die gewünschte Rückhaltewirkung für eine effektive und nachhaltige Harnstofffreisetzung aufweisen. Die poröse Struktur der Beschichtungen begünstigt eine schnelle Freisetzung des Harnstoffs, anstatt ihn über einen längeren Zeitraum zu halten. Dies unterstreicht die Notwendigkeit weiterer Optimierungen des Beschichtungsverfahrens sowie der Auswahl geeigneter Materialien, um eine verbesserte Rückhaltewirkung zu erzielen. Die Vergleichsmessungen mit den kommerziellen Produkten bieten einen Maßstab für die Leistungsfähigkeit der entwickelten Hüllen. Die Ergebnisse können Hinweise darauf geben, inwiefern die bisherigen Forschungsergebnisse und -bemühungen den Anforderungen der Landwirtschaft gerecht werden. Eine gezielte Weiterentwicklung und Verbesserung der Beschichtungstechniken sowie die Exploration neuer Materialien und Herangehensweisen sind entscheidend, um Düngemittelbeschichtungen mit einer effizienten und langanhaltenden Harnstofffreisetzung zu realisieren.

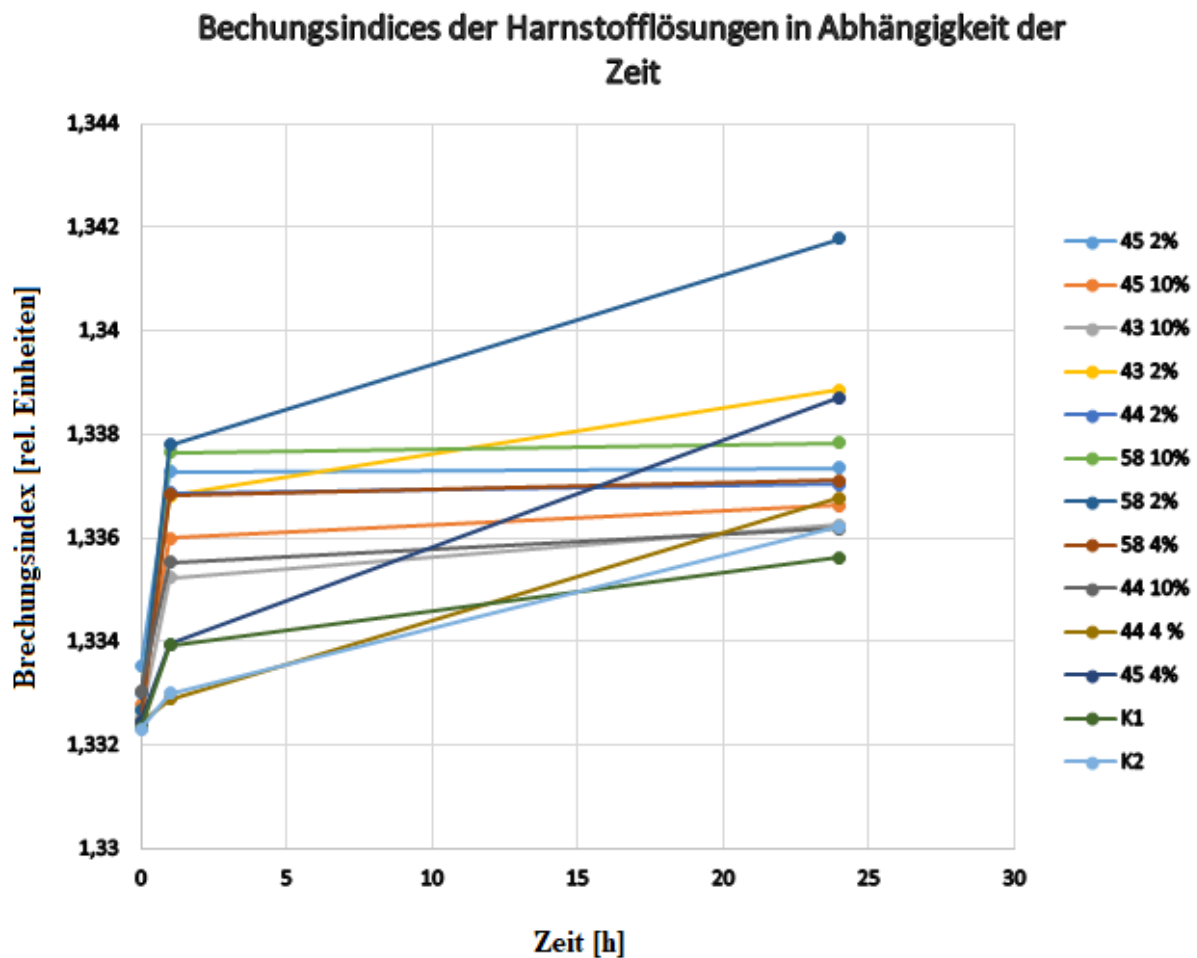


Abb. 33: Darstellung Brechungsindices zur Bestimmung des Harnstoffgehalts in Abhängigkeit zum zeitlichen Verlauf.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die kommerziellen Industrieprodukte den Harnstoff signifikant besser zurückhalten als die selbst hergestellten Hüllen. Selbst nach 24 Stunden war noch ein Teil des Harnstoffs in den kommerziellen Hüllen vorhanden, was sich durch die sichtbaren Harnstoffkristalle an den Hüllen zeigte. Dies stellt einen weiteren Unterschied zwischen den kommerziellen Beschichtungen und den selbst hergestellten Hüllen dar. Während bei den kommerziellen Granulaten die Hüllen als Rückstand zurückblieben, zerfielen die Polyphosphazenhüllen und hinterließen einen geringen Anteil unerwünschter Rückstände. Es ist offensichtlich, dass der Beschichtungsprozess weiter optimiert werden muss, insbesondere das Problem der porösen Hüllen sollte behoben werden. Hierfür sollten alternative Verdampfungsverfahren erforscht und optimiert werden, um geschlossene Hüllen zu bilden, die eine verbesserte Rückhaltewirkung aufweisen. Die Unterschiede zwischen dem gemessenen Harnstoffgewicht und dem berechneten Harnstoffgehalt im Anhang 22 können auf verschiedene Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen haben alle Messinstrumente eine gewisse Fehlerquote und Ungenauigkeit. Zum anderen beeinflussen Ionen wie Phosphat und

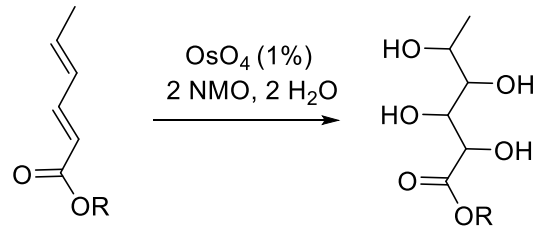
Ammonium, die sich durch die Hydrolyse der Polyphosphazenhüllen im beschichteten Harnstoffgranulat bilden, die Messungen. Darüber hinaus können Rückstände von Natriumchlorid im Polymer den Brechungsindex erhöhen, was zu ungenauen Werten bei der Berechnung der Harnstoffkonzentration führt. Um den Einfluss von Verunreinigungen wie Natriumchlorid auf die Messungen zu minimieren, könnte eine gründlichere Reinigungsprozedur für die Polymermaterialien vor der Verwendung eingeführt werden. Außerdem könnten wir eine Methode zur Bereinigung der Daten entwickeln, um den Einfluss von Phosphat- und Ammoniumionen, die sich durch die Hydrolyse der Polyphosphazenhüllen bilden, zu korrigieren. Dennoch kann anhand des Anstiegs des Brechungsindex eine Tendenz abgelesen werden, da der Harnstoff den größten Einfluss auf die Messung hat. Somit bieten selbst die verunreinigten Proben eine gewisse Aussagekraft. Es ist wichtig, diese Herausforderungen bei der Analyse und Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen und bei zukünftigen Experimenten entsprechende Maßnahmen zur Minimierung der Einflussfaktoren zu ergreifen. Durch eine präzisere Messung und einen verbesserten Beschichtungsprozess können genauere Aussagen über die Rückhaltevermögen der Hüllen und deren Potenzial für die effektive Harnstofffreisetzung getroffen werden. Zukünftige Arbeiten könnten sich auf die Optimierung des Verdampfungsverfahrens konzentrieren, um eine weniger poröse Hülle zu erzeugen. Es könnte auch nützlich sein, eine breitere Palette von Polymermaterialien zu untersuchen, um zu sehen, ob andere Materialien eine bessere Rückhalteeffizienz bieten. Darüber hinaus könnten noch verschiedene Beschichtungsdicken und Beschichtungstechniken untersucht werden, um zu sehen, welche den besten Kompromiss zwischen Rückhaltewirkung und Herstellungseffizienz bietet.



## 6 Ausblick

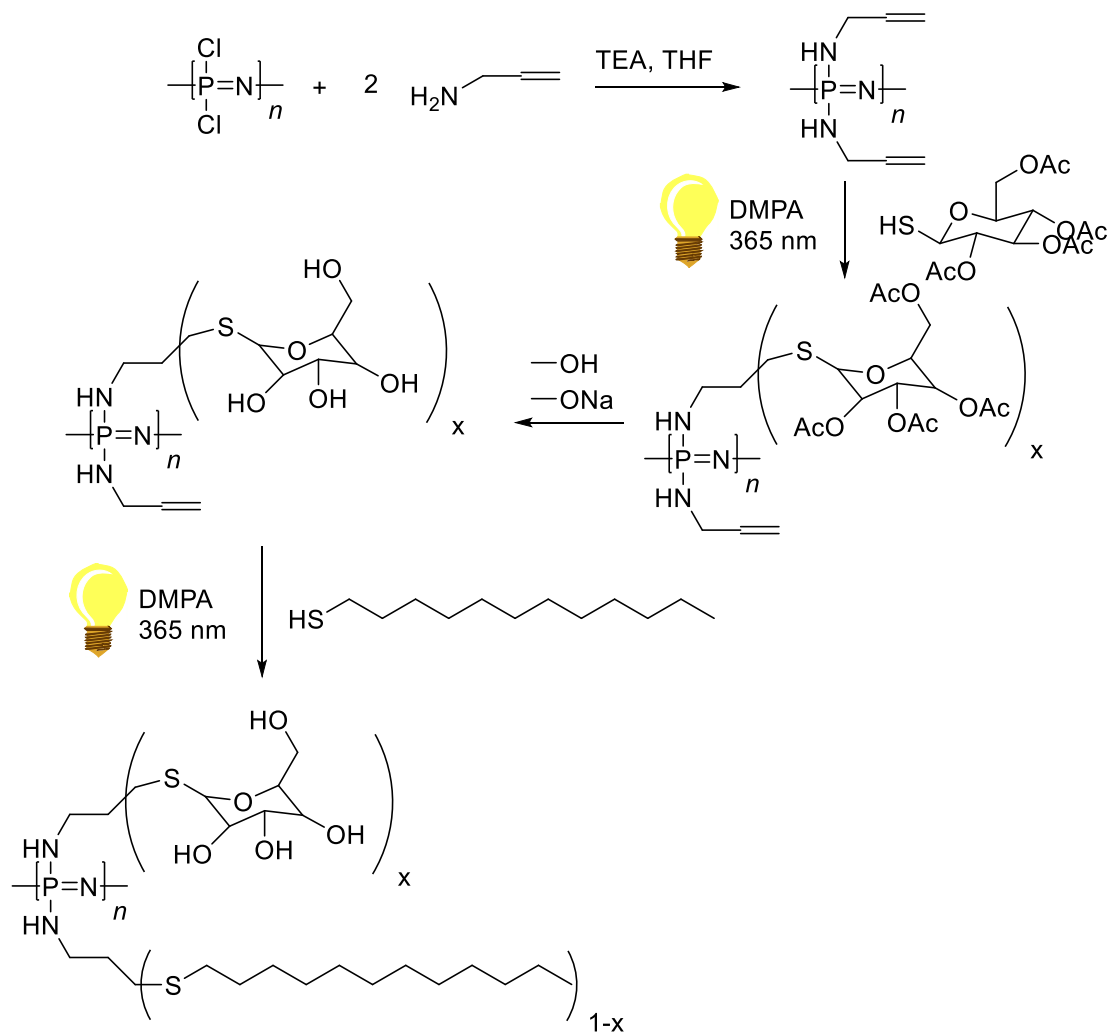
Für die zukünftige Forschung und Weiterentwicklung gibt es eine Reihe von spannenden Möglichkeiten. Die Untersuchung von weiteren Materialien mit hohem Potenzial zur Harnstoffretention steht dabei an vorderster Stelle. Insbesondere könnte die Verwendung von Polymeren, die für ihre wasserabweisenden oder langsam freisetzenden Eigenschaften bekannt sind, die Effizienz und Leistungsfähigkeit dieser Technologie erheblich verbessern. Die Analyse der beschichteten Granulate unter verschiedenen Umgebungsbedingungen, wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Bodenbeschaffenheit, würde ein umfassenderes Bild ihrer Effektivität in unterschiedlichen realen Anwendungsszenarien bieten. Es wäre ebenfalls wertvoll, langfristige Studien durchzuführen, die sich über mehrere Wochen oder Monate erstrecken. Diese könnten wertvolle Daten liefern, um die anhaltende Wirksamkeit und Zuverlässigkeit dieser beschichteten Granulate besser zu verstehen. Darüber hinaus sollten weitere vergleichende Studien mit anderen auf dem Markt erhältlichen Produkten durchgeführt werden, um die relative Leistungsfähigkeit der entwickelten Beschichtungen zu bewerten. Dies würde uns helfen, potenzielle Bereiche für Verbesserungen zu identifizieren und den Entwicklungsprozess kontinuierlich zu verfeinern. Bei zukünftigen Untersuchungen sollte die potenzielle Umweltauswirkung der verwendeten Materialien immer eine zentrale Rolle spielen. Eine umfassende Analyse der biologischen Abbaubarkeit der Beschichtungen und möglicher schädlicher Auswirkungen auf den Boden, das Wasser und das Tierleben wäre von entscheidender Bedeutung. Durch eine ganzheitliche Betrachtung der Umweltauswirkungen könnten wir ein tieferes Verständnis der Nachhaltigkeit dieser Harnstoff-beschichteten Granulate erlangen und dazu beitragen, die Auswirkungen der landwirtschaftlichen Praktiken auf die Umwelt zu minimieren. Die Erkenntnisse aus diesen Studien könnten dazu beitragen, den Beschichtungsprozess weiter zu optimieren und effektive, umweltfreundliche Lösungen für die nachhaltige Freisetzung von Harnstoff in landwirtschaftlichen Anwendungen zu entwickeln. Weiterhin könnten die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren und Terpenoide für zusätzliche Modifikationen genutzt werden. Durch das Hinzufügen funktionaler Gruppen oder Vernetzungen an diese Doppelbindungen könnten die Polaritäten und Löslichkeiten der Polymere gezielt verändert werden. Insbesondere wäre die Einführung von Hydroxid-Ionen sinnvoll, um ein amphiphiles Polymer herzustellen, das ideal für Dispersionen wäre. Dieses Polymer könnte Dispersionen ohne den Einsatz eines Emulgators bilden und somit die im Rahmen der Dissertation aufgetretenen Probleme mit dem Beschichtungsverfahren lösen.

Eine mögliche Herangehensweise könnte die 1,2-Dioldbildung mittels Osmiumtetroxid als Katalysator sein (siehe Syntheschema 13).<sup>[84]</sup>



**Syntheschema 13:** Theoretisch Mögliche 1,2-Dioldbildung von Sorbinsäure mit Osmiumtetroxid als Katalysator.<sup>[84]</sup>

Durch die Einführung von Hydroxid-Ionen in das Polymer würde es möglich, Dispersionen ohne die Verwendung eines Emulgators herzustellen. Dieser Ansatz hätte das Potenzial, die in der Dissertation beschriebenen Schwierigkeiten mit dem Beschichtungsverfahren zu überwinden. Ein weiterer möglicher Ansatz wäre die Anwendung der Photoadditionsreaktion von Thiolen nach Chen *et al.* (siehe Syntheschema 14).<sup>[85]</sup>



**Syntheschema 14:** Photoadditionsreaktion von Thiolen nach Chen *et al.*<sup>[85]</sup>

Durch diese Methode könnten die Doppelbindungen mittels Lichts und Thiolen modifiziert werden, wodurch zusätzliche funktionelle Gruppen in das Polymer eingeführt und so die Eigenschaften des Polymers gezielt angepasst werden könnten. Die Möglichkeit, die Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren und Terpenoide zu modifizieren, eröffnet aufregende Perspektiven für die Herstellung von amphiphilen Polymeren, die theoretisch für Dispersionen geeignet wären. Ein solcher Fortschritt könnte maßgeblich dazu beitragen, die in der Dissertation beschriebenen Probleme mit dem Beschichtungsverfahren auf dem Düngemittelgranulat zu lösen. Dies würde nicht nur zu einer verbesserten Wirksamkeit und Effizienz der Düngemittel führen, sondern auch dazu beitragen, die Umweltauswirkungen der landwirtschaftlichen Praxis zu verringern.

## 7 Experimental Teil

### Allgemeine und sicherheitstechnische Aspekte zur Vorbereitung und Durchführung der Synthesen

Die beschriebenen Versuchsdurchführungen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter wasserfreier Argon Atmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel sowie Natrium, Natriumacetat und Ölsäure wurden aus dem TMC- und OC-Lager der Chemie entnommen. Zur Durchführung der Versuche wurden ausschließlich absolute Lösungsmittel eingesetzt. Die meisten verwendeten Chemikalien wurden von SIGMA-ALDRICH gekauft. Lediglich das Natriumpropanoat und Natriumbutanoat wurden von TCI bestellt. Der Harnstoff wurde von der Firma EUROCHEM AGRO GmbH eingekauft. Die Chemikalien wurden vor den Versuchen durch verschiedenste präparative Methoden zusätzlich gereinigt, da die Synthesen nach Allcock *et al.* sehr empfindlich gegenüber Nebenreaktionen sind.<sup>[22]</sup>

Toluol, Diethylether, Acetonitril wurden absolutiert vom OC-Lager der Chemie bestellt. Tetrahydrofuran wurde mehrere Stunden unter Rückfluss, über Natrium getrocknet und mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Benzophenon als Indikator hinzugegeben. Als die Suspension tiefblau wurde, wurde das abs. Tetrahydrofuran destillativ gewonnen. Triethylamin wurde mehrere Tage über Calciumhydrid, unter Rückfluss, getrocknet. 1,2,4-Trichlorbenzol wurde mehrere Tage über Calciumhydrid gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 120°C destilliert.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen wurde über die Messungen von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  sowie  $^{31}\text{P}$ -Spektren mit Spektrometern des Typs Fourier 300 (Messfrequenz  $\nu = 300 \text{ MHz}/75 \text{ MHz}$ ) und des Typs AV-400 (400 MHz/100 MHz) der Firma BRUKER durchgeführt. Die Angabe der chemischen Verschiebungen der erhaltenen NMR-Signale ist in *parts per million* (ppm) und bezieht sich auf das als Standard eingesetzte deuterierte Lösungsmittel:

$\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7.26 \text{ ppm}^{[86]}$

$\text{THF-d}_8$ :  $= 3.58 \text{ ppm}, 1.72 \text{ ppm}^{[86]}$

$\text{DMSO-d}_6$ :  $= 2.50 \text{ ppm}^{[86]}$

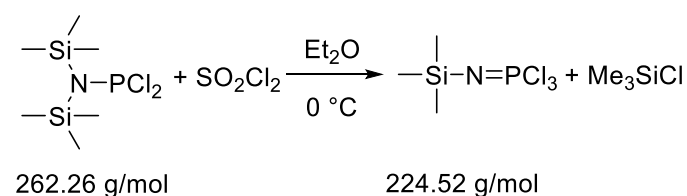
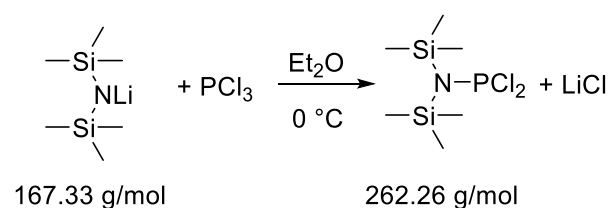
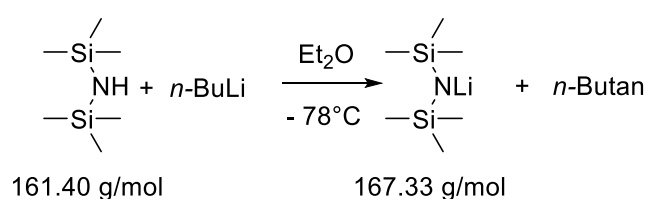
Die Multiplizität der Signale wurde wie folgt abgekürzt:  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett,  $m$  = Multipllett. Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mit der Software *MestReNova*.

Zur Bestimmung der Brechungsindizes wurde ein Refraktometer des Typus DR6200 mit Temperaturkompensation des Herstellers KRÜSS.

Für die Elektromikroskopie wurde das Modell ZEISS LEO GEMINI 1550 der Universität Hamburg am Institut der physikalischen Chemie genutzt.

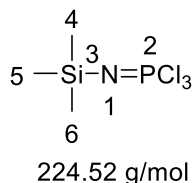
Für die IR-Spektroskopie wurde das Modell BRUKER VERTEX 70 der Universität Hamburg am Institut der technischen und makromolekularen Chemie genutzt.

### Synthese von (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid



In abs. Diethylether (200 mL) wurden HMDS (17.0 mL, 13.3 g, 82.2 mmol, 1.03 Äq.) gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden BuLi-Lösung (51.0 ml, 1.6 mol/L in Hexan, 81.6 mmol, 1.02 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die entstandene Suspension wurde auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und eine Stunde lang gerührt. In die Reaktionssuspension wurde frisch destilliertes Phosphortrichlorid (7.0 mL, 11.0 g, 80.0 mmol, 1.00 Äq.) tropfenweise hinzugefügt. Die Suspension wurde auf  $25^\circ\text{C}$  erhitzt und eine Stunde lang gerührt. Danach wurde die Reaktion auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und frisch destilliertes Sulfurylchlorid (6.5 mL, 10.86 g, 80.4 mmol, 1.01 Äq.) hinzuge tropft. Die Mischung wurde eine Stunde lang gerührt, auf  $25^\circ\text{C}$  erhitzt und weitere 30 Minuten gerührt. Danach wurde die Suspension über Kieselgur (1 cm Schichtdicke) filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum bei  $0^\circ\text{C}$  destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde bei  $30^\circ\text{C}$  im Vakuum (0.1 mbar) destillativ gereinigt. Es wurde

(Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid (13.0 g, 57.9 mmol) als farblose Flüssigkeit gewonnen (72% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Phosphortrichlorid).

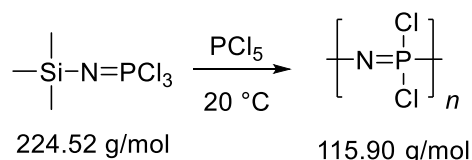


$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 0.18 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 1,1$  Hz, 9 H, H 4-6)

$^{31}\text{P-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -54.51

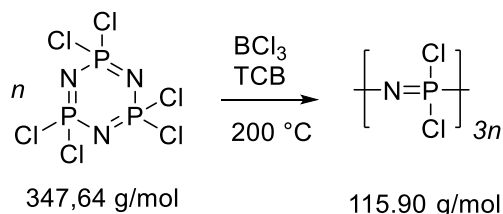
## Synthese von Poly(dichlor)phosphazen

### Variante A



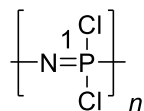
In (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid (16.0 g, 12.3 mL, 71.2 mmol, 1.00 Äq.) wurden Phosphorpentachlorid (124.0 mg, 0.6 mmol, 0.01 Äq.) suspendiert. Die Suspension wurde drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Nebenprodukte 5 h bei 60 °C im Vakuum (0.1 mbar) entfernt. Es wurde Poly(dichloro)phosphazen (8.2 g, 70.7 mmol) als gelbliche viskose Flüssigkeit gewonnen (99% Ausbeute bezogen auf die Einwaage von (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid).

### Variante B



Zuerst wurde das Hexachlorphosphazen (24.9 g, 71.6 mmol, 1.00 Äq.) sublimiert. Anschließend wurde es in 1,2,4-Trichlorbenzol (50 mL, 73.0 g) gelöst. Danach wurde Bortrichlorid (0.7 mL, gelöst in Xylol, 1 mol/L, 0.7 mmol, 0.01 Äq.) hinzugefügt. Die Lösung

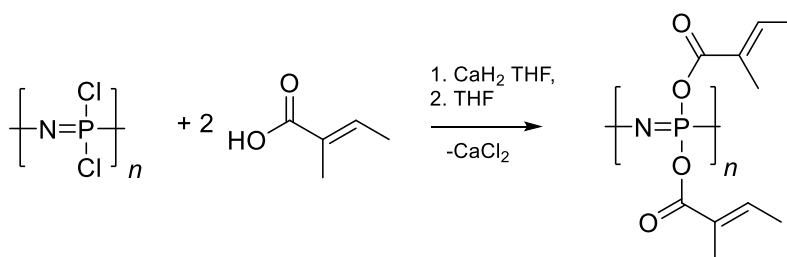
wurde 96 h bei 200 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung eingengt und in Pentan umgefällt. Das Pentan wurde entfernt. Es wurden 12.4 g Poly(dichloro)phosphazen (106.9 mmol, 50 % Ausbeute bezogen auf die Einwaage von Hexachlorphosphazen) als farblose Viskosemasse gewonnen.



115.90 g/mol

$^{31}\text{P}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -18.21

### Synthese von Poly(ditiglinat)phosphazen

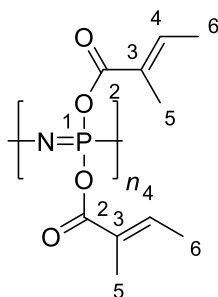


115.90 g/mol

100.12 g/mol

243.27 g/mol

Es wurde Tiglinsäure (1.00 g, 10.0 mmol, 2.32 Äq.) in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wurde Calciumhydrid (0.21 g, 5.2 mmol, 1.21 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 5 mL einer molaren Poly(dichloro)phosphazen-Lösung, 0.65 mol/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 72 Stunden gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert und im Anschluss bei 0 °C in einem Heptan/Diethylether (1:1) Gemisch umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.35 g Poly(ditiglinatphosphazen) (1.4 mmol, 33 % Ausbeute bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen) als farblose Viskosemasse gewonnen.



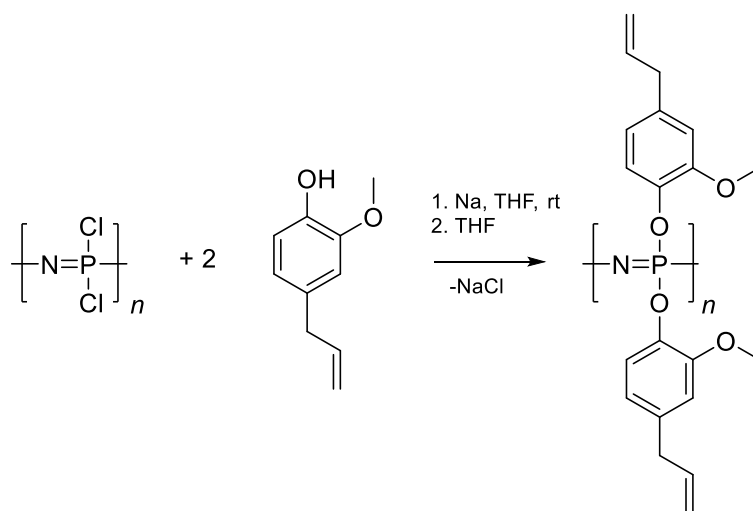
243.27 g/mol

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]= 6.70-6.75 (m, 1H, H 4;3), 1.71-1.76 (m, 6H, H 5, H 6),

$^{31}\text{P-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]= -1.21

**IR** ( $\nu[\text{cm}^{-1}]$ ) = 3628, 3528, 3091, 2927, 2261, 1638, 1190, 1103, 1036, 832.

### Synthese von Poly(dieugenolat)phosphazen



115.90 g/mol

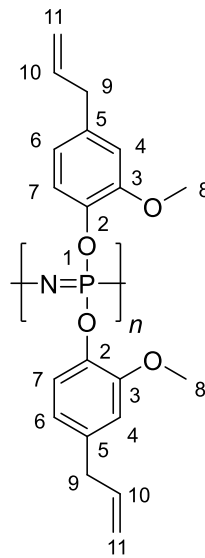
164.20 g/mol

371.18 g/mol

Es wurde THF (10 mL) vorgelegt und Natrium (0.27 g, 11.1 mmol, 2.58 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus (1.64 g, 10.0 mmol, 2.32 Äq.) Eugenol und THF (10 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden gerührt bis sich das ganze Natrium gelöst hatte. Danach wurde Poly(dichloro)phosphazen-Lösung, (5 mL 0.65 mol/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 48 Stunden gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Suspension filtriert und bei  $0^\circ\text{C}$  aus einer Mischung aus Diethylether/Pentan (1:1) umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.10 g Poly(dieugenolat)phosphazen



(2.96 mmol, 69 % Ausbeute bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen als gelbliche viskose Flüssigkeit gewonnen.



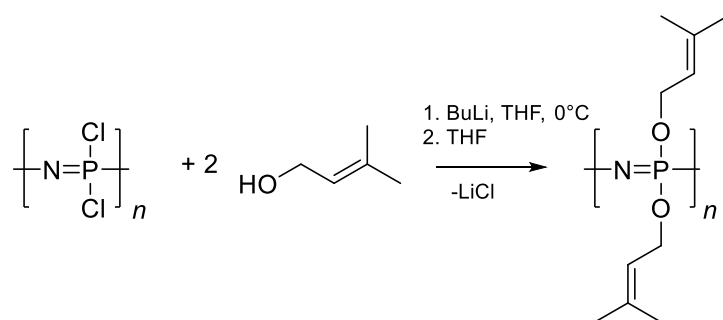
371.18 g/mol

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]= 7.18-7.12 (m, 2H, H 4), 7.09-7.02(m, 2H, H 7), 6.98-6.90 (m, 2H, H 6), 3.52-3.40 (m, 2H, H 10), 1.88-1.82(m,6H, H 8), 1.30-1.17 (m, 12H, H9)

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  [ppm]= -18.58, -22.23

**IR** ( $\nu[\text{cm}^{-1}]$ ) = 3628, 3528 3091, 2357, 2261, 1638, 1400, 1190, 1031, 832.

### Synthese von Poly(diprenolat)phosphazen



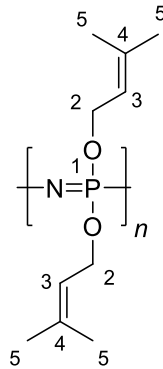
115.90 g/mol

86.27 g/mol

145.30 g/mol

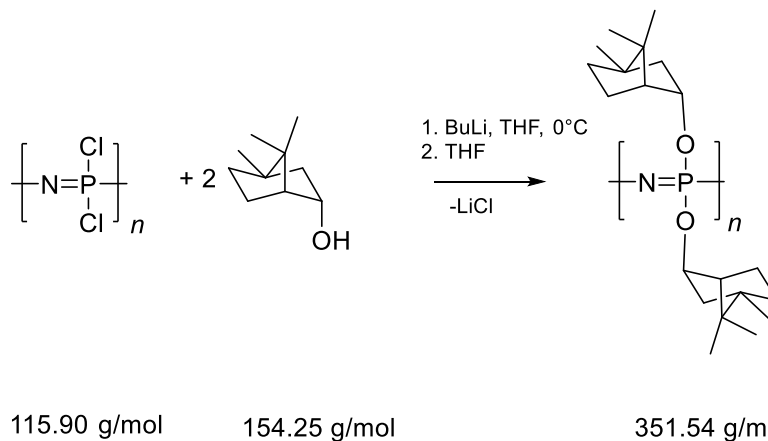
Es wurde THF (10 mL) vorgelegt und auf  $0^\circ\text{C}$  heruntergekühlt anschließend wurde BuLi-Lösung (6.25 mL, 1.6 mol/L in Hexan, 10.0 mmol, 2.32 Äq.) sowie eine Lösung aus Prenol (0.86 g, 10.1 mmol, 2.34 Äq.) in THF (10 mL) zugegeben. Danach wurde Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (5 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und

das Reaktionsgemisch für 24 Stunden gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Lösung filtriert und bei 0 °C aus einer Mischung aus Diethylether/Pentan (1:1) umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.12 g einer unlöslichen farblose Masse gewonnen.

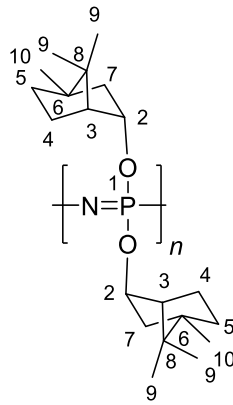


IR ( $\nu[\text{cm}^{-1}]$ )= 3628, 3528 3091, 2357, 2261, 1638, 1400, 1190, 1031, 832.

### Synthese von Poly(diborneolat)phosphazen

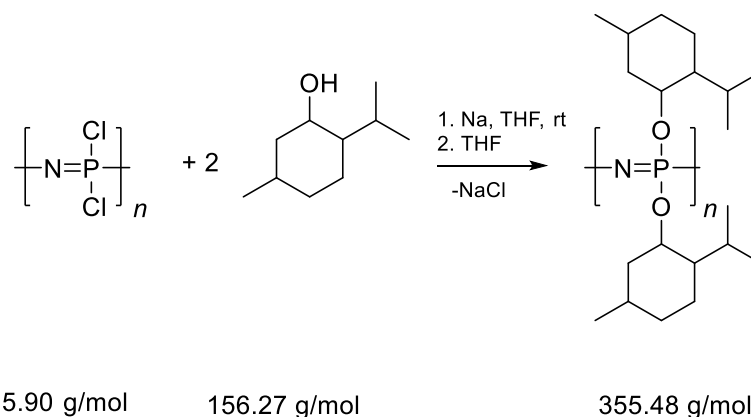


Es wurde THF (10 mL) vorgelegt und auf 0 °C heruntergekühlt anschließend wurde BuLi Lösung (6.25 mL, 1.6 mol/L in Hexan, 10.0 mmol, 2.32 Äq.) sowie eine Lösung aus Borneol (1.54 g, 10.2 mmol, 2.36 Äq.) und THF (10 mL) zugegeben. Danach wurde die Poly(dichloro)phosphazen-Lösung zugegeben (5 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Lösung filtriert und bei 0 °C aus einer Mischung aus Diethylether/Pentan (1:1) umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.37 g einer unlöslichen farblose Masse gewonnen.

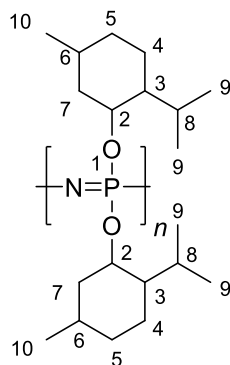


IR ( $\nu[\text{cm}^{-1}]$ )= 2923, 2852, 2348, 1460, 1376, 1261, 1083.

### Synthese von Poly(dimentholat)phosphazen

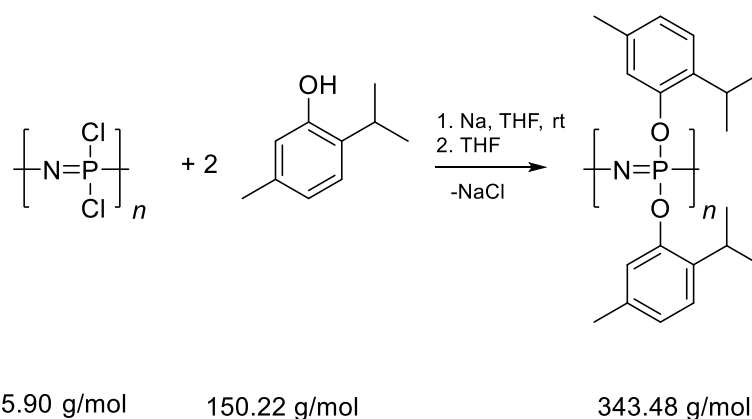


Es wurden (1.64 g, 10.0 mmol) Menthol eingewogen und in THF (20 mL) aufgenommen. Anschließend wurden (0.23 g, 11.0 mmol) Natrium zugegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Polyphosphazen-Lösung (5 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 72 Stunden gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert und im Anschluss bei 0 °C in einem Heptan/Diethylether (1:1) Gemisch umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.29 g einer farblose Viskosemasse gewonnen.

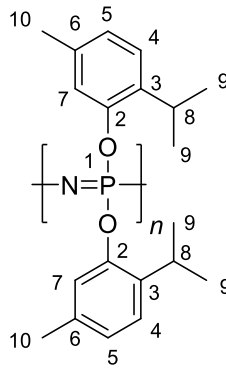


IR ( $\nu[\text{cm}^{-1}]$ ) = 2923, 2852, 2382, 1536, 1463, 1375, 1258, 1083.

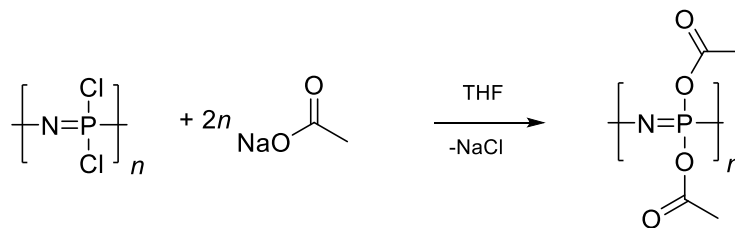
### Synthese von Poly(dithymolat)phosphazen



Es wurde THF (10 mL) vorgelegt und (0.31 g, 12.2 mmol) Natrium zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Thymol (1.5 g, 10.1 mmol) und THF (10 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Danach wurde Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (5 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Suspension filtriert und bei 0 °C aus einer Mischung aus Diethylether/Pentan (1:1) umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.10 g einer gelblichen viskosen Flüssigkeit gewonnen.



### Synthese von Poly(diacetat)phosphazen

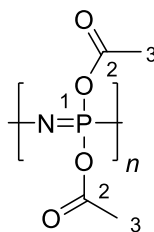


115.90 g/mol

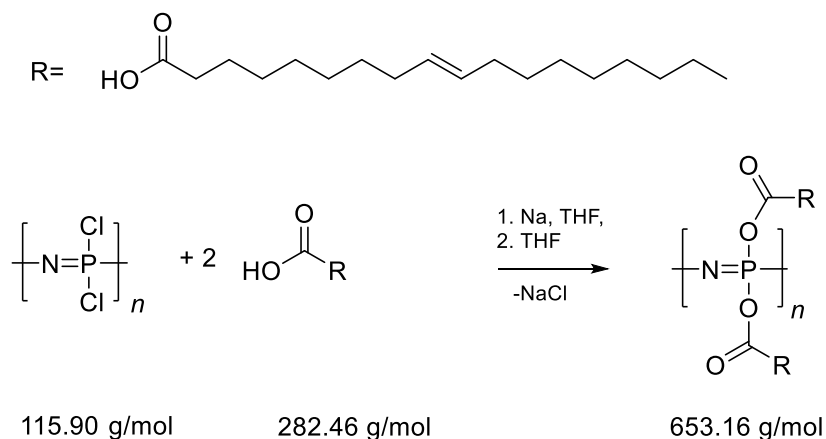
60.05 g/mol

177.17 g/mol

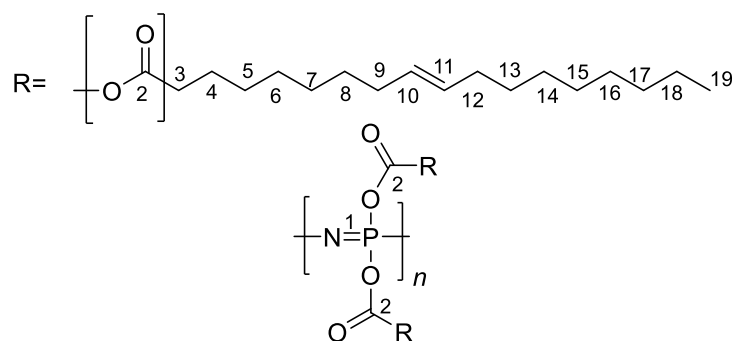
In THF (150 mL) wurden Natriumacetat (2.00 g, 24.4 mmol, 2.8 Äq.) suspendiert. Anschließend wurden eine Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.6 mmol, 1.00 Äq) hinzugegen und die Mischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und der Rückstand mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.5 g einer unlöslichen farblosen Masse gewonnen.



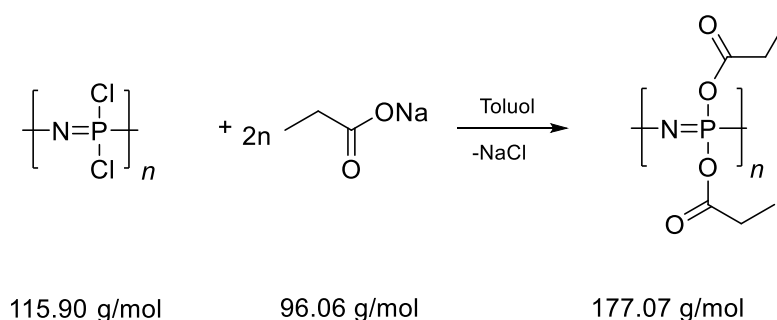
## Synthese von Poly(diöleat)phosphazenen



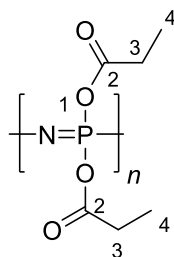
Es wurden THF (10 mL) vorgelegt und Natrium (0.31 g, 12.5 mmol, 1.50 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Ölsäure (3.7 mL, 3.3 g, 12.5 mmol, 1.50 Äq.) und THF (10 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Danach wurden Poly(dichloro)phosphazenen-Lösung (10 mL, 0.86 mol/L in THF, 8.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde die Suspension filtriert und bei 0 °C aus einer Mischung aus Diethylether/Pentan (1:1) umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.81 g einer unlöslichen farblosen Masse gewonnen.



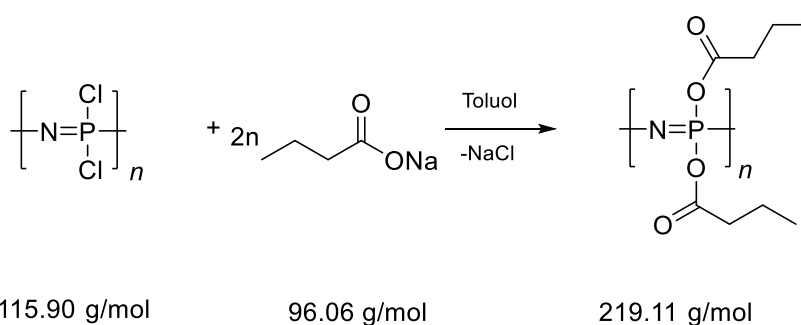
## Synthese von Poly(dipropanoate)phosphazenen



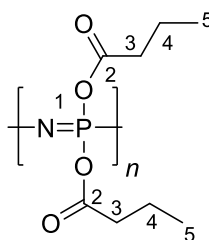
In Toluol (100 mL) wurde Natriumpropanoat (1.9 g, 19.7 mmol, 2.37 Äq.) suspendiert. Anschließend wurde einer Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.6 mmol, 1.00 Äq) hinzugegen und die Mischung für 18 h unter Rückfluss gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Die viskose Lösung wurde in Pentan/Diethylether (4:1) bei 0°C umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.1 g einer unlöslichen farblose Masse gewonnen.



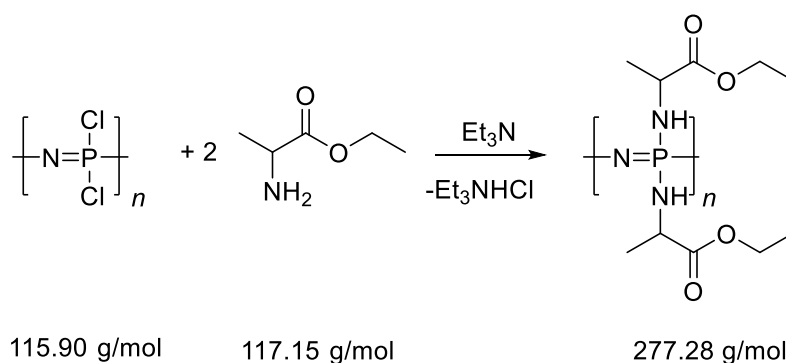
### Synthese von Poly(dibutanoat)phosphazen



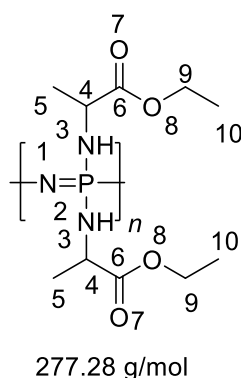
In abs. Toluol (100 mL) wurde Natriumbutanoat (1.9 g, 17.3 mmol, 2.08 Äq.) suspendiert. Anschließend wurden einer Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.3 mmol, 1.00 Äq) hinzugegen und die Mischung für 18 unter Rückfluss gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Die viskose Lösung wurde in Pentan/Diethylether (4:1) bei 0°C umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.8 g einer unlöslichen farblose Masse gewonnen.



## Synthese von Poly(dialaninethylester)phosphazen



Alaninethylesterhydrochlorid (3.0 g, 19.5 mmol, 2.27 Äq.) wurde in THF (40.0 mL) gelöst. Anschließend wurden Triethylamin (12.0 mL, 8.76 g, 86.6 mmol, 10.1 Äq.) hinzugefügt. Die Suspension wurde 5 h unter Rückfluss gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde mit Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in THF, 8.6 mmol, 1.00 Äq.) vermischt und bei Raumtemperatur drei Tage lang gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt. Das Filtrat wurde in Heptan (200 mL) gegeben, der entstandene Niederschlag filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wurde Poly(dialaninethylesterphosphazen) (1.8 g, 6.4 mmol) als farbloser Feststoff gewonnen (75% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen).



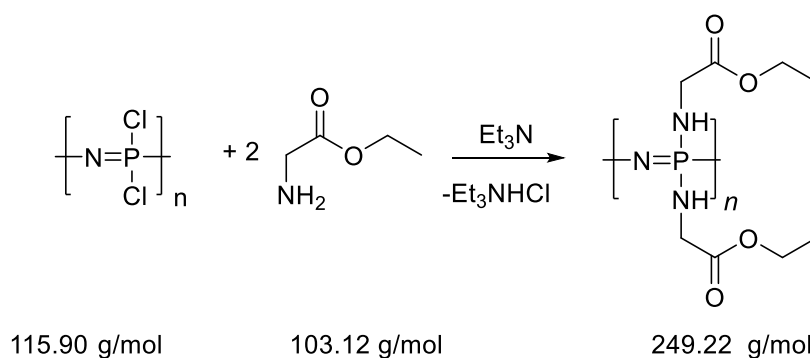
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 4.09 (*m*, 4 H, H 9), 3.41 (*m*, 2 H, H 3), 1.62 (*m*, 2 H, H 4), 1.37 (*m*, 6 H, H 5), 1.22 (*m*, 6 H, H 10).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -1.18

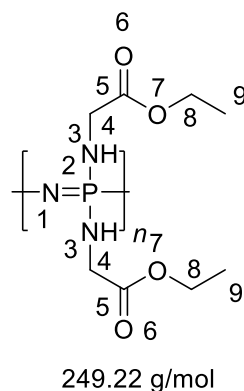
**IR:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3342, 2980, 2940, 2964, 1731, 1422, 1371, 1291, 1195, 1133, 1059, 1023, 976, 900, 853, 750, 540.



## Synthese von Poly(diglycinethylester)phosphazen



Glycinethylesterhydrochlorid (1.5 g, 10.7 mmol, 2.48 Äq.) wurde in abs. THF (40.0 mL) gelöst. Anschließend wurden (6.0 mL, 4.38 g, 43.3 mmol, 10.1 Äq.) Triethylamin hinzugefügt. Die Suspension wurde 5 h unter Rückfluss gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde mit Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (5.0 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) vermischt und bei Raumtemperatur drei Tage lang gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt. Das Filtrat wurde in Heptan (200 mL) gegeben, der entstandene Niederschlag filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wurde Poly(diglycinethylester)phosphazen (0.8 g, 3.1 mmol) als gelblicher Feststoff gewonnen (72% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen).

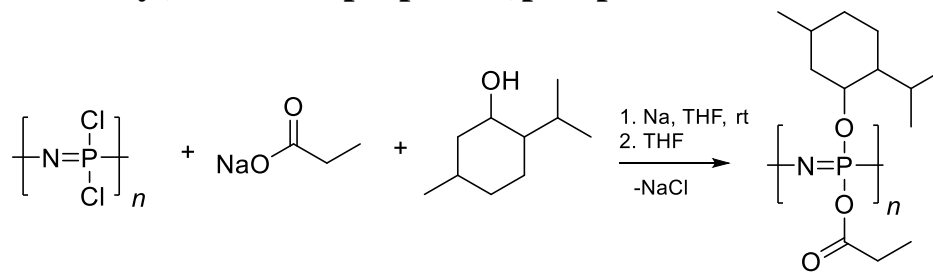


**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 4.18 (m, 4 H, H 8), 3.72 (m, 2 H, H 3), 1.21 (m, 6 H, H 9).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 1.09

**IR:**  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3344, 2981, 2908, 1734, 1416, 1370, 1191, 1116, 1028, 907, 848, 706, 511.

## Synthese von Poly(mentholat-propanoat)phosphazen



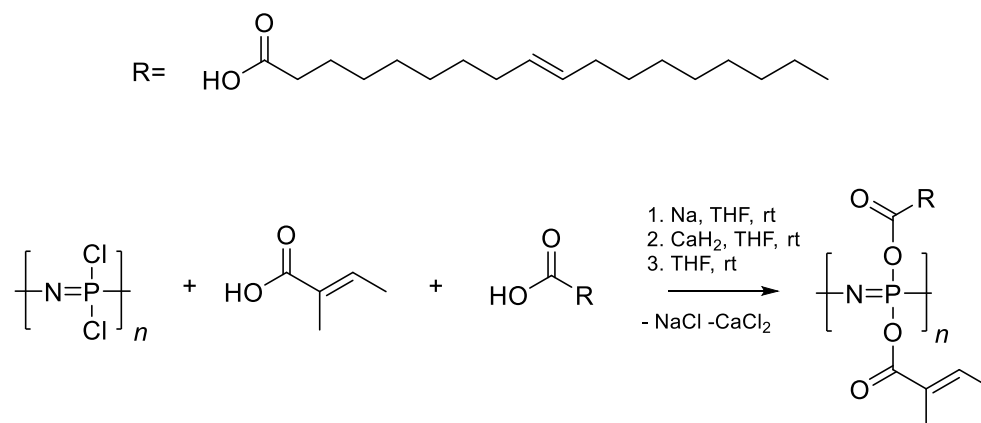
115.90 g/mol

156.27 g/mol

355.48 g/mol

Es wurden 1.64 g (10.0 mmol, 1.16 Äq.) Menthol eingewogen und in 150 mL Toluol aufgenommen. Anschließend wurden 0.4 g Natriumhydrid (10.0 mmol, 60% in Paraffin, 1.16 Äq.) und 1.00 g Natriumpropanoat (10.4 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Die Suspension wurde unter Rückfluss 3 Stunden gerührt. Danach wurde eine Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.6 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingengt und im Anschluss bei 0 °C in einem Pentan/Diethylether (1:1) Gemisch umgefällt. Es wurden 1.2 g einer unlöslichen farblose Masse gewonnen.

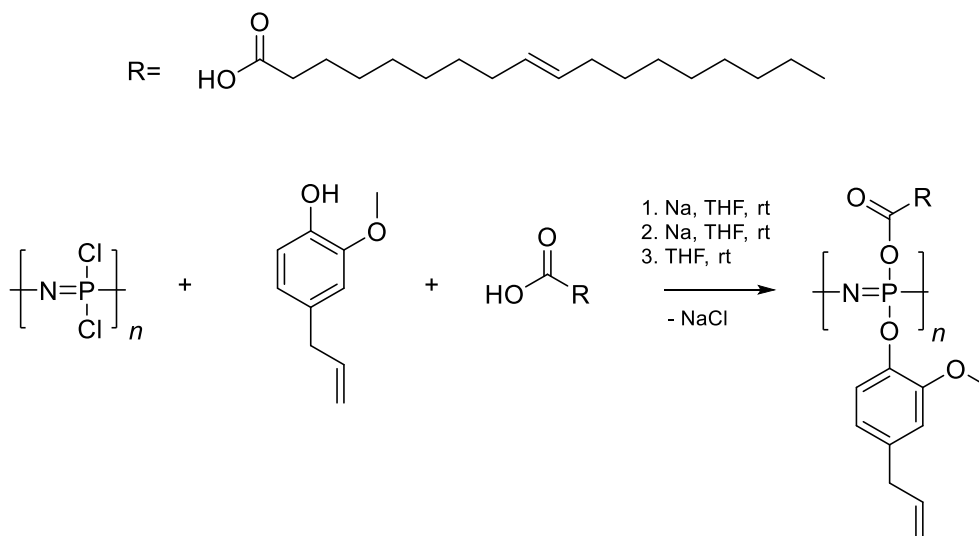
## Synthese von Poly(oleat-tiglinat)phosphazen



Es wurden THF (20 mL) vorgelegt und Natrium (0.15 g, 6.3 mmol, 1.4 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Ölsäure (1.6 mL, 1.4 g, 6.3 mmol, 1.4 Äq.) und 20 mL THF zugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Für die zweite Lösung wurden (0.5 g, 5.0 mmol, 1.16 Äq.) Tiglinsäure eingewogen und in THF (40 mL) aufgenommen. Anschließend wurden Calciumhydrid (0.11 g, 2.5 mmol, 0.58 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Beide Lösungen wurden vermischt und Poly(dichloro)phosphazen-Lösung

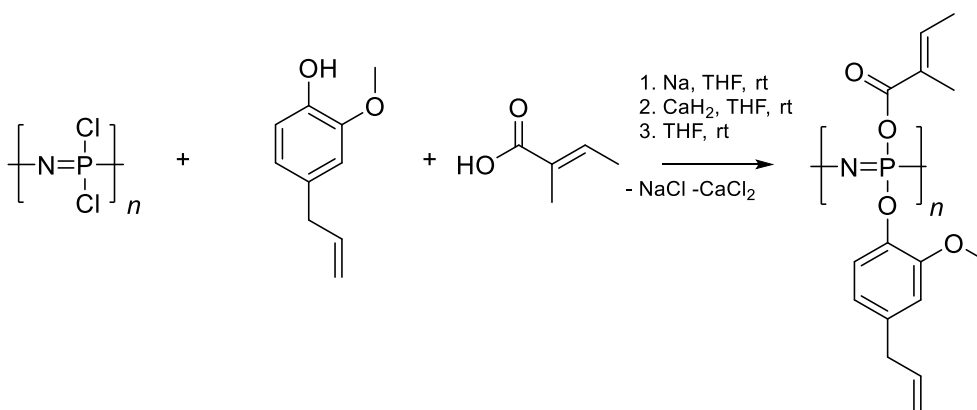
(10.0 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 48 h lang gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingengt und im Anschluss bei 0 °C in einem Heptan/Diethylether (1:1) Gemisch umgefällt. Es wurden 0.62 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen werden.

### Synthese von Poly(eugenolat-oleat)phosphazen



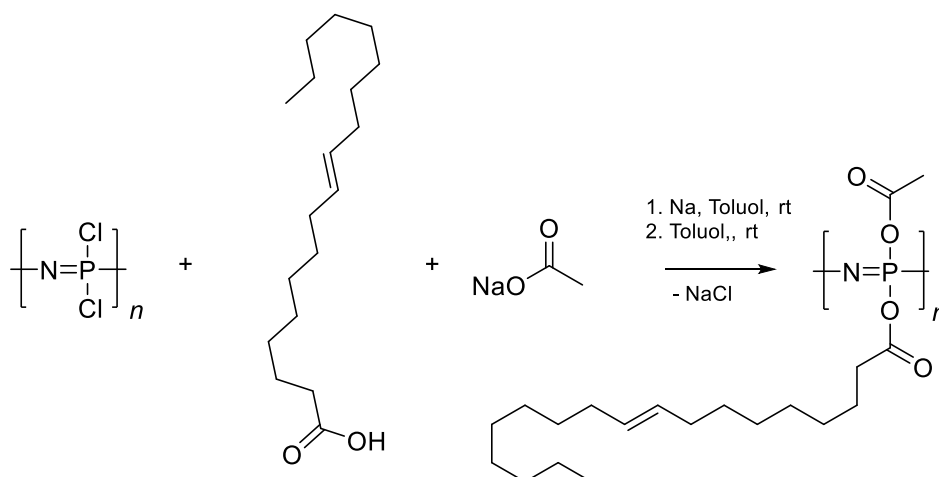
Es wurden THF (10 mL) vorgelegt und Natrium (0.23 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Ölsäure (2.8 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) und THF (10 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Für die zweite Lösung wurden 0.23 g (11.7 mmol, 1.20 Äq.) Natrium in THF (10 mL) gegeben und eine Lösung von Eugenol (1.64 g, 10 mmol, 1.20 Äq.) in THF (10 mL) hinzugefügt. Anschließend wurde eine Lösung aus (1.64 g 10 mmol, 1.20 Äq.) Eugenol in THF (10 mL) zugegeben. Die beiden Gemische wurden für 24 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Beide Lösungen wurden vermischt und Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in THF, 8.3 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 48 h lang gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingengt und im Anschluss bei 0 °C in einem Heptan/Diethylether (1:1) Gemisch umgefällt. Es wurden 0.9 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen.

## Synthese von Poly(eugenolat-tiglinat)phosphazen



Es wurden 10 mL THF vorgelegt und 0.23 g Natrium, (10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus 1.5 g (10.0 mmol) Ölsäure und 10 mL THF zugegeben. Die Mischungen wurden für 24 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Für die zweite Lösung wurden 10 mL THF vorgelegt und 0.23 g Natrium zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus 1.64 g (10.0 mmol) Eugenol und 10 mL THF zugegeben. Die Mischungen wurden für 24 Stunden gerührt, bis sich alles gelöst hatte. Beide Lösungen wurden vermischt und Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (5.0 mL, 100 g/L in THF, 4.3 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 48 h lang gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingengt und im Anschluss bei 0 °C in einem Heptan/Diethylether (1:1) Gemisch umgefällt.

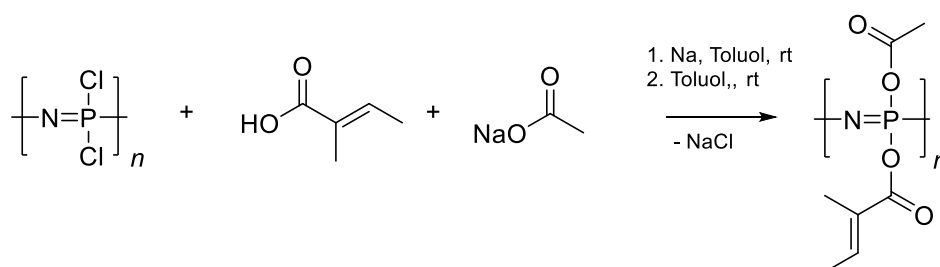
## Synthese von Poly(acetat-oleat)phosphazen



Es wurden Toluol (25 mL) vorgelegt und Natrium (0.25 g, 10.8 mmol, 1.30 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus (3.2 mL, 2.8 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) Ölsäure in Toluol (25 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst

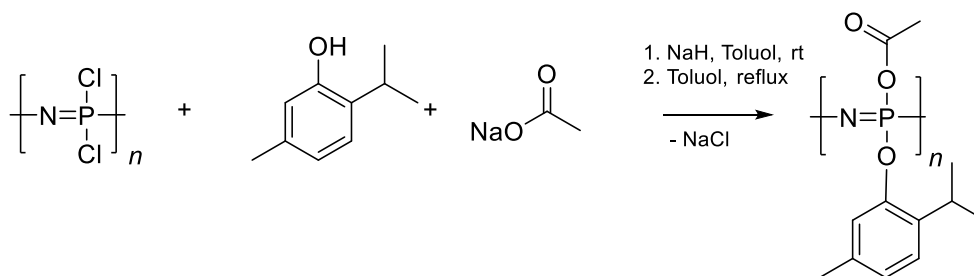
hatte. Anschließend wurde (0.8 g, 10.5 mmol, 1.26 Äq.) Natriumacetat zugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Beide Lösungen wurden vermischt und Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in THF, 8.3 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 48 h lang gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingengt und im Anschluss bei 0 °C in einem Pentan/Diethylether (4:1) umgefällt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.4 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen werden.

### Synthese von Poly(acetat-tiglinat)phosphazen

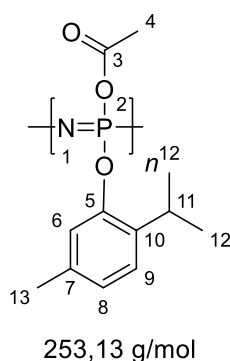


Es wurden Toluol (25 mL) vorgelegt und Natrium (0.25 g, 10.8 mmol, 1.25 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus Tiglinsäure (1.0 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) in Toluol (25 mL) zugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, bis sich alles Natrium gelöst hatte. Anschließend wurde (0.8 g, 10.5 mmol, 1.27 Äq.) Natriumacetat zugegeben. Anschließend wurde Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in THF, 8.6 mmol, 1.00 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur 48 h lang gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingengt und im Anschluss bei 0 °C in einem Pentan umgefällt. Es wurden 1.2 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen werden.

## Synthese von Poly(acetat-thymolat)phosphazen



Es wurden Toluol (150 mL) vorgelegt und Natriumhydrid (0.4 g, 60% in Paraffin, 10.0 mmol, 1.26 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde Thymol (1.5 g, 10.0 mmol, 1.26 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, bis sich alles Natriumhydrid gelöst hatte. Anschließend wurde Natriumacetat (0.8 g, 10.5 mmol, 1.26 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde mit Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in Toluol, 8.3 mmol, 1.00 Äq.) vermischt. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss 18 h gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingeeengt und das eingeeengte Filtrat bei 0 °C in einem Pentan/Diethylether-Gemisch (5:1) umgefällt. Es wurde Poly(acetat-thymol)phosphazen (1.3 g, 5.1 mmol) als farblose viskose Masse gewonnen (61% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen).

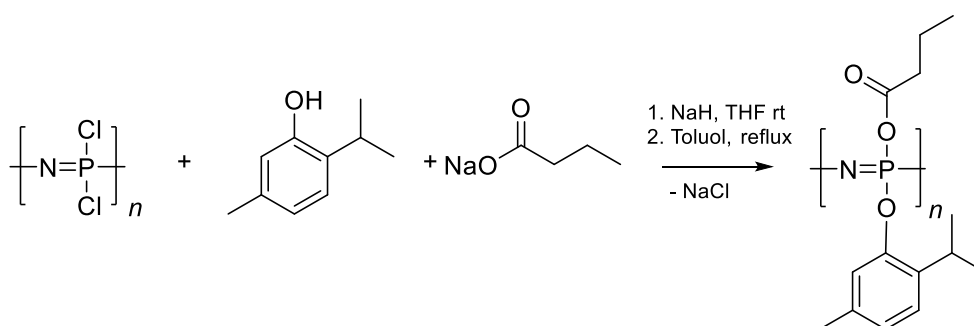


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 7.15 (m, 1 H, H 8), 7.01(m, 1 H, H 9), 6.79(m, 1 H, H 6), 3.29(m, 1 H, H 11), 2.16(m, 3 H, H 4), 1.10(m, 1 H, H 13), 0.89(m, 6 H, H 12).

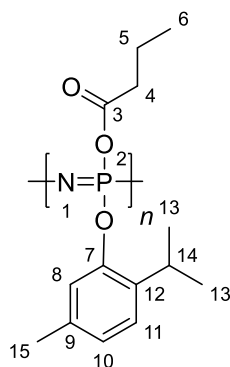
**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 148.3(s, 1 C, C 3), 136.8(s, 1 C, C 5), 136.16(s, 1 C, C 6), 129.1(s, 1 C, C 7), 128.2(s, 1 C, C 8), 126.0(s, 1 C, C 9), 121.2(s, 1 C, C 10), 50.8(s, 1 C, C 4), 26.0(s, 1 C, C 13), 23.1(s, 1 C, C 11), 20.7(s, 1 C, C 12).

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -17.95, -21.63, 23.71.

## Synthese von Poly(butanoat-thymolat)phosphazen



Es wurden Toluol (150 mL) vorgelegt und Natriumhydrid (0.4 g, 60% in Paraffin, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde Thymol (1.5 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, bis sich alles Natriumhydrid gelöst hatte. Anschließend wurde Natriumbutanoat (1.1 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde mit Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in Toluol, 8.3 mmol, 1.00 Äq.) vermischt. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss 18 h gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingedampft und das eingedampfte Filtrat bei 0 °C in einem Pentan/Diethylether-Gemisch (5:1) umgefällt. Es wurde Poly(thymolat-butanoat)phosphazen (1.25 g, 4.6 mmol) als farblose viskose Masse gewonnen (55% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen).



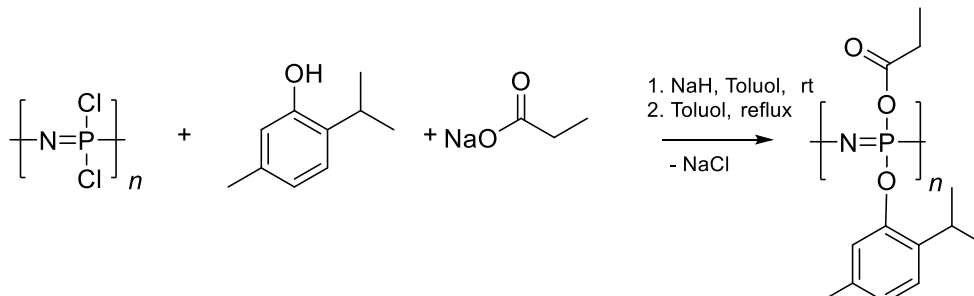
271,17 g/mol

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 7.16(m, 1 H, H 10), 7.07(m, 1 H, H 11), 6.84(m, 1 H, H 8), 3.43(m, 2 H, H 4), 3.28(m, 1 H, H 14), 2.12(m, 3 H, H 15), 1.25(m, 1 H, H 14), 1.08(m, 6 H, H 13), 0.90(m, 3 H, H 6).

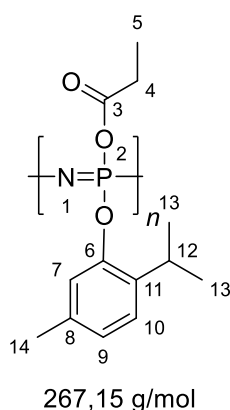
**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 144.9(s, 1 C, C 3), 137.3(s, 1 C, C 7), 136.9(s, 1 C, C 8), 129.8(s, 1 C, C 9), 128.2(s, 1 C, C 10), 126.5(s, 1 C, C 11), 122.5 (s, 1 C, C 12) 70.3(s, 1 C, C 4), 58.3(s, 1 C, C 14), 55.7 (s, 1 C, C 15), 26.7(s, 1 C, C 5), 23.1(s, 1 C, C 14), 20.8(s, 1 C, C 6).

$^{31}\text{P-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -18.11, -21.17, 23.75

### Synthese von Poly(thymolat-propanoat)phosphazen



Es wurden Toluol (150 mL) vorgelegt und Natriumhydrid (0.4 g, 60% in Paraffin, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde Thymol (1.5 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) zugegeben. Die Mischung wurde für 6 Stunden gerührt, bis sich alles Natriumhydrid gelöst hatte. Anschließend wurde Natriumpropanoat (1.0 g, 10.4 mmol, 1.25 Äq.) zugegeben. Die Lösung wurde mit Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10.0 mL, 100 g/L in Toluol, 8.3 mmol, 1.00 Äq.) vermischt. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss 18 h gerührt. Zur Aufreinigung wurde die fertige Reaktionslösung filtriert, eingeengt und das eingeengte Filtrat bei 0 °C in einem Pentan/Diethylether-Gemisch (5:1) umgefällt. Es wurde Poly(thymolat-propanoat)phosphazen (1.55 g, 5.8 mmol) als farblose viskose Masse gewonnen (70% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen).



$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 7.07(m, 1 H, H 9), 6.97(s, 1 H, H 10), 6.76(s, 1 H, H 7), 3.19 (s, 1 H, H 12), 2.36 (s, 3 H, H 14), 1.19(m, 3 H, H 5) 0.98(m, 6 H, H 13).

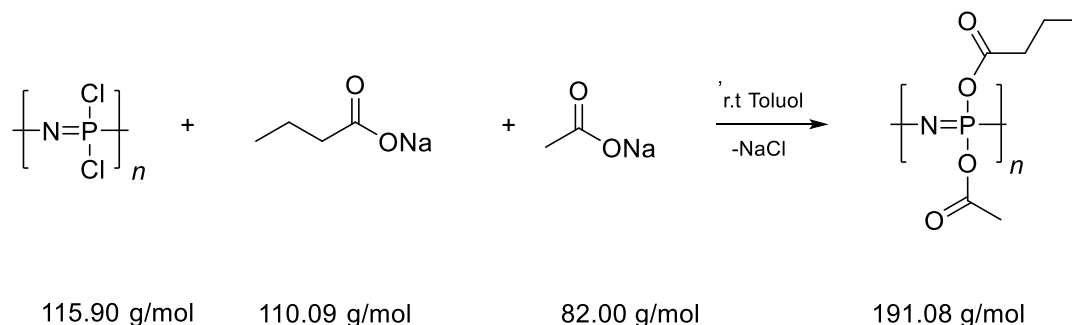
$^{31}\text{P-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -18.14, -22.43, 23.78

$^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 136.9(s, 1 C, C 6), 136.3(s, 1 C, C 3), 129.0(s, 1 C, C 7), 128.2(s, 1 C, C 8), 126.3(s, 1 C, C 9), 125.2(s, 1 C, C 10), 121.0(s, 1 C,



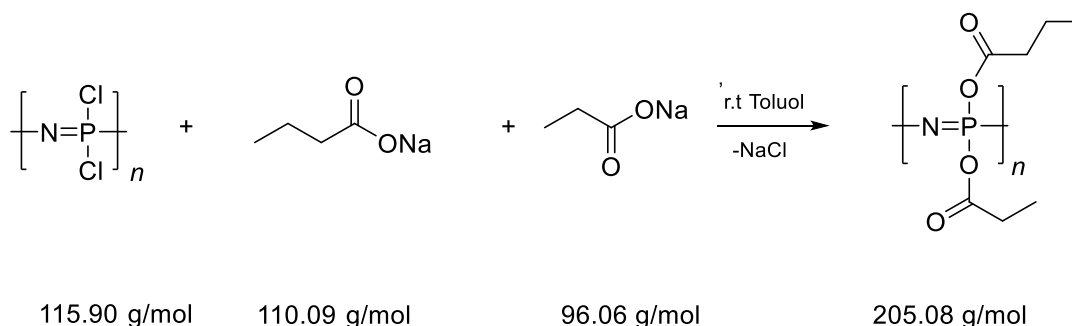
C 11), 70.6(s, 1 C, C 4), 26.5(s, 1 C, C 12), 23.1(s, 1 C, C 12), 22.9(s, 1 C, C 13), 20.8(s, 1 C, C 5).

### Synthese von Poly(acetat-butanoat)phosphazen



In Toluol (100 mL) wurden Natriumacetat (0.8 g, 10.5 mmol, 1.26 Äq.) und Natriumbutanoat (1.1 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) suspendiert. Anschließend wurden einer Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.6 mmol, 1.00 Äq.) hinzugegen und die Mischung für 18 h unter Rückfluss gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat eingedunstet. Die viskose Lösung wurde in Pentan/Diethylether (4:1) bei 0°C umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.1 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen werden.

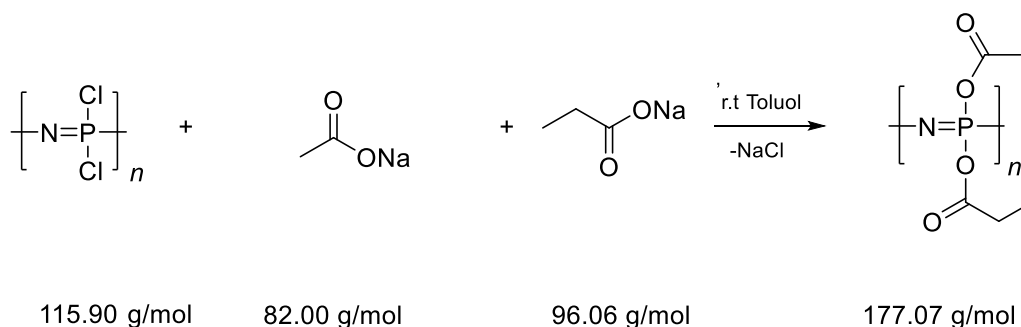
### Synthese von Poly(butanoat-propanoat)phosphazen



In Toluol (100 mL) wurden Natriumpropanoat (1.0 g, 10.4 mmol, 1.25 Äq.) und Natriumbutanoat (1.1 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) suspendiert. Anschließend wurden einer Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.3 mmol, 1.00 Äq) hinzugegen und die Mischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat eingedunstet. Die viskose Lösung wurde in Pentan/Diethylether (4:1) bei 0°C umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose

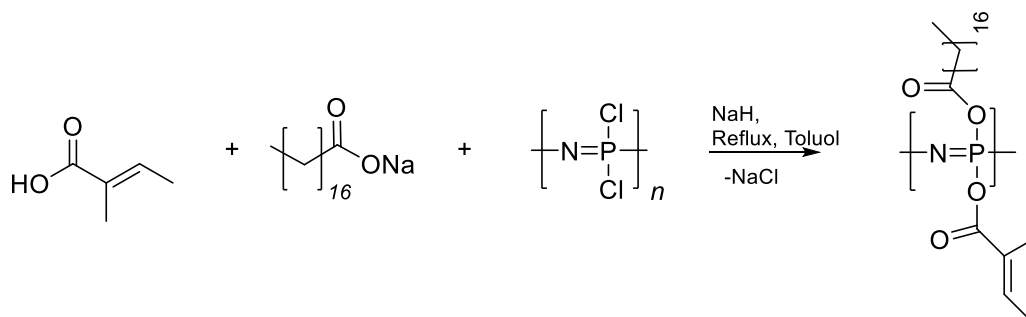
Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.2 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen werden.

### Synthese von Poly(acetat-propanoate)phosphazen



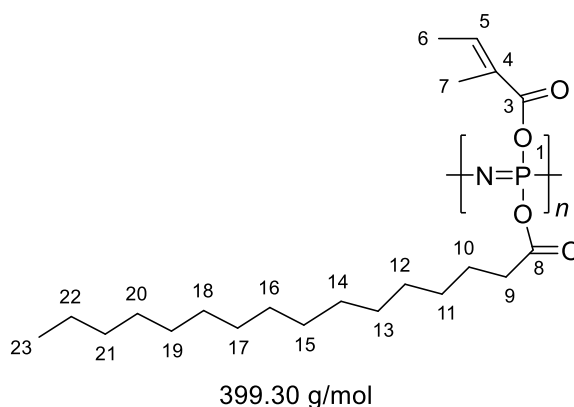
In Toluol (100 mL) wurden Natriumacetat (0.8 g, 10.5 mmol, 1.26 Äq.) und Natriumpropanoat (1.0 g, 10.4 mmol, 1.25 Äq.) suspendiert. Anschließend wurden einer Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.6 mmol, 1.00 Äq) hinzugegen und die Mischung für 18 h unter Rückfluss gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat eingengt. Die viskose Lösung wurde in Pentan/Diethylether (4:1) bei 0°C umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.9 g einer farblosen, viskosen und unlöslichen Masse gewonnen werden.

### Synthese von Poly(stearat-tiglinat)phosphazen



In Toluol (150 mL) wurden Natriumstearat (3.1 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.), Natriumhydrid (0.4 g, 60% in Paraffin, 10.0 mmol, 1.20 Äq.), und Tiglinsäure (1.0 g, 10.0 mmol, 1.20 Äq.) suspendiert. Die Suspension wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden einer Poly(dichloro)phosphazen-Lösung (10 mL, 100 g/L in Toluol, 8.3 mmol, 1.00 Äq)

hinzugegen und die Mischung für 18 h unter Rückfluss gerührt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat eingengt. Die viskose Lösung wurde in Pentan/Diethylether (4:1) bei 0°C umgefällt. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und die farblose Viskosemasse im Vakuum getrocknet. Es wurde Poly(tiglinat-stearat)phosphazen (1.95 g, 4.9 mmol) als farblose viskose Masse gewonnen (70% Ausbeute, bezogen auf die Einwaage von Poly(dichloro)phosphazen).



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 4.36-3.86(m, 2 H, H 9;10), 3.43-3.16(m, 4 H, H 4;5), 2.54-2.21(m, 6 H, H 6;7), 2.23-1.92(m, 6 H, H 11;12;13), 1.67-1.48(m, 6 H, H 14;15;16), 1.43-1.12(m, 6 H, H 17;18;19), 1.07-0.28(m, 8 H, H 20;21;22;23).

**<sup>31</sup>P-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = -2.25, -14.47, -24.96.

**<sup>13</sup>C-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  [ppm] = 129.0(s, 1 C, C 3), 128.2(s, 1 C, C 8), 125.3(s, 1 C, C 4), 71.6(s, 1 C, C 5), 70.6(s, 1 C, C 9), 50.2(s, 1 C, C 7), 45.0(s, 1 C, C 6), 34.6(s, 1 C, C 10), 34.1(s, 1 C, C 11), 31.7(s, 1 C, C 12), 29.7(s, 1 C, C 13), 26.5(s, 1 C, C 14), 25.9(s, 1 C, C 15), 23.2(s, 1 C, C 16), 22.3(s, 1 C, C 17), 22.2(s, 1 C, C 18), 22.0(s, 1 C, C 19), 21.5(s, 1 C, C 20), 21.0(s, 1 C, C 21), 16.1(s, 1 C, C 22), 14.0(s, 1 C, C 23).

## Beschichtungsversuche

### Beschichtungen aus Lösung

#### Beschichtung von Harnstoffgranulat mit Poly(thymolat-propanoat)phosphazen

In THF (10 mL) wurde Poly(thymolat-propanoat)phosphazen, (0.4 g) gelöst. Anschließend wurde Harnstoffgranulat (10.0 g) mit der Lösung vermischt. Nach dem langsamen Trocknen der Mischung über 24 Stunden bei Raumtemperatur und Normaldruck bildete sich eine weitere

Festphase auf dem Harnstoffgranulat. **Beschichtung von Harnstoffgranulat mit Poly(butanoat-tymolat)phosphazen**

In THF (10 mL) wurde Poly(butanoat-tymolat)phosphazen (0.4 g) gelöst. Anschließend wurde Harnstoffgranulat (10.0 g) mit der Lösung vermischt. Nach dem langsamen Trocknen der Mischung über 24 Stunden bei Raumtemperatur und Normaldruck bildete sich eine weitere Festphase auf dem Harnstoffgranulat.

**Beschichtung von Harnstoffgranulat mit Poly(acetat-thymolat)phosphazen**

In THF (10 mL) wurde Poly(acetat-thymolat)phosphazen (0.4 g) gelöst. Anschließend wurde Harnstoffgranulat (10.0 g) mit der Lösung vermischt. Nach dem langsamen Trocknen der Mischung über 24 Stunden bei Raumtemperatur und Normaldruck bildete sich eine weitere Festphase auf dem Harnstoffgranulat.

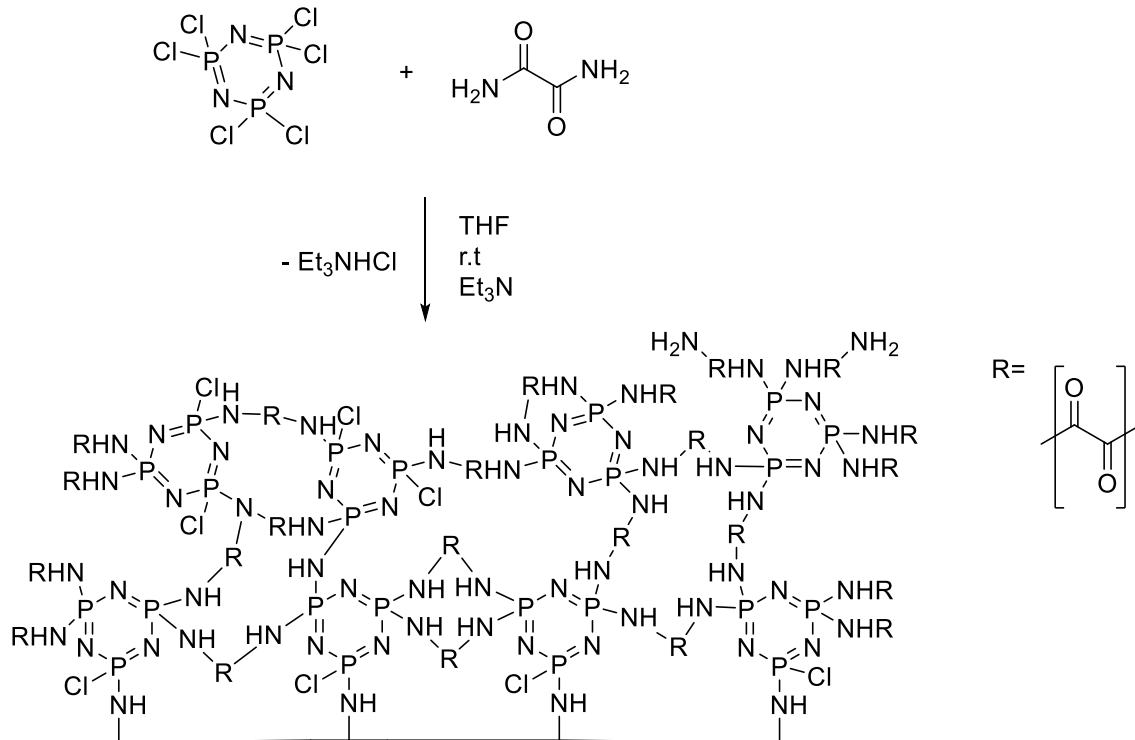
**Beschichtung von Harnstoffgranulat mit Poly(stearat-tiglinat)phosphazen**

In THF (10 mL) wurde Poly(stearat-tiglinat)phosphazen (0.4 g) gelöst. Anschließend wurde Harnstoffgranulat (10.0 g) mit der Lösung vermischt. Nach dem langsamen Trocknen der Mischung über 24 Stunden bei Raumtemperatur und Normaldruck bildete sich eine weitere Festphase auf dem Harnstoffgranulat.

## Chemische Beschichtungen

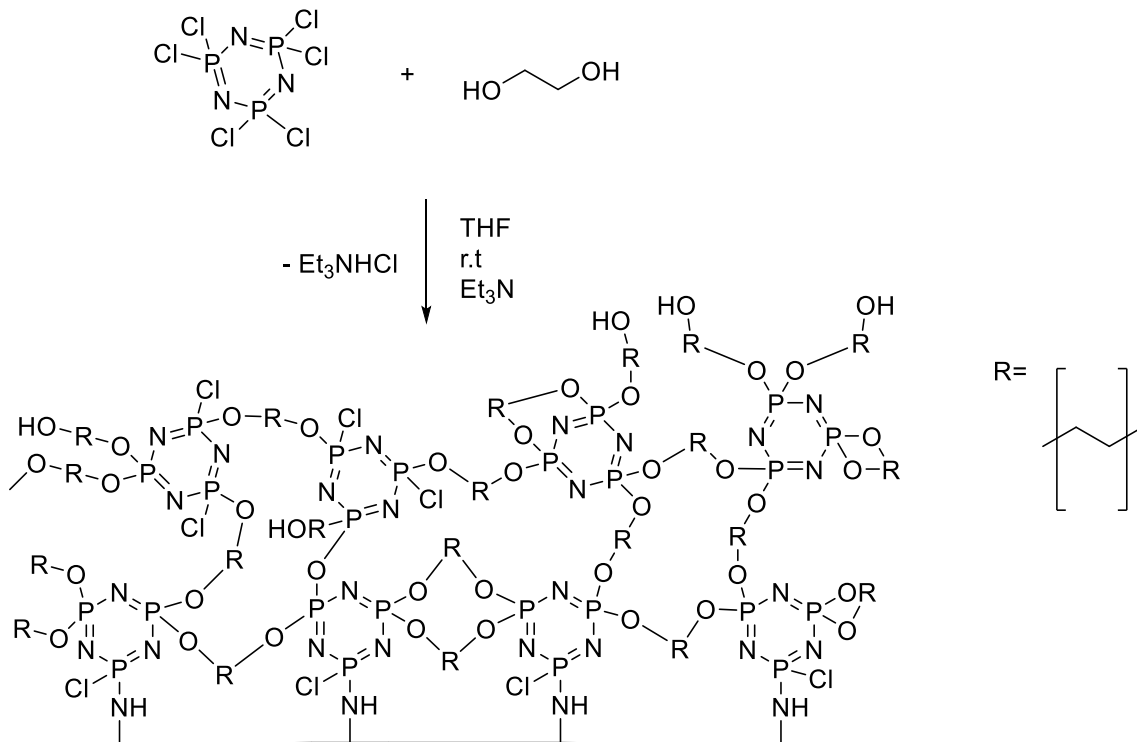
### Beschichtungen mit Hexachlorocyclophosphazen

#### Beschichtung mit Oxamid



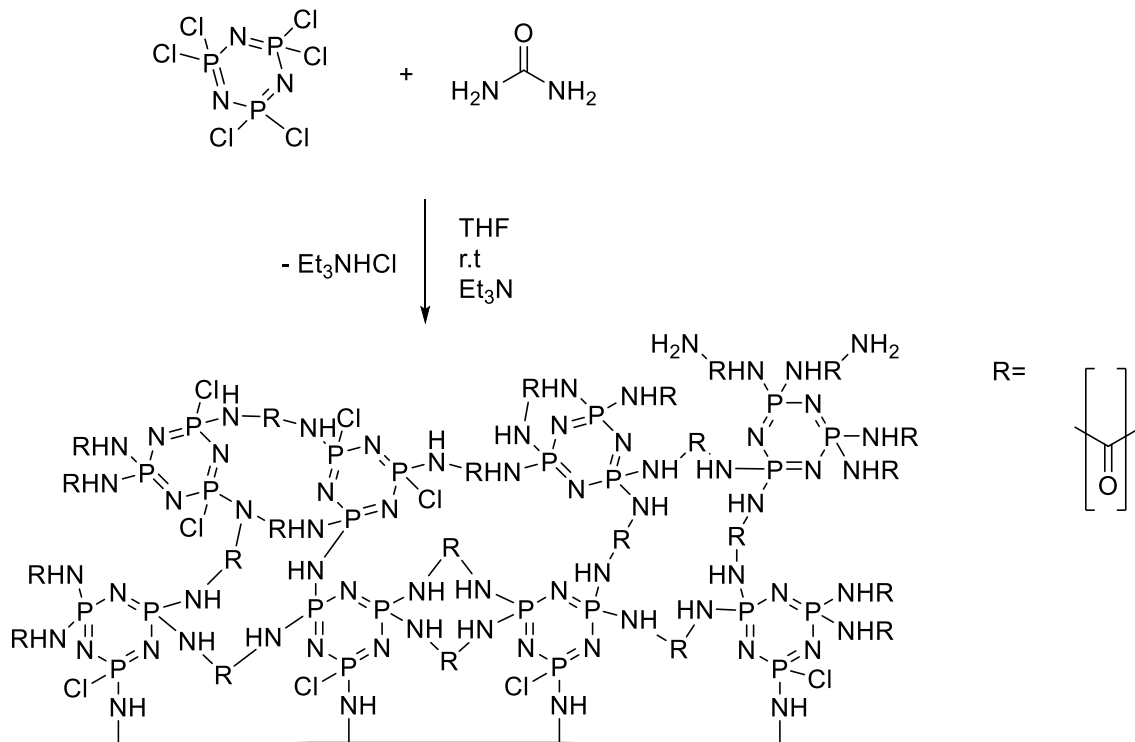
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Oxamid (0.12 g) und Hexachlorcyclophosphazen (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Ethandiol



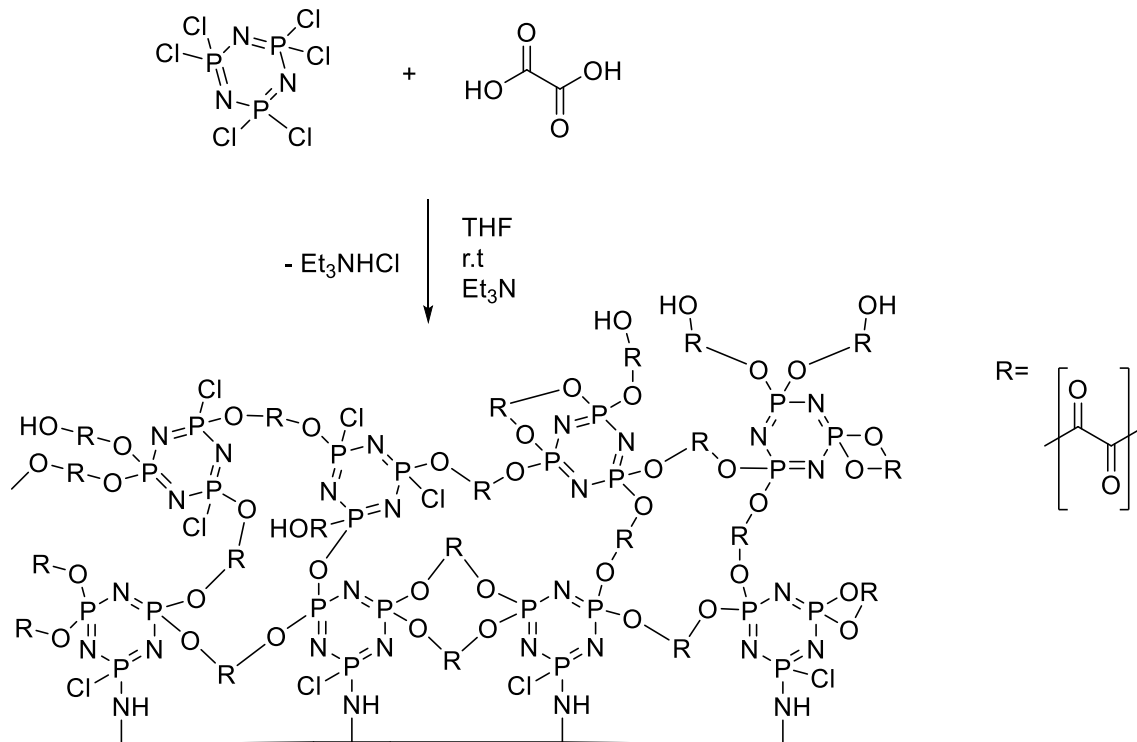
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Ethandiol (0.1 mL) und Hexachlorcyclotriphosphazene (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Harnstoff



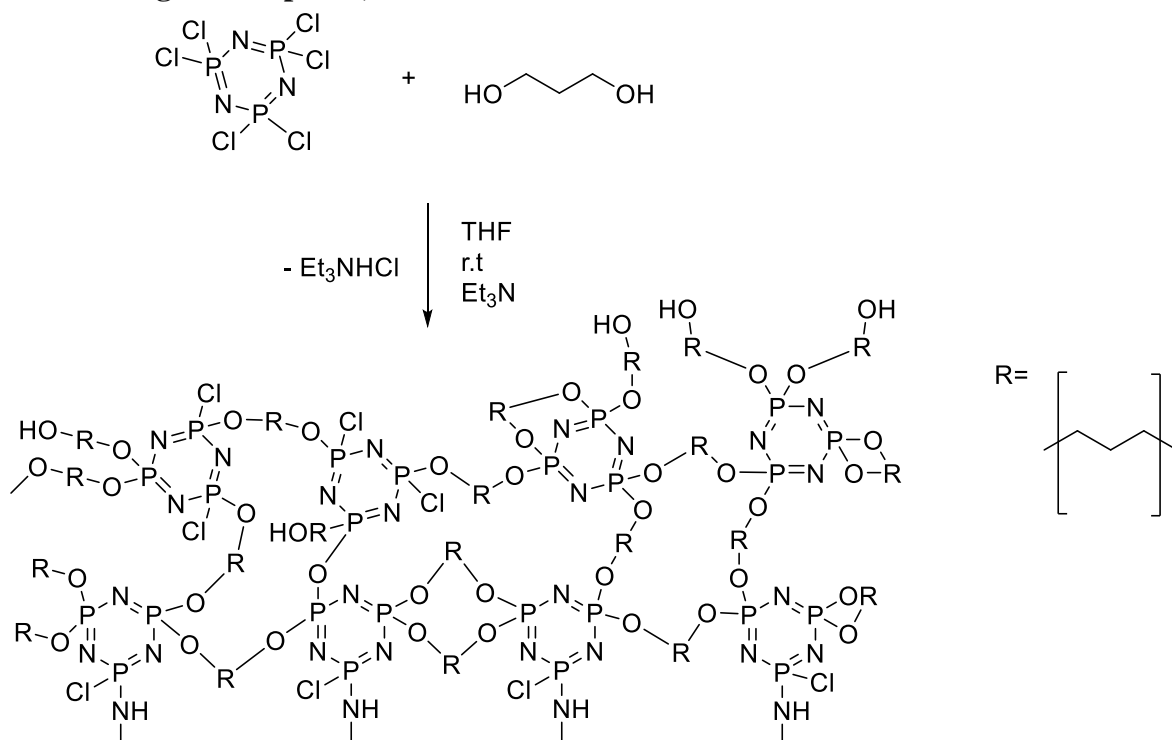
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurde Hexachlorcyclophosphazen (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Oxalsäure



In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Oxalsäure (0.11 g) und Hexachlorocyclophosphazen (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

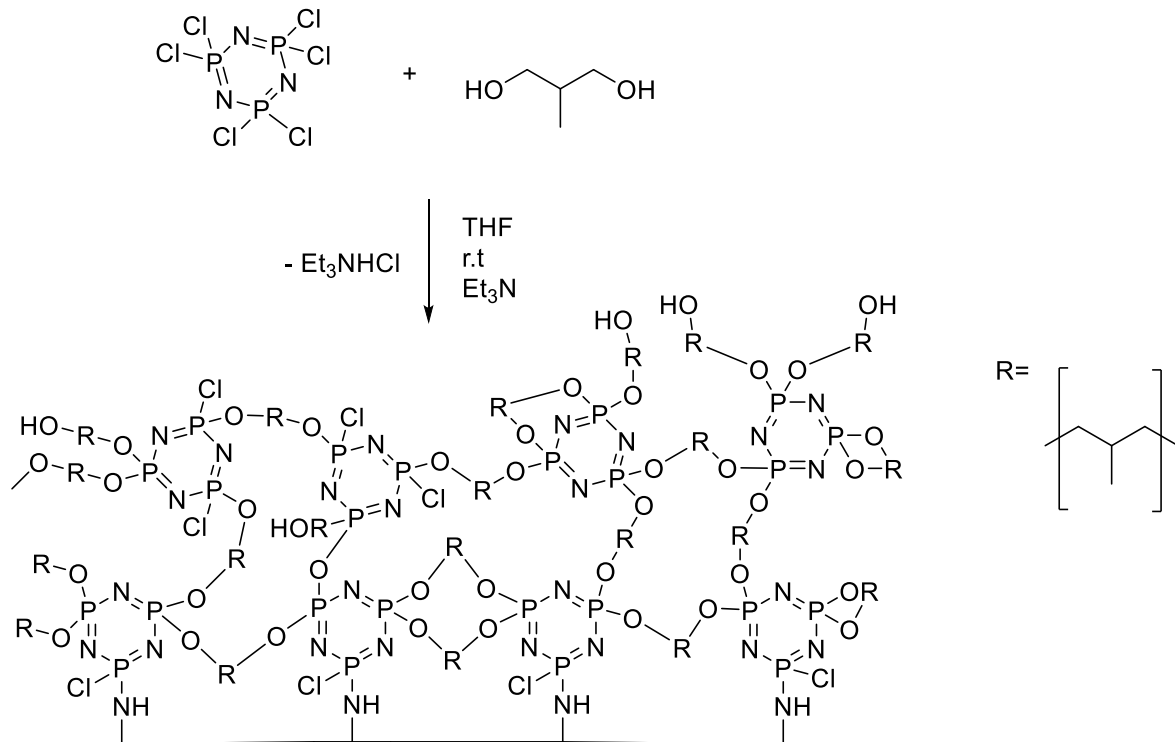
### Beschichtung mit Propan-1,3-diol





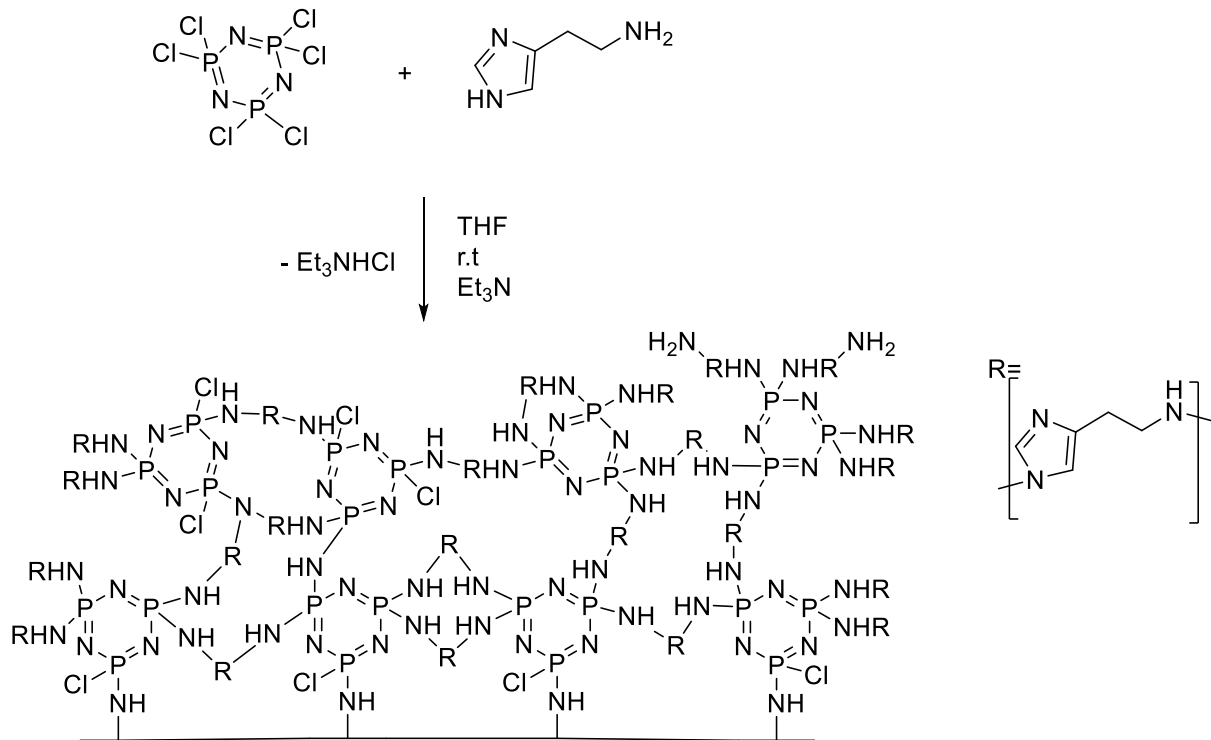
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Propan-1,3-diol (0.1 mL) und Hexachlorcyclophosphazen (0.3 g) hinzugefügt. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit 2-Methyl-Propan-1,3-diol



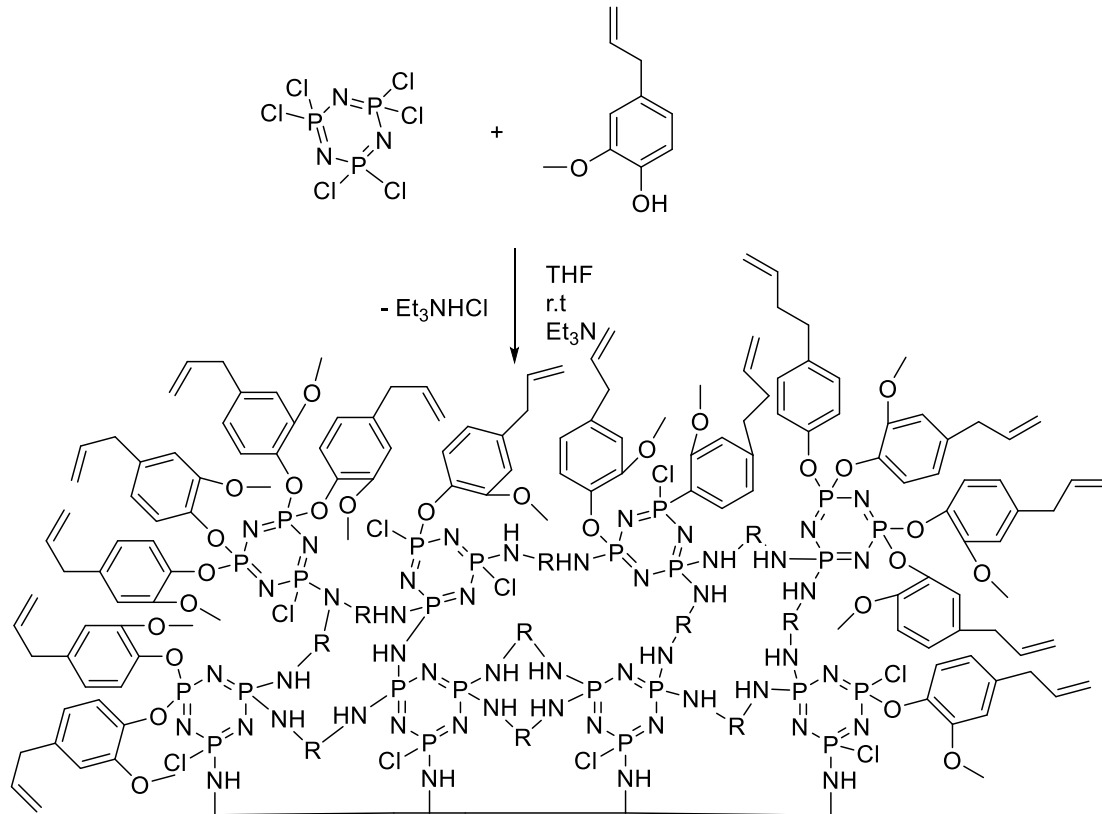
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden 2-Methyl-Propan-1,3-diol (0.1 mL) und 0.3 g Hexachlorcyclophosphazen hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Histamin



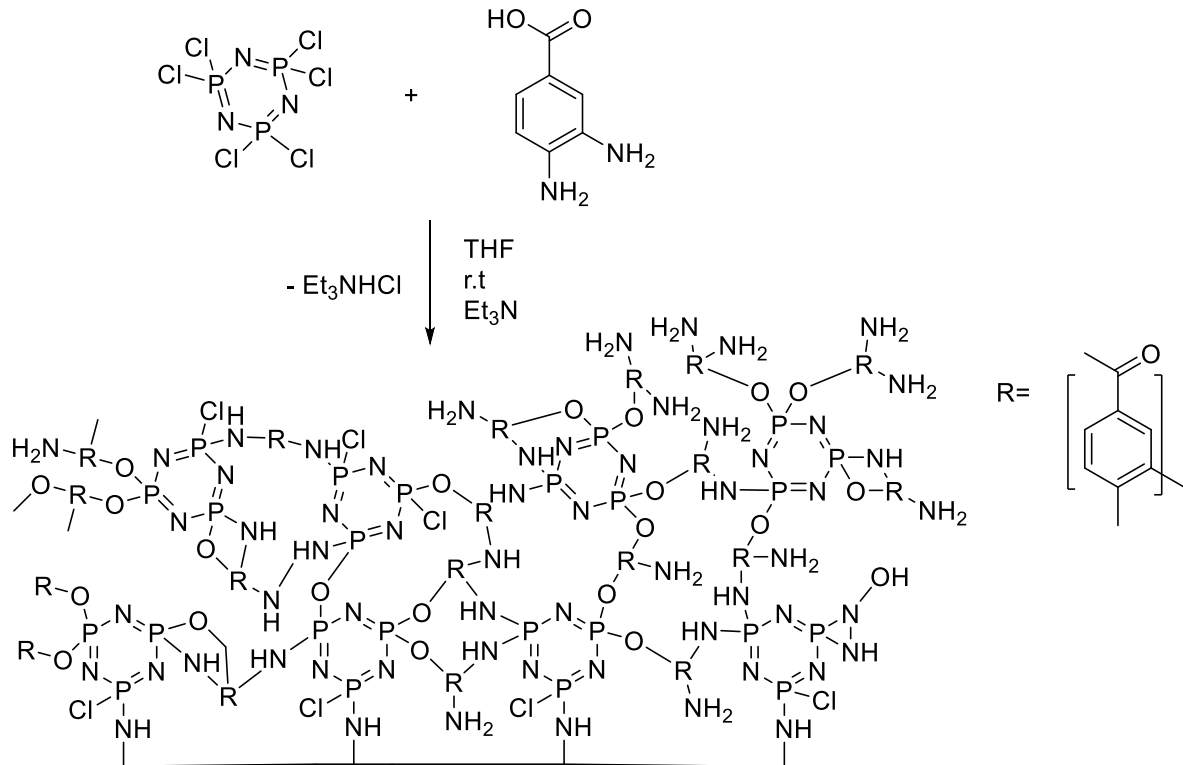
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Histamin (0.2 g) und Hexachlorcyclophosphazen (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

## Beschichtung mit Eugenol



In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Eugenol (0.2 mL) und Hexachlorcyclosphosphazen (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit 2,4-Diaminobenzoesäure

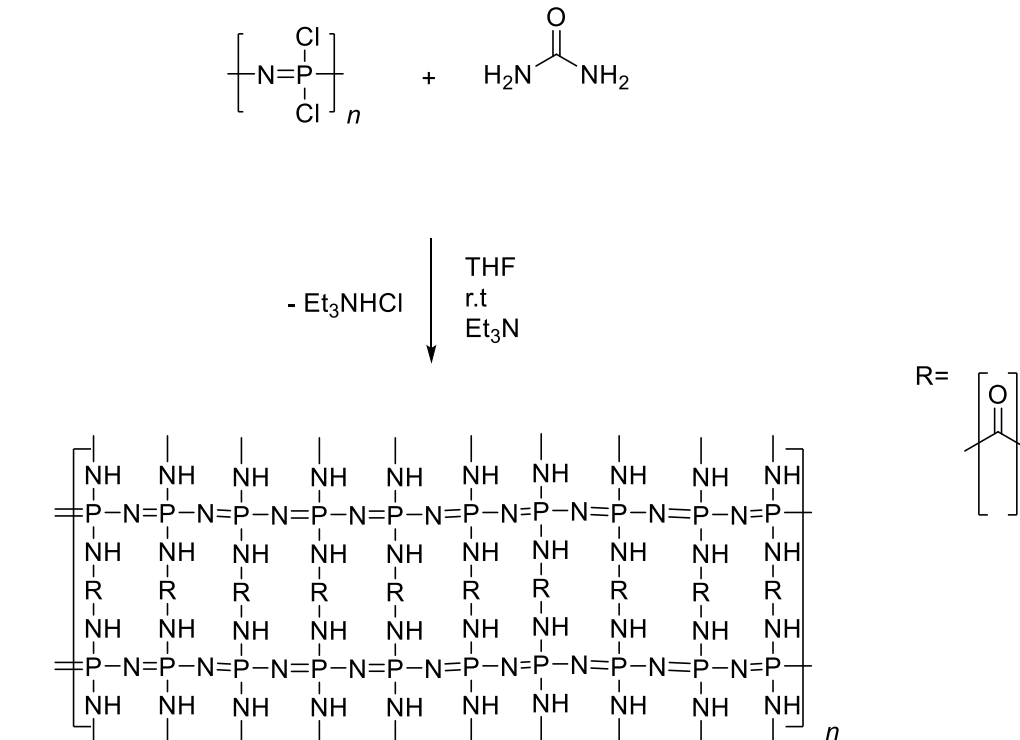


In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden 2,4-Diaminobenzoesäure (0.2 g) und Hexachlorcyclotriphosphazene (0.3 g) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.



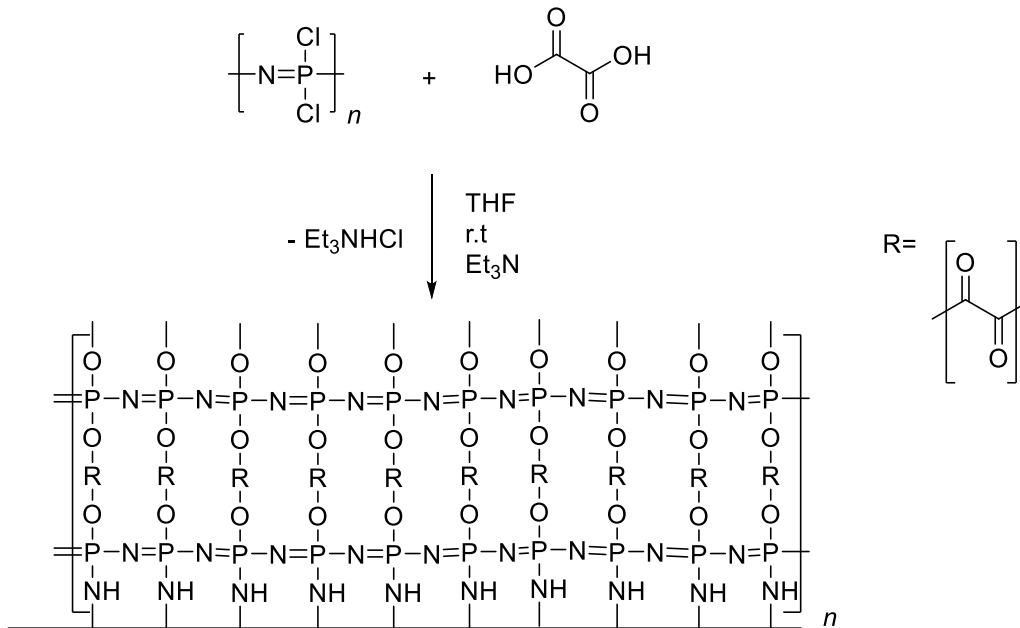
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Ethandiol (0.2 mL) und Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Harnstoff



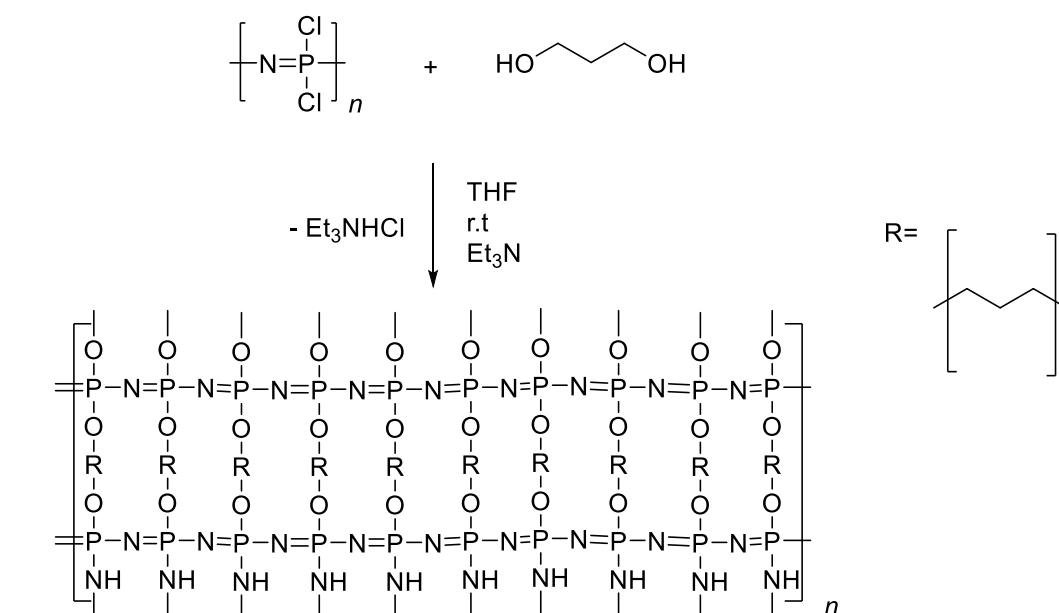
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurde Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Oxalsäure



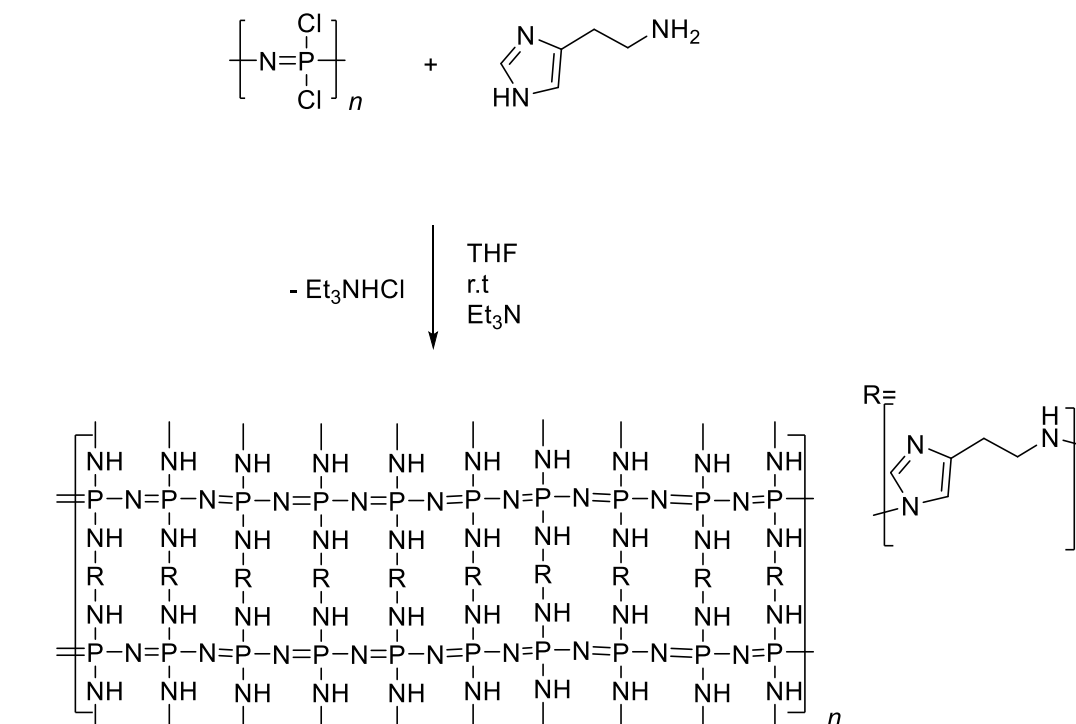
In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Oxalsäure (0.1 g) und wurde Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit Propan-1,3-diol



In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Propan-1,3-diol (0.2 mL) und Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

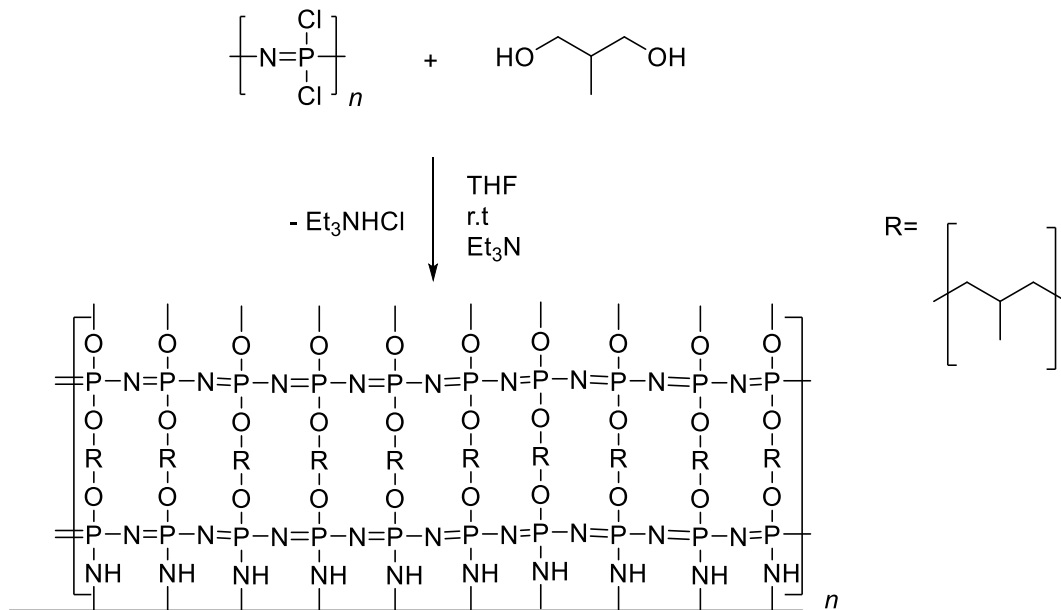
### Beschichtung mit Histamin



In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Histamin (0.2 g) und Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch 1.0 mL Triethylamin getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen lassen. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

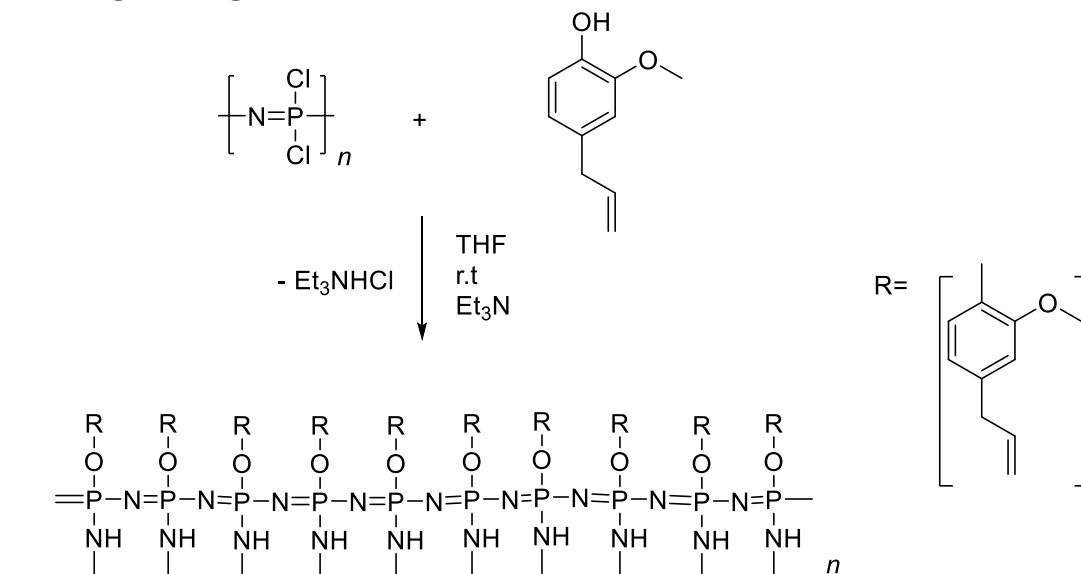


### Beschichtung mit 2-Methyl-Propan-1,3-diol



In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden 2-Methyl-Propan-1,3-diol (0.2 mL) und von Poly(dichlor)phosphazen (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen lassen. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

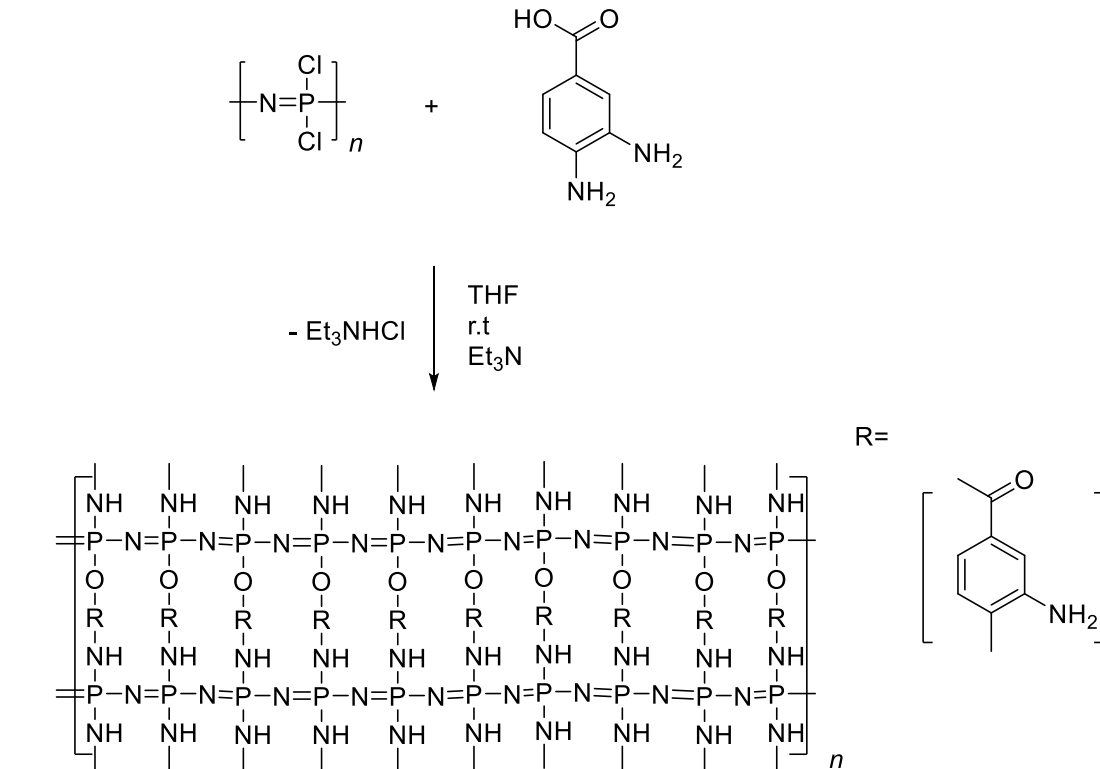
### Beschichtung mit Eugenol



In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden Eugenol (0.2 mL) und Poly(dichlor)phosphazen-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin

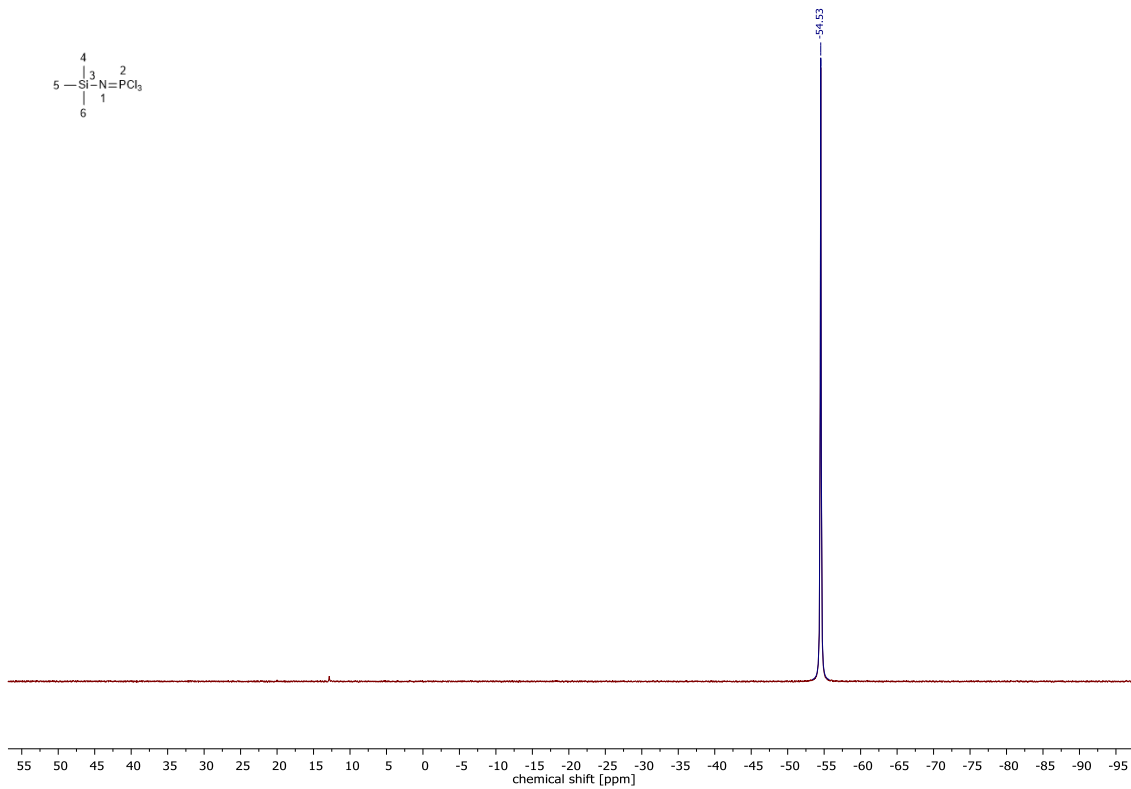
(1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Die Reaktion wurde 24 h ruhen lassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

### Beschichtung mit 2,4-Diaminobenzoesäure

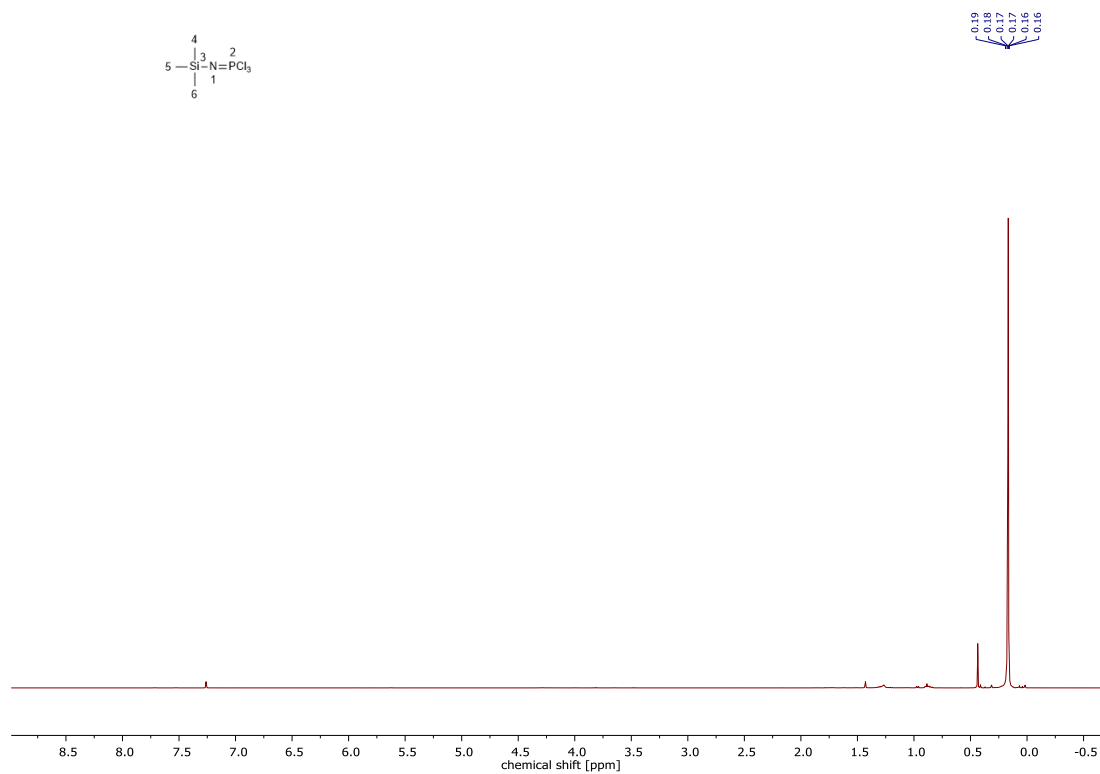


In einem zylinderförmigen Glas wurden Harnstoff (3.0 g) geschmolzen, abgekühlt und mit THF (5.0 mL) versetzt. Anschließend wurden 2,4-Diaminobenzoesäure (0.2 g) und Poly(dichlor)phosphazene-Lösung (2.0 mL, 0.83 mol/L in THF) hinzugefügt. Danach wurde in das Gemisch Triethylamin (1.0 mL) getropft. Die Reaktion wurde 24 h ruhen gelassen. Die Reaktion wurde 24 h ruhen lassen. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert. Es hat sich eine gelbe Schicht über den Harnstoff gebildet.

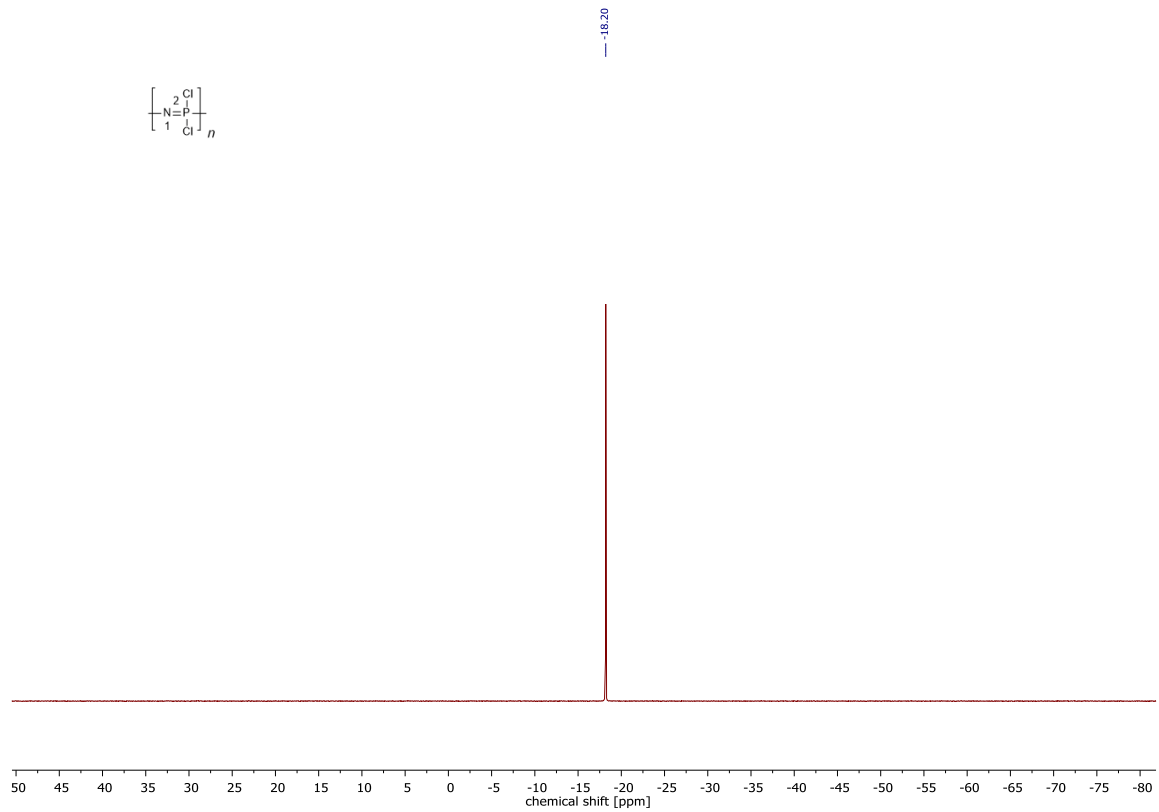
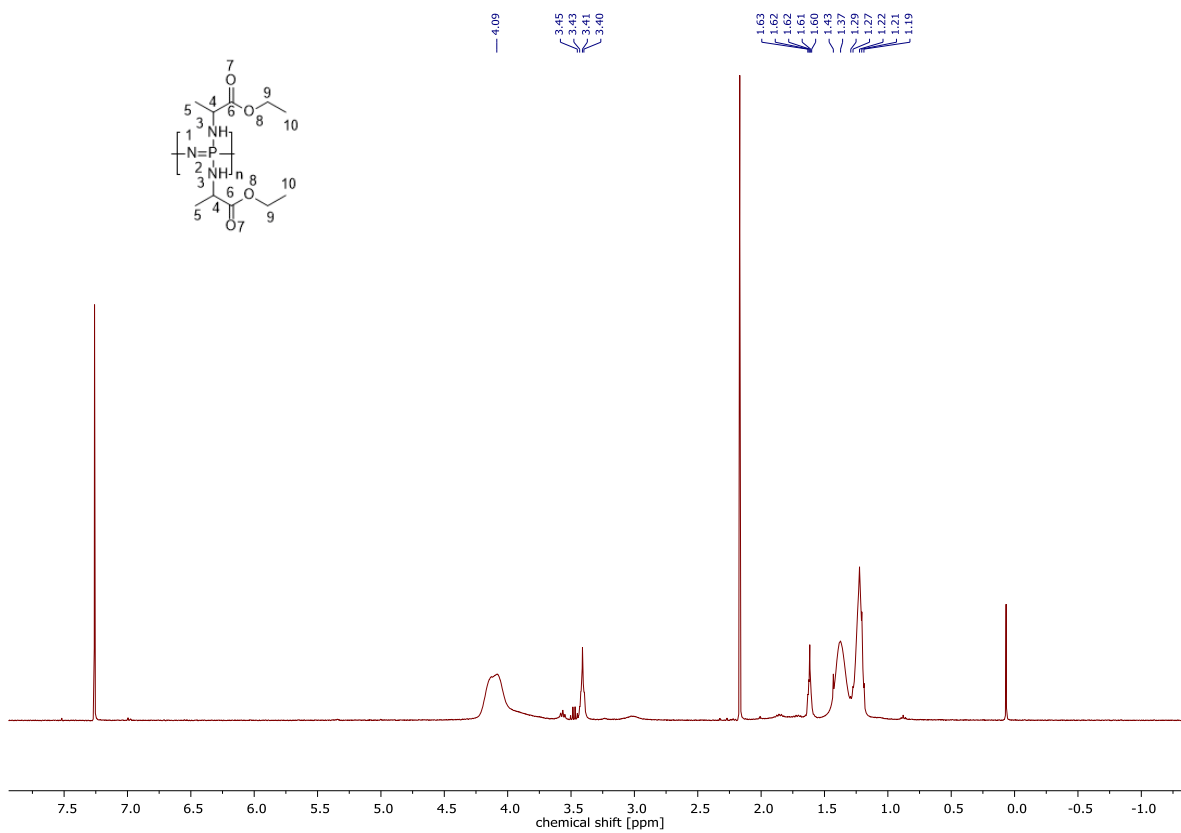
# 8 Anhang

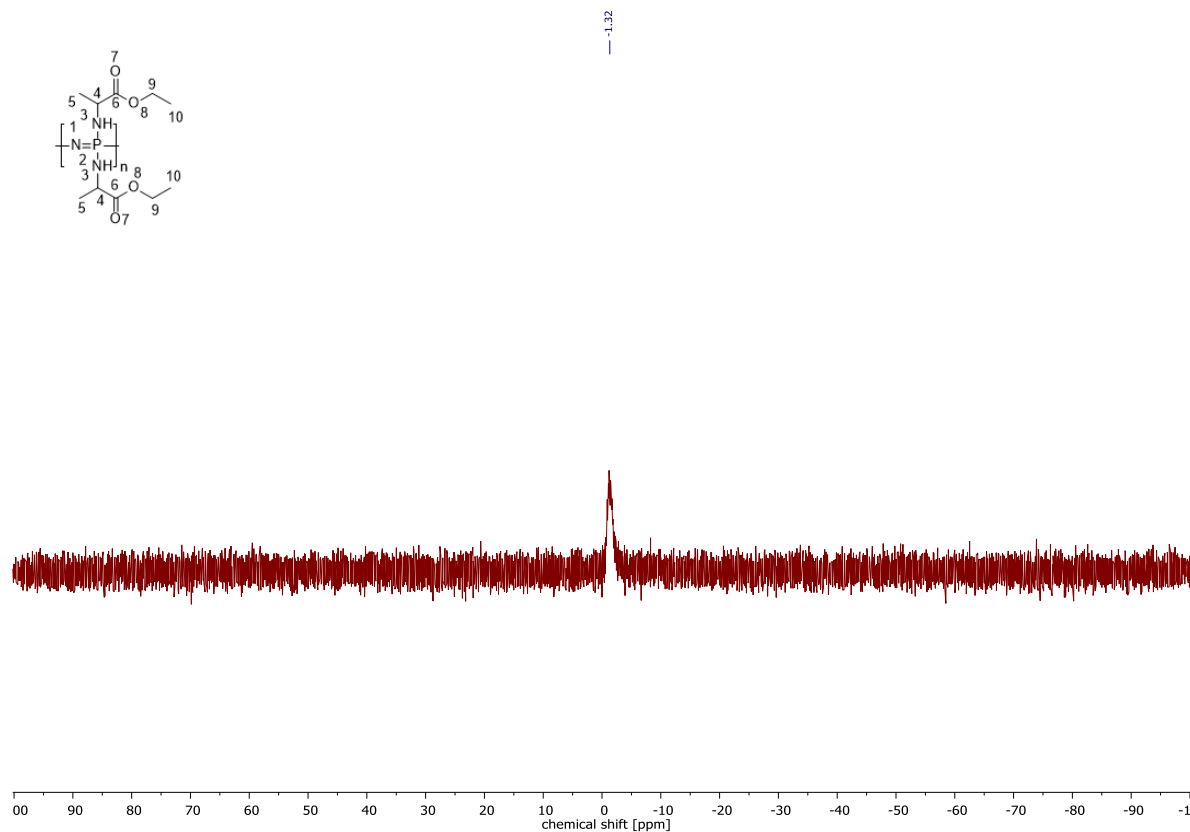
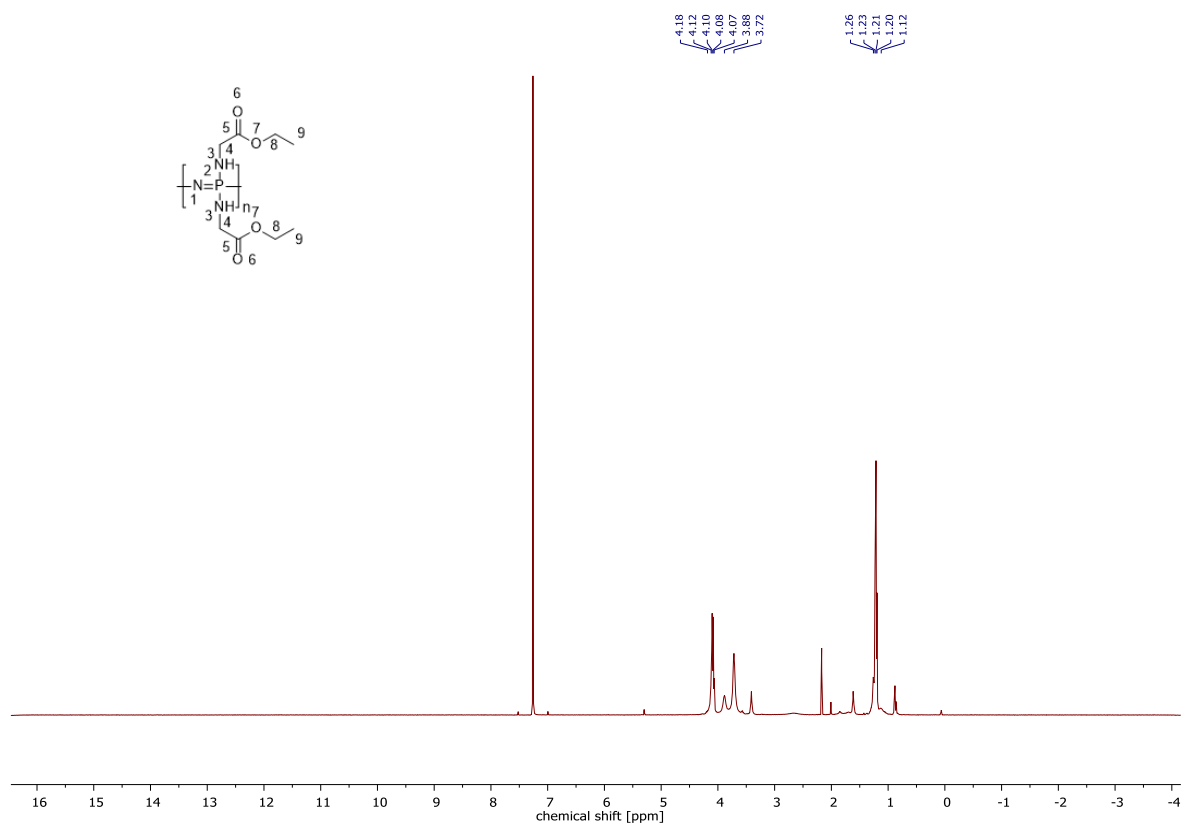


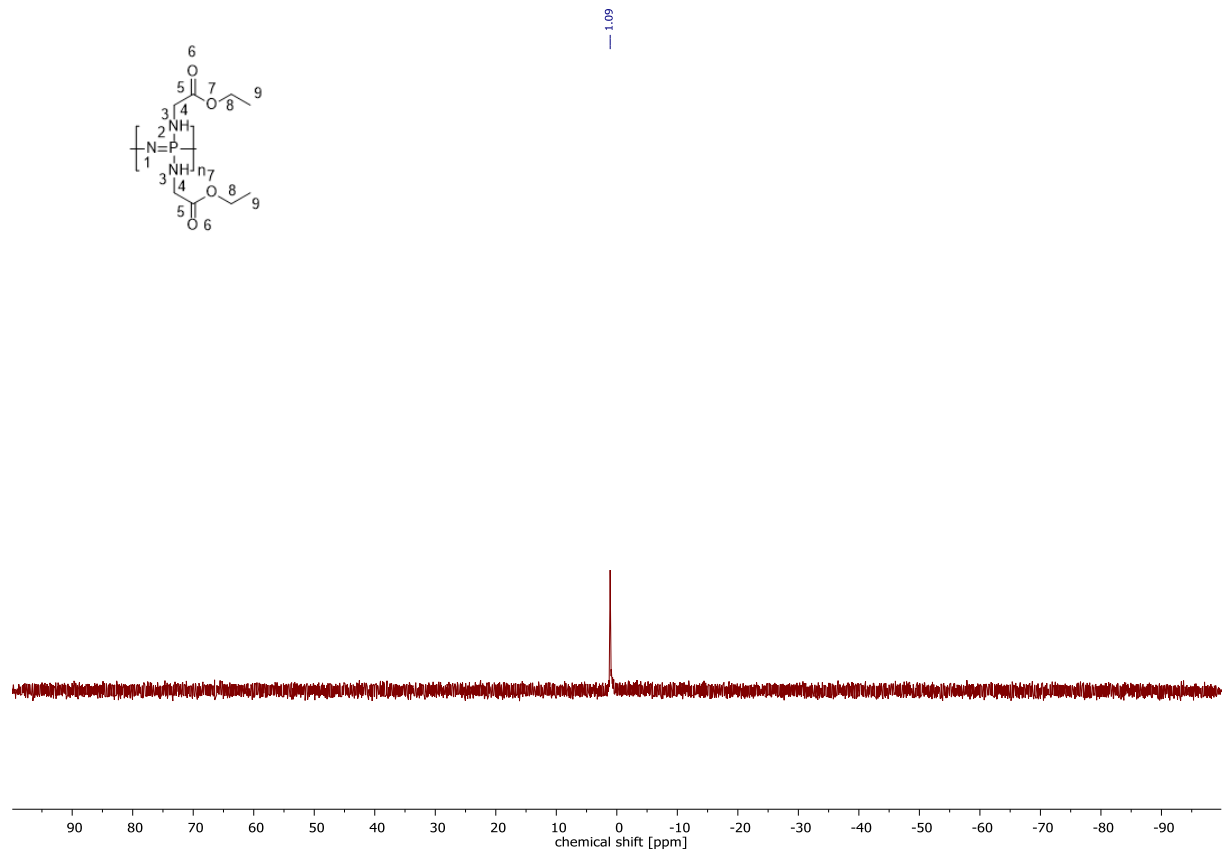
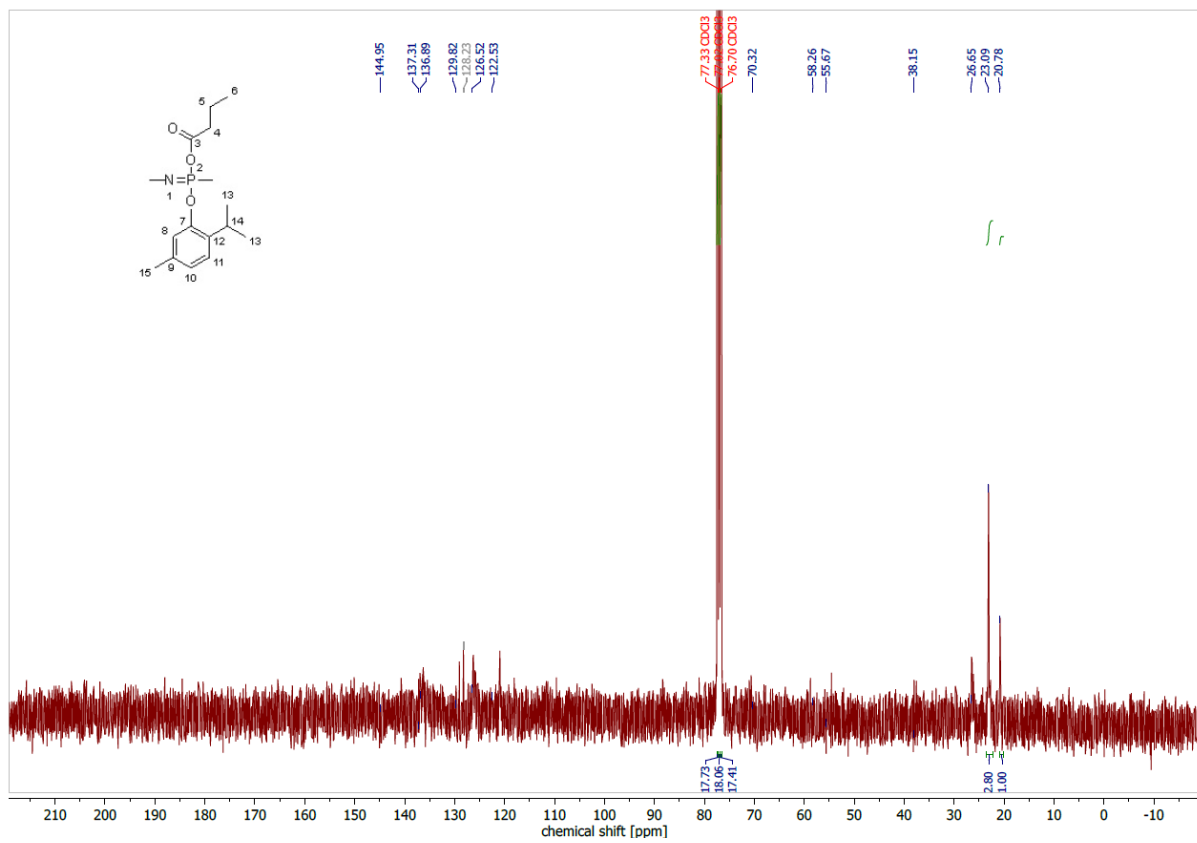
Anhang 1:  $^{31}\text{P}$ -NMR des (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid.

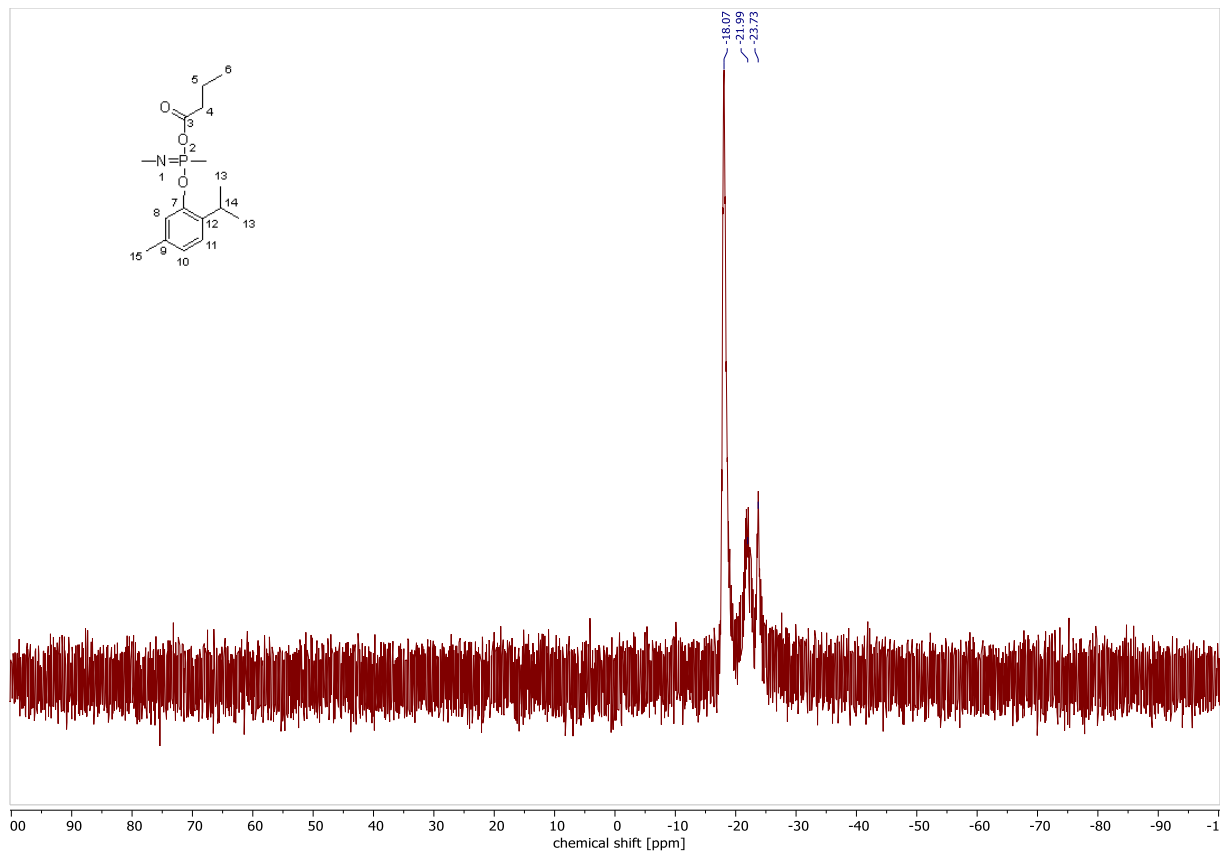
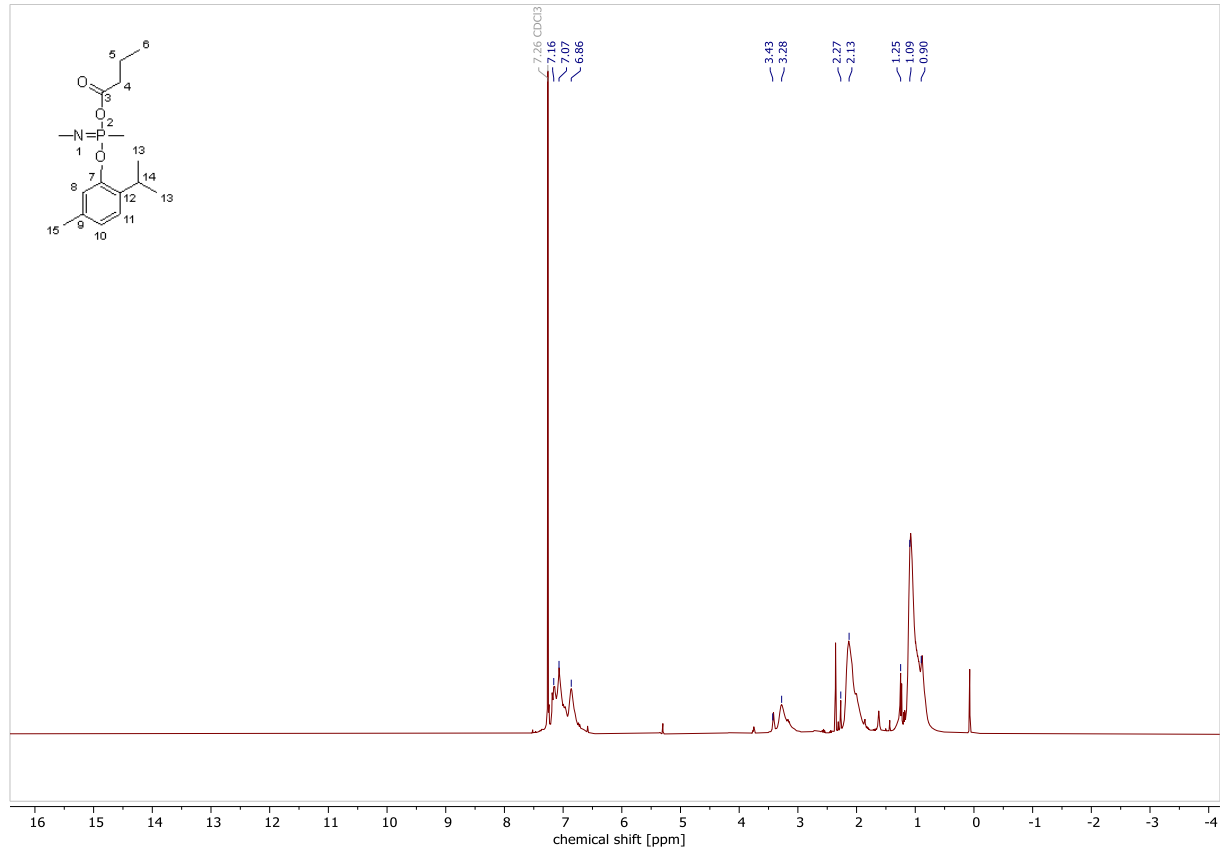


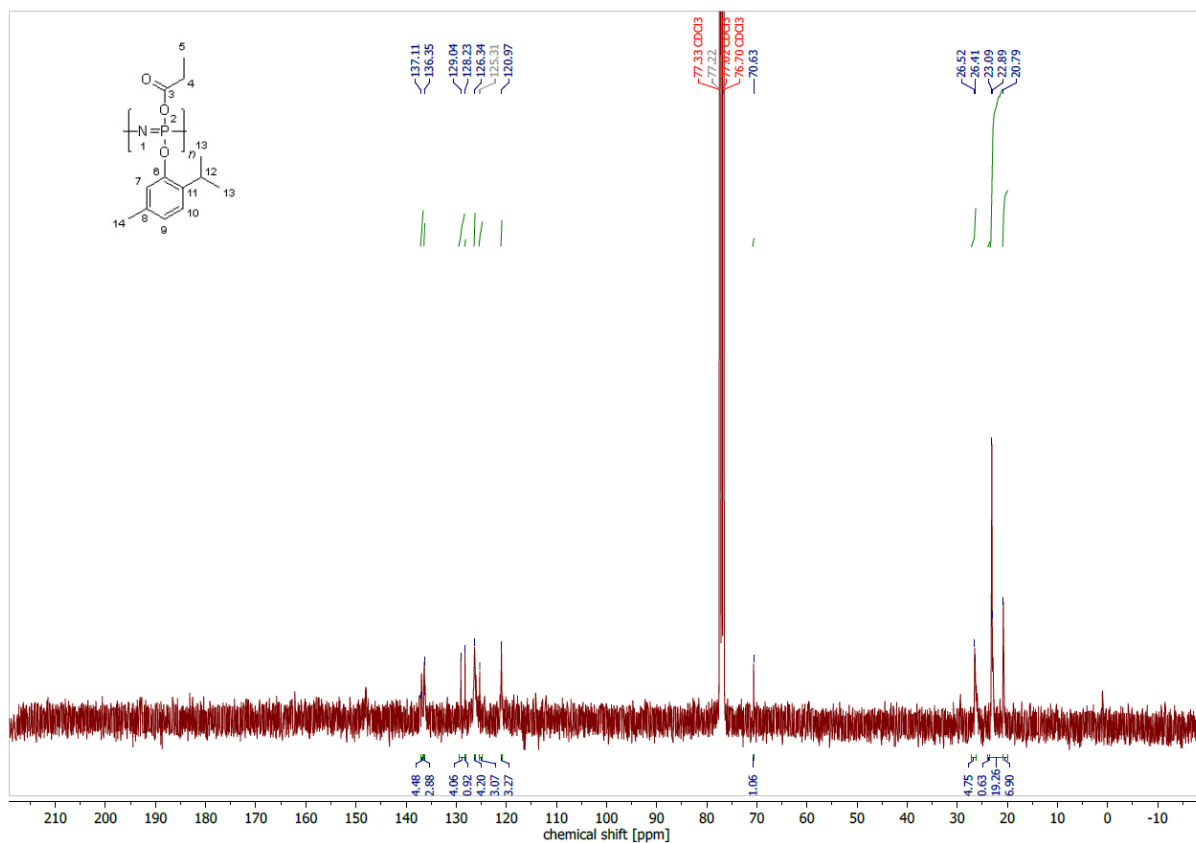
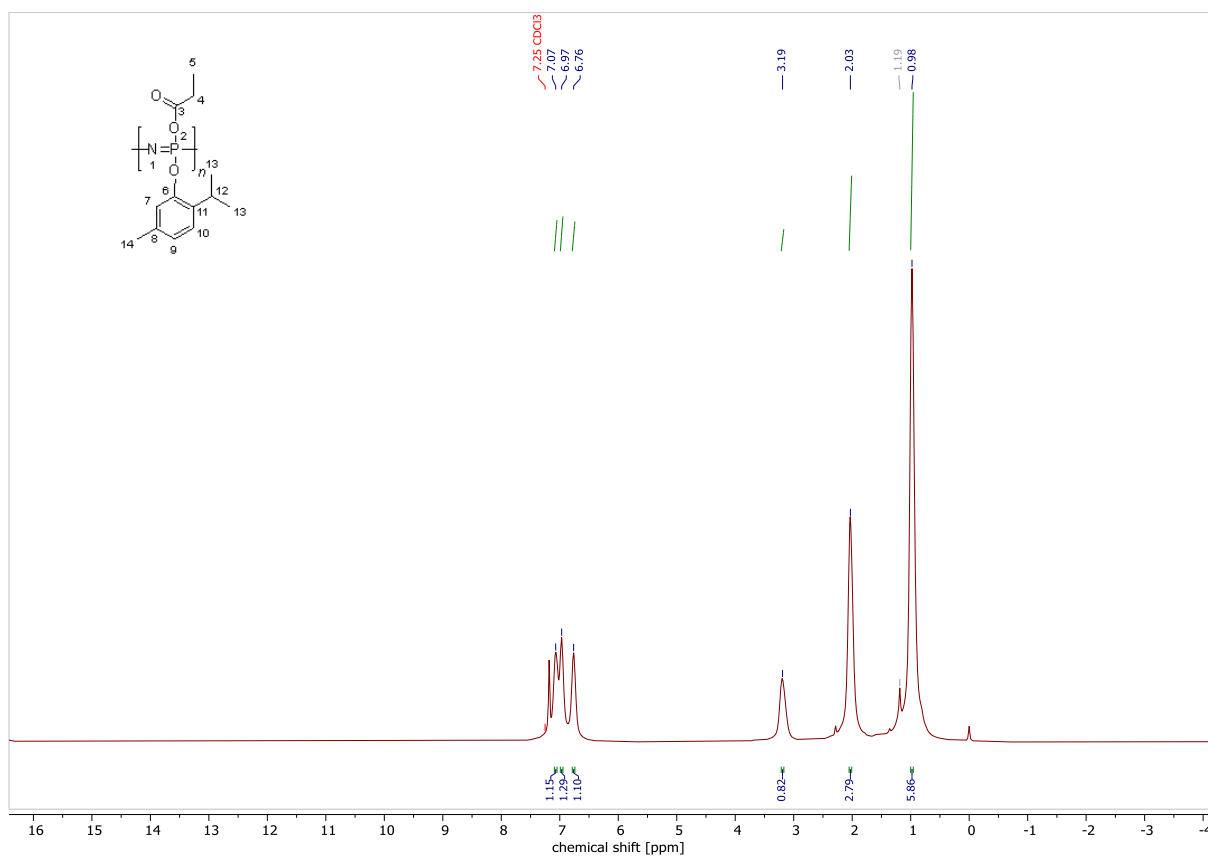
Anhang 2:  $^1\text{H}$ -NMR des (Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid.

Anhang 3:  $^{31}\text{P}$ -NMR des Poly(dichloro)phosphazenen.Anhang 4:  $^1\text{H}$ -NMR des Poly(dialanineethylesterphosphazenen).

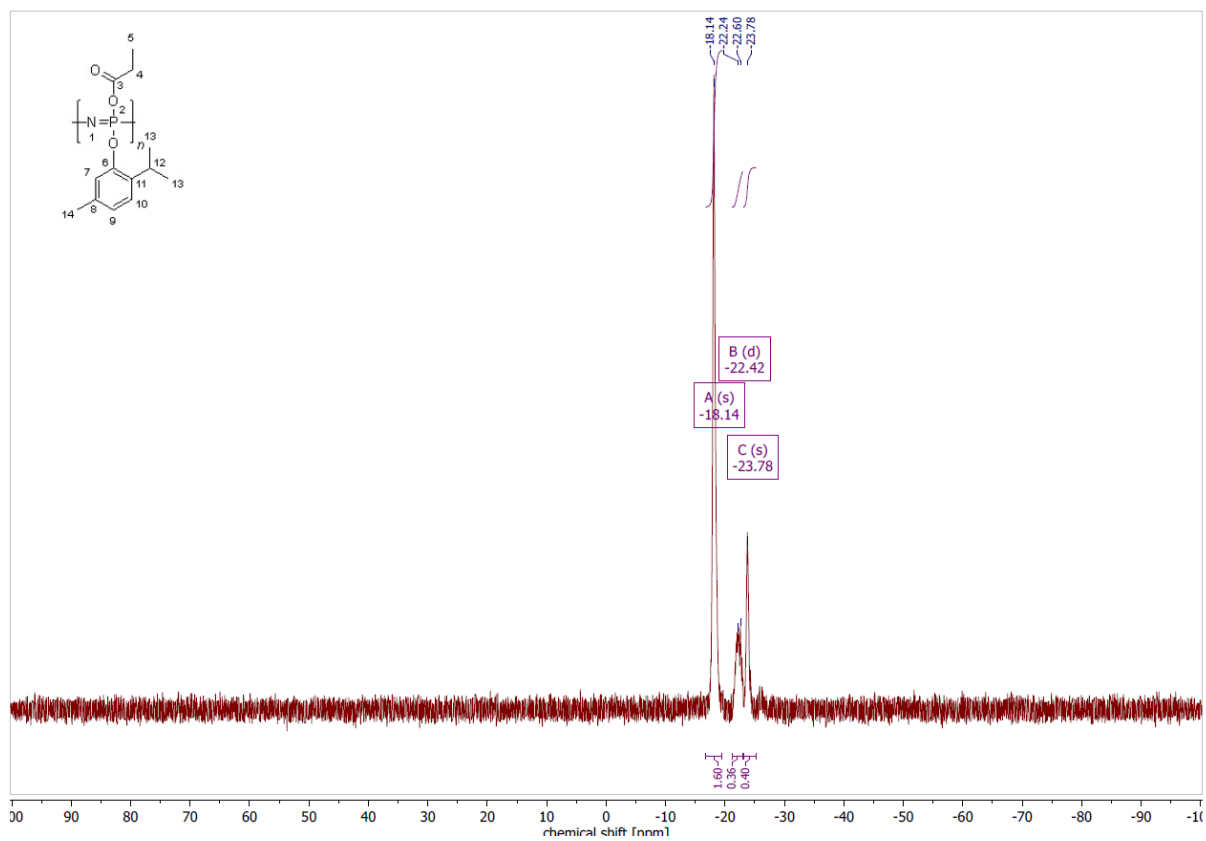
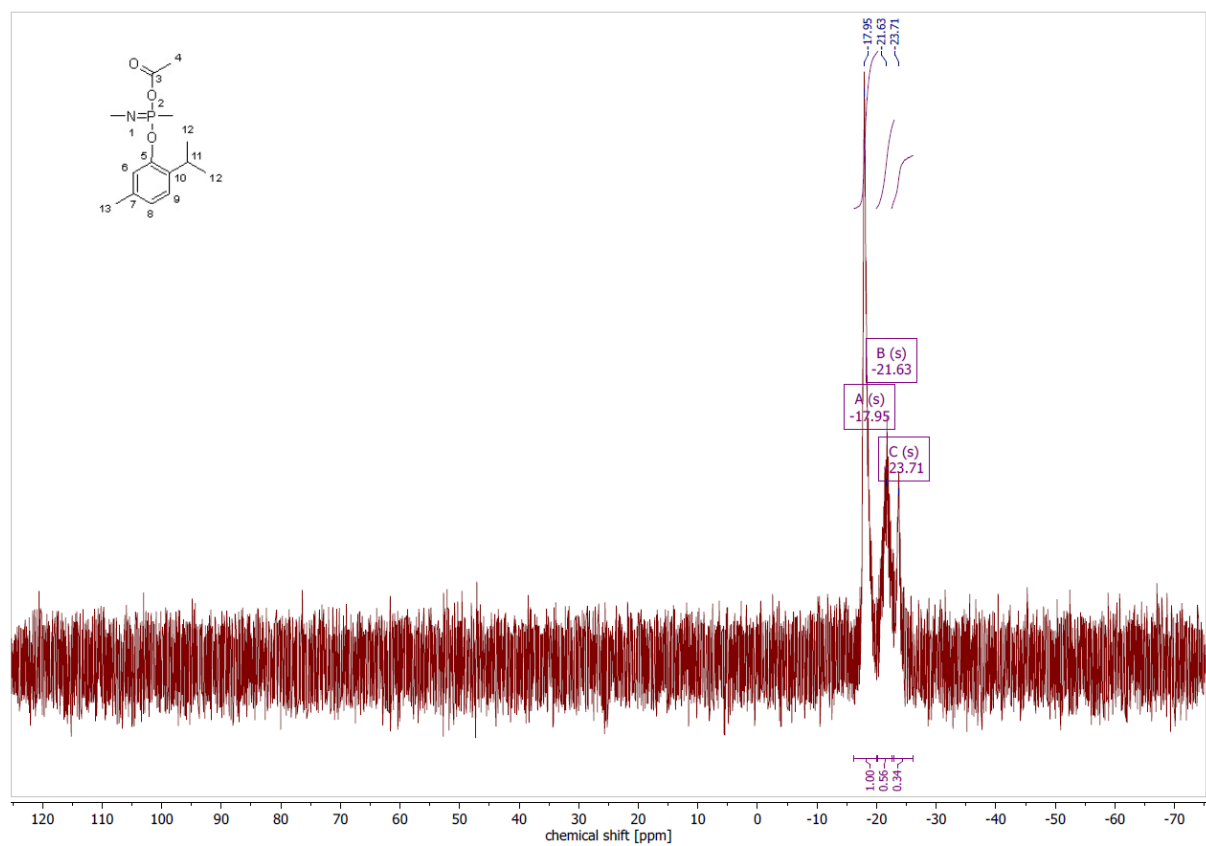
Anhang 5:  $^{31}\text{P}$ -NMR des Poly(dialaninethylesterphosphazene).Anhang 6:  $^1\text{H}$ -NMR des Poly(diglycinethylesterphosphazene).

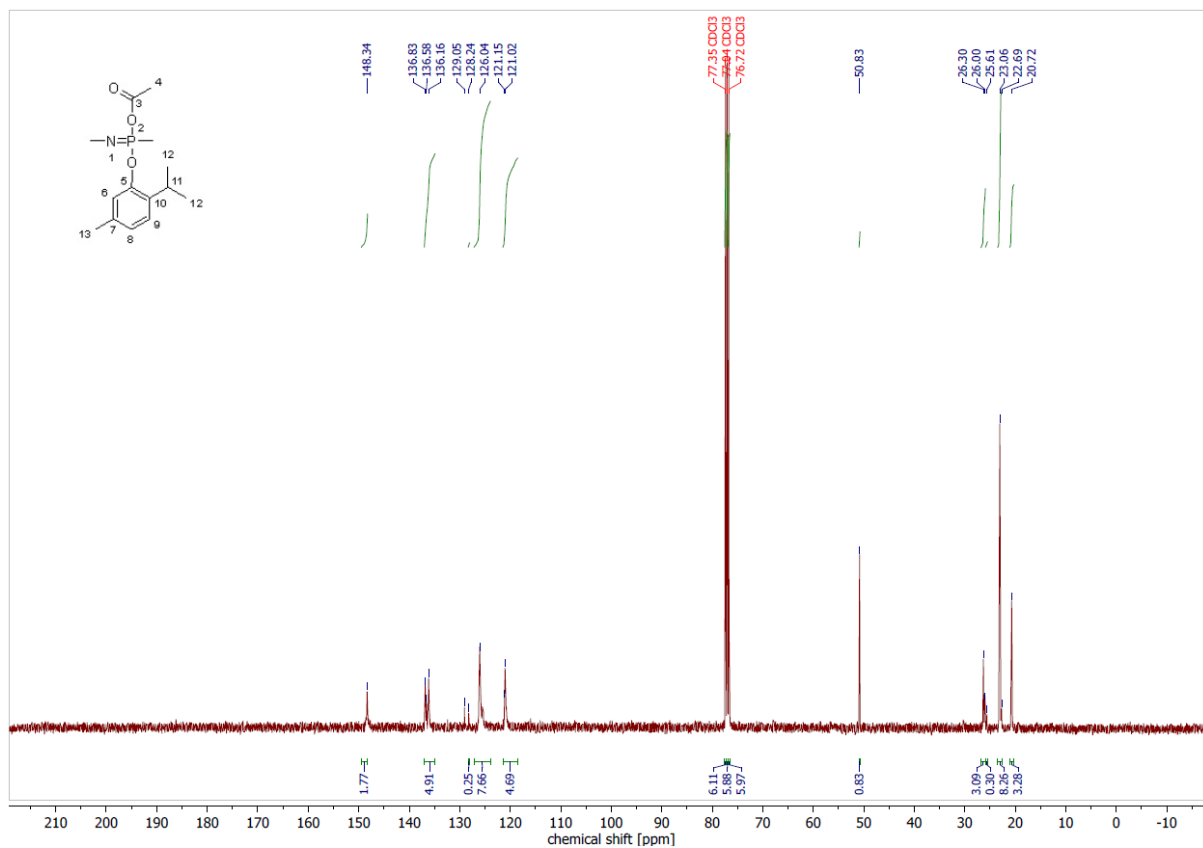
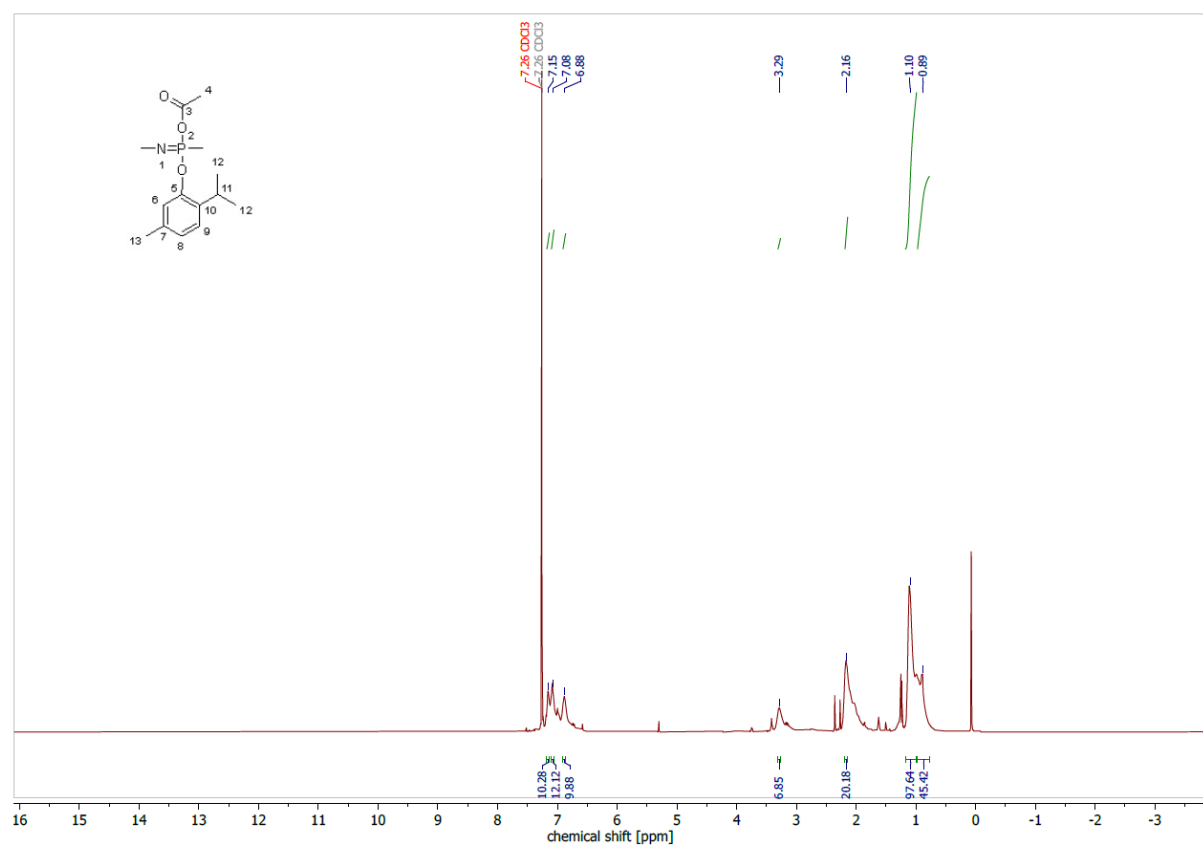
Anhang 7:  $^{31}\text{P}$ -NMR des Poly(diglycinethylesterphosphazene).Anhang 8:  $^{13}\text{C}$ -NMR des Poly(thymolat-butanoat)phosphazene.

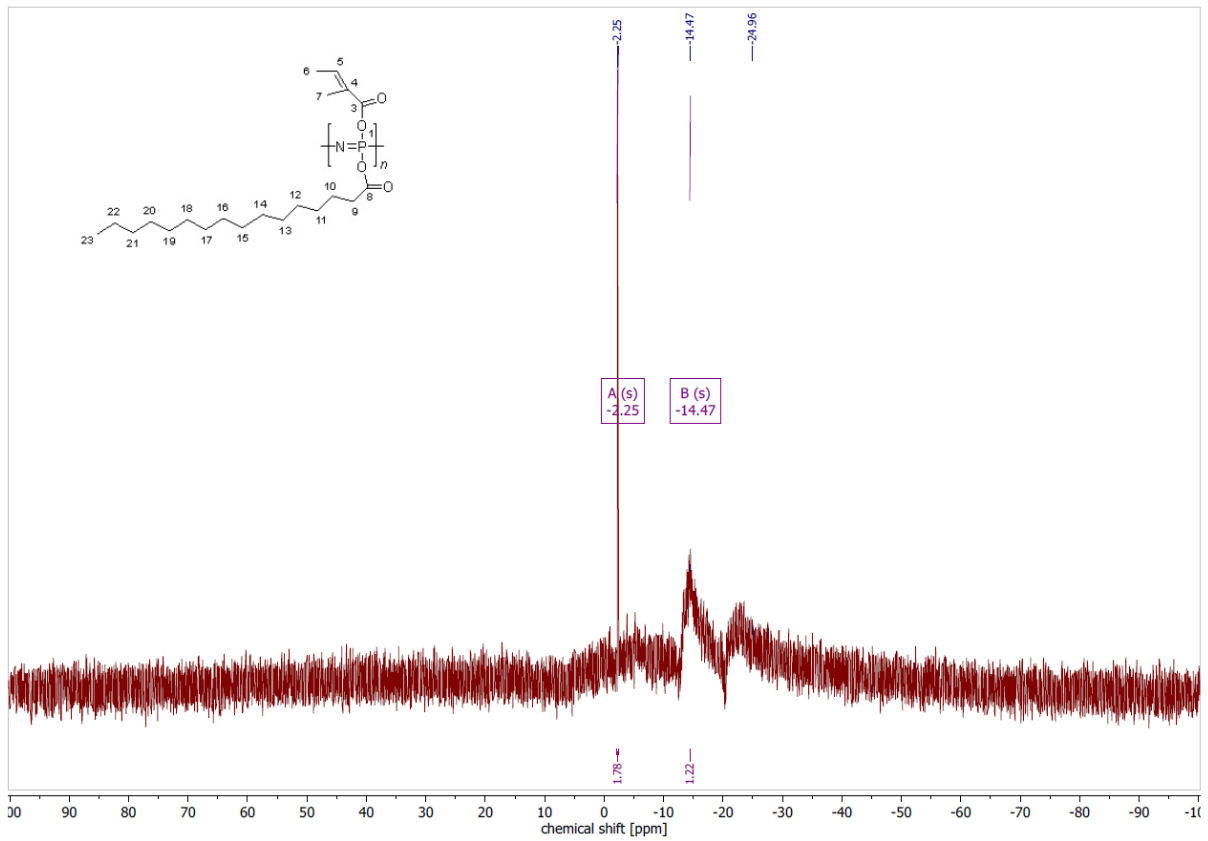
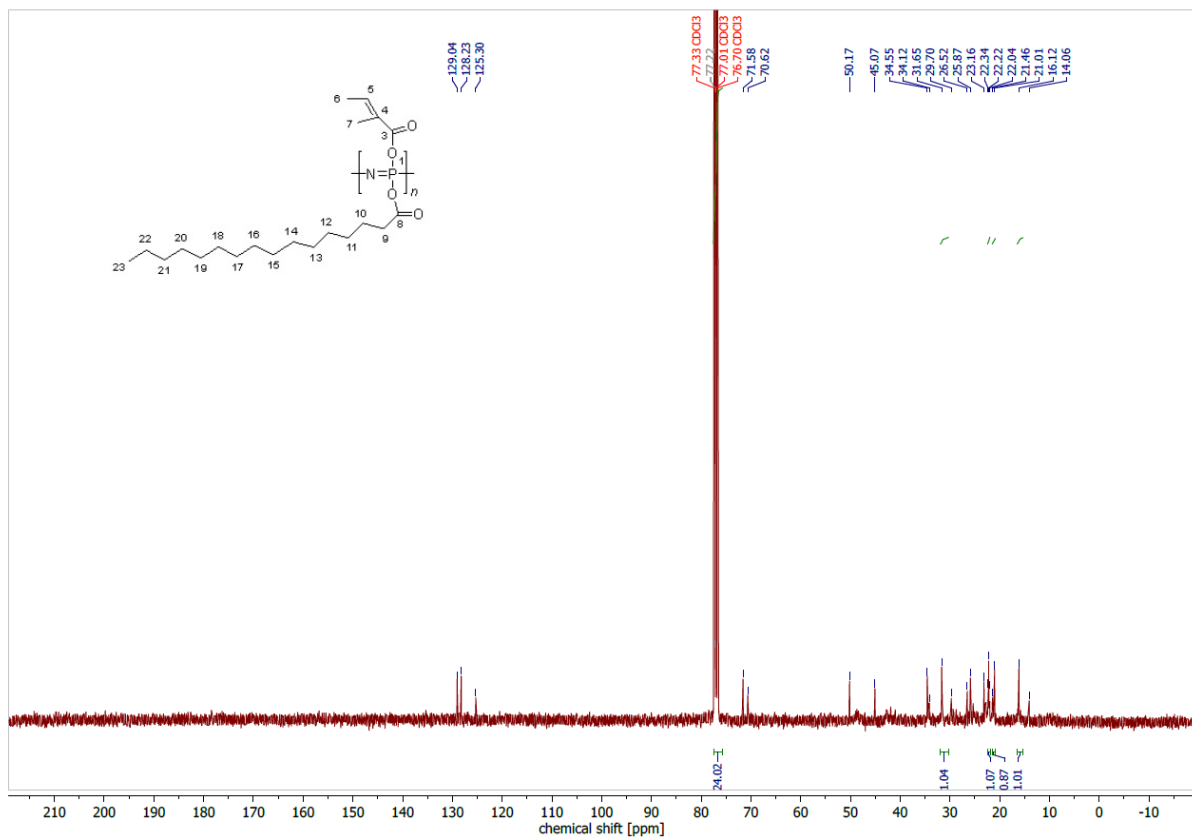
Anhang 9: <sup>31</sup>P-NMR des Poly(thymolat-butanoat)phosphazen.Anhang 10: <sup>1</sup>H-NMR des Poly(thymolat-butanoat)phosphazen.

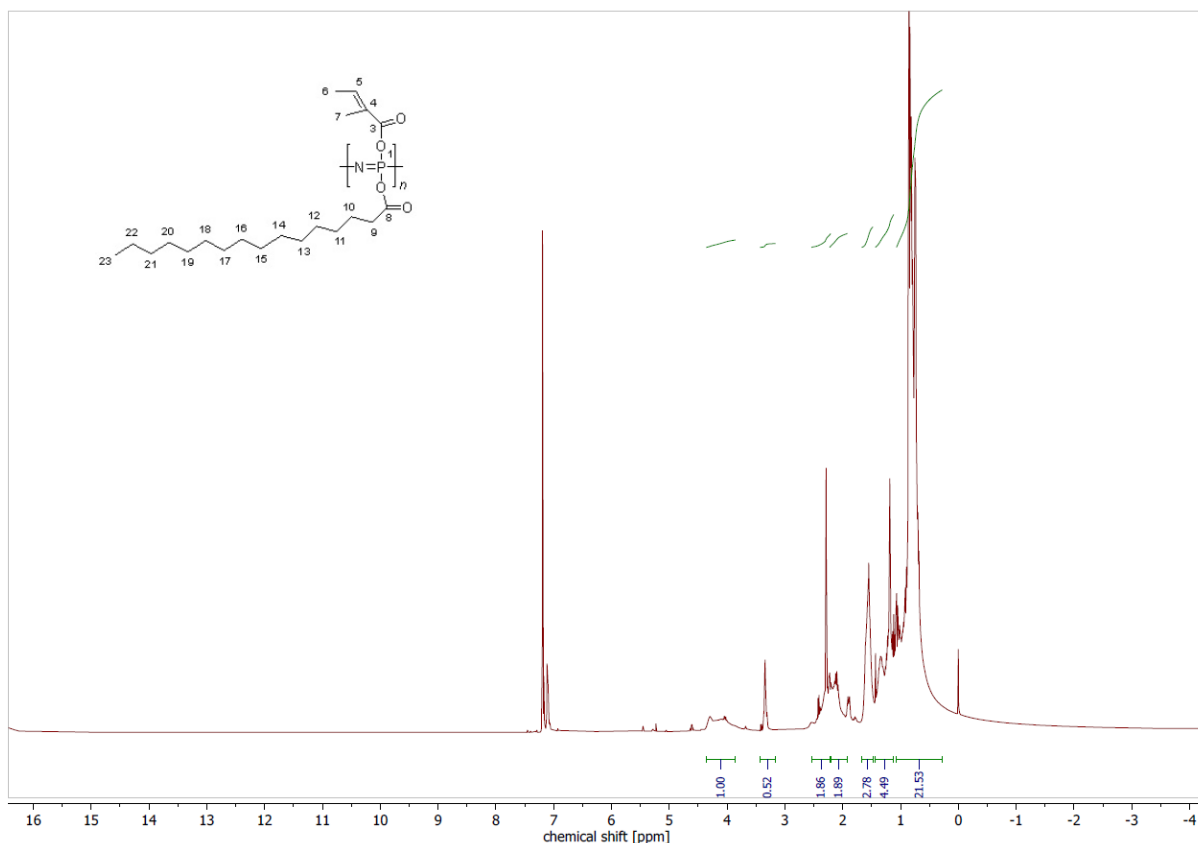
Anhang 11: <sup>13</sup>C-NMR des Poly(tymolat-propanoat)phosphazenAnhang 12: <sup>13</sup>C-NMR des Poly(tymolat-propanoat)phosphazen,



Anhang 13:  $^{31}\text{P}$ -NMR des Poly(tymolat-propanoat)phosphazenen.Anhang 14:  $^{31}\text{P}$ -NMR des Poly(acetat-thymolat)phosphazenen.

Anhang 15:  $^{13}\text{C}$ -NMR des Poly(acetat-thymolat)phosphazenen.Anhang 16:  $^1\text{H}$ -NMR des Poly(acetat-thymolat)phosphazenen.

Anhang 17:  $^{31}\text{P}$ -NMR des Poly(stearat-tiglinat)phosphazen.Anhang 18:  $^{13}\text{C}$ -NMR des Poly(stearat-tiglinat)phosphazen.

Anhang 19: <sup>1</sup>H-NMR des Poly(stearat-tiglinat)phosphazenen.

Seitengruppengemisch	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
Thymolat+Acetat <b>43</b>	Thymol 1.26 Äq. + NaH 1.26 Äq., Natriumacetat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazenen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	61%
Thymolat+Propanoat <b>44</b>	Thymol 1.20 Äq. + NaH 1.20 Äq., Natriumpropanoat 1.25 Äq., Poly(dichloro)phosphazenen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	70%
Thymolat+Butanoat <b>45</b>	Thymol 1.20 Äq. + NaH 1.20 Äq., Natriumbutanoat 1.20 Äq., Poly(dichloro)phosphazenen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	55%
Stearat+Tiglinat <b>46</b>	Natriumstearat 1.20 Äq. + NaH 1.20 Äq., Tiglinsäure 1-20 Äq.,	70%

	Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Thymolat+Tiglinat <b>47</b>	Thymol 1.26 Äq. + NaH 1.26 Äq., Tiglinsäure 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Eugenolat+Tiglinat <b>48</b>	Eugenol 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Tiglinsäure 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Eugenolat+Propanoat <b>49</b>	Eugenol 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Natriumpropanoat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Eugenolat+Butanoat <b>50</b>	Eugenol 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Natriumbutanoat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Oleat+Acetat <b>51</b>	Ölsäure 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Natriumacetat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Oleat+Propanoat <b>52</b>	Olsäure 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Natriumpropanoat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Oleat+ Butanoat <b>53</b>	Olsäure 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Natriumbutanoat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Oleat+Stearat <b>54</b>	Ölsäure 1.26 Äq. + Na 1.26 Äq., Natriumstearat 1.26 Äq.,	

	Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Stearat+Acetat <b>55</b>	Natriumstearat 1.26 Äq. + Natriumacetat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Stearat+Propanoat <b>56</b>	Natriumstearat, 1.26 Äq. Natriumpropanoat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Stearat+Butanoat <b>57</b>	Natriumstearat 1.26 Äq., Natriumbutanoat 1.26 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	
Thymolat+Stearat <b>488</b>	Thymol 1.22 Äq. + NaH 1.22 Äq., Natriumstearat 1.30 Äq., Poly(dichloro)phosphazen 1.00 Äq, Toluol, 120°C, 18 h	

Anhang 20: Reaktionsbedingungen der statistischen Copolymere.

Harnstoff [g/20 mL]	Brechungsindex
0	1.33226
0.25	1.33458
0.5	1.33572
0.75	1.33759
1.00	1.33888
1.50	1.34231

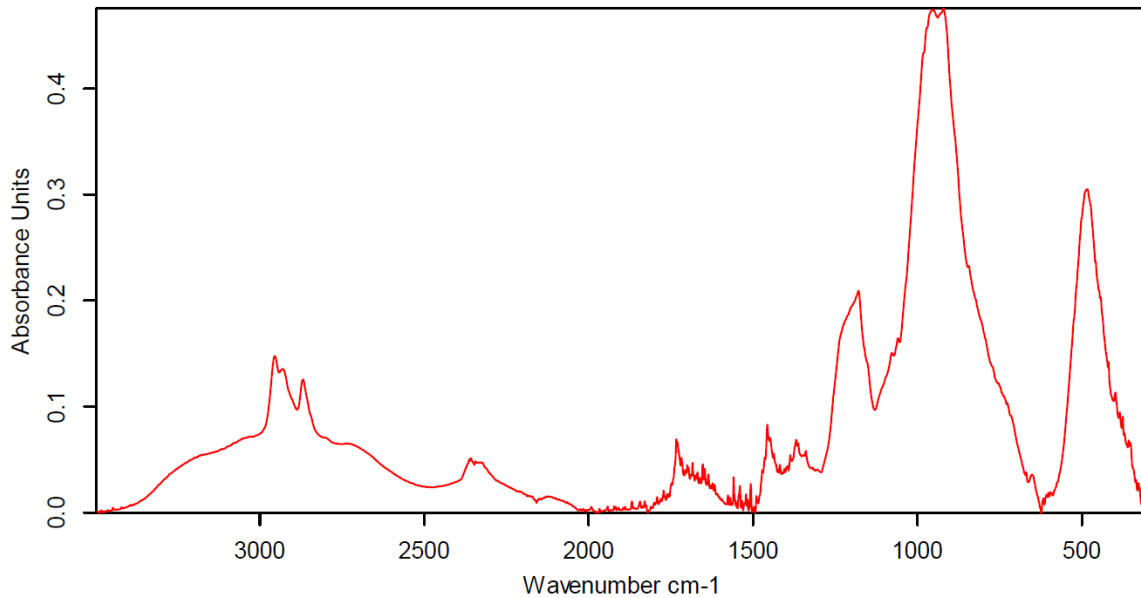
Anhang 21: Tabellarische Darstellung der Messwert für die Kalibriergerade.

Polymerhülle /Zeit [h]	Brechungsindex	Granulat Einwaage [g]	Harnstoff berechnet [g]
<b>45</b> 2%/ 0	1,33352	0.72	0,145
<b>45</b> 2%/ 1	1,33728		0,721
<b>45</b> 2%/ 24	1,33736		0,733
<b>45</b> 10%/ 0	1,33280	0.59	0,035
<b>45</b> 10%/ 1	1,33600		0,525
<b>45</b> 10%/ 24	1,33664		0,623
<b>43</b> 10%/0	1,33252	0.56	0,000
<b>43</b> 10%/1	1,33524		0,408
<b>43</b> 10%/24	1,33626		0,565

<b>43</b> 2%/0	1,33300	0.94	0,066
<b>43</b> 2%/1	1,33682		0,650
<b>43</b> 2%/24	1,33887		0,964
T+P 2% /0	1,33300	0.67	0,066
T+P 2% /1	1,33688		0,659
T+P 2% /24	1,33704		0,684
S+T 10%/ 0	1,33266	0.77	0,014
S+T 10%/ 1	1,33765		0,777
S+T 10%/ 24	1,33785		0,808
S+T 2%/ 0	1,33266	0.83	0,014
S+T 2%/ 1	1,33781		0,802
S+T 2%/ 24	1,34178		1,409
S+T 4%/ 0	1,33244	0.64	0,000
S+T 4%/ 1	1,33683		0,652
S+T 4%/ 24	1,33711		0,695
P+T 10%/ 0	1,33306	0.51	0,075
P+T 10%/ 1	1,33554		0,454
P+T 10%/ 24	1,33619		0,554
T+P 4 %/ 0	1,33244	0.56	0,000
T+P 4 % / 1	1,33290		0,050
T+P 4 % / 24	1,33678		0,644
<b>45</b> 4% / 0	1,33246	0.78	0,000
<b>45</b> 4% / 1	1,33395		0,211
<b>45</b> 4% / 24	1,33871		0,939
K1 / 0	1,33234	0.55	0,000
K1 / 1	1,33394		0,209
K1 /24	1,33563		0,468
K2 /ß	1,33232	0.80	0,000
K2 /1	1,33300		0,066
K2 /24	1,33622		0,558

Anhang 22: Tabellarische Darstellung der Messwert für die Kalibriergerade.

## Spektrum

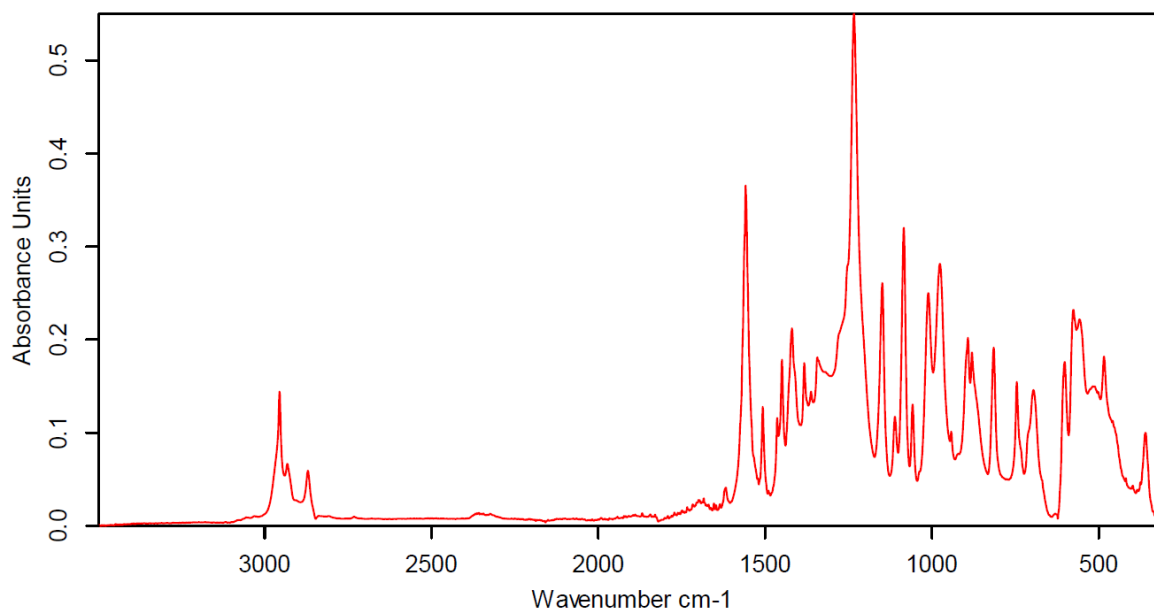


Wave number	1179.397208
2954.890982	1077.873565
2930.385306	1059.066299
2868.901497	951.096844
1733.400662	921.207162
1456.799680	482.610211
1447.836047	418.869662
1368.775514	397.884050
1362.845274	384.626114
1339.686496	375.493920

Anhang 23: IR-Spektrum von Poly(tymolat-propanoat)phosphazen



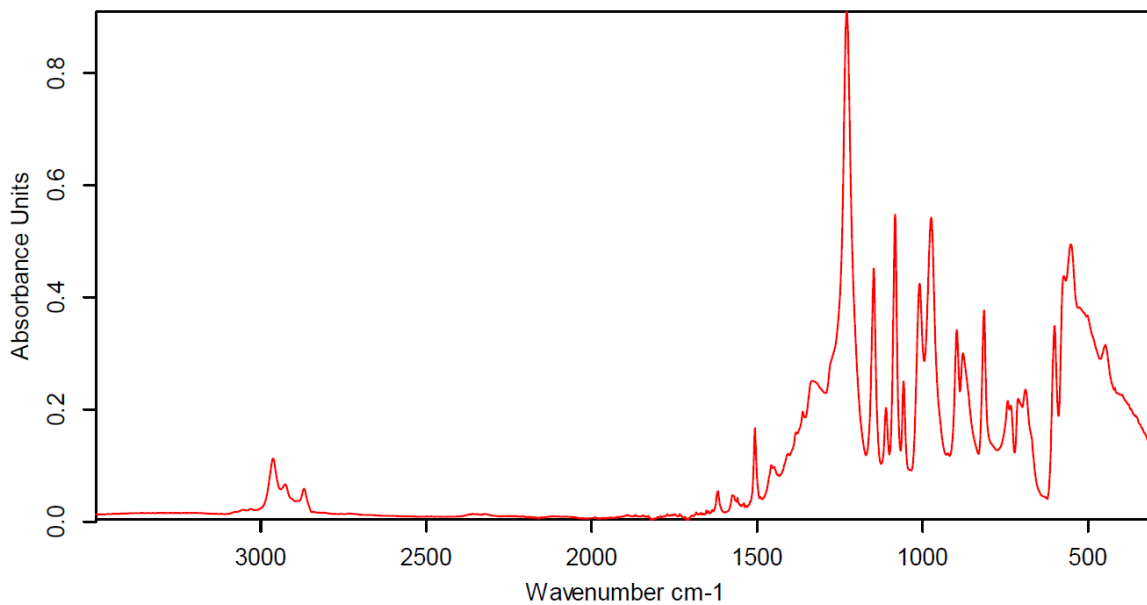
### Spektrum



### Wave number

2955.401786	1148.691088	601.986961
2932.198573	1110.893398	575.994664
2870.389471	1084.221206	557.888715
1617.535678	1057.856002	518.230497
1558.244810	1010.771683	484.240026
1506.905384	976.003383	418.597986
1463.895957	942.059996	397.712664
1449.416424	891.854238	375.079345
1419.371364	879.951146	
1382.573034	814.802547	
1362.389029	745.628024	
1343.565283	695.500189	
1233.727532		

## Spektrum

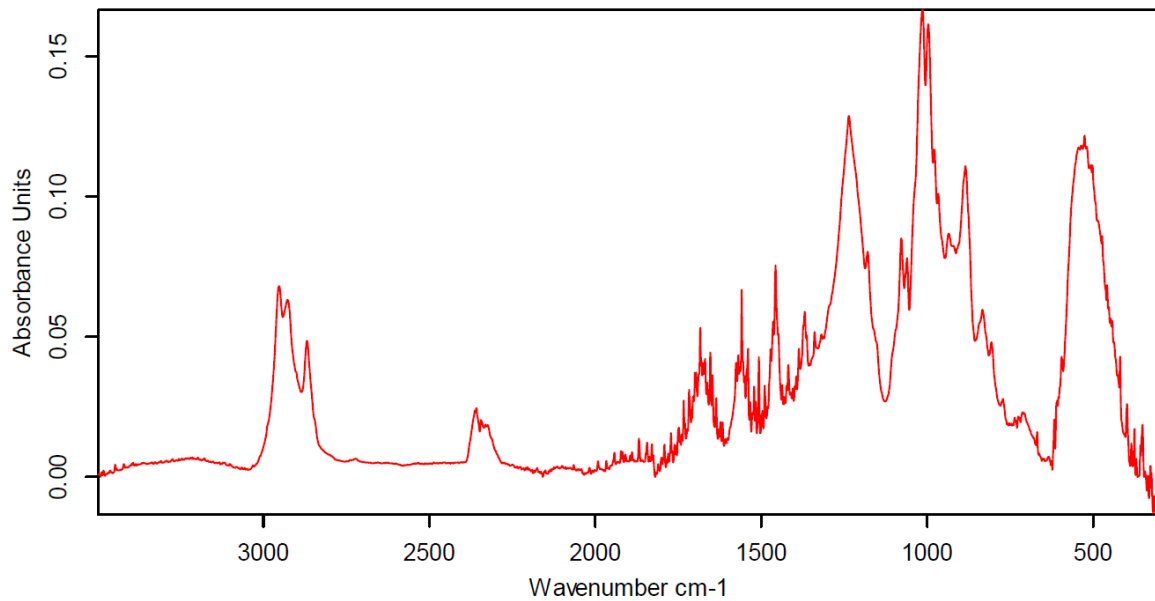


## Wave number

2962.882152	1110.622664	601.029507
2926.139440	1082.886372	573.508389
2869.152631	1057.395520	551.919865
1618.428510	1008.964125	447.638037
1575.106444	973.833984	
1559.143057	896.521918	
1506.605694	877.932887	
1457.033452	814.172562	
1362.022244	742.708104	
1332.998202	732.985947	
1229.065737	710.827236	
1147.385446	688.898765	

Anhang 25: IR des Poly(acetat-thymolat)phosphazen.

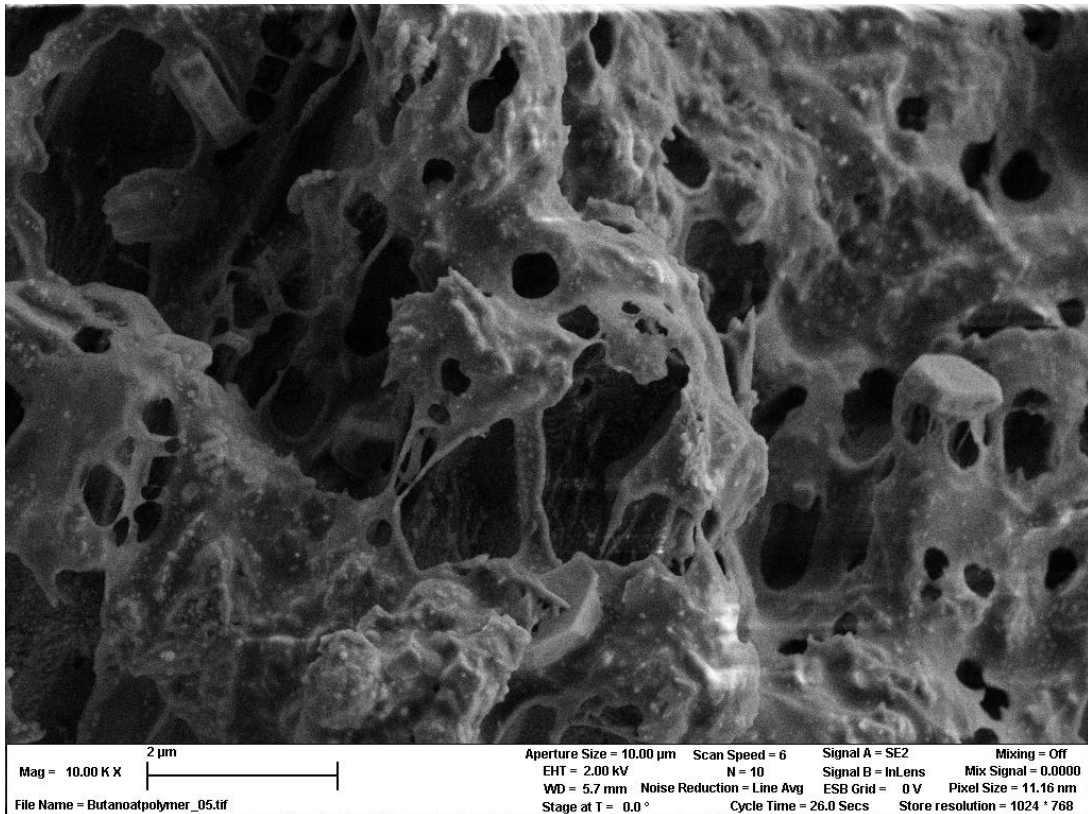
### Spektrum



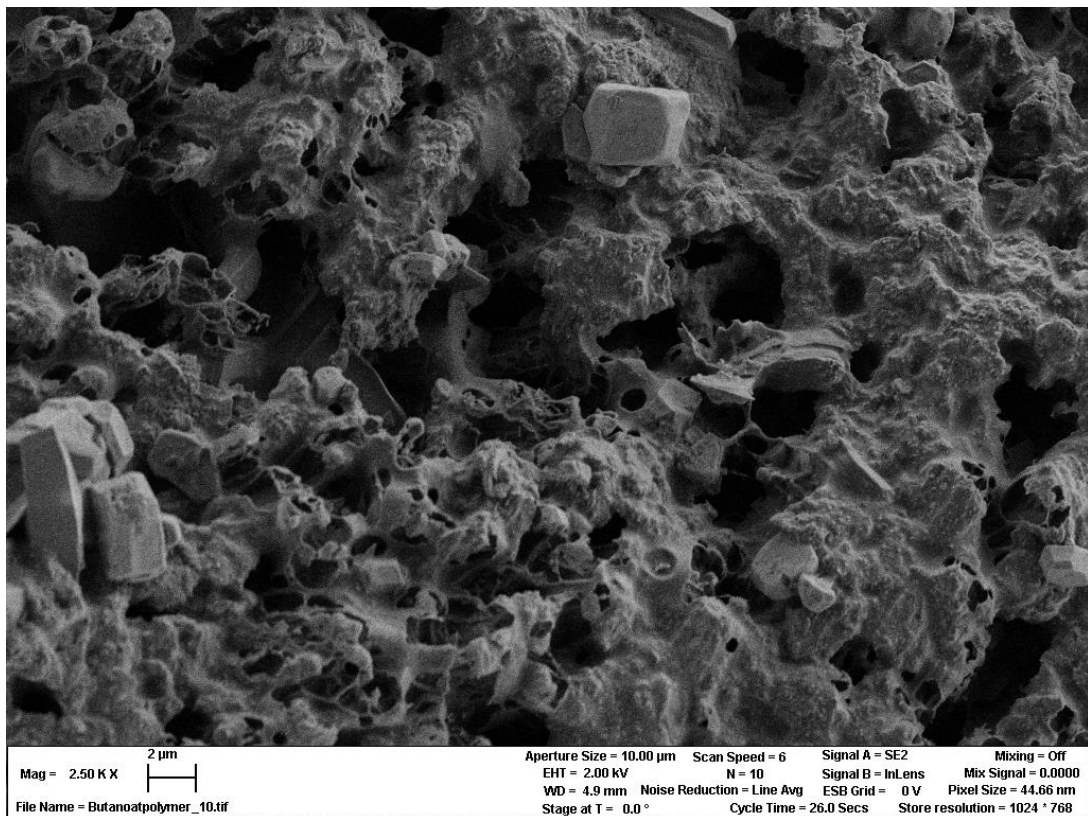
#### Wave number

2952.877726	1647.056221	1496.597266	996.888235
2927.846179	1635.855859	1489.670962	978.296613
2868.724343	1623.228497	1480.872124	966.715577
2363.180063	1616.645200	1472.200883	935.255640
2358.452350	1576.078495	1464.686734	884.945825
2344.105477	1569.350768	1457.053227	833.715282
1733.764622	1564.739000	1436.659698	806.565893
1717.396664	1558.954956	1418.687939	771.787705
1705.224252	1550.127043	1411.576830	736.454396
1699.790395	1540.067293	1404.930440	725.819985
1696.156916	1533.485409	1398.656251	712.280486
1684.004044	1525.587407	1394.633151	617.052220
1675.164595	1521.421643	1386.855331	607.874120
			604.202974
			594.924349

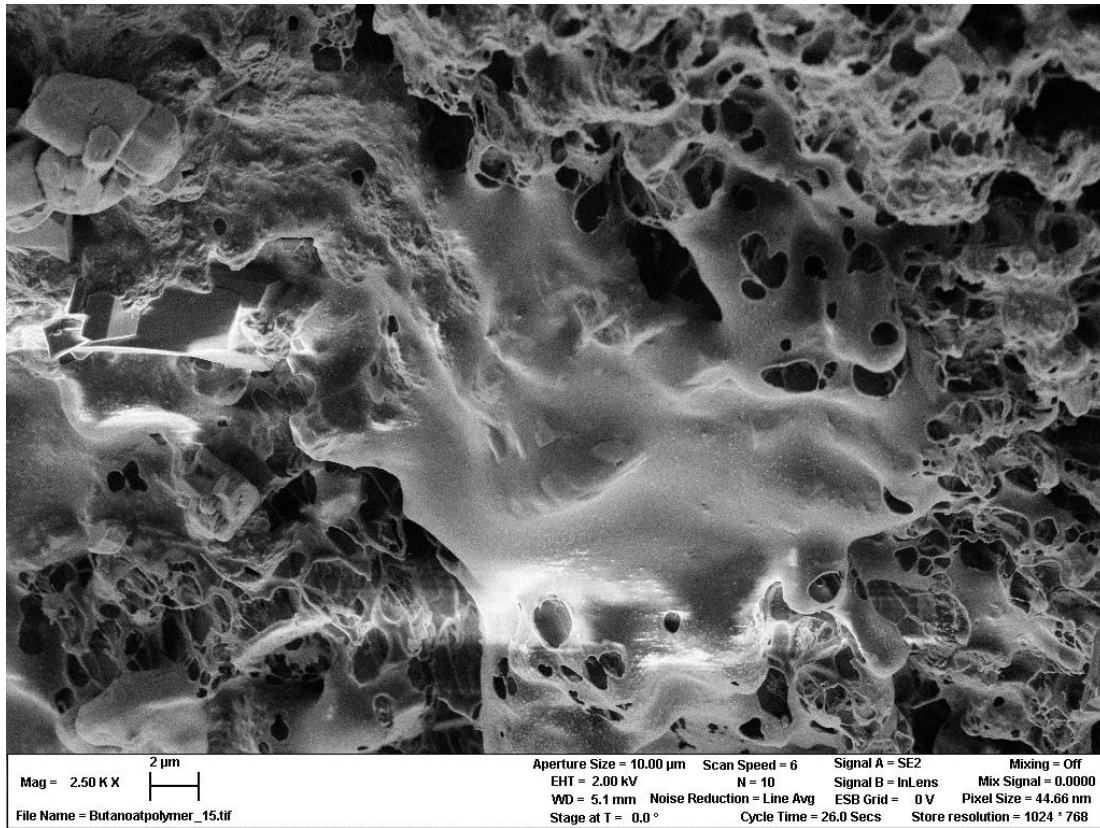
Anhang 26: IR des Poly(tiglinat-stearat)phosphazen.



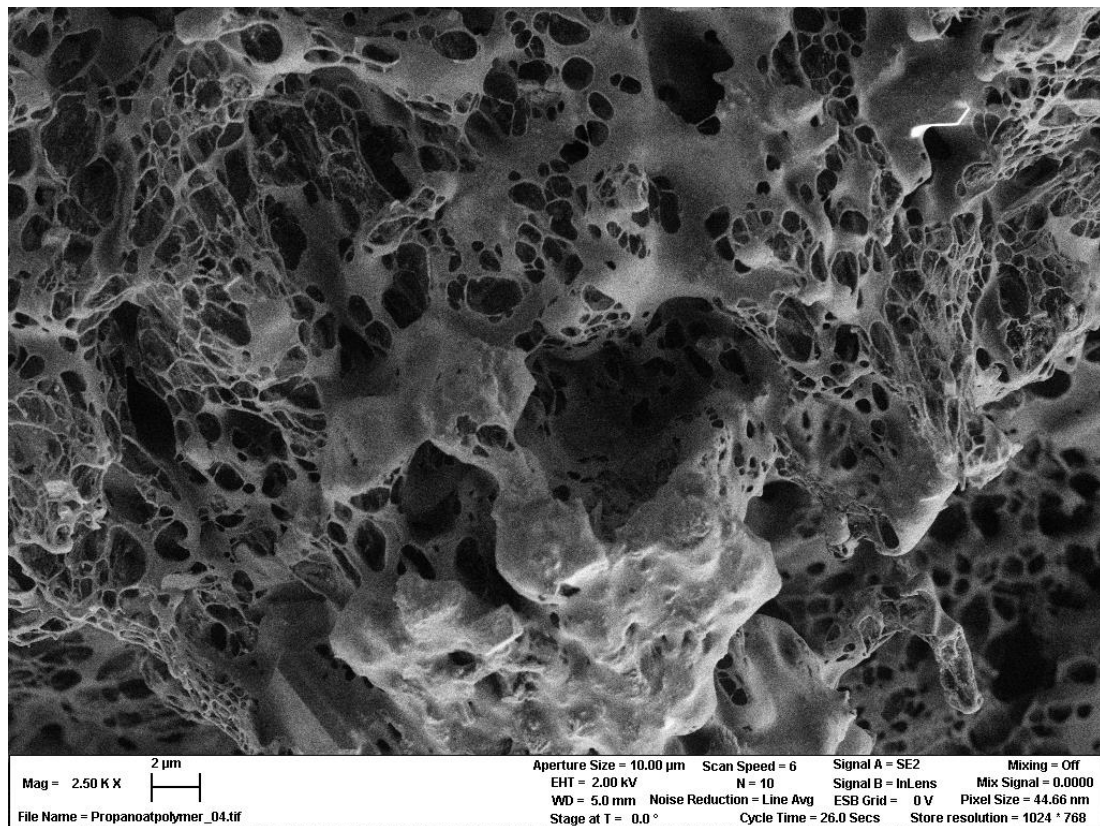
**Anhang 27:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(butanoat-thymolat)phosphazenen (4% ig).



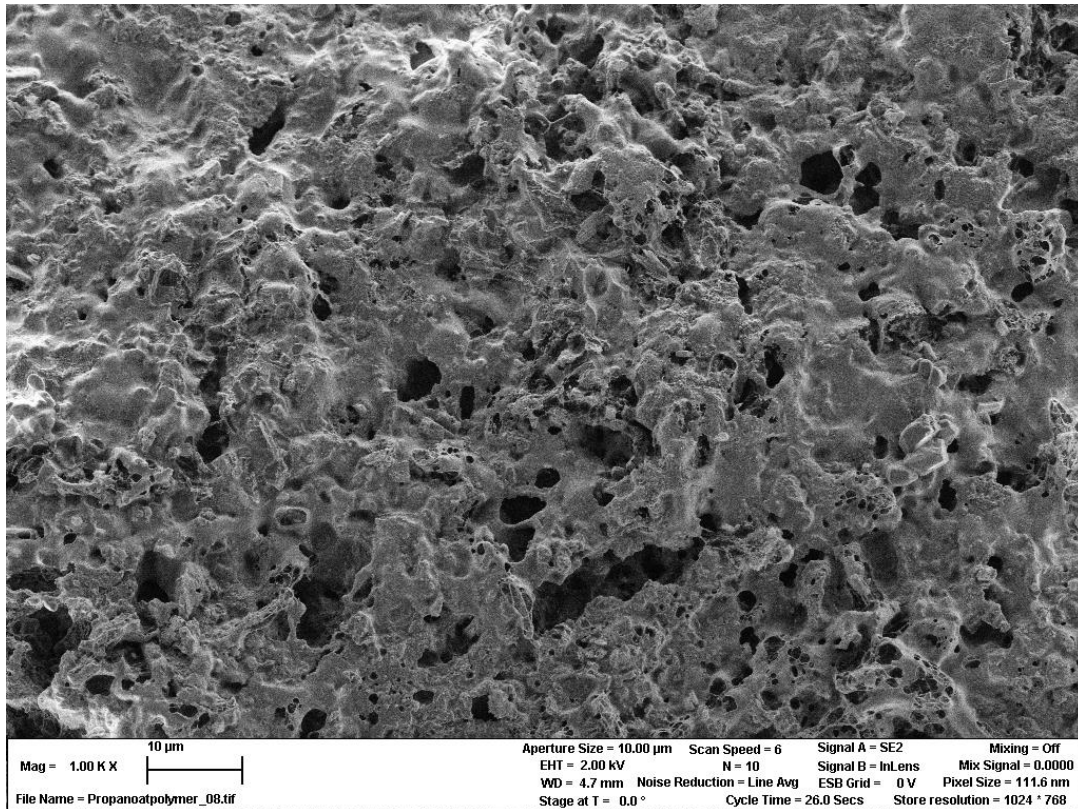
**Anhang 28:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(butanoat-thymolat)phosphazenen(4% ig).



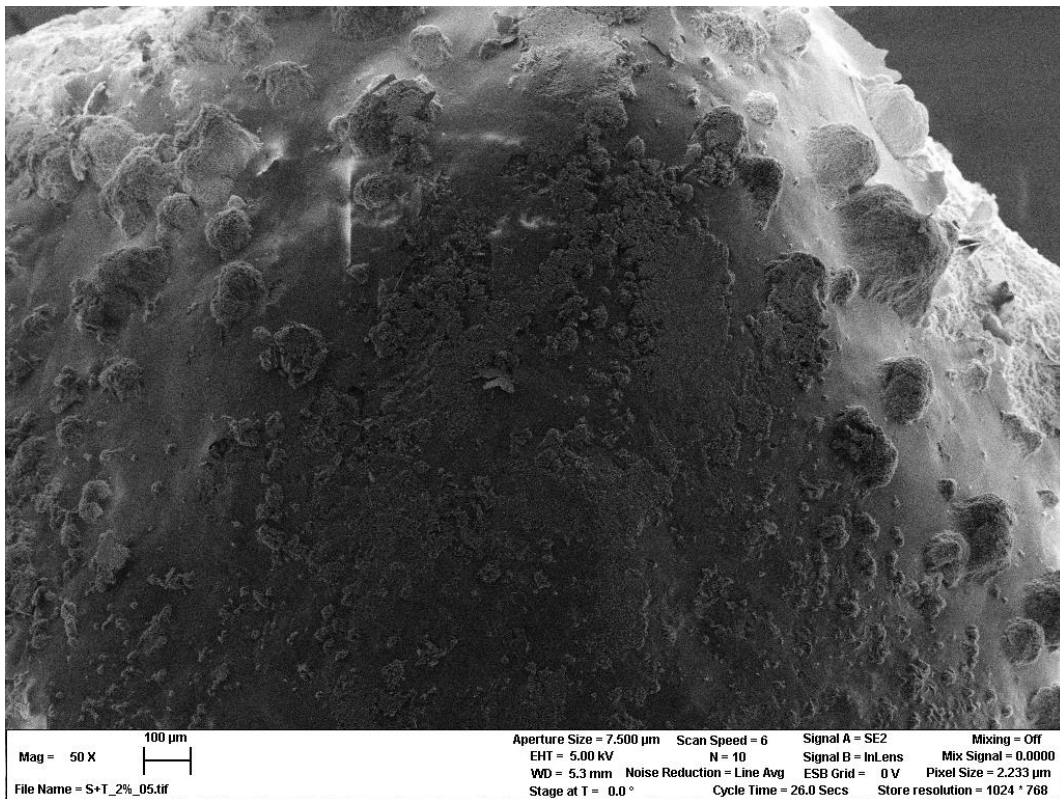
**Anhang 29:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(butanoat-thymolat)phosphazen(4%ig).



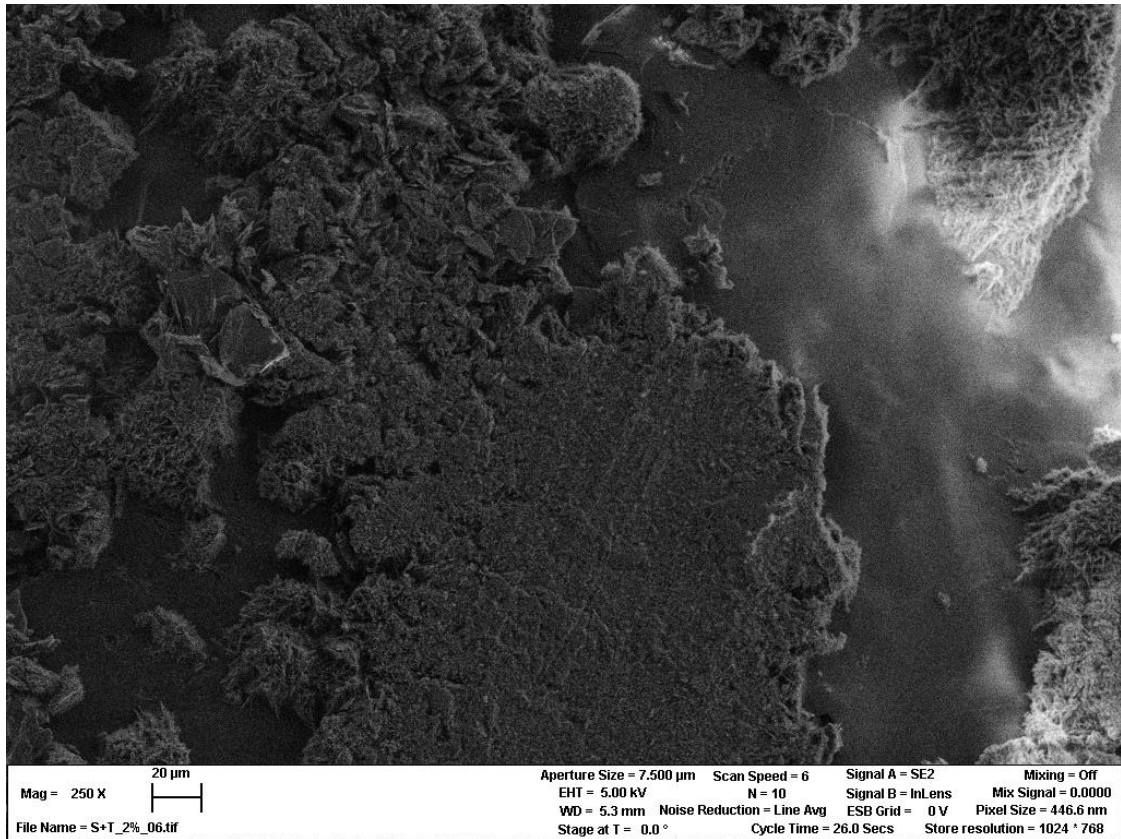
**Anhang 30:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(tymolat-Propanoat)phosphazen(4%ig).



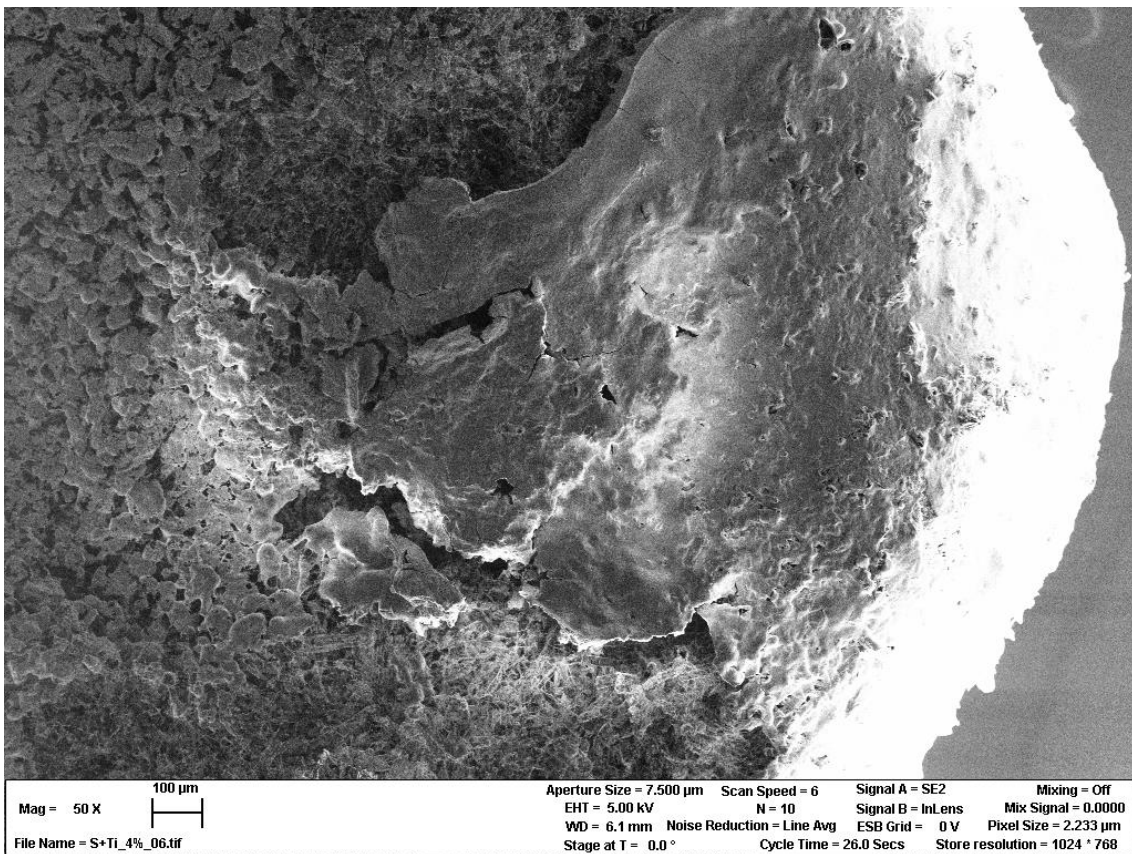
**Anhang 31:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(tymolatpropanoat)phosphazen(4%ig).



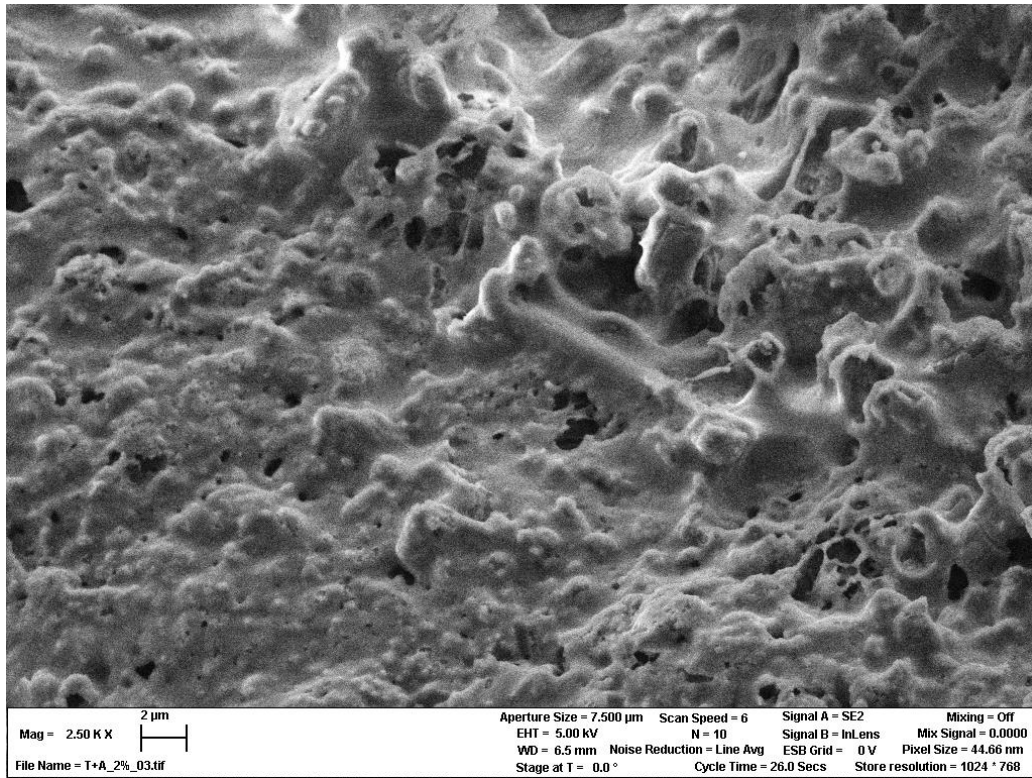
**Anhang 32:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(stearatiglinat)phosphazen(2%ig).



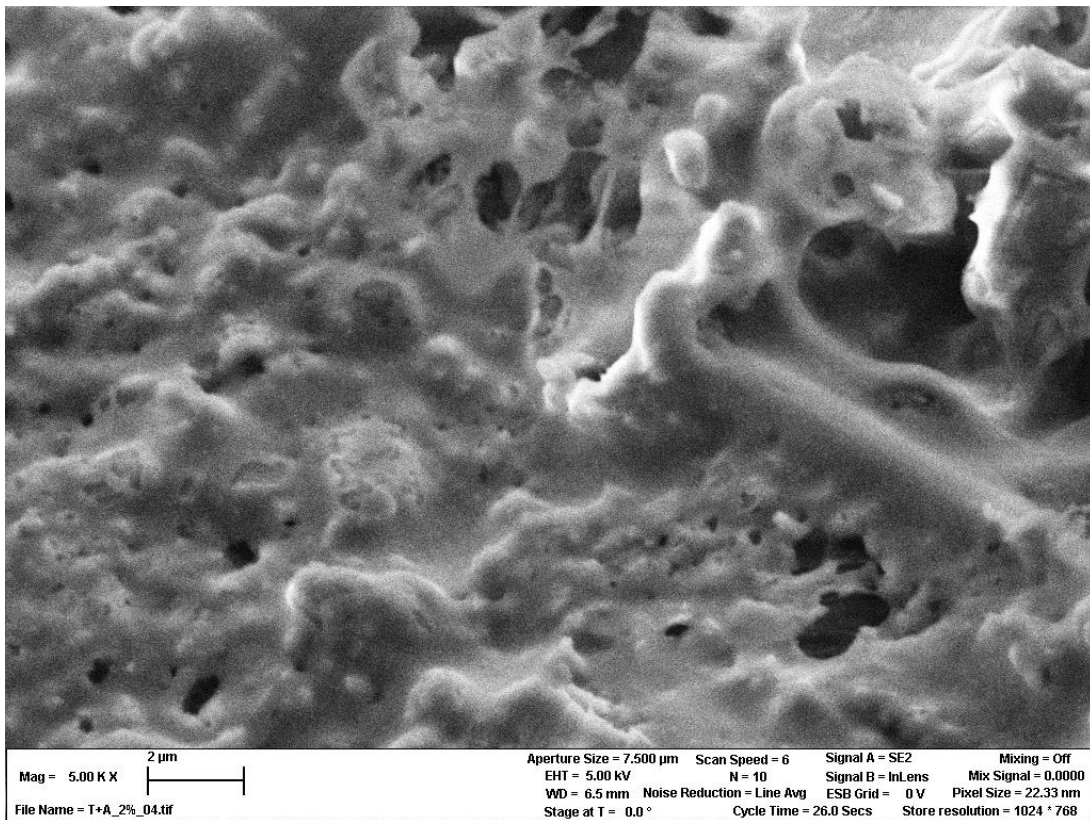
**Anhang 33:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(stearatiglinat)phosphazenen(2%ig).



**Anhang 34:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(stearatiglinat)phosphazenen(4%ig).

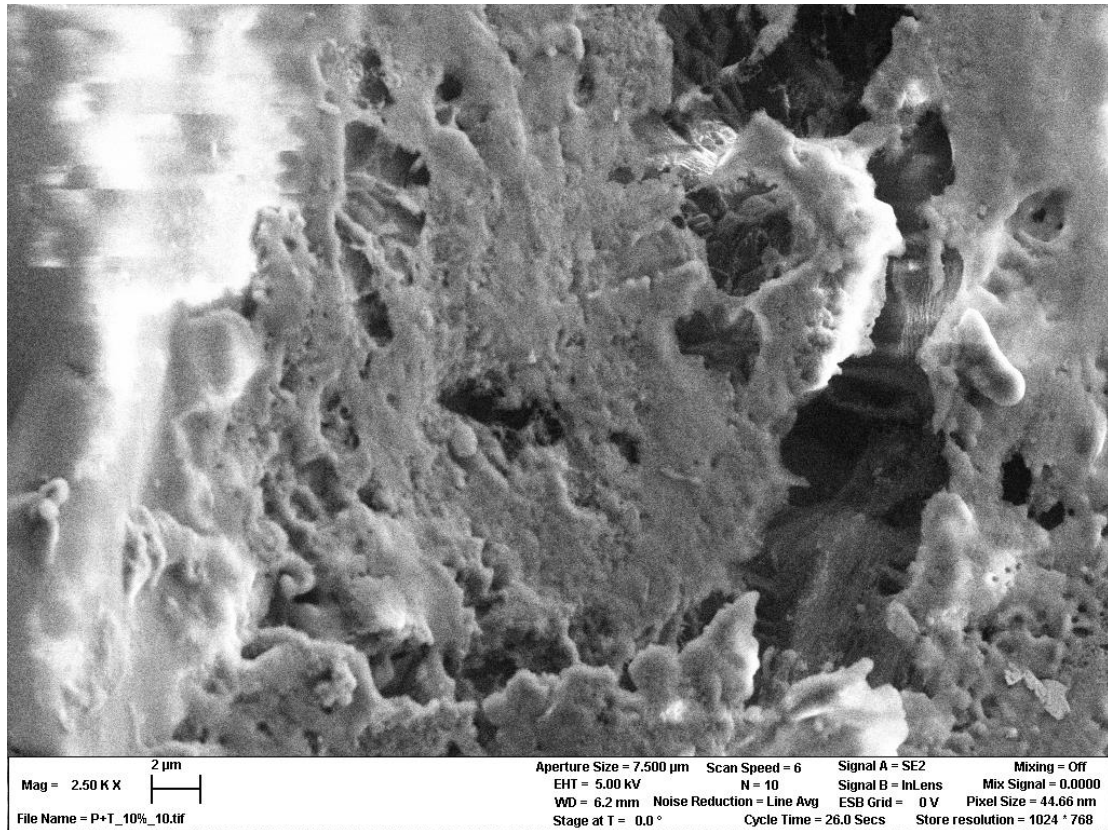


**Anhang 35:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(acetatthymolat)phosphazen(2%ig).

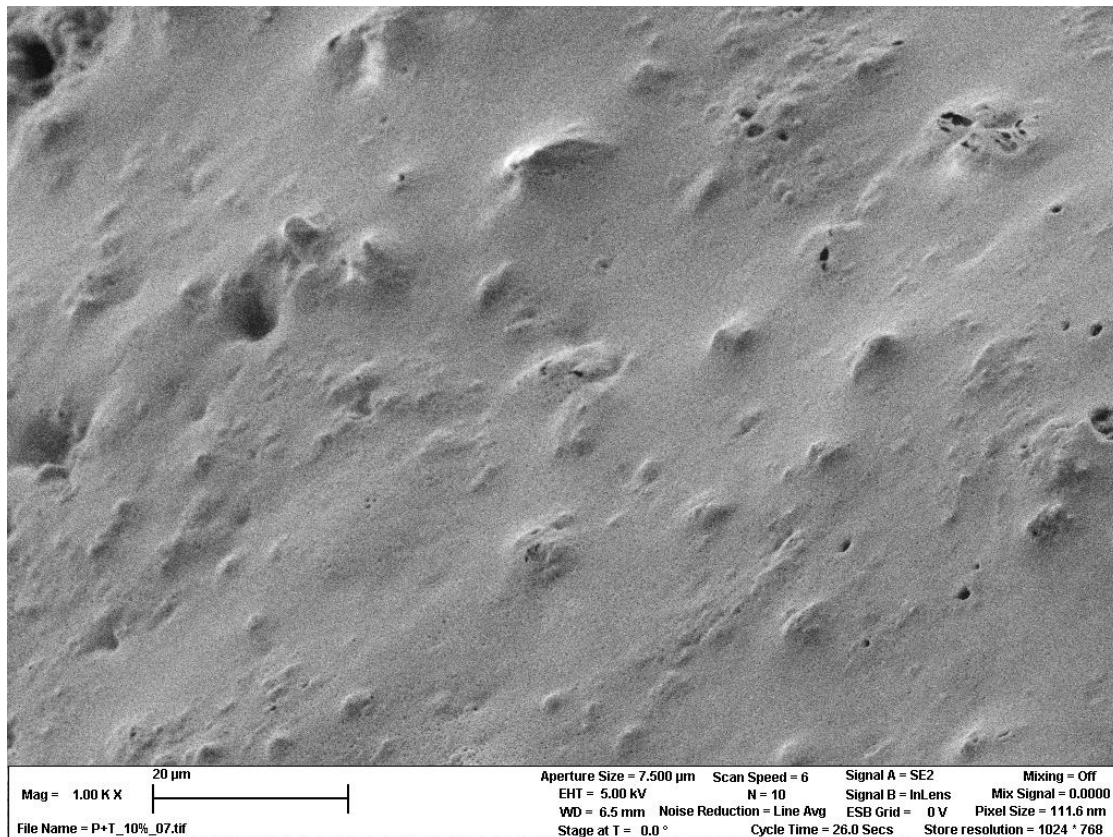


**Anhang 36:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(acetatthymolat)phosphazen(2%ig).

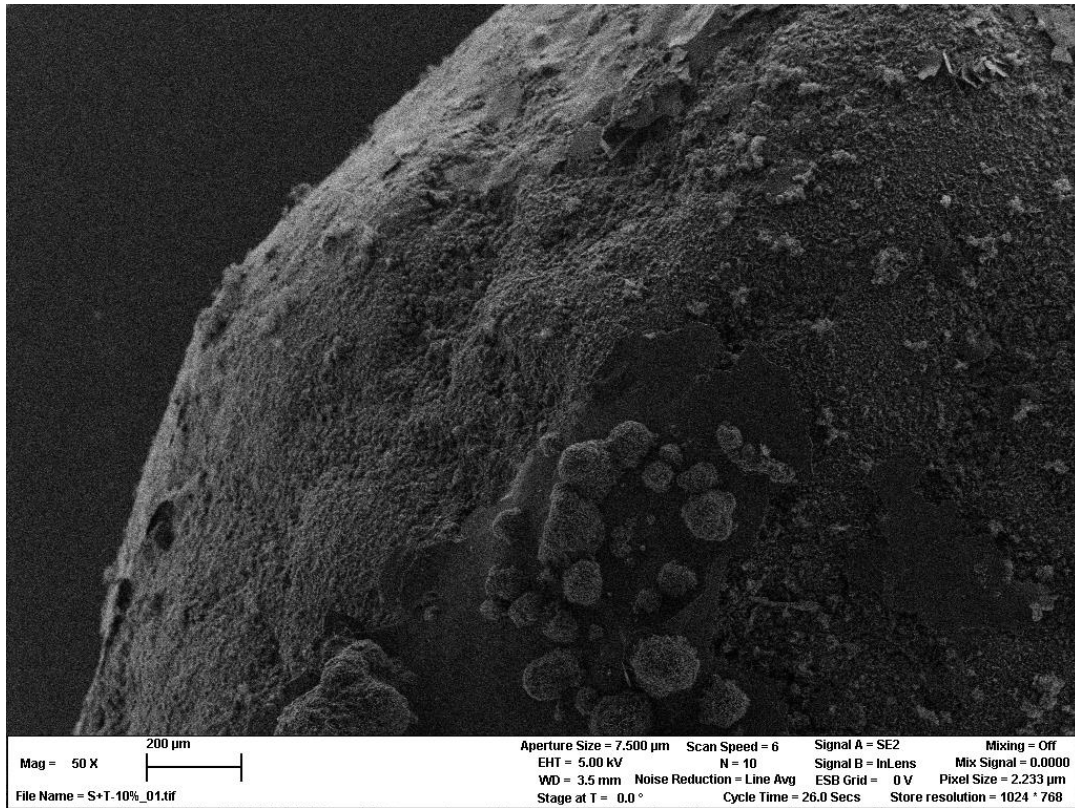




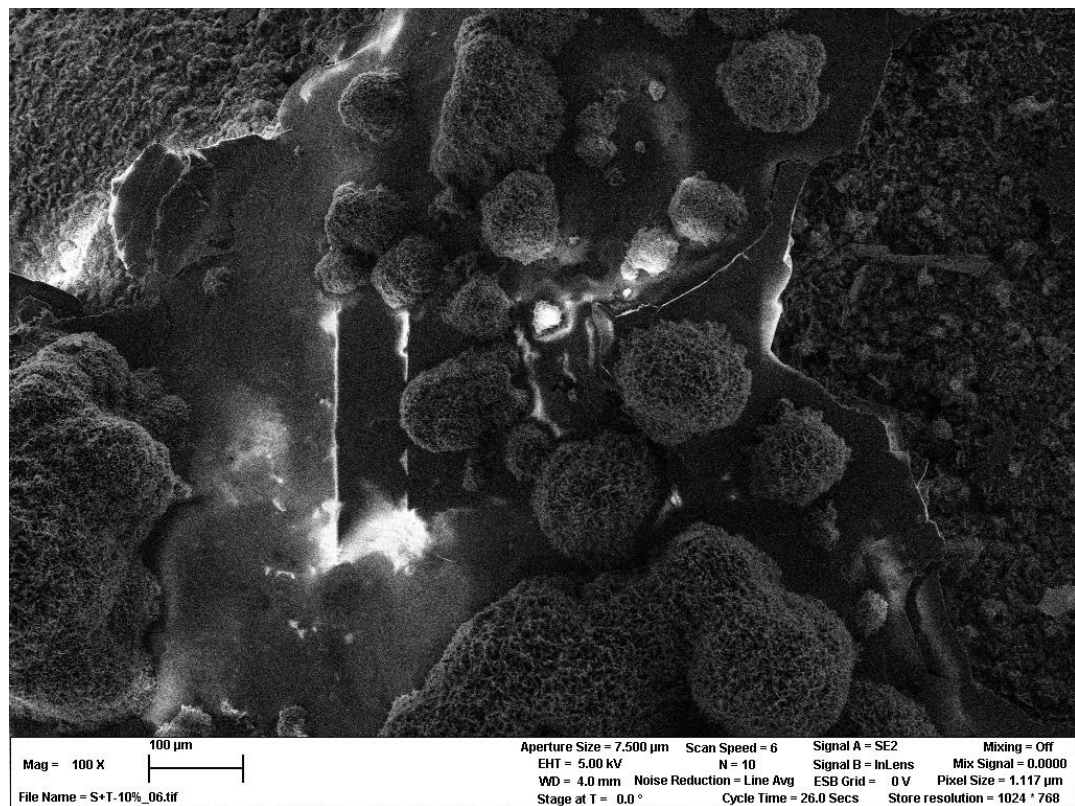
**Anhang 37:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(tymolatpropanoat)phosphazen(10% ig).



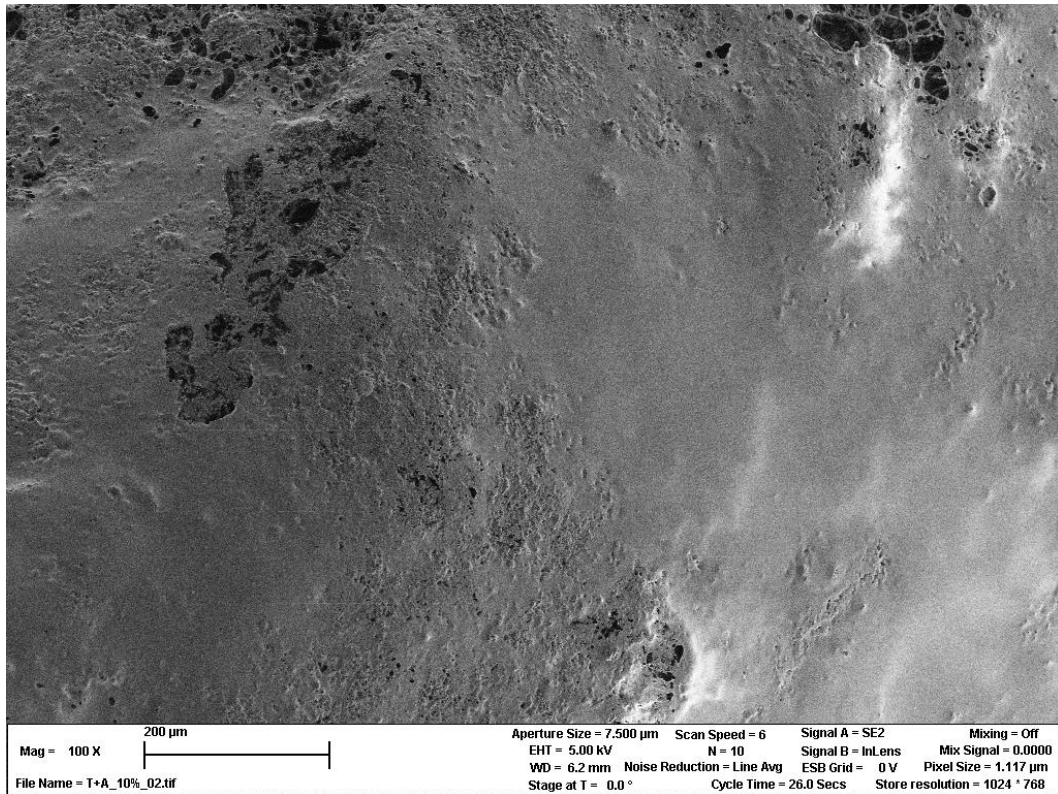
**Anhang 38:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(tymolatpropanoat)phosphazen(10% ig).



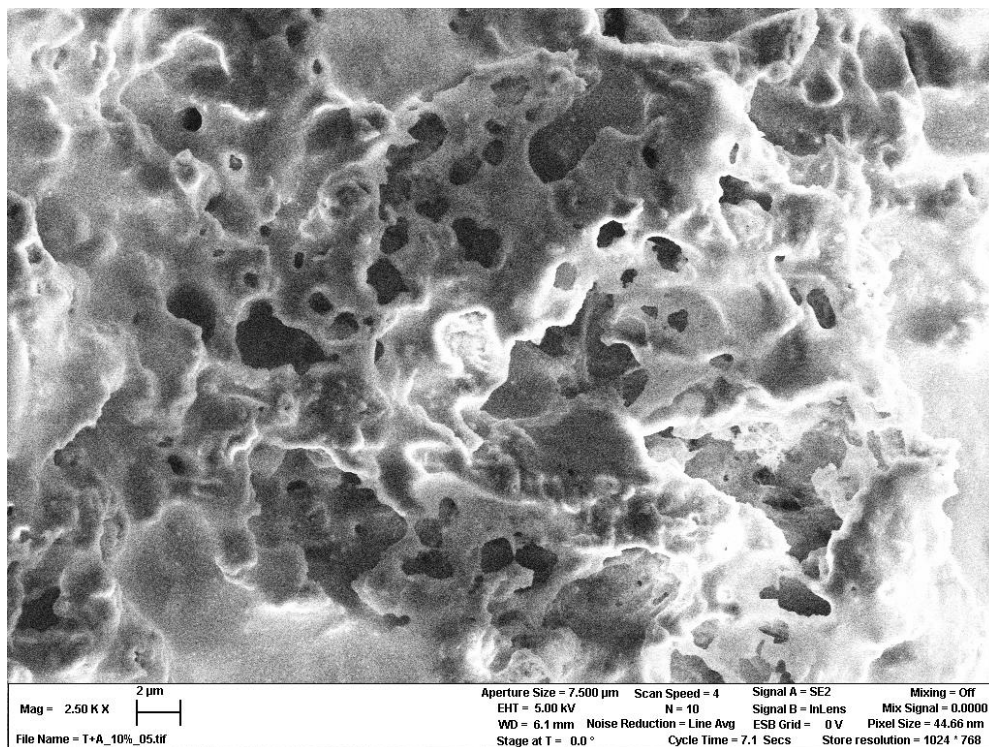
**Anhang 39:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(stearat-tiglinat)phosphazenen(10% ig).



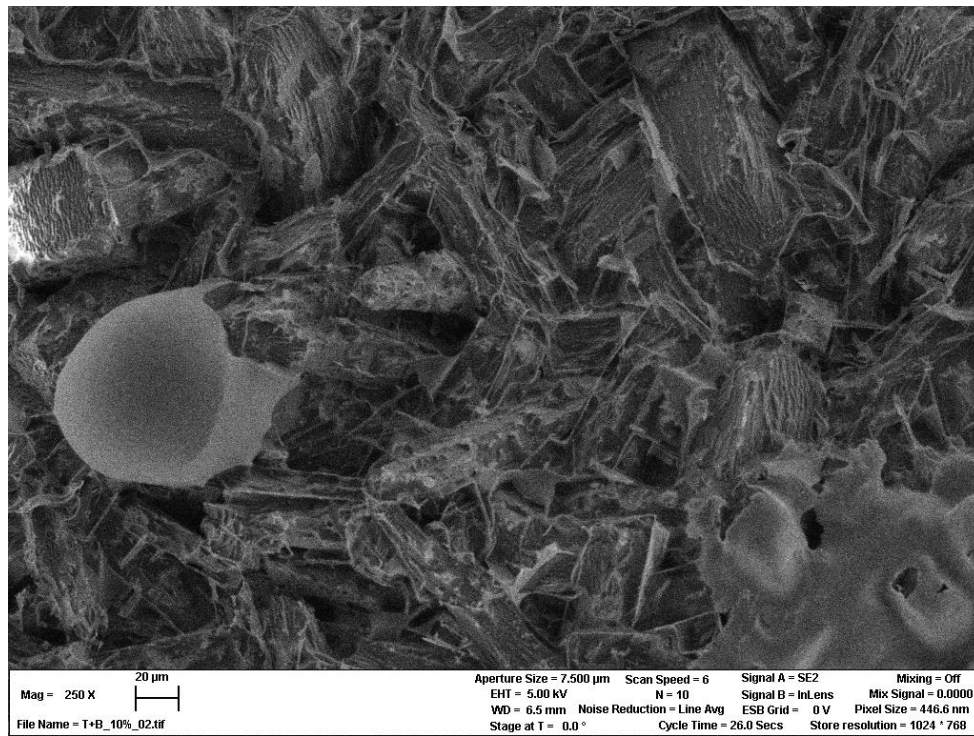
**Anhang 40:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(stearat-tiglinat)phosphazenen(10% ig).



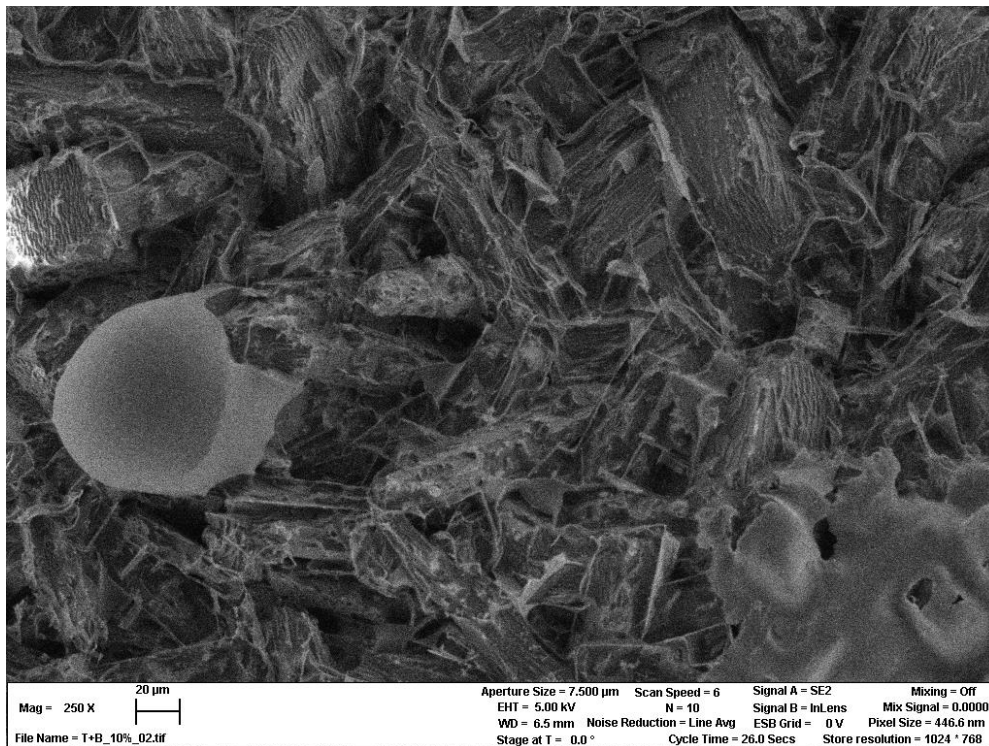
**Anhang 41:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(acetatymolat)phosphazenen(10%ig).



**Anhang 42:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(acetatymolat)phosphazenen(10%ig).

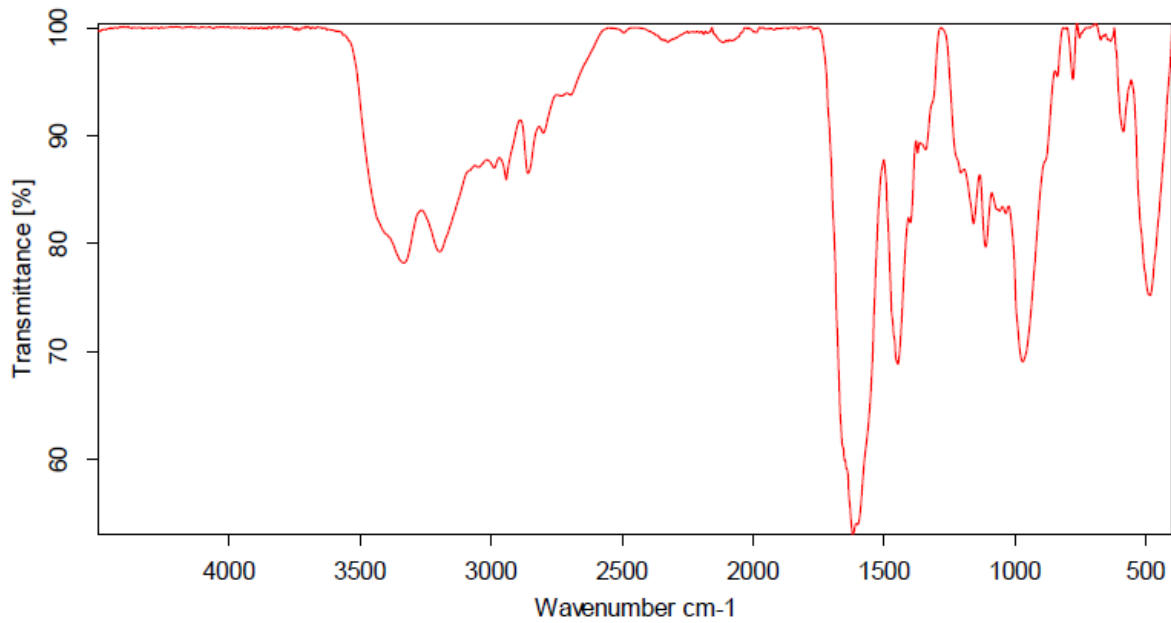


**Anhang 43:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(butanoat - thymolat)phosphazen(10%ig).



**Anhang 44:** Elektronenmikroskopaufnahme der hergestellten Harnstoffbeschichtung bestehend aus Poly(butanoat - thymolat)phosphazen(10%ig).

## Spektrum

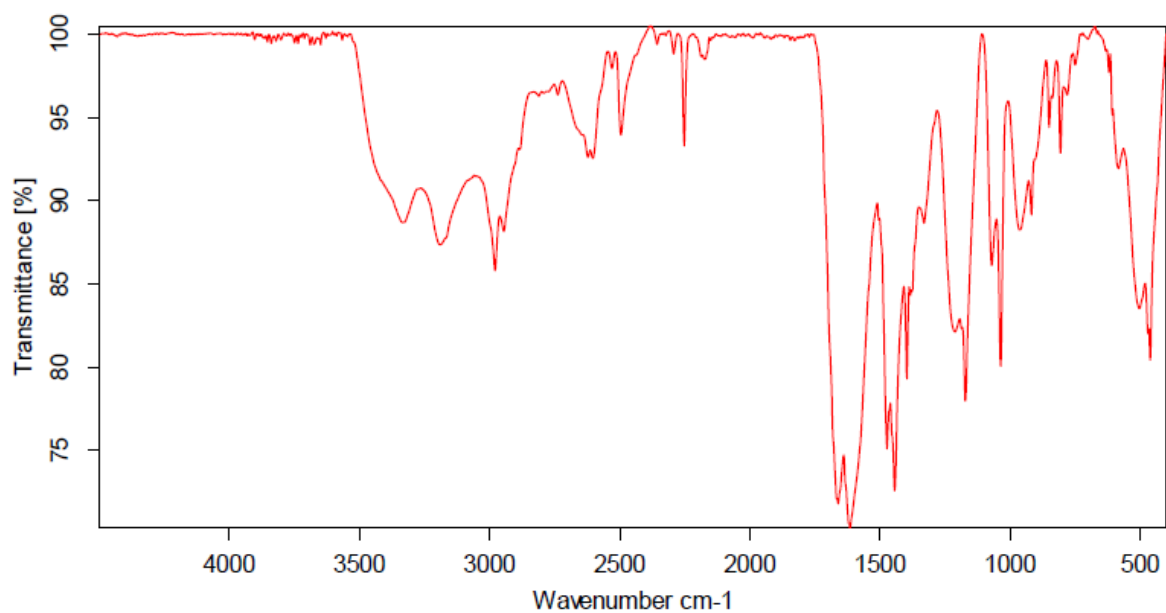


## Bandensuche

Wave number  
3331.061677  
3197.292382  
2859.728105  
1620.395447  
1447.146736  
1158.649842  
1112.025299  
970.447226  
779.246060  
586.066420  
483.623225

**Anhang 45:** IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus 2-Methyl-Propan-1,3-diol und  $[\text{PNCI}_2]_n$ .

## Spektrum



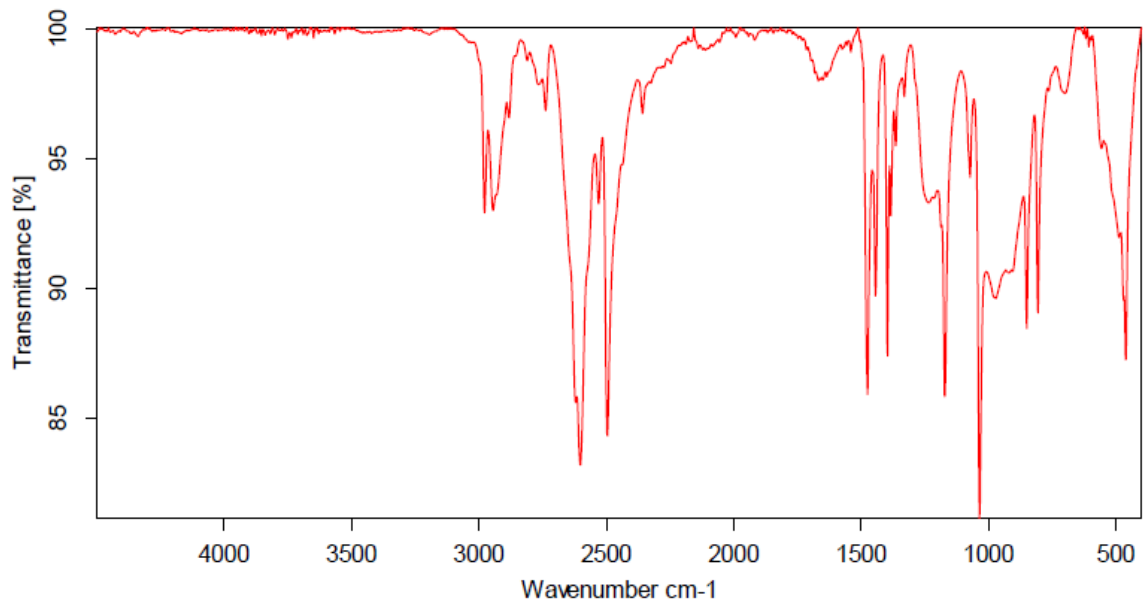
## Bandensuche

Wave number

3333.667546	963.562591
3190.871761	918.545028
2979.229275	850.363272
2603.545959	807.053213
2495.530362	503.867968
2252.630637	462.224921
2175.408737	
1660.848444	
1615.203486	
1473.448847	
1444.025532	
1396.894364	
1171.897891	
1071.309808	
1036.554456	

**Anhang 46:** IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus 2-Methyl-Propan-1,3-diol und HCCP.

## Spektrum

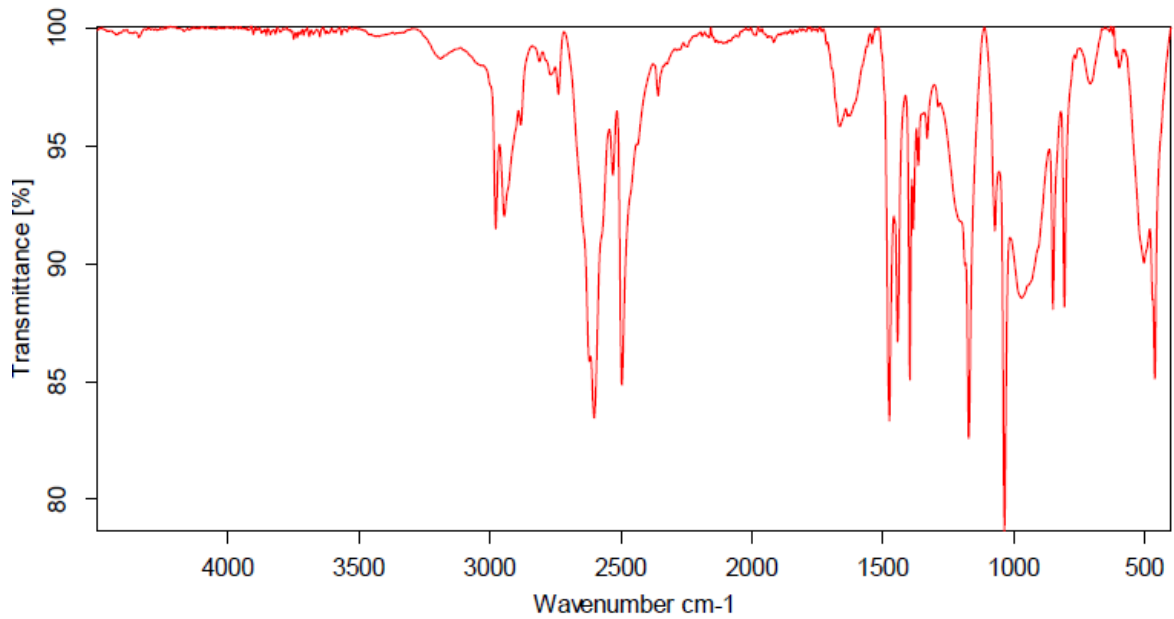


## Bandensuche

Wave number  
2978.097962  
2944.859071  
2738.605829  
2602.574143  
2530.619658  
2496.487582  
2358.230349  
1668.099158  
1474.993676  
1443.945960  
1397.025729  
1383.698344  
1364.549482  
1171.715675  
1072.361902  
1035.321089  
971.106403  
850.654487  
806.895717

**Anhang 47:** IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus Harnstoff und HCCP.

## Spektrum



## Bandensuche

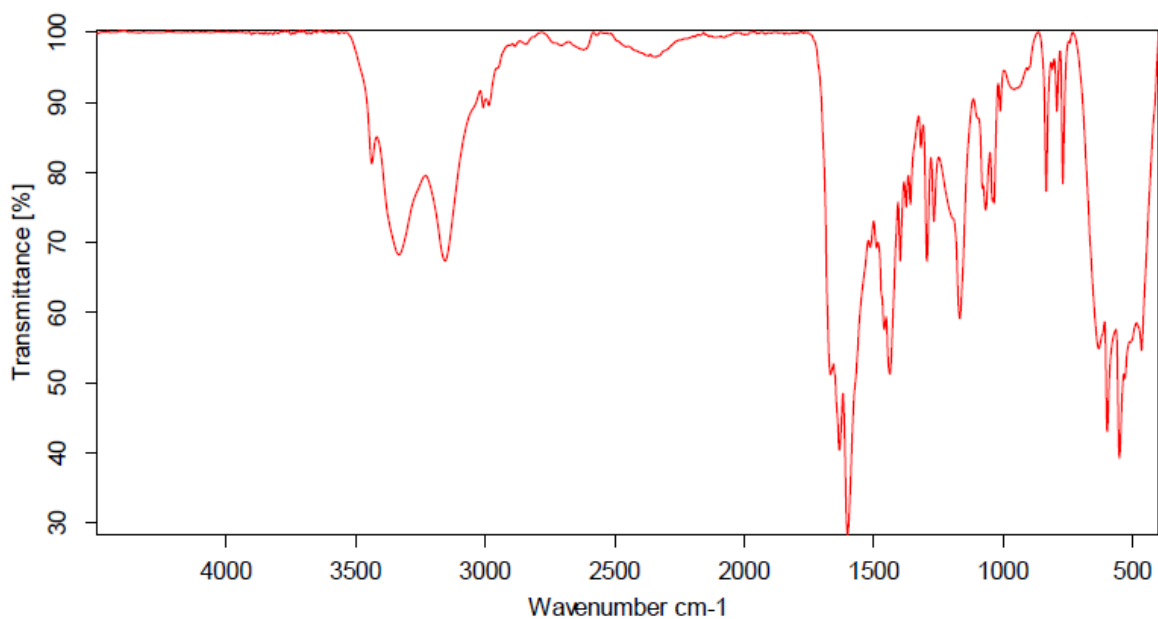
Wave number

2978.087957	1071.915074
2945.233036	1035.546857
2738.744610	970.243116
2602.406877	850.551138
2530.587406	807.106654
2496.443323	708.511170
2358.351591	503.385357
1662.824799	461.964546
1474.968250	
1443.870626	
1396.972524	
1383.534491	
1364.499573	
1330.741227	
1171.785124	

Anhang 48: IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus Eugenol und HCCP.



## Spektrum



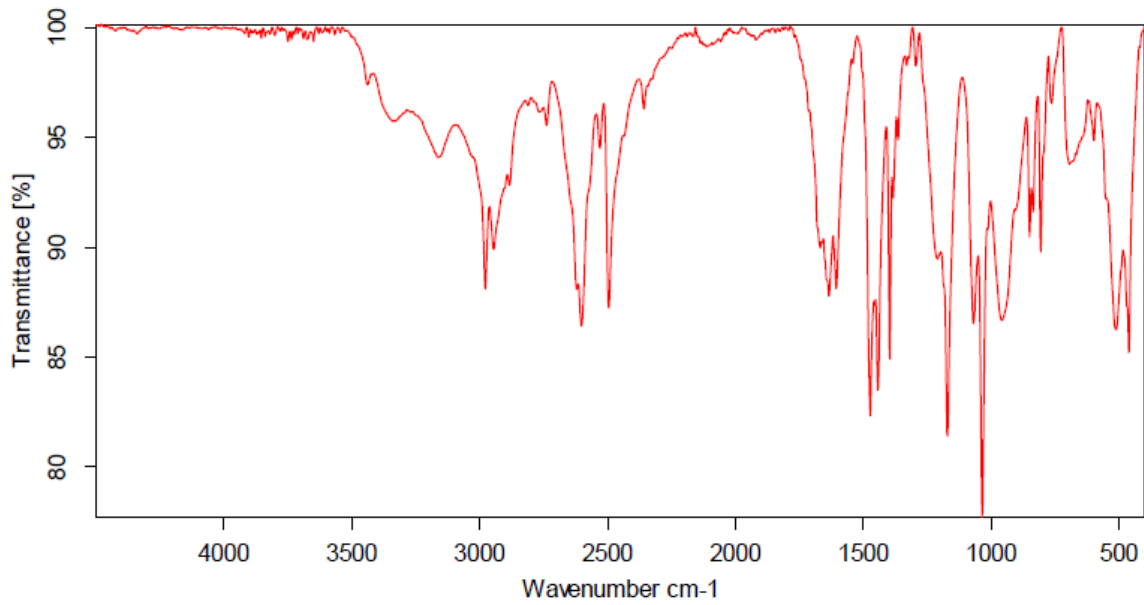
## Bandensuche

Wave number

3438.045073	834.166112
3333.591270	792.484691
3154.882217	769.794871
1632.746073	631.346242
1600.753851	598.593847
1437.862696	551.324016
1397.845698	466.001536
1375.384471	
1358.388530	
1294.714134	
1267.678453	
1167.698932	
1067.544023	
1035.543797	
1011.674050	

Anhang 49: IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus Ethandiol und  $[\text{PNCI}_2]_n$ .

## Spektrum

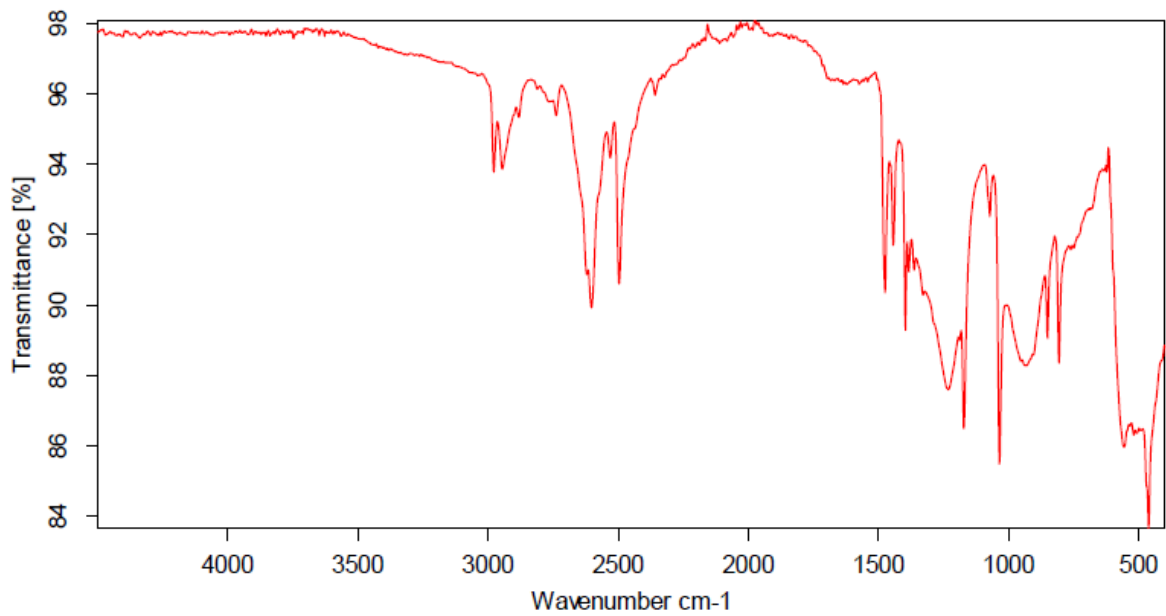


## Bandensuche

Wave number	
3162.416377	1035.237044
2978.335266	958.677853
2945.673272	850.276638
2738.650559	836.651445
2602.321302	806.805786
2530.325500	763.970570
2495.814515	694.392772
2358.426690	598.876822
1634.572465	511.565274
1606.300827	461.952775
1473.698393	
1443.669577	
1397.025258	
1364.511815	
1295.080212	
1171.493909	
1070.018527	

Anhang 50: IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus Ethandiol und HCCP.






## Spektrum














## Bandensuche




Wave number  
2978.219439  
2945.522486  
2602.888783  
2496.678272  
1474.835944  
1443.675462  
1396.731453  
1232.087358  
1171.841861  
1072.084812  
1035.146642  
936.648152  
851.066473  
806.915728  
462.294606



**Anhang 51:** IR-Spektren der chemischen Beschichtung aus Oxamid und HCCP.

Chemikalie	Gefahrenpiktogramm	H- und P-Sätze
Phosphor-(III)-chlorid	 "Gefahr"	H300+H330, H373; H314 P260, P280, P301+P310, P330, P303+P361+P353, P304+P340, P310, P305+P351+P338, P402+P223
Aceton	 "Gefahr"	H225, H319, H336 P210, P233, P305+P351+P338
Ammoniak	 "Gefahr"	H221, H331, H314, H400 P210, P260, P280, P273, P304+P340, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P315, P377, P381, P405, P403
Acetonitril	 "Gefahr"	H225, H332, H302, H312, H319 P210, P240, P302+P353, P305+P351+P338, P403+P233
Tetrahydrofuran	 "Gefahr"	H225, H302, H319, H335, H351 EUH019 P210, P280, P301+P312+P330, P305+P351+P338,





		P370+P378, P403+P235
<b>Butyllithium in Hexan(1.6 mol/L)</b>	 <p>“Gefahr”</p>	H225, H250, H260, H304, H314, H336, H361f, H373, H411 EUH014 P201, P231+P232, P280, P305+P351+P338, P370+378, P422
<b>Phosphor-(V)-chlorid</b>	 <p>“Gefahr“</p>	H302, H330, H314, H373 EUH014, EUH029 P280, P301+P330+P331, P304+P340, P305+P351+P338 P309+P310
<b>Chloroform, Chloroform-<i>d</i></b>	 <p>”Gefahr”</p>	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372 P261, P281, P305+P351+P338, P311
<b>Hexachlorcyclotriphosphazen</b>	 <p>”Gefahr”</p>	H314, H318 EUH014, P260, P303+P361+P353, P305+P351+P338,




		P301+P330+P331, P405, P501
<b>Dichlormethan</b>	 "Achtung"	H315, H319, H335, H336, H351, H373 P261, P281, P305+P351+P338
<b>Diethylether</b>	 "Gefahr"	H224, H302, H336 EUH019, EUH066 P210, P240, P403+P235
<b>Ethanol</b>	 "Gefahr"	H225 P210
<b>Oxamid</b>	 "Achtung"	H302, H315, H319 P305+P351+P338
<b>Triethylamin</b>	 "Gefahr"	H225, H302, H311+H331, H314, H335 P210, P280, P303+P361+P353, P304+P340, P310, P305+P351+P338, P403+P233
<b>Sulfurylchlorid</b>	 "Gefahr"	H330, H314, H335 EUH014 P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P310, P305+P351+P338
<b>Hexamethyldisilazan</b>	 	H225, H302, H311+H331, H314




	“Gefahr“	P210, P280, P301+P330+P331, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338, P308+P310, P403+P235
<b>Lithium-bis(trimethylsilyl)amid</b>	 “Gefahr“	H228, H314, H318 P210, P280, P305+P351+P338, P309, P310, P402
<b>L-Alanin-ethylester- hydrochlorid<sup>□</sup></b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.
<b>2,4-Diaminobenzoesäure</b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.
<b>L-Glycin-ethylester- hydrochlorid</b>	 “Gefahr“	H318 P280, P305+P351+P338
<b>n-Heptan</b>	 “Gefahr“	H225, H304, H315, H336, H410 P210, P240, P273, P301+P330+P331,






		P302+P352, P403+P233
<b>Caliumhydrid</b>	 "Gefahr"	H260 P223, P231+P232, P370+P378
<b>Poly(dichloro)phosphazene</b>	 "Gefahr"	H226, H314 P280, P305+P351+P338 P310
<b>(Trimethylsilyl)phosphorimidoyltrichlorid</b>	Keine Einstufung nach GHS.	Keine Einstufung nach GHS.
<b>Harnstoff</b>	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.
<b>Poly(diglycinethylester)phosphazen</b>	Keine Einstufung nach GHS.	Keine Einstufung nach GHS.
<b>Poly(dialaninethylester)phosphazene</b>	Keine Einstufung nach GHS.	Keine Einstufung nach GHS.
<b>Poly(dioxamid)phosphazene</b>	Keine Einstufung nach GHS.	Keine Einstufung nach GHS.
<b>DMSO-<i>d</i><sub>6</sub></b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.



<b>Thymol</b>	 “Gefahr“	H302, H314, H411 P260, P273, P280, P301+P312, P303+P361+P353 P305+P351+P338
<b>Natriumacetat</b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.
<b>Natriumpropanoat</b>	 “Achtung“	H319 P264, P280, P305+P351+P338 P337+P313
<b>Eugenol</b>	 “Achtung“	H302, H315, H317, H319 P301+P330+P331 P312, P302+P352, P333+ P313, P337+P313, P280
<b>Natriumbutanoat</b>	 “Achtung“	H315,H319,H335 P280, P332+P313, P337+P313, P302+P352, P305+P351+P338

<b>Prenol</b>	 „Gefahr“	H226, H302, H314 P210, P280, P301+ P312, P303, P361, P353, P304+P340+P310 P305+P351+P338
<b>Ethandiol</b>	 „Achtung“	H302, H373 P301+P312+P330 P314
<b>Tiglinsäure</b>	 „Gefahr“	H314 P280, P305+P351+P338 P310
<b>2-Methylpropan-1,3-diol</b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.
<b>Stearinsäure</b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß

	67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.
<b>Ölsäure</b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.
<b>Menthol</b>	 „Achtung“	H315, H319 P302+P352, P305+P351+P338
<b>n-Pentan</b>	  „Gefahr“	H225, H304, H336, H411 P210, P273, P301+P310+P331
<b>Propan-1,3-diol</b>	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht als gefährlich eingestuft.	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Dieser Stoff ist gemäß Richtlinie 67/548/EWG nicht

		als gefährlich eingestuft.
<b>Histamin</b>		
<b>Sorbinsäure</b>	 „Achtung“	H315, H319 P264, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P332+P313, P337+P313
<b>Oxalsäure</b>	 „Gefahr“	H302+H312 H318 P264, P270, P280, P302+P352+P312 P305+P351+P338 + P310, P501
<b><i>n</i>-Hexan</b>	  „Gefahr“	H225, H304, H315, H336, H361f, H373, H411 P201, P210, P273, P301+P330+P331, P302+P352, P308+P313
<b>Toluol</b>	 „Gefahr“	H225, H304, H315, H336, H361d, H373 P210, P240, P301+P310+P330, P302+P352, P314, P403+P233

Anhang 52: Sicherheitshinweise der genutzten Chemikalien. <sup>[87,88]</sup>

CAS-Nr.	Stoffname (IUPAC) und Kat.	Verfahren	Eingesetzte Menge
109-72-8	Butyllithium, R:2	Reaktion	500 mL
67-66-3	Chloroform, K:2, R:2	Reaktion	300 mL
865-49-6	Chloroform- <i>d</i> K:2, R:2	NMR-Lösungsmittel	180 mL
75-09-2	Dichlormethan, K:2	Reaktion	300 mL
142-82-5	<i>n</i> -Heptan, K:2, R:2	Fällungsmittel	1200 mL
109-99-9	Tetrahydrofuran, K:2	Lösungsmittel	5000 mL
110-54-3	<i>n</i> -Hexan K:2, R:2	Fällungsmittel	2000 mL
108-88-3	Toluol, K:2, R:2	Lösungsmittel	5600 mL

Anhang 53: Verwendete KMR-Stoffe Kategorien GHS 1A, 1B und 2. <sup>[87, 89]</sup>

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made”, *Sci. Adv.*, 3 (7), S. e1700782, **2017**.
- [2] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law, “Plastic waste inputs from land into the ocean.”, *Science* (347), S. 768–771, **2015**.
- [3] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz, “Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments”, *Philos. Trans. R. Soc.* (364), S. 1985–1998, **2009**.
- [4] J. Zalasiewicz, C. N. Waters, J. I. do Sul, P. L. Corcoran, A. D. Barnosky, A. Cearreta, M. Edgeworth, A. Gałuszka, C. Jeandel, R. Leinfelder, J.R. McNeill, W. Steffen, C. Summerhayes, M. Waples, M. Williams, A. P. Wolfe, Y. Yonah, “The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene”, *Anthropocene* (13), S. 4–17, **2016**.
- [5] G. Galili, R. Amir, A. R. Fernie, “The Regulation of Essential Amino Acid Synthesis and Accumulation in Plants”, *Annu. Rev. Plant Biol.*, (67), S. 153–78, **2016**.
- [6] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cicle\\_del\\_nitrogen\\_de.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cicle_del_nitrogen_de.svg)
- [7] Q. Paris, “The von Liebig Hypothesis”, *American Journal of Agricultural Economics*, 74(4), 1019, **1992**.
- [8] J. Humphreys, R. Lan, S. Tao, “Development and Recent Progress on Ammonia Synthesis Catalysts for Haber-Bosch Process”, *Advanced Energy & Sustainability Research Open Access*, 2(1), **2021**.
- [9] T. I. Roberts, “The Role of Fertilizer in Growing the World’s Food”, *Better Crops*, 93(2), S. 12-15, **2009**.
- [10] Y. Yea, H. Hao, W. Guo, Y. Liua, S. W. Changb, D. D. Nguyenb, H. Liangc, J. Wangd, “A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management.”, *Bioresource Technology*, **2018**.
- [11] P. Milani, D. Franca, A. G. Balieiro, R. Faez, „Polymers and its applications on agriculture”, *Polimeros*, 27(3), S.256-266, **2017**. [12] K. McKague, K. Reid, H. Simpson, “Environmental Impacts of Nitrogen Use in Agriculture”, *Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs Ontario (Kanada)*, **2005**.
- [13] P. Heffer, M. Prud’homme, “Global nitrogen fertiliser demand supply: tend, current level outlook”, *International Fertilizer Association*, **2016**.

- [14] R.T. Venterea, T. Ochsner, "Urea Decreases Nitrous Oxide Emissions Compared with Anhydrous Ammonia in a Minnesota Corn Cropping System", *Soil Science Society of America Journal*, 74(2), S.407-418, **2010**.
- [15] G.P. Robertson, P.M. Vitousek, "Nitrogen in Agriculture: Balancing the cost of an Essential Resource", *Annu. Rev. Environ. Resour.*, (34), S.97-125, **2009**.
- [16] S.I. Sempheo, H.T. Kim, E. Mubofu, A. Hilonga, "Meticulous Overview on the Controlled Release Fertilizers", *Advances in Chemistry*, S. 1-16, **2014**.
- [17] A. Shaviv, "Controlled release fertilizers", *Proceeding of the IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers*, International Fertilizer Industry Association, Frankfurt, Deutschland, **2005**.
- [18] M.E. Trenkel, "Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture", *International Fertilizer Industry Association*, Paris, Frankreich, **2010**.
- [19] M. Wagner, C. Scherer, D. Alvarez-Munoz, N. Brennholt, X. Bourrain, S. Buchinger, E. Fries, C. Grosbois, J. Klasmeier, T. Marti, S. Rodriguez-Mozaz, R. Urbatzka, A.D. Vethaak, M. Winther-Nielsen, G. Reifferscheid, "Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know", *Environmental Sciences Europe*, (26:12), **2014**.
- [20] M. Y. Naz, S. A. Sulaiman, "Attributes of natural and synthetic materials pertaining to slow-release urea coating industry", *Rev. Chem. Eng.*, 0, **2016**.
- [21] H. R. Allcock, "Generation of structural diversity in polyphosphazenes", *Appl. Organometal. Chem.*, (27), S. 620- 629, **2013**.
- [22] S. Rothmund, I. Teasdale, "Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review", *Chem. Soc. Rev.*, (45), S. 5200-5215, **2016**.
- [23] N.L. Morozowich, R.J. Mondschein, H.R. Allcock, „Comparison of the Synthesis and Bioerodible Properties of N-Linked Versus O-Linked Amino Acid Substituted Polyphosphazenes", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**.
- [24] S. Bilge, "Studies on the mechanism of phosphazene ring-opening polymerization", *Turk. J. Chem.*, (25), S. 745-756, **2011**.
- [25] H. R. Allcock, "Polyphosphazenes", *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2017**.
- [26] B. Wang, E. Rivard, I. Manners, "A New High Yield Synthesis of Cl<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub>, a Monomeric Precursor for the Preparation of High Molecular Weight Polyphosphazene", *Inorg. Chem.*, (41), S. 1690–1691, **2002**.

- [27] M.K. Moore, K. Matyjaszewski, Michael L. White, "Synthesis of Polyphosphazene Block Copolymers Bearing Alkoxyethoxy and Trifluoroethoxy Groups", *Macromolecules*, (26), S.6741-6748, **1993**.
- [28] H.R. Allcock, T.J. Fuller, D.P. Mack, K. Matsumura, K.M. Smeltz, "Synthesis of Poly[(amino-acid-ester)phosphazenes]", *Macromolecules*, 10 (4), S. 824-830, **1977**.
- [29] X. Wei, G. Zhang, L. Zhou, J. Li, "Synthesis and characterization of hydrophobic amino-based polyphosphazene microspheres with different morphologies via two strategies", *Applied Surface Science*, (419), S. 744-752, **2017**.
- [30] L. Zhu, Y. Xu, W. Yuan, "One-pot synthesis of poly(cyclotriphosphazene-co-4, 4(-sulfonyldiphenol) nanotubes via an in situ template approach", *Adv. Mater.*, 18 (22), S.2997-3000, **2006**.
- [31] J.W. Fu, X.B. Huang, Y. Zhu, "Rapid fabrication and formation mechanism of cyclotriphosphazene-containing polymer nanofibers", *Eur. Poly. J.*, 44 (11), S. 3466-3472, **2008**.
- [32] W. Wei, X.B. Huang, K.Y. Chen, "Fluorescent organic-inorganic hybrid polyphosphazene microspheres for the trace detection of nitroaromatic explosives", *RSC Adv.*, 2 (9), S. 3765-3771, **2012**.
- [33] T.J. Pan, X.B. Huang, H. Wei, "Intrinsically fluorescent microspheres with superior thermal stability and broad ultraviolet-visible absorption based on hybrid polyphosphazene material", *Macromol. Chem. Phys.*, 213 (15), S. 1590-1595, **2012**.
- [34] Z. Huang, F. Zheng, S. Chen, X. Lu, C.G.C.E. van Sittert, Q. Lu, "A strategy for the synthesis of cyclomatrixpolyphosphazene nanoparticles from nonaromatic monomers", *RSC Adv.*, (6), S. 75552-75561, **2016**.
- [35] W. Wei, X. Huang, X. Zhao, P. Zhang, X. Tang, "A rapid and efficient strategy for preparation of super-hydrophobic surface with cross-linked cyclotriphosphazene/6F-bisphenol Acopolymer microspheres", *Chem. Commun.*, (46), S.487-489, **2010**.
- [36] H.G. Elias, "Makromoleküle Anwendungen von Polymeren", 6. Auflage, *Wiley-VCH*, **2003**.
- [37] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, "Polymer Surfaces", *John Wiley & Sons*, Chichester, **1994**.
- [38] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, "Polymer Surfaces", *Wiley-VCH*, **1998**.
- [39] D. Dieterich, H. Reiff, "Polyurethan-Dispersionen durch Schmelz-Dispergier-verfahren", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 26 (419), S. 85-106, **1972**.



- [40] D. Lawrencía, S. K. Wong, D. Y. S. Low, B. H. Goh, J. K. Goh, U. R. Ruktanonchai, A. Soottitantawat, L. H. Lee, S. Y. Tang, “Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release”, *Plants*, 10, S. 238, **2021**.
- [41] P. Nuhn, „Naturstoffchemie. Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe“, *S. Hirzel Verlag*, 2. Auflage, Stuttgart, S. 20–23, **1990**.
- [42] P. Nuhn, „Naturstoffchemie“, *S. Hirzel*, S. 23, **1997**.
- [43] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, “Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure”, *Pure &App/. Chem.*, 67(8/9), S. 1307-1375, **1995**.
- [44] D. Voet, J. G. Voet:, “Biochemistry”. *Wiley & Sons*, 3. Auflage, S. 927, **2004**.
- [45] Peter Nuhn: „Naturstoffchemie“, *S. Hirzel*, 2. Auflage, S. 466–519, **1990**.
- [46] T. J Maimone, P. S Baran, “Modern synthetic efforts toward biologically active terpenes”, *Nature Chemical Biology*, 3, S. 396–407, **2007**.
- [47] G. Genchi, “An overview on D-amino acids”, *Amino Acids*, 49, S. 1521–1533, **2017**.
- [48] J. Meessen, “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 37, *Wiley-VCH Verlag*, Weinheim, S. 657–695, **2012**.
- [49] H. Langhals, “Der Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Zusammensetzung binärer Flüssigkeiten“, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **1985**.
- [50] G. Sparcu, E. Popper, „Refraktometrische Untersuchung wässriger Lösungen von Salzmischen“, *Zeitschrift für Physikalischer Chemie*, **1935**.
- [51] DIN e.V. (Hrsg.) DIN 700 70, „Dieselmotoren-NO<sub>x</sub>-Reduktionsmittel AUS 32 – Qualitätsanforderungen“ **2005**.

- [52] J.G. Schindler, R.G. Schindler, O. Aziz, „Ein  $\text{NH}_4^+$ -selektiv-enzymatisches Durchflußsystem“, *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.*, 16, S. 447-450, **1978**.
- [53] T. Tusboi, Y. Hirano, Y. Shibata, S. Motomizu, “Sensitivity Improvement of Ammonia Determination Based on Flow-Injection Indophenol Spectrophotometry with Manganese(II)-Ion as a Catalyst and Analysis of Exhaust Gas of Thermal Power Plant”, *Analytical Science*, 18(10), S. 1141-1144, **2002**.
- [54] T. Creighton, „Protein folding coupled to disulphide bond formation, *Biol. Chem.*, 378(8), S. 731-744, **1997**.
- [55] J. Lehmann: „Die Beobachtung der Kristallisation hochpolymerer Substanzen aus der Lösung durch Kernspinresonanz.“, *Colloid & Polymer Science.*, 212, 2, S. 167–168, **1966**.
- [56] H. R. Allcock, “Crosslinking Reactions for the Conversion of Polyphazenes into Useful Materials”, *Chem. Mater.*, 6(9), S. 1476-1491, **1994**.
- [58] E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin, B. C. Smith, “5. Lithium Bis(trimethylsilyl)amide and Tris(trimethylsilyl)amine”, *Inorganic Syntheses*, 8, S. 19-22, **1966**.
- [59] M. S. Sennett, G. L. Hagnauer, R. E. Singler, „Kinetics and Mechanism of the Boron Trichloride Catalyzed Thermal Ring-Opening Polymerization of Hexachlorocyclotriphosphazene in 1,2,4-Trichlorobenzene Solution”, *Macromolecules*, 19, S. 959-964, **1986**.
- [60] “Phosphornitrilchlorid Trimer“, *Sigma-Aldrich*, Datenblatt, abgerufen am 25. Januar **2023**.
- [61] C. Chen, X. Liu, Z. Tian, H. R. Allcock, „ Trichloroethoxy-Substituted Polyphosphazenes: Synthesis, Characterization, and Properties”, *Macromolecules*, 45, S. 9085-9091, **2012**.
- [62] X. Li, J. Dong, J. Duan, W. Shen, Z. Duan, “Nitrogen slow-release behavior of oxamide granules in two different types of paddy soils”, *Pedosphere*, 32(6), S. 856-865, **2022**.

- [63] P. Anastas, J. Warner, "Green Chemistry: Theory and Practice", *Oxford University Press: New York*, S. 30, **1998**.
- [64] C. Borchard-Tuch, „Klebstoffe im Brennpunkt der Entwicklung“, *Chemie in unserer Zeit*, 38(6), S. 437-439, **2004**.
- [65] H. R. Allcock, N. L. Morozowich, "Erodible polyphosphazene and their medical potential", *Polym. Chem.*, 3, S. 578-590, **2012**.
- [66] A. Caminade, J. P. Majoral, "Synthesis of Phosphorus-Containing Macrocycles and Cryptands", *Chem. Rev.*, 94, S. 1183-1213, **1994**.
- [67] W. Barz, "Abbau von aromatischen und heterocyclischen Pflanzeninhaltsstoffen durch Zellsuspensionskulturen", *Planta Medica*, 28(1), S. 117-133, **1975**.
- [68] J. Gershenzon, N. Dudareva, „The function of terpene natural products in the natural world”, *Nature Chemical Biology*, 3(7), S. 408-414, **2007**.
- [69] R. E. Singler, N. S. Schneider, G. L. Hagnauer, „Polyphosphazenes: Synthesis-properties-applications“, *Polymer Engineering and Science*, 15(5), S. 321-338, **1975**.
- [70] K. Chatterjee, M. Miyake, L. M. Stock, "Coal Solubilization. Promotion of the C-Alkylation Reaction by *n*-Butyllithium and Potassium *tert*-Butoxide", *Energy & Fuels*, 4(3), S. 242-248, **1990**.
- [71] G. A. Carriedo, F. J. Garcia Alonso, Pedro A. Gonzalez, J. R. Menendez, "Infrared and Raman Spectra of the Phosphazene High Polymer  $[NP(O_2C_{12}H_8)]_n$ ", *Journal of Raman Spectroscopy*, 29, S. 327-330, **1998**.
- [72] H. R. Allcock, "The expanding field of polyphosphazene high polymers", *Dalton Trans.*, 45, S. 1856-1862, **2016**.
- [73] D. Braun, "Durchdringung und Vernetzung von Makromolekülen", *Angewandte Chemie*, 88(15), S. 487-495, **1976**.

- [74] R. J. Mayer, M. Breugst, N. Hampel, A. R. Ofial, H. Mayr, “Ambident Reactivity of Phenolate Anions Revisited: A Quantitative Approach to Phenolate Reactivities”, *J. Org. Chem.*, 84, S. 8837-8858, **2019**.
- [75] M. A. Olshavsky, H. R. Allcock, “Polyphosphazenes with High Refractive Indices: Synthesis, Characterization, and Optical Properties”, *Macromolecules*, 28, S. 6188-6197, **1995**.
- [76] T. Fuller, H. Allcock, D.P Mack, K. Matsumura, K. M. Smeltz, “Synthesis of Poly[(amino acid alkyl ester)phosphazenes]”, *Macromolecules*, 10, S.824-830, **1977**.
- [77] H. Günzler, H. Gremlich, „IR-Spektroskopie: Eine Einführung.“, 4. Auflage. *Wiley-VCH*, Weinheim, S. 165–240, **2003**.
- [78] N. Sharma, N.K. Gupta, S. Gupta, H. Hasegawa, “Effect of NaCl salinity on photosynthetic rate, transpiration rate, and oxidative stress tolerance in contrasting wheat genotypes”, *Photosynthetica*, 43(4), S. 609-613, **2005**.
- [79] A. S. Borisov, P. Hazendonk, P.G. Hayes, “<sup>31</sup>P-Mas-NMR Spectroscopy of Hexachlorocyclotriphosphazene at Different Stages During Thermal Ring-Opening Polymerization”, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 20, S. 395-398, **2010**.
- [80] J. Spevacek, “NMR investigations of phase transition in aqueous polymer solutions and gels”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14, S.184-191, **2009**.
- [81] Y. Zheng, L. Chen, X. Wang, G. Wu, „Modification of Renewable Cardanol onto Carbon Fiber for the Improved Interfacial Properties of Advanced Polymer Composites”, *Polymers*, 12(1), S. 1-11, **2020**.
- [82] H. R. Allcock, “Phosphorous-Nitrogen Compounds, Cyclic, Linear and High Polymeric Systems”, *Academic Press New York and London*, **1972**.
- [83] M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, “Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science”, *Chem. Soc. Rev.*, 36, S. 1788–1802, **2007**

[84] Y. O. Arjona, A. de Dios, J. Plumet, B. Saez, "Evidence for Stereoelectronic Control in the OsO<sub>4</sub> Bis-hydroxylation of *trans*-Cyclo-2-ene-1,4diols- Synthesis of differentially Protected myo-Inositol Derivates", *J. Org. Chem.*, 60, S.4932-4935, **1995**.

[85] Q. C. Chen, X.-J. Huang, Y. Liu, Y.-C. Qian, Z.-K. Xu, "Synthesis and self-assembly of amphiphilic polyphosphazene with controllable composition via two step thiol-ene click reaction", *Polymer*, 55, S. 833-839, **2014**.

[86] G. R. Flumer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. G. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, „NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist", *Organometallics*, 29, S. 2176-2179, **2010**.

[87] „Gestis-Stoffdatenbank“, des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.

[88] Datenblätter bei Sigma-Aldrich, abgerufen am 12. August 2023.

[89] „Liste der krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe (KMR-Stoffe)“, des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.

## 10 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich von ganzem Herzen meinen aufrichtigen Dank an all die wunderbaren Menschen aussprechen, die mich während meiner Dissertation auf so vielfältige Weise unterstützt haben. Ohne ihre Hilfe und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ein besonderer Dank gebührt Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz und der Rosa-Luxemburg-Stiftung. Sie haben mich nicht nur ausgezeichnet betreut, sondern auch die finanzielle Seite meiner Forschungsarbeit ermöglicht. Ihre Unterstützung war von unschätzbarem Wert und hat mich ermutigt, meine Ideen umzusetzen und meine Ziele zu erreichen. Auch Julia Steicke und Dr. Felix Scheliger möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen. Durch unsere produktiven Gespräche haben sie mich stets inspiriert und mir wertvolle Einsichten gegeben. Ihre Anregungen und Meinungen haben meine Arbeit bereichert und meinen Blickwinkel erweitert. Ein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra, der mir nicht nur den Zugang zu den Laboren ermöglicht hat, sondern mich auch mit seiner Fachkompetenz und seinem Rat unterstützt hat. Seine Unterstützung war von unschätzbarem Wert und hat mich in meiner Forschungsarbeit weiter vorangebracht. Nicht zuletzt möchte ich allen Mitarbeitern des Fachbereichs meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Ihre Hilfsbereitschaft, ihre Expertise und ihr Engagement haben maßgeblich dazu beigetragen, dass meine Arbeit erfolgreich verlaufen ist. Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Birgit Hankiewicz für die Erstellung des zweiten Gutachtens bedanken. Ich bin dankbar für die Unterstützung, die ich von ihnen erhalten habe. Meiner Familie möchte ich ebenfalls meinen tiefsten Dank aussprechen. Sie haben mich während meines gesamten Studiums und der Arbeit an meiner Doktorarbeit bedingungslos unterstützt und mir den Rücken gestärkt. Ihre Geduld, ihre Liebe und ihr Verständnis haben mir Kraft gegeben und mich motiviert, mein Bestes zu geben. Und schließlich möchte ich meine Musen, Tascha und Monika, dem rotroten Wein, von ganzem Herzen danken. Ihre inspirierende feminine Natur, ihre Präsenz und ihre unterstützenden Worte haben mich immer wieder beflügelt und mir geholfen, meine Kreativität zu entfalten. In tiefer Dankbarkeit möchte ich euch allen meine Anerkennung aussprechen. Ohne eure Hilfe, euren Beistand und eure Unterstützung wäre diese Dissertation nicht das, was sie ist. Ich bin unendlich dankbar für jeden einzelnen Beitrag, den ihr geleistet habt, und werde eure Unterstützung niemals vergessen.

# 11 Eidesstattliche Erklärung

**Ehrenwörtliche Erklärung zu meiner Dissertation mit dem Titel:**

**„Synthese von Polyphosphazenen und Untersuchungen als  
Beschichtungsmaterial“**

Sehr geehrte Damen und Herren,

hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Hamburg, 04.09.2023 ,

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Dennis Brillowski', is written over a horizontal line.